

## Лекція № 1.7

### Квантово-механічні теорії комплексних сполук

#### План

1. Теорія валентних зв'язків.
2. Теорія кристалічного поля.
3. Вправи

#### 1. Теорія валентних зв'язків

Теорія валентних зв'язків була першою з квантовомеханічних теорій, використаної для наближеного пояснення характеру хімічних зв'язків у комплексних сполуках. В основі її застосування лежала ідея про донорно-акцепторний механізм утворення ковалентних зв'язків між лігандом і комплексоутворювачем. Ліганд вважається донорною часткою, здатною передати пару електронів акцептору - комплексоутворювачу, який надає для утворення зв'язку вільні квантові комірки (атомні орбіталі) своїх енергетичних рівнів.

Для утворення ковалентних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами необхідно, щоб вакантні s-, p-або d-атомні орбіталі комплексоутворювача піддалися гібридизації певного типу. Гібридні орбіталі займають у просторі певне положення, причому їх число відповідає координаційному числу комплексоутворювача.

При цьому часто відбувається об'єднання неспарених електронів комплексоутворювача в пари, що дозволяє вивільнити деяке число квантових комірок - атомних орбіталей, які потім беруть участь у гібридизації й утворенні хімічних зв'язків.

Неподілені пари електронів лігандів взаємодіють з гібридними орбіталями комплексоутворювача, і відбувається перекривання відповідних орбіталей комплексоутворювача і ліганда з появою в між'ядерному просторі підвищеної електронної щільності. Електронні пари комплексоутворювача, у свою чергу, взаємодіють з вакантними атомними орбіталями ліганду, зміцнюючи зв'язок по дативному механізму. Таким чином, хімічний зв'язок в комплексних сполуках є звичайним ковалентним зв'язком, достатньо міцним і енергетично вигідним.

Електронні пари, що знаходяться на гібридних орбіталях комплексоутворювача, прагнуть зайняти в просторі таке положення, при якому їх взаємне

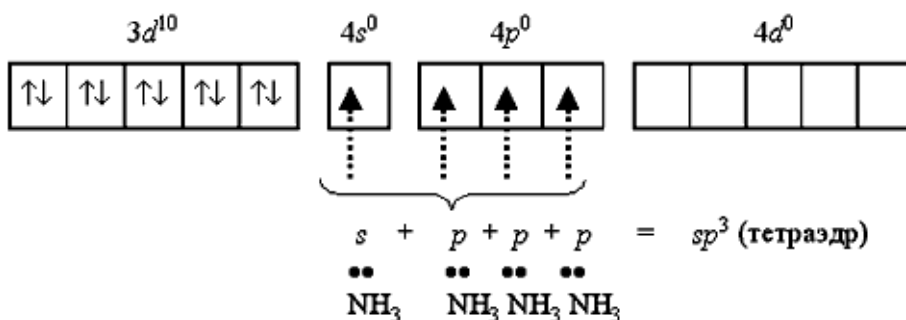
відштовхування буде мінімально. Це призводить до того, що структура комплексних іонів і молекул виявляється в певній залежності від типу гібридизації.

Розглянемо утворення деяких комплексів з позицій теорії валентних зв'язків. Насамперед відзначимо, що валентні орбіталі атомів комплексоутворювачів близькі по енергії:

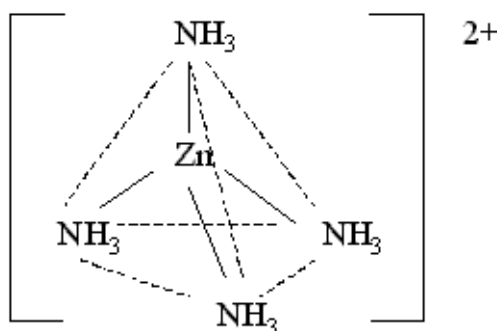
$$E_{(n-1)d} \gg E_{ns} \gg E_{np} \gg E_{nd}$$

Тип гібридизації	КЧ	Геометрія комплексу	Приклади
$sp$	2	линійна	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
$sp^2$	3	трикутнікова	$[\text{HgI}_3]^-$
$sp^3$	4	тетраедр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$dsp^2$	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3 d(z^2)$	5	тригональна біпіраміда	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3 d(x^2-y^2)$	5	квадратна піраміда	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
$sp^3 d^2$ , $d^2 sp^3$	6	октаедр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$sp^3 d^3$	7	пентагональна біпіраміда	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Наприклад, катіон  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  включає комплексоутворювач цинк (II). Електронна оболонка цього умовного іона має формулу  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^04p^0$  і може бути умовно зображена так:

