

ЛЕКЦИЯ 16

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ d-ЭЛЕМЕНТОВ: МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Кузнецов Андрей Михайлович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической химии



КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Метод молекулярных орбиталей (ММО)

По сравнению с теорией валентных связей метод молекулярных орбиталей является более строгим в описании комплексных соединений, поскольку рассматривает комплексообразователь и лиганды как единую квантово-механическую систему.

Применение метода молекулярных орбиталей к описанию электронного строения комплексов аналогично его применению для обычных молекул (см. **лекцию 3**). Поэтому, прежде чем переходить к построению молекулярных орбиталей комплексов, повторим основные положения метода МО, поскольку *repetitio est mater studiorum* (повторение – мать учения)

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

- Физическая идея метода: молекула (комплекс) рассматривается как единая система ядер и электронов: каждый отдельный электрон движется в некотором эффективном электростатическом (кулоновском) поле, которое создается всеми ядрами и остальными электронами.
- Каждому электрону приписывается одноэлектронная волновая функция, зависящая от координат только этого электрона. Такая волновая функция называется молекулярной орбиталью (МО) по аналогии с атомной орбиталью в атоме (АО).
- Молекулярная орбиталь строится из атомных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\Psi_{MO} = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_{AO}^{(i)} \equiv c_1 \Psi_{AO}^{(1)} + c_2 \Psi_{AO}^{(2)} + \dots + c_N \Psi_{AO}^{(N)}$$

- Молекулярные орбитали в отличие от атомных имеют многоцентровый характер, так как в их образовании участвуют атомные орбитали нескольких атомных центров.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

$$\Psi_{MO} = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_{AO}^{(i)} \equiv c_1 \Psi_{AO}^{(1)} + c_2 \Psi_{AO}^{(2)} + \dots + c_N \Psi_{AO}^{(N)}$$

c_i - постоянные коэффициенты (положительные или отрицательные).

N – число атомных орбиталей, участвующих в образовании данной МО (размерность атомного базиса)

Иными словами, принцип линейной комбинации означает построение МО путем сложения и вычитания исходных атомных орбиталей.

Этот метод получил название МО ЛКАО: **молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей.**

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

$$\Psi_{MO} = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_{AO}^{(i)} \equiv c_1 \Psi_{AO}^{(1)} + c_2 \Psi_{AO}^{(2)} + \dots + c_N \Psi_{AO}^{(N)}$$

Правила построения молекулярных орбиталей:

Атомные орбитали, из которых строится молекулярная орбиталь, должны

- обладать одинаковой симметрией относительно линии, соединяющей атомы (σ - или π -типа),
- в заметной степени перекрываться между собой,
- быть близкими по энергии.

Число молекулярных орбиталей в молекуле должно быть строго равно общему числу атомных орбиталей, используемых при построении молекулярных орбиталей.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

$$\Psi_{MO} = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_{AO}^{(i)} \equiv c_1 \Psi_{AO}^{(1)} + c_2 \Psi_{AO}^{(2)} + \dots + c_N \Psi_{AO}^{(N)}$$

Правила заполнения молекулярных орбиталей:

Совокупность молекулярных орбиталей молекулы (комплекса) называют электронной конфигурацией молекулы или комплекса.

Заполнение электронами молекулярных орбиталей осуществляется (как и в атоме) на основе:

- принципа наименьшей энергии
- принципа Паули
- правила Хунда

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Октаэдрические комплексы без π -связывания

Рассмотрим простейший случай, когда в комплексе отсутствует π -связывание металл-лиганд, а определяющим в образовании комплекса является σ -связывание (так называемое σ -приближение). Такое связывание обусловлено перекрыванием σ -орбиталей комплексообразователя и σ -орбиталей лигандов, в роли которых выступают гибридные орбитали неподеленных электронных пар, например, одна из неподеленных электронных пар молекулы H_2O или галогенид-ионов, электронная пара молекулы NH_3 и т.п.

В случае октаэдрического комплекса валентными являются близкие по энергии **пять $(n-1)d$ -орбиталей** предвнешнего уровня, **одна ns - и три np -орбиталей** внешнего уровня (всего девять) и шесть σ -орбиталей шести лигандов. Таким образом, задача сводится к нахождению формы **15** молекулярных орбиталей. Поскольку все лиганды одинаковы, можно воспользоваться концепцией групповых орбиталей, т.е. рассматривать перекрывания атомных орбиталей комплексообразователя с групповыми орбиталями, составленными из орбиталей лигандов.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В таблице 1 приведены атомные орбитали центрального атома ψ_0 и подходящие к ним по симметрии групповые - орбитали лигандов, а их форма показана на рис. 1.

Таблица 1. Атомные орбитали центрального атома ψ_0 и подходящие к ним по симметрии групповые σ -орбитали лигандов в октаэдрическом комплексе

ψ_0	Групповая орбиталь	Тип симметрии
s	$\Gamma O(1) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}
p_x	$\Gamma O(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2)$	t_{1u}
p_y	$\Gamma O(3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_4)$	
p_z	$\Gamma O(4) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	
$d_{x^2-y^2}$	$\Gamma O(5) = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	e_g
d_{z^2}	$\Gamma O(6) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	t_{2g}
d_{xy}	-	
d_{yz}	-	
d_{xz}	-	

