



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Комплексные соединения
Теория КП**



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

5. Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели и рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на d -орбитали иона-комплексообразователя. В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех d -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами d -орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию d -электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные d -орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней d -орбиталей. На рис.1. показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

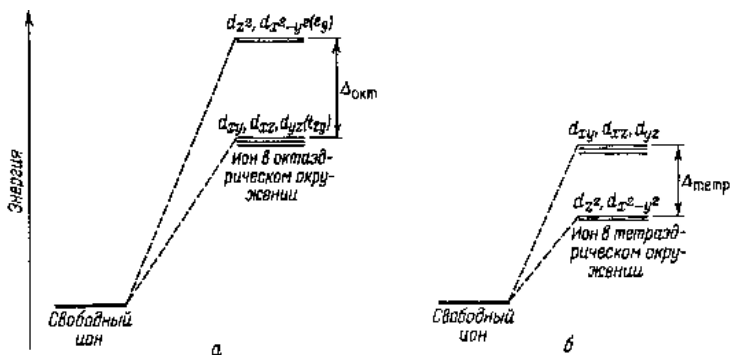


Рис. 1. Энергетическая диаграмма расщепления d -уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексообразователя лигандами.



Энергия расщепления Δ может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы d-элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы s- и p-элементов), бесцветны. В ионах d-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на s- и p- орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы Cu^+ бесцветны, тогда как ионы Cu^{2+} окрашены: ион Cu^+ имеет конфигурацию d^{10} , в нем заполнены все d-орбитали, поэтому переходы электронов с одной d-орбитали на другую невозможны, у иона $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ одна d-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию d^{10} ионы Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} .

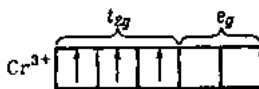
Как уже указывалось, энергия Δ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Энергия расщепления Δ компенсируется более прочной структурой комплексного иона. Влияние лигандов на ионы d – элементов определяется *спектрохимическим рядом*. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения Δ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Ряд устойчивости ионов d – элементов к расщеплению.



Если число d-электронов у комплексообразователя не превышает число d-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три d-электрона иона Cr^{3+} в октаэдрическом поле занимают три d-орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны t_{2g} -орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов Cr^{3+} известно очень много.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаково-



вым координационным числом. Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса $[Zn(H_2O)_4]$, аммиачный комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и цианидный комплекс $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трёх комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам. В живом организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биок комплексов $[M_B L_B]$, построенных из катионов "металлов жизни", или биометаллов (M_B) и биолигандов (L_B): $M_B + L_B \leftrightarrow [M_B L_B]$

При этом за счёт обмена с окружающей средой поддерживается на определённом уровне концентрация участвующих в этом равновесии в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металлолигандного баланса происходит по разным причинам:

- долговременное непоступление в организм катионов биометаллов (M_B).
- поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а следовательно, и прочность связи между ними определяются их *поляризуемостью*, т. е. способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку реагенты подразделяются на "жесткие", или малополяризуемые, и "мягкие" - легкополяризуемые. Поляризуемость атома, молекулы или иона прежде всего зависит от размера молекулы и числа электронных слоев. Чем меньше радиус и число электронов у частицы, тем менее она поляризуема. Частицы с большим радиусом и большим числом электронов, наоборот, легко поляризуются. По этим признакам можно расположить в ряд комплексообразователи и лиганды, участвующие в процессах метаболизма:

В соответствии с общим принципом "подобное в подобном" и спецификой донорно-акцепторного взаимодействия наиболее прочная и устойчивая к диссоциации ковалентная связь возникает между мягкими комплексообразователями и мягкими лигандами. С учетом того что белки, включая ферменты, содержат мягкие легкополяризуемые группы $-COO^-$, $-NH_2$ и $-SH$, становится понятным, почему все "металлы жизни", относящиеся к d-элементам, в организме встречаются практически только в виде комплексов с биосубстратами. С другой стороны, ясно, почему катионы тяжелых металлов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} сильно токсичны. Эти катионы очень "мягкие", особенно катион Hg^{2+} , и поэтому они активно образуют прочные комплексы с жизненно важными белоксодержащими субстратами, нарушая их метаболизм. Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как анион CN^- - очень мягкий лиганд - активно взаимодействует с катионами d-металлов в комплексах, замещая в них биосубстраты и тем самым инактивируя эти биок комплексы. Катионы Na^+ и K^+ вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах нахо-



