

Строение и свойства КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лекции 2-3

Строение комплексов *d*-металлов

1. Не определяется правилами Гиллеспи
2. В первом приближении основано на донорно-акцепторном взаимодействии металл—лиганд
3. Учитывает степень окисления и электронную конфигурацию центрального атома, включая особенности распределения *d*-электронов

Строение комплексов *d*-металлов

Три подхода к описанию строения комплексов *d*-металлов

1. Метод валентных связей (**МВС**)
2. Теория кристаллического поля (**ТКП**)
3. Метод молекулярных орбиталей (**ММО**)

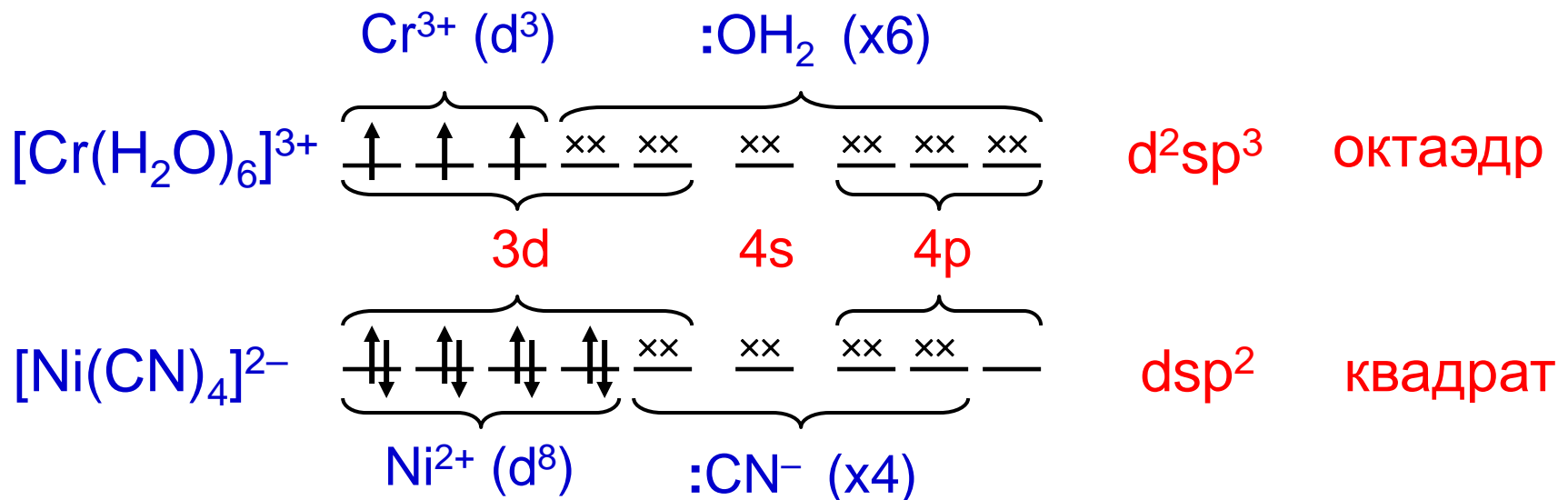
Основы МВС для комплексов

Донорно-акцепторное взаимодействие между

- центральным атомом (акцептор)
- лигандами (доноры)

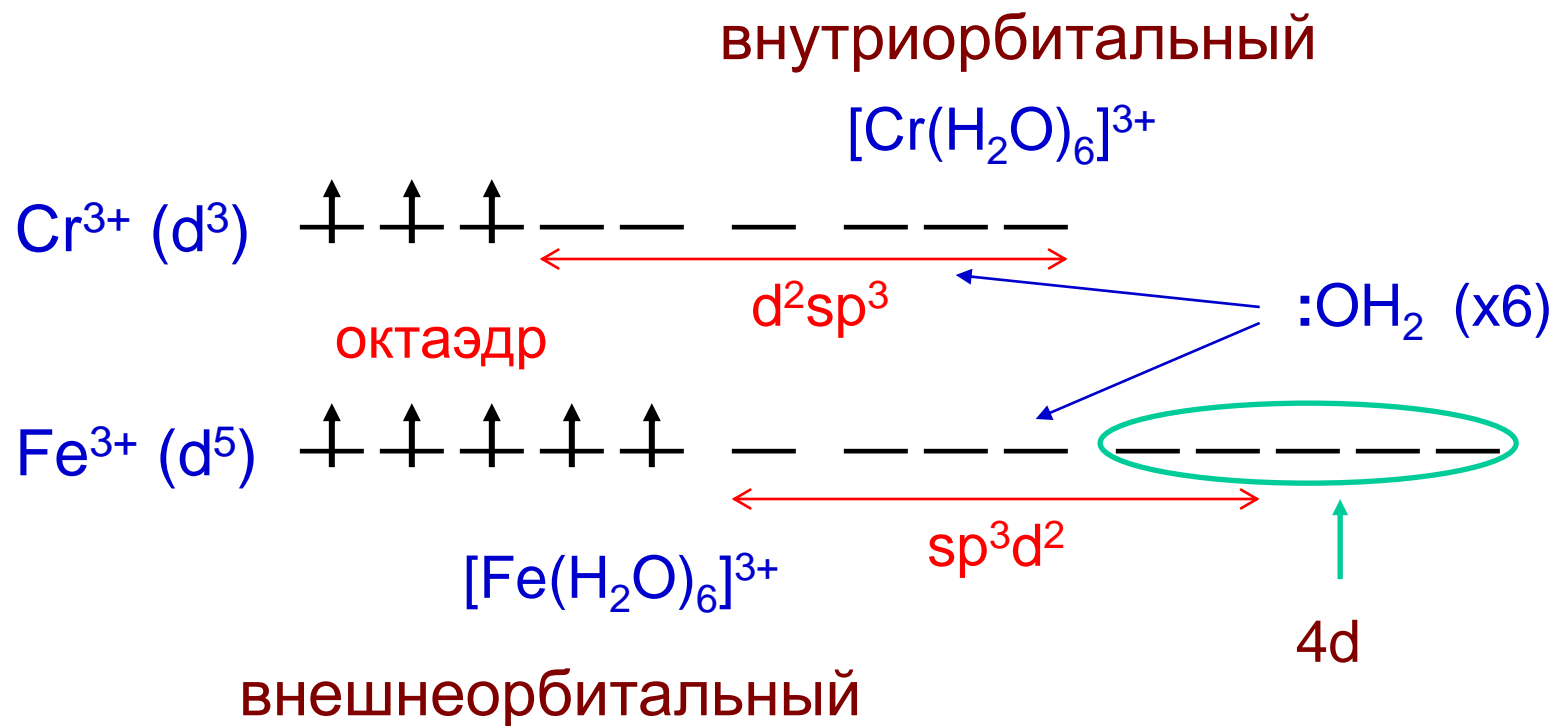
1) Все связи $2c-2e^-$

2) Принимается гибридизация орбиталей d-металла

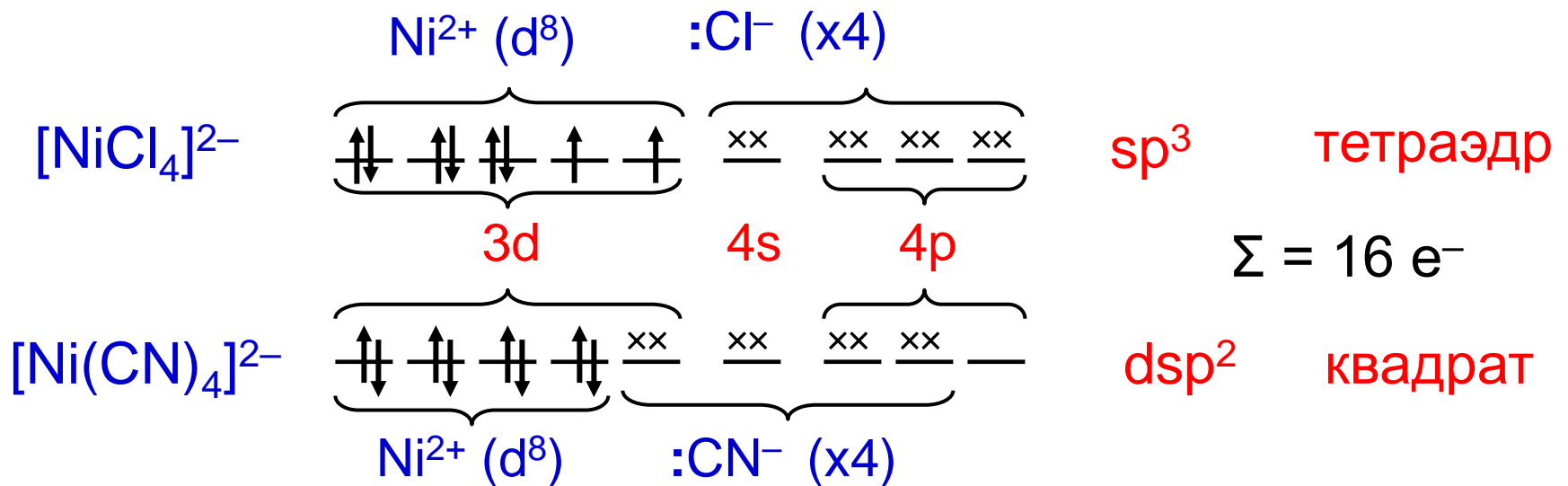


Основы МВС для комплексов

По уровню участвующих в гибридизации орбиталей различают комплексы внешнеорбитальные и внутриорбитальные



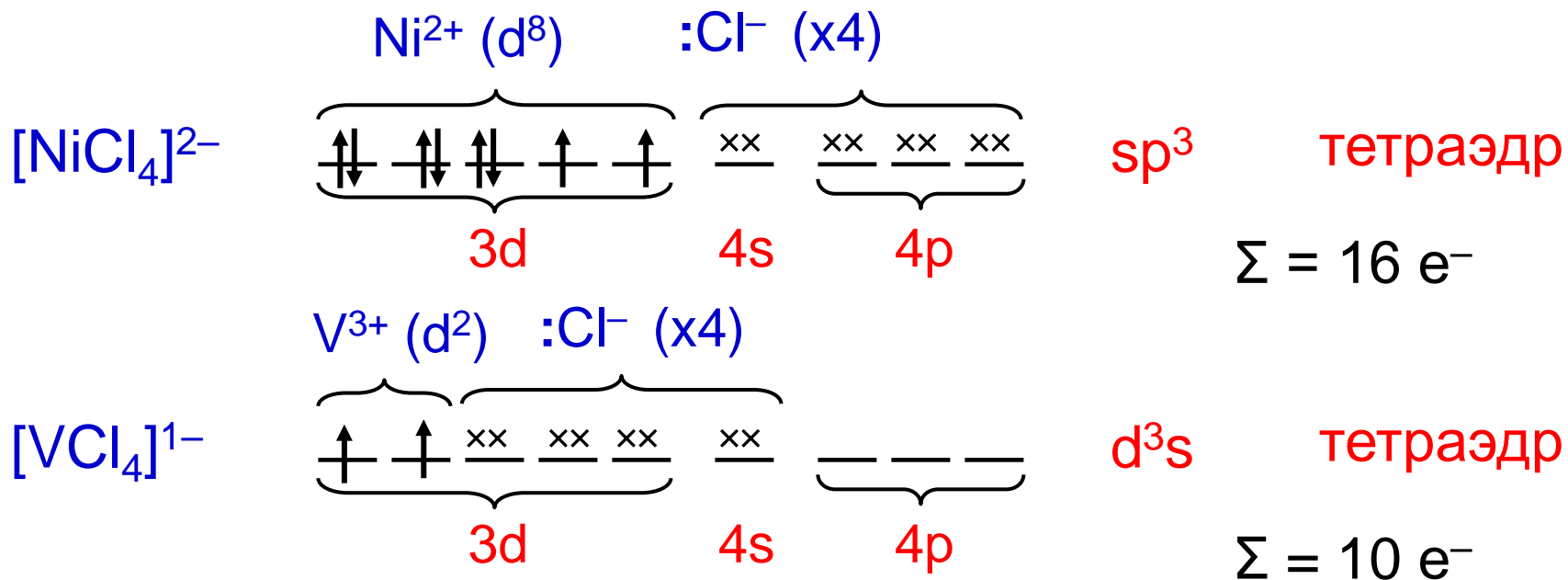
Основы МВС для комплексов



Комплексы внутриорбитальные, одинаковая электронность

Почему различна гибридизация?

Основы МВС для комплексов



Разная гибридизация, разная электронность

Одинаковая геометрия

Гибридизация в МВС

К.Ч.	Гибридизация	Геометрия	Примеры
2	sp	Гантель	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$
3	sp^2	Треугольник	$[\text{HgCl}_3]^{1-}$
4	sp^3 или d^3s	Тетраэдр	$[\text{VCl}_4]^{1-}$, $[\text{FeCl}_4]^{1-}$
4	dsp^2	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	sp^3d	Тригональная бипирамида	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	dsp^3	Квадратная пирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	sp^3d^2 или d^2sp^3	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Ограничения МВС

МВС – очень наглядный метод, объясняет геометрическое строение известных комплексов

Но:

1. Не имеет предсказательной силы
2. Описывает магнитные свойства комплексов только в простейших случаях
3. Не объясняет окраску комплексов
4. Не объясняет причину различной устойчивости комплексов
5. Не имеет энергетических параметров

Общие положения ТКП

ТКП – теория кристаллического поля (Бете, 1929)

1. Рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей *d*-орбиталей центрального атома и распределения электронов на них

Общие положения ТКП

ТКП – теория кристаллического поля (Бете, 1929)

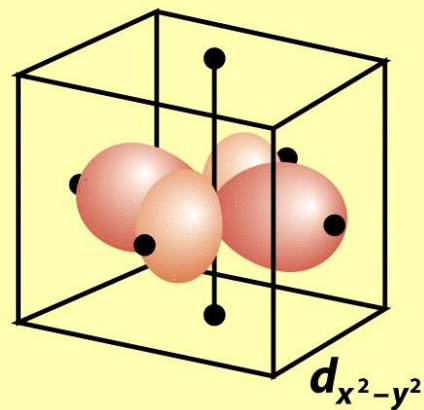
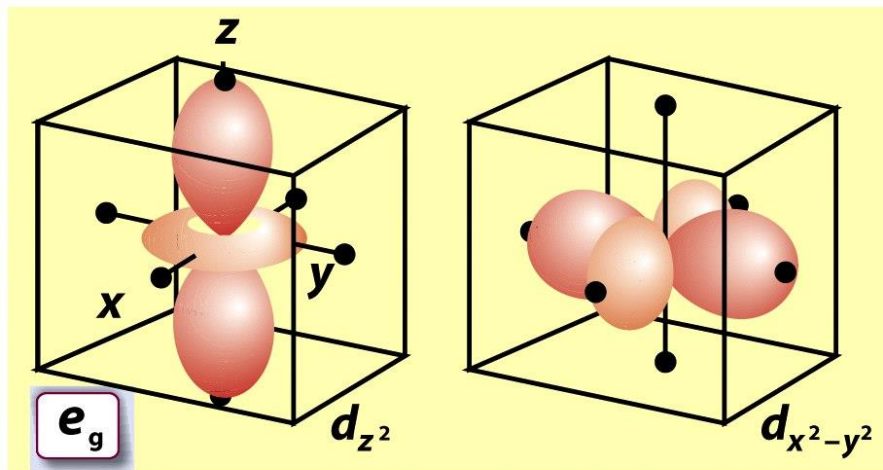
1. Рассматриваются комплексы, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных с ним. Взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, создающие статическое поле остатического электрического поля
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей атома и распределения электронов



