

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Авторы-составители

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г.

## **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

### **Часть II. Строение комплексных соединений**

Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки  
«Педагогическое образование» профиль «Химия»

Саратов, 2017

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть II. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов - 2017. - 63 с.

Комплект учебно-методических пособий составлен преподавателями Института химии, которые в течение ряда лет реализуют изучение комплексных соединений в различных смежных дисциплинах. Предназначен для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия» и необходим в 3 семестре 2 курса при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения».

Комплект учебно-методических пособий состоит из 4 книг:

- 1 – «Основные понятия химии комплексных соединений»;
- 2 – «Строение комплексных соединений»;
- 3- «Свойства комплексных соединений».

Каждая книга содержит теоретический материал, большое число различных примеров с решением. В конце каждого пособия приведены задания для самостоятельной работы студента. Имеется глоссарий, перечень знаний и умений, которыми должны владеть студенты.

4 - «Решебник» с подробным доступным для студентов описанием хода решения заданий на основе изученного материала.

Комплект учебно-методических пособий может быть полезным для студентов других направлений подготовки, а также при освоении смежных дисциплин в качестве дополнительной литературы.

Рекомендует

Кафедра общей и неорганической химии  
Кафедра аналитической химии и химической экологии  
Кафедра органической и биорганической химии  
Института химии СГУ  
НМС Института химии СГУ

Рецензент

Доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Акмаева Т.А.

**ЧАСТЬ II**

**СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение.....	5
1.1. Теории строения комплексных соединений .....	6
Задания для самостоятельной работы.....	36
1.2. Изомерия комплексных соединений .....	39
Задания для самостоятельной работы.....	48
1.3 Окраска комплексных соединений .....	49
Задания для самостоятельной работы.....	55
Глоссарий «Основные термины и понятия».....	59
Список литературы.....	62

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение раздела «Металлы и их соединения», как составляющей части дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия», реализуется в 1 семестре 2 курса. Как известно, к образованию комплексных соединений способны многие металлы и их ионы. Изучая раздел дисциплины «Общая и неорганическая химия», невозможно обойтись без знаний химии комплексных соединений.

В широком смысле слова почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями. Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866 - 1919); за работы в этой области в 1913 году ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Комплексные соединения чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине, химической экспертизе. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин В<sub>12</sub> (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д.

Приступая к освоению материала «Металлы и их соединения» студентам необходимы знания не только об основных понятиях химии комплексных соединений, но и знания о теориях строения комплексных соединений: метода валентных связей (МВС), кристаллического поля (ТКП), метода молекулярных орбиталей (ММО).

В части II более подробно рассмотрена каждая из них.

## 1.1. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Теории строения комплексных соединений должны давать ответы на следующие вопросы:

1. Чем определяются координационные числа и геометрические характеристики координационных сфер?
2. Чем определяются энергия и полярность координационных химических связей?
3. Как заряд и электронное строение центральных ионов связаны с термодинамической устойчивостью комплексов в водных растворах?
4. Какие факторы определяют способность координационных сфер к быстрому или медленному обмену лигандов?
5. Чем обусловлена окрашенность многих комплексных соединений?
6. Чем объясняется наличие у комплексов одних и тех же металлов различных магнитных свойств?

В настоящее время существует несколько подходов к квантово-механическому описанию строения комплексных соединений. Наиболее широко используются следующие:

- теория валентных связей
- теория кристаллического поля
- метод молекулярных орбиталей.

Все они описывают химическую связь приближенно, и каждая из них имеет свои достоинства и недостатки.

**Знаете ли Вы?**

*...что начало разработки теории, объясняющей образование комплексных соединений, связано с исследованиями Коссея и Магнуса, проводимыми ими в 1916-1922 г.г. В ее основу были положены электростатические представления. Ион-комплексобразователь притягивает к себе ионы*

противоположного знака и полярные молекулы. С другой стороны, окружающие комплексообразователь частицы отталкивают друг друга, при этом энергия отталкивания тем значительней, чем больше частиц группируется вокруг центрального иона. Взаимодействие между комплексообразователем и лигандом подчиняется закону Кулона. При этом предполагается, что образующие комплекс частицы представляют собой недеформируемые шары с определенным зарядом и радиусом. Устойчивый комплекс получается, когда силы притяжения к ядру комплекса уравновешивают силы отталкивания между лигандами. При дальнейшем увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними возрастают, и комплекс становится непрочным. Эта модель позволила для ряда комплексов оценить устойчивость, предсказать координационные числа и пространственное расположение лигандов. На основе кулоновского взаимодействия заряженных частиц с учетом принципа наименьшей энергии системы были рассчитаны оптимальные значения координационного числа. Было показано, что наиболее распространенным координационным числам - два, четыре, шесть - соответствуют линейные, тетраэдрические и октаэдрические конфигурации. Согласно закону Кулона прочность комплекса увеличивается с ростом заряда, и уменьшением радиусов комплексообразователя и лиганда. С увеличением положительного заряда центральный ион может удерживать вокруг себя большее число лигандов. С увеличением заряда должно повышаться координационное число. Устойчивость комплексов с одними и теми же лигандами в более высокой степени окисления комплексообразователя всегда выше, т. к. силы отталкивания между ионами больше, чем между нейтральными лигандами, координационное число в комплексе с ионными лигандами оказываются меньше, чем в комплексе с дипольными лигандами.

Электростатическая теория очень наглядна и потому для качественных выводов ею достаточно широко пользуются и теперь. Однако она не в состоянии объяснить избирательность комплексообразования,

поскольку не принимает во внимание природу центрального атома и лиганда, особенности строения их электронных оболочек. Для учета этих факторов электростатическая теория была дополнена поляризационными представлениями, согласно которым комплексообразованию благоприятствует участие в качестве центральных атомов небольших многозарядных катионов  $3d$  - элементов, обладающих сильным поляризующим действием, а в качестве лигандов - больших, легко поляризующихся ионов или молекул. В этом случае происходит деформация электронных оболочек центрального атома и лиганда, приводящая к их взаимопроникновению, что и вызывает упрочнение связи.

Поляризационные представления оказались полезными для объяснения устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений. Но многие другие свойства оказались не объясненными.

Как известно, образование химической связи осуществляется по двум механизмам: обменному и донорно-акцепторному. Наличие заряда у координационной сферы и противоположно заряженные внешнесферные ионы придают комплексным соединениям большое сходство с обычными солями. Химическая связь между внешней и внутренней координационными сферами наиболее полярная, внешнесферные ионы и координационные сферы связаны электростатическими силами, считается ионной. Ее разрыв происходит при растворении под действием полярных молекул растворителя - воды:



Координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются, этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов.

### **Метод валентных связей**

Метод валентных связей (МВС) предложен и разработан Полингом в 30-х г. г. Основу метода составляют следующие положения.



1. Связь между комплексообразователем и лигандами образована по донорно-акцепторному механизму. Лиганды — доноры электронов, предоставляют свободные электронные пары, а ядро комплекса — акцептор электронов, предоставляет свободные орбитали. Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей.

2. Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лигандов. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса. Химические связи формируются электронами гибридных орбиталей. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей взаимно изменяются и образуются орбитали новой, но уже одинаковой формы и одинаковой энергии (рис.1). Число гибридных орбиталей равно сумме исходных орбиталей.

Химическая связь, образованная с участием электрона гибридной орбитали, обладает большей прочностью. Характер гибридизации валентных орбиталей центрального атома и их пространственное расположение определяют пространственную конфигурацию молекул и комплексных ионов (табл.1).

3. Дополнительное упрочение комплекса обусловлено тем, что наряду с  $\sigma$ -связями могут возникать и  $\pi$ -связи. Это происходит, если занятая орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда. Перераспределение электронной плотности в результате  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания происходит в противоположных направлениях: при возникновении  $\sigma$ -связи идет перенос на комплексообразователь, при  $\pi$ -связывании — от него к лигандам.

Поскольку электронные облака имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи (рис.2).

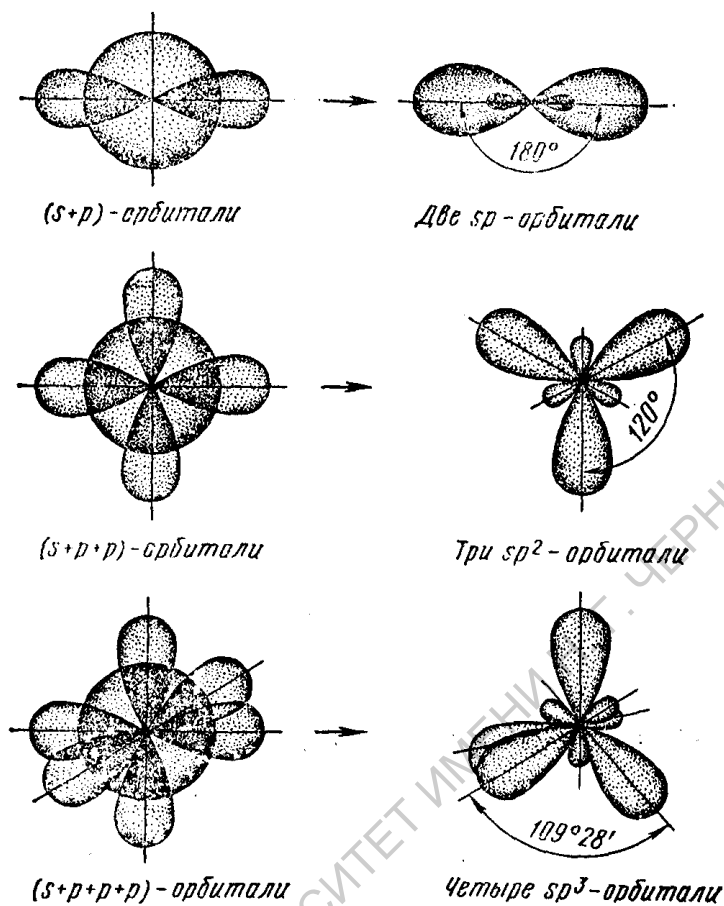
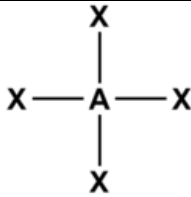




Рис.1. Гибридизация валентных орбиталей

Таблица 1

Типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексов

Тип гибридизации центрального атома	Форма	Пример комплексного соединения	Геометрическая модель гибридных орбиталей
$sp$	$X-A-X$	$BeF_2$	линейная
$sp^2$	$X-A-X$ $X$	$BF_3, NO_3^-, CO_3^{2-}$	треугольная
$sp^3, sd^3$	$X$ $X-A-X$ $X$	$CH_4, ClO_4^-, SO_4^{2-}, NH_4^+$	тетраэдрическая

$dsp^2$		$Ni(CO)_4$ , $[PdCl_4]^{2-}$	плоскоквадратная
$dsp^3$		$PCl_5$ , $AsF_5$	тригонально- бипирамидальная (гексаэдрическая)
$d^2sp^3$		$SF_6$ , $Fe(CN)_6^{3-}$	октаэдрическая

$\sigma$ -сигма-связи осуществляются при перекрывании облаков вдоль линии соединения атомов.

$\pi$ -( $\pi$ ) -связи возникают при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов.

$\delta$ -дельта-связи обязаны перекрыванию всех четырех лепестков d-электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

Электроны s-орбиталей могут участвовать лишь в  $\sigma$ -связывании; p-электроны - в  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывании; d-электроны - как в  $\sigma$ -,  $\pi$ -, так и в  $\delta$ -связывании.

4. Магнитные свойства, проявляемые комплексами, объясняются, исходя из заселенности орбиталей. Вещества, содержащие *неспаренные электроны*, обнаруживают *парамагнетизм*, то есть способность втягиваться в магнитное поле. Величина парамагнетизма обусловлена числом неспаренных электронов. Вещества, не содержащие неспаренные электроны - *диамагнитны*. Они слабо выталкиваются магнитным полем.

Таким образом, один из способов установления числа неспаренных электронов заключается в измерении воздействия магнитного поля на образец вещества.