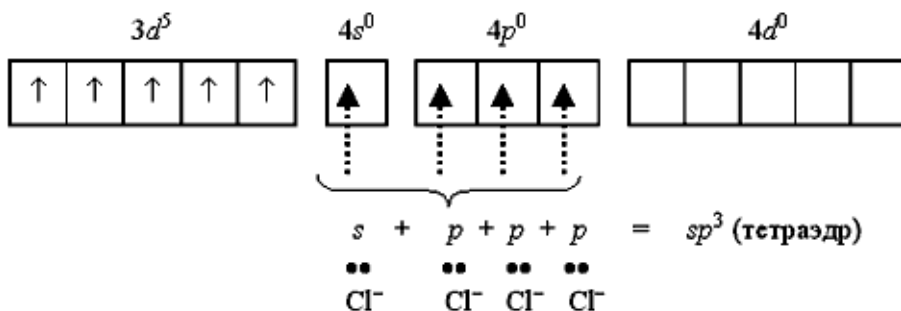


Вакантні 4s- і 4p-орбіталі атома цинку (II) утворюють чотири  $sp^3$ -гібридні орбіталі, орієнтовані до вершин тетраедру. Кожна молекула аміаку має неподілену пару електронів у атома азоту. Орбіталі атомів азоту, що містять неподілені пари електронів, перекриваються з  $sp^3$ -гібридними орбіталями цинку (II), утворюючи тетраедричний комплексний катіон тетрааммінцінку (II)  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ :



Оскільки в іоні  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  немає неспарених електронів, то він проявляє діамагнітні властивості.

Тетрахлороманганат (II)-іон  $[MnCl_4]^{2-}$  містить п'ять неспарених електронів на 3d-орбіталі і вакантні 4s-і 4p-орбіталі. Вакантні орбіталі утворюють  $sp^3$ -гібридні орбіталі, які перекриваються з p-атомними орбіталями хлорид-іонів:



Отриманий таким чином тетраедричний іон  $[MnCl_4]^{2-}$  є парамагнітним, бо містить п'ять неспарених електронів.

## 2. Теорія кристалічного поля

Теорія кристалічного поля прийшла на зміну теорії валентних зв'язків у 40-х роках XX сторіччя. У чистому вигляді вона зараз не застосовується, оскільки не

може пояснити утворення ковалентних зв'язків у комплексних сполуках і зовсім не враховує істинного стану лігандів (наприклад, їх дійсних розмірів) навіть у разі взаємодій, близьких до чисто електростатичних.

Вже з середини 50-х років спрощена теорія кристалічного поля була замінена вдосконаленою теорією поля лігандів, що враховує ковалентний характер хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандом.

Однак найбільш загальний підхід до пояснення утворення комплексних сполук дає теорія молекулярних орбіталей (МО), яка в даний час переважає над усіма іншими. Метод молекулярних орбіталей передбачає і чисто електростатичне взаємодію при відсутності перекривання атомних орбіталей, і всю сукупність проміжних ступенів перекривання.

Розглянемо основні поняття теорії кристалічного поля, яка, як і теорія валентних зв'язків, все ще зберігає своє значення для якісного опису хімічних зв'язків у комплексних сполуках через велику простоту і наочність.

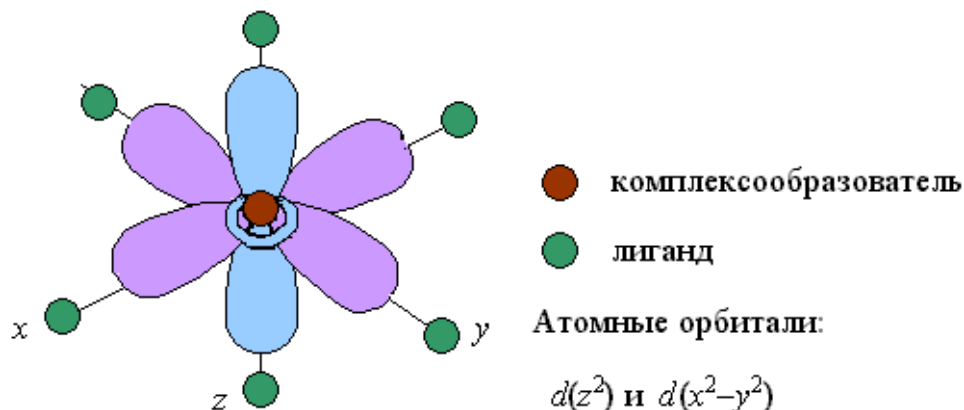
У теорії кристалічного поля хімічний зв'язок комплексоутворювач - ліганд вважається електростатичною. Відповідно до цієї теорії ліганди розташовуються навколо комплексоутворювача у вершинах правильних багатогранників (поліедрів) у вигляді точкових зарядів. Реальний обсяг ліганду теорією до уваги не береться.