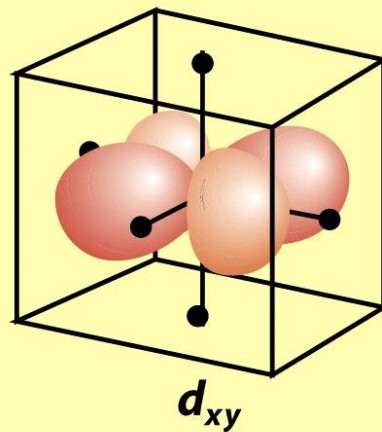
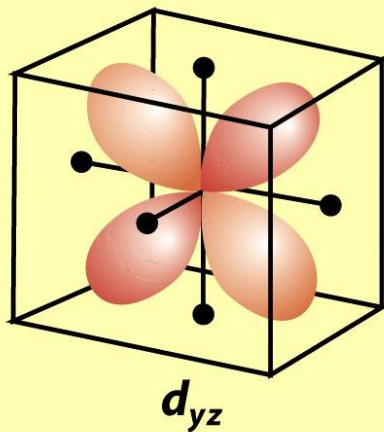
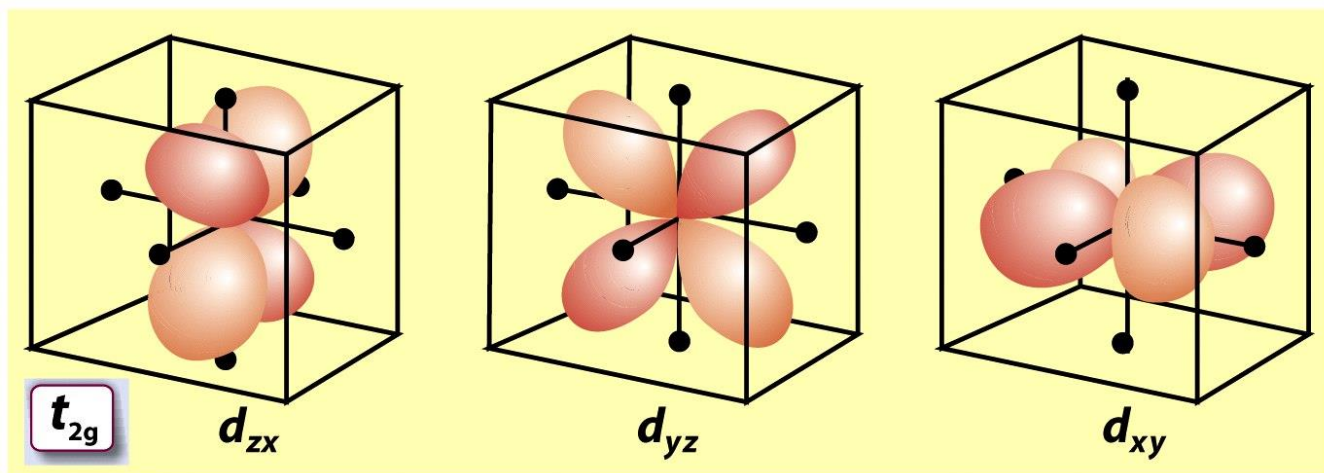
Ханс Альбрехт Бете

1906-2005

Октаэдрическое поле



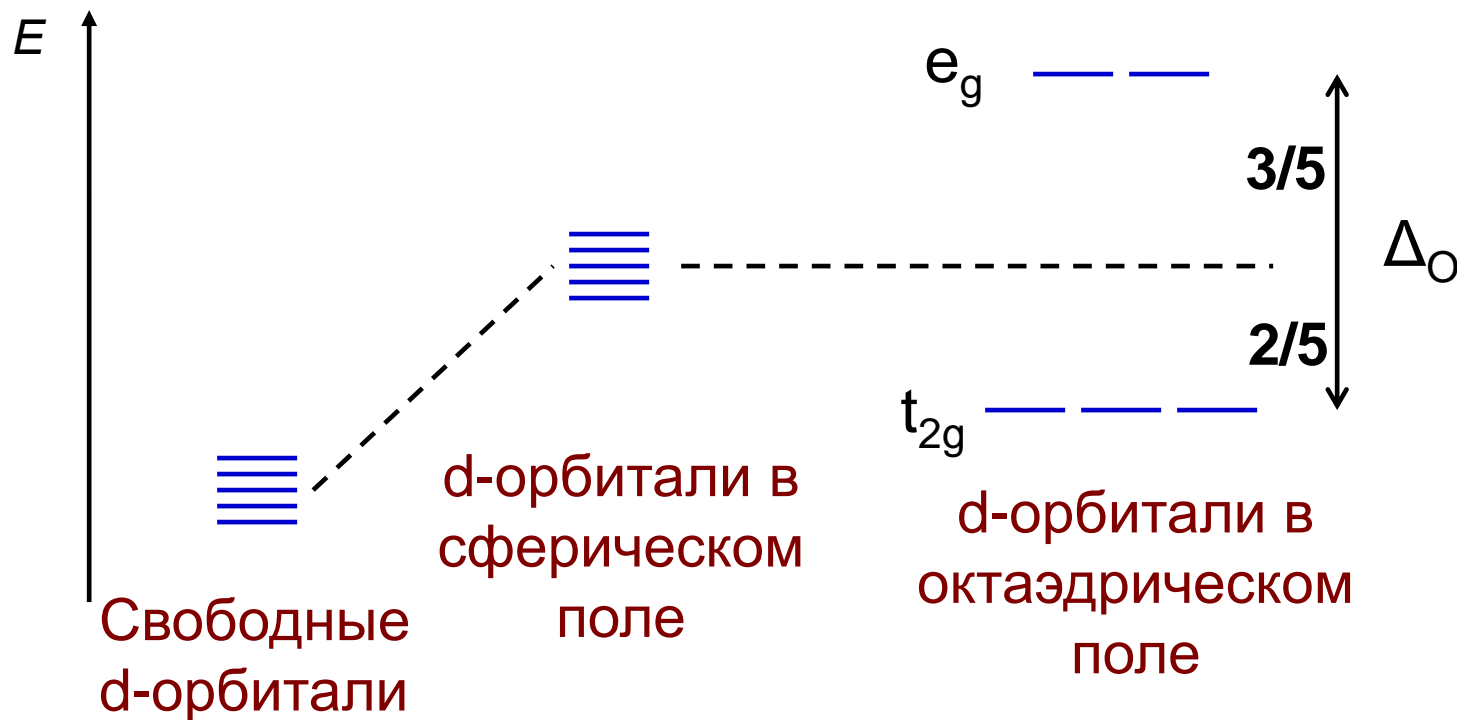
Орбитали
направлены к
лигандам



Орбитали не
направлены
к лигандам

Октаэдрическое поле

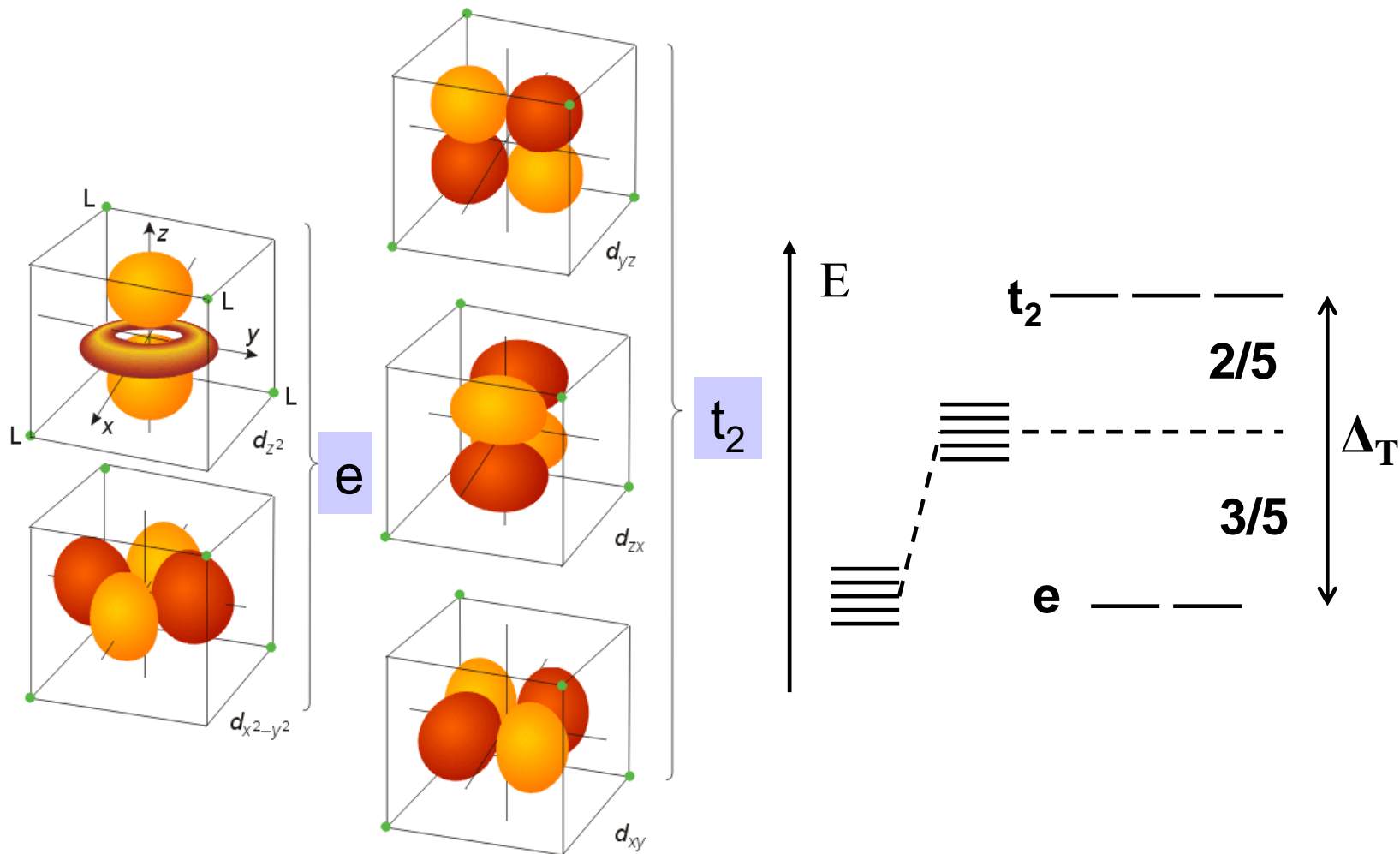
В свободном состоянии и в сферическом поле все d-орбитали вырождены, в октаэдрическом поле они расщеплены на два набора вырожденных орбиталей – t_{2g} и e_g



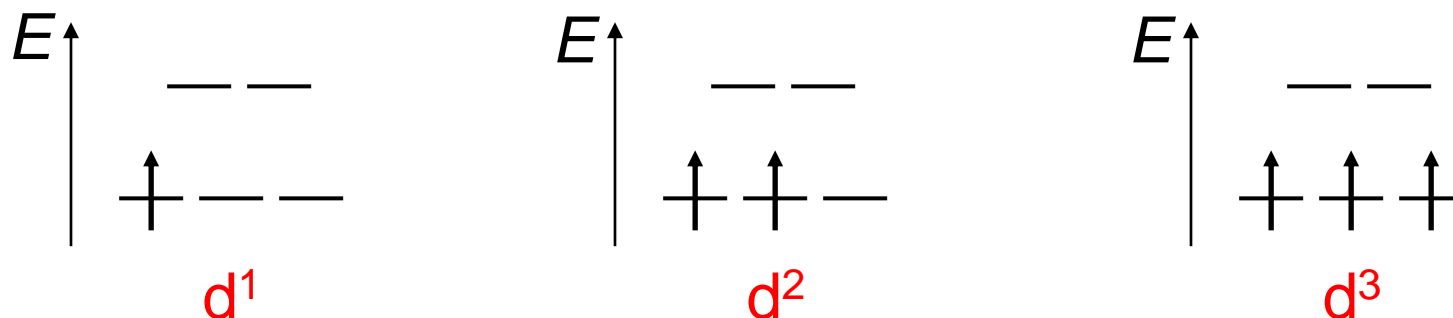
Суммарная энергия орбиталей при расщеплении не меняется

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o \quad \longleftarrow \quad \text{энергия расщепления}$$

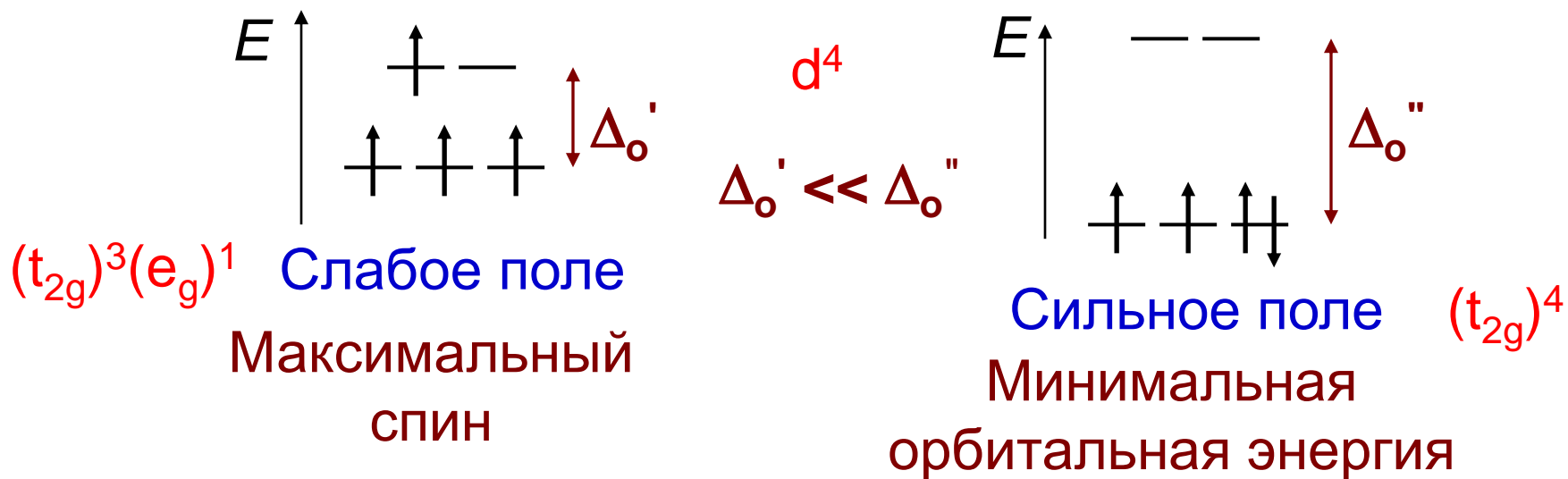
Тетраэдрическое поле



Сильное и слабое поле



1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии



ЭСКП

ЭСКП

энергия стабилизации кристаллическим полем

В октаэдре: $\text{ЭСКП} = [2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_o - P$

Энергия: Дж/моль, эВ, К, см^{-1} , ...