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

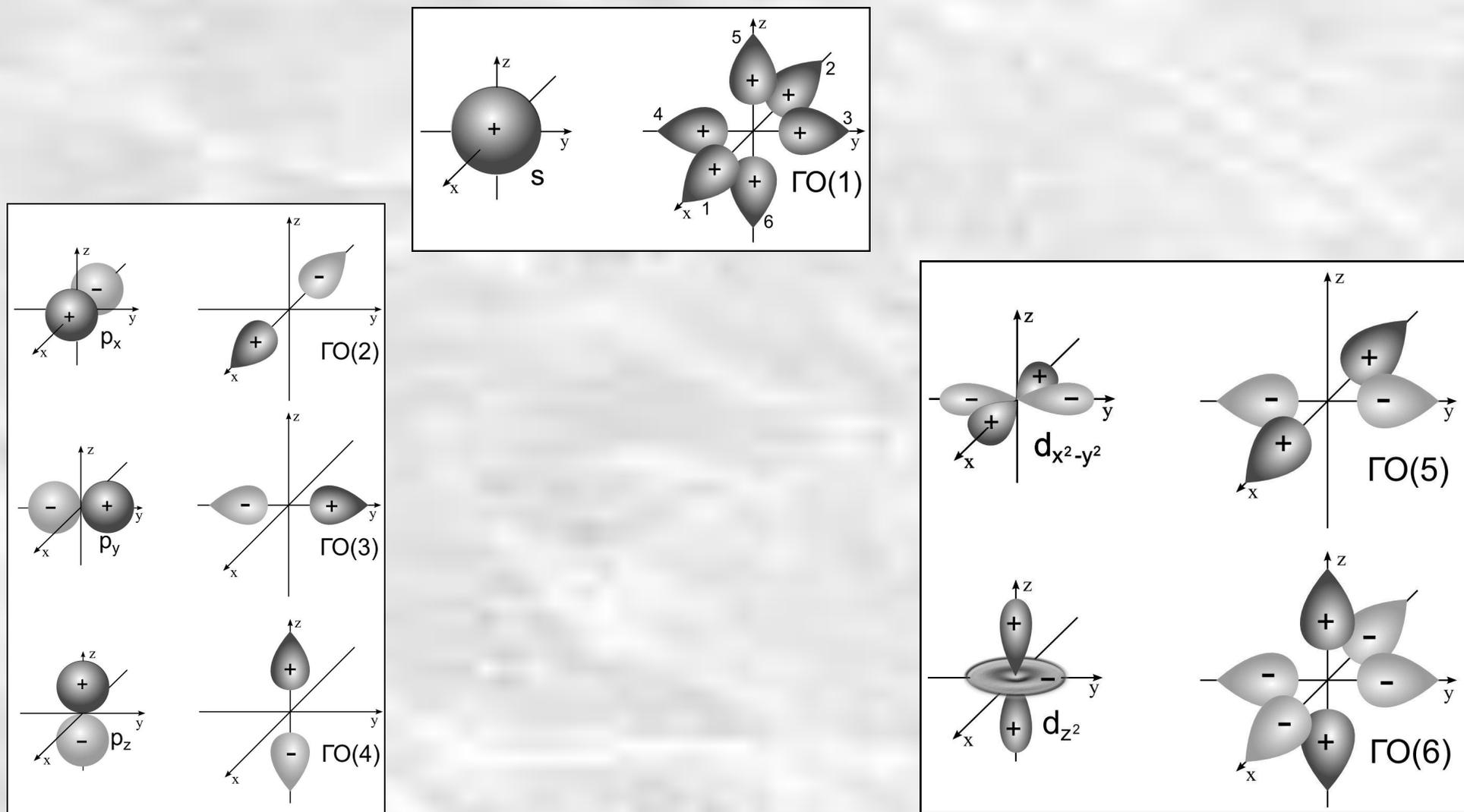


Рис. 1. Атомные s-, p_x -, p_y -, p_z -, $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали центрального иона октаэдрического комплекса и подходящие к ним по симметрии групповые σ -орбитали лигандов (для орбиталей d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} подходящих по симметрии групповых орбиталей нет)

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Так, в результате комбинирования (сложения и вычитания) s-орбитали центрального атома с подходящей к ней по симметрии групповой орбиталью ГО(1) образуются σ_s -связывающая и σ_s^* -разрыхляющая молекулярные орбитали, имеющие семицентровый характер (см. рис.2).

Каждая из трех p-орбиталей одинаковым образом перекрывается с соответствующей групповой орбиталью: p_x – ГО(2), p_y – ГО(3) и p_z – ГО(4). Их комбинирование приводит к образованию трехцентровых молекулярных орбиталей: трех одинаковых по энергии связывающих ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) и трех одинаковых по энергии разрыхляющих ($\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$) (см. рис.2).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} перекрываются с групповыми орбиталями ГО(5) и ГО(6) соответственно и образуют две связывающие ($\sigma_{x^2-y^2}$, σ_{z^2}) и две разрыхляющие ($\sigma_{x^2-y^2}^*$, $\sigma_{z^2}^*$) молекулярные орбитали. Несмотря на различие орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} по форме, квантово-механические расчеты показывают, что степень их перекрывания с соответствующими им групповыми орбиталями оказывается одинаковой, а поэтому одинаковы их энергетические расщепления на связывающие и разрыхляющие орбитали (см. рис.2).

Орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} с σ -орбиталями лигандов не перекрываются, а поэтому они остаются в комплексе несвязывающими (π_{xy}^0 , π_{yz}^0 , π_{xz}^0) и локализованными на центральном ионе (см. рис.2).

