

Лекція № 11.

Тема 11. Іонний зв'язок. Енергія іонного зв'язку. Взаємна поляризація іонів. Вплив поляризації на властивості речовин. Полярність і електровід'ємність. Хімічний зв'язок в комплексних сполуках. Ізомерія комплексних сполук. Пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках з допомогою електронних уявлень. Квантовомеханічне трактування зв'язку Полярність і електровід'ємність. Метод валентних зв'язків. Теорія кристалічного поля. Молекулярні орбіталі в комплексних сполуках.

3.5. Розділ п'ятий

Іонний зв'язок

3.5.1. Енергія іонного зв'язку. З іонними молекулами хімікам доводиться зустрічатися порівняно рідше, ніж з частинками, де атоми зв'язані ковалентним зв'язком. В іонних кристалах не існує окремих молекул. У більшості розчинів іонних сполук також немає їх молекул, оскільки при розчиненні в полярних розчинниках (вода, спирти) іонні сполуки повністю дисоціюють, а в неполярних (CCl_4 , C_6H_6) вони зазвичай нерозчинні [1].

Іонні молекули можна виявити в парах іонних сполук. Для випаровування цих речовин, як ми знаємо, потрібне нагрівання до високої температури. Слід відзначити, що в парах іонних сполук містяться не тільки молекули, а й інші частинки – асоціати з кількох молекул, а також прості і складні іони. Наприклад, в парі хлориду натрію, крім молекул NaCl , є також асоціати $(\text{NaCl})_2$ і $(\text{NaCl})_3$ та іони Na_2Cl^+ і NaCl_2^- .

Оскільки притягання іонів описується законом Кулона, то для іонних молекул можна порівняно просто розрахувати енергію зв'язку. Якщо розглядати іони як недеформовані заряджені шари із зарядами, що рівні 1, то сила притягання між ними виражається рівнянням (3.122).

$$f_{\text{прит}} = e^2/r^2; \quad (3.122)$$

де r – відстань між центрами іонів.

Енергія притягання $U_{\text{пр}}$ визначається відношенням (3.123):

$$U_{\text{прит.}} = - (e^2/r) \quad (3.123)$$

Залежності $U_{\text{пр}} = f(r)$ відповідає нижня пунктирна крива на рис. 68.

На дуже малих відстанях проявляються сили відштовхування, зумовлені взаємодією електронних оболонок. Борн і Ланде в 1918 р. показали, що енергію відштовхування ($U_{\text{від.}}$) в першому наближенні можна вважати обернено пропорційною відстані між іонами в степені n :

$$U_{\text{від.}} = B/r^n \quad (3.123)$$

Залежність $U_{\text{від.}} = f(r)$ представлена верхньою пунктирною лінією на рис. 68. Величина n одержала назву *коефіцієнта борнівського відштовхування*. Вона значно більша за одиницю, оскільки сили відштовхування швидко зменшуються з відстанню. Коефіцієнт n залежить від природи іона і для іонів з електронною конфігурацією подібною до He, Ne, Ar, Kr та Xe дорівнює відповідно 5, 7, 9, 10 та 12. Його можна визначити за ступенем стискування кристалів і на основі оптичних властивостей

речовин. Враховуючи, що сила є першою похідною від енергії за відстанню, одержуємо (3.124):

$$f_{\text{від.}} = dU_{\text{від.}}/dr = -(nB/r^{n+1}) \quad (3.124)$$

Зі зміною r змінюються і $f_{\text{прит.}}$, і $f_{\text{від.}}$. На рівноважній відстані r_0 між іонами ці сили рівні. Тому одержуємо $e^2/r_0^2 = nB/r_0^{n+1}$, звідки:

$$B = e^2 r_0^{n-1}/n \quad (3.125)$$

Поєднання рівнянь при $r = r_0$ дає:

$$U_{\text{від.}} = e^2/r_0 n. \quad (3.126)$$

Таким чином, вдається виключити величину B із рівняння.

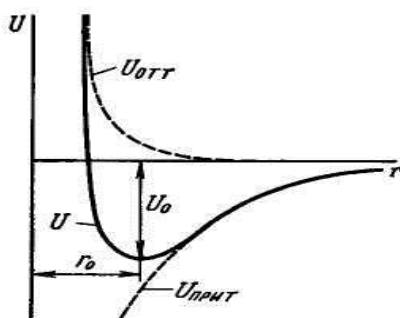


Рис. 68. Криві потенціальної енергії для іонного зв'язку.

Оскільки енергія взаємодії $U = U_{\text{прит.}} + U_{\text{від.}}$, то відповідно для $r = r_0$ одержуємо рівняння (3.127):

$$U_0 = -(e^2 r_0) [1 - (1/n)]. \quad (3.127)$$

Дане рівняння виражає енергію взаємодії між двома іонами, що знаходяться на відстані r_0 ; воно відоме як *рівняння Борна*. Крива залежності $U = f(r)$ також наведена на рис. 68. Мінімум на ній відповідає рівноважній відстані r_0 і енергії в рівноважному стані U_0 . Із характеру цієї кривої видно, що рівняння можна було б одержати і з умови мінімуму потенціальної енергії.

$$(dU/dr)_{r=r_0} = 0 \quad (3.128)$$

Потенціальні криві для іонів порівняно повільно наближаються до нуля – дія електростатичного притягання поширюється на доволі більші відстані, ніж дія ковалентного зв'язку. Для молекул, які складаються з двох багатовалентних іонів, рівняння набуває вигляду (3.129):

$$U_0 = -(z_1 z_2 e^2 / r_0) [1 - (1/n)]. \quad (3.129)$$

де z_1 і z_2 – зарядності іонів. Це рівняння використовується значно рідше, оскільки зв'язок у таких молекулах майже завжди далекий від іонного. Відповідно, рівняння можна розглядати лише як вельми грубе наближення.

Варто мати на увазі дві обставини, які впливають із характеру рівняння:

1) значення U_0 малочутливе до коливань n ; так, прийнявши $n = 11$ замість $n = 9$, ми б змінили величину U_0 тільки на $\approx 2\%$ ($10/11 - 8/9 = 2/99$);

2) наближеність майже не відбивається на результатах, оскільки енергія відштовхування становить $\approx 10\%$ від U_0 .