Δ_o – энергия расщепления октаэдрическим полем

P – энергия спаривания электронов

ЭСКП

$\Delta_o > P$ сильное поле

$\Delta_o < P$ слабое поле

Для конфигурации d^4 в октаэдрическом поле:

$$(t_{2g})^3(e_g)^1 \quad \text{ЭСКП} = (2/5 \cdot 3 - 3/5 \cdot 1)\Delta_o = 3/5\Delta_o$$

$$(t_{2g})^4 \quad \text{ЭСКП} = (2/5 \cdot 4 - 0)\Delta_o - P = 8/5\Delta_o - P$$

В тетраэдре: $\text{ЭСКП} = [3/5 n(e) - 2/5 n(t_2)]\Delta_T - P$

Величины ЭСКП в октаэдре

$$d^1 t_{2g}^1 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^2 t_{2g}^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^3 t_{2g}^3 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^4 t_{2g}^4 \quad 8/5\Delta_o - P$$

$$t_{2g}^3 e_g^1 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^5 t_{2g}^5 \quad 10/5\Delta_o - 2P$$

$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad 0$$

$$d^6 t_{2g}^6 \quad 12/5\Delta_o - 2P$$

$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^7 t_{2g}^6 e_g^1 \quad 9/5\Delta_o - P$$

$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^8 t_{2g}^6 e_g^2 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^9 t_{2g}^6 e_g^3 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^{10} t_{2g}^6 e_g^4 \quad 0$$

Спектрохимический ряд лигандов

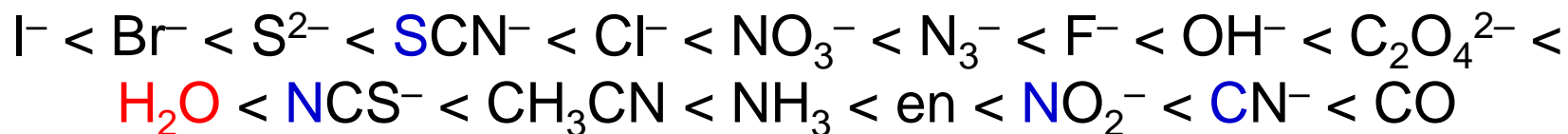
Δ_o зависит от:

природы и заряда центрального атома, природы и числа лигандов: спектрохимический ряд!

$$\Delta_T = 4/9\Delta_o$$

P зависит от:

природы и заряда центрального атома



Левее H_2O – лиганды слабого поля

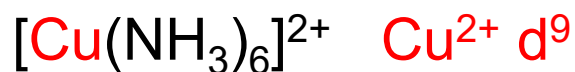
Правее H_2O – лиганды сильного поля

для 3d металлов



Энергия предпочтения

[Cu(NH₃)₆][NiCl₄] или [Ni(NH₃)₆][CuCl₄] ?

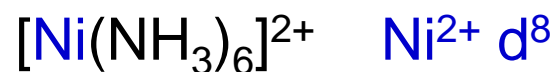


$$\text{ЭСКП} = 3/5 \Delta_{\text{O}}$$



$$\text{ЭСКП} = 4/5 \Delta_{\text{T}}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Cu}^{2+}) &= 3/5 \Delta_{\text{O}} - 2/5 \Delta_{\text{T}} = \\ &= (3/5 - 2/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = \mathbf{19/45 \Delta_{\text{O}}} \end{aligned}$$



$$\text{ЭСКП} = 6/5 \Delta_{\text{O}}$$

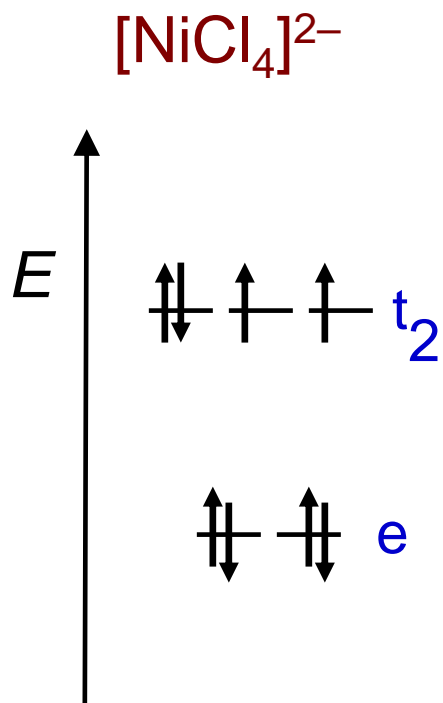


$$\text{ЭСКП} = 2/5 \Delta_{\text{T}}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Ni}^{2+}) &= 6/5 \Delta_{\text{O}} - 4/5 \Delta_{\text{T}} = \\ &= (6/5 - 4/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = \mathbf{38/45 \Delta_{\text{O}}} \end{aligned}$$

Тетраэдр и квадрат

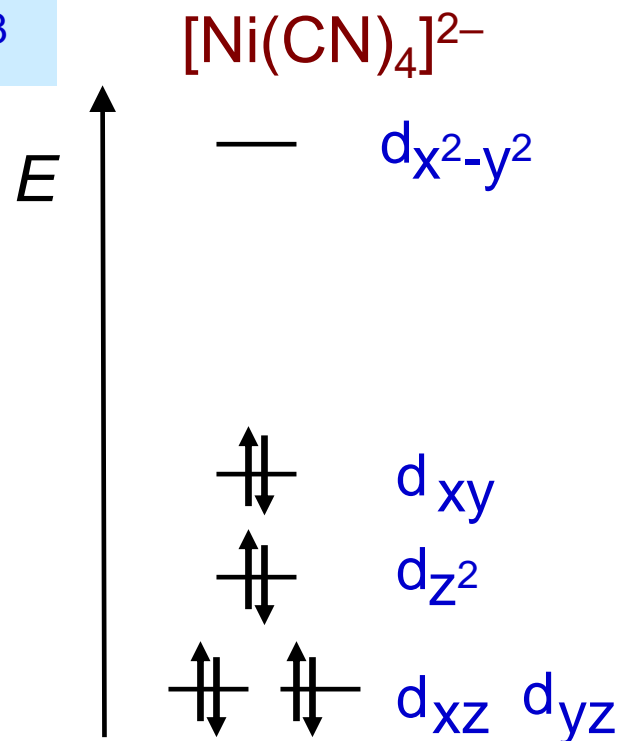
Две основные конфигурации для к.ч.=4: тетраэдр и квадрат