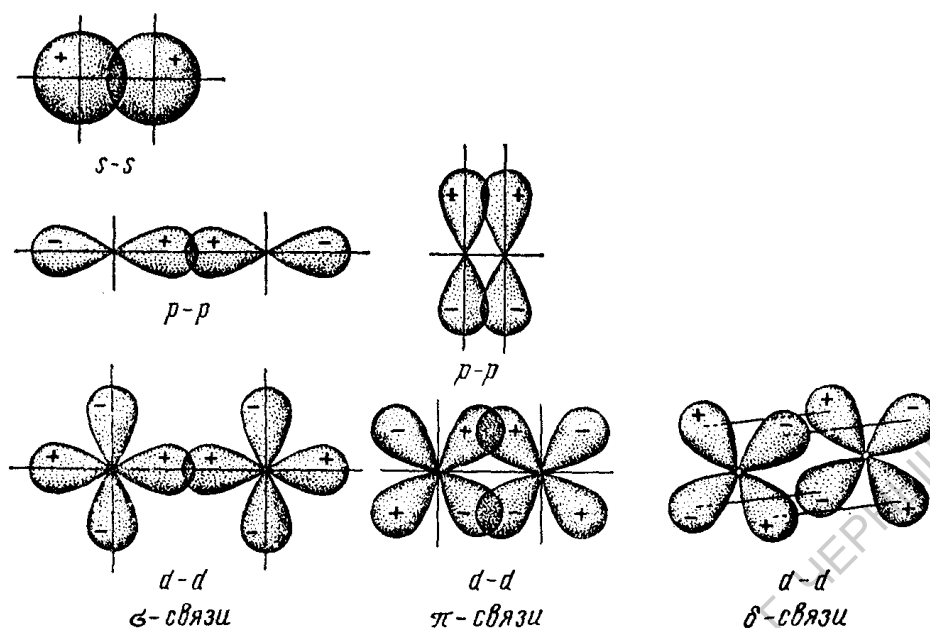
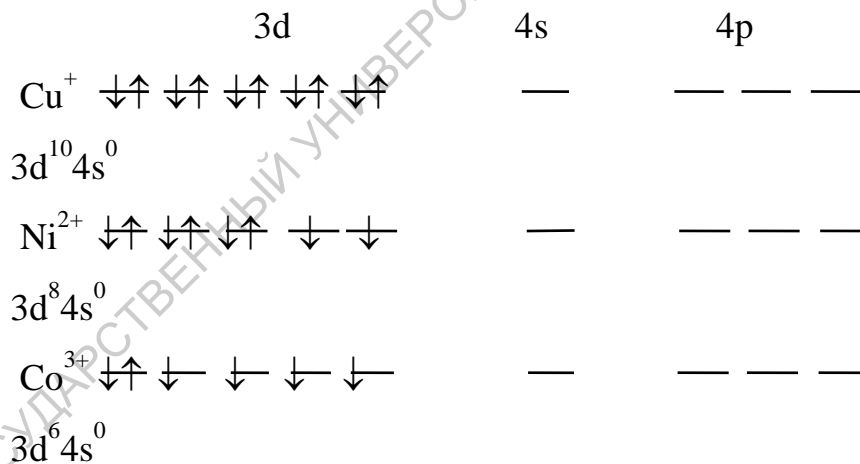


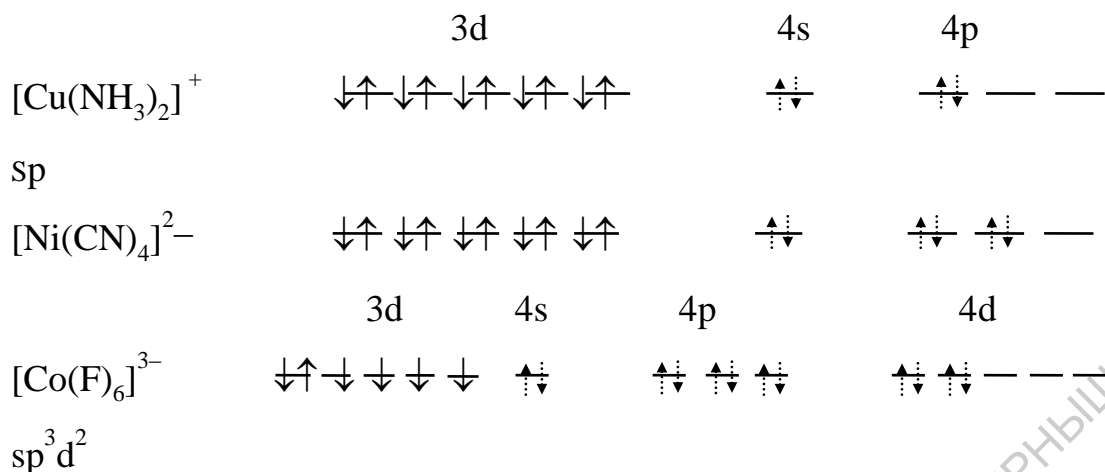
Рис.2. Схема перекрывания орбиталей при образовании  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ - связей

Рассмотрим, как МВС описывает структуру и свойства некоторых комплексов. Электронные структуры ионов меди, никеля, кобальта:



При образовании комплекса распределение электронов на d-орбиталях комплексообразователя может оставаться такими же, как у изолированного иона или испытывать изменения.

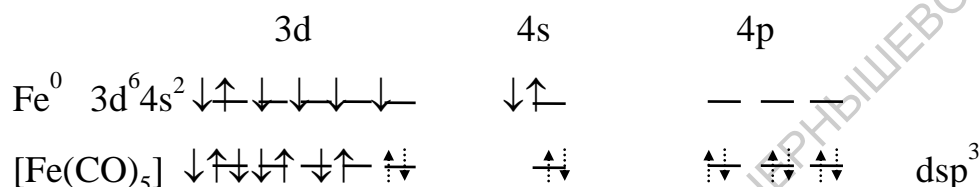
Рассмотрим образование комплексов:



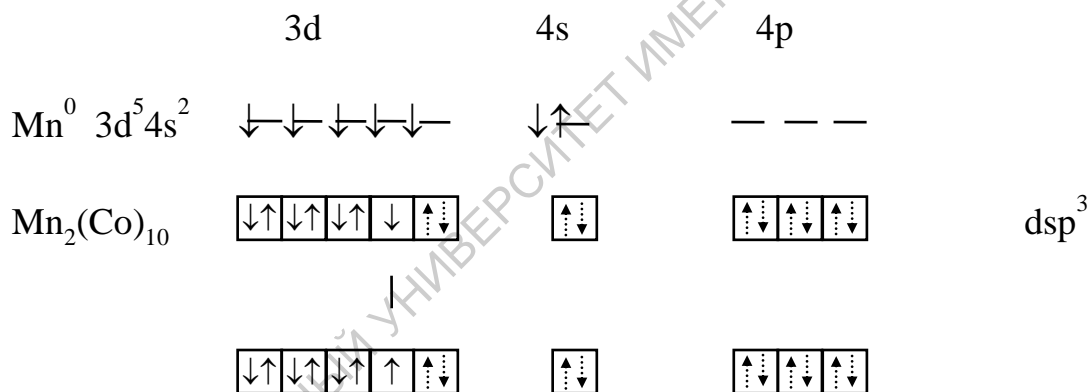
В комплексах  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$  медь и кобальт сохранили электронную структуру ионов, а в комплексе никеля  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  произошло спаривание электронов (собственные электронные пары комплексообразователя - стрелки сплошные, электронные пары лигандов - стрелки пунктирные). Освобождающиеся электронные орбитали участвуют в образовании связей с лигандами по донорно-акцепторному механизму. При образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться либо с использованием внутренних (n-1) d-орбиталей  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (*внутриорбитальные комплексы*), либо внешних nd-орбиталей  $[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$  (*внешнеорбитальные комплексы*). При внешней гибридизации связи образуют более удаленные и менее плотные 4d-орбитали. Степень перекрытия электронных облаков при этом меньше, и связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при внутренней гибридизации. Поэтому в комплексе  $[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$  замещение ионов фтора идет легко, этот комплекс более подвижный (*лабильный*), чем комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , где гибридизация внутренняя.

Приведенные электронные структуры отражают магнитные свойства комплексов: комплексы меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  и никеля  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  не имеют неспаренных электронов, *диамагнитны*.

Метод валентных связей дает возможность трактовать образование комплексов с нейтральными лигандами. Например, в карбонилах роль комплексообразователей играют атомы переходных металлов с нулевой степенью окисления. Лигандами являются нейтральные молекулы оксида углерода. Карбонилы - диамагнитные вещества, поскольку все электроны металла-железа спарены.



Если атом металла содержит нечетное количество электронов, то возникает кластер со связью Me—Me:



Значения координационного числа центрального атома в карбонильном комплексе определяют с помощью правила *Сиджвика*. В соответствии с этим правилом при образовании карбониллов образуется устойчивая внешняя 18-электронная оболочка из *s*-, *p*- и *d*- электронов комплексообразователя и неподеленных электронных пар лигандов. Как указано выше, электронная конфигурация атома железа  $3d^6 4s^2$ , число валентных электронов равно 8. Для образования 18-электронной конфигурации требуется (18-8) 10 электронов. Необходимые для этого 10 электронов, т.е. 5 электронных пар атом железа получает от 5 молекул лигандов CO, при этом каждая молекула является донором одной электронной пары. Поэтому состав карбонила железа  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ . Карбонил кобальта – более сложный случай. Атом кобальта имеет

электронную конфигурацию  $3d^7 4s^2$ . Чтобы создать устойчивую 18-электронную оболочку необходимо  $18 - 9 = 9$  электронов. Поскольку каждая молекула лиганда предоставляет 1 электронную пару, то возможное число лигандов составляет  $9/2 = 4,5$ . Промежуточным продуктом является неустойчивый комплексный радикал, содержащий 17 электронов, с одним неспаренным электроном у атома кобальта. В результате димеризации происходит объединение двух радикалов и образуется комплекс состава  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

МВС хорошо описывает геометрическое строение комплексов и объясняет их магнитные свойства. МВС имеет ряд недостатков: не учитывает изменение электронной конфигурации лигандов; не пригоден для комплексных соединений с многоцентровыми связями; не объясняет и не предсказывает оптические свойства комплексных соединений, так как не учитывает возбужденное состояние; не дает оценку энергий для различных структур комплексов.

### ***Теория кристаллического поля***

Теория кристаллического поля (ТКП) применима к соединениям переходных элементов и является наиболее простой моделью, позволяющей достаточно просто объяснить их свойства. Согласно этой теории связь в комплексе осуществляется за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженным центральным атомом и отрицательно заряженными лигандами. Лиганд рассматривается только как источник заряда (кристаллического поля), тогда как для центрального атома учитывается пространственное расположение d-орбиталей.

Геометрическое строение комплексной частицы определяется в первом приближении максимальным взаимным отталкиванием отрицательно заряженных лигандов: *шесть* лигандов образуют октаэдр, *четыре* – тетраэдр.

Для того, чтобы понять действие кристаллического поля лигандов, необходимо вспомнить геометрию d-орбиталей. Для орбитали четырехлепестковой формы возможно шесть волновых функций, но

физически существует 5d-орбиталей (как решение уравнения Шредингера). Вспомним, d-орбитали, ориентированные своими лепестками по осям координат, обозначают  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ , а d-орбитали, ориентированные лепестками между осями координат, обозначают  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

В свободном атоме (ионе) все 5d-орбиталей одного и того же уровня имеют одинаковую энергию, то есть они вырождены. Если ион d-элемента ввести в центр сферы равномерно распределенного отрицательного заряда (гипотетический случай), то на все пять электронных облаков будет действовать одинаковая сила отталкивания. В результате отталкивания между этой сферой и d-электронами наступит возбуждение d-уровня, однако вырождение не снимается.

Иная картина возникает, если ион попадает в *октаэдрическое*, *тетраэдрическое* или иное окружение, менее симметричное, чем сферическое. Допустим, положительный ион d-элемента находится в октаэдрическом окружении отрицательно заряженных ионов или полярных молекул (рис. 3). Лиганды будут сильнее взаимодействовать с теми орбиталями, электронная плотность которых расположена вдоль осей x,y,z. В результате энергия этих орбиталей  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  увеличится, и пятикратное вырождение d-орбиталей свободного атома металла будет снято.  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  называют  $e_g$ , три оставшиеся орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ , называемые  $t_{2g}$ -орбиталями, будут отталкиваться слабее (их энергия понизится). Таким образом, если в свободном или находящимся в сферическом поле ионе 5d-орбитали имеют одинаковую энергию, то **в октаэдрическом поле лигандов они расщепляются на две группы с разными энергиями - три и две орбитали** (рис. 4).



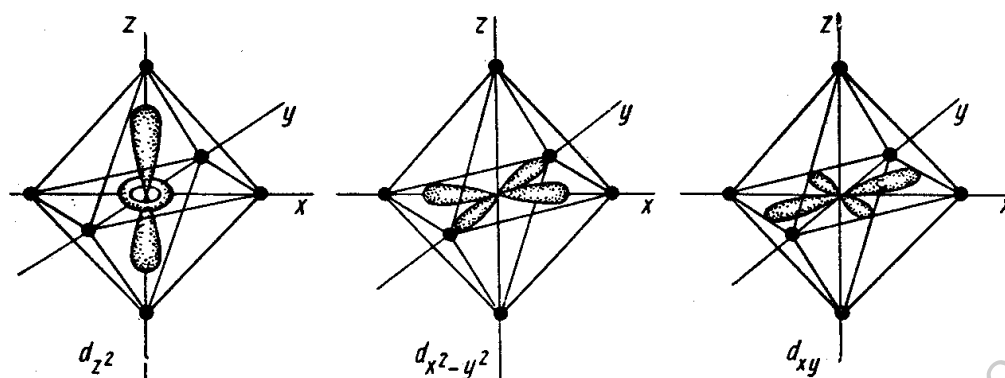


Рис. 3. Ориентация d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

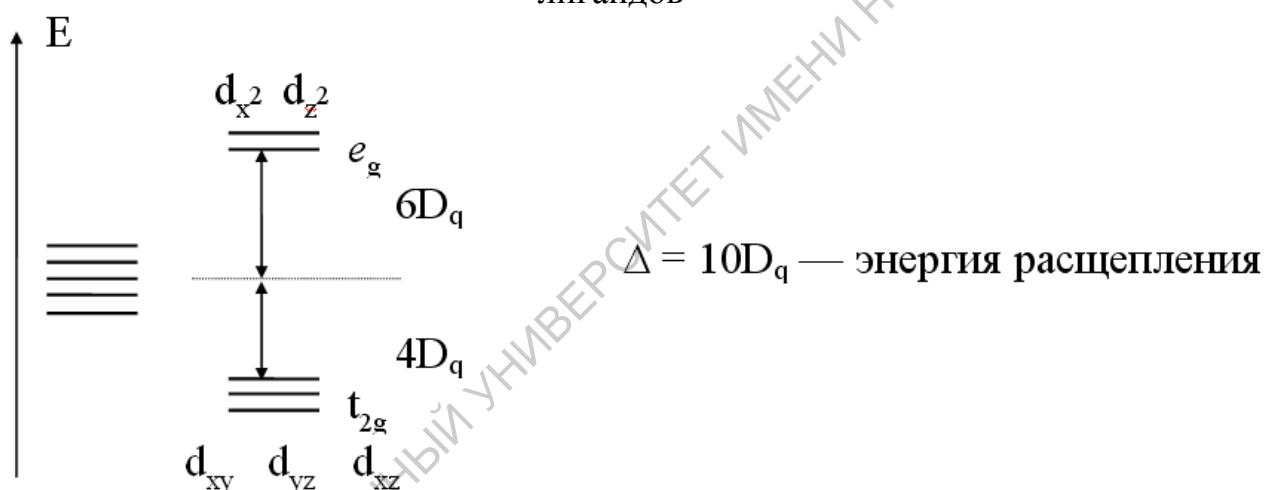
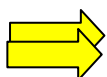


Рис. 4. Расщепление d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Разность энергий  $e_g$  и  $t_{2g}$ -орбиталей (энергия расщепления кристаллическим полем d-подуровня) обозначается  $10D_q$  или  $\Delta_{\text{окт}}$ . Понижение энергии трёхкратновырожденных орбиталей скомпенсировано повышением энергии двукратновырожденных орбиталей. При этом увеличение энергии  $e_g$ -орбиталей равно  $(3/5 \Delta) 6D_q$ , а уменьшение энергии  $t_{2g}$ -орбиталей составляет  $(2/5 \Delta) 4D_q$  (центр "тяжести" — энергия орбиталей в свободном атоме металла остается на прежнем уровне).