Ліганди, як точкові заряди, створюють навколо комплексоутворювача електростатичне поле ("кристалічне поле", якщо розглядати кристал комплексної сполуки, або поле лігандів), в якому енергетичні рівні комплексоутворювача і насамперед d-підрівні розщеплюються, та їх енергія змінюється. Характер розщеплення, енергія нових енергетичних рівнів залежить від симетрії розташування лігандів (октаедричне, тетраедричне чи інше кристалічне поле). Коли в якості лігандів координуються молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  та інші, їх розглядають як диполі, орієнтовані негативним зарядом до комплексоутворювача.

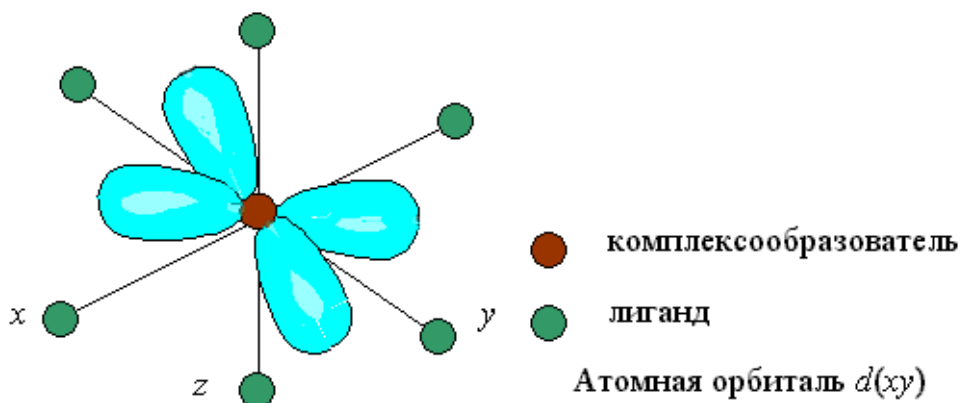
Розглянемо випадок октаедричного розташування лігандів (наприклад,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  або  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). У центрі октаедра знаходиться атом-комплексоутворювач  $\text{M}(+n)$  з електронами на d-атомних орбіталях, а в його вершинах - ліганди у вигляді точкових негативних зарядів (наприклад, іони  $\text{F}^-$  або полярні молекули типу  $\text{NH}_3$ ). В умовному іоні  $\text{M}(+n)$ , не пов'язаному з лігандами, енергії всіх п'яти d-АО однакові (тобто атомні орбіталі вироджені).

Однак у октаедричному полі лігандів d-АО комплексоутворювача потрапляють в нерівноцінне положення. Атомні орбіталі  $d(z^2)$  і  $d(x^2-y^2)$ , витягнуті уздовж осей координат, найближче підходять до лігандів. Між цими орбіталями і лігандами, що знаходяться у вершинах октаедра, виникають значні сили відштовхування, що призводять до збільшення енергії орбіталей. Інакше