тетраэдр

Только с лигандами
слабого поля,
ВЫСОКОСПИНОВЫЙ

$\text{Ni}^{2+}: d^8$

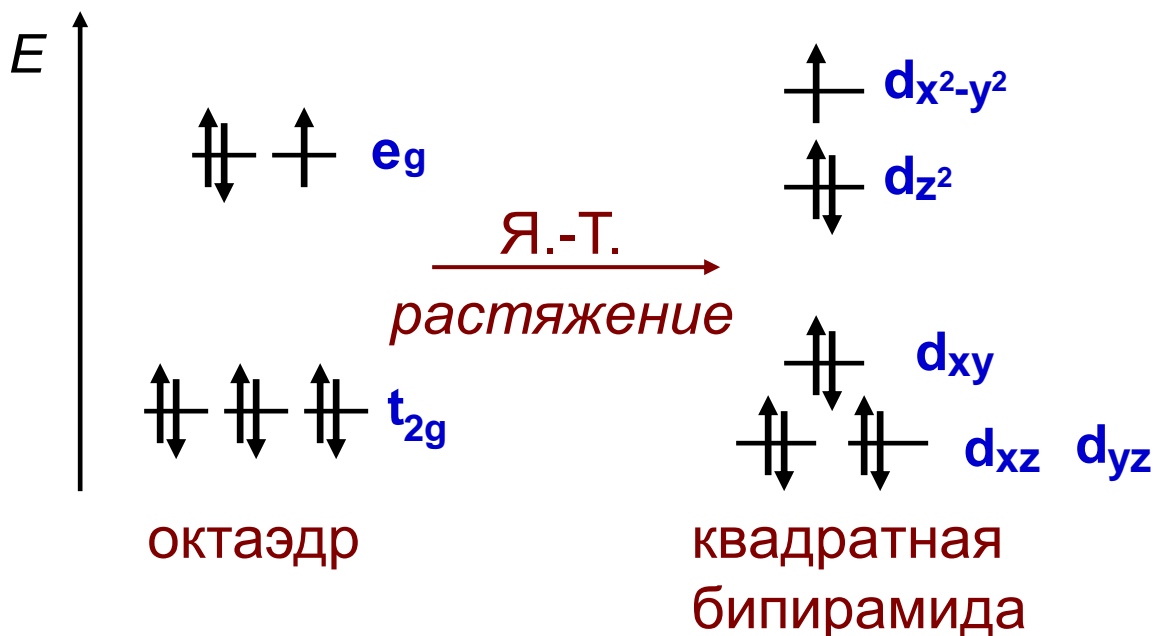


квадрат

Обычно с лигандами
сильного поля,
НИЗКОСПИНОВЫЙ

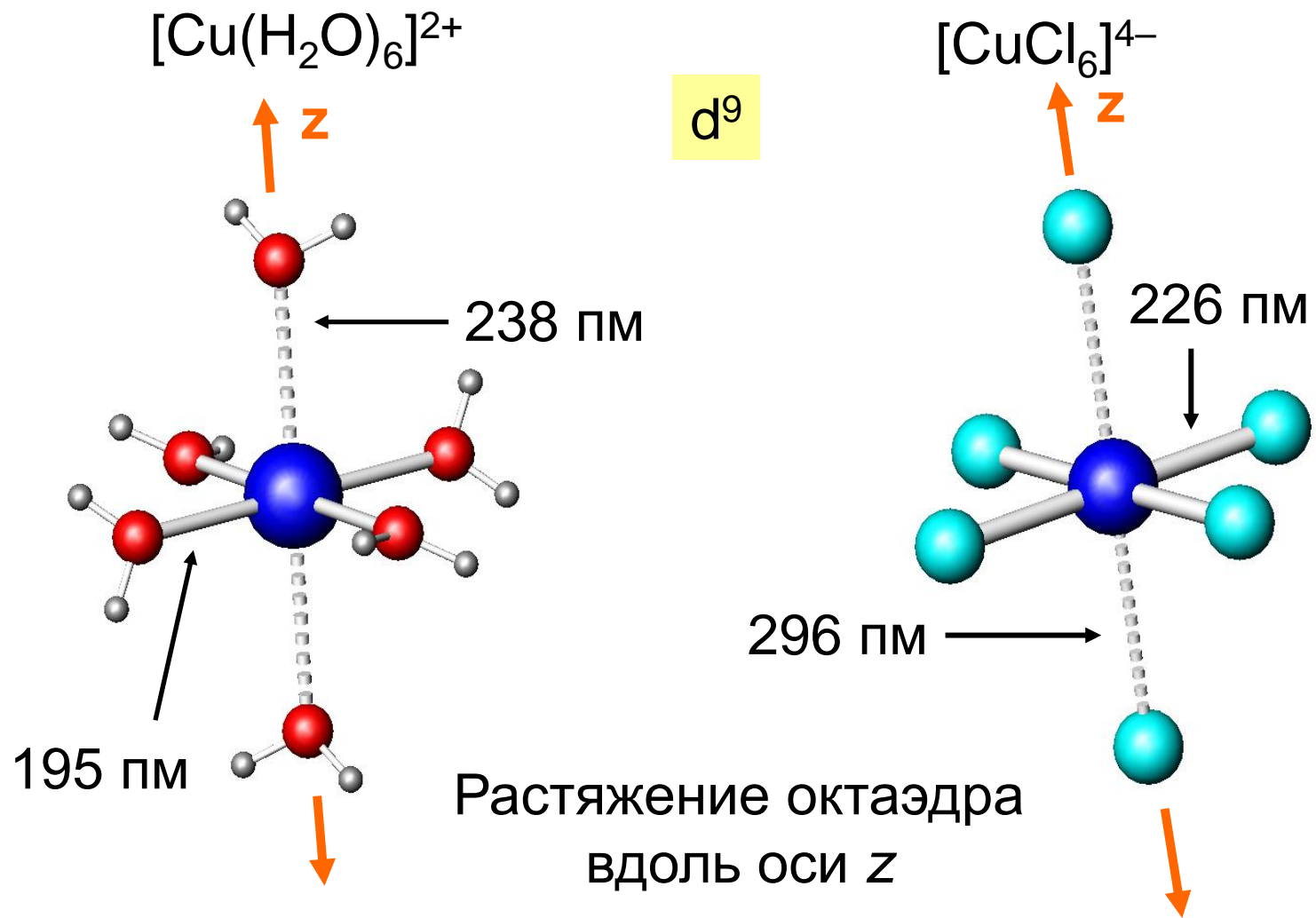
Эффект Яна-Теллера

Любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы

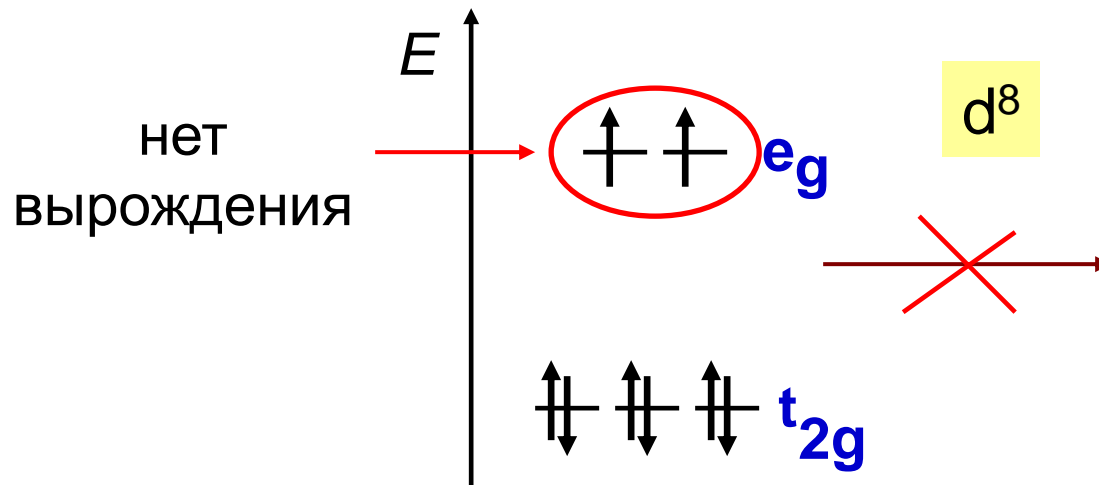
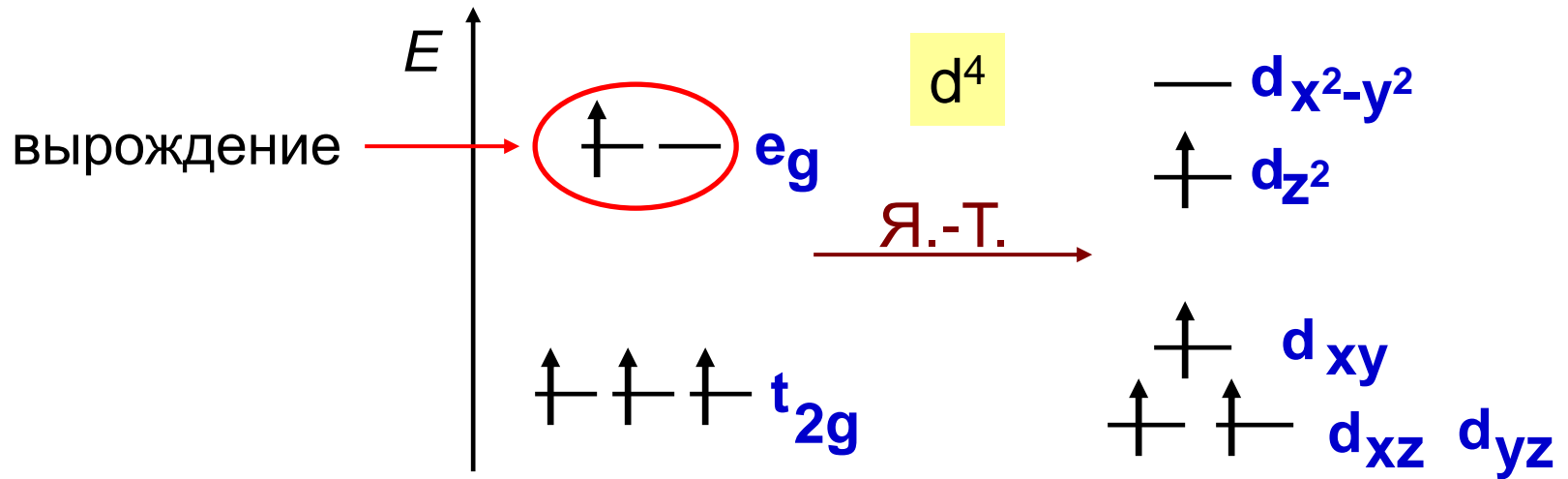


Cu^{2+} (d^9)
в октаэдре

Эффект Яна-Теллера

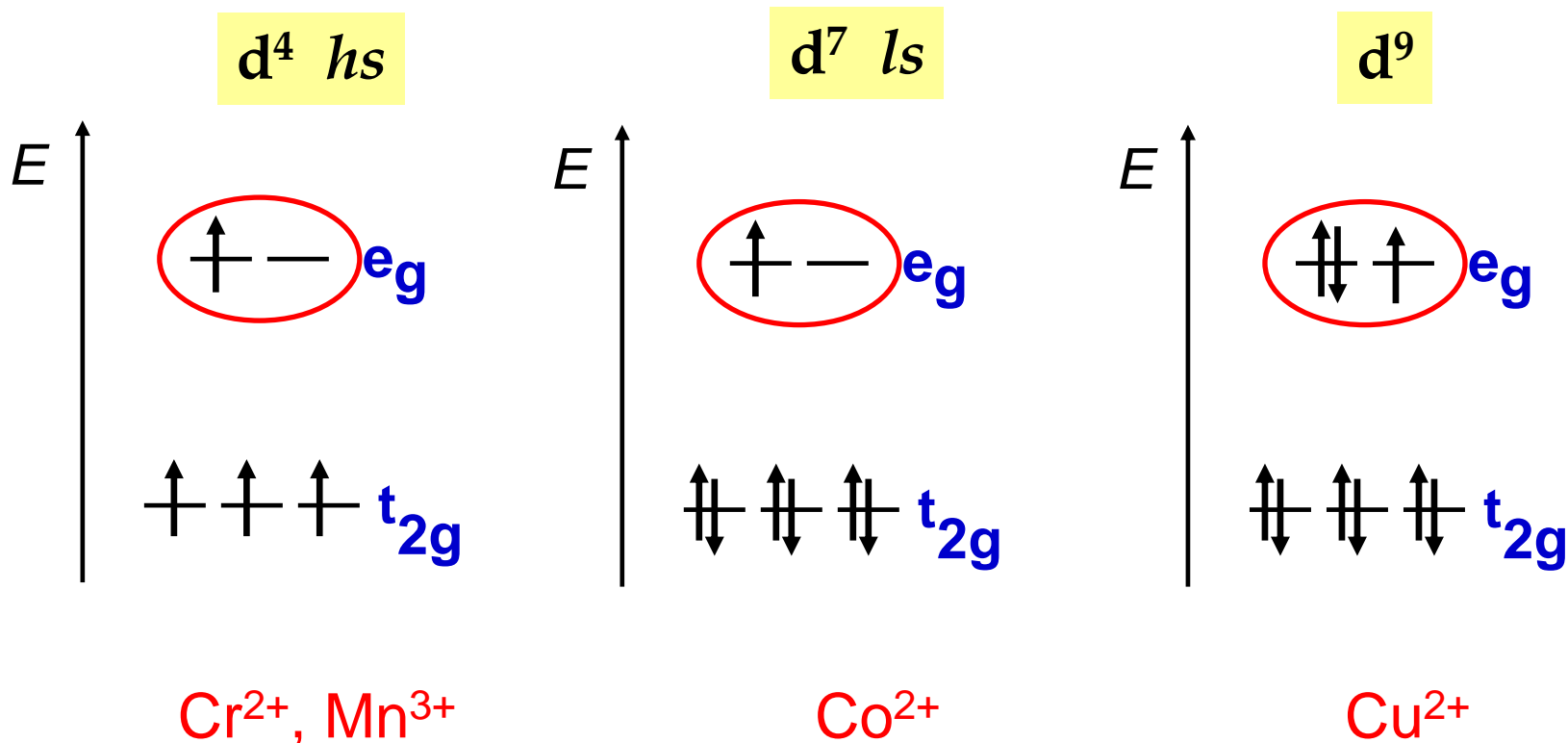


Эффект Яна-Теллера



Эффект Яна-Теллера

Эффект Я.-Т. выражен сильно, если вырождение снимается на e_g уровне октаэдрического комплекса

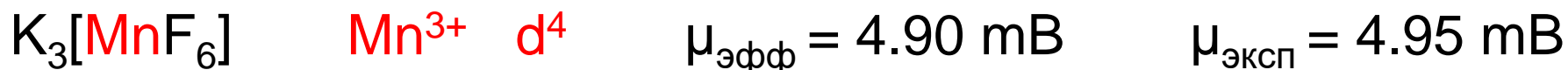
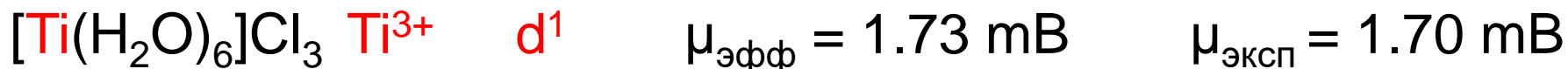


Магнитные свойства

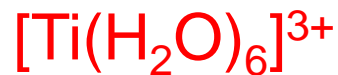
$$\mu_{\text{эфф}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (\text{магнетон Бора})$$

S – суммарный спин

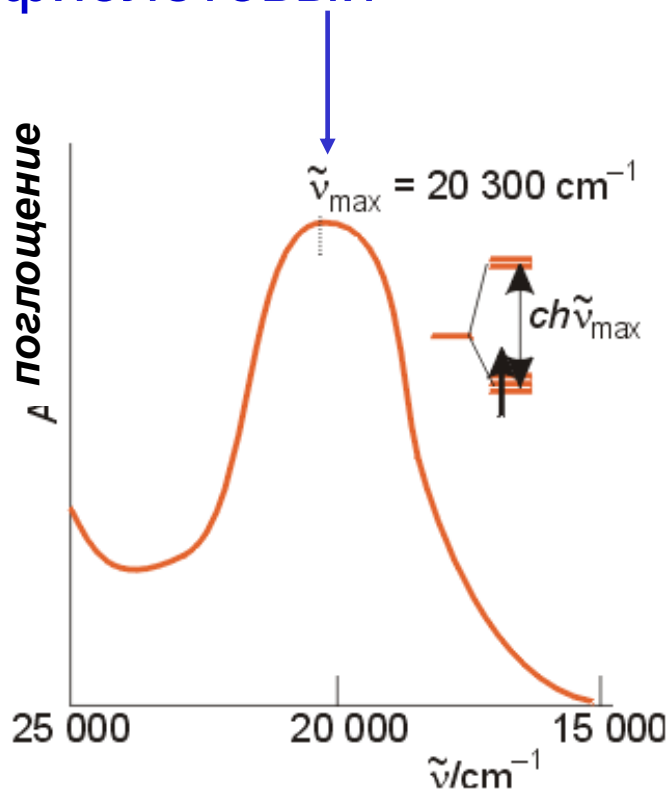
n – число неспаренных электронов



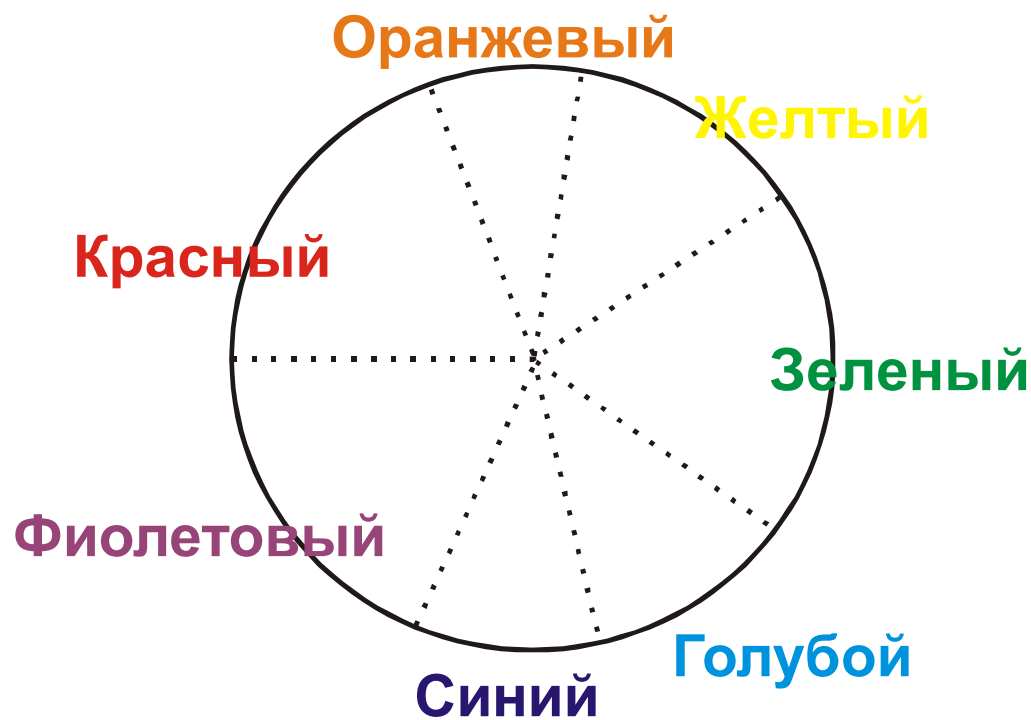
Окраска комплексов



желтый; дополнительный –
фиолетовый

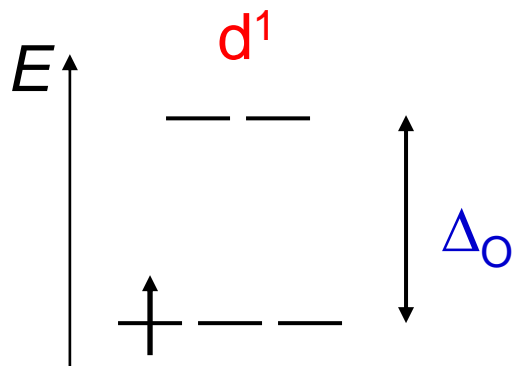


“Колесо Ньютона”



$$E = ch\tilde{\nu}_{\text{max}} N_A \text{ (кДж/моль)}$$

Окраска комплексов



≈ 243 кДж/моль
для Ti^{3+} в
 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Зависит от
природы
лиганда !