**Как происходит распределение электронов в октаэдрическом поле лигандов?**

В комплексе  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  атом титана(III) имеет электронную конфигурацию  $d^1$ ; этот единственный электрон займет одну из трех вырожденных  $t_{2g}$ -орбиталей (низших по энергии).

Примеры комплексов с конфигурацией центрального атома  $d^1$  являются наиболее простыми, наблюдаемый переход отражает действительные энергетические состояния уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$ . Для  $d^1$  энергия стабилизации кристаллическим полем (энергия СКП, ЕСКП) равна  $-4D_q$ . По определению энергия СКП всегда меньше или равна 0. В атомах с этими конфигурациями (1, 2, 3 электрона) электроны по правилу Хунда остаются неспаренными и занимают вырожденные  $t_{2g}$ -орбитали. Электронные конфигурации  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$  атома металла запишутся  $t_{2g}^1$ ,  $t_{2g}^2$ ,  $t_{2g}^3$ . Четвертый электрон в атоме с конфигурацией  $d^4$  имеет две возможности размещения по орбиталям. В слабом октаэдрическом поле значение энергии расщепления ( $10D_q$ ) мало по сравнению с энергией спаривания (P) электронов на одной орбитали ( $P > 10D_q$ ). Четвертый электрон в слабом поле лигандов займет одну из  $e_g$ -орбиталей, но тем самым несколько уменьшит энергию СКП:

$$[3 \cdot (-4D_q) + 1 \cdot (+6D_q)] = -6D_q$$

Электронная конфигурация для  $d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$ .

Добавление пятого электрона при слабом поле лигандов приводит к наполовину заполненному d-подуровню -  $t_{2g}^3 e_g^2$ , энергия СКП = 0:

$$[3 \cdot (-4D_q) + 2 \cdot (+6D_q)] = 0D_q$$

Таким образом, дестабилизирующая энергия двух электронов на  $e_g$ -уровне равна стабилизирующей энергии трех электронов на  $t_{2g}$ -уровне.

Аналогично могут быть составлены электронные конфигурации центральных атомов с числом электронов  $d^6-d^{10}$ ; в слабом октаэдрическом поле лигандов идет заполнение сначала  $t_{2g}$ , а затем  $e_g$ -уровней (табл.2):

$$d^6 = t_{2g}^4 e_g^2 \quad \text{СКП} = -4 D_q \quad d^7 = t_{2g}^5 e_g^2 \quad \text{СКП} = -8 D_q$$

$$d^8 = t_{2g}^6 e_g^2 \quad \text{СКП} = -12 D_q \quad d^9 = t_{2g}^6 e_g^3 \quad \text{СКП} = -6 D_q$$

$$d^{10} = t_{2g}^6 e_g^4 \quad \text{СКП} = 0 D_q$$

Таблица 2.

Конфигурация d-подуровня центрального атома и энергия СКП  
в слабом октаэдрическом поле лигандов ( $P > 10D_q$ )

$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП	$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$-4 D_q$	$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4 D_q$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$-8 D_q$	$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8 D_q$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$-12 D_q$	$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12 D_q$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6 D_q$	$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6 D_q$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0 D_q$	$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0 D_q$




**В слабом поле лигандов расщепленные подуровни заполняются по правилу Хунда.**

Если энергия расщепления d-орбиталей велика по сравнению с энергией спаривания электронов ( $10D_q > P$ ), и для электронов предпочтительным становится спаривание на  $t_{2g}$ -уровне, а не переход на дестабилизирующий уровень  $e_g$ , то говорят, что центральный атом находится в сильном поле лигандов. В сильном поле лигандов первые три неспаренных электрона располагаются на  $t_{2g}$ -орбиталях, но четвертый электрон спаривается и остается на  $t_{2g}$ -уровне, а не переходит на энергетически невыгодный  $e_g$ -уровень. Следовательно, энергия СКП для конфигураций с числом электронов, большим трех, будет выше в сильном поле лигандов. Начиная с седьмого электрона, происходит заполнение  $e_g$ -уровня и энергия СКП уменьшается (табл.3).


Таблица 3.

Конфигурация d-подуровня центрального атома и энергия СКП  
в сильном октаэдрическом поле лигандов

$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП	$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$-4D_q$	$d^6$	$t_{2g}^6$	0	$-24D_q + 2P$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$-8D_q$	$d^7$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18D_q + P$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$-12D_q$	$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12D_q$
$d^4$	$t_{2g}^4$	2	$-16D_q + P$	$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6D_q$
$d^5$	$t_{2g}^5$	1	$-20D_q + 2P$	$d_{0}^1$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0D_q$

 В сильном поле лиганда заполнение расщепленных подуровней происходит в соответствии с общим принципом минимума энергии.

По характеру распределения электронов по орбиталям комплексные соединения делятся на *высокоспиновые* (большое число неспаренных электронов) и *низкоспиновые* - число неспаренных электронов мало или равно нулю. В подгруппах d-элементов при переходе от четвертого к пятому и в особенности к шестому периодам значение энергии расщепления ( $\Delta$ ,  $10D_q$ ) однотипных комплексов возрастает. Поэтому комплексы 4d и 5d-элементов почти все низкоспиновые.

 Таблицы 2 и 3 с информацией конфигурацией d-подуровня центрального атома и энергия СКП в слабом и сильном октаэдрическом поле лигандов необходимы при выполнении самостоятельной работы.

В *тетраэдрическом* комплексе орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  испытывают меньшее отталкивание от лигандов и поэтому обладают более низкой энергией, чем орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ . Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , более близкие к лигандам, испытывают большее энергетическое отталкивание, обладают большей энергией (рис.5).

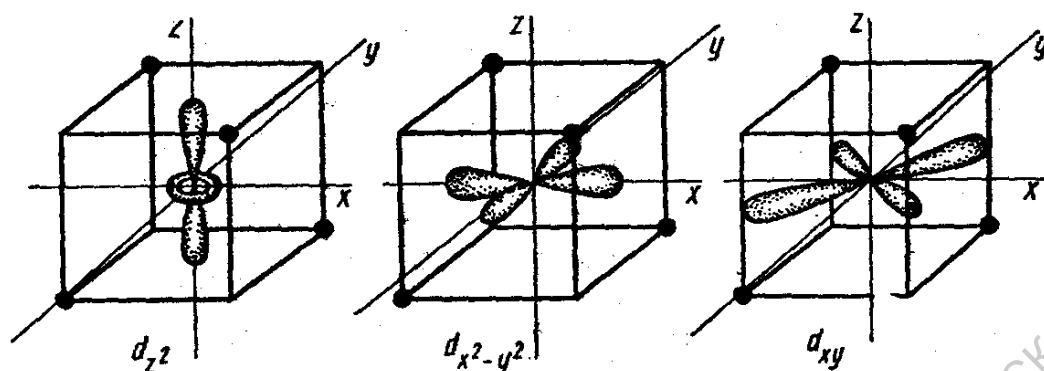


Рис. 5. Расположение d-орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов

Энергетическая разность ( $\Delta$ , энергия расщепления) для тетраэдрического поля меньше, чем для октаэдрического окружения (рис. 6). Если лиганды и их расстояние от комплексообразователя одинаковы, то  $\Delta$  для тетраэдрического окружения составляет  $4/9\Delta_{\text{окт}}$ . Тетраэдрические комплексы формируются только лигандами со слабым полем (сильное поле лигандов благоприятствует плоскоквадратной геометрии), это упрощает интерпретацию электронных конфигураций и энергий СКП.

В слабом поле энергия спаривания ( $P$ ) больше энергии расщепления  $10D_q$  ( $P > 10D_q$ ), и первые пять электронов заполняют по одному пять орбиталей, начиная с  $e$ -уровня (поскольку тетраэдрическое поле не имеет симметрии в обозначениях уровней нижний индекс  $g$  опущен), шестой и последующий электроны с обратным спином дополняют каждую орбиталь (табл.4). Энергия СКП, например, для четырех электронов конфигурация  $d^4 = e^2 t_2^2$ , СКП =  $[2 \cdot (-6D_q) + 2 \cdot (+4D_q)] = -4D_q$ .

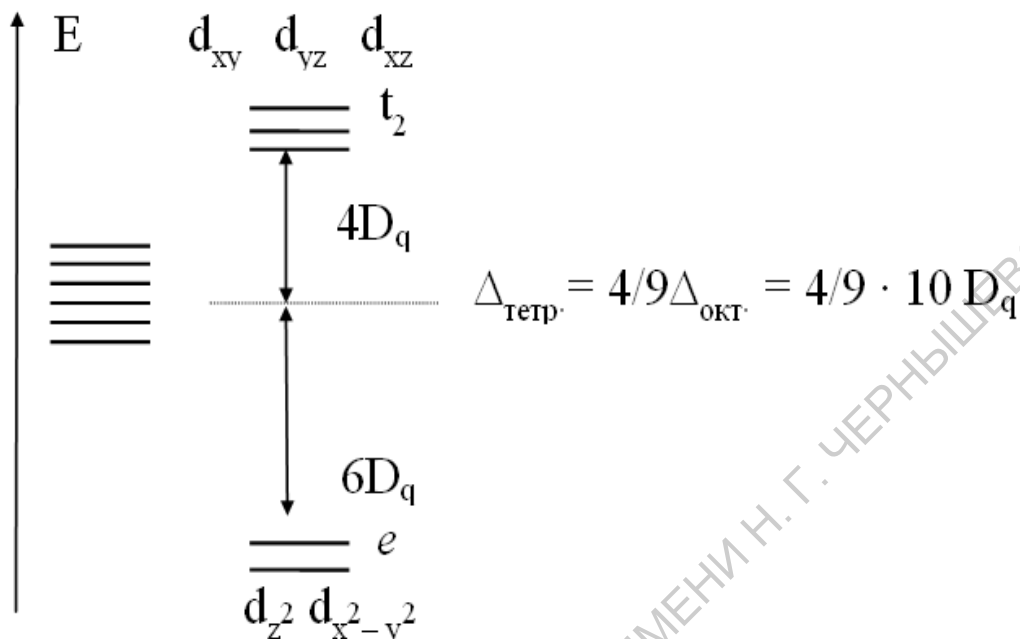


Рис.6. Расщепление d-орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов

Таблица 4.

Конфигурация, число неспаренных электронов, энергия СКП для d-подуровня в слабом тетраэдрическом поле лигандов

$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП	$d^n$	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП
$d^1$	$e^1$	1	$-6D_q$	$d^6$	$e^3 t_2^3$	4	$-6D_q$
$d^2$	$e^2$	2	$-12D_q$	$d^7$	$e^4 t_2^3$	3	$-12D_q$
$d^3$	$e^2 t_2^1$	3	$-8D_q$	$d^8$	$e^4 t_2^4$	2	$-8D_q$
$d^4$	$e^2 t_2^2$	4	$-4D_q$	$d^9$	$e^4 t_2^5$	1	$-4D_q$
$d^5$	$e^2 t_2^3$	5	$0D_q$	$d^{10}$	$e^4 t_2^6$	0	$0D_q$

Данные, приведенные в таблице 4 необходимы при выполнении самостоятельной работы при решении вопросов строения и свойств комплексных соединений.



Значения энергии расщепления ( $10D_q$ ) для тетраэдрических комплексов меньше по сравнению с этой энергией для октаэдрических комплексов и стабилизация тетраэдрическим полем менее существенна. Разность между энергиями электронов в низкоспиновом и высокоспиновом состоянии называется *энергией спаривания*. Она состоит из двух вкладов:

- обычная энергия отталкивания, которая должна быть предоставлена, если два электрона попадают на одну орбиталь. Этот вклад практически не меняется при переходе от одного элемента к другому. Хотя атомы с большими по размеру, более диффузными d-орбиталями у тяжелых переходных элементов должны легче принимать два отрицательных заряда, чем атомы с меньшими по размерам 3d-орбиталями.

- обменная энергия, которую надо затратить, чтобы электроны с параллельными спинами могли сменить их на антипараллельные. Наибольшая обменная энергия отвечает спариванию электронов  $d^5$ -подуровня, обуславливает его кажущуюся устойчивость.

### **Энергия расщепления и факторы,**

#### **влияющие на величину энергии расщепления**

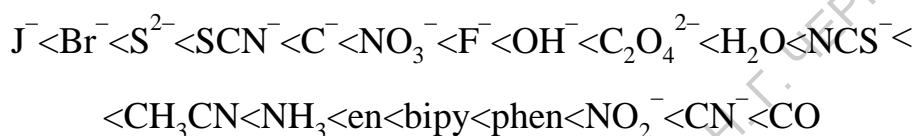
*Энергия расщепления  $\Delta$ ,  $10D_q$*  - степень расщепления орбиталей центрального атома определяется рядом факторов:

*Степень окисления центрального атома.* Заряд иона металла непосредственно влияет на величину  $10D_q$ . С увеличением заряда ион металла сильнее притягивает лиганды, которые, в свою очередь, в большей степени расщепляет его d-подуровень. Теоретически изменение заряда на единицу (от +2 до +3) должно привести к увеличению  $D_q$  на 50%. Для некоторых ионов (хрома, марганца) это соблюдается, а в других случаях  $D_q$  увеличивается меньше чем на 50%.