Для процесу утворення іонної молекули із атомів одновалентних елементів, який можна представити загальним рівнянням $A + B = A^+B^-$, діє співвідношення (3.130)

$$-E_{AB} = (e^2/r_0) [1 - (1/n)] + E_B - I_A, \quad (3.130)$$

Тут E_{AB} – енергія утворення молекули АВ із вільних газоподібних атомів, яка дорівнює за величиною енергії зв'язку; I_A – енергія іонізації атома А; E_B – спорідненість до електрона атома В.

Скористаємося рівнянням для оцінки величини E_{AB} на прикладі молекули КСІ ($r_0 = 2,67 \text{ \AA}$, $E_{Cl} = 3,61 \text{ еВ}$, $I_K = 4,34 \text{ еВ}$). Нехай $n = 9$, тоді:

$$E_{KCl} = \frac{(4,80 \cdot 10^{-10})^2}{2,67 \cdot 10^{-8} \cdot 1,60 \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) + 3,61 - 4,34 = 4,79 = 3,61 - 4,34 = 4,06 \text{ еВ} = 93,6 \text{ ккал/моль}$$

Одержана величина близька до дослідного значення енергії зв'язку в молекулі КСІ (101,0 ккал/моль).

Необхідно підкреслити, що навіть для атомів лужних металів і галогенів, перетворення яких в катіон (A^+) і аніон (B^-) пов'язане відповідно з втратою і приєднанням тільки одного електрона, не можна говорити про утворення ідеального іонного зв'язку.

Дійсно, внаслідок хвильової природи електронів вірогідність перебування електрона коло атома А в молекулі АВ дуже мала, але не дорівнює нулю, тобто в цьому випадку неможливе повне розділення зарядів (що характерно для вільних іонів A^+ та B^-). Це можна підтвердити і таким прикладом: якщо б в газоподібному стані для молекули КСІ збереглися властивості, які характерні вільним іонам K^+ та Cl^- , то тоді міжатомній відстані $2,67 \text{ \AA}$ відповідало б значення $\mu_{KCl} = 11,05 \text{ D}$.

3.5.2. Поляризація іонів. Відхилення від суто іонного зв'язку в будь-якій сполуці можна розглядати з інших позицій – вважати, що іони, які входять в молекулу, впливають один на одного. Цей ефект не був врахований при виведенні рівняння Борна, що є однією з причин його розходження з експериментом [10].

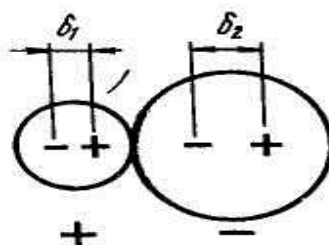


Рис. 69. Взаємна поляризація іонів.

Вплив один на одного близько розташованих і протилежно заряджених іонів викликає їх взаємну *поляризацію*. При зближенні іонів відбувається зміщення електронів відносно ядра, і виникає індукційний дипольний момент $\mu_{\text{інд}}$ (рис. 69). Відхилення від рівняння тим значніше, чим сильніше по-

ляризуються іони. Оскільки цей процес посилює зв'язок між іонами, то розрахунок призводить до занижених результатів.

Для оцінки величини коефіцієнта поляризації α потрібно врахувати, що α вимірюється в одиницях довжини в кубі. Дійсно, індукований дипольний момент визначається піднесенням заряду в степінь довжини диполя; у той же час він виражається множенням αE , де напруженість поля E відповідно до закону Кулона дорівнює $(F/e) = e/r^2$. Звідси випливає, що поляризація має вказану вище розмірність, тобто є мірою простору, що зайнятий частинками. У першому наближенні можна вважати, що

$$\alpha \approx r^3 \quad (3.131)$$

Тобто $\alpha \approx 10^{-24} \text{ см}^3$. Процес поляризації є двостороннім – у ньому поєднуються *поляризація* іонів з їх *поляризуючою дією*.

Поляризація іонів залежить від типу їх електронної структури, заряду і розміру. Оскільки найменш щільно пов'язана з ядром зовнішня електронна оболонка, то заради спрощення в першому наближенні можна прийняти, що поляризація іона зумовлена тільки деформацією цієї зовнішньої оболонки, тобто зміщенням зовнішніх електронних шарів двох іонів відносно їх ядер. При однакових зарядах і близьких радіусах поляризація мінімальна в іонів з конфігурацією благородного газу і максимальна в іонів з 18 зовнішніми електронами та має проміжне значення у іонів перехідних елементів з незавершеною d -оболонкою. Більша поляризація іонів неблагородно-газового типу пояснюється більшою кількістю зовнішніх електронів у них.

За підгрупами (однакові електронна структура і заряд іонів) поляризація зростає. Це пояснюється тим, що збільшення кількості електронних шарів у іонів-аналогів призводить одночасно до віддалення зовнішнього електронного шару від ядра і до посилення екранування ядра внутрішніми електронними шарами, що й сприяє інтенсивнішій деформації іонів.

Якщо даний елемент утворює іони різного заряду, то його поляризація буде тим меншою, чим більший його заряд, оскільки зростання останнього призводить до зменшення радіуса іона і зміцнення зв'язку електронів з ядром.

У ряду ізоелектронних іонів з благородноподібною конфігурацією поляризація зростає зі зменшенням позитивного заряду (наприклад, в ряду $\text{Mg}^{+2} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$). У таких рядах кількість електронних шарів однакова, і ріст поляризації пояснюється зменшенням позитивного заряду ядра.

Поляризуюча дія іонів також залежить від їх типу, заряду і радіуса. Вона тим значніша, чим більший заряд, чим менший радіус і чим стійкіша електронна оболонка. Найбільшу поляризуючу дію виявляють ті іони, які самі слабо поляризуються. Тому, якщо даний елемент утворює іони різного заряду, то їх поляризуюча сила різко зростає із збільшенням заряду, оскільки одночасно зі збільшенням заряду вона відбувається зменшення його радіуса.

Поляризація α і куби радіусів r^3 деяких іонів.

Табл. 8.