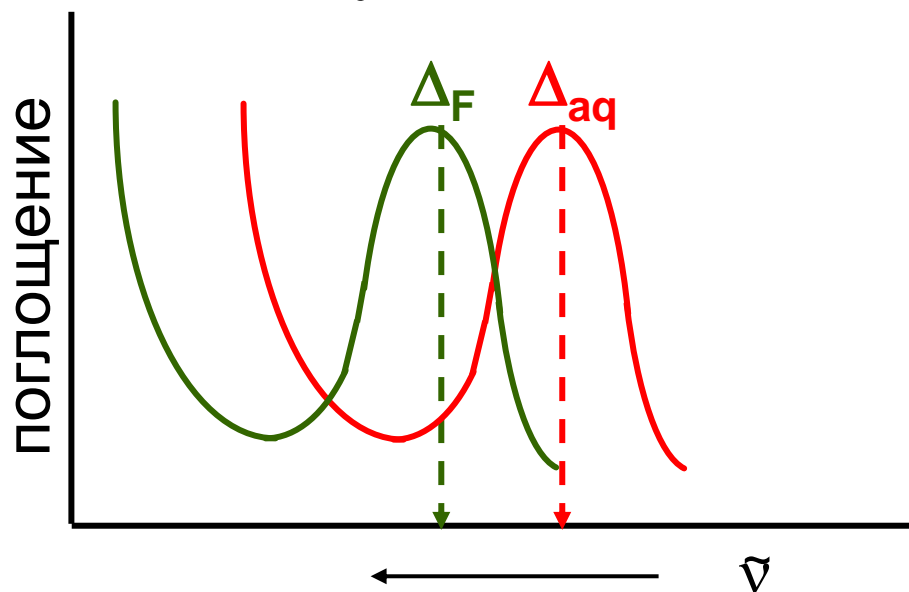
$$\Delta_O = E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_A = 11.96 \tilde{\nu} \text{ Дж/моль}$$

h – постоянная Планка = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с

c – скорость света = $2.998 \cdot 10^{10}$ см/с

N_A – число Авогадро = $6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$

$\tilde{\nu}$ - частота излучения в см $^{-1}$



Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

- 1) Геометрическое строение комплексов
- 2) Электронное строение комплексов
- 3) Магнитные свойства комплексов
- 4) Окраску комплексов

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов \Rightarrow

Не объясняет и не предсказывает:

- 1) Положение лигандов в спектрохимическом ряду
- 2) Образование π -связи M–L
- 3) Образование простых и кратных связей M–M

ММО для комплексов

Метод МО:

- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

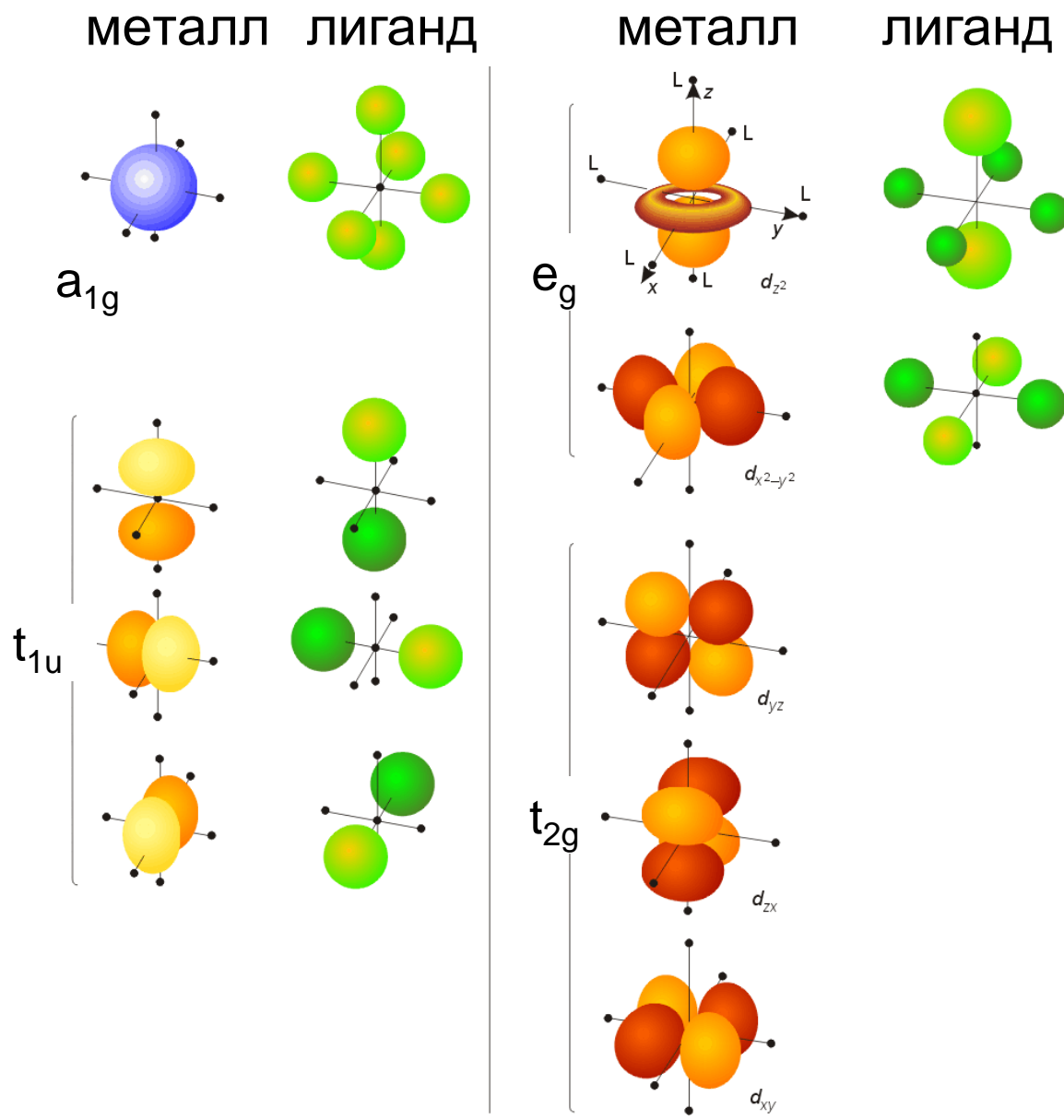
1-е приближение ММО для комплексов:

- 1) Принимается во внимание только σ -связь M–L
- 2) Все связи считаются донорно-акцепторными
- 3) Учитываются только валентные орбитали

Орбитальное взаимодействие

В октаэдрическом комплексе с 6 одинаковыми лигандами

Приближение
ТОЛЬКО σ -СВЯЗИ



Построение схемы МО в октаэдре

Общие принципы:

1. Центральный атом предоставляет 9 орбиталей – $5(n-1)d$, $1ns$, $3np$ (по возрастанию энергии); для 3-d металлов: $5(3d)+1(4s)+3(4p)$
2. Шесть лигандов предоставляют по одной орбитали σ -симметрии каждый
3. Орбитали лигандов рассматриваются не независимо, а в совокупности (подход групповых орбиталей)
4. Число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей (правило МО-ЛКАО)
5. Взаимодействие орбиталей может быть конструктивным (связывающее), деструктивным (разрыхляющее) и безразличным (несвязывающее).

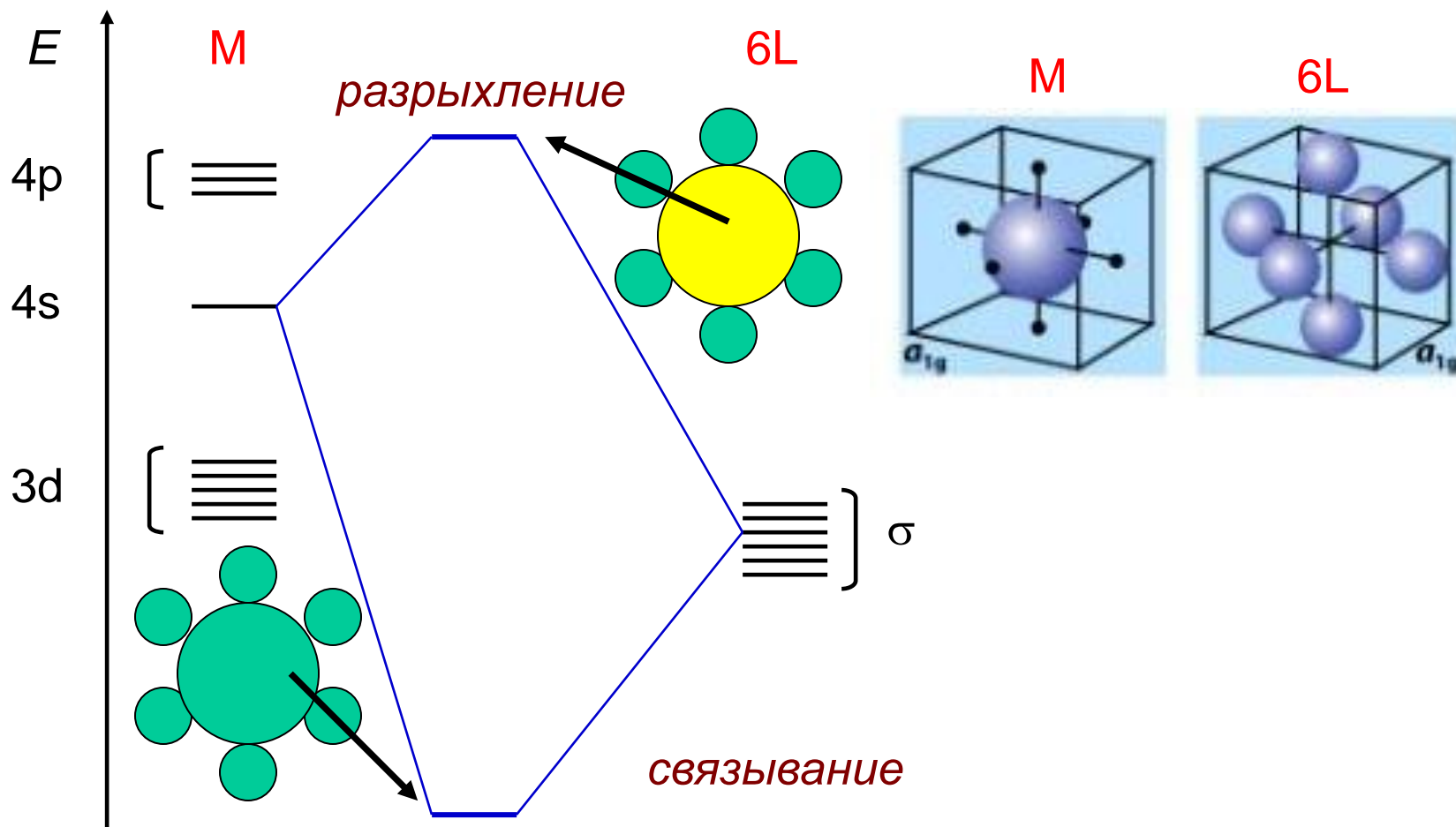
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 1: относительное расположение орбиталей



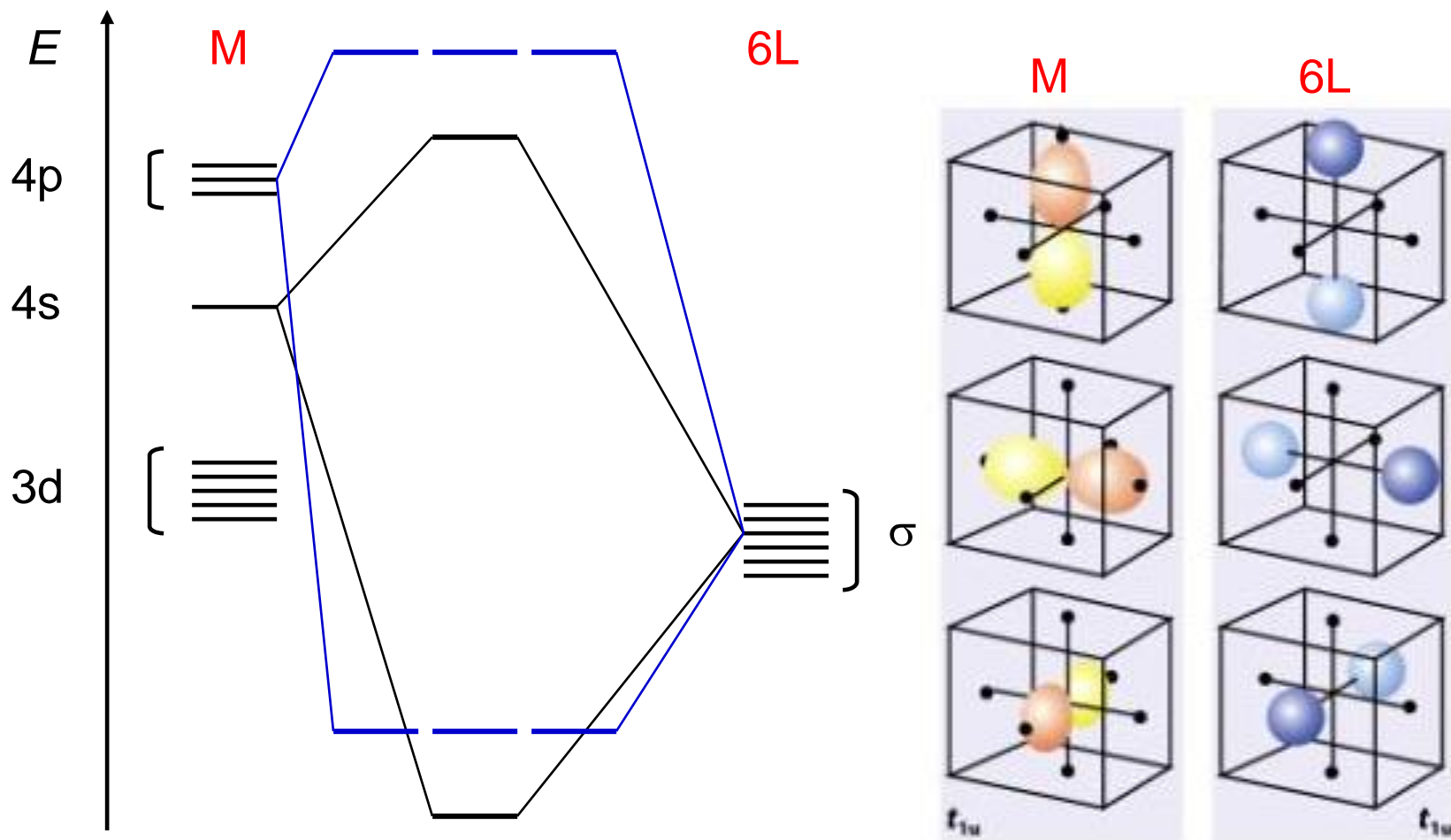
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 2: взаимодействие s-орбитали ц.а.