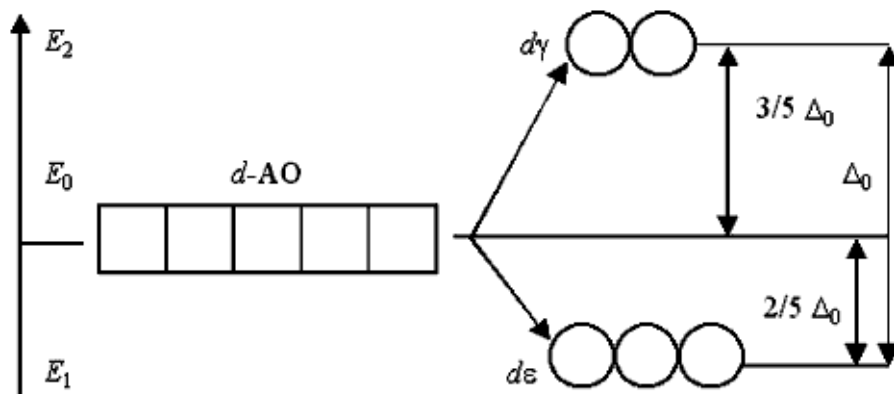
кажучи, дані атомні орбіталі піддаються максимальній дії поля лігандів. Фізичною моделлю такої взаємодії може служити сильно стиснута пружина.



Інші три d-АО-  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  і  $d(yz)$ , розташовані між осями координат і між лігандами, знаходяться на більш значній відстані від них. Взаємодія таких d-АО з лігандами мінімальна, а отже - енергія  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  і  $d(yz)$ -АО знижується в порівнянні з вихідною.



Таким чином, п'ятикратно вироджені d-АО комплексуютьвача, потрапляючи в октаедричне поле лігандів, піддаються розщепленню на дві групи нових орбіталей - трикратно вироджені орбіталі з нижчою енергією,  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  і  $d(yz)$ , і двократно вироджені орбіталі з більш високою енергією,  $d(z^2)$  і  $d(x^2-y^2)$ . Ці нові групи d-орбіталей з більш низькою і більш високою енергією позначають  $d_e$  і  $d_g$ :



Різниця енергій двох нових підрівнів  $d\epsilon$  і  $d\gamma$  отримала назву параметра розщеплення  $D_0$ :

$$E_2 - E_1 = D_0$$

Розташування двох нових енергетичних підрівнів  $d\epsilon$  і  $d\gamma$  по відношенню до вихідного (d-AO) на енергетичній діаграмі несиметричне:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантово-механічна теорія вимагає, щоб при повному заселенні нових енергетичних рівнів електронами загальна енергія залишилася без зміни, тобто вона повинна залишитися рівній  $E_0$ .

Інакше кажучи, має виконуватися рівність

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

де 4 і 6 - максимальне число електронів на  $d\gamma$ -і  $d\epsilon$ -АО. З цієї рівності випливає, що

$$(E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) = 3/2 \text{ и}$$

$$(E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) = 5/2, \text{ или}$$

$$D_0 / (E_0 - E_1) = 5/2, \text{ откуда } (E_0 - E_1) = 2/5 \cdot D_0.$$

Розміщення кожного електрона з шести максимально можливих на  $d\epsilon$ -орбіталі викликає зменшення (виграш) енергії на  $2/5 D_0$ .

Навпаки, розміщення кожного електрона з чотирьох можливих на  $d\gamma$ -орбіталі викликає збільшення (витрату) енергії на  $3/5 D_0$ .

Якщо заселити електронами  $d\epsilon$ -і  $d\gamma$ -орбіталі повністю, то ніякого виграшу енергії не буде (як не буде і додаткової витрати енергії):

$$4 \cdot 3/5 \cdot D_0 - 6 \cdot 2/5 \cdot D_0 = 0.$$

Але якщо вихідна d-AO заселена тільки частково і містить від 1 до 6 електронів, і ці електрони розміщуються тільки на  $d\epsilon$ -АО, то ми отримаємо значний виграш енергії.

Виграш енергії за рахунок переважного заселення електронами *d<sub>e</sub>*-атомних орбіталей називають енергією стабілізації комплексу полем лігандів.

Специфіка кожного з лігандів виявляється в тому, яке поле даний ліганд створює - сильне або слабке. Чим сильніше поле лігандів, чим більше значення параметра розщеплення  $D_0$ .

Вивчення параметра розщеплення, як правило, засноване на спектроскопічних дослідженнях. Довжини хвиль смуг поглинання комплексів I в кристалічному стані або в розчині, обумовлені переходом електронів з *d<sub>e</sub>*-на *d<sub>g</sub>*-АО, пов'язані з параметром розщеплення  $D_0$  наступним чином:

$$n = 1 / l; D_0 = E_2 - E_1 = h \cdot n = h \cdot (c / l) = h \cdot c \cdot n,$$

де постійна Планка  $h$ , яка дорівнює  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж  $\cdot$  с;

швидкість світла  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с.