I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$	I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$	I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$	I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$
Li^+	0,029	0,32	Be^{2+}	0,008	0,043	F^-	0,96	2,35	O^{2-}	2,74	2,30
Na^+	0,187	0,92	Mg^{2+}	0,103	0,29	Cl^-	3,57	5,92	S^{2-}	8,94	5,3
K^+	0,888	2,35	Ca^{2+}	0,552	0,97	Br^-	4,99	7,5	Se^{2-}	11,4	7,0
Rb^+	1,49	3,18	Sr^{2+}	1,02	1,40	I^-	7,57	10,6	Te^{2-}	16,1	9,4
Cs^+	2,57	4,67	Ba^{2+}	1,86	2,40						

Навпаки, багатоатомні (комплексні) іони, які мають великі розміри і здебільшого сильно деформуються, зазвичай виявляють незначну поляризуючу дію.

Слід звернути увагу на інтенсивність поляризуючої дії іонів. Скориставшись законом Кулона, оцінимо напруженість електричного поля на відстані $r = 10^{-7}$ см (10 \AA) від іона:

$$e/r^2 = (4,80 \cdot 10^{-10}) / (10^{-7} \cdot 10^{-7}) = 4,80 \cdot 10^4 \text{ ел.-ст. од/см}^2$$

$$4,80 \cdot 10^4 \cdot 300 = 14,6 \cdot 10^6 \text{ В/см}$$

3.5.3. Вплив поляризації на властивості речовин. Поляризація і поляризуюча дія пояснюють багато властивостей різних речовин.

Поляризація іонів у молекулі, або, іншими словами, наявність у ній певної частини ковалентного зв'язку, збільшують його міцність. До рівняння для розрахунку енергії зв'язку у цьому випадку потрібно додати член, який враховує поляризацію E_n ; тоді воно прийме вигляд:

$$-E_{AB} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_{II} + E_B - I_A \quad (3.132)$$

Не потрібно думати, що молекули зі значною долею ковалентного зв'язку завжди більш щільні, ніж іонні сполуки. Тут слід розрізняти стійкість до розпаду на іони і стійкість у відношенні розпаду на атоми.

Поляризація приводить до зменшення відстані між іонами і до збільшення енергії зв'язку між ними. Наприклад, хоч r_{Ag^+} співмірний з r_{Na^+} і r_{K^+} , однак поляризуючий вплив Ag^+ більший, ніж Na^+ і K^+ . Це одна із причин того, чому $AgCl$ не розчиняється у воді, а $NaCl$ і KCl добре розчинні. У сполуках даного катіона з аніонами-аналогами (наприклад, з Cl^- , Br^- і I^-) ступінь дисоціації в розчинах, як правило, зменшується – відчувається зріст поляризованості аніона. [11]

Взаємна поляризація іонів полегшує руйнування кристалів, тобто понижує температуру плавлення. Понижує тим значніше, чим сильніше деформується в результаті поляризації кристалічна решітка. Так, хоча у RbF і TlF радіуси катіонів співпадають, однак іон Tl^+ сильніше поляризується і виявляє значно більшу поляризуючу дію на іон F^- , ніж іон Rb^+ . Це відбивається на температурах плавлення вказаних солей: $(t_{пл})_{RbF} = 780^\circ\text{C}$, а $(t_{пл})_{TlF} = 327^\circ\text{C}$.

Наявність максимумів на кривих залежності температури плавлення від молекулярної ваги для галогенідів лужних металів робиться зрозумілим,

якщо врахувати послаблення поляризуючої дії катіонів у ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ і посилення поляризованості в ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$.

Підвищення температури звичайно сприяє поляризації. Оскільки нагрівання збільшує амплітуду коливання іонів і тим самим зближує їх, то воно може призвести до підтягування одних іонів до інших, тобто до перебудови структури речовини; відбувається поліморфне перетворення. Не виключена можливість того, що нагрівання викличе повне перетягування електрона (електронів) від аніона до катіона. У результаті відбудеться термічна дисоціація речовини. Чим сильніша поляризація (поляризуюча дія), тим нижча температура дисоціації. Тому, наприклад, $t_{\text{дис}}$ спадає для даного катіона від MeCl до MeI і для даного аніона від NaX до LiX . Інший приклад: якщо розклад CaI_2 потребує високих температур, то реакція $\text{AuI}_3 = \text{AuI} + \text{I}_2$ відбувається при низьких температурах; при ще нижчих температурах повинна відбуватись дисоціація CuI_2 . Тому у звичайних умовах ця речовина не існує.

Зменшення температури розпаду зі збільшенням поляризуючої сили можна проілюструвати і на складніших об'єктах, де механізм термічної дисоціації інший. Дійсно, CdCO_3 ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97\text{\AA}$) розкладається при 850°C , а CaCO_3 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99\text{\AA}$) – при 360°C . У даному випадку процес протікає за рівнянням (3.133):



Один із атомів кисню поляризований не тільки карбоном, але й металом (*контрполяризація*). Різниця в поляризації зв'язків $\text{Me}-\text{O}$ та $\text{O}-\text{C}$ з температурою зменшується, що й приводить зрештою до дисоціації. Ця контрполяризація в ряду однотипних іонів (наприклад, $\text{Ca}^{2+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$) послаблюється, що й пояснює підвищення температури дисоціації відповідних карбонатів. Контрполяризація може стати настільки значною, що сполука виявиться стійкою тільки при низьких температурах.

Хімікам добре відомо, що вільні кисневмісні кислоти, як правило, менш стійкі, ніж більшість їх солей. Прикладом можуть служити H_2CO_3 і H_2SO_3 . Це пояснюється, по-перше, дуже сильною поляризуючою дією H^+ і, по-друге, іншим характером контрполяризації. Протон, проникаючи в кисневий аніон, знижує його заряд і зменшує деформованість. Тому однозарядні іони HCO_3^- і HSO_3^- менш стійкі, ніж двохзарядні іони CO_3^{2-} та SO_3^{2-} . Інший протон робить частинку ще менш стійкою, тому і H_2CO_3 , і H_2SO_3 розпадаються, легко втрачаючи воду. Це також одна із причин того, що кисневмісні кислоти є більш сильними окисниками, ніж безкисневі кислоти.