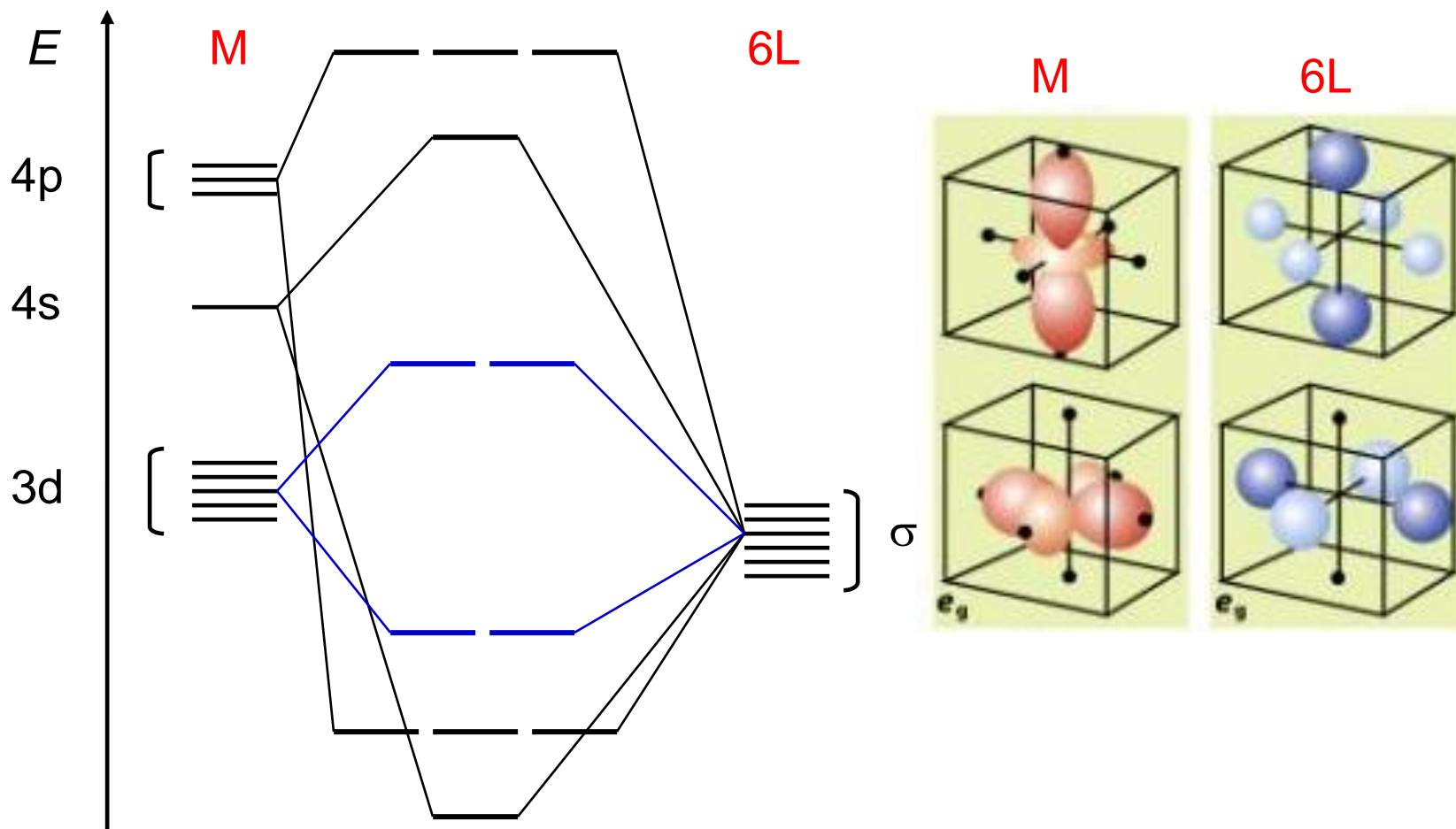
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 3: взаимодействие p-орбиталей ц.а.



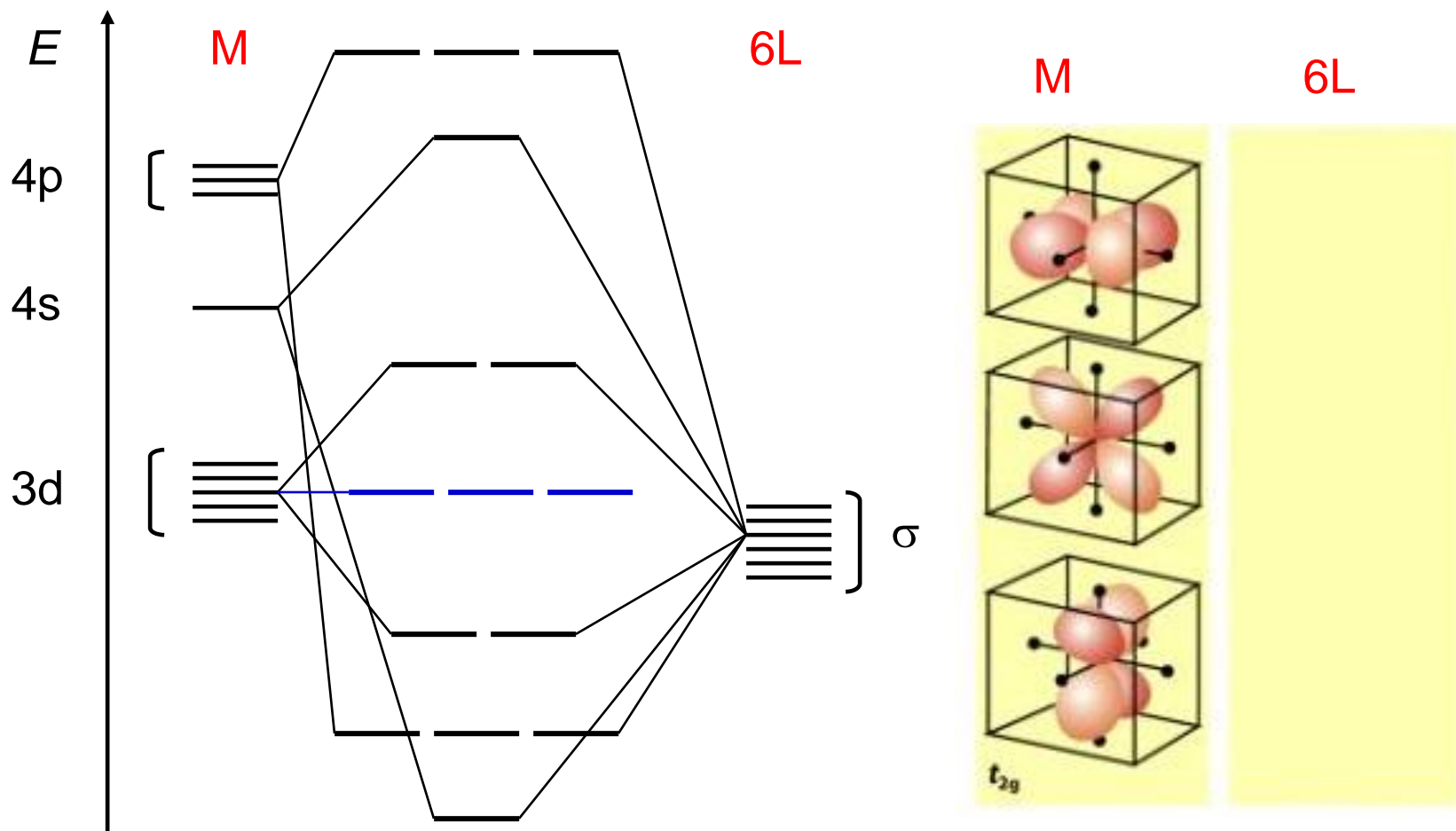
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 4: взаимодействие d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей ц.а.



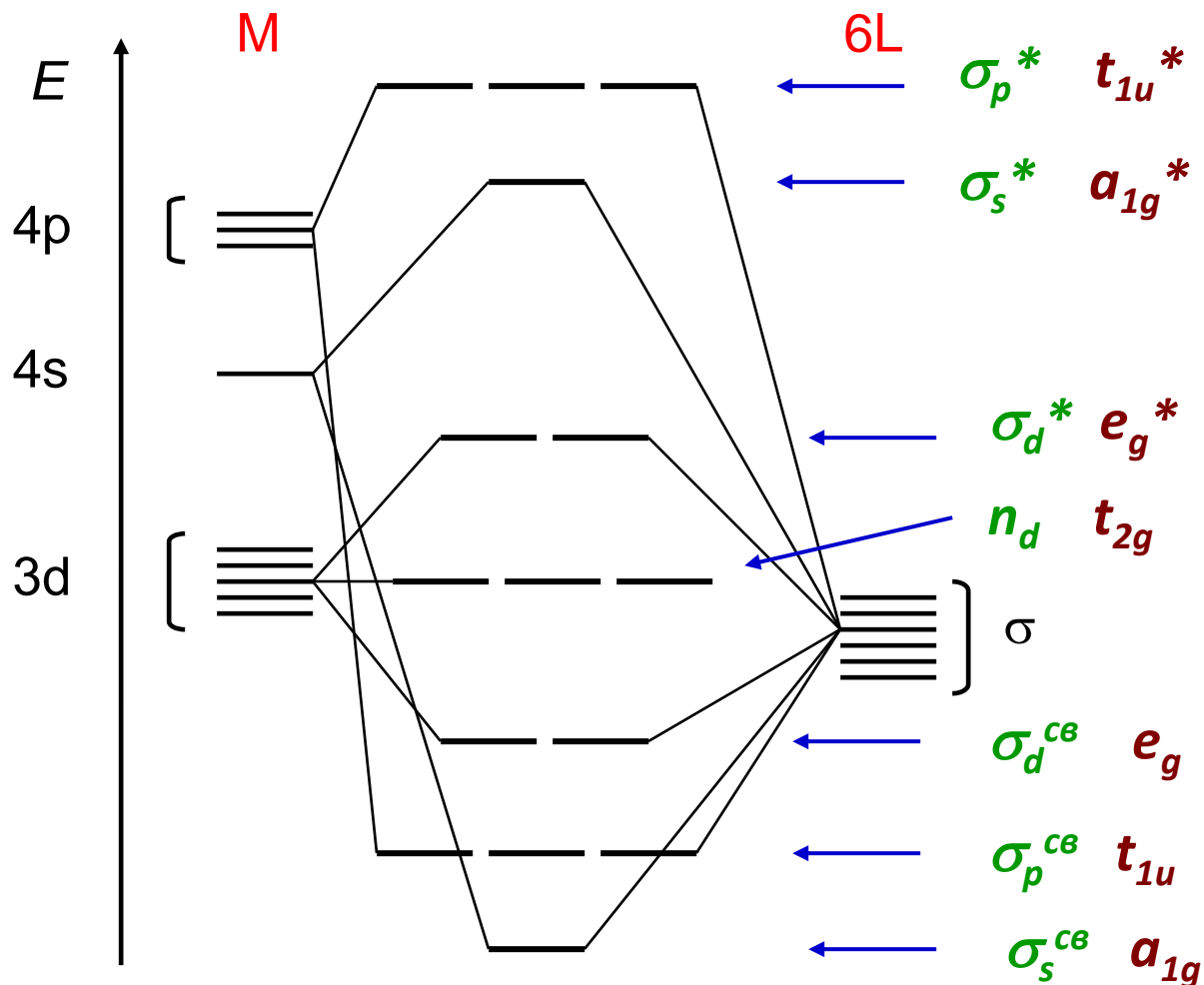
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 5: взаимодействие d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталей ц.а.