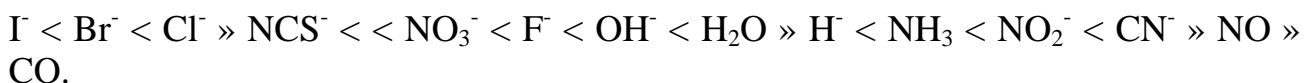
Одиниця виміру  $D_0$  - та ж, що у хвильового числа  $n$ :  $\text{см}^{-1}$ , що наближено відповідає 12 Дж/моль.

Параметр розщеплення, крім типу ліганду, залежить від ступеня окиснення і природи комплексоутворювача.

У комплексних сполуках, що включають комплексоутворювачі одного і того ж періоду і однаковою мірою окиснення, з одними і тими ж лігандами, параметр розщеплення приблизно однаковий. З ростом ступеня окиснення комплексоутворювача значення  $D_0$  збільшується. Так, для аквакомплексів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  значення параметра розщеплення становить 7800 і 10400  $\text{см}^{-1}$ , а для  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  і  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - 13700 і 21000  $\text{см}^{-1}$  відповідно.

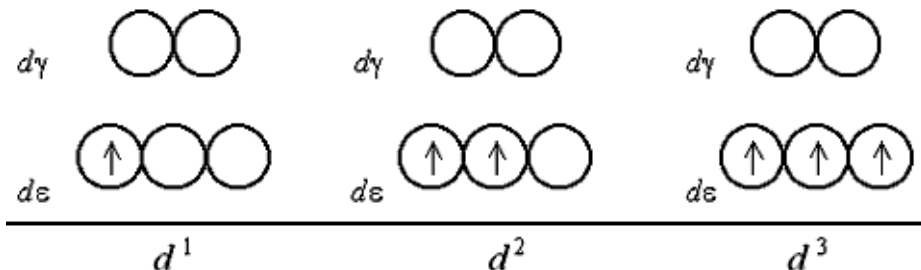
При збільшенні заряду ядра атома-комплексоутворювача  $D_0$  теж зростає. Катіони гексаамінкобальту (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , гексаамінродію (III)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , гексаамінірідію (III)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $Z=27, 45$  і  $77$ ) характеризуються параметрами розщеплення, рівними 22900, 34100 і 41000  $\text{см}^{-1}$ .

Залежність  $D_0$  від природи лігандів більш різноманітна. У результаті дослідження численних комплексних сполук було встановлено, що за здатністю збільшувати параметр розщеплення металів-комплексоутворювачів, що знаходяться у своїх звичайних ступенях окиснення, найбільш поширені ліганди можна розташувати в наступний спектрохімічний ряд, уздовж якого значення  $D_0$  монотонно зростає:

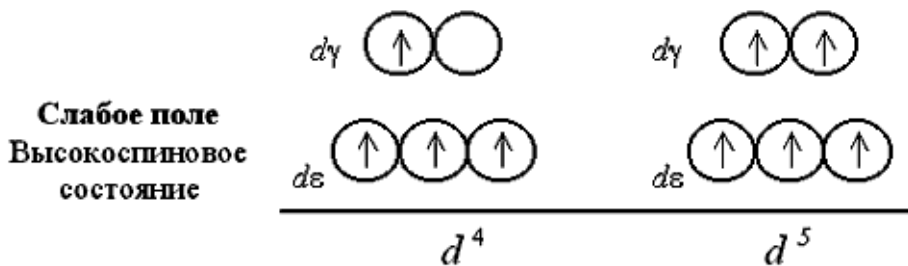


Таким чином, найбільш сильне електростатичне поле навколо комплексоутворювача і найсильніше розщеплення *d*-АО викликають ліганди  $\text{NO}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  і  $\text{CO}$ .

