

расщепления увеличивается, например:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (273 кДж/моль) —  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (407 кДж/моль) —  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (477 кДж/моль).

а) Как можно объяснить этот факт?

б) Приведите значения энергии расщепления для ионов  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  и  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ . Объясните различие значений  $\Delta$ .

21. Постройте энергетическую диаграмму  $d$ -орбиталей иона  $\text{Ti}^{3+}$  для комплекса  $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ .

б) На какую орбиталь возможен переход электрона при возбуждении — поглощении света?

в) Какова окраска иона  $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ , если электронный переход отвечает поглощению энергии  $\Delta = 2,48 \text{ эВ}$ ? Рассчитайте длину волны поглощаемого света, по приложению 15 установите окраску комплекса.

в) Почему соединения ионов  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  бесцветны?

● **О п ы т 6. Влияние электронной конфигурации комплексообразователя на окраску комплекса.** В сильно подкисленный раствор соединения титана (IV) внесите гранулу цинка. Объясните изменение окраски раствора, имея в виду, что соединение титана (IV) превращается в соединение титана (III) — аквакомплекс  $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ .

? 22. Почему безводный сульфат меди (II), медный купорос и аммиакат меди (II) имеют разную окраску?

● **О п ы т 7. Влияние природы лиганда на окраску комплексов.** Безводный сульфат меди (II) растворите в воде. К полученному раствору прилейте раствор аммиака. Объясните выделение теплоты при растворении  $\text{CuSO}_4$  и изменение окраски.

● **О п ы т 8. Сравнение окраски безводных солей и кристаллогидратов.** В тигле нагрейте кристаллогидраты  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и получите безводные соли. После охлаждения к солям прилейте по каплям воду. Объясните условия превращения кристаллогидратов в безводные соли и наоборот. Объясните, почему изменяется окраска исследуемых веществ при нагревании и при растворении.

#### § 4. Описание комплексов с позиций теории молекулярных орбиталей (МО)

**Важнейшие понятия.** Теория молекулярных орбиталей. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей комплекса. Связывающая, разрыхляющая, несвязывающая орбитали, условия их образования. Молекулярные орбитали сигма- и пи-типа, условия их образования. Классификация лигандов по способности к донорно-акцепторному и дативному взаимодействию.

! Следует уметь. 1. Применять основные положения теории молекулярных орбиталей для объяснения строения и свойств комп-

лексных соединений. 2. Изображать схемы перекрывания  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для линейного и октаэдрического комплексов без пи-связывания.

3. Распределять электроны по молекулярным орбиталям высоко- и низкоспиновых комплексов. 4. Объяснять способность лигандов к донорно-акцепторному и дативному взаимодействию и влияние их природы на параметр расщепления. 5. Объяснять влияние характера распределения электронов по молекулярным орбиталям на пара- и диамагнитные свойства комплексов, их окраску, прочность связи комплексообразователей — лиганд. 6. Сравнить достоинства и недостатки теорий ВС, КП и МО применительно к комплексам.

? 23. Сформулируйте основные положения теории молекулярных орбиталей применительно к описанию комплексных соединений. а) Приведите схемы перекрывания  $s$ - и  $p$ -орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для линейного комплекса  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . б) Постройте приближенную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для этого комплекса. в) Сопоставьте описание комплекса  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  с позиций теории МО и ВС (см. задание 12).

24. Сформулируйте метод ЛКАО—МО применительно к октаэдрическим комплексам без пи-связывания.

а) Приведите схемы перекрывания валентных орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для октаэдрического комплекса без пи-связывания.

б) Постройте приближенную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса без пи-связывания.

25. Используя данные заданий 16 и 24, распределите валентные электроны по орбиталям и определите электронную конфигурацию октаэдрических комплексов  $\text{CoF}_6^{3-}$  и  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

а) Электроны каких молекулярных орбиталей обеспечивают химическую связь в этих комплексах?

б) Какой из этих комплексов пара-, а какой диамагнитен; какой низко- и какой высокоспиновый и чем это объясняется?

26. Сопоставьте теорию молекулярных орбиталей, валентных связей и кристаллического поля применительно к диамагнитному комплексу  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  октаэдрического строения.

27. Изобразите типы  $\pi$ -перекрывания  $\pi_d$ -орбиталей центрального атома октаэдрического комплекса с подходящими по симметрии групповыми орбитальными лигандов.

28. а) По какому принципу различают  $\pi$ -донорно-акцепторное и  $\pi$ -дативное взаимодействие центрального атома и лиганда в комплексе?

б) Как влияет на значение параметра расщепления  $\Delta$  комплекса возможность проявления между комплексообразователем и лигандами  $\pi$ -донорно-акцепторного и  $\pi$ -дативного взаимодействия?

29. Дайте классификацию лигандов по их способности проявлять