Деформованість електронної оболонки відчувається і на оптичних властивостях речовин. Поглинання тих чи інших променів зв'язане зі збудженням зовнішніх електронів. Електронні переходи відповідають тим меншим енергіям, чим більше поляризована частинка. Якщо остання стійка, то збудження потребує більшої енергії. Якщо атом (іон) легко поляризується, то збудження виникає при невеликих енергетичних затратах. Речовина є забарвленою. Тому поряд із речовинами, колір яких зумовлений

забарвленням іонів, що містяться в них, існують забарвлені сполуки, утворені безколірними іонами. У таких випадках колір сполуки є результатом міжіонної взаємодії. Чим більша поляризація і поляризуюча дія іонів, тим більше підстав очікувати появу забарвлення. Очевидно, що зі збільшенням цих ефектів забарвлення повинно посилюватися. Ці міркування можна підтвердити багатьма прикладами. Обмежимося деякими із них, причому представимо читачеві можливість самому пояснити їх. RbI_2 забарвлений, CaI_2 безколірний; серед сульфідів металів зустрічається доволі більше забарвлених сполук, ніж серед оксидів; у ряду $\text{NiCl}_2 - \text{NiBr}_2 - \text{NiI}_2$ барва поглиблюється; якщо бромід елемента не забарвлений, то навряд чи буде забарвлений його хлорид; можна назвати ряд речовин, які набувають кольору при нагріванні.

3.5.4. Полярний зв'язок і електронегативність. Зв'язок в молекулах A_2 і B_2 ковалентний. Якщо б зв'язок АВ також був би ковалентний, то:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}}, \quad (3.134)$$

де E – енергія зв'язків. Інакше кажучи, у виразі:

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \quad (3.135)$$

ΔE (3.135) дорівнювала б 0 (заміна середнього арифметичного середнім геометричним приводить до того, що у всіх випадках ΔE є величинами позитивними). Енергія несиметричного зв'язку, обчислена за рівнянням, завжди менша від знайденої із досліду. Це пояснюється тим, що ковалентний зв'язок між різними атомами завжди тією чи іншою мірою полярний. За ступенем відхилення величини ΔE від нуля можна судити про ступінь полярності ковалентного зв'язку і тим самим про здатність атомів притягувати до себе електрони (характер зміни ΔE і дипольного моменту однакові, а останній зростає зі збільшенням ступеня полярності зв'язку).

Величина ΔE (3.136) залежить від різниці електронегативностей (x) елементів. Полінг знайшов, що цю залежність можна виразити приблизним співвідношенням

$$\Delta E = \text{const} (x_B - x_A)^2. \quad (3.136)$$

Електронегативності в системі Полінга вибрані такими, щоб їх різниця давала ΔE в електрон-вольтах ($\text{const} = 1$); електронегативність фтору прийнята рівною 4,0 (якщо потрібно одержати ΔE в кілокалоріях, то величину const беруть рівною 23,06). Поєднання рівнянь дозволяє вирахувати величину E_{A-B} .

При $x_A = x_B$ зв'язок ковалентний і $\Delta E = 0$, при $x_A \neq x_B$ зв'язок полярний. Чим значніше відрізняються один від одного x_A та x_B , тим полярніший цей зв'язок. Якщо $x_A \ll x_B$, то зв'язок можна вважати іонним. Таким чином, зі збільшенням різниці електронегативностей зростає ступінь іонного зв'язку. Рис. 70. приблизно виражає залежність між ступенем іонності зв'язку і різницею електронегативностей елементів. Із рис. 70. випливає, що тільки для фторидів лужних і лужноземельних металів, для яких $x_A - x_B = 2,8 / 3,3$, зв'язок можна вважати близьким до іонного.

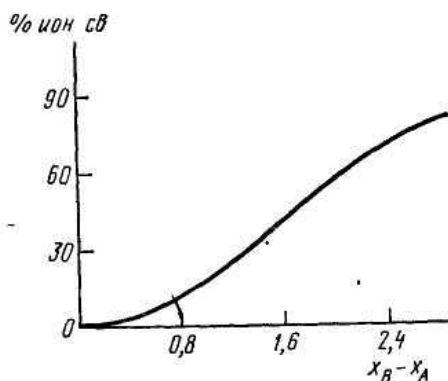


Рис. 70. Залежність ступеня іонізації зв'язку від різниці електронегативності.

Знову підкреслимо приблизність концепції електронегативності і, зокрема, принципову неточність виведеного рівняння. Адже при утворенні молекули АВ може змінитися кількість зв'язаних електронів. Розрахунок електронегативності за Полінгом може привести до значних розходжень між дослідними і розрахованими значеннями енергії зв'язку (особливо при великій різниці в значеннях χ_A та χ_B), однак він зручний для наближених оцінок і для систематизації [11].

3.6. Розділ шостий

Хімічний зв'язок в комплексних сполуках

3.6.1. Комплексні сполуки. У структурі комплексних сполук можна розрізнити *координаційну (внутрішню) сферу* – угруповання, що складається із центральної частинки – *комплексоутворювача* – іона чи атома і *лігандів* (*а-дендів*), молекул або іонів протилежного знаку. У формулах комплексних сполук координаційна сфера позначається квадратними дужками. Прикладом таких речовин є $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Кількість лігандів, розташованих навколо комплексоутворювача, називається *координаційним числом*. Іони, які знаходяться за межами координаційної сфери, утворюють *зовнішню сферу* комплексу [6].

Координаційна сфера зберігається і в розчинах комплексних сполук. Наприклад, перераховані речовини дисоціюють в розчинах із утворенням *комплексних іонів* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Викладені тут уявлення про будову комплексних сполук лежать в основі *координаційної теорії*, висуненої й розробленої у другій половині XIX ст. Вернером (Швейцарія). Координаційна теорія, подібно до теорії Бутлерова для органічних речовин, дала можливість встановити будову комплексів задовго до розробки фізичних методів визначення їх структури.

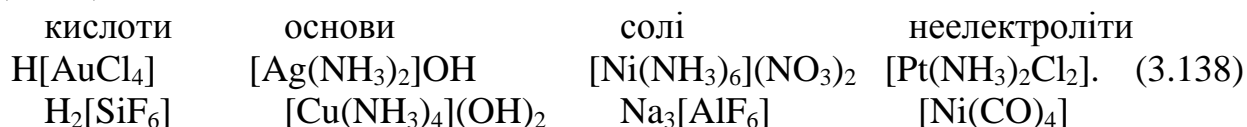
Багато комплексів можуть бути одержані в результаті сполучення простих речовин, наприклад по реакціям:





Комплексних сполук відомо значно більше, ніж усіх інших неорганічних речовин. Вони знаходять практичне застосування в різних сферах. Велика роль комплексів у біологічних процесах. Достатньо сказати, що комплексними сполуками є дві речовини, без яких неможливе життя вищих тварин та рослин – гемоглобін (комплексоутворювач Fe^{2+}) та хлорофіл (комплексоутворювач Mg^{2+}).