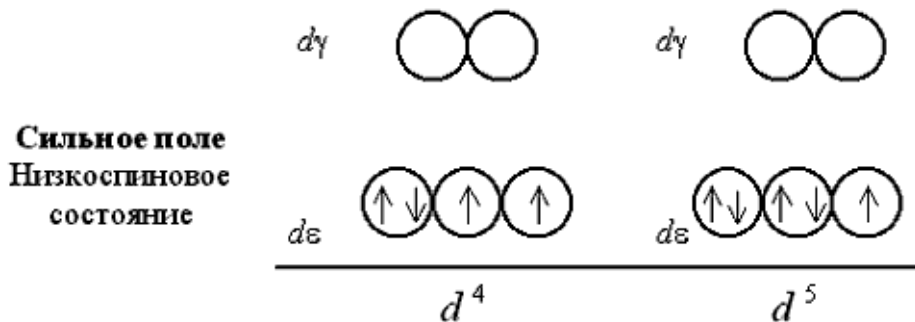
Розглянемо розподіл електронів по  $d_{e-}$  і  $d_{g-}$  орбіталям в октаедричному полі лігандів. Заселення  $d_{e-}$  і  $d_{g-}$  орбіталей відбувається у повній відповідності з правилом Гунда і принципом Паулі. При цьому незалежно від значення параметра розщеплення перші три електрони займають квантові комірки  $d_{e-}$  підрівні:



Якщо число електронів на  $d$ -підрівні комплексоутворювача більше трьох, для розміщення їх по розщеплених підрівнях з'являється дві можливості. При низькому значенні параметра розщеплення (слабке поле лігандів) електрони долають енергетичний бар'єр, що розділяє  $d_{e-}$  і  $d_{g-}$  орбіталі; четвертий, а потім і п'ятий електрони заселяють квантові комірки  $d_{g-}$  підрівня. При сильному полі лігандів і високому значенні  $D_0$  заселення четвертим і п'ятим електронем  $d_{g-}$  підрівня виключено; відбувається заповнення  $d_{e-}$  орбіталей.

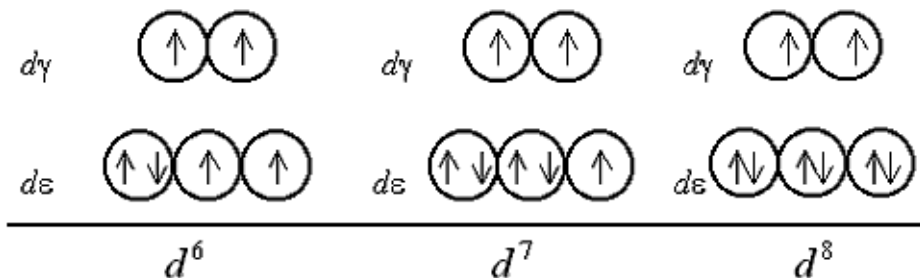


При слабкому полі лігандів заселяють квантові комірки 4 або 5 електронів мають паралельні спини, тому комплекс, що отримується, виявляється сильно парамагнітний. У сильному полі лігандів утворюються одна, а потім дві електронні пари на  $d_{e-}$  підрівні, так що парамагнетизм комплексу виявляється набагато слабкішим.

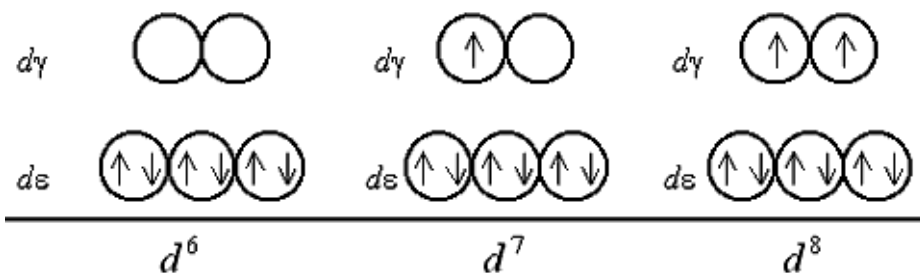




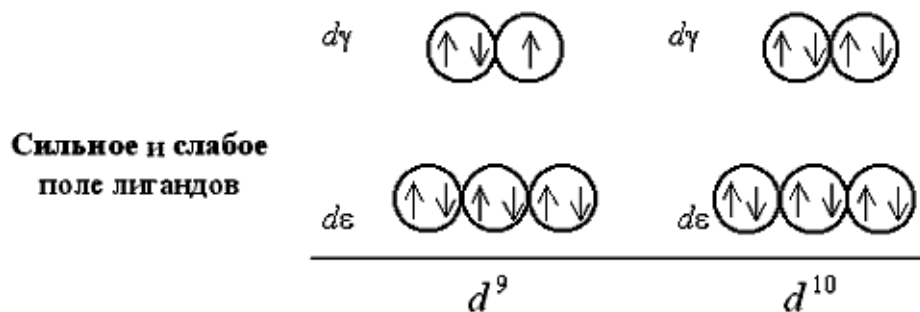
Шостий, сьомий і восьмий електрони в разі слабого поля виявляються знову на  $d\varepsilon$ -підрівні, доповнюючи конфігурації до електронних пар (однієї у разі  $d^6$ , двох -  $d^7$  і трьох -  $d^8$ ):