В итоге получаем диаграмму молекулярных орбиталей, показанную на рис. 2. Как и следовало, получилось 15 молекулярных орбиталей.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

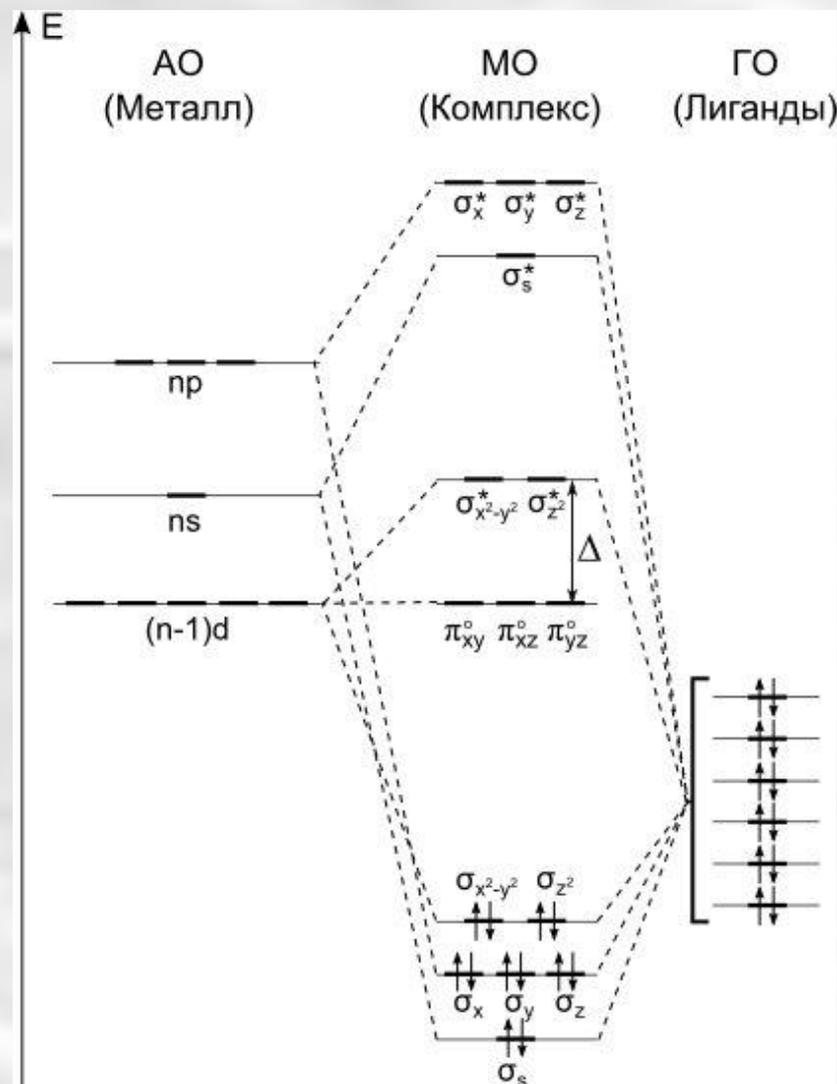


Рис. 2. Общая диаграмма молекулярных орбиталей без π -связывания для комплексов октаэдрической симметрии (показано распределение только двенадцати электронов от шести σ -лигандов)

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Из диаграммы молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса в σ -приближении, приведенной на **рис. 2**, видно, что молекулярные орбитали σ_s , а также σ_x , σ_y и σ_z стабилизируются сильнее, чем $\sigma_{x^2-y^2}$ и σ_{z^2} , поскольку атомные s- и p-орбитали центрального иона перекрываются с групповыми орбиталями лигандов сильнее, чем d-орбиталь.

На этой общей схеме показано распределение только двенадцати электронов от шести σ -лигандов, занимающих нижнюю группу уровней, поскольку заполнение последующих уровней зависит от числа d-электронов центрального иона (см. далее).

Энергетическая разность между трехкратно вырожденным уровнем (π^0_{xy} , π^0_{yz} , π^0_{xz}) и двукратно вырожденным уровнем ($\sigma^*_{x^2-y^2}$, $\sigma^*_{z^2}$) называется **параметром расщепления $\Delta_{\text{окт}}$ полем лигандов.**

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Спектрохимический ряд лигандов.

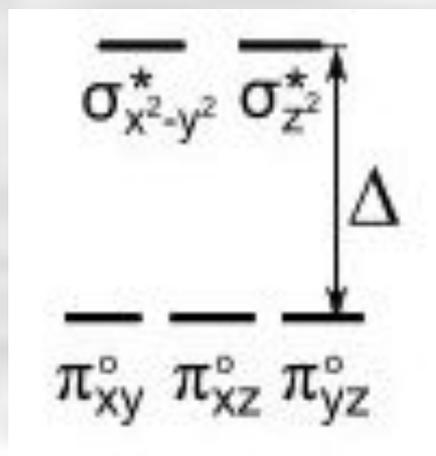
По величине параметра расщепления $\Delta_{\text{окт}}$ полем лигандов лиганды располагают в так называемый **спектрохимический ряд лигандов:**



В этой последовательности слева направо возрастает сила поля лигандов. Иными словами, в начале этого ряда располагаются лиганды, создающие слабое поле (небольшое значение $\Delta_{\text{окт}}$), в конце – сильное поле (большое значение $\Delta_{\text{окт}}$).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