Серед комплексних сполук є кислоти, основи і солі. Є також речовини, що не дисоціюють на іони, тобто *неелектроліти*. Ось кілька прикладів (3.138):



Комплексоутворення особливо характерне для іонів перехідних металів, зокрема, для іонів Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} та іонів елементів VIII групи періодичної системи.

Лігандами в комплексних сполуках часто є іони галогенів CN^- , NCS^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і нейтральні молекули H_2O , NH_3 , N_2H_4 (гідразин), $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (піридин), $\text{N}_2\text{H}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (етилендіамін), а етилен- C_2H_4 та бензол- C_6H_6 можуть утворювати π -комплекси та сандвіч-структури.

Координаційне число для деяких комплексоутворювачів постійне, наприклад, у всіх комплексах Cr^{3+} і Pt^{4+} воно дорівнює 6. Однак для більшості іонів-комплексоутворювачів воно може бути різним. Це залежить від природи лігандів і умов утворення комплексів. Наприклад, в комплексах Ni^{2+} зустрічаються координаційні числа 2 і 4. Найбільш звичними координаційними числами в комплексах є 6 та 4. Відомо дуже мало комплексів з координаційним числом, більшим за 8.

Деякі ліганди мають у своїх молекулах декілька груп, якими вони можуть приєднуватися до комплексоутворювача. Наприклад, у молекулі $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ міститься дві групи NH_2 , які легко приєднуються до іонів Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} . Кожен із цих лігандів може займати в комплексах місце двох звичайних лігандів, таких, як молекули NH_3 або H_2O . *Координаційна ємність (детантність)* $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ дорівнює двом. Відомі ліганди з координаційною ємністю, що дорівнює трьом, чотирьом і більше.

Серед комплексних сполук розрізняють: *аквасполуки* (ліганди – молекули H_2O), наприклад, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; *аміакати* (ліганди – молекули NH_3), наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; *гідросполуки* (ліганди – іони OH^-), наприклад, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. та *ацидокомплекси* (ліганди – кислотні залишки), наприклад, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Відомо також багато сполук *змішаного типу*: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$.

Назви комплексних сполук утворюються аналогічно до назви звичних солей (NaCl – хлорид натрію, K_2SO_4 – сульфат калію) з тією лише різницею, що вказуються ліганди і ступінь окислення центрального іона. Молекули H_2O

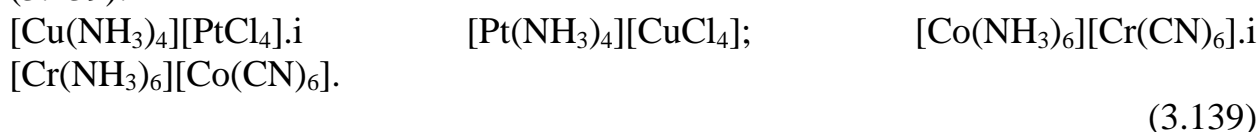
і NH_3 позначаються відповідно “акво” і “амін”. Ось кілька прикладів, що ілюструють номенклатуру комплексів:

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.– гексахлороплатинат (IV) калію; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гекса-аквохрому (III); $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.– дихлордіамінплатини (II); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{ClO}_4$ – перхлорат хлорнітротетраамінкобальту (III).

3.6.2. Ізомерія комплексних сполук. Серед комплексних сполук, як і серед органічних молекул, широко поширене явище ізомерії. Саме вивчення ізомерії комплексів вперше дозволило встановити їх просторову будову.

Коротко розглянемо основні типи ізомерії комплексних сполук.

Іонізаційна ізомерія властива тим сполукам, в яких як катіон, так і аніон є комплексними. Вона зумовлена різним розподіленням лігандів між 2-двома комплексоутворювачами. Прикладом таких ізомерів служать сполуки (3.139):



Ізомерія лігандів можлива у тих випадках, коли молекули чи іони, що є лігандами, можуть існувати в декількох ізомерних формах.

Для комплексів характерні види ізомерії, пов'язані з різним просторовим розташуванням частинок: *стерео-ізомерія* та *дзеркальна ізомерія*.

Для комплексів із координаційним числом 4 стерео-ізомерія можлива, коли чотири ліганди знаходяться в одній площині.

При тетраедричному розташуванні лігандів стерео-ізомерія неможлива.

Прикладом дзеркальних ізомерів є комплекси хрому (III), що містять дві молекули етилендіаміну. Координаційне число Cr^{+3} дорівнює 6. Ліганди розташовуються на вершинах октаедра, в центрі якого знаходиться іон Cr^{3+} . Молекула етилендіаміну, що має зігнуту форму, приєднується до іона хрому двома групами NH_2 (як уже вказувалося, вона займає два координаційні місця, детантність-2). При наявності в октаедричному комплексі двох молекул етилендіаміну можливі два варіанти структури, що показані на рис. 71. Ці форми відносяться одна до одної як предмет до свого дзеркального відображення.

Як і в органічних сполуках, дзеркальні ізомери комплексів мають абсолютно однакові хімічні і фізичні властивості. Вони розрізняються лише асиметрією кристалів і в різних напрямках повертають площину поляризації світла.

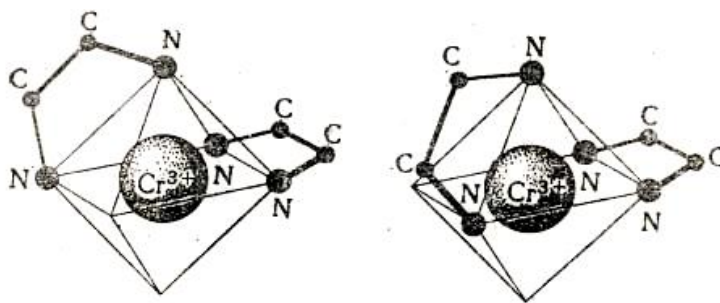


Рис. 71. Схематичне зображення структур дзеркальних ізомерів комплексів хрому з етилендіаміном.

Атоми гідрогену в молекулі етилендіаміну не показані. Існування дзеркальної ізомерії комплексних сполук було передбачене Вернером на підставі координаційної теорії. Він же і синтезував такі сполуки.