*Число и расположение лигандов.* Расщепление d-подуровня в октаэдрическом поле более чем в два раза больше, чем в тетраэдрическом поле при одних и тех же центральных атомах и лигандах. В октаэдрическом поле лиганды оказывают максимальное воздействие на  $e_g$ -уровень и

минимальное на  $t_{2g}$ -уровень. В тетраэдрическом поле лиганды оказывают большее воздействие на  $t_2$ -орбиталь, чем на  $e$ -орбитали. Выведено соотношение:  $\Delta_{\text{тетр.}} = 10D_{q \text{ тетр.}} = 4/9 10D_{q \text{ окт.}}$

*Природа лигандов.* При одном и том же центральном ионе и одинаковой конфигурации комплекса значение энергии расщепления ( $10D_q$ ) тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. По способности вызвать расщепление d-уровня лиганды можно расположить в следующий ряд:



Этот ряд называется спектрохимическим, был найден в результате исследования спектров поглощения комплексов. Теория кристаллического поля не может объяснить такое расположение лигандов, связанное с их электронной структурой, которую данная теория не принимает во внимание.

*Природа центрального атома.* Различия в степени расщепления d-уровня центрального атома в пределах одного периода периодической системы элементов невелики. В подгруппах d-элементов при переходе от четвертого к пятому и в особенности к шестому периоду значения энергии расщепления ( $10D_q$ ) однотипных комплексов заметно возрастают. Это объясняется тем, что 4d и 5d-орбитали простираются в пространстве дальше от ядра, чем 3d-орбитали. Это отвечает более сильному отталкиванию электронов и лигандов и, соответственно, большему расщеплению 4d и 5d-уровней по сравнению с 3d-уровнем.

На формирование тетраэдрической или октаэдрической конфигурации комплекса влияет несколько факторов. С позиций электростатической теории октаэдрическое поле предпочтительнее, однако энергия отталкивания лиганд-лиганд в этом случае больше. Поэтому для больших по размеру лигандов благоприятнее образование тетраэдрических связей. Тетраэдрические комплексы всегда высокоспиновые. Энергия стабилизации



КП в тетраэдрическом поле намного ниже, чем в октаэдрическом; для данного атома металла более предпочтительным оказывается октаэдрическое окружение. Большие положительные заряды центральных атомов увеличивают значение энергии расщепления и таким образом благоприятствуют октаэдрическому окружению лигандов. Кроме того, при больших зарядах на атоме металла увеличивается вероятность низкоспинового состояния.

### Знаете ли Вы?

*...Например, для центрального атома  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) будет предпочтительным высокоспиновое состояние, наполовину заполненный  $d^5$ -уровень по одному электрону из-за большой энергии спаривания. Высокоспиновому состоянию  $Mn^{2+}$  способствует и малый заряд иона. Следовательно, низкоспиновые комплексы образуются с  $CN^-$  ионами (лигандами сильного поля). С малыми по размеру лигандами ( $H_2O$ )  $Mn^{2+}$  формирует октаэдрические комплексы  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ , а с объемными лигандами ( $Cl^-$ ) - тетраэдрический комплекс  $[MnCl_4]^{2-}$ .*

Энергия стабилизации КП составляет небольшую часть (5-10%) полной электронной энергии комплекса. Однако при рассмотрении однотипных соединений следует учитывать эффект кристаллического поля, которое может оказать влияние на некоторые свойства комплексов. Основываясь на строении комплекса, можно сделать некоторые выводы о его свойствах.

*Прочность связи.* Эта величина коррелирует с энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) - выигрышем энергии за счет заполнения низких по энергии d-уровней относительно нерасщепленных d-орбиталей. В случае комплекса  $CoF_6^{3-}$  энергия стабилизации равна разности между выигрышем за счет 4 электронов, расположенных на  $t_{2g}$ -орбиталях ( $2/5\Delta_4$ ), и

проиграем за счет 2 электронов на  $e_g$ -орбиталях ( $3/5\Delta_2$ ): ЭСКП  $=2/5\Delta_4 - 3/5\Delta_2 = 2/5\Delta$  (или  $4D_q$ ). Для низкоспинового комплекса  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  энергия стабилизации будет значительно выше, так как в нем все электроны находятся на выгодных орбиталях ( $t_{2g}$ ), однако надо учесть, что при образовании этого комплекса энергия затрачивается еще и на спаривание электронов ( $2P$ , так как в нем на две электронные пары больше, чем в нерасщепленном состоянии): ЭСКП  $= (24D_q + 2P)$ .

### Магнитные свойства комплексов

Для комплексов d-элементов магнитный момент близок к вычисленному по формуле для «чисто спиновой составляющей»:

$$m_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)},$$

где  $n$  – число неспаренных электронов,  $m_{\text{эфф}}$  выражается в магнетонах Бора (мБ). Ниже представлены значения экспериментальных и рассчитанных значений магнитного момента для различных комплексов.

Таблица 5

Экспериментальные и рассчитанные значения магнитного момента для некоторых комплексов

Комплексный ион	Электронная конфигурация	$n$	Рассч. $m_{\text{эфф}}$	Экспер. $m_{\text{эфф}}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	5,92	5,96
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	4,90	4,75
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3,88	3,94
$[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	2,83	2,80
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	1,73	1,70
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	$t_{2g}^5 e_g^0$	1	1,73	2,13
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	0	0

Как видно из приведенных данных, формула для расчета чисто спинового значения магнитного момента является достаточно хорошим приближением для октаэдрических комплексов ионов d-элементов первого переходного ряда. Для комплексов с другой геометрией или с ионами d-элементов второго и третьего переходных рядов эти отклонения значительно больше. Комплексы 4d- и 5d-элементов обычно являются низкоспиновыми,

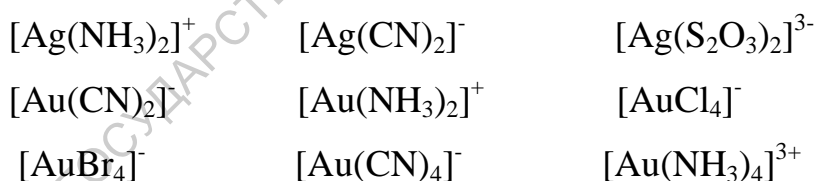
но со значениями магнитного момента ниже, чем получаются с использованием формулы для расчета чисто спинового значения магнитного момента.

Магнитные измерения можно использовать для определения числа неспаренных электронов в комплексе и, следовательно, для идентификации электронной конфигурации его основного состояния.

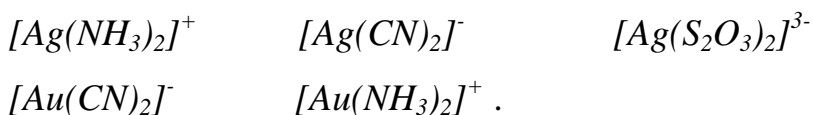
**Пример:** магнитный момент комплекса  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  равен 6,06 мБ. Какова его электронная конфигурация?

**Решение:** поскольку каждый изотиоцианатный лиганд несет один отрицательный заряд, степень окисления иона марганца +2. Этот ион имеет электронную конфигурацию  $d^5$  и существует два возможных варианта октаэдрического комплекса: низкоспиновый  $t_{2g}^5$  с одним неспаренным электроном и высокоспиновый с пятью неспаренными электронами  $t_{2g}^3 e_g^2$ . Наблюдаемый магнитный момент составляет 6,06 мБ. Спиновая составляющая магнитного момента для пяти неспаренных электронов, рассчитанная по ранее указанной формуле равна 5,92 мБ. Следовательно, комплекс является высокоспиновым.

**Пример:** определите тип гибридизации центрального атома и предскажите геометрическую форму комплексов:



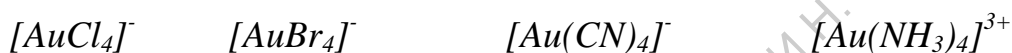
**Решение:** выберем среди указанных комплексов соединения, образованные  $\text{Э}^+$ , это:



Химическая связь в данных комплексах образована по донорно-акцепторному механизму, донорами электронов являются лиганды: молекулы аммиака и цианид-ионы (монодентатные лиганды) и тиосульфат ионы (бидентатный лиганд). Акцептор электронов – катион  $\text{Э}^+$ .

Электронная конфигурация  $(n-1)d^{10}ns^0np^0$ . В образовании двух связей с монодентатными лигандами принимают участие внешние  $ns$ - и  $np$ -орбитали, тип гибридизации центрального атома  $sp$ , геометрическая форма комплексов линейная, нет неспаренных электронов, ион диамагнитен. При образовании четырех донорно-акцепторных связей с бидентатным лигандом по МВС принимают участие одна  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали центрального атома, тип гибридизации  $sp^3$ , геометрическая форма комплекса тетраэдрическая, нет неспаренных электронов.

Вторая группа комплексов:

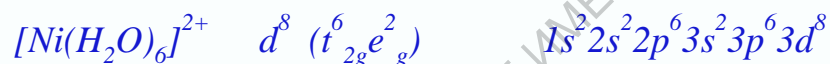
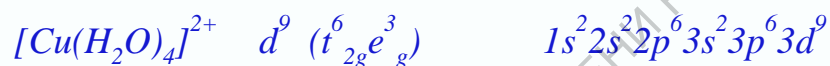
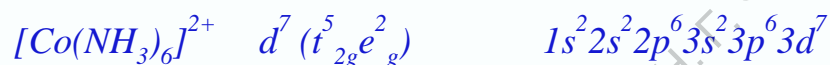
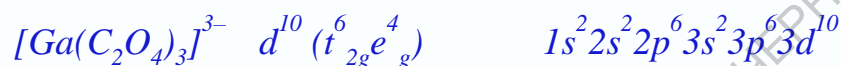


образована ионом золота (III), электронная конфигурация которого  $5d^86s^0$ . Лиганды, принимающие участие в образовании комплексов, можно в соответствии со спектрохимическим рядом лигандов разделить на слабые: хлорид- и бромид-ионы и сильные: аммиак и цианид-ионы. На  $5d$ -орбиталях в соответствии с правилом Хунда имеется два неспаренных электрона и они сохраняются при образовании донорно-акцепторных связей с лигандами слабого поля. Для образования связей катион золота предоставляет одну  $6s$ - и три  $6p$ -орбитали. Тип гибридизации центрального атома  $sp^3$ . Пространственная структура комплексного иона – тетраэдрическая. Имеется два неспаренных электрона, комплекс парамагнитен.

Под воздействием лигандов сильного поля происходит спаривание электронов иона золота (III) с освобождением одной  $5d$ -орбитали. В образовании четырех донорно-акцепторных связей принимают участие одна  $5d$ - ,одна  $6s$ - и две  $6p$ -орбитали центрального атома. Тип гибридизации  $dsp^2$ . Это приводит к плоско-квадратной структуре комплексного иона. Нет неспаренных электронов, комплексы диамагнитны.

## Знаете ли Вы?

...Октаэдрические комплексы переходных металлов можно классифицировать на лабильные и инертные по типу  $d$ -электронной конфигурации центрального атома металла. К лабильным комплексам относят комплексы, центральный атом металла которых содержит  $d$ -электроны одновременно на  $t_{2g}$  и  $e_g$ -уровнях:



[Cr(и комплексы, содержащие менее 3 электронов на  $d$ -уровне:



К инертным относятся комплексы  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  (низкоспиновые):



Рассмотрим изменения термодинамической и кинетической устойчивости для некоторых комплексов. Для высокоспиновых комплексов семейства железа с одним и тем же лигандом при переходе от железа (+2) к никелю (+2) происходит согласно ТКП увеличение значения ЭСКП, а следовательно и увеличение *термодинамической* устойчивости комплексов. Это объясняется увеличением числа электронов на  $d$ -уровне и значения ЭСКП. Известно, что ЭСКП составляет 5-10% от общей энергии связи в системе, тем не менее *термодинамическую устойчивость* различных комплексов часто сравнивают, используя концепцию ТКП, т.е. сопоставляя именно значения ЭСКП.

Не только термодинамическая, но и кинетическая устойчивость (инертность) однотипных комплексов с позиций ТКП и ММО должна расти от железа к никелю, хотя все *внешнеорбитальные* комплексы, имеющие на 3d-уровне от 4-х (для железа) до 2-х (для никеля) неспаренных электронов, должны оставаться лабильными (высокая энергия 4-орбиталей центрального атома, используемых для образования шести  $sp^2d^3$  гибридных орбиталей комплекса).

Действительно, термическая устойчивость и устойчивость к гидролизу, например, аммиачных комплексов растет от железа к никелю. Полученный в безводных условиях комплекс железа малоустойчив и разлагается водой мгновенно:



Комплекс кобальта можно получить в водном растворе, содержащем избыток аммиака и соли аммония –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . А для синтеза однотипного комплекса никеля даже введения избытка соли аммония не требуется.

**Существует ряд закономерностей, которые помогают предсказать лабильность комплексов:**

- все комплексы ионов s-металлов (за исключением самых маленьких –  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) очень лабильны;
- в первом ряду переходных металлов комплексы ионов Me (+2) умеренно лабильны, среди них искаженные комплексы меди наиболее лабильны. Комплексы Me (+3) заметно менее лабильны;
- комплексы  $d^{10}$  - ионов металлов в низких степенях окисления ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ ) очень лабильны;
- октаэдрические комплексы  $d^3$  и  $d^6$  первого ряда переходных металлов с лигандами сильного поля в большинстве случаев инертны. Все остальные, как правило, лабильны;
- в первом ряду переходных металлов наименее лабильны комплексы ионов металлов (+2) и (+3) с максимальными значениями ЭСКП;

- инертность характерна для комплексов второго и третьего рядов переходных металлов, что отражает высокую ЭСКП и прочность связи металл-лиганд;
- все комплексы ионов металлов (+3) f-элементов являются лабильными.

**Знаете ли Вы?**

*...Строение и свойства комплексов, которые обеспечивают работоспособность биоактивных соединений, составляют предмет нового направления химии - бионеорганической химии. Установлено, что небольшое содержание лабильных соединений металлов очень важно для жизнедеятельности растительных и животных организмов, в частности для передачи наследственной информации и деятельности нервной системы.*

Теория кристаллического поля дает возможность объяснить многие свойства соединений, но поскольку в ней учитывается лишь воздействие лигандов на комплексообразователь, а сами лиганды рассматриваются как неизменные частицы, ее применение существенно ограничено. ТКП не в состоянии объяснить закономерности изменения силы лигандов в спектрохимическом ряду. С позиций ТКП нельзя объяснить происхождение спектров переноса заряда и других явлений, связанных с ковалентным взаимодействием центрального иона и лигандов. На наличие такого взаимодействия указывают данные ЯМР, ИКС, рентгеноструктурный анализ и кинетические исследования.

