

Θεωρία του δεσμού σθένους

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε μια αρκετά απλή θεωρία, τη θεωρία του δεσμού σθένους, με την οποία θα μπορούμε να εξηγήσουμε με αρκετή επιτυχία τη γεωμετρία των συμπλόκων, καθώς και ορισμένες μαγνητικές ιδιότητες αυτών.

Θεωρία του δεσμού σθένους

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖ Αναφέρετε τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που εμφανίζει ο δεσμός στα σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων.
- ❖ Εφαρμόζετε τη θεωρία του δεσμού σθένους στην ερμηνεία της γεωμετρίας και των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων.
- ❖ Διακρίνετε τη σχέση μεταξύ αριθμού σύνταξης, τύπου υβριδισμού και γεωμετρίας ενός συμπλόκου MM.
- ❖ Υπολογίζετε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε ένα σύμπλοκο από την πειραματική τιμή της μαγνητικής του ροπής.
- ❖ Περιγράφετε διαγραμματικά τον σχηματισμό διαμαγνητικών και παραμαγνητικών συμπλόκων και να προβλέπετε τον υβριδισμό του κεντρικού μεταλλοϊόντος και τη γεωμετρία των συμπλόκων.
- ❖ Διακρίνετε τη διαφορά ανάμεσα στους τύπους υβριδισμού d^2sp^3 και sp^3d^2 οκταεδρικών συμπλόκων.
- ❖ Αναφέρετε τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της θεωρίας του δεσμού σθένους στην ερμηνεία των ιδιοτήτων των συμπλόκων.

Θεωρία του δεσμού σθένους

Έννοιες κλειδιά

Διαμαγνητική ουσία

Ζυγός Gouy

Μαγνητική ροπή

Μαγνητόνη του Bohr

Παραμαγνητική ουσία

Σύμπλοκο εξωτερικών τροχιακών

Σύμπλοκο εσωτερικών τροχιακών

Σύμπλοκο υψηλού spin

Σύμπλοκο χαμηλού spin

Υβριδικό τροχιακό

Υβριδισμός

Θεωρία του δεσμού σθένους

Ποια είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που εμφανίζει ο δεσμός στα σύμπλοκα των MM;

1. Η συμμετοχή των d τροχιακών του κεντρικού μετάλλου M στη σύνδεσή του με τους υποκαταστάτες L.
2. Η συμπεριφορά των μη δεσμικών ηλεκτρονίων του M.
3. Η ύπαρξη διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων, υπεύθυνων για τα φάσματα απορρόφησης και το χρώμα των συμπλόκων.
4. Οι μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων των MM.

Ποιες θεωρίες προσεγγίζουν το πρόβλημα του δεσμού στα σύμπλοκα;

Η θεωρία του δεσμού σθένους.

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών.

Θεωρία του δεσμού σθένους (Valence Bond Theory, VBT) ή Θεωρία του ηλεκτρονικού ζεύγους

Ποια είναι τα βασικά σημεία της VBT (Θεωρία του Lewis);

Κατά τη δημιουργία του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων A και B:
Ένα τροχιακό σθένους του ατόμου A συγχωνεύεται εν μέρει με ένα
τροχιακό σθένους του ατόμου B. Τότε λέμε ότι τα τροχιακά
μοιράζονται μια περιοχή του χώρου ή ότι **επικαλύπτονται**.

Καθώς το τροχιακό του ενός ατόμου επικαλύπτει το τροχιακό του
άλλου, τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά αυτά αρχίζουν να κινούνται
γύρω από τα δύο άτομα.

Επειδή τα ηλεκτρόνια έλκονται συγχρόνως και από τους δύο
πυρήνες, τα άτομα αναγκαστικά πλησιάζουν το ένα το άλλο,
δημιουργώντας αυτό που λέμε δεσμό.

Η ισχύς του δημιουργούμενου δεσμού εξαρτάται από την έκταση της
επικάλυψης. Όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη, τόσο ισχυρότερος
είναι ο δεσμός.

Τα δύο τροχιακά δεν επιτρέπεται να περιέχουν περισσότερα από
δύο ηλεκτρόνια, και αυτά μόνο εφόσον έχουν αντίθετα spin.