3.6.3. Пояснення хімічного зв'язку в комплексах. Теорія, яка пояснює утворення комплексних сполук, вперше почала розроблятися в 1916-1922 рр. у дослідженнях Косселя і Магнуса (Німеччина) [1]. В її основу були покладені електростатичні уявлення. Іон-комплексоутворювач притягує до себе як іони протилежного знаку, так і полярні молекули. З іншого боку, частинки що оточують комплексоутворювач, відштовхуються одна від одної. При цьому енергія відштовхування тим значніша, чим більше частинок групується навколо центрального іона.

Якщо вважати, як це зробили Коссель та Магнус, взаємодію частинок в комплексах суто електростатичною, що відбувається за законом Кулона, то може бути підрахована енергія зв'язку лігандів з комплексоутворювачем. У цих розрахунках комплексоутворювач і ліганди розглядалися як недеформовані заряджені сфери. Читачі можуть легко провести такі обчислення для іонів $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (тетраедрична будова), $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (октаедричне розташування лігандів), $[\text{AgI}_2]^-$ (лінійна структура), скориставшись величинами відповідних іонних радіусів.

Ці розрахунки дають правильний порядок величини енергії зв'язку в комплексах вказаного типу. Для комплексів, де лігандами є полярні молекули, результати розрахунку гірші. Вони можуть бути покращені, якщо врахувати ефект поляризації.

Розрахунки Косселя і Магнуса показали також, що при значному збільшенні числа лігандів сила відштовхування між ними настільки збільшується, що комплекси стають нестійкими. Так, було знайдено, що достатньо стійкі комплекси повинні у випадку одновалентних комплексоутворювачів мати координаційні числа 2 та 3, у випадку двохвалентних – 4, для тривалентних – 4, 5, та 6. Ці результати доволі близькі до того, що спостерігається в дійсності.

Таким чином, електростатичні уявлення вказали причину утворення комплексних зв'язків, дозволили теоретично оцінити їх міцність і в першому наближенні пояснити координаційні числа.

Уявлення про комплекси як агрегати, що складаються з заряджених сфер, які не деформуються, є дуже односторонньою моделлю і тому не може пояснити багатьох особливостей. Наприклад, електростатичні уявлення не можуть пояснити, чому деякі комплекси з координаційним числом 4 мають плоску будову (комплекси Cu^{2+} , Pt^{2+} та ін.). Якщо користуватись моделлю заряджених куль, то енергетично найбільш вигідним явищем є тетраедричне розташування чотирьох лігандів навколо комплексоутворювача.

Вказана модель виявилася також абсолютно непридатною для пояснення магнітних властивостей комплексних сполук. Як ми знаємо, досліджування магнітних властивостей речовини дозволяє визначити число неспарених електронів. Згідно з уявленнями Косселя і Магнуса взаємодія іонів з лігандами не приводить до зміни електронної будови, тому число неспарених електронів іона в комплексі повинно бути таким самим, як і у вільного іона. Однак досвід показує, що в комплексах це число може бути іншим, причому різним в залежності від природи лігандів. Так, у іона Fe^{2+} є 4 неспарені електрони; стільки ж їх у комплексі $[\text{FeF}_6]^{4-}$; однак в іоні $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ всі електрони є спареними.

Тому сучасна теорія поряд з електростатичним фактором враховує також квантовомеханічну взаємодію частинок.

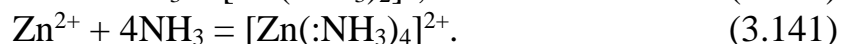
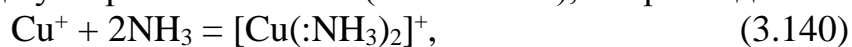
3.6.4. Квантово-механічне трактування хімічного зв'язку в комплексних сполуках [4]. Сьогодні для пояснення і розрахунку хімічного зв'язку в комплексах використовується кілька квантовомеханічних методів.

Метод валентних зв'язків передбачає, що між лігандами і комплексоутворювачем виникають донорно-акцепторні зв'язки за рахунок пар електронів, що є в лігандах. За допомогою цього методу було пояснено будову і багато властивостей (в тому числі й магнітні) великої кількості комплексних сполук.

Теорія кристалічного поля ґрунтується на електростатичній моделі. Однак на відміну від теорії Косселя та Магнуса тут розглядається деформація в електронних оболонках іона-комплексоутворювача, що відбувається під дією лігандів. Ця теорія виявилась дуже плідною. На сьогодні її застосовують частіше, ніж метод валентних зв'язків.

Звичайно, теорія кристалічного поля, яка виходить з іонної моделі, потребує видозмін в тих випадках, коли в комплексі є помітна доля ковалентного зв'язку. Коли ця доля порівняно невелика, використовується теорія поля лігандів, в якій наявність ковалентного зв'язку вираховується введенням певних поправок у розрахунки, що проводяться методами теорії кристалічного поля. У випадку значного ковалентного зв'язку використовується метод молекулярних орбіталей, що застосовується з врахуванням уявлень теорії кристалічного поля (такий підхід інколи також називають теорією поля лігандів).

3.6.5. Метод валентних зв'язків. Ми знаємо, що катіон NH_4^+ створюється за рахунок неподіленої електронної пари, що є в молекулі аміаку. Його формування можна розглядати як приєднання молекули NH_3 до іона гідрогену. Аналогічно можна трактувати приєднання молекул аміаку до іонів металів, що призводить до утворення аміакатів (3.140-3.141), наприклад:



Згідно з теорією валентних зв'язків при утворенні комплексів виникають донорно-акцепторні зв'язки за рахунок неподілених електронних пар лігандів. Ці електронні пари надходять в загальне використання ліганда і

центрального іона, займаючи при цьому вільні гібридні орбіталі комплексоутворювача.

У наведених прикладах іони Cu^+ і Zn^{2+} мають закінчений третій ярус. У наступному четвертому ярусі у них є вільні s - та p -орбіталі. В комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ дві електронні пари молекул NH_3 займають дві sp -гібридні орбіталі. Такий вид гібридизації, як ми знаємо, зумовлює лінійну структуру частинки. У комплексі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ чотири електронні пари займають sp^3 -гібридні орбіталі. Комплекс має тетраедричну будову.