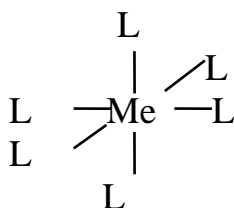
### ***Метод молекулярных орбиталей***

Метод молекулярных орбиталей (ММО) является наиболее обобщенной и перспективной теорией, объясняющей строение и свойства комплексов. Она учитывает структуру комплексообразователя и лигандов

как единого целого. Комплекс рассматривается как единая система, в которой отдельные атомы и молекулы теряют свои индивидуальные черты. Валентные электроны системы располагаются на многоцентровых МО, охватывающих ядра комплексообразователя и всех лигандов, входящих в состав комплекса.

Рассмотрим октаэдрические комплексы d-элементов *без π-связывания*.

Система координат для октаэдрического комплекса состава  $MeL_6$  имеет вид:



Валентными у d-элементов являются энергетически близкие ns, np внешнего и (n-1)d-орбитали предвнешнего уровня. s-орбиталь комплексообразователя, благодаря сферической симметрии, одинаково перекрывается с орбиталями каждого из шести лигандов, расположенных по осям октаэдра. Это приводит к образованию семицентровых 1 связывающей МО и 1 разрыхляющей МО -  $\sigma_{св.}^s$  и  $\sigma_{разр.}^s$ .

При образовании связывающей МО (СМО) происходит максимальное перекрывание электронных облаков и выигрыш энергии. Разрыхляющая МО отвечает отрицательному перекрыванию электронных облаков и повышению энергии системы. Если атомные орбитали (АО) комплексообразователя не перекрываются с орбиталями лиганда, энергия их не изменяется, и АО превращается в МО с той же энергией (НМО).

Каждая из трех орбиталей p-типа ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) может перекрываться с орбиталями лигандов, расположенных по оси вытянутости гантели. Это отвечает образованию трехцентровых трех связывающих и трех разрыхляющих орбиталей -  $\sigma_x^{св.}$ ,  $\sigma_y^{св.}$ ,  $\sigma_z^{св.}$  и  $\sigma_x^{разр.}$ ,  $\sigma_y^{разр.}$ ,  $\sigma_z^{разр.}$ .

Что же касается орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{zy}$ , то поскольку их лепестки вытянуты по биссектрисам углов, с орбиталями лигандов они не комбинируются (рис. 7). В октаэдрических комплексах без π-связывания они



играют роль одноцентровых несвязывающих орбиталей,  $\pi_d$  ( $\pi_{xy}$ ,  $\pi_{yz}$ ,  $\pi_{zx}$ ). Орбитали  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  - типа перекрываются с орбиталями лигандов, расположенных по оси вытянутости их лепестков. При этом образуются две связывающие и две разрыхляющие МО:  $\sigma_{x^2-y^2}^{св.}$ ,  $\sigma_{z^2}^{св.}$  и  $\sigma_{x^2-y^2}^{разр.}$ ,  $\sigma_{z^2}^{разр.}$ .

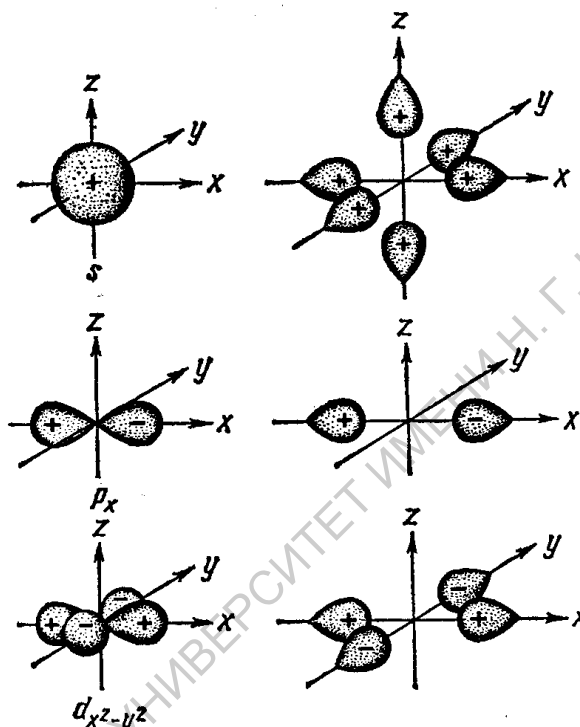


Рис. 7. Орбитали центрального атома и отвечающие им по симметрии сочетания орбиталей лигандов

Следовательно, в случае октаэдрической структуры образуется шесть связывающих МО и шесть разрыхляющих МО и одна несвязывающая МО. На каждой из образовавшейся МО может в соответствии с принципом Паули располагаться не более двух электронов, спины которых противоположно направлены. По изменению энергии МО располагаются  $\sigma_{св.} < \sigma_{несв.} < \sigma_{разр.}$ .

Рассмотрим рис.8 - распределение электронов по МО высокоспинового комплекса  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и низкоспинового комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Как видно, из 18 электронов (шесть электронов  $\text{Co}^{3+}$  и 12 электронов лигандов), 12 электронов находятся на шести связывающих МО  $\sigma$ -орбиталях. Остальные шесть электронов в ионе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  распределяются на несвязывающей  $\pi_d$  и

разрыхляющих  $d^{\text{разр.}}$  - орбиталей:  $(\sigma_s^{\text{св.}})^2 (\sigma_p^{\text{св.}})^6 (\sigma_d^{\text{св.}})^4 (\pi_d)^4 (\sigma_d^{\text{разр.}})^2$ , а в ионе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - только на несвязывающих  $\pi_d$  -орбиталей:  $(\sigma_s^{\text{св.}})^2 (\sigma_p^{\text{св.}})^6 (\sigma_d^{\text{св.}})^4 (\pi_d)^6$ . Различие в характере распределения электронов зависит от значения  $\Delta$  и определяется рассмотренными выше условиями.

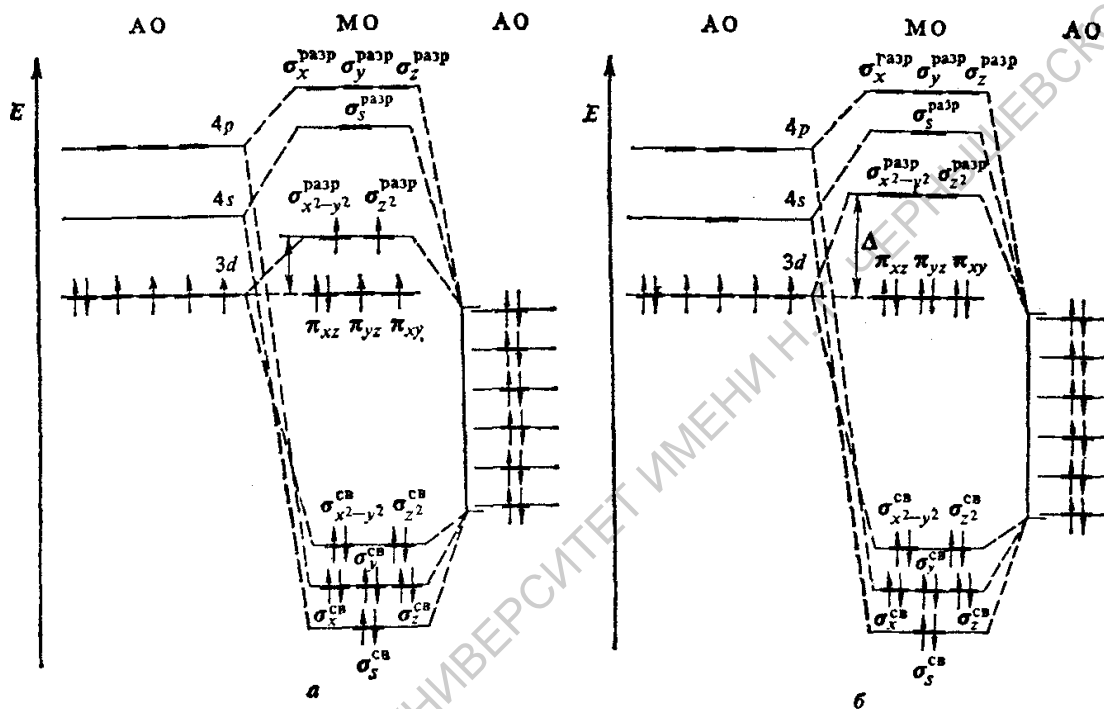


Рис.8. Схема распределения электронов по молекулярным орбиталей:  
 а - октаэдрического высокоспинового комплекса  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ;  
 б - октаэдрического низкоспинового комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

### Сопоставление теорий МО, ВС И КП

Теория молекулярных орбиталей дает самый общий подход к описанию свойств комплексных соединений, объединяя теории МВС и ТКП: шесть  $\sigma^{\text{св.}}$  связывающим орбиталей октаэдрического комплекса в рамках теории валентных связей отвечают шесть  $\sigma$ -связей, возникающих за счет донорно-акцепторного взаимодействия  $d^2sp^3$  гибридных орбиталей комплексообразователя и электронных пар шести лигандов. Что же касается молекулярных  $\pi_d$ ,  $\sigma_d^{\text{разр.}}$  орбиталей, то в теории кристаллического поля они

соответствуют d-орбиталям, возникающим при расщеплении d-уровня в октаэдрическом окружении лигандов (рис. 9).

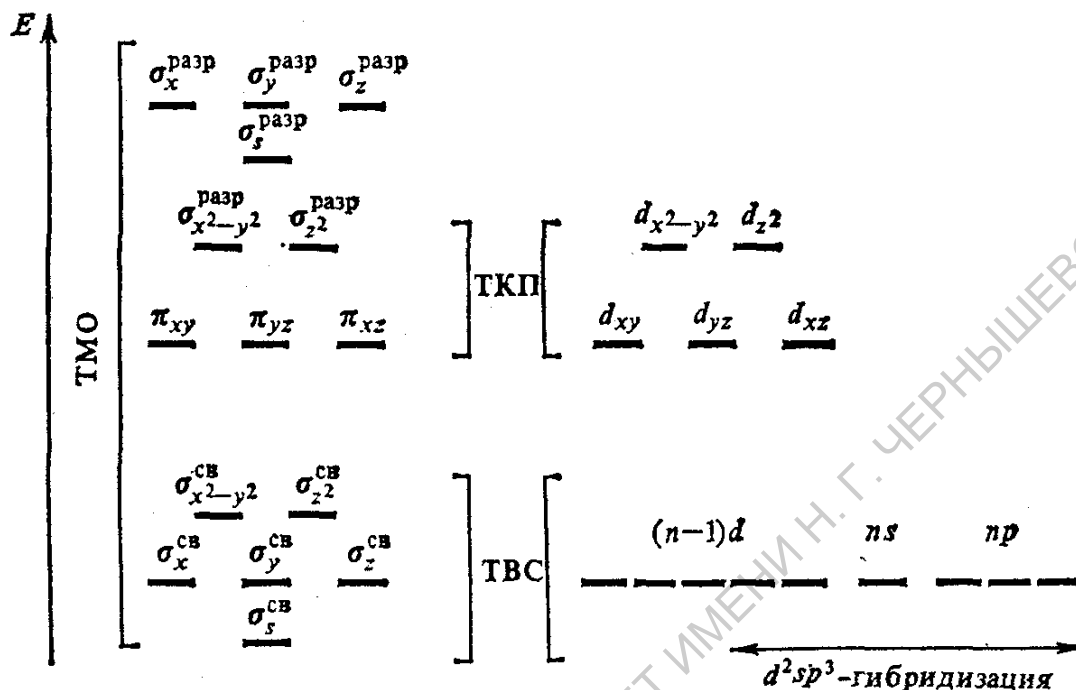


Рис. 9. Сопоставление теорий молекулярных орбиталей (ТМО), валентных связей (ТВС) и кристаллического поля (ТКП) применительно к октаэдрическому комплексу  $d$ -элемента

Следовательно, способность к комплексообразованию - это общее свойство химических элементов периодической системы, эта способность уменьшается в следующем порядке:  $f > d > p \gg s$ .

Рассмотренные примеры помогут Вам при выполнении самостоятельной работы.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Используя ТКП и МВС, объясните образование следующих комплексов:

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| а) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | д) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  |
| б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$        | е) $[\text{AuCl}_4]^-$             |
| в) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$          | ж) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
| г) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$        | з) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ |

Укажите для этих комплексов:

- тип гибридизации валентных орбиталей центральных атомов;
- вид координационных многогранников;
- чисто спиновые значения эффективных магнитных моментов (найдите расчетным путем)

2. Изменяются ли магнитные свойства комплексов.

- |   |   |
|---|---|
| а) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ |
| б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | д) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ |
| в) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | е) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ |

при замене лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  на цианид-ионы при сохранении координационного многогранника.

3. Определите тип гибридизации орбиталей и координационный многогранник атома никеля в карбониле  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

4. Объясните диамагнетизм молекулы карбонила марганца.

5. Используя ТКП и МВС, объясните диамагнетизм комплексов

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и парамагнетизм ионов

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

6. Напишите химическую формулу и электронную конфигурацию центрального атома (ТКП) для гексанитритокобальтата (II) калия, если эффективный магнитный момент равен 1,85 мБ.

7. Определите электронную конфигурацию, число неспаренных электронов, величины ЭСКП для каждого из следующих комплексов, используя спектрохимический ряд, чтобы решить, какого типа лиганд – сильного или слабого:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ;

тетраэдрический  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ; тетраэдрический  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ .

**8.** Какая характеристика d-орбиталей центрального атома металла в комплексе ответственна за их расщепление на две группы в октаэдрическом поле лигандов?