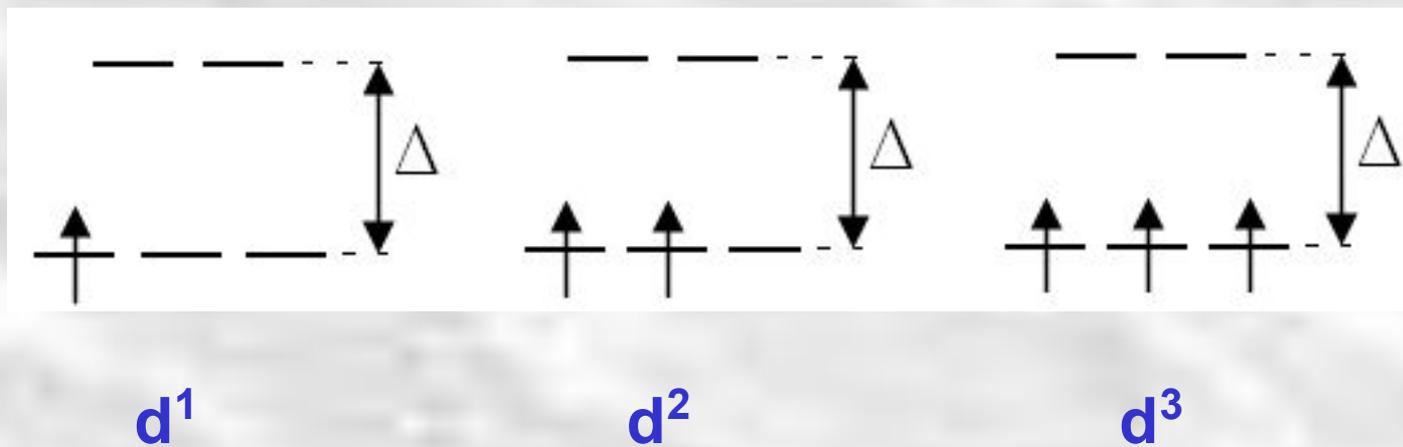
Обычно вместо полной диаграммы молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса, показанной на рисунке 2, используют сокращенную диаграмму, на которой располагаются d-электроны, число которых в комплексе зависит от электронной конфигурации центрального атома металла и изменяется от 1 до 10:



Далее рассмотрим, как распределяются на этой диаграмме d-электроны центрального атома в зависимости от его электронной конфигурации.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Распределение электронов на диаграмме МО октаэдрического комплекса, как и в молекулах, осуществляется по принципу наименьшей энергии, правилу Хунда и принципу Паули. Так, для конфигураций d^1 , d^2 и d^3 диаграммы МО выглядят следующим образом:

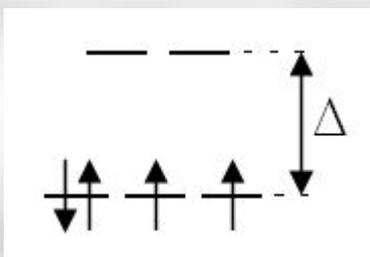


Примерами таких комплексов могут служить октаэдрические комплексы ионов Ti^{3+} ($3d^1$), V^{3+} ($3d^2$) и Cr^{3+} ($3d^3$).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

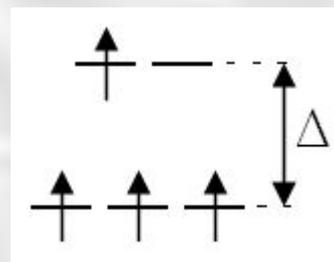
Распределение электронов на диаграмме МО октаэдрического комплекса с электронной конфигурацией центрального иона d^4

Так



или

так ?



Если четвертый электрон разместится на нижней группе уровней, он вынужден будет спариться с одним из электронов. Это приведет к проигрышу в энергии на величину P , которая называется **энергией спаривания**.

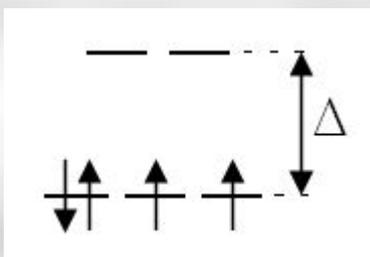
Если четвертый электрон разместится на верхней группе уровней, то это приведет к проигрышу в энергии на величину Δ (параметр расщепления).

Таким образом, результат зависит от соотношения между Δ и P (см. далее).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Распределение электронов на диаграмме МО октаэдрического комплекса с электронной конфигурацией центрального иона d^4

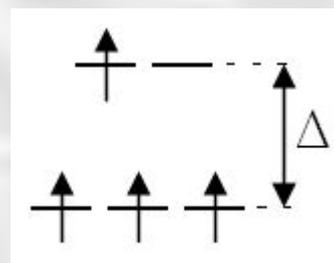
Если $\Delta > P$:



$$S = 2 \cdot 1/2 = 1$$

Суммарный спин:

Если $\Delta < P$:



$$S = 4 \cdot 1/2 = 2$$

Случай $\Delta > P$ принято называть случаем сильного поля лигандов, а $\Delta < P$ – случаем слабого поля лигандов. В первом случае наблюдается тенденция к образованию низкоспиновых комплексов, а во втором случае наблюдается тенденция к образованию высокоспиновых комплексов.

Значения параметров Δ и P для разных ионов и лигандов приводятся в справочных таблицах.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Лиганды слабого и сильного поля