Построение схемы МО в октаэдре

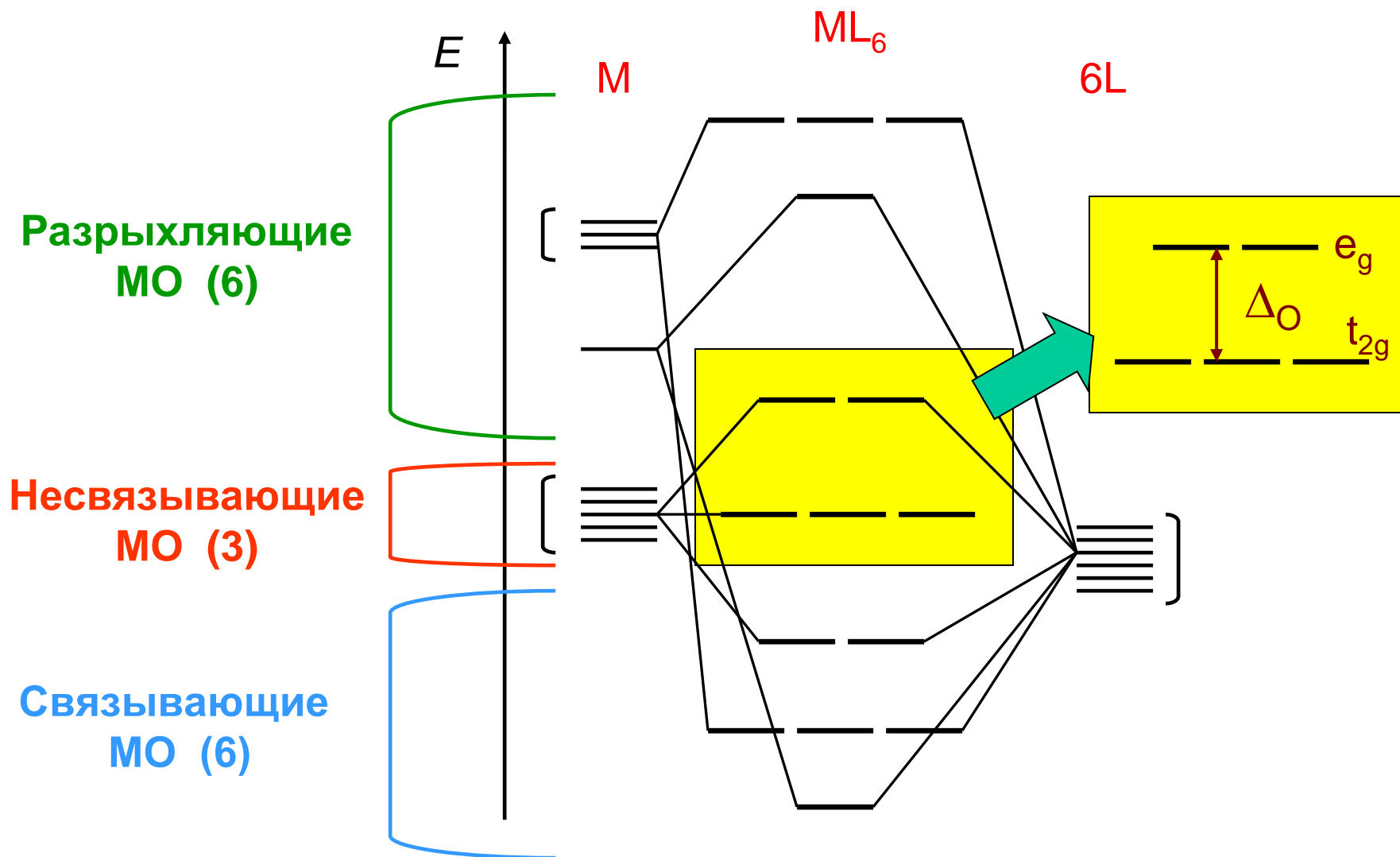
Шаг 6: обозначение МО



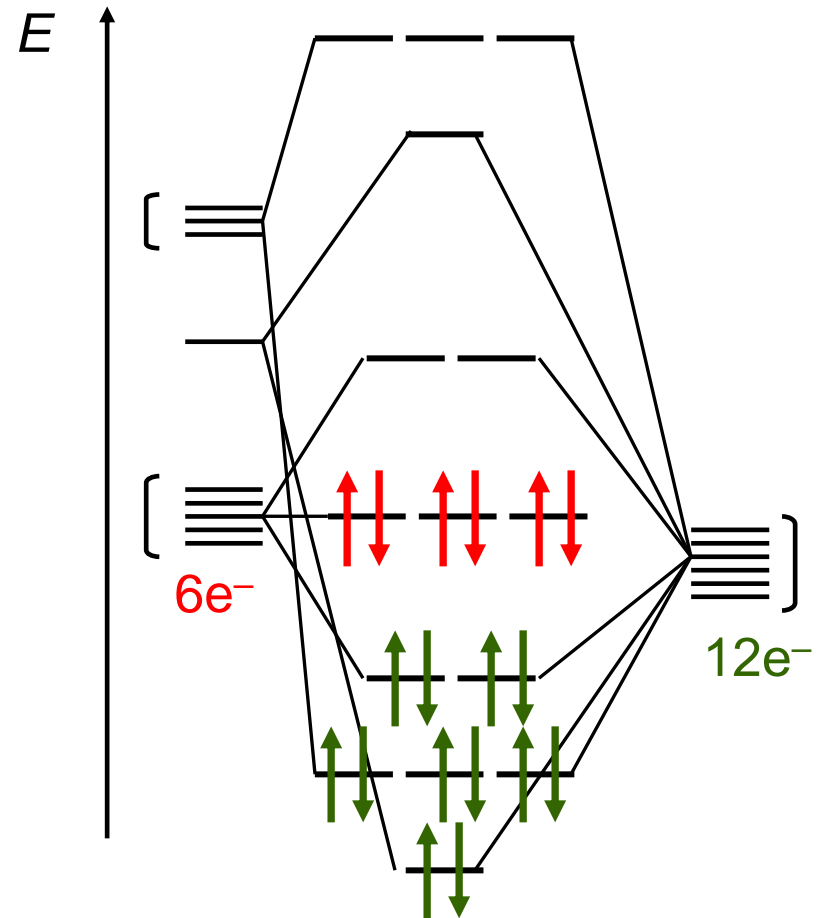
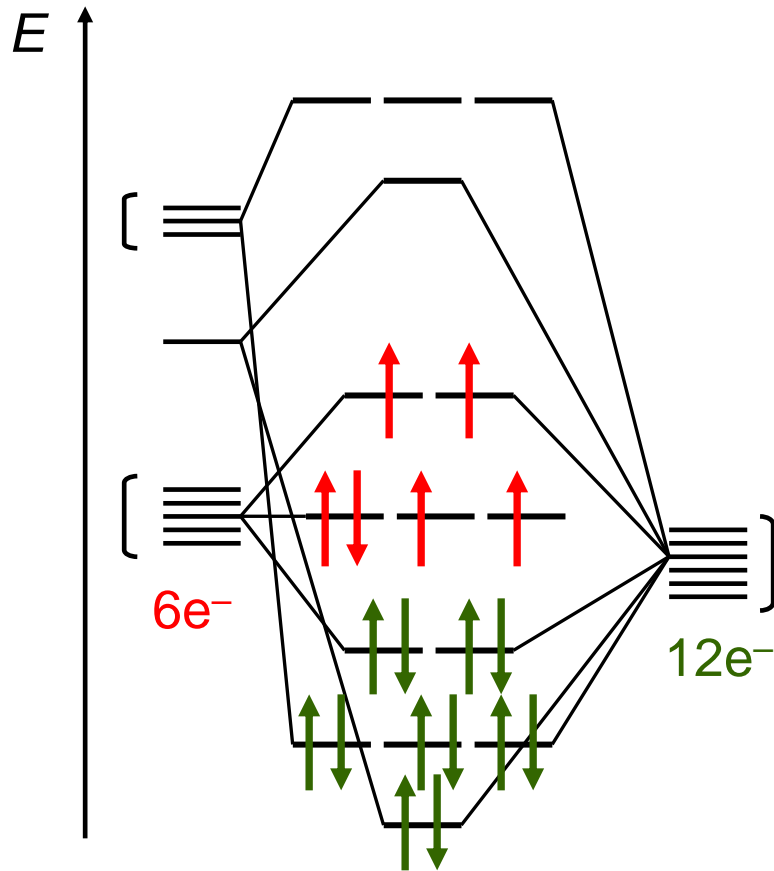
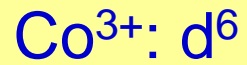
Тип взаимодействия

Симметрия орбиталей

Анализ схемы МО



Электронны в схеме МО



Высокоспиновый, $(t_{2g})^4(e_g)^2$

Низкоспиновый, $(t_{2g})^6$

Влияние природы лигандов

1. В зависимости от природы лигандов меняется энергия их σ -орбиталей
2. Различается степень перекрывания орбиталей
3. Принимается во внимание π -взаимодействие

Увеличение электроотрицательности лиганда
– уменьшение орбитальной энергии

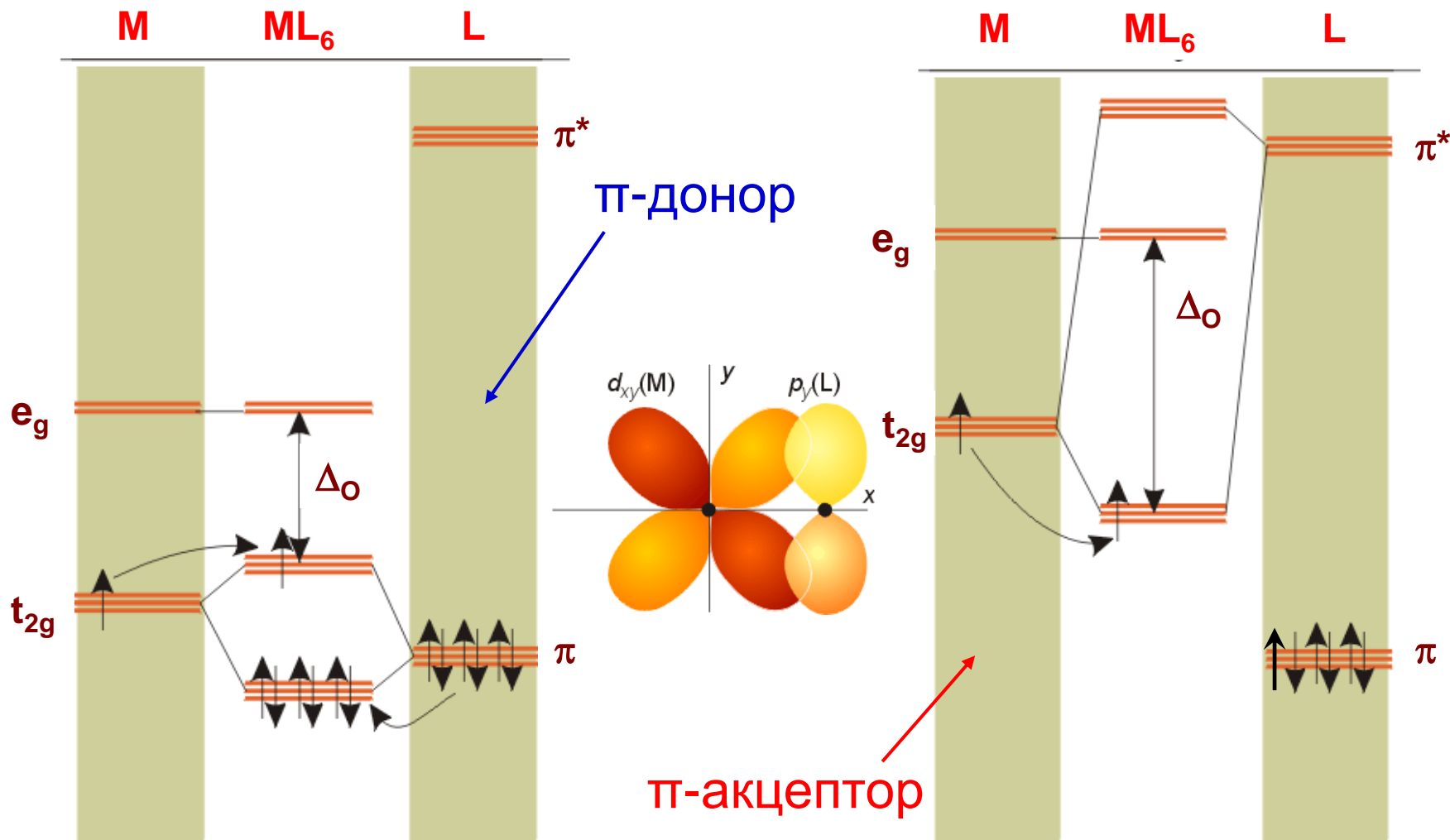


Увеличение ковалентного взаимодействия –
увеличение перекрывания орбиталей



2e приближение МО: учет π -перекрывания M—L

Влияние π-лигандов



МО в октаэдре с учетом π-связи

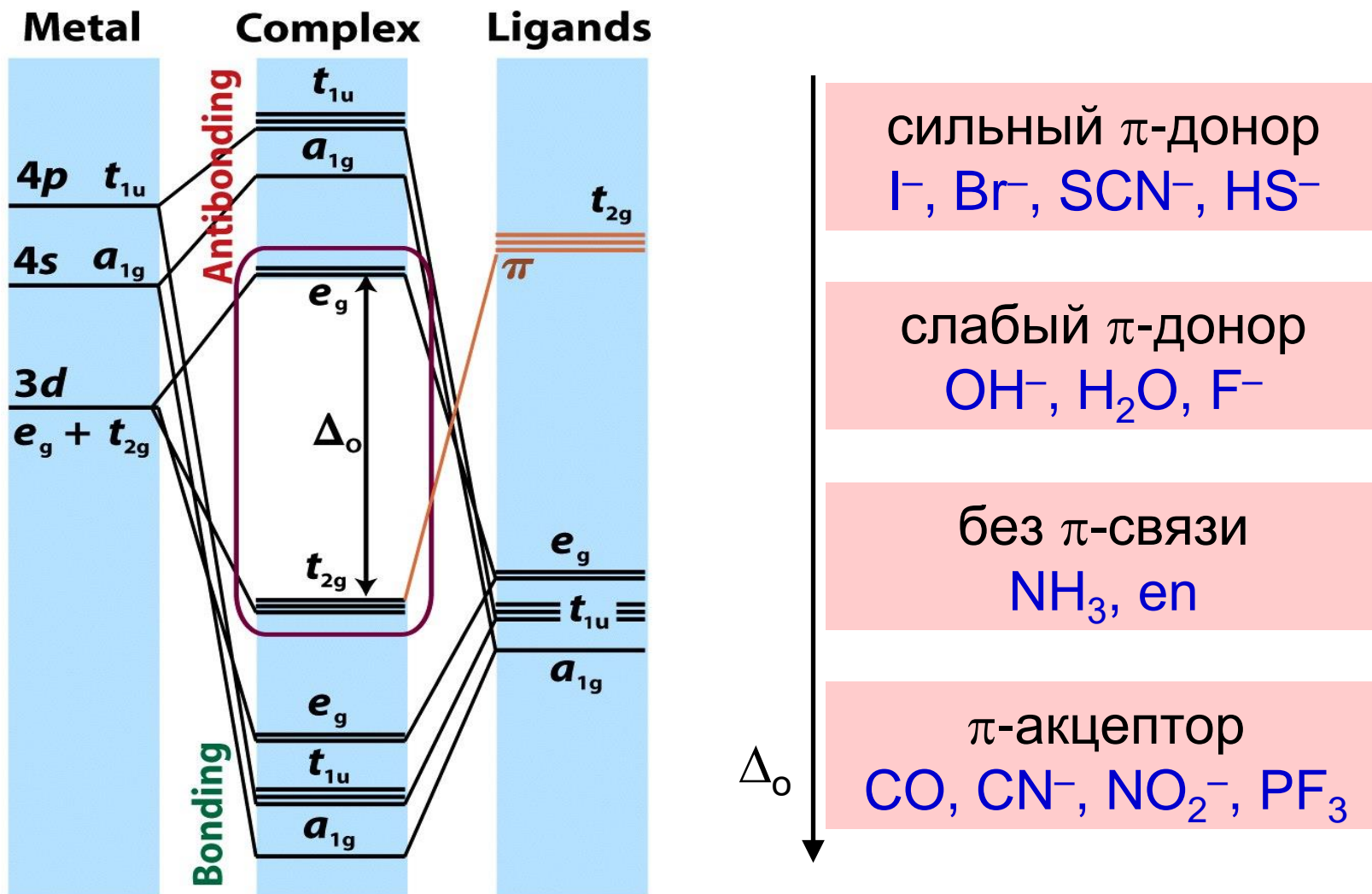


Figure 21-1

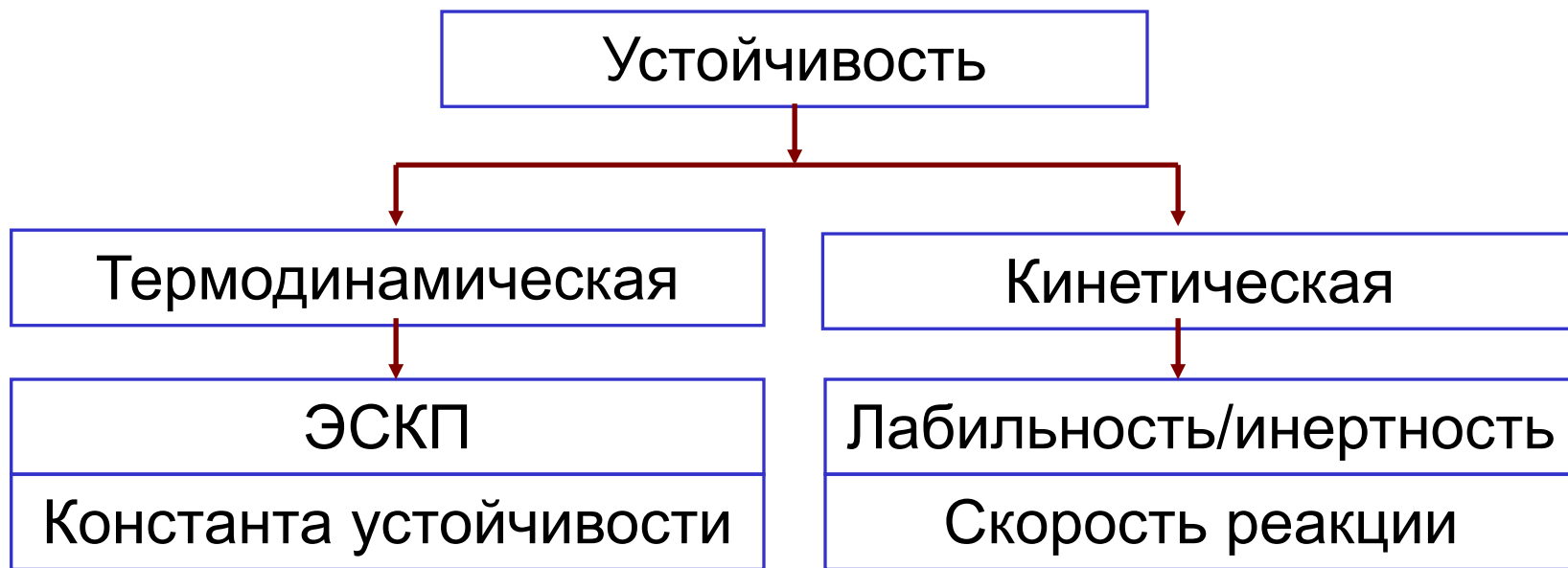
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Образование и устойчивость

- Какие комплексы легко образуются?
- Почему комплексы одинакового состава и структуры имеют различную стабильность?
- Какие комплексы термодинамически устойчивы?
- Какие факторы определяют термодинамическую устойчивость комплексов?
- Чем отличается термодинамическая устойчивость от кинетической?
- Как выражают термодинамическую и кинетическую устойчивость?