**9.** Запишите электронные конфигурации атома и трехзарядного катиона каждого из указанных ниже металлов, приведите диаграмму расщепления энергетических уровней кристаллическим полем лигандов в октаэдрическом комплексе и укажите, как размещаются электроны по d-орбиталям, исходя из предположения, что комплексы образуются с участием лигандов сильного поля: а) Cr; б) Co; в) Ni.

**10.** Комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  содержит четыре неспаренных электрона, а комплексный ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  не имеет ни одного неспаренного электрона. Объясните, пользуясь теорией КП, чем обусловлено это различие.

**11.** Используя теорию кристаллического поля, объясните неустойчивость аквакомплекса железа (II) и устойчивость цианидного комплекса того же металла.

**12.** Укажите, какие из перечисленных комплексов будут инертными, а какие лабильными, обосновав это:

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (низкоспиновый).

**13.** Ионный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  бесцветен. Сколько неспаренных электронов содержится в нем?

**14.** Магнитные моменты ионов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны 2, 7 и 0. В каком из приведенных комплексов имеет место  $sp^3$ -гибридизация, а в каком –  $dsp^2$ -гибридизация?

**15.** Как происходит расщепление d-орбиталей под действием электростатического поля лигандов в комплексном соединении  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ? Изобразите энергетическую диаграмму.

16. Координационное соединение: гексафтороферрат (III) калия является парамагнитным. Изобразите энергетическую диаграмму комплекса. Какова конфигурация d-электронов железа?
17. Комплекс  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$  имеет три неспаренных электрона. Ответьте на вопрос: какой это комплекс – низкоспиновый или высокспиновый?
18. Какие пространственные конфигурации могут соответствовать диамагнитным ионам с конфигурацией:  $d^{10}$ ,  $d^8$ ,  $d^6$ ?
19. Энергия расщепления d-подуровня в ряду однотипных комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  –  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  –  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  составляет 273, 407, 772 кДж/моль, соответственно. Как объяснить последовательность увеличения энергии?
20. Магнитный момент комплексного иона  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  равен 1,73, а  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  – 5,92. Сколько неспаренных электронов имеет каждый ион и как это объяснить с позиций теории ТПК.
21. Координационное соединение гексафторокобальтата (III) калия является парамагнитным. Какова формула этого соединения? Какова в нем конфигурация d-электронов кобальта?
22. С помощью метода ВС (валентных связей) предскажите магнитные свойства комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Какой тип гибридизации атомных орбиталей возникает при образовании этих ионов? Каково пространственное строение ионов?
23. Какова d-орбитальная конфигурация иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ? Сколько неспаренных электронов в этом комплексном ионе? Если шесть ионов  $\text{Br}^-$  в этом комплексе заместят шесть групп  $\text{NH}_3$ , в результате чего получится комплекс  $[\text{NiBr}_6]^{3-}$ , возрастет или уменьшится параметр расщепления  $\Delta$ ?
24. Как происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей под действием электрического поля лигандов в случае комплексных соединений  $\text{K}_2[\text{NiCl}_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ ? Что такое энергия расщепления, от чего она зависит?
25. Одинакова ли пространственная структура диамагнитного иона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  и парамагнитного иона  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ?

26. Определите степень окисления атомов кобальта и значения  $x$  и  $y$  для соединений:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_x$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_y$ , если известно, что первое вещество диамагнитно, а второе – парамагнитно.

27. С помощью методов ВС и ТКП объясните конфигурацию ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ . Какой из них обладает парамагнитными свойствами, а какой диамагнитными?

## 1.2. ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Суть явления **изомерии** легко понять, если вспомнить из школьного курса методический прием, основанный на сравнении пары слов: *мир-рим, колба - бокал, ром-мор, сокол-колос, мода-дома, вор-ров*. Слова, объединенные в пары, отличаются друг от друга порядком расположения букв. Это является основой простейшего понятия изомерии, изучаемой в органической химии.

*Изомерами* называются соединения одного и того же состава, но отличающиеся строением и свойствами. В химии комплексных соединений изомерия широко распространена, и это является одной из причин многообразия координационных соединений. Различают несколько типов изомерии:

<b>ИЗОМЕРИЯ</b>	
<b>СТРУКТУРНАЯ</b>	<b>СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ</b>
Изомерия положения ( <i>изомерия связи</i> )	Геометрическая изомерия ( <i>цис-транс-изомерия</i> )
Координационная изомерия (в том числе <i>ионизационная</i> и <i>сольватная</i> (гидратная) изомерия)	Оптическая изомерия

Структурные изомеры различаются пространственным расположением атомов. *Изомерия положения (изомерия связи)* приобретает в неорганической химии все большее значение. Этот тип изомерии обусловлен наличием лигандов, способных к образованию связи через различные донорные атомы.

Впервые этот тип изомерии был обнаружен Иергенсеном, современником А.Вернера.

**Знаете ли Вы?**

...Исходя из комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , были получены изомеры комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  красного и желтого цветов. В первом из них лиганд  $\text{NO}_2^-$  координирован через атом кислорода ( $\text{Co}-\text{ONO}$ , нитрито-комплекс), а во втором - через атом азота ( $\text{Co}-\text{NO}_2^-$ , нитро-комплекс). Подтверждением того, что желтый комплекс содержит связь  $\text{Co}-\text{N}$ , служит желтая окраска таких комплексов, как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , в которых лиганды координированы через атом N. Красную окраску имеют другой изомер и комплексы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$ , содержащие связи  $\text{Co}-\text{OH}_2$  и  $\text{Co}-\text{ONO}_2^-$ .

Таким образом, Иергенсен задолго до развития спектральных методов анализа сделал выводы о связях в комплексе по их окраске. Известно много других примеров нитро-нитрито-изомерии для комплексов Cr(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV). Нитрито-изомеры всех комплексов, кроме Cr(III), легко превращаются в устойчивые нитро-изомеры.

Изомерия положения (связи) обнаружена и в тиоцианатных комплексах:

$[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SCN}]\text{Cl}$  - хлорид *тиоцианато*пентакарбонилмарганца(II)

$[(\text{CO})_5(\text{Mn}-\text{NCS})]\text{Cl}$  - хлорид *изотиоцианато*пентакарбонилмарганца(II)

**Если лиганд обладает двумя или несколькими различными донорными атомами, возможны изомеры связи, так как лиганд может присоединяться к центральному атому металла несколькими способами.**

Лиганды, способные образовывать связь через различные донорные атомы, называются *амбидентатными*. В проявлении амбидентатности



лигандами  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCSe}^-$  и другими важную роль могут играть стерические факторы.

### Знаете ли Вы?

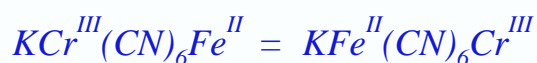
...Существует большое число комплексов со строением берлинской лазури, которые содержат амбидентатные мостиковые лиганды. Было установлено, что железоцианидный каркас в берлинской лазури, турнбулевой сини и других цианидных комплексах один и тот же. Структура этих соединений в твердой фазе состоит из кубически расположенных атомов железа с цианогруппами в виде мостиков между ними.

### Знаете ли Вы?

...Особенно интересный пример изомерии связи обнаружен при смешивании растворов соли железа(II) и гексацианохромата(III) калия:



Образующийся коричнево-красный осадок при нагревании ( $100^\circ\text{C}$ ) становится темно-зеленым:



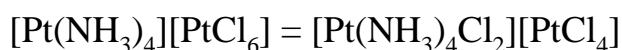
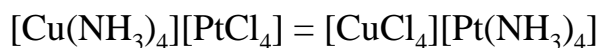
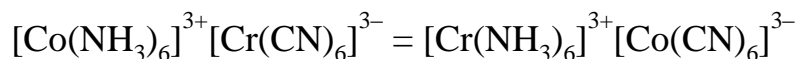
Это явление можно интерпретировать как образование изомеров связи:

$100^\circ\text{C}$



Первоначальный продукт содержит связи  $\text{Cr}-\text{CN}$ , как и реагент. При термическом воздействии протекает изомеризация.

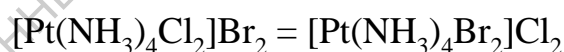
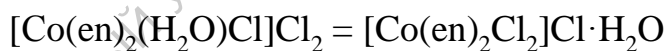
*Координационная изомерия.* Этот тип изомерии характерен для соединений с комплексными анионом или катионом и проявляется во взаимном обмене лигандами между катионом и анионом. Примерами координационных изомеров являются:



**Если в координационном соединении комплексными являются и катион, и анион, то иногда оказывается возможным выделить координационные изомеры, в которых два различных центральных иона металла обменяли свои лиганды.**

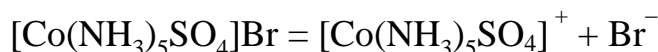
Разновидностями координационной изомерии являются *ионизационная* и *сольватная* (гидратная) изомерия.

Ионизационная изомерия присуща комплексам катионного типа и связана с легкостью диссоциации ионов из внутренней координационной сферы во внешнюю:



темно-красный                      красный

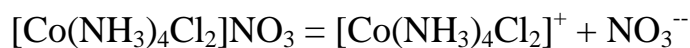
диссоциируют с образованием ионов:



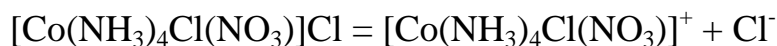
Наличие в растворе сульфат-ионов можно обнаружить с помощью  $\text{BaCl}_2$ :  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$

бромид-ионов - с помощью  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, нитрат дихлоротетраамминкобальта(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$  при растворении в воде диссоциирует на ионы:



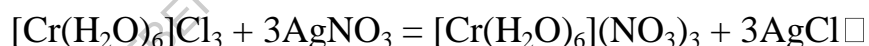
При добавлении к такому раствору  $\text{AgNO}_3$  осадка хлорида серебра не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, хлорид нитратохлоротетраамминкобальта(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ , при растворении в воде диссоциирует иначе:



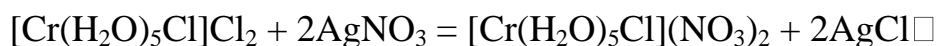
Из этого раствора при добавлении  $\text{AgNO}_3$  выделяется осадок  $\text{AgCl}$ . Таким образом, подтверждаются координационные формулы комплексных катионов.

*Сольватная изомерия* осуществляется при участии нейтральных молекул растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и заключается в их перераспределении между внутренней и внешней сферой комплексного соединения. Рассмотрим в качестве примера три изомера гидратированного хлорида хрома(III):

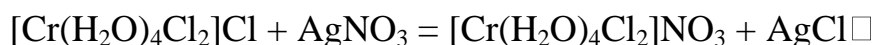
**Первый изомер** -  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – хлорид гексааквахрома(III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Такую окраску раствору придают катионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Из раствора под действием ионов  $\text{Ag}^+$  осаждаются все три хлорид-аниона:



**Второй изомер** -  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III), придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы  $\text{Ag}^+$  осаждают только два хлорид-иона:



**Третий изомер** -  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III), окрашивает раствор в темно-зеленый цвет, а ионы  $\text{Ag}^+$  осаждают из его раствора только один хлорид-ион:



При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду. Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя pH либо температуру раствора. При этом введение **избытка кислоты** и

**охлаждение** способствуют образованию **первого** изомера, а **нагревание** - переходу ко **второму** и **третьему** изомеру. Данные изомеры образовались в результате обмена одной или двух молекул воды из внутренней координационной сферы на хлорид-ионы внешней сферы. Доказательством образования различных соединений является осаждение различного количества AgCl под действием AgNO<sub>3</sub>.

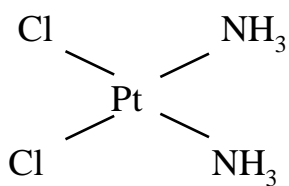
**Существование гидратных и ионизационных изомеров является результатом обмена лигандами между внутренней и внешней координационными сферами. Гидратная изомерия подразумевает обмен молекулами воды, а ионизационная – обмен анионными лигандами.**

*Стереоизомерия* представляет собой наиболее важный вид изомерии. Стереоизомеры имеют одинаковые химические связи, но различаются пространственным расположением лигандов. Этот вид изомерии, возникающий вследствие различного расположения (донорных атомов) лигандов в координационной сфере, называется *геометрической* или *цис-транс-изомерией*. Изомер, в молекуле которого одинаковые лиганды располагаются рядом друг с другом, называется цис-изомером, а изомер, в котором лиганды располагаются напротив - транс-изомером.

Разнолигандные четырехкоординационные соединения MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> могут иметь квадратное или тетраэдрическое строение.

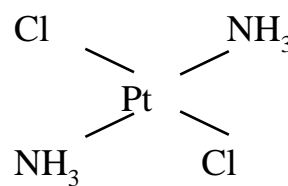
Плоскоквадратные комплексы образуют немногие ионы металлов, из них наиболее характерными являются ионы Ni<sup>2+</sup>; Pd<sup>2+</sup>; Pt<sup>2+</sup>; Au<sup>3+</sup>; Co<sup>2+</sup>.

Для квадратных комплексов возможны два геометрических изомера:



цис-изомер

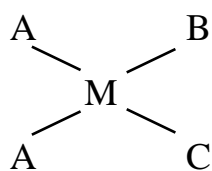
оранжево-желтый



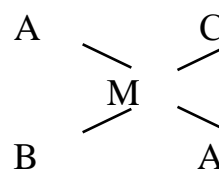
транс-изомер

светло-желтый

Комплексы типа MA<sub>2</sub>BC могут иметь два геометрических изомера:

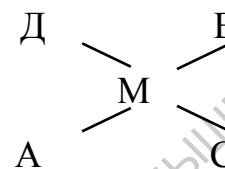
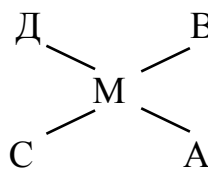
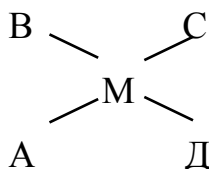


цис-изомер



транс-изомер

Комплексы типа МАВСД могут иметь три геометрических изомера:

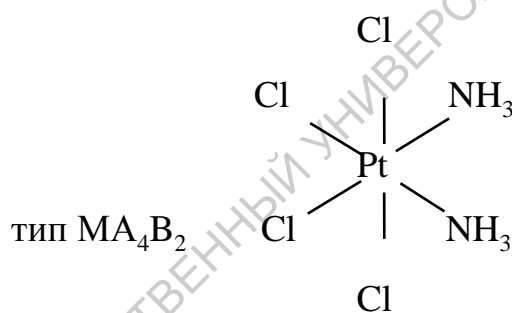


Комплексы типа  $MA_n$  и  $MA_3B$  изомеров не имеют.