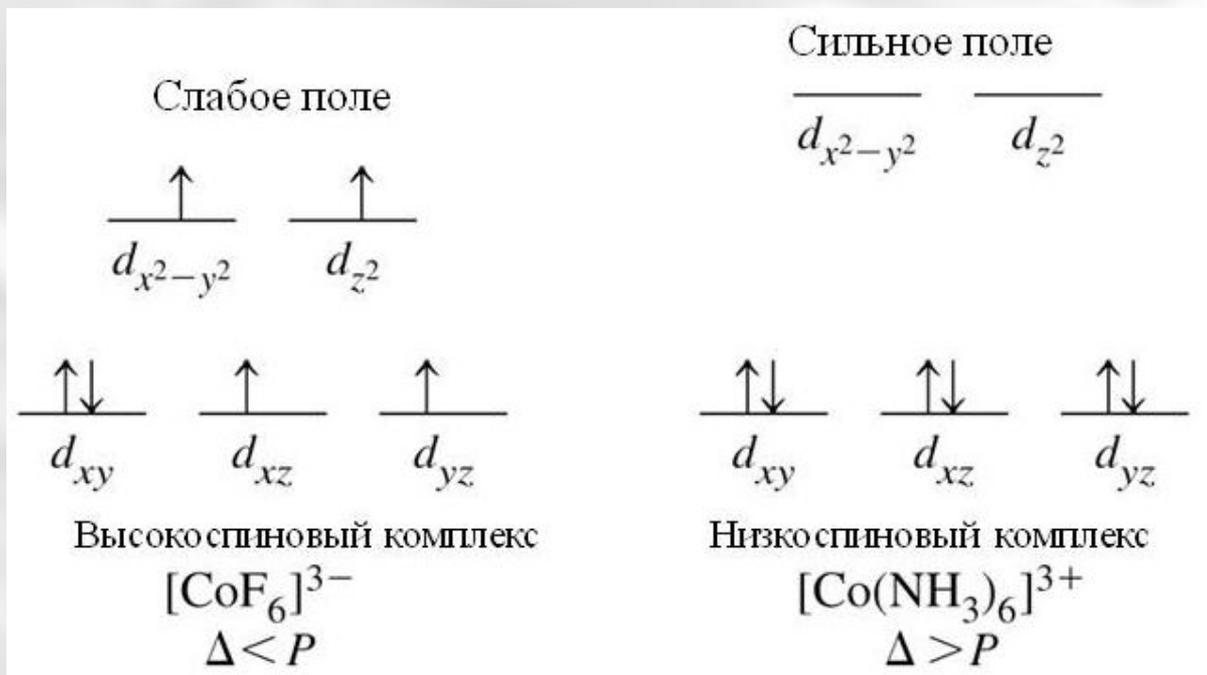
Рассмотрим два комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Из справочной таблицы находим:

$$P(\text{Co}^{3+}) = 250.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta(\text{F}^-) = 150.5 \text{ кДж/моль (лиганд слабого поля)}$$

$$\Delta(\text{NH}_3) = 273.2 \text{ кДж/моль (лиганд сильного поля)}$$

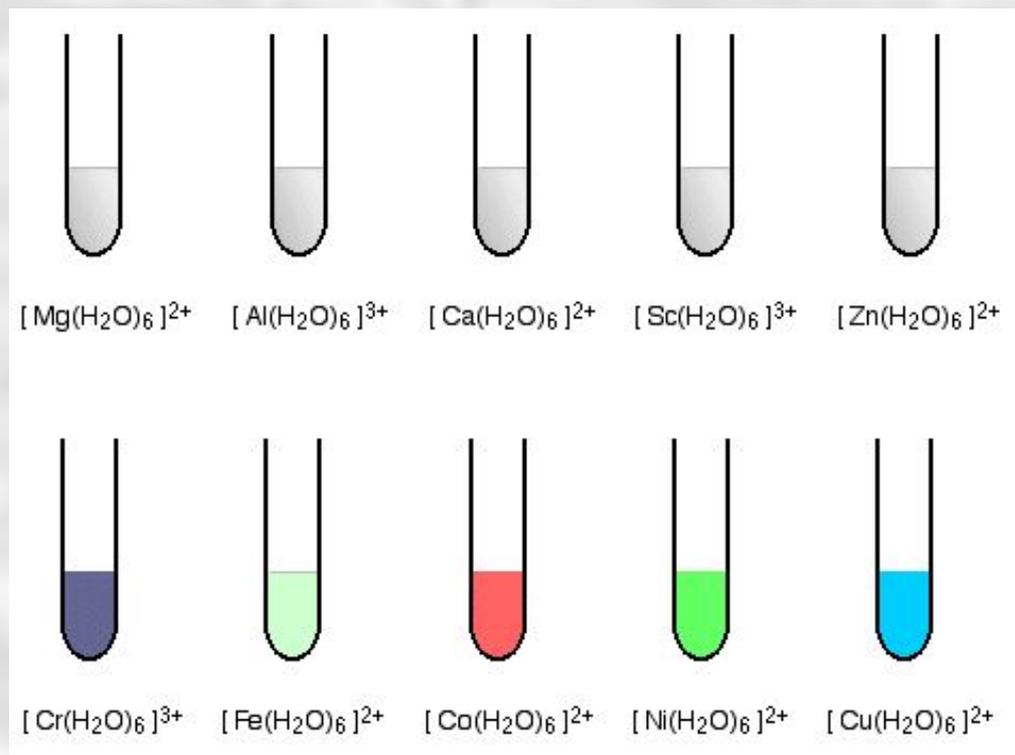


Вывод: первый комплекс парамагнитный ($S=2$), второй комплекс диамагнитный ($S=0$).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Многие комплексы в водных растворах окрашены. Примеры окраски аквакомплексов приведены ниже:



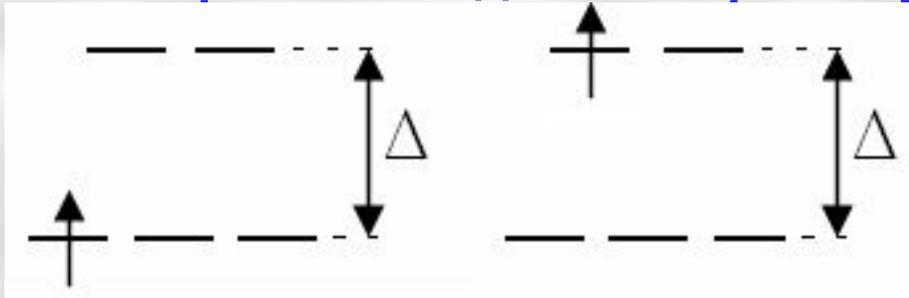
														1	2		
														H	He		
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Метод МО позволяет объяснить, почему и как окрашены растворы комплексов.