Θεωρία του δεσμού σθένους

Κατά τον Lewis, ποια είναι η φύση του δευτερεύοντος σθένους που είδαμε στη θεωρία του Werner για τα σύμπλοκα;

Θεωρία του Lewis: Το δευτερεύον σθένος είναι ο χημικός δεσμός μεταξύ του μετάλλου M και του υποκαταστάτη L, αποτελούμενος από ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.

Από πού προέρχεται το ηλεκτρονικό ζεύγος (HZ) ενός χημικού δεσμού A–B;

Γενικά, καθένα από τα δύο άτομα A και B του δεσμού συνεισφέρει από ένα ηλεκτρόνιο στον σχηματισμό του HZ. Όμως, στον δεσμό M–L το HZ προέρχεται μόνο από τον L.

Τι σημαίνει αυτή η προσέγγιση του Lewis;

Ότι ο σχηματισμός του δεσμού M–L μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από μια αντίδραση οξέος – βάσεως κατά Lewis.

Ποιο είναι το οξύ και ποια η βάση που σχηματίζουν έναν δεσμό M–L; Βλ. Κεφάλαιο 5 «Σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις σύνταξης»

Θεωρία του δεσμού σθένους

Ποια είναι τα βασικά σημεία της VBT για τα σύμπλοκα;

1. Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ) από τα άτομα – δότες των L εκχωρούνται σε κενά ατομικά τροχιακά (AO) του M (M ουδέτερο άτομο ή ιόν M^{n+}).
2. Για να δεχθούν αυτά τα HZ τα ατομικά τροχιακά του M υβριδοποιούνται και δίνουν μια ομάδα ισοδύναμων τροχιακών (υβριδικά τροχιακά (YT), με ίδιο σχήμα και ίδια ενέργεια)
! Θυμηθείτε από το Α' Έτος τι σημαίνει υβριδισμός
3. Το καθένα από αυτά τα YT μπορεί να δεχθεί ένα HZ. Ο αριθμός των YT είναι ίσος με τον αριθμό σύνταξης του M στο σύμπλοκο.
4. Οι δεσμοί σύνταξης προκύπτουν από την επικάλυψη των A.O. των L που περιέχουν τα προσφερόμενα HZ με τα YT του M. Αυτοί οι δεσμοί είναι συνήθως σ δεσμοί.
5. Η κατεύθυνση των YT του M στον χώρο (και άρα και η κατεύθυνση των δεσμών σύνταξης, άρα και η γεωμετρία του συμπλόκου) δίνεται στον επόμενο πίνακα.

Θεωρία του δεσμού σθένους

Σχέση αριθμού σύνταξης, τύπου υβριδισμού και γεωμετρίας συμπλόκου μεταβατικού μετάλλου.

Αριθμός σύνταξης	Τύπος υβριδισμού	Γεωμετρία
2	sp	Γραμμική
3	sp^2	Επίπεδη τριγωνική
4	sp^3, sd^3	Τετραεδρική
4	dsp^2, sp^2d	Επίπεδη τετραγωνική
5	dsp^3, sp^3d	Τριγωνική διπυραμιδική
5	sp^3d	Τετραγωνική πυραμιδική
6	d^2sp^3, sp^3d^2	Οκταεδρική
7	d^3sp^3	Πενταγωνική διπυραμιδική

Διαμαγνητικές και παραμαγνητικές ουσίες

Θυμηθείτε! Διαμαγνητική ένωση σημαίνει 0 ασύζευκτα ηλεκτρόνια (AH).
Παραμαγνητική ένωση σημαίνει παρουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων .

Ο αριθμός n των AH υπολογίζεται πειραματικά (ζυγός Gouy) με μέτρηση της μαγνητικής ροπής μ σε μαγνητόνες του Bohr (B.M.):

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Αν το δείγμα έλκεται εντός του πεδίου του μαγνήτη, τότε πάνω στον αριστερό δίσκο του ζυγού θα ασκηθεί μια δύναμη F με φορά προς τα κάτω.

Η δύναμη F αντισταθμίζεται με σταθμά που τοποθετούνται στο δεξιό δίσκο.

Τα σταθμά είναι ανάλογα προς τον παραμαγνητισμό της ουσίας.



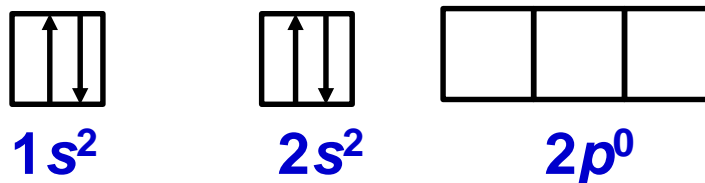
Ζυγός Gouy (σχηματικά)

Θεωρία του δεσμού σθένους

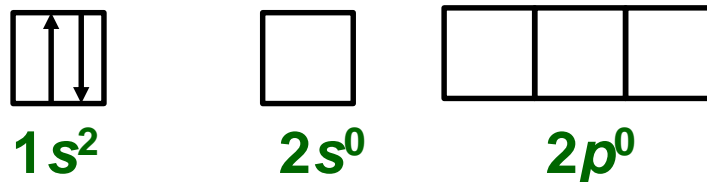
Παράδειγμα 9.1 Πώς περιγράφεται διαγραμματικά ο σχηματισμός του διαμαγνητικού συμπλόκου $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ κατά τη θεωρία VB;

Απάντηση

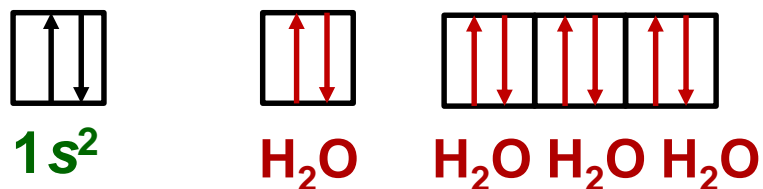
Be^0 :
Θεμελιώδης
κατάσταση



Be^{2+} :
Θεμελιώδης
κατάσταση



$[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$:



sp^3 υβριδισμός



τετραεδρικό
σύμπλοκο

Θεωρία του δεσμού σθένους

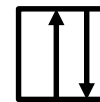
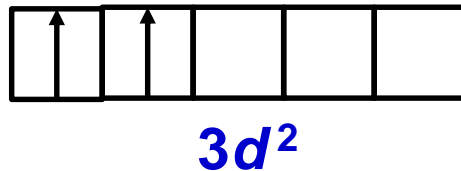
Παράδειγμα 9.2 Πώς περιγράφεται διαγραμματικά ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ κατά τη θεωρία VB;

Πειραματικά βρέθηκε ότι το σύμπλοκο είναι παραμαγνητικό με 1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο.

Απάντηση

Ti^0 :
Θεμελιώδης
κατάσταση

[Ar]



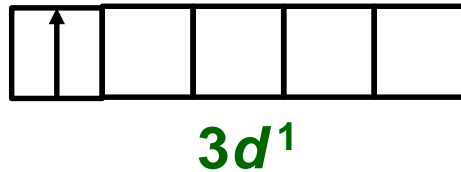
$4s^2$



$4p^0$

Ti^{3+} :
Θεμελιώδης
κατάσταση

[Ar]



$4s^0$

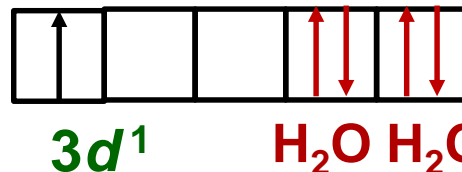


$4p^0$

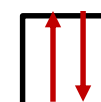
Χρειαζόμαστε 6 κενά ΥΤ, όσα και οι L (H_2O). Προτιμώνται τα $3d$ και όχι τα $4d$, λόγω της χαμηλότερης ενέργειάς τους.

$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:

[Ar]



H_2O H_2O



H_2O



H_2O H_2O H_2O H_2O

d^2sp^3 υβριδισμός



οκταεδρικό σύμπλοκο

Θεωρία του δεσμού σθένους

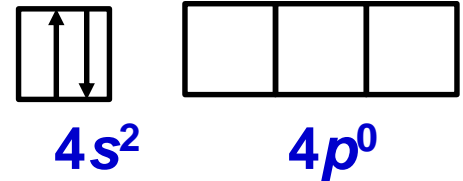
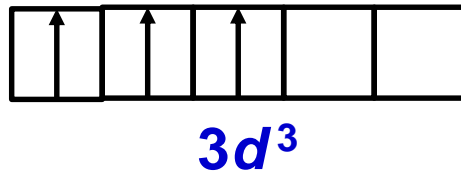
Παράδειγμα 9.2 Πώς περιγράφεται διαγραμματικά ο σχηματισμός του συμπλόκου $[V^{II}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ κατά τη θεωρία VB;

Πειραματικά βρέθηκε ότι το σύμπλοκο είναι παραμαγνητικό με 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

Απάντηση

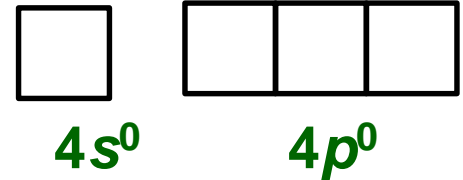
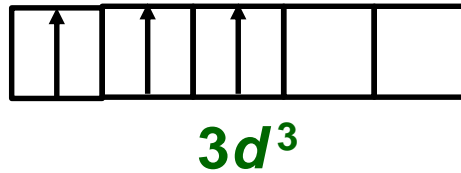
V^0 :
Θεμελιώδης
κατάσταση

[Ar]



V^{2+} :
Θεμελιώδης
κατάσταση

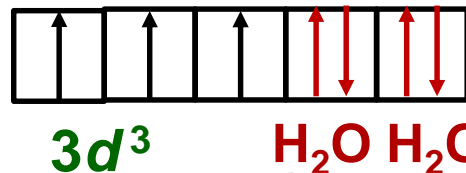
[Ar]



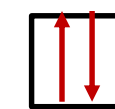
Χρειαζόμαστε 6 κενά ΥΤ, όσα και οι L (H_2O). Προτιμώνται τα 3d και όχι τα 4d, λόγω της χαμηλότερης ενέργειάς τους.

$[V(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:

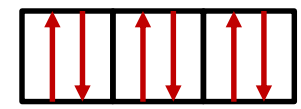
[Ar]



H_2O H_2O



H_2O



H_2O H_2O H_2O H_2O

d^2sp^3 υβριδισμός



οκταεδρικό σύμπλοκο

Θεωρία του δεσμού σθένους

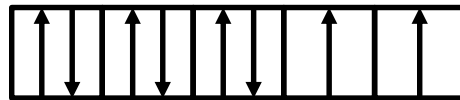
Παράδειγμα 9.3 Πώς περιγράφεται διαγραμματικά ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ κατά τη θεωρία VB;

Πείραμα: Διαμαγνητικό

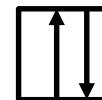
Απάντηση

Pd^0 :
Θεμελιώδης
κατάσταση

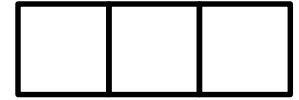
[Kr]



$4d^8$



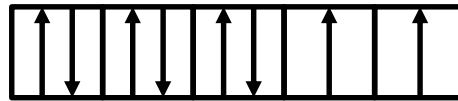
$5s^2$



$5p^0$

Pd^{2+} :
Θεμελιώδης
κατάσταση

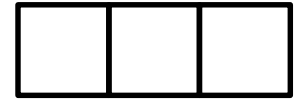
[Kr]



$4d^8$



$5s^0$

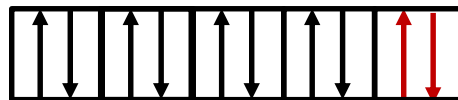


$5p^0$

Χρειαζόμαστε 4 κενά ΥΤ, όσα και οι L. Επειδή το σύμπλοκο είναι διαμαγνητικό, τα δύο μονήρη e στα 4d τροχιακά θα συζευχθούν#.

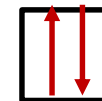
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$:

[Kr]

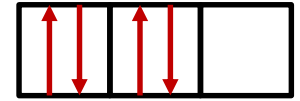


$4d^8$

Cl^-



Cl^-



Cl^-

Cl^-

dsp^2 υβριδισμός \rightarrow

Μια τέτοια κατάσταση του Pd^{2+} χαρακτηρίζεται ως διεγερμένη, $\text{Pd}^{2+,*}$

επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο

Θεωρία του δεσμού σθένους

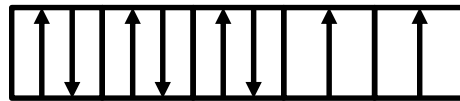
Παράδειγμα 9.4 Πώς περιγράφεται διαγραμματικά ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ κατά τη θεωρία VB;

Πείραμα: 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια (AH)

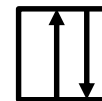
Απάντηση

Ni^0 :
Θεμελιώδης
κατάσταση

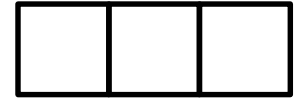
[Ar]



$3d^8$



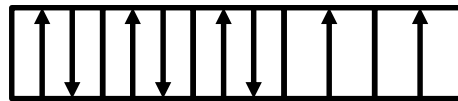
$4s^2$



$4p^0$

Ni^{2+} :
Θεμελιώδης
κατάσταση

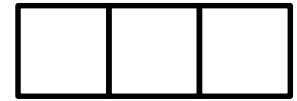
[Ar]



$3d^8$



$4s^0$

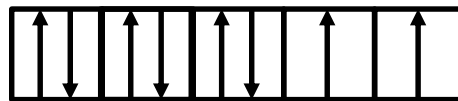


$4p^0$

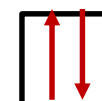
Χρειαζόμαστε 4 κενά ΥΤ, όσα και οι L. Επειδή το σύμπλοκο έχει 2 AH, τα δύο μονήρη e στα 3d τροχιακά θα μείνουν ως έχουν.

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$:

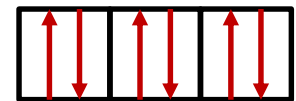
[Ar]



$3d^8$



Cl^-



Cl^-

Cl^-

Cl^-

sp^3 υβριδισμός₁₄



τετραεδρικό σύμπλοκο

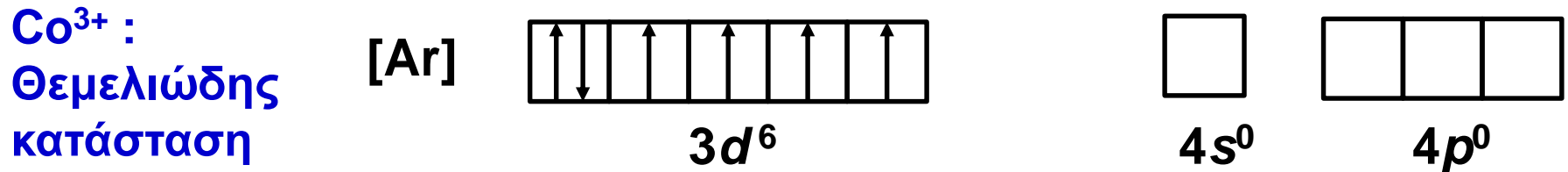
Θεωρία του δεσμού σθένους

Παράδειγμα 9.5 Σχηματισμός του $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ κατά τη θεωρία VB.

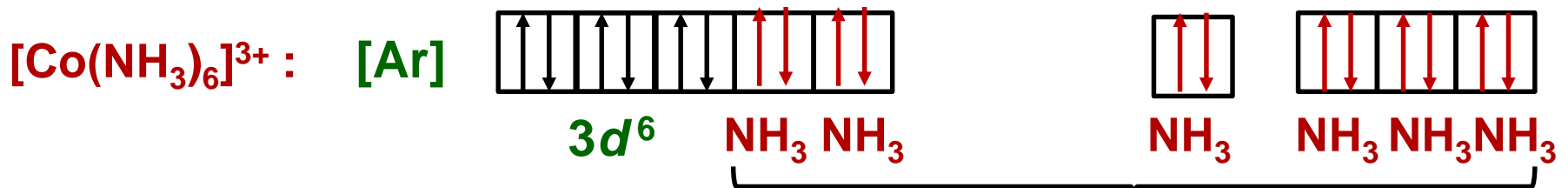
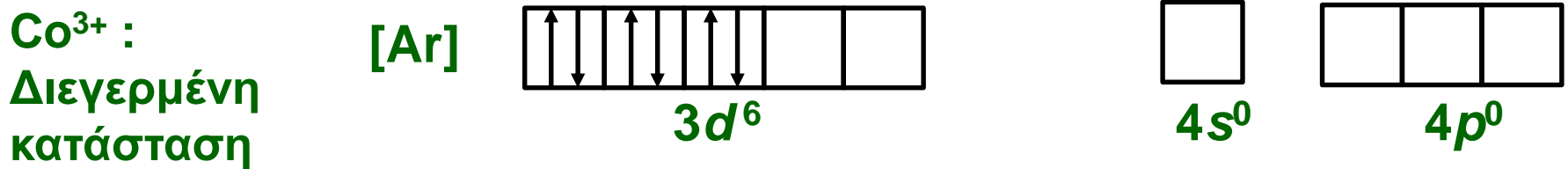
Πείραμα: 0 ασύζευκτα ηλεκτρόνια (AH)

Απάντηση

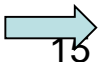
Άτομο Co (θεμελιώδης κατάσταση): $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2 4p^0$



Χρειαζόμαστε 6 κενά ΥΤ, όσα και οι L. Επειδή το σύμπλοκο έχει 0 AH, τα 4 μονήρη e στα 3d τροχιακά θα συζευχθούν, ελευθερώνοντας 2 ΑΟ.



d^2sp^3 υβριδισμός

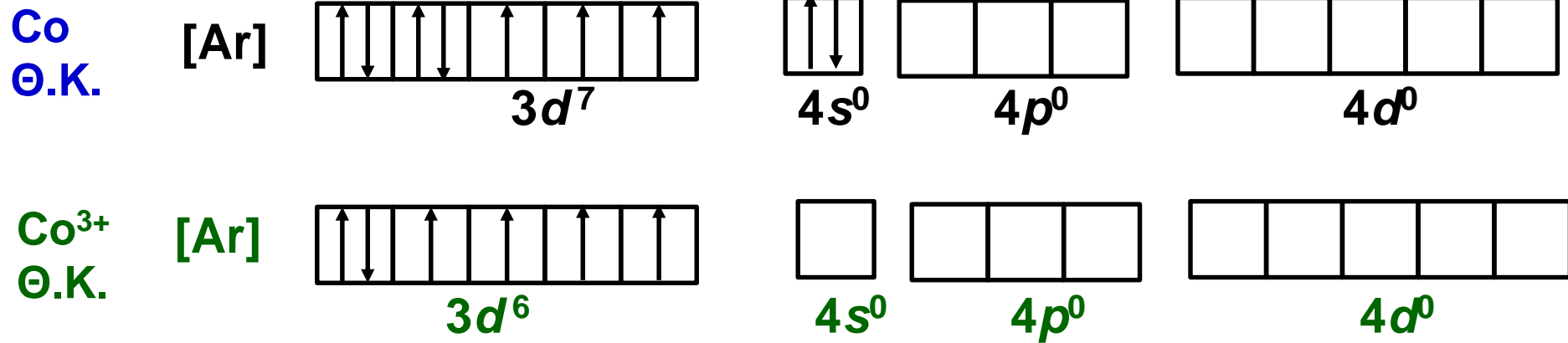


οκταεδρικό σύμπλοκο εσωτερικών τροχιακών

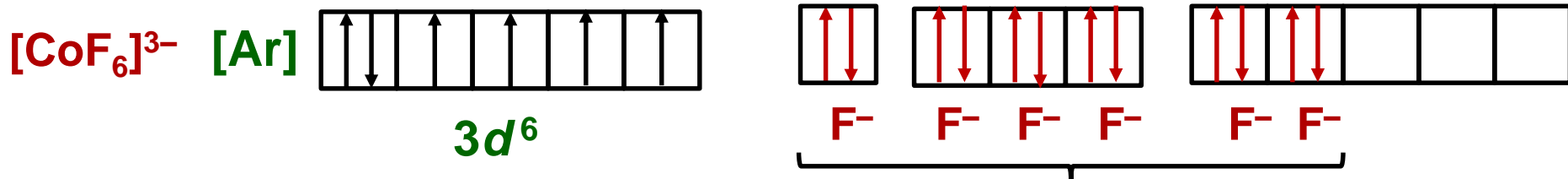
Θεωρία του δεσμού σθένους

Παράδειγμα 9.6 Σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{CoF}_6]^{3-}$ κατά τη θεωρία VB. **Πείραμα:** 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια (AH)

Απάντηση



Χρειαζόμαστε 6 κενά ΥΤ, όσα και οι L. Επειδή το σύμπλοκο έχει 4 AH (όσα και τα 3d), θα χρησιμοποιήσουμε 2 κενά τροχιακά του υποφλοιού 4d.



sp^3d^2 υβριδισμός

οκταεδρικό σύμπλοκο εξωτερικών τροχιακών

Θεωρία του δεσμού σθένους

Τύποι υβριδισμού και αντίστοιχες μαγνητικές ιδιότητες οκταεδρικών συμπλόκων των μεταλλοϊόντων μετάπτωσης d^4 , d^5 , d^6 και d^7 συνοπτικά:

Υβριδισμός d^2sp^3 σημαίνει:

1. Λιγότερα ασύζευκτα e από όσα έχει το ελεύθερο ιόν M^{n+}
2. Σύμπλοκα χαμηλού spin
3. Σύμπλοκα εσωτερικών τροχιακών

Επειδή απαιτείται ενέργεια για τη σύζευξη των e , αυτά προκύπτουν μόνο, όταν οι L σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς M-L (π.χ. L = CN^-)

Υβριδισμός sp^3d^2 σημαίνει:

1. Ασύζευκτα e όσα έχει το ελεύθερο ιόν M^{n+}
2. Σύμπλοκα υψηλού spin
3. Σύμπλοκα εξωτερικών τροχιακών

Σχηματίζονται όταν οι L (NH_3 , H_2O ...) δίνουν ασθενείς δεσμούς M-L.

Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα της θεωρίας VB

Πλεονεκτήματα

1. Εξηγεί με αρκετή επιτυχία τη γεωμετρία των συμπλόκων.
2. Εξηγεί με αρκετή επιτυχία ορισμένες μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων.
3. Είναι αρκετά απλή.

Μειονεκτήματα

1. Δέχεται ότι τα πέντε d τροχιακά του M^{n+} στο σύμπλοκο έχουν την ίδια ενέργεια.
2. Χρησιμοποιεί $3d$ και $4d$ τροχιακά για τον σχηματισμό των δεσμών με τους L κατά βούληση.
3. Δεν εξηγεί τη «συμπίεση» των μη δεσμικών e του M^{n+} από μερικούς L και τη «μη συμπίεση» από άλλους.
4. Δεν εξηγεί τα ηλεκτρονικά φάσματα και το χρώμα των συμπλόκων ενώσεων.
5. Αδυνατεί να εξηγήσει ορισμένες γεωμετρίες, π.χ. παραμορφωμένες οκταεδρικές.

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

9.1 Το σύμπλοκο ιόν $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ είναι οκταεδρικό και παραμαγνητικό. Περιγράψτε διαγραμματικά τον σχηματισμό αυτού του συμπλόκου σύμφωνα με τη θεωρία VB.

9.2 Το σύμπλοκο ιόν $[\text{FeCl}_4]^-$ έχει τετραεδρική γεωμετρία. Χρησιμοποιείστε τη θεωρία του δεσμού σθένους για να ερμηνεύσετε τους δεσμούς στο δεδομένο σύμπλοκο και να βρείτε πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει αυτό.

9.3 Δείξτε ότι όλα τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni(II) πρέπει να είναι σύμπλοκα εξωτερικών τροχιακών.

9.4 Η μαγνητική ροπή του $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ είναι 2,8 BM και του $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 5,9 BM. Να βρεθούν οι γεωμετρίες των δύο αυτών συμπλόκων βάσει της θεωρίας του δεσμού σθένους.

Υπόδειξη: Εφαρμόστε τον τύπο που συνδέει τη μαγνητική ροπή μ με τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων του συμπλόκου.

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

9.5 Το πείραμα δείχνει ότι το σύμπλοκο ιόν $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ είναι παραμαγνητικό με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Το ανάλογο σύμπλοκο $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{4-}$ είναι, επίσης, παραμαγνητικό, αλλά με τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Εξηγήστε αυτή τη διαφορά χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τη θεωρία του δεσμού σθένους.

9.6 Δίνεται ότι το σύμπλοκο ιόν $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ είναι διαμαγνητικό, ενώ το $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ είναι παραμαγνητικό. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία του δεσμού σθένους, σχεδιάστε τα διαγράμματα τροχιακών και βρείτε τον υβριδισμό του κεντρικού μεταλλικού ιόντος, καθώς και τη γεωμετρία των ανωτέρω συμπλόκων.

9.7 Το σύμπλοκο ιόν $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ είναι παραμαγνητικό με τρία ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Εφαρμόστε τη θεωρία VB για να βρείτε τον υβριδισμό του κεντρικού μεταλλοϊόντος, καθώς και τη γεωμετρία του συμπλόκου.