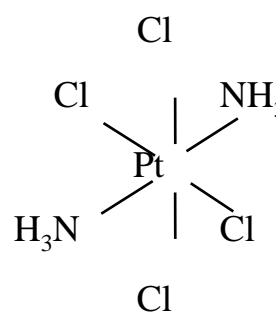
Для шестикординационных комплексов существует три модели:

Октаэдрическая, плоский шестиугольник и тригональная призма.

Наиболее распространенная *октаэдрическая* модель допускает существование двух геометрических изомеров:



цис



транс

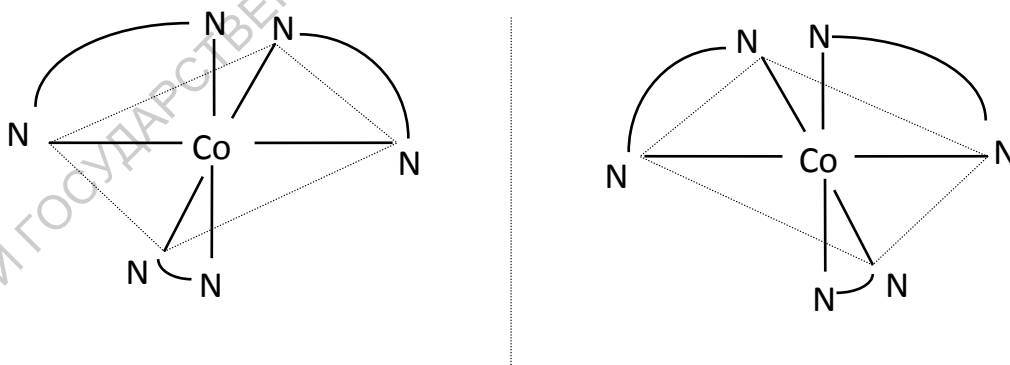
При увеличении числа разных лигандов в комплексе возрастает и число возможных изомеров.  $MA_4B_2$  - известно большое число комплексов - изомеров.

Интерес к соединениям - изомерам в последнее время объясняется хорошими индикаторными свойствами комплексов. **Необходимым условием для существования геометрических изомеров является наличие во внутренней сфере комплекса лигандов разного типа.** Чем сложнее состав вещества, тем большее количество изомеров может быть получено. В зависимости от строения изменяются физико-химические свойства соединений. Установлено, что растворимость *цис*-изомеров, как

правило, больше растворимости *транс*-изомеров. Спектры поглощения геометрических изомеров отличаются положением полос поглощения. Геометрические изомеры характеризуются различными величинами дипольных моментов, рН, молекулярной электропроводности растворов и т.д.

Геометрическая изомерия характерна для соединений всех трёх типов - комплексных катионов, комплексных анионов, соединений - неэлектролитов. Геометрическая изомерия соединений катионного типа и соединений - неэлектролитов изучена довольно хорошо.

Второй тип стереоизомерии называется *оптической изомерией*. Оптические изомеры представляют собой несовместимые зеркальные изображения один другого. Они так же похожи друг на друга, как левая и правая рука человека. Хорошим примером обнаруживающего такой тип изомерии служит комплексный ион  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ . Молекулы или ионы, оптические изомеры которых представляют собой зеркальное отражение друг друга, называются *хиральными*:




зеркальная плоскость

**Если комплекс и его зеркальное отображение не совмещаются при наложении, то соединение обладает оптической активностью.**

К числу хиральных молекул относятся ферменты, выполняющие роль катализаторов в организме. Многие ферменты содержат комплексные ионы металлов.

Большинство физических и химических свойств оптических изомеров одинаковы. Свойства двух оптических изомеров отличаются только в том случае, когда они находятся в *хиральном окружении*, т.е. в тех условиях, при которых проявляется различие между левой и правой. Например, в присутствии хирального фермента реакция одного оптического изомера может катализироваться, тогда как другой изомер совершенно не вступает в эту реакцию. Следовательно, если один из оптических изомеров вызывает в нашем организме определенный физиологический эффект, то его зеркальный двойник вызывает иной эффект или вообще не вызывает никакого эффекта.

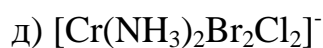
Оптические изомеры можно отличить один от другого по их взаимодействию с плоскополяризованным светом. Если свет поляризован, то световые волны колеблются в одной плоскости. При пропускании такого поляризованного света через раствор, содержащий один оптический изомер, плоскость поляризации света поворачивается вправо (по часовой стрелке) или влево (против часовой стрелки): правовращающий изомер - *d*-изомер; левовращающий - *l*-изомер. Поскольку хиральные молекулы оказывают воздействие на плоскополяризованный свет, их еще называют *оптически активными*.

 **Более подробно Вы рассмотрите оптическую изомерию и условия образования изомеров при изучении «Органической химии»**

Когда вещество, имеющее оптические изомеры, получают в лаборатории, химические условия в процессе синтеза не обязательно оказываются хиральными. Поэтому получается смесь изомеров. Такая смесь, ее называют *рацемической*, не вращает плоскополяризованный свет, поскольку вращательное действие каждого из двух изомеров компенсируется противоположным действием другого. Чтобы разделить смесь изомеров, нужно поместить их в хиральное окружение.







Изобразите графические формулы изомеров. Назовите соединения в соответствии с требованиями современной номенклатуры.

8. Изомер состава  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  представляет собой нерастворимое твердое вещество, которое при перетирании с нитратом серебра образует  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и новую твердую фазу состава  $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ . Приведите структуры и назовите каждое из трех соединений платины(II).

9. Фиолетовый и темно-зеленый кристаллогидраты хлорида хрома(III) являются изомерами соединения состава  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Напишите их координационные формулы, учитывая, что в растворе первого соединения на осаждение  $\text{Cl}^-$  - иона из 1 моля затрачивается 3 моля  $\text{AgNO}_3$ , а для второго - 1 моль  $\text{AgNO}_3$ .

10. Какой изомер (цис- или транс-) соединения  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  является исходным продуктом реакции с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при получении  $[\text{PtC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_2]$ ?

11. Запишите координационные изомеры вещества с эмпирической формулой  $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

12. Запишите ионизационные изомеры вещества с эмпирической формулой  $\text{CoCl}_2\text{NO}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ .

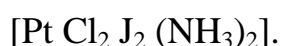
15. Напишите возможные изомеры для соединений:  $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$ ;  $[\text{Pt}(\text{en})\text{Br}_2\text{Cl}_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$ ;  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $[(\text{CO})_5 \text{Mn}(\text{SCN})]$ .

18. Напишите графические формулы цис- и транс- изомеров соединений:

а) бромодихлоротриаминкобальт (III);

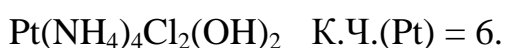
б) дихлордиоксалатокобальтат (III) натрия.

19. Изобразите геометрические и оптические изомеры соединения



20. Составьте формулы изомеров соединения  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

21. Запишите формулы и дайте названия двум возможным координационным изомерам соединения общей формулы



25. Запишите формулы и дайте названия возможным изомерам соединения, имеющего общую формулу  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{OH}$ . Координационное число  $\text{Co}^{3+}$  равно шести.

26. Напишите возможные изомеры комплексного соединения, имеющего состав  $\text{Co}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{Br}$ . Координационное число  $\text{Co}^{3+}$  равно шести. Определите вид изомерии.

### 1.3. ОКРАСКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Как можно объяснить наличие окраски растворов комплексных соединений?

Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, длина волны которого находится в пределах от 400 до 700 нм. Энергия этого излучения обратно пропорциональна его длине волны:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Энергия	162	193	206	214	244	278	300
E, кДж/моль							
Длина волны	760	620	580	560	490	430	400
$\lambda$ , нм							

Энергия расщепления d-уровня кристаллическим полем, обозначаемая символом  $\Delta$ , имеет величину такого же порядка, что и энергия фотона видимого света. Поэтому комплексы переходных металлов могут поглощать свет в видимой области спектра. Поглощаемый фотон возбуждает электрон с нижнего энергетического уровня d-орбиталей на более высокий уровень. Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения. Причем, поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий

$\Delta E$  между квантовыми энергетическими уровнями в конечном и начальном состояниях поглощающей молекулы:  $\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ ,  
 где  $h$  - постоянная Планка;  $\nu$  - частота поглощаемого излучения;  $c$  - скорость света;  $\lambda$  - длина волны поглощаемого света.

**Знаете ли Вы?**

*...Когда образец какого-либо вещества освещается светом, в наш глаз поступают отраженные от него лучи всех непоглощенных образцом цветов. Если образец поглощает свет всех длин волн, лучи от него не отражаются, и такой предмет кажется нам черным. Если же образец вообще не поглощает света, мы его воспринимаем как белый или бесцветный. Если образец поглощает все лучи кроме оранжевого, то он кажется оранжевым. Возможен и еще один вариант - образец может казаться оранжевым и тогда, когда в наш глаз попадают лучи всех цветов кроме голубого. И наоборот, если образец поглощает только оранжевые лучи, он кажется голубым. Голубой и оранжевый цвет называются дополнительными.*

Цвет поглощаемого излучения	красный	оранжевый	желтый	зеленый	голубой	фиолетовый
Дополнительный цвет	зеленый	голубой	фиолетовый	красный	оранжевый	желтый

Последовательность спектральных цветов: *каждый охотник желает знать, где сидит фазан - красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый.*

Рассмотрим несколько примеров, позволяющих решать задачи с применением ТКП.

**Пример:** комплексный ион транс -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  поглощает свет главным образом в красной области спектра - 640 нм. Какова окраска этого комплекса?

**Решение:** поскольку рассматриваемый комплекс поглощает красный свет, его окраска должна быть дополнительной к красному цвету - зеленой.

**Пример:** ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  находятся в октаэдрическом окружении лигандов. Какой из этих ионов может поглощать видимый свет и вследствие этого представляется нам окрашенным?

**Решение:** ион  $\text{Al}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $[\text{Ne}]$ . Поскольку у него нет внешних  $d$ -электронов, он не окрашен. Ион  $\text{Zn}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $[\text{Ar}] - 3d^{10}$ . В этом случае все  $d$ -орбитали заполнены электронами. Орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{x^2}$  не могут принять электрон, возбуждаемый с нижнего энергетического уровня орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ . Поэтому комплекс  $\text{Zn}^{2+}$  тоже бесцветен. Ион  $\text{Co}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $[\text{Ar}] - d^7$ . В этом случае возможно перемещение одного  $d$ -электрона с нижнего энергетического уровня орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  на верхний энергетический уровень орбиталей  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{x^2}$ . Поэтому комплекс иона  $\text{Co}^{2+}$  окрашен.

**Пример:** как объяснить, почему окраска диамагнитных комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  оранжевая, тогда как у парамагнитных комплексов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$  окраска голубая?

**Решение:** оранжевое окрашивание комплексов указывает на поглощение в сине-фиолетовой части спектра, т.е. в области коротких длин волн. Таким образом, расщепление для этих комплексов - большая величина, что и обеспечивает их принадлежность к низкоступовым комплексам ( $\Delta > P$ ). Спаривание электронов ( $d^0$ -конфигурация, все шесть электронов на  $t_{2g}$

подуровне) связано с тем, что лиганды  $NH_3$ ,  $en$ ,  $NO_2^-$  принадлежат к правой части спектрохимического ряда. Поэтому они при комплексообразовании создают сильное поле. Окрашивание второй группы комплексов в голубой цвет означает, что они поглощают энергию в желто-красной, т.е. длинноволновой части спектра. Так как длина волны, при которой комплекс поглощает свет, определяет величину расщепления, можно сказать, что значение  $\Delta$  в этом случае относительно мало ( $\Delta < P$ ). Это и понятно: лиганды  $F^-$  и  $H_2O$  находятся в левой части спектрохимического ряда и образуют слабое поле. Поэтому энергии расщепления  $\Delta$  в данном случае недостаточно для спаривания электронов кобальта (III) и электронная конфигурация в этом случае -  $t_{2g}^4 e_g^2$ , а не  $t_{2g}^6 e_g^0$ .

**Пример:** используя теорию кристаллического поля, объясните, почему комплексный ион  $[CuCl_2]^-$  в водном растворе бесцветный, а  $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$  окрашен в зеленый цвет?

**Решение:** комплекс  $[CuCl_2]^-$  образован катионом меди  $Cu^+$  с электронной конфигурацией  $3d^{10} 4s^0$ , все  $d$ -орбитали заполнены, переход электронов невозможен, поэтому раствор не окрашен. Комплекс  $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$  образован катионом  $Cu^{2+}$ , электронная конфигурация которого  $3d^9 4s^0$ , следовательно на  $d$ -подуровне имеется вакансия. Переход электронов при поглощении света на  $d$ -подуровне определяет окраску комплекса. Аквакомплексы меди (II) имеют в водном растворе голубую окраску, введение во внутреннюю сферу комплекса хлорид-ионов приводит к образованию смешанно-лигандного комплекса, что и вызывает изменение окраски раствора на зеленую.

**Спектрохимический ряд лигандов.** Последовательность расположения лигандов в спектрохимическом ряду в рамках теории МО можно объяснить следующим образом. Чем больше степень перекрывания исходных АО, тем больше энергетическое различие между связывающими и разрыхляющими орбиталями, и тем больше  $\Delta$  - энергия расщепления  $d$ -

**орбиталей (ТКП).** Иначе говоря, значение  $\Delta$  растет с усилением  $\sigma$ -связывания металл—лиганд. На значение энергии расщепления, кроме того, существенное влияние оказывает  $\pi$ -связывание между центральным атомом и лигандом.