Рассмотрим простейший случай иона с одним d-электроном, например $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Под действием квантов света электрон с нижней группы уровней может перейти на один из верхних уровней:



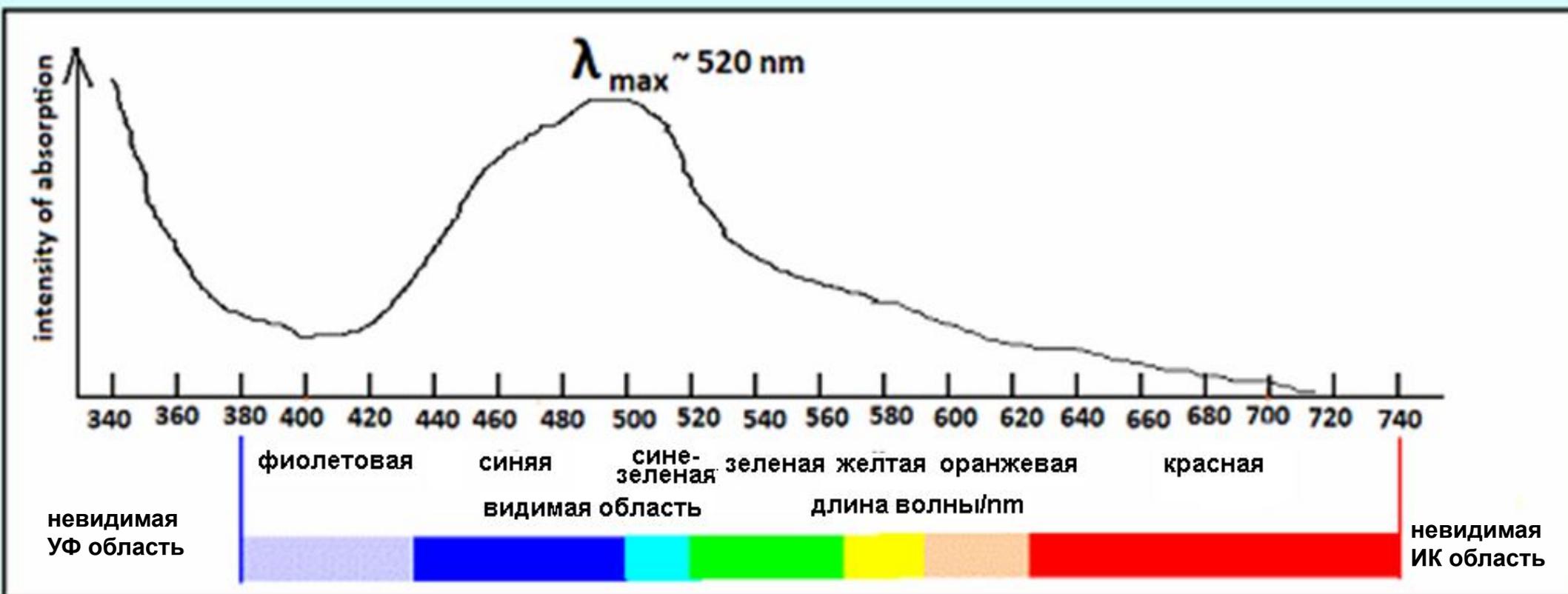
В соответствии с формулой Планка энергия кванта, необходимая для такого перехода, равна:

$E = \Delta = h\nu = hc/\lambda$, где $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с (постоянная Планка); ν - частота излучения (в Герцах), c – скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с; λ - длина волны (в метрах).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

На рисунке ниже показана кривая электронного спектра поглощения аквакомплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в видимой области света.

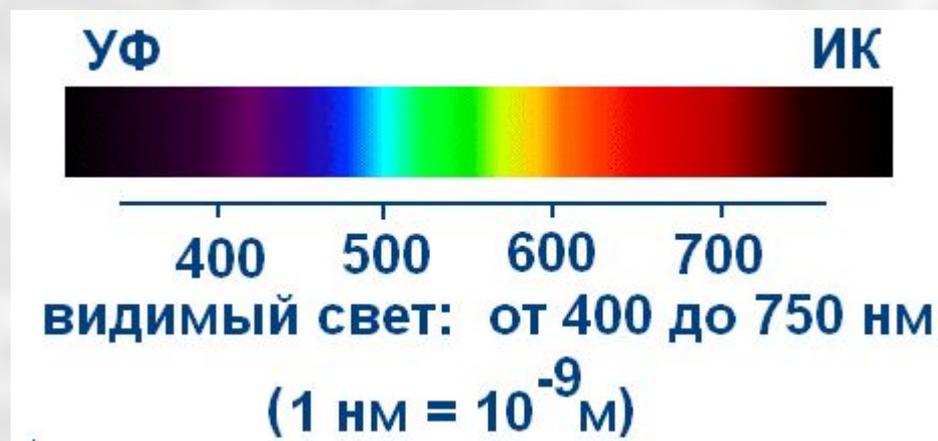
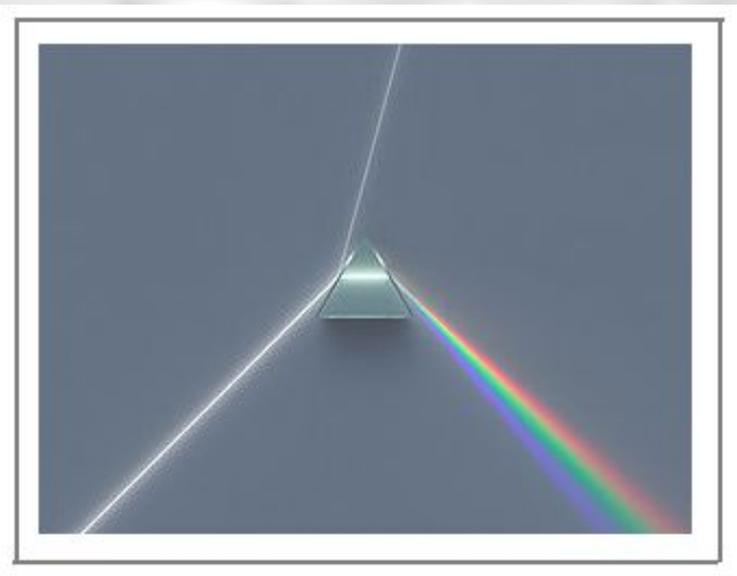