При утворенні донорно-акцепторних зв'язків у комплексах можуть використовуватись не тільки s - і p -орбіталі. У цих випадках згідно з теорією валентних зв'язків виникає гібридизація з участю d -орбіталей. В табл. 9 наведені деякі види гібридизації і відповідні їм структури. В останній графі цієї таблиці вказані іони-комплексоутворювачі, в комплексах яких метод валентних зв'язків виявив наявність даного типу гібридизації.

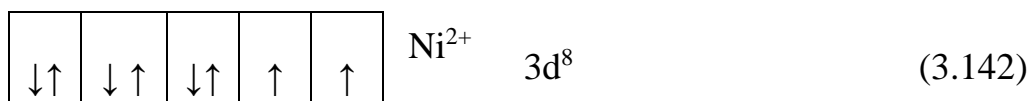
Вид гібридизації і структура комплексу визначаються в основному електронною будовою центрального іона, але вони також залежать і від природи лігандів.

Види гібридизації і відповідні їм структури комплексів.

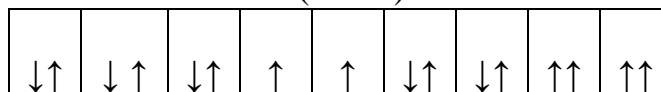
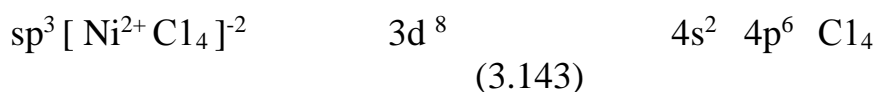
Табл.9.

Гібридизація	Структура	Іони
Sp	Лінійна	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
Sp^3	Тетраедрична	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ (рідко)
Sp^2d	Плоска	$\text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Au}^{3+}$
Sp^3d^2	Квадратна Октаедрична	$\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$

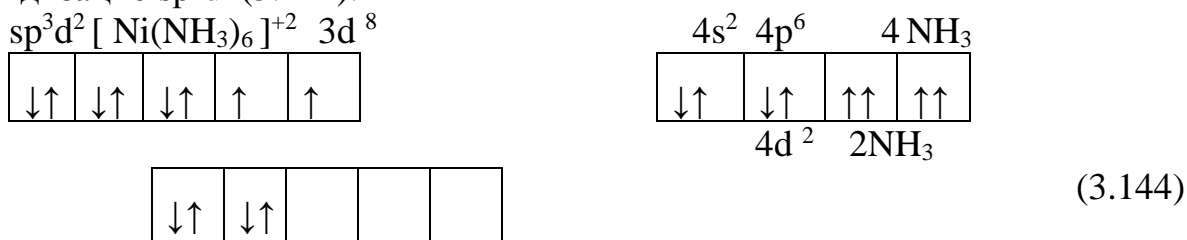
Наприклад, іон Ni^{2+} має конфігурацію d^8 . Згідно з правилом Хунда 8 d -електронів розподіляються за квантовими комірками таким чином (3.142):



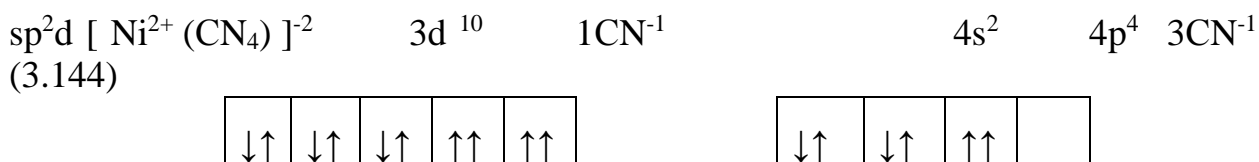
При утворенні комплексу Ni^{2+} з аніонами Cl^- , які порівняно слабо взаємодіють з катіонами Ni^{2+} (іон Cl^- має великий радіус), електронні пари знаходяться на орбіталі наступного електронного шару, $[\text{Ni}^{2+} \text{Cl}_4]^{-2}$, утворюючи комплекс (3.143) sp^3 гібридизації тетраедричної будови:



З молекулами NH_3 іон Ni^{2+} взаємодіє сильніше, ніж з іонами Cl^- . Тому він приєднує 6 молекул NH_3 , утворюючи іон $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, утворюючи гібридизацію sp^3d^2 (3.144):



Ще сильніше іон Ni^{2+} взаємодіє з іонами CN^- . У цьому випадку відбувається спарювання двох d -електронів іона Ni^{2+} і вільна комірка, що утворюється, заповнюється електронною парою іона CN^- , $[\text{Ni}^{2+}(\text{CN})_4]^{-2}$, утворюючи комплекс (3.144) гібридизації sp^2d , плоскої будови:



За допомогою методу валентних зв'язків можна передбачити реакційну властивість комплексних сполук. Остання значною мірою визначається швидкістю обміну лігандів комплексу на інші іони або молекули, що відбувається у розчині. Умовами, які сприяють обміну лігандів, є:

- 1) “зовнішня” гібридизація;
- 2) наявність у комплексоутворювача вільних “внутрішніх” d -орбіталей.

У випадку “зовнішньої” гібридизації зв'язок лігандів з комплексоутворювачем слабший, ніж при наявності “внутрішньої” гібридизації. Тому один із лігандів порівняно легко може відділитися від комплексу, запропонувавши своє місце іншій частинці, що знаходиться в розчині. Так, комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, в якому має місце “зовнішня” гібридизація, більш реакційноздатний, ніж $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, де гібридизація “внутрішня”.

За наявності вільних “внутрішніх” d -орбіталей механізм обміну інший. В цьому випадку, дякуючи існуванню вільної орбіталі, стає можливим приєднання до комплексу додаткової частинки із тих, що знаходяться в розчині. Після такого приєднання може відбутися відщеплення одного із лігандів. Таким чином, відбувається заміна одного із лігандів у комплексі [1].

3.6.6. Теорія кристалічного поля [6]. Ця теорія розглядає вплив лігандів на d -орбіталі іона-комплексоутворювача. У вільному атомі або іоні енергії всіх d -електронів, що належать до однієї й тієї самої електронної оболонки, однакові. Ці електрони займають один енергетичний рівень. Ліганди, які приєднані до позитивного іона, є або негативними іонами, або полярними молекулами, повернутими до комплексоутворювача своїм негативним полюсом. Між електронними хмарами d -електронів і негативними лігандами діють сили відштовхування, які призводять до

збільшення енергії d -електронів. Однак вплив лігандів на різні d -орбіталі, що розташовані близько до лігандів, зростає більше, а на d -орбіталях, що віддалені від лігандів, – менше, бо під дією лігандів відбувається *розщеплення енергетичних рівнів d -орбіталей*. Розглянемо ситуацію, яка виникає при октаедричному і тетраедричному розташуванні лігандів навколо комплексоутворювача.