Знаете ли Вы?

...В зависимости от соотношения энергетических уровней орбиталей центрального атома и комбинируемых с ними орбиталей лигандов значение  $\Delta$  может увеличиваться или уменьшаться. Если в  $\pi$ -взаимодействии принимают участие орбитали лигандов, лежащие выше, чем орбитали центрального атома, то  $\Delta$  (энергия расщепления) возрастет. Подобный случай имеет место при участии в перекрывании свободных  $d$ - или  $\pi^{\text{разр.}}$ -орбиталей лигандов. При образовании  $\pi^{\text{св.}}$ -орбиталей комплекса часть электронной плотности центрального атома переносится к лигандам  $M \xrightarrow{\pi} L$ . Такое  $\pi$ -взаимодействие называют дативным.

Если же в  $\pi$ -взаимодействии принимают участие орбитали лигандов энергетически более низкие, чем  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ -орбитали центрального атома, то  $\Delta$  становится меньше значения, характерного для комплексов с одними лишь  $\sigma$ -связями. Это характерно при участии занятых электронами  $p$ - или  $\pi^{\text{св.}}$ -орбиталей лигандов. При образовании  $\pi^{\text{разр.}}$ -орбиталей комплекса некоторая часть электронной плотности от  $L$  переносится к  $M$ . В таком случае  $\pi$ -взаимодействие называют донорно-акцепторным.

В комплексах между лигандами и центральным атомом кроме  $\sigma$ -связывания возможно еще два типа взаимодействия:

дативное



$M$  - донор,  $L$  - акцептор

донорно-акцепторное  $\curvearrowright$  M - L M - акцептор, L - донор

Лиганды, являющиеся,  $\pi$ -акцепторами характеризуются большим значением  $\Delta$  (вызывают большое расщепление d-уровня); лиганды, являющиеся  $\pi$ -донорами, наоборот, характеризуются малым значением  $\Delta$  (вызывают малое расщепление d-уровня): по характеру  $\sigma$ - и  $\pi$ -взаимодействия лиганды можно разделить на следующие группы:



$\sigma$ -доноры,

$\sigma$ -доноры

$\sigma$ - $\pi$ -доноры

$\sigma$ -,  $\pi$ -доноры

$\pi$ -акцепторы

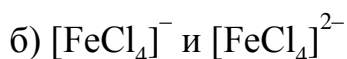
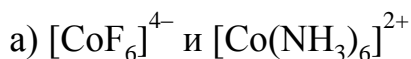
слабые  $\pi$ -акцепторы

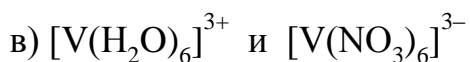
Сказанное объясняет порядок расположения лигандов в спектрохимическом ряду.

 Рассмотренные примеры помогут Вам при выполнении самостоятельной работы.

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Как окрашено координационное соединение, поглощающее излучение с длиной волны 630 нм?
2. Три изомерных комплекса окрашены в красный, зеленый и желтый цвет соответственно. Какой из этих комплексов поглощает излучение с наибольшей энергией, если каждый из них дает только одну полосу поглощения в видимой области спектра? Какой комплекс поглощает излучение с самой низкой энергией?
3. Выберите из каждой указанной ниже пары комплексов тот комплекс, который, по вашему мнению, должен поглощать свет с более высокой энергией?





4. Растворы, содержащие ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , поглощают свет с длиной волны 520 нм; растворы, содержащие ион  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , поглощают свет с длиной волны 690 нм. Как окрашены эти соединения? Почему максимум поглощения раствора  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  наблюдается при больших длинах волн, чем максимум поглощения раствора  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ?

5. Какие изменения должны произойти в спектре поглощения октаэдрических комплексов V(III) при замене лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NH}_3$  и затем на  $\text{CN}^-$ ?

6. Исходя из данных о длинах волн максимумов поглощения, укажите, как должны быть окрашены следующие комплексы:



7. Объясните, почему соединения золота (I) не окрашены, а соединения золота (III) - окрашены.

8. Максимум поглощения видимого света ионом  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  соответствует длине волны 304 нм. Вычислите энергию расщепления d-уровня.

9. Для иона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  энергия расщепления равна 167.2 кДж/моль. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

10. Ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  окрашен в красный цвет, а ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - в зеленый. Укажите соотношение длин волн, отвечающих максимумам поглощения света этими ионами.

11. Растворы комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  окрашены. Один из них розовый, другой желтый, третий синий. Используя спектрохимический ряд лигандов и относительные величины ЭСКП, определите цвет каждого комплекса.

12. Энергия расщепления кристаллическим полем для комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  равна 120 кДж/моль. Вычислите предполагаемую длину волны поглощения,



соответствующую возбуждению электрона с нижнего энергетического уровня на верхний энергетический уровень d-орбиталей. Будет ли данный комплекс поглощать излучение в видимой области спектра?

**13.** Почему бесцветны ионы  $[\text{AgL}_2]^{n-}$ ? Определите тип гибридизации иона  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Какой это комплекс:

а) высоко- или низкоспиновый;

б) пара- или диамагнитный?

**14.** Объясните, используя теорию ТКП, почему бесцветен ион  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

**15.** Выберите из пары  $[\text{CoF}_6]^{4-}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  тот комплекс, который, по Вашему мнению, должен поглощать кванты света с более высокой энергией. Объясните, почему?

**16.** Какие изменения должны произойти в спектре поглощения октаэдрических комплексов V(III) при замещении лиганда  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NH}_3$ , затем на  $\text{CN}^-$ ?

**17.** Выберите из пары  $[\text{FeCl}_4]^-$  и  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  тот комплекс, который поглощает свет с более высокой энергией. Объясните, почему?

**18.** Выберите из пары  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{V}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  комплекс, который, по Вашему мнению, должен поглощать кванты света с более высокой энергией.

**19.** Объясните, используя теорию кристаллического поля, почему бесцветен ион  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

**20.** Растворы, содержащие  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , поглощают свет с длиной волны 520 нм. Растворы, содержащие ионы  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , поглощают свет с длиной волны, примерно, 690 нм. Как должны быть окрашены эти растворы? Рассчитайте параметр расщепления  $\Delta$  в этих комплексах.

**21.** Почему бесцветны ионы  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ? Определите тип гибридизации, геометрию иона, распределение электронов комплексообразователя.

**22.** Для комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  максимум поглощения видимого света соответствует длине волны 304 нм, а для иона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  длина

волны равна 365 нм. Вычислите параметр расщепления d-подуровня в этих комплексных ионах.

23. Какова окраска соединений марганца (III) в водных растворах, если для иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\Delta=250,5$  кДж/моль. Какой длине волны соответствует максимум поглощения видимого света этим ионом?

24. Растворы, содержащие  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , поглощают свет с длиной волны 520 нм. Растворы, содержащие ионы  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , поглощают свет с длиной волны, примерно, 690 нм. Как должны быть окрашены эти растворы? Рассчитайте параметр расщепления  $\Delta$  в этих комплексах.

25. Для комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  максимум поглощения видимого света соответствует длине волны 304 нм, а для иона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  длина волны равна 365 нм. Вычислите параметр расщепления d-подуровня в этих комплексных ионах.

26. Какова окраска соединений марганца (III) в водных растворах, если для иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\Delta=250,5$  кДж/моль. Какой длине волны соответствует максимум поглощения видимого света этим ионом?

Изучив предложенный теоретический материал и проработав решение примеров, представленных в этом разделе, вы должны

**знать:**

- теории строения координационных соединений;
- влияние лигандов сильного и слабого поля на электронную конфигурацию иона металла в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении;
- основные виды изомерии комплексных соединений;

**уметь:**

- записывать электронные конфигурации атомов и ионов комплексообразователя;
- строить диаграммы расщепления энергетических уровней d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексе;
- оценивать число неспаренных электронов в составе комплексных частиц;

- рассчитывать магнитный момент в комплексных частицах;
- по формуле комплексного соединения предсказывать виды изомерии для данного соединения;

**владеть:**

- навыками объяснения наличия или отсутствия окраски в растворах комплексных соединений;
- навыками расчета энергии расщепления d-подуровня в комплексных ионах по длине волны максимума поглощения и наоборот
- навыками составления формул изомеров комплексных соединений.

## ГЛОССАРИЙ

### «ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ»

**Лабильный комплекс** - комплекс, в котором замещение лигандов происходит с большой скоростью.

**Инертный комплекс** - комплекс, в котором замещение лигандов происходит с очень малой скоростью.

**Низкоспиновый комплекс** - комплекс с меньшим, чем у изолированного иона металла, числом неспаренных электронов.

**Парамагнитное вещество** - вещество, молекула которого содержит неспаренные электроны, и поэтому втягивается в магнитное поле.

**Диамангнитное вещество** - вещества, не содержащие неспаренные электроны, они слабо выталкиваются магнитным полем.

**Правило 18 электронов (правило Сиджвика)** - в устойчивых комплексах сумма электронов центрального атома и электронов, поставляемых всеми лигандами, участвующими в образовании координационной связи равно 18; если к этой сумме прибавить число внутренних электронов, то получается число, равное атомному номеру ближайшего инертного газа: 36,54,86.

**Спектрохимический ряд** - последовательность лигандов, расположенных в порядке возрастания их способности к расщеплению энергетических уровней d-орбитали (по терминологии теории кристаллического поля).

**Теория кристаллического поля (ТКП)** - теория, объясняющая окраску, магнитные и другие свойства комплексов переходных металлов с учетом расщепления энергетических уровней d-орбиталей иона металла в результате их электростатического взаимодействия с лигандами.

**Энергия стабилизации** кристаллическим полем - стабилизация по сравнению со средней энергией d-орбитали, возникающая при заселении электроном одной из d-орбиталей нижнего энергетического уровня в октаэдрическом комплексе.

**Высокоспиновая электронная конфигурация** комплекса - электронная конфигурация с максимально возможным числом неспаренных электронов на атомных или молекулярных орбиталях.

**Низкоспиновая электронная конфигурация** комплекса - электронная конфигурация с максимально возможным числом спаренных электронов на атомных или молекулярных орбиталях.

**Внутриорбитальные** комплексы - комплексы, у которых в образовании химических связей принимают участие ns-, np- и (n-1) d - орбитали комплексообразователя.

**Внеорбитальные** комплексы - комплексы, у которых в образовании химических связей принимают участие ns-, np- и nd- орбитали комплексообразователя.

**Энергия расщепления** - разность энергии подуровней, получаемых при расщеплении d-орбиталей центрального атома в поле лигандов; разность энергий  $e_g$  и  $t_{2g}$  - орбиталей.

**Изомеры** - соединения одного и того же состава, но отличающиеся строением и свойствами.

**Стереоизомеры** - соединения, имеющие одинаковые формулы и одинаковую направленность связей, но отличающиеся друг от друга пространственным расположением атомов.

**Структурные изомеры** - соединения одинакового состава, отличающиеся расположением атомов.

**Изомерия геометрическая** - вид внутрисферной изомерии, связанный с различным расположением лигандов во внутренней сфере комплекса (например, цис- или транс-).

**Геометрическая изомерия** - в координационную сферу входят лиганды нескольких типов, которые могут по-разному располагаться в пространстве.

**Транс-изомер** - изомер, в котором две одинаковые группы расположены друг против друга по диагонали.

**Цис-изомер** - изомер, в молекуле которого две одинаковые группы расположены по соседству друг с другом.

**Изомерия положения** - обусловлена наличием лигандов, способных образовывать химическую связь через различные донорные атомы.

**Координационная изомерия** - характерна для соединений с комплексным катионом и комплексным анионом; проявляется во взаимном обмене лигандами между катионом и анионом.

**Ионизационная (ионная) изомерия** - обусловлена обменом ионов из внутренней координационной сферы во внешнюю. **Изомерия лигандов** - при одинаковом элементном составе лиганды могут быть разными.

**Сольватная (гидратная) изомерия** - перераспределение нейтральных молекул растворителя ( $H_2O$ ) между внутренней и внешней сферой комплекса

**Изомерия оптическая** - вид внутрисферной изомерии, связанный с различным расположением лигандов во внутренней сфере комплекса, приводящим к появлению оптических изомеров (несовместимых зеркальных изображений).

**Многоядерные комплексы** - комплексы, содержащие во внутренней сфере два и более комплексообразователя.

**Кластеры** - многоядерные комплексные соединения, в которых атомы комплексообразователя связаны друг с другом непосредственно.

**Рацемат** - смесь эквимольных количеств оптических изомеров, не обладающая оптической активностью.

**Энантиомеры** - оптические изомеры, способные вращать плоскость поляризации света в противоположные направления.

**Левовращающий изомер (l-изомер)** - хиральная молекула, вращающая плоскость поляризации плоскополяризованного света в левую сторону (против часовой стрелки).

**Правовращающий изомер (d-изомер)** - хиральная молекула, вращающая плоскость поляризации плоскополяризованного света в правую сторону (по часовой стрелке).

**Хиральность** - понятие, означающее наличие у комплексного соединения несовместимого с ним зеркального отражения.

**Хелаты** (циклические соединения) - комплексные соединения с полидентатными лигандами, образующими в структуре циклы – замкнутые группировки атомов, включающие комплексообразователь.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. М.:Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.2./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. - М.:Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. –М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.-537 с.
4. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. пер.с англ. А.И. Жирова. - М.: Мир, 2009.
5. Решебник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса./Пер.с англ. А.И. Жирова. М.: Мир, 2009.- 271 с.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.- 696 с.

7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.- 455 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. - 288 с.
9. Берсукер И.Г. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. - 288 с.
10. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. М.: Мир. Т.2. 1983. - 570 с.
11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.- 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. шк., 1998. - 743 с.
12. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями/ Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. - М.: Мир, 2004. – 368 с.
13. Неорганическая химия; учеб. Для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. - 3-е изд., испр. - М. : Дрофа, 2005. - 591 с.