Устойчивость комплексов



1. Чем больше ЭСКП, тем выше термодинамическая устойчивость комплекса
2. Наиболее термодинамически прочные комплексы образуются с лигандами с π -вкладом в связь $M-L$

Теория Пирсона

Жесткие и Мягкие Кислоты и Основания (ЖМКО)

По Льюису: катионы – кислоты, лиганды – основания

Для катионов класса «а»



Катионы класса «а»
называются жесткими
Преимущественно
ионное взаимодействие

Для катионов класса «b»



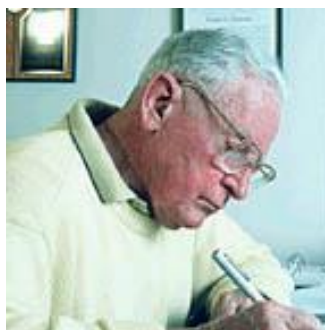
Катионы класса «b»
называются мягкими
Преимущественно
ковалентное
взаимодействие

Теория Пирсона

Жесткие катионы

1. s^0 , s^2p^6 катионы
2. f-катионы
3. высокозарядные d-катионы
4. малые s^2 катионы

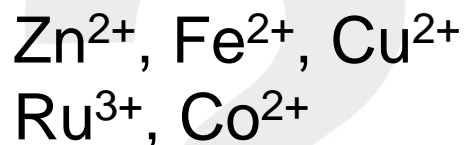
Примеры (d):



Мягкие катионы

1. низкозарядные d-катионы
2. большие s^2 катионы

Примеры (d):

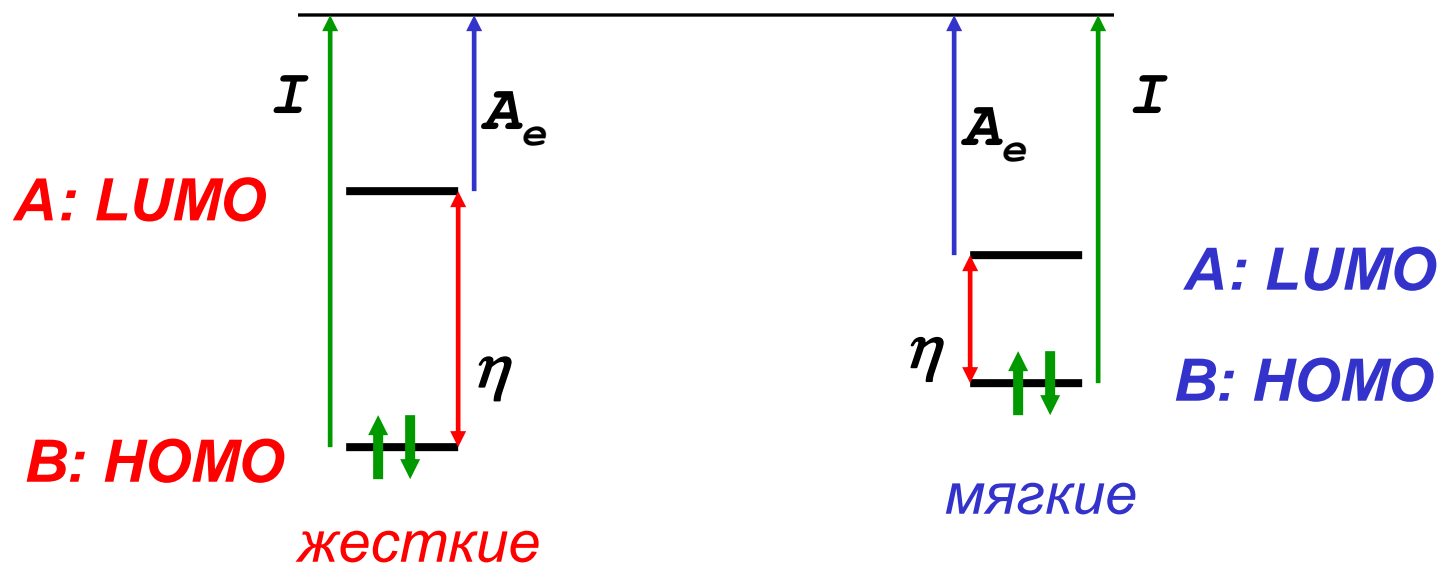


Теория Пирсона

1	2			13	14	15	16	17	18
H								(H)	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca			Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<i>d</i> -block		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								

Жесткость анионов увеличивается с уменьшением радиуса и увеличением электроотрицательности

Теория Пирсона

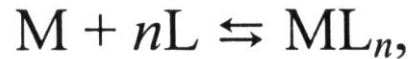


I – потенциал ионизации

A_e – сродство к электрону

η – относительная жесткость

Константа устойчивости



$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n},$$



K_i – константа устойчивости по i -ой ступени

β - общая константа устойчивости комплекса

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; \quad K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}; \quad \dots \quad K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}; \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

Константа устойчивости



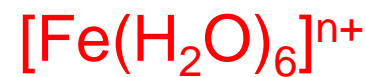
Связь с ЭСКП следует из:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln (\beta_n),$$

Red/Ox реакции КС

Электродный потенциал Red/Ox реакции зависит от природы и числа лигандов в комплексе

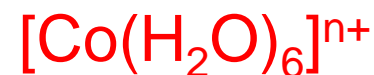
$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ В}$$



$$E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0.36 \text{ В}$$

$$E^0([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 0.02 \text{ В}$$

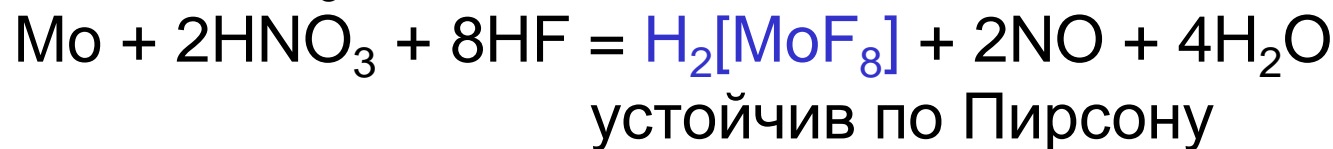
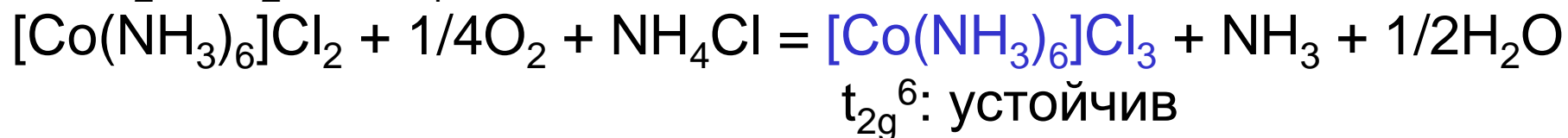
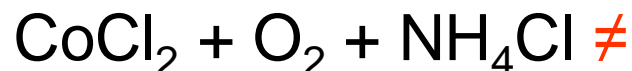
$$E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.80 \text{ В}$$



$$E^0([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0.11 \text{ В}$$

Red/Ox реакции КС

Протекание red/ox реакций может обеспечиваться комплексообразованием



Кинетическая устойчивость

Лабильность и инертность –

параметры кинетической стабильности

Если время жизни комплекса в 0.1 М растворе при 298 К больше 1 мин, то он **инертный**, если меньше 1 мин, то он **лабильный**



термодинамически устойчив, **инертен**

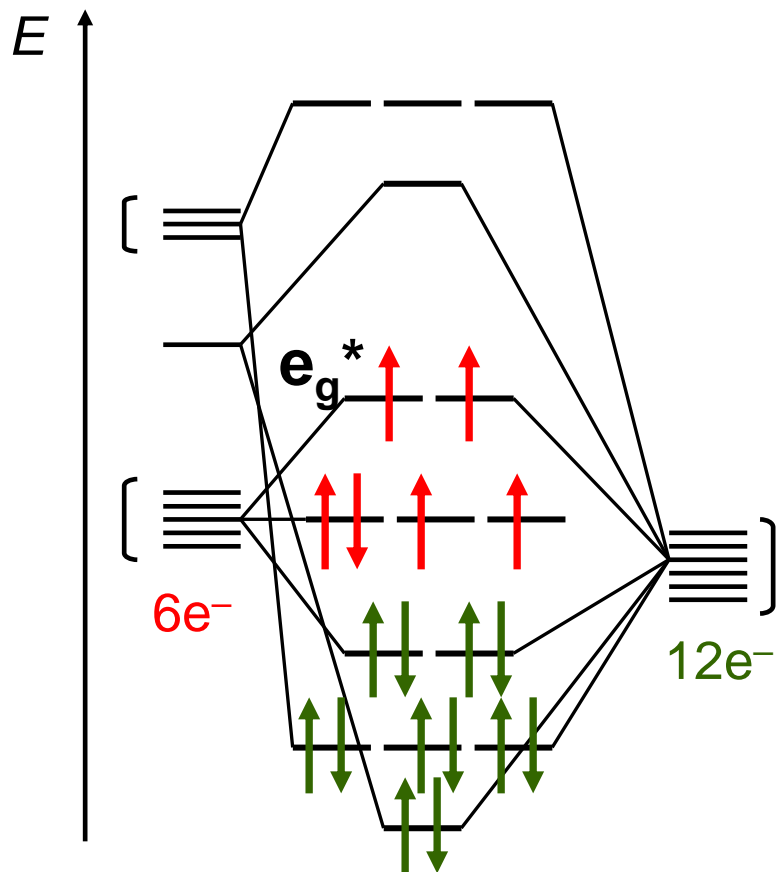


термодинамически устойчив, **лабилен**

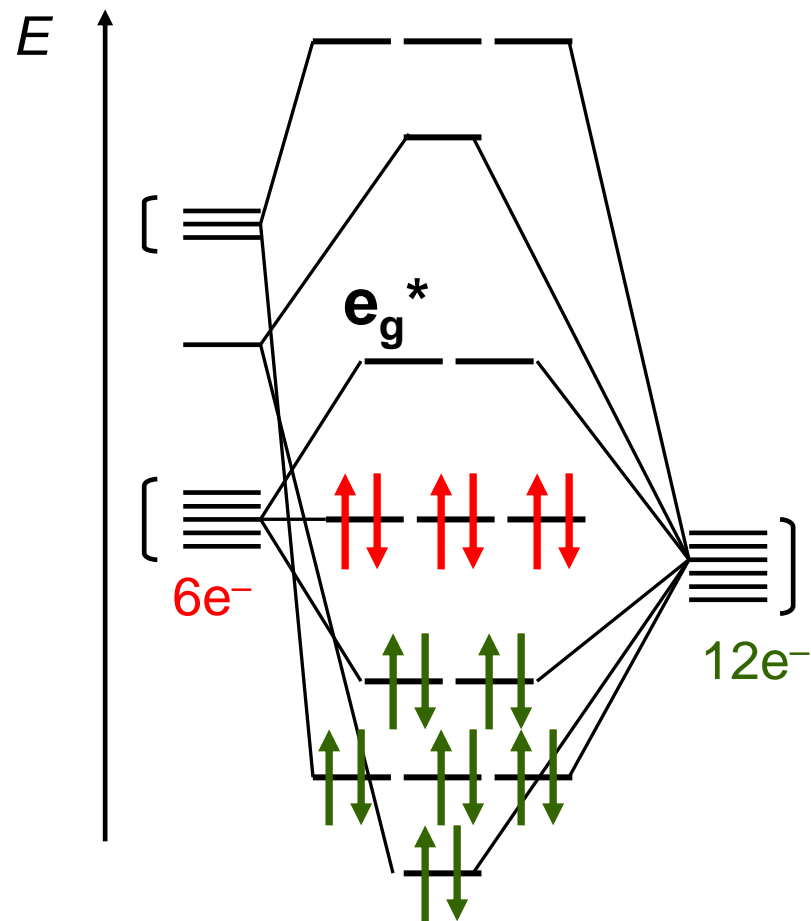
Кинетическая устойчивость

1. Комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях **лабильны**
2. Среди октаэдрических комплексов 3d металлов **инертны** только t_{2g}^6 и t_{2g}^3 комплексы
3. Комплексы 4d и 5d металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях, всегда **инертны**
4. Все тетраэдрические комплексы **лабильны**, квадратные – **инертны**
5. Чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни **лабильных** комплексов

Кинетическая устойчивость



лабильный

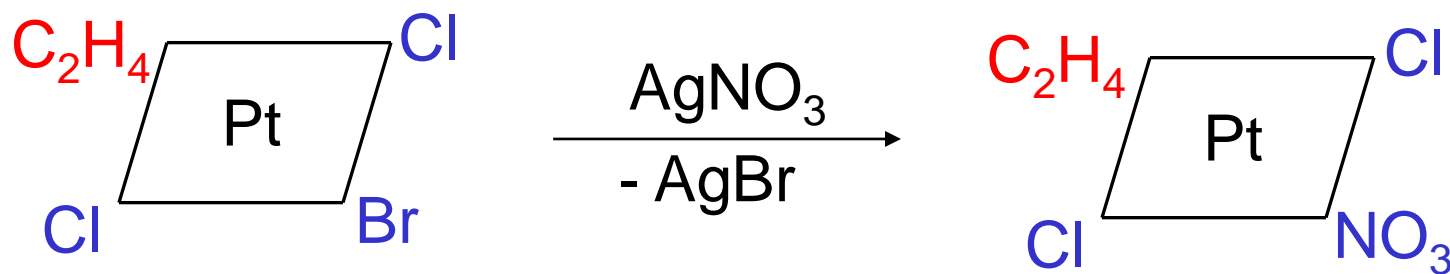


инертный

Транс-эффект

Транс-эффект: влияние лиганда на скорость замещения лиганда, находящегося в *транс*-положении

Ряд лабилизирующего влияния лигандов



Замещение только в *транс*-положении к C_2H_4 !

Транс-эффект

Пример использования транс-эффекта