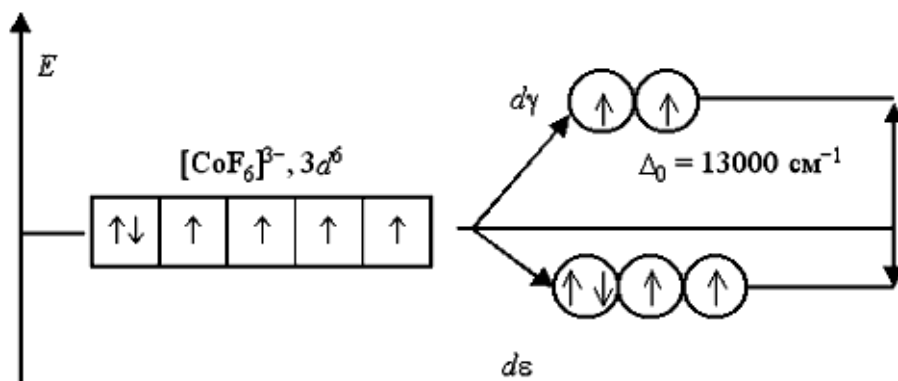
У разі сильного поля лігандів шостий електрон заселяє  $d\varepsilon$ -АО, приводячи до діамagnetизму комплексу, після чого сьомий і восьмий електрони надходять на  $d\varepsilon$ -підрівень:



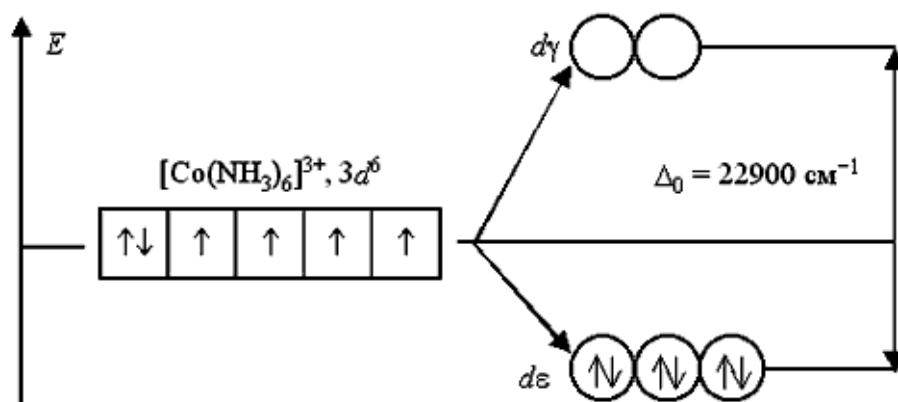
Очевидно, при восьмиелектронній конфігурації відмінності в будові між комплексами з лігандами слабого і сильного поля зникають. Заселення орбіталей дев'ятим і десятим електроном також не відрізняється для комплексів обох типів:



Повернемося до розгляду електронної будови октаедричних комплексних іонів  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  і  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . У відповідності з розташуванням в спектрохімічному ряду, аміак  $\text{NH}_3$  відноситься до числа лігандів сильного поля, а фторид-іон  $\text{F}^-$  - слабого поля. Отже, заселення електронами атомних орбіталей в даних комплексах буде відбуватися за схемою:

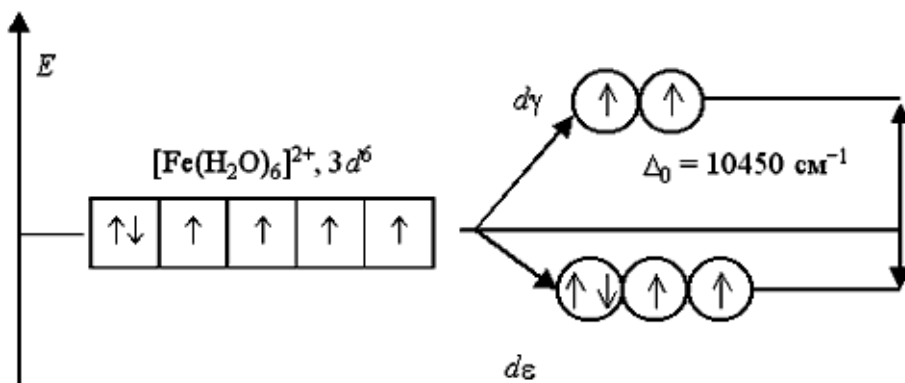


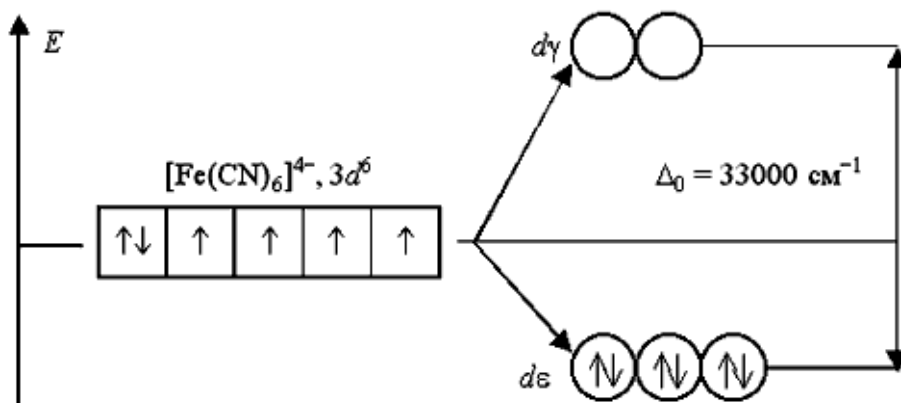
У аніоні  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ліганди  $\text{F}^-$  створюють слабе кристалічне поле ( $D_0 = 13000 \text{ cm}^{-1}$ ), і всі електрони вихідної  $3d^6$ -АО розміщуються на  $d\epsilon$ -і  $d\gamma$ -орбіталях без будь-якого спарювання. Комплексний іон є високоспіновим і містить чотири неспарені електрони, тому він парамагнітний.



У іоні  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ліганди  $\text{NH}_3$  створюють сильне кристалічне поле ( $D_0 = 22900 \text{ cm}^{-1}$ ), всі  $3d^6$ -електрони розміщуються на більш енергетично вигідній  $d\epsilon$ -орбіталі. Перехід електронів з  $d\epsilon$ -на  $d\gamma$ -орбіталі неможливий через занадто високого енергетичного бар'єру. Тому даний комплексний катіон є низкоспіновим, він не містить неспарені електрони і діамагнітен.

Аналогічним чином можуть бути представлені схеми розподілу електронів по орбіталях в октаедричному полі для іонів  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ :





Ліганди  $\text{H}_2\text{O}$  створюють слабе поле; обмін електронами між  $d\epsilon$ - і  $d\gamma$ -орбіталями не викликає ускладнень і тому число неспарених електронів в комплексному іоні таке ж, як і в умовному іоні  $\text{Fe}^{+II}$ . Одержуваний аквакомплекс - високоспіновий, парамагнітний.

Навпаки, ліганди CN-викликають значне розщеплення d-АО, яке складає  $33000 \text{ cm}^{-1}$ . Це означає, що існує сильна тенденція до розміщення всіх електронів на  $d\epsilon$ -орбіталях. Виграш енергії, що отримується при такому заселенні орбіталей, набагато більше енергетичних витрат, обумовлених спарюванням електронів.

### 3. Вправи

1. Яка ідея лежала в основі застосування теорії валентних зв'язків?
2. Яка частка вважається донорною? Яка акцепторною?
3. Що потрібно для утворення ковалентних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами?
4. Чому відповідає число гібридних орбіталей?
5. Що відбувається внаслідок взаємодії неподілених пар електронів з гібридними орбіталями?
6. Чому теорія кристалічного поля зараз не використовується у чистому вигляді?
7. Якою теорією була замінена теорія кристалічного поля? Чому?
8. Якого характеру хімічний зв'язок комплексоутворювач - ліганд у теорії кристалічного поля?
9. Як, відповідно теорії кристалічного поля, розташовані ліганди відносно комплексоутворювача?
10. Від чого залежить характер розщеплення, енергія нових енергетичних рівнів?