

Комплексные соединения.
Природа химической связи:
метод молекулярных
орбиталей

ММО для комплексов

Метод МО:

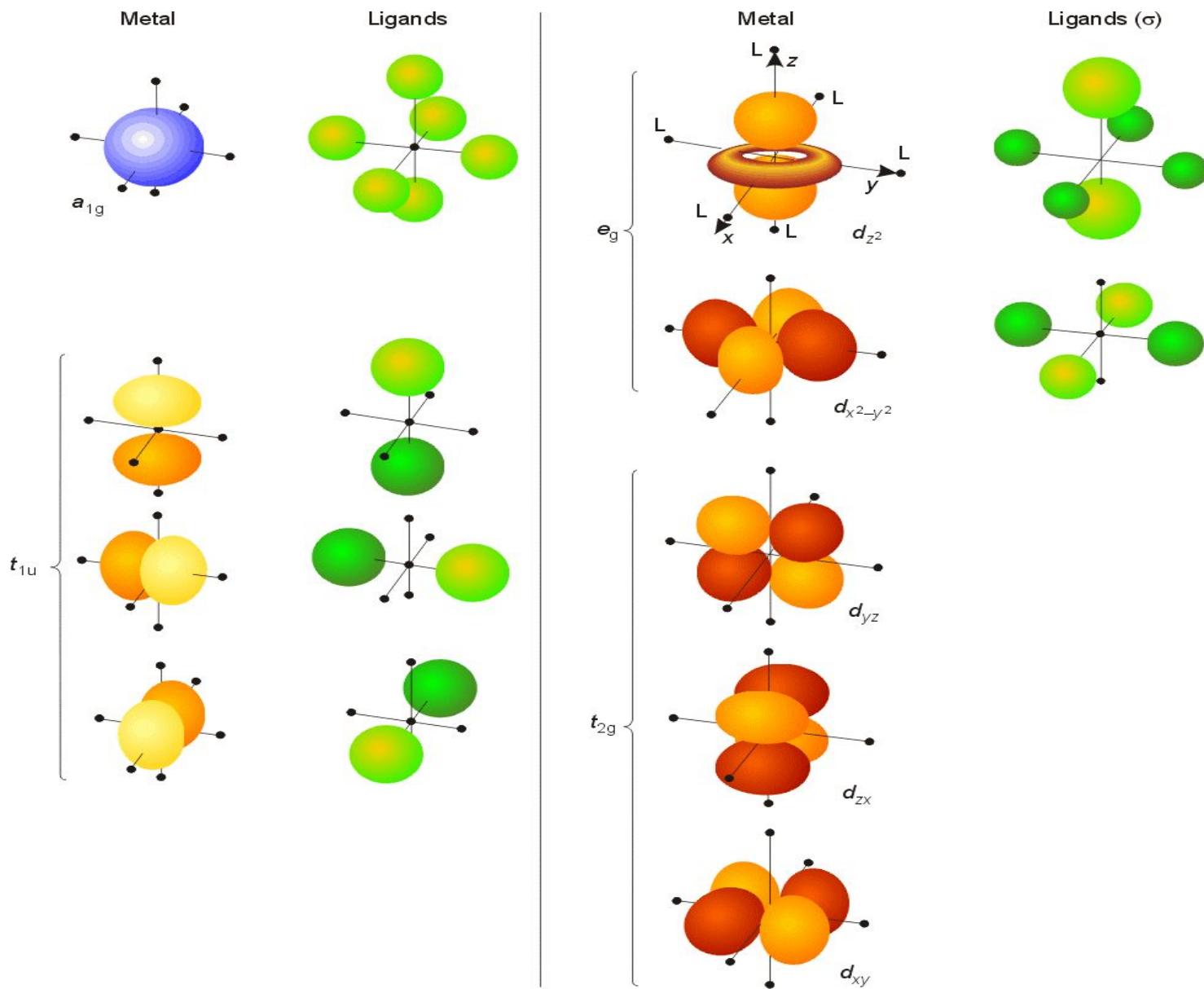
- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

1-е приближение ММО для комплексов:

- 1) Принимается во внимание только σ -связь М-L между комплексообразователем и лигандом
- 2) Все связи считаются $2c-2e$ (двух центровые – двух электронные)
- 3) Учитываются только валентные орбитали

Орбитальное взаимодействие

в октаэдрическом комплексе с 6 одинаковыми лигандами



Построение схемы молекулярных орбиталей в октаэдре

Общие принципы:

1. Центральный атом предоставляет 9 орбиталей – 5АО $(n-1)d$, 1АО ns , 3АО np (по возрастанию энергии); для 3-d металлов: $5(3d)+1(4s)+3(4p)=9АО$.
2. Шесть лигандов предоставляют по одной орбитали σ -симметрии каждая.
3. Орбитали лигандов рассматриваются не независимо, а в совокупности (подход групповых орбиталей).
4. Число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей (правило МО-ЛКАО).
5. Взаимодействие орбиталей может быть конструктивным (связывающее), деструктивным (разрыхляющее) и безразличным (несвязывающее).

В октаэдрическом поле с 6 орбиталями лигандов перекрываются валентные орбитали 3-d металлов: 2АО ($3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$)+1АО ($4s$)+3АО ($4p$) в соответствии с их пространственной ориентацией вдоль осей координат. Из них образуются 6 $\sigma_{\text{связ}}$ МО и 6 $\sigma_{\text{разр}}^*$ МО. Три валентные орбитали: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ориентированы между осями координат, так что их перекрывание с орбиталями лигандов невозможно. Из них образуются несвязывающие МО.

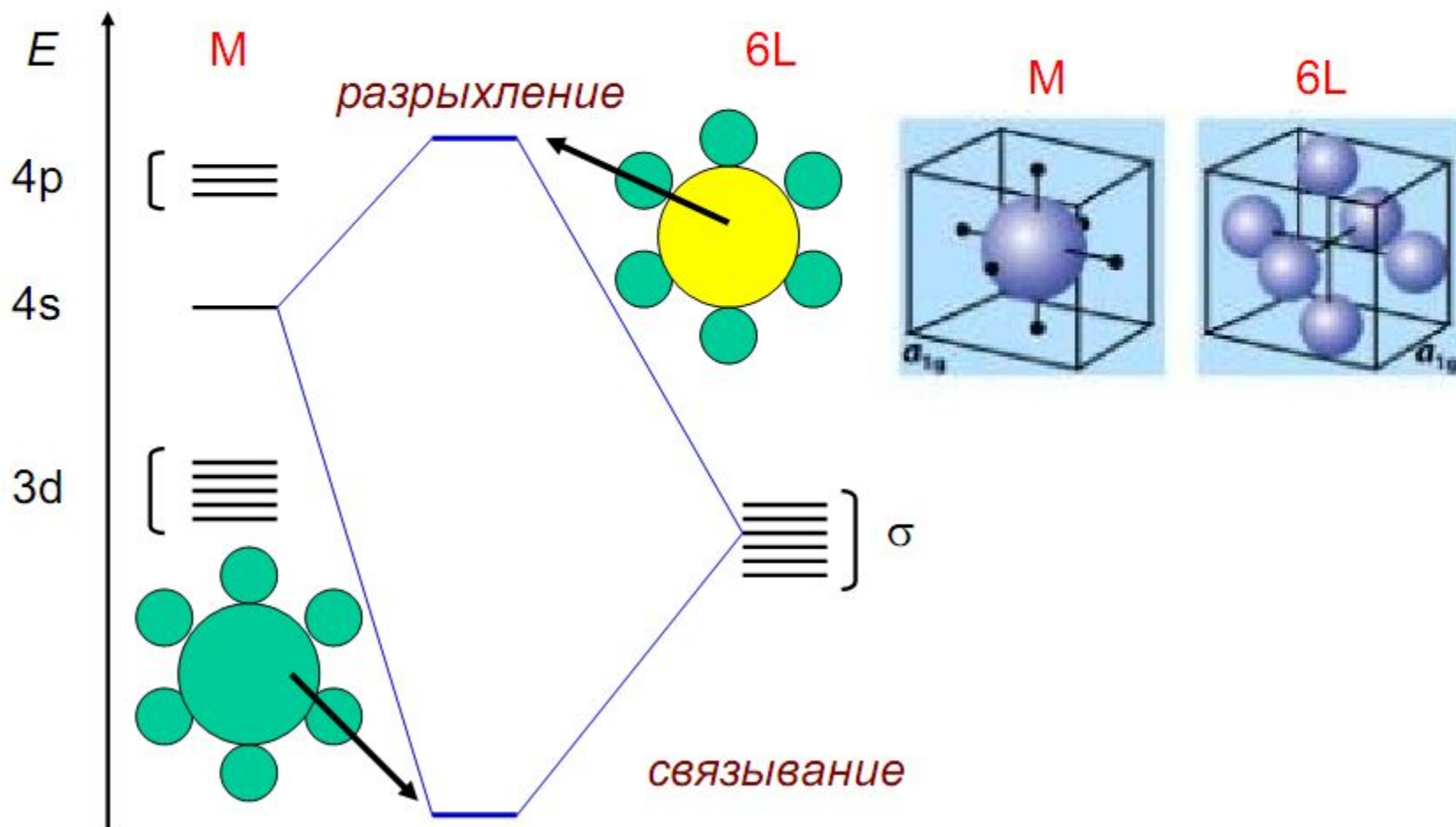
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 1: относительное расположение орбиталей



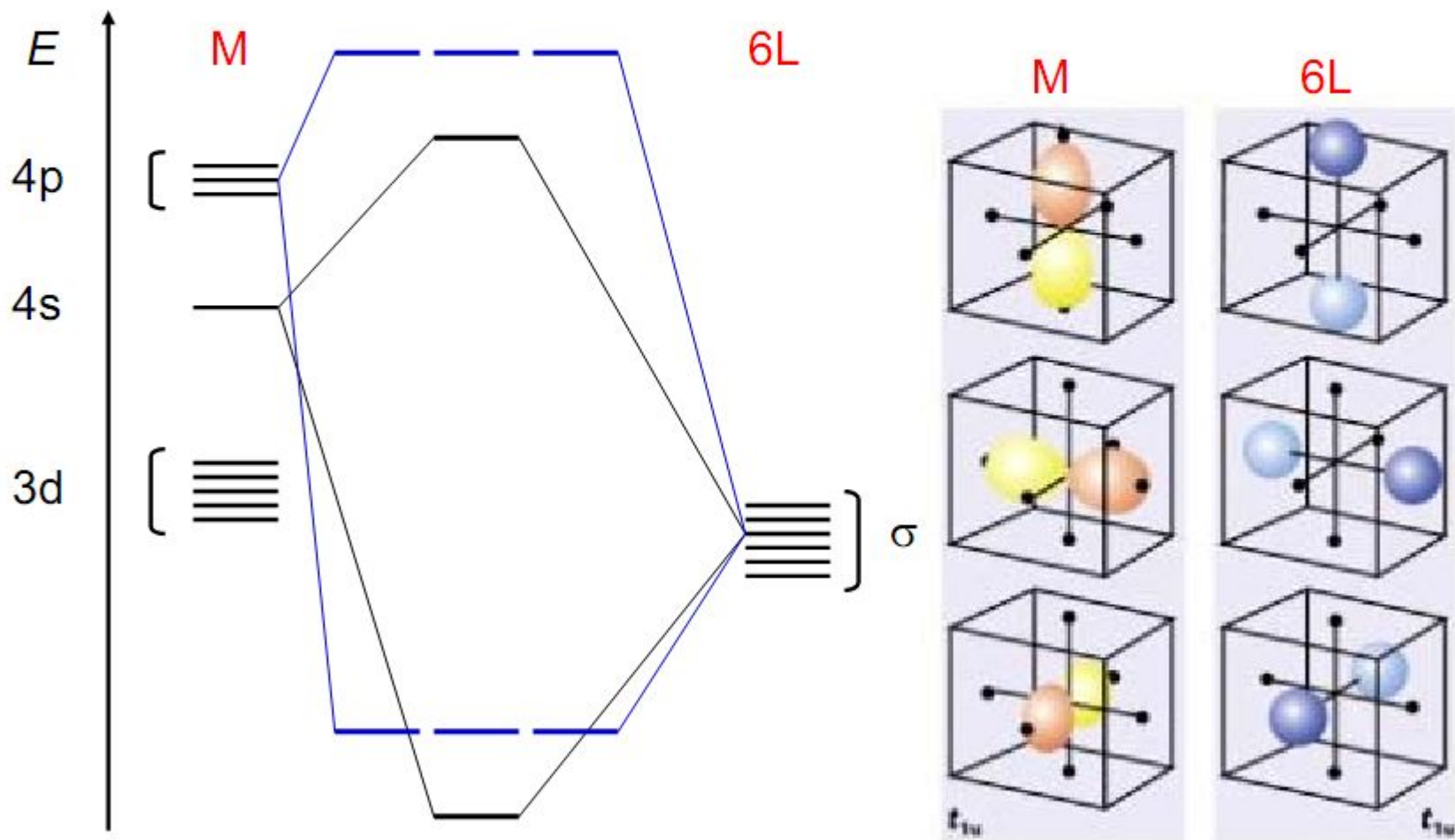
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 2: взаимодействие s-орбитали ц.а.



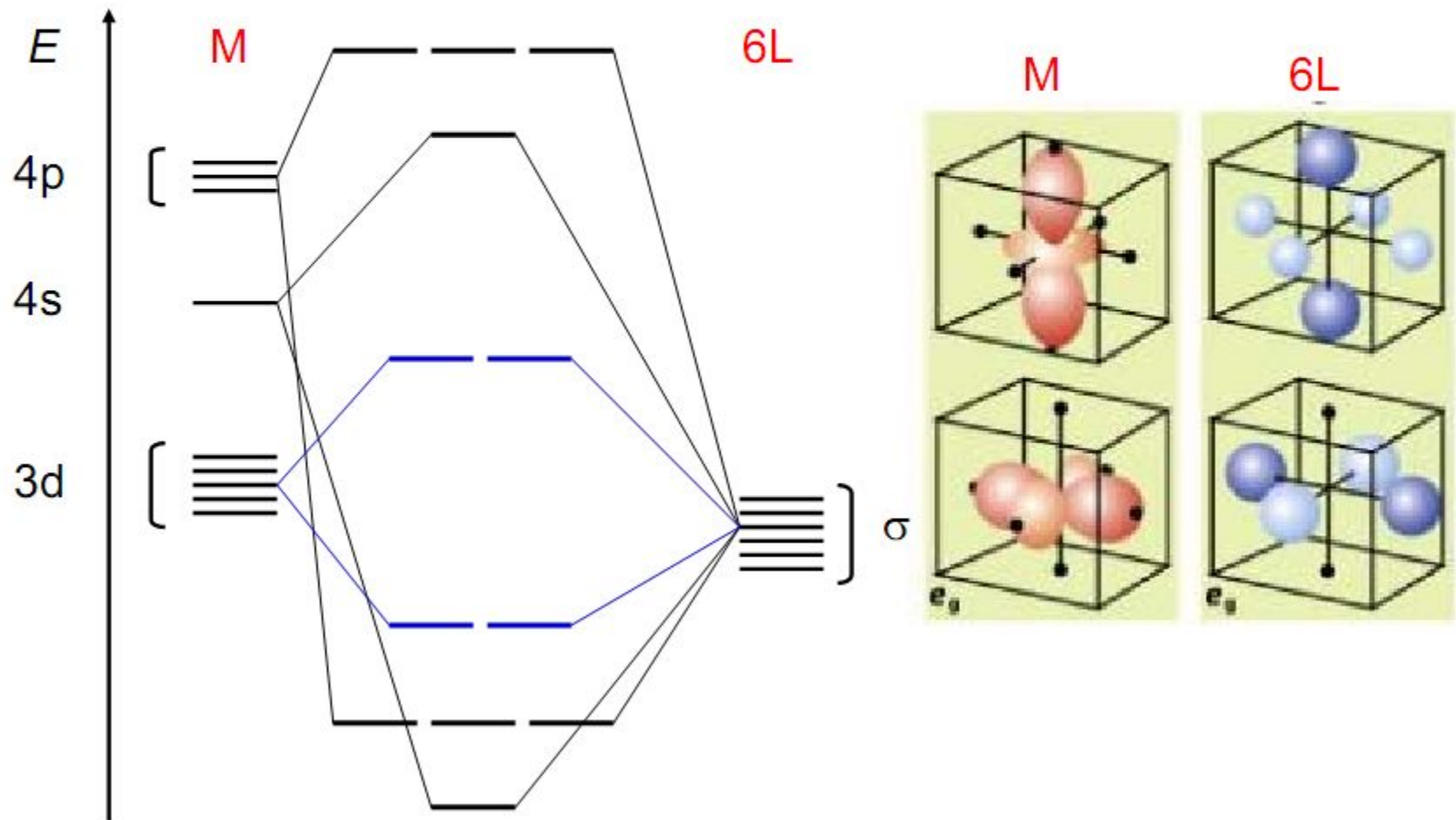
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 3: взаимодействие p-орбиталей ц.а.



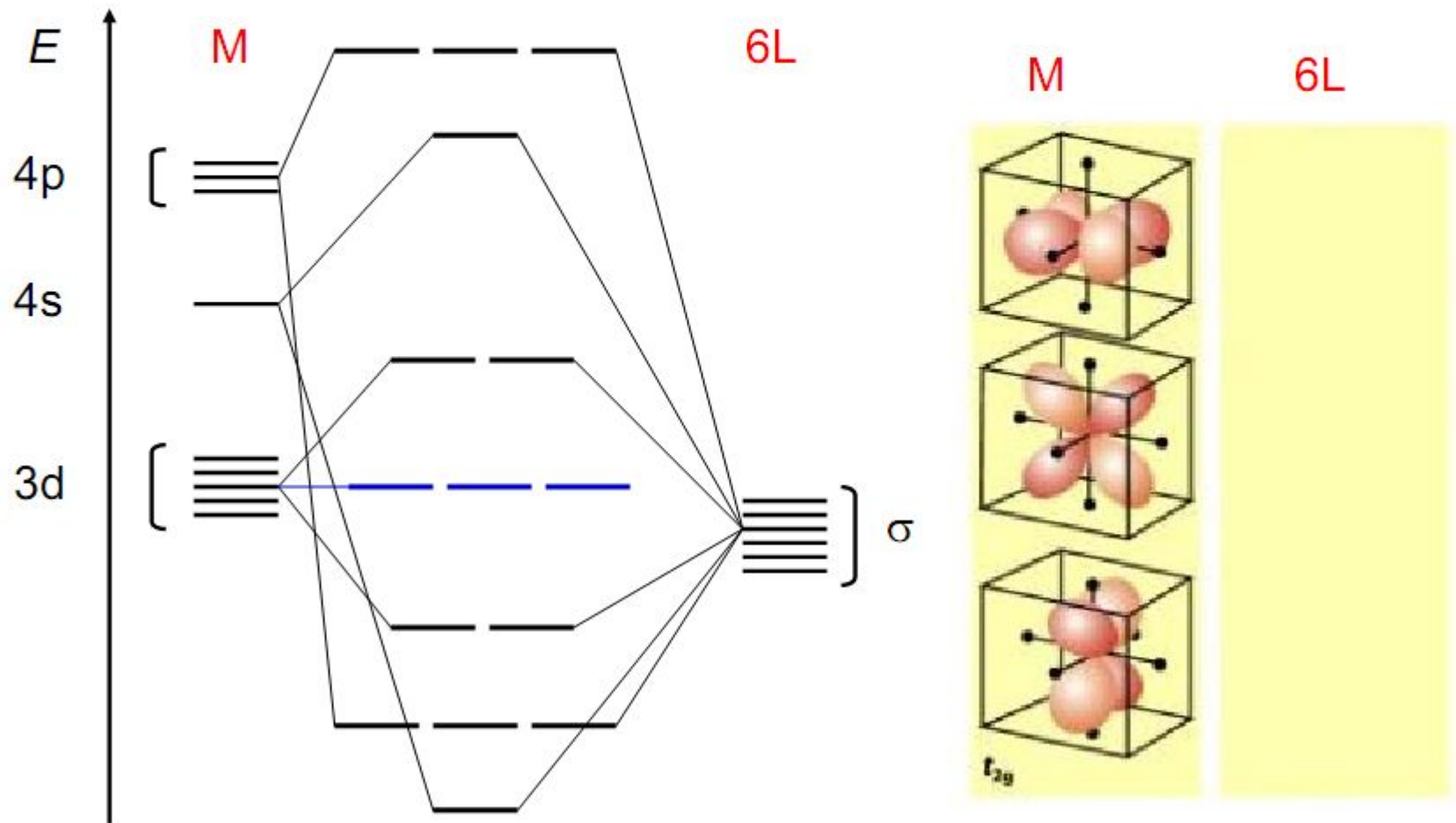
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 4: взаимодействие d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей ц.а.



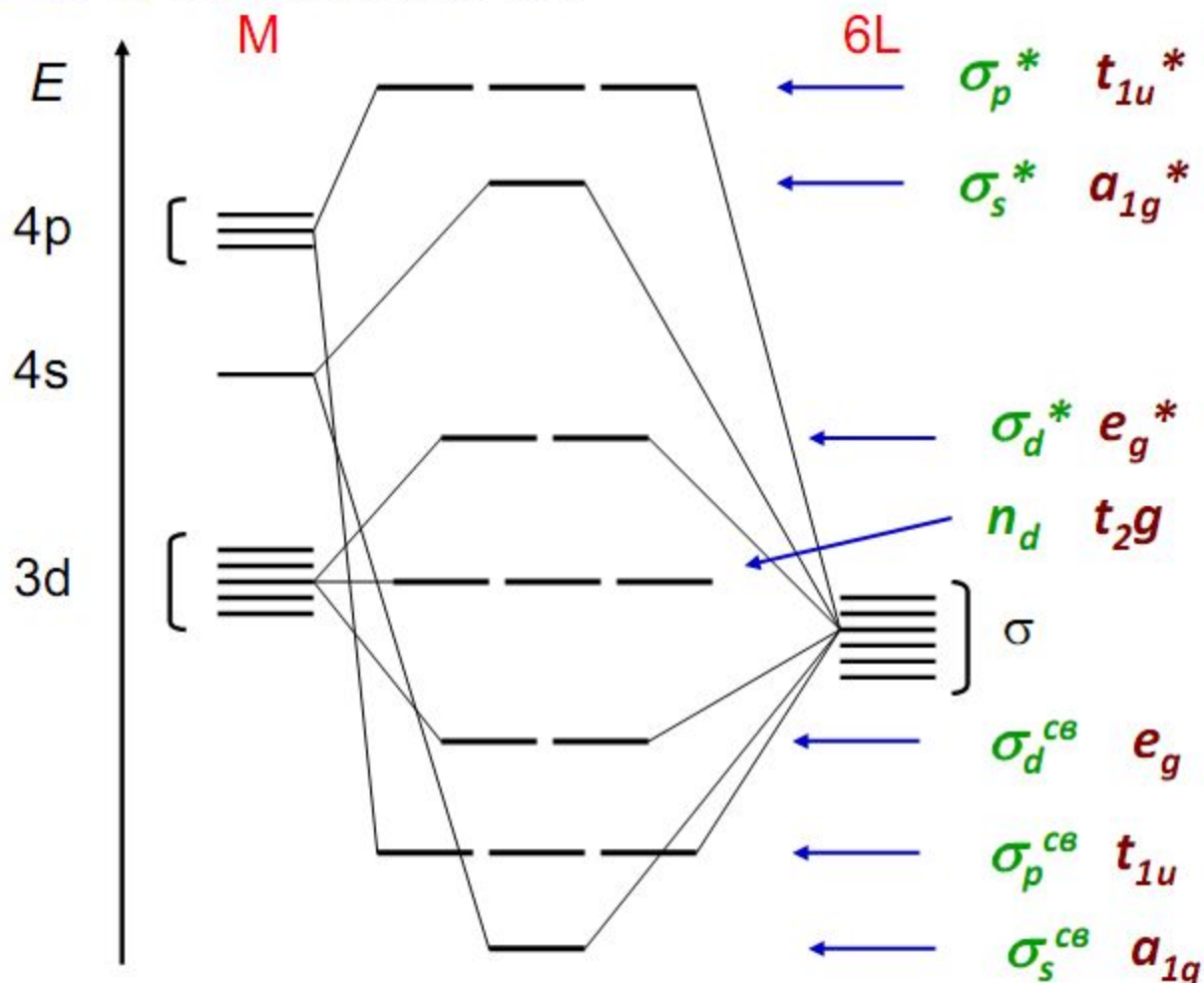
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 5: взаимодействие d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталей ц.а.



Построение схемы МО в октаэдре

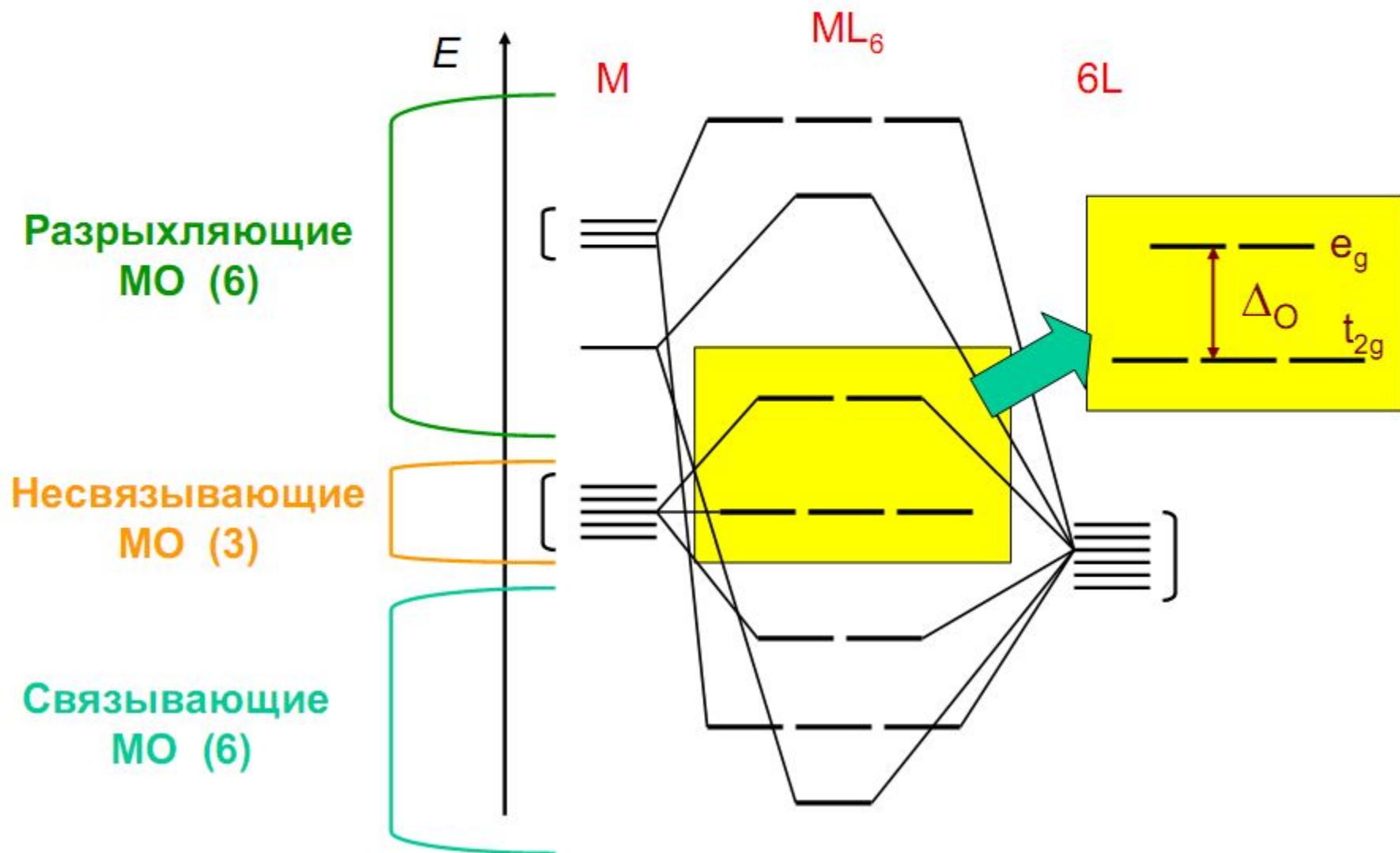
Шаг 6: обозначение МО



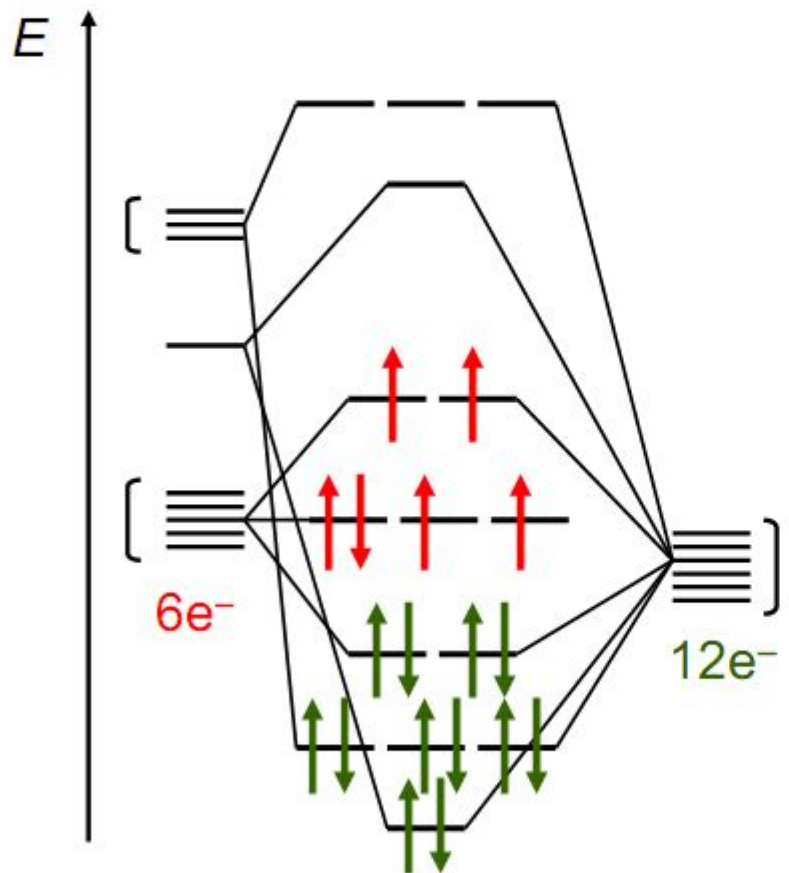
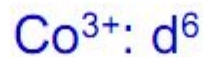
Тип взаимодействия

Симметрия орбиталей

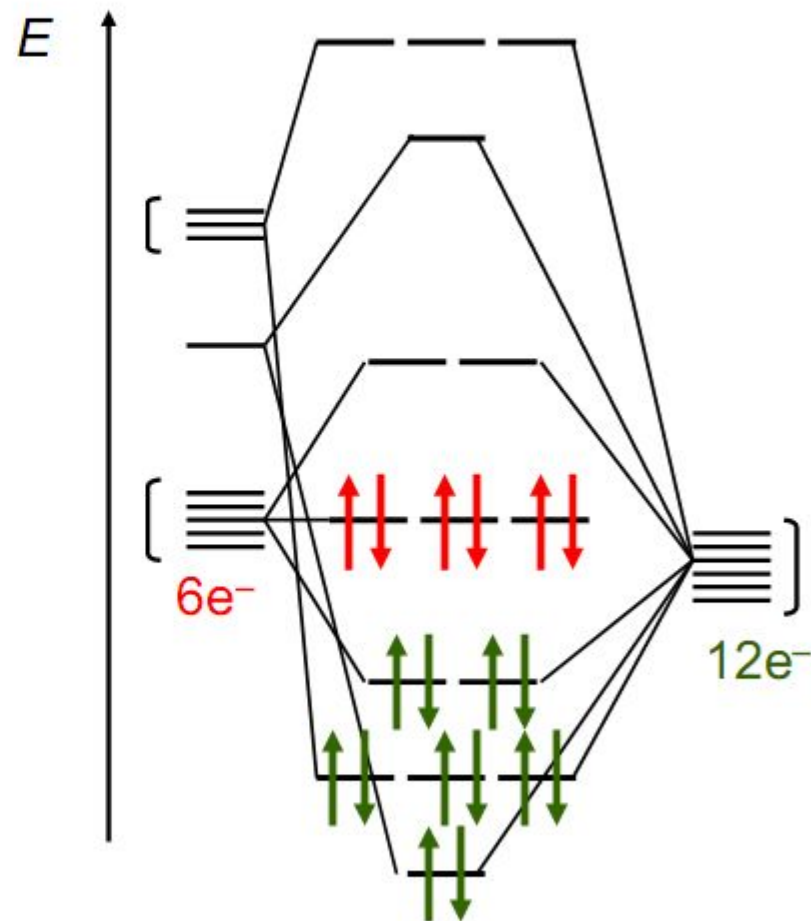
Анализ схемы МО



Электронны в схеме МО



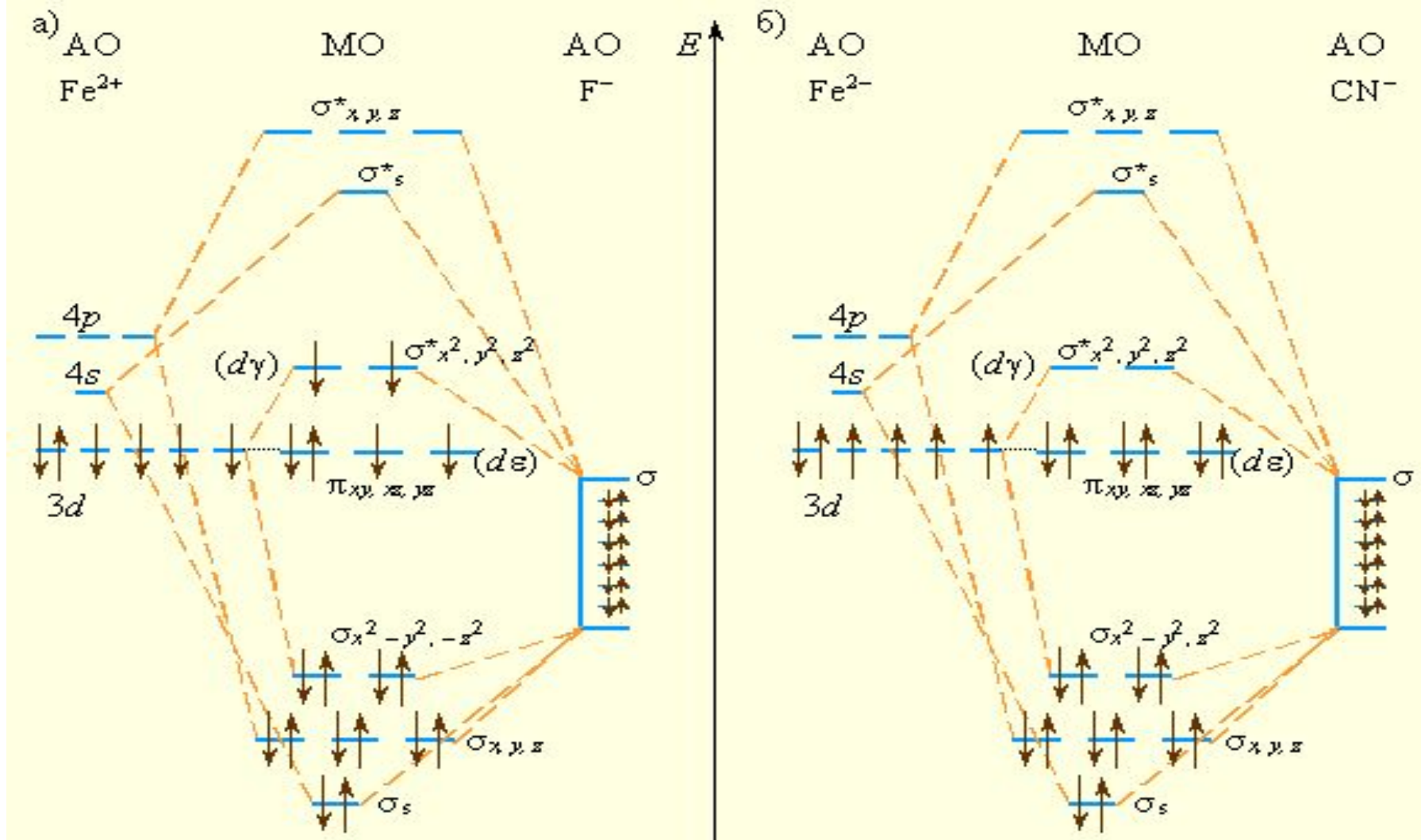
Высокоспиновый, $(t_{2g})^4(e_g)^2$



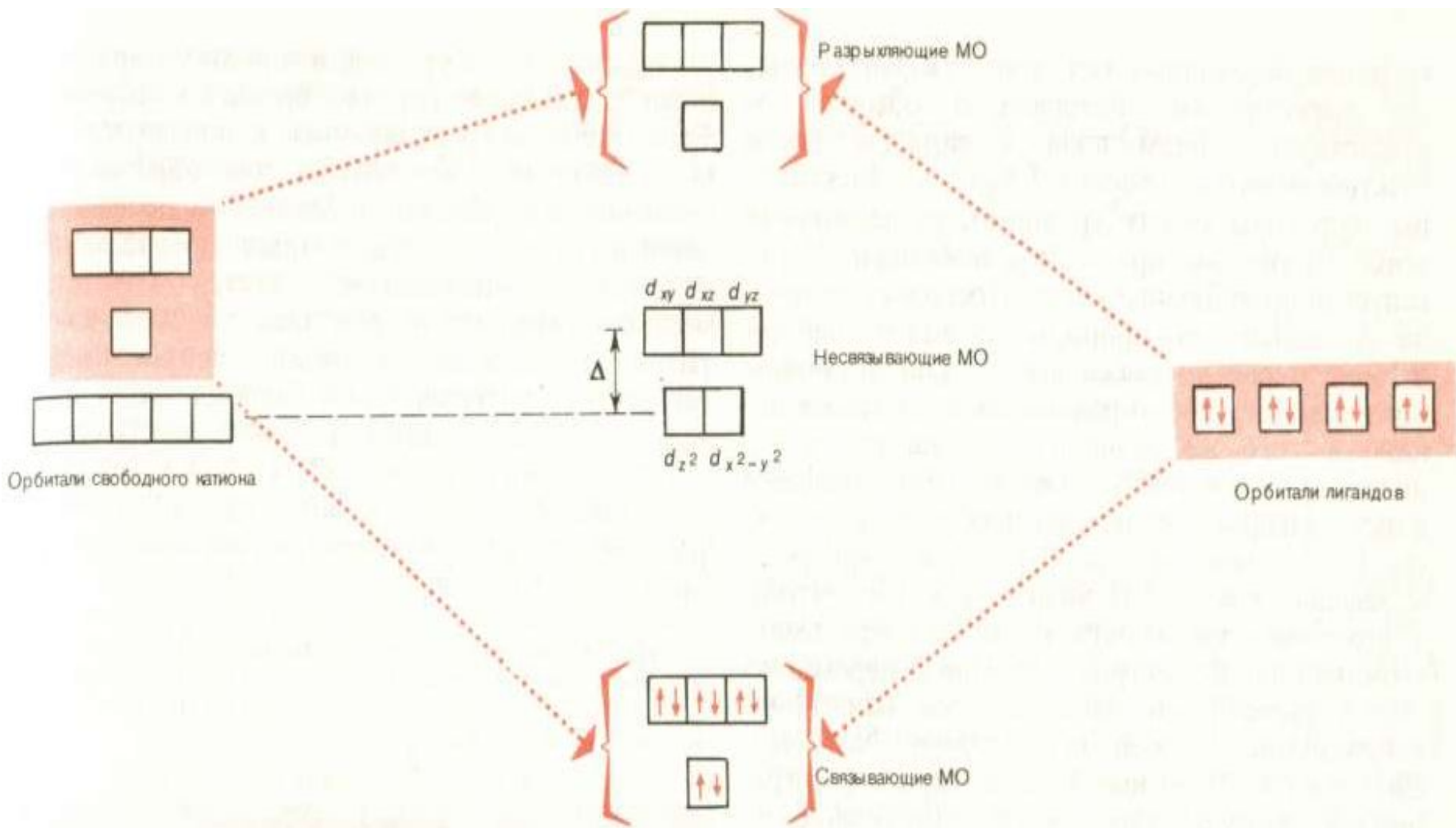
Низкоспиновый, $(t_{2g})^6$

Энергетическая диаграмма МО для октаэдрических комплексов:

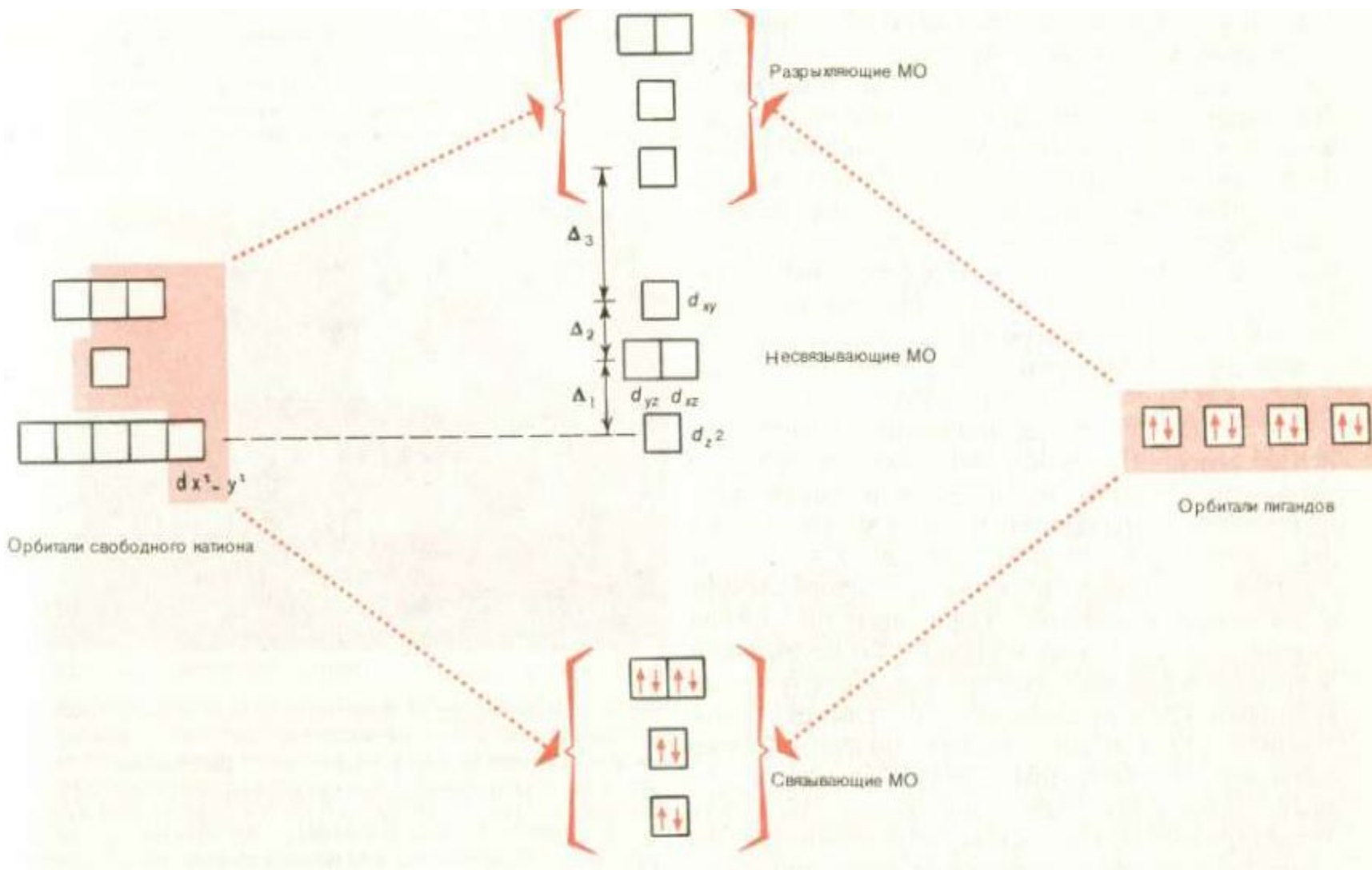
высокоспинового $[\text{FeF}_6]^{4-}$ (а) и низкоспинового $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (б)



Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей в тетраэдрическом комплексе



Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей в плоско квадратном комплексе



Литература

1. Неорганическая химия: в 3 т. /Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: Издательский центр «Академия»; Т.3, 2007, кн.1, — 352 с.; кн.2, — 400 с.;
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для ВУЗов – 4-е изд. испр.–М: Высшая школа, 2002.–743 с.
3. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. пер с англ. — М.: Мир, 2004. Т.1 – 679 с.
4. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. пер с англ. — М.: Мир, 2002. Т.2 — 528 с.
5. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук в 2 ч; пер. с англ.–М. Мир, 1983 –ч.1.–448 с.; ч.2.–520 с.

Использованные интернет-ресурсы

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/thermo/Lectures_2-3_complexes.pdf

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/thermo/welcome.html>

www.alhimik.ru