дятся в основном в виде гидратиро-ванных ионов. Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с белками, и поэтому в физиологических средах они встречаются как в ионизованном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов с белками, а также нерастворимых солей - фосфатов, оксалатов и уратов).

Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего от способности вызывать и проявлять поляризуемость.

6. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС

В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 2.).

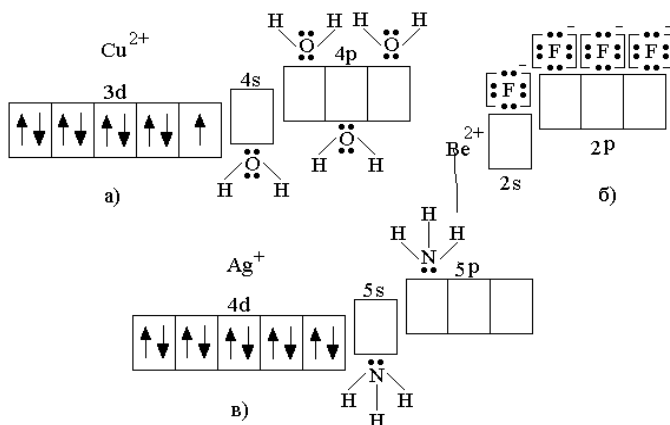


Рис.2. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; б) $[BeF_4]^{2-}$; в) $[Ag(NH_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплексообразователя). Так, например, из рис. 13 видно, что в образовании $[Ag(NH_3)_2]^+$ задействованы две орбитали Ag^+ , одна из них s - , другая – p -орбиталь. Для того, чтобы связи с NH_3 были равными по энергии, необходима sp -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион $Ag(NH_3)_2^+$ имеет линейное строение. При образовании $[Zn(OH)_4]^{2-}$ задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна s - типа и три – p -типа. Для равноценности образуемых связей необходима sp^3 -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию(рис.3.).

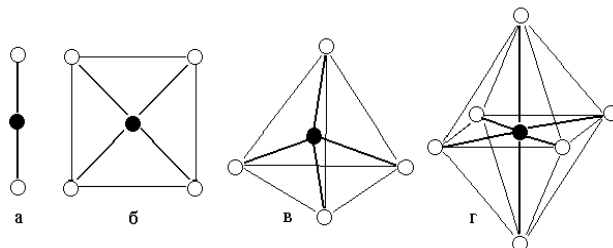


Рис. 3. Геометрия комплексных ионов: а) координационное число комплексообразователя равно 2; б) и в) координационное число комплексообразователя равно 4; г) координационное число комплексообразователя равно 6

Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона Fe^{3+} , можно предположить, что в образовании комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ будут задействованы одна *s*-орбиталь, три *p*-орбитали и две *d*-орбитали. Тип гибридизации – sp^3d^2 и, соответственно, структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и $[\text{FeF}_6]^{3-}$, и $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм $[\text{FeF}_6]^{3-}$ соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ – только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ($[\text{FeF}_6]^{3-}$). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме *s*-, *p*-орбиталей внешнего, *d*-орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все 3*d*-орбитали Fe^{3+} заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных $[\text{FeCN}_6]^{3-}$, часть внутренних *d*-орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения Fe^{3+} и реализуется при образовании $[\text{FeCN}_6]^{3-}$. Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCN}_6]^{3-}$. Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соедине-



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ний d-металлов окрашенные, а s-, p- металлов – бесцветные?

В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплекссообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, предоставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Курс лекций: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.
10. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
12. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
13. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
14. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
15. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
16. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матушевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна