

## 2. Межмолекулярное взаимодействие, комплексные соединения

### *Межмолекулярное взаимодействие*

Хотя молекулы в целом нейтральны, между ними проявляется межмолекулярное взаимодействие. Как и силы связи между атомами межмолекулярные силы имеют электрическую природу. Они обусловлены полярностью и поляризуемостью молекул.

Различают три типа межмолекулярного взаимодействия. К первому типу относится ориентационное взаимодействие двух полярных молекул. При сближении полярные молекулы ориентируются относительно друг друга противоположно заряженными концами диполей. Чем более полярны молекулы, тем прочнее связь. С повышением температуры ориентационное взаимодействие ослабевает, т.к. тепловое движение молекул нарушает ориентацию.

Второй тип – индукционное взаимодействие между полярными и неполярными молекулами: одна молекула деформирует электронное облако второй. В результате у неполярной молекулы возникает временный электрический момент диполя, а затем обе молекулы взаимодействуют как диполи. В отличие от ориентационного взаимодействия индукционное взаимодействие не зависит от температуры, оно зависит от напряженности электрического поля.

Третий тип – дисперсионное взаимодействие между двумя неполярными молекулами. Вследствие движения электронов внутри молекулы в одной из них происходит небольшая мгновенная деформация электрического облака, создающая асимметрию в распределении зарядов. Возникает диполь, который существует очень короткое время. Между этим диполем и соседней молекулой происходит взаимодействие, создающее в ней мгновенный наведенный диполь. Это взаимодействие называют дисперсионным. На дисперсионном взаимодействии основан процесс сжижения благородных и двухатомных элементарных газов.

При межмолекулярном взаимодействии проявляются все три типа взаимодействий.

Наименьшая составляющая всех сил – это индукционный эффект. Дисперсионный эффект наиболее характерен для неполярных и малополярных молекул. Ориентационные силы возрастают с ростом электрического момента диполя молекул.

Все три типа межмолекулярного взаимодействия – ориентационное, индукционное и дисперсионное – часто называют ван-дер-ваальсовыми силами. Так они названы в честь голландского физика-химика Ван-дер-Ваальса, который впервые определил количественные характеристики этих сил для реального газа.

*Ван-дер-ваальсовы силы невелики (около 47кДж/моль) и очень быстро уменьшаются с увеличением расстояния между молекулами. Они проявляются при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое, при кристаллизации сжиженных газов, физической адсорбции и др. процессов.*

### *Комплексные соединения*

Комплексные соединения – это особая группа молекулярных соединений, состав которых нельзя объяснить с позиций классической теории валентности. Оказалось, что наряду с соединениями первого порядка  $\text{VF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , где элемент проявляет максимальную обычную валентность (валентнонасыщенные соединения), существуют

соединения высшего порядка (при взаимодействии соединений первого порядка друг с другом). Пример:  $\text{VF}_3 + \text{HF} = \text{H}[\text{VF}_4]$ .

Альфред Вернер в конце 19 века ввел в химию понятие о соединениях высшего порядка и дал первое определение понятия «*комплексного соединения*» (КС) - это наиболее устойчивые соединения высшего порядка, которые в водном растворе либо вообще не распадаются на свои составные части, либо распадаются в самой незначительной степени. Эти соединения устойчивы и Вернер высказал предположение, что любой элемент после насыщения его обычных валентностей способен проявлять дополнительную координационную валентность. И именно за счет этой валентности образуются соединения высшего порядка.

По координационной теории Вернера в каждом КС различают *внутреннюю* и *внешнюю* сферы. Более тесно связанные частицы внутренней сферы называют *комплексным ионом* или комплексом (внутреннюю сферу заключают в прямоугольные скобки).

Например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

$\text{Co}^{2+}$  - центральный ион-комплексобразователь (или ядро комплекса) (может быть и атом-комплексобразователь)(Me);

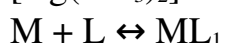
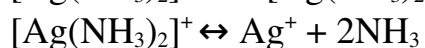
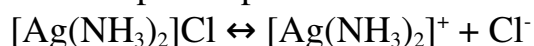
$\text{NH}_3$  - лиганды (L);

6 - координационное число или координационная валентность.

Координационная ёмкость лиганда - число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса. Если лиганды занимают одно место в координационной сфере, то они монодентатны ( $\text{Cl}, \text{NH}_3$ ); если 2 – бидентатны ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 3,4,6-полидентатны.

### *Устойчивость комплексных соединений*

В растворе комплексного соединения существует равновесие:



В соответствии с законом действующих масс, выражение для константы равновесия каждой ступени имеет вид:

$$K_1 = \frac{[\text{ML}_1]}{[\text{M}][\text{L}]} ;$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}_1][\text{L}]} ; \dots$$

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

Их называют *ступенчатыми константами устойчивости*.

Произведение ступенчатых констант устойчивости имеет вид:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

$$\beta_n = \text{ПК}_i \text{ или } \beta_n = \text{ПК}_{\text{уст}} \quad i = 1 \dots n$$

и называется *общей константой устойчивости*.

$1/K_{\text{уст}} = K_{\text{неуст}}$  - это мера прочности комплексного соединения. Чем она меньше, тем КС прочнее.

### *Химические связи в комплексных соединениях*

В соответствии с развитием представлений о природе химических связей развивались и представления о химических связях в комплексных соединениях.

1. Электростатическая модель (Коссель и Магнус). Считалось, что комплексообразователь и лиганд взаимодействуют в соответствии с законом Кулона.

- Образующие комплекс частицы представляют собой недеформируемые шары с определенным зарядом и радиусом;
- комплекс устойчив, если силы притяжения к ядру уравнивают силы отталкивания между лигандами;
- при увеличении числа  $L$  силы отталкивания возрастают, и комплекс становится непрочным.

Электростатическая теория наглядна и ею пользуются для качественных выводов, но она не может объяснить ряд явлений:

- 1) почему существуют комплексы с неполярными лигандами и комплексообразователем в нулевой степени окисления (например,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ );
- 2) почему комплексы переходных металлов 2 и 3 рядов характеризуются большей устойчивостью по сравнению с комплексами переходных металлов 4 и 5 рядов (по статическим представлениям должно быть наоборот);
- 3) чем обусловлены магнитные и оптические свойства КС.

#### *Метод валентных связей (МВС)*

МВС разработан Полингом в 30-е годы 20 века. Основные положения метода:

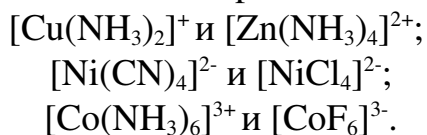
1) связь между лигандом и комплексообразователем донорно-акцепторная:  $L$  предоставляет электронные пары, комплексообразователь - свободные орбитали. Мера прочности связи – степень перекрывания орбиталей;

2) орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лиганда. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса;

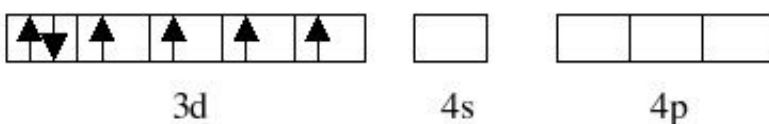
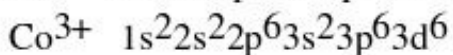
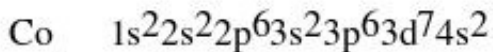
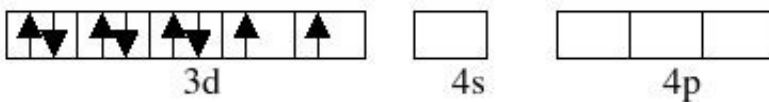
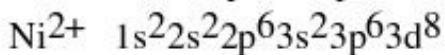
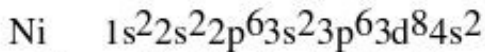
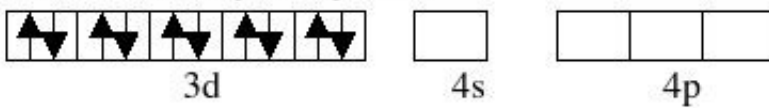
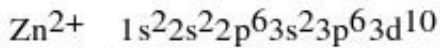
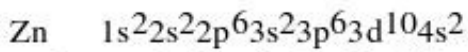
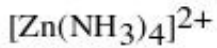
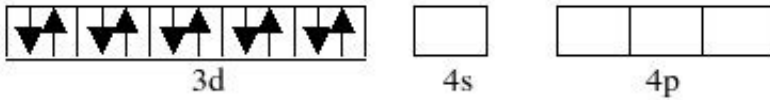
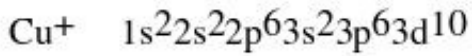
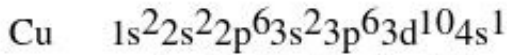
3) Дополнительное упрочнение комплекса обусловлено тем, что наряду с  $\sigma$ -связями могут возникать и  $\pi$ -связи (это происходит, если занятая электронами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда. Перераспределение электронной плотности в результате  $\sigma$ - и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

4) Магнитные свойства, проявляемые комплексом, объясняются, исходя из заселенности орбиталей. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен, если спарены – диамагнитен.

Пример: Рассмотрим строение комплексов в рамках МВС:



1. Напишем электронные структуры ионов- комплексообразователей:

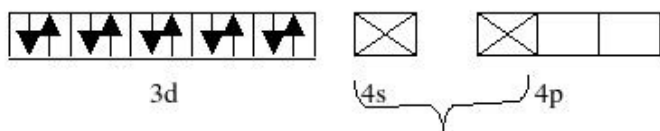


При образовании комплексов распределение электронов на d-орбиталях может оставаться тем же или меняться. Это зависит от лиганда. Следует учитывать, что при образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться либо с использованием внутренних (n-1)d-орбиталей, либо внешних nd-орбиталей (одновременно те и другие орбитали не могут участвовать в образовании комплексов).

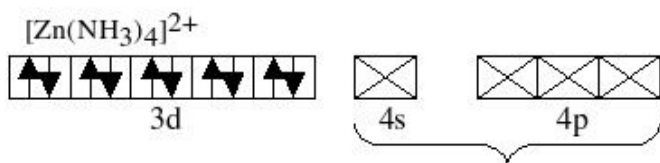
Если гибридизация внешняя, то связи более удаленные и менее плотные, степень перекрывания электронных облаков меньше, связь слабее, чем при внутренней гибридизации. Например: в комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  замещение F<sup>-</sup> идет легко и КС более реакционноспособен, чем  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

2 Напишем структуры комплексных соединений:

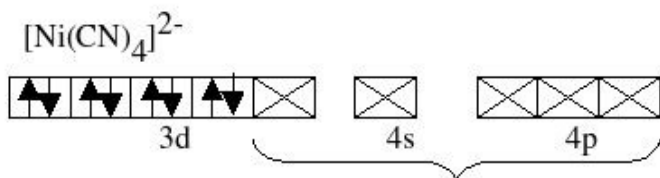




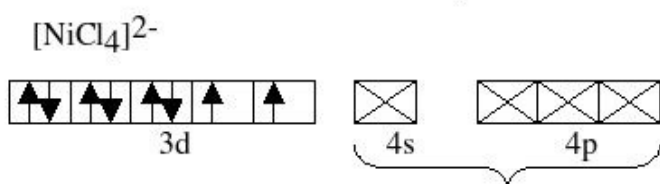
$sp$  - гибридизация, структура линейная,  
 комплекс диамагнитный, низкоспиновый



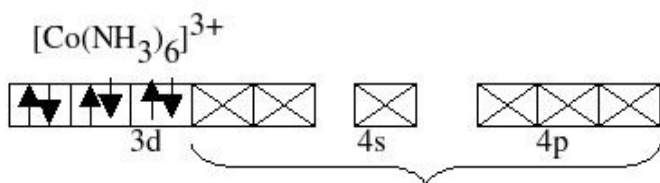
$sp^3$ -гибридизация, тетраэдр,  
 комплекс спинспаренный,  
 диамагнитный, низкоспиновый.



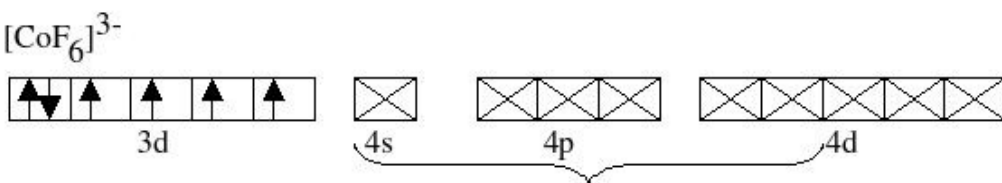
$dsp^2$ -гибридизация, плоский квадрат,  
 комплекс низкоспиновый  
 внутриорбитальный, диамагнитный.



$sp^3$ -гибридизация, тетраэдр,  
 комплекс высокоспиновый,  
 парамагнитный.



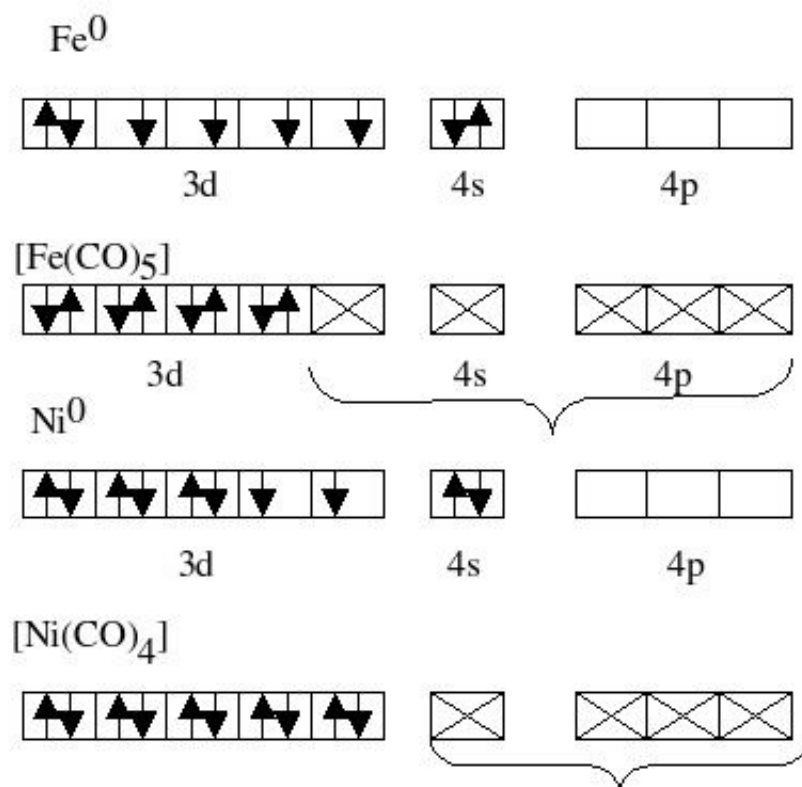
$d^2sp^3$ -гибридизация, октаэдр,  
 комплекс спинспаренный,  
 внутриорбитальный, диамагнитный.



$sp^3d^2$ -гибридизация, октаэдр,  
 комплекс спинсвободный,  
 внешнеорбитальный, парамагнитный

В рамках МВС можно объяснить строение нейтральных комплексов, например,  
 карбонильных:

Пример:  $[Fe(CO)_5]$   $[Ni(CO)_4]$

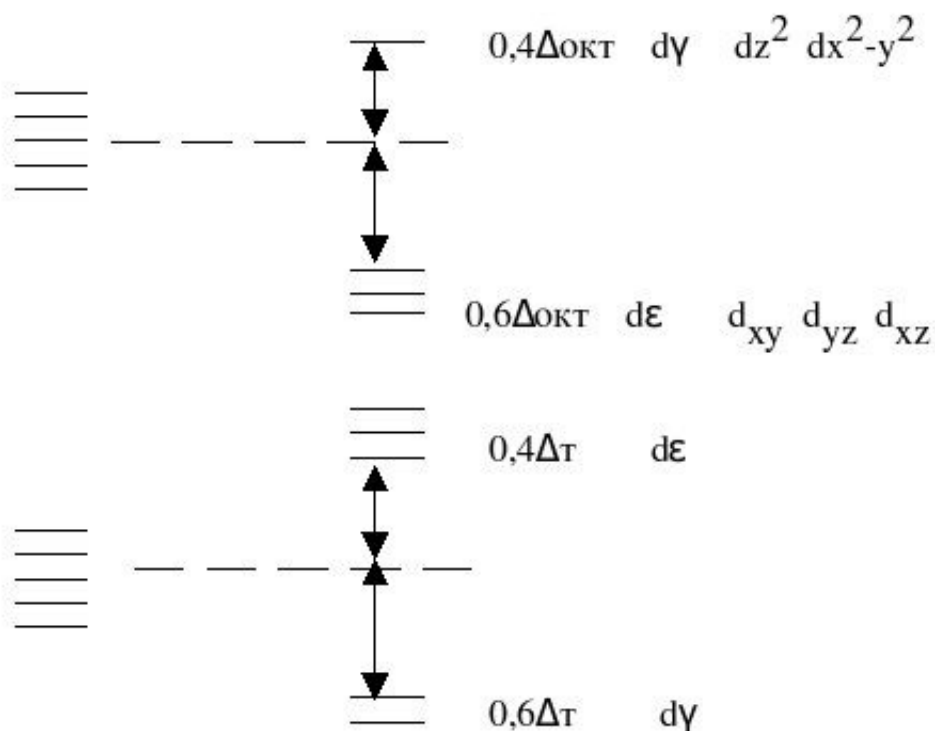


#### Недостатки МВС:

1. Пригодна для описания ограниченного круга веществ. Нельзя описать КС с многоцентровыми связями.
2. Не объясняет и не предсказывает оптические КС, т.к. не учитывает возбужденное состояние.
3. Не дает оценку энергий для различных структур комплексов. Потому не может объяснить, почему комплексы некоторых металлов, построенные в форме квадрата, отличаются достаточной прочностью и не переходят в более симметричные тетраэдрические комплексы.

#### *Теория кристаллического поля (ТКП)*

ТКП основывается на электростатической модели. Она является развитием на квантовомеханической основе электростатической теории Коссея и Магнуса. Согласно ТКП, связь между ядром комплекса и лигандом ионная или ион-дипольная. При этом комплексообразователь рассматривается с детальным учетом его электронной структуры, а лиганды как бесструктурные заряженные точки, создающие электростатическое поле. Основное внимание ТКП уделяет изменениям, происходящим в комплексообразователе под влиянием поля лигандов.



Если комплексообразователь один, а лиганды разные, то расщепление убывает в следующем порядке:

$CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > Cl^- > F^-$  - это спектрохимический ряд (последовательность по создаваемому кристаллическому полю).

Как электроны распределяются по орбиталям в комплексе? Действуют те же принципы, что и при распределении электронов по уровням в атоме:

1. принцип минимума энергии;
2. принцип Гунда
3. принцип Паули.

Но в сильном поле сначала заполняются орбитали с низкой энергией (так как энергия спаривания ( $E_{сп.}$ ) сравнима с энергией расщепления ( $P$ )). при этом,  $\Delta_{окт} > E_{сп.}$ , следовательно, электронам проще соединиться, чем перейти на высокую орбиталь (сильное поле  $L$ ). Если поле лигандов слабое, то последовательность заполнения орбиталей электронами остается такой же, как в свободном атоме (комплекс высокоспиновый).

### Окраска КС

При сообщении комплексу кванта энергии, отвечающего разности энергий между уровнями ( $d\epsilon$  и  $d\gamma$ ), он поглотился, а электрон перейдет на уровень  $d\gamma$ . Состояние возбуждения длится недолго и система возвращается в исходное состояние. Этот процесс происходит непрерывно, а так как он связан с поглощением квантов определенной энергии, то излучение будет поглощаться избирательно. Значит, комплекс будет окрашен в определенный цвет.

Недостатки теории

1. Рассматривается только центральный атом. Не учитывает структурные особенности лигандов (склонность некоторых из них к образованию  $\pi$ - связей)
2. Комплексообразователь должен содержать свободные электроны. Она не позволяет изучать все производные непереходных элементов (B, Si, Sn, Sb), многие комплексы переходных ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) и др.
3. Не учитывает частично ковалентный характер связи  $\text{Me} - \text{L}$ .

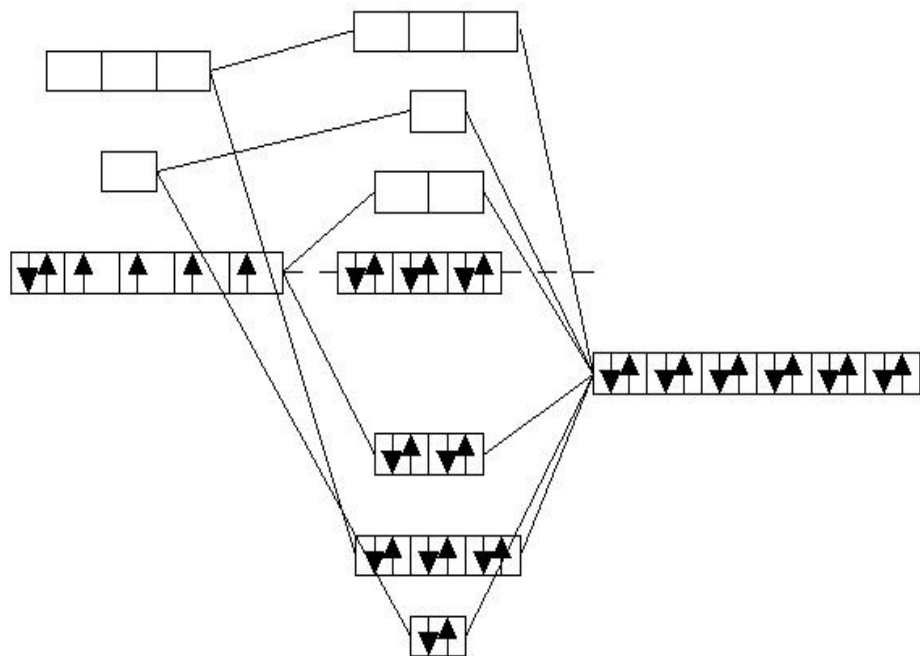
### *Метод молекулярных орбиталей (ММО)*

ММО - квантовомеханический, учитывает детально структуру комплексообразователя и лиганда. Комплекс рассматривается как единая квантовомеханическая система, в которой отдельные атомы и молекулы теряют свою индивидуальность.

Валентные электроны системы располагаются на многоцентровых молекулярных орбиталях (МО), охватывающих ядра комплексообразователя и всех лигандов, входящих в состав комплекса. Решение такой задачи математическими методами сложно, следовательно, они являются приближенными.

Для построения МО используют атомные орбитали (АО) комплексообразователя и лигандов. Существуют связывающие молекулярные орбитали (СМО), разрыхляющие молекулярные орбитали (РМО), несвязывающие молекулярные орбитали (НМО) (если орбитали комплексообразователя и лигандов почти не перекрываются).

Пример. Рассмотрим комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  с точки зрения ММО. Комплекс октаэдрический



ММО объясняет окраску комплексов (аналогично ТКП), учитывает эффект  $\pi$ -связывания и его упрочающего влияния на состояние комплекса.

### ***Контрольные вопросы***



1. Каковы основные положения координационной теории Вернера?
2. Напишите математическое выражение для общей и ступенчатой константы устойчивости комплекса  $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .
3. Как трактует метод валентных связей образование химических связей в комплексных соединениях?
4. Какие свойства комплексов может объяснить метод валентных связей?
5. Напишите формулу гидроксокомплекса бериллия, если во внешней сфере: а) ионы  $\text{K}^+$ ; б) ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Координационное число комплексообразователя равно 4.
6. Укажите, чем являются ионы  $\text{OH}^-$  в указанных комплексных соединениях – лигандами или ионами внешней сферы: а)  $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ; б)  $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ .
7. Укажите, чему равно координационное число цинка и кобальта в соединениях: а)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ; б)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ .
8. Покажите на примере комплекса  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , как происходит электролитическая диссоциация комплексного соединения. Определите степень окисления комплексообразователя в данном соединении.
9. Предложите реакции для осуществления следующих превращений:  
 $\text{CuSO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4] \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ .
10. Какой метод наиболее верно описывает структуру комплексных соединений?