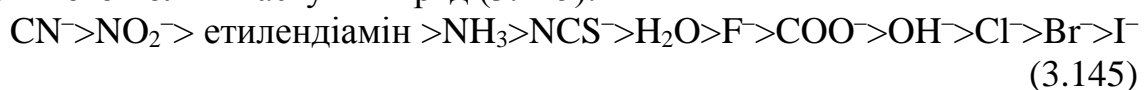
У октаедричному оточенні орбіталі d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$, які позначаються d_{γ} , розташовуються таким чином, що вони підлягають сильному впливові поля лігандів. Електрони, що займають ці орбіталі, мають більшу енергію.

Величина *енергії розщеплення Δ* залежить від природи лігандів і від конфігурації комплексу. Якщо ліганди і їх відстані від центру комплексоутворювача однакові, то величина Δ для тетраедричного оточення становить $4/9$ величини Δ для октаедричного оточення. Величина енергії розщеплення Δ може бути розрахована теоретично методами квантової механіки і експериментально за спектрами поглинання комплексних сполук.

Як ми знаємо, спектр поглинання у видимій і ультрафіолетовій області пов'язаний з переходом електронів із одних енергетичних рівнів на інші. Речовина поглинає ті кванти світла, енергія яких дорівнює енергії відповідних електронних переходів. Спектр поглинання (отже, і колір) більшості комплексів d -елементів зумовлений електронними переходами з нижчої d -орбіталі на d -орбіталь з більш високою енергією. Так, наприклад, комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має максимум поглинання при хвиловому числі $\nu = 20300 \text{ см}^{-1}$. Це зумовлює фіолетове забарвлення цього комплексу. Іон Ti^{3+} має тільки один d -електрон, який в октаедричному комплексі може переходити з d_e -орбіталі на d_{γ} -орбіталь. Енергія квантів, яка відповідає $\nu = 20300 \text{ см}^{-1}$ (що в перерахунку на g -іон становить 57 ккал), дорівнює у відповідності з викладеним вище величині Δ .

Таким чином, теорія кристалічного поля пояснює добре відомий хімікам факт, що іони елементів вставних декад забарвлені, в той час як іони, що мають конфігурацію благородних газів, – безколірні. Стає також зрозумілим, чому іон Cu^+ має конфігурацію d^{10} , так як тут заповнені всі d -орбіталі Cu^+ , тому переходи електронів з однієї d -орбіталі на іншу неможливі і сполуки міді Cu^+ незабарвлені. В іона Cu^{2+} конфігурація (d^9) одна d -орбіталь вільна і сполуки міді Cu^{2+} забарвлені (наприклад малахіт). З тієї ж причини безбарвними є іони, що мають електронну конфігурацію d^{10} : Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Hg^{2+} .

Як уже вказувалося, величина Δ , що характеризує силу поля, створюваного лігандами, залежить від природи лігандів. Вивчення спектрів комплексних сполук дозволило визначити значення *енергії розщеплення Δ* , показало, що ліганди можуть бути розташовані за порядком зменшення сили кристалічного поля в наступний ряд (3.145):



Наведена послідовність називається *спектрохімічним рядом*.

Якщо кількість d -електронів комплексоутворювача не перевищує кількість d -орбіталей з низькою енергією, то вони, звичайно, розташовуються на цих орбіталях. Наприклад, три d -електрони іона Cr^{3+} в октаедричному полі займають три d -орбіталі з низькою енергією.

Завдяки такій електронній конфігурації комплекси тривалентного хрому дуже міцні, оскільки електронні хмари d -орбіталей розташовуються між лігандами і слабо екранують заряд ядра хрому. Цим пояснюється те, що комплексів Cr^{3+} відомо дуже багато.

Як ми знаємо, електрони розподіляються за квантовими комірками, орбіталями у відповідності з правилом Хунда. При достатній кількості комірок в кожній із них розташовується по одному електрону. Це пояснюється тим, що електрони відштовхують один одного і тому прагнуть зайняти різні орбіталі. Для того, щоб перевести електрон з орбіталі, де він один, на орбіталь, де уже є електрон, потрібна затрата певної кількості енергії P . Величина P може бути визначена квантово-механічним розрахунком. У зв'язку з цим при наявності в іоні комплексоутворювача більшої кількості електронів, ніж кількість орбіталей з низькою енергією, можуть виникати дві ситуації. При $\Delta < P$ електрони центрального іона в комплексі займають ті самі орбіталі, що й у вільному іоні. Іон металу знаходиться у стані з високим спіном. Якщо ж $\Delta > P$, то кристалічне поле викликає перехід електронів в уже зайняті комірки з більш низькою енергією. У результаті спарювання електронів спін зменшується – іон металу знаходиться у стані з низьким спіном.

Неповне укомплектування електронами орбіталей d_e або d_y порушує симетрію комплексу. Це порушення може бути дуже сильним. Так, наприклад, у іона Cu^{2+} , що має конфігурацію d^9 , в октаедричному оточенні на орбіталі $d_{x^2 - y^2}$ знаходиться тільки один електрон. Ця орбіталь екранує заряд ядра менше, ніж інші, тому розташовані навколо неї чотири ліганди будуть зв'язані значно міцніше, ніж два інші. Останні можуть легко відщеплюватися від комплексу. Тому для іона Cu^{2+} характерне координаційне число 4 і плоска будова комплексів. Відомо велика кількість комплексних сполук, де лігандами являються молекули, що містять ненасичені π -зв'язки. Такі комплекси з неполярними лігандами називаються π -комплексамі, наприклад $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ -сіль Цейзе, або сендвіч-сполуками – ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, це комплекси з циклічними ненасиченими органічними речовинами. В таких комплексах подача електронів металу на розрихляючу орбіталь ліганда послаблює зв'язок між атомами вуглецю при кратному зв'язку і робить їх більш реакційно здатними в реакціях приєднання і заміщення [1].

\