Видно, что максимальное поглощение наблюдается для квантов с длиной волны $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$, что отвечает сине-зеленому цвету.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Разложение белого света на цвета радуги



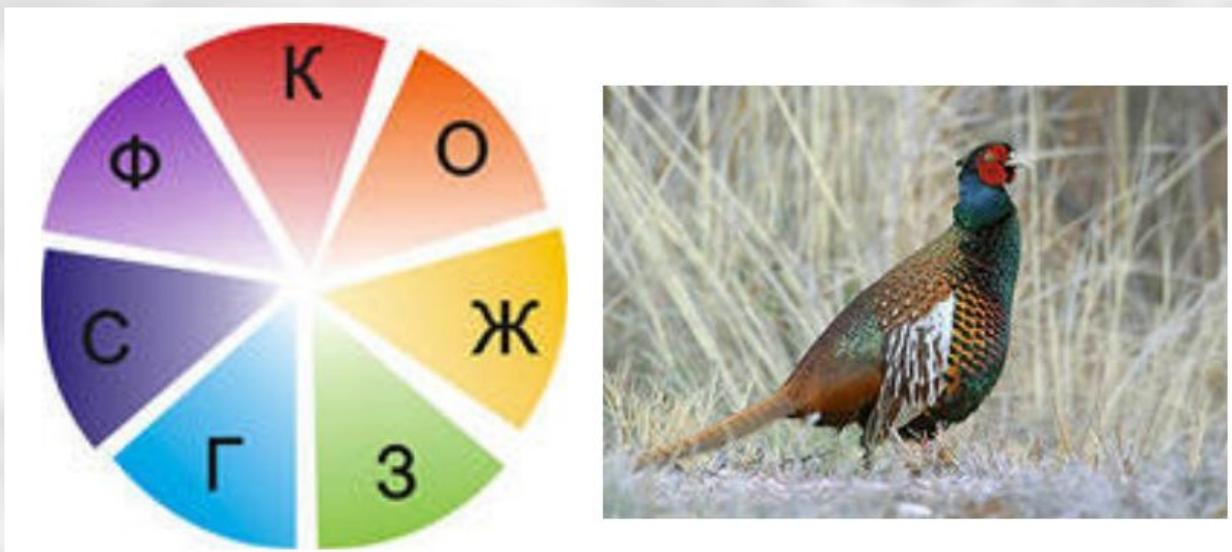
Часть белого света в диапазоне от ~ 400 нм до ~ 750 нм составляет **видимую область спектра**, свет которой различает глаз человека.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Разложение белого света на цвета радуги

Белый свет состоит из семи основных цветов радуги: **красный**, **оранжевый**, **желтый**, **зеленый**, **голубой**, **синий**, **фиолетовый**.



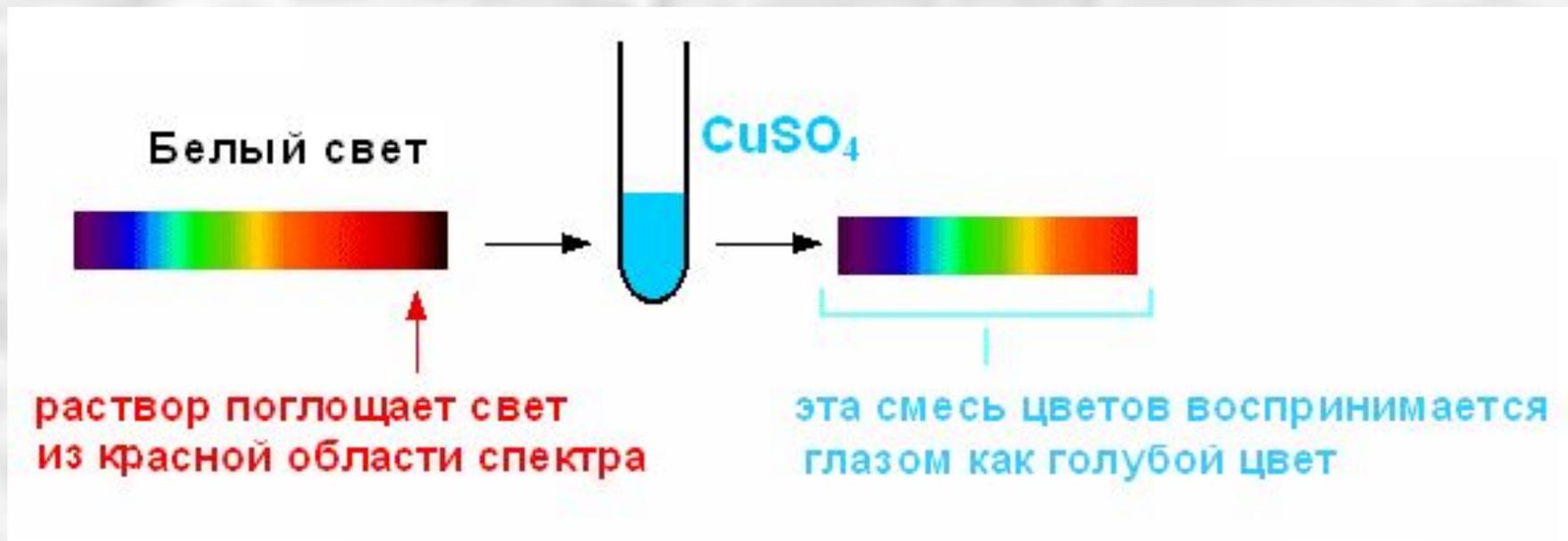
Это легко запомнить:

Каждый охотник желает знать, где сидит фазан

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Почему раствор сульфата меди имеет голубую окраску ?



К поглощаемому красному цвету дополнительным является голубой цвет, к зеленому – фиолетовый и т.д.

Дополнительный цвет определяет окраску раствора.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

По длине волны поглощаемого света можно определить наблюдаемый цвет (см. таблицу):



Соотношение «цвета» излучения, поглощенного веществом и видимой окраски вещества

λ , нм	Поглощенный цвет	Наблюдаемый цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-жёлтый
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синеваато-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Желтовато-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синеваато-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

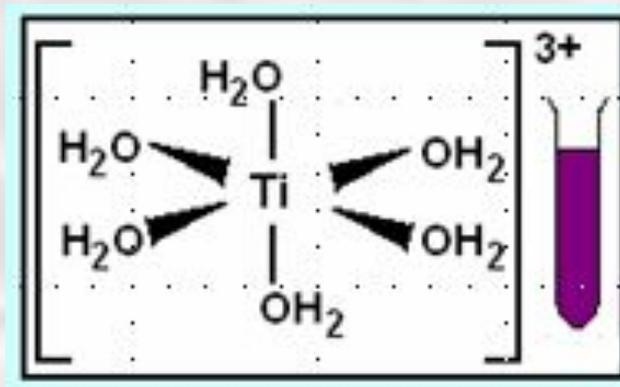
Неокрашенные вещества поглощают излучение УФ области спектра (100 - 400 нм), а окрашенные - в видимой области (400 - 760 нм).

Так, согласно данной таблице, раствор сульфата меди (см. слайд выше), поглощающий свет красного цвета, будет иметь синеваато-зеленую (голубую) окраску.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

В случае аквакомплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, электронный спектр поглощения которого имеет максимум около 520 нм, что соответствует длине волны поглощаемого зеленого цвета, наблюдаемым цветом будет пурпурный (см. таблицу выше) :



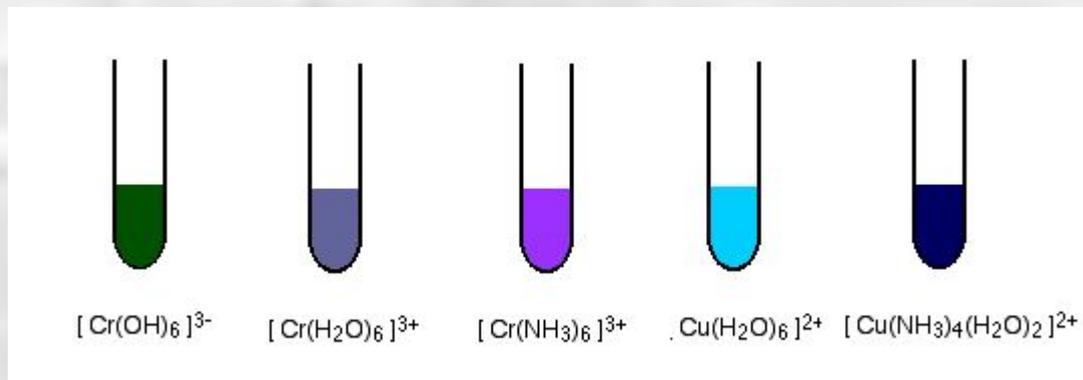
В соответствии с формулой Планка, энергия кванта, необходимая для такого электронного перехода, равна (см. выше) $E = \Delta = h\nu = hc/\lambda$, откуда можно рассчитать параметр расщепления Δ :

$$\Delta = hc/\lambda = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} / 520 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3.81 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

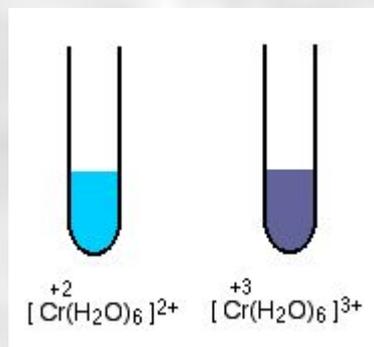
или 228.8 кДж/моль.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

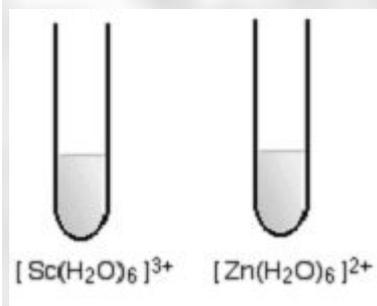
Окраска комплексов зависит от величины расщепления Δ или λ . По величине Δ лиганды располагают в спектрохимический ряд лигандов:



Величина расщепления Δ , а следовательно, и окраска комплексов зависит от степени окисления атома металла, например:



Вопрос: почему в растворе аквакомплексы ионов Sc(III) и Zn(II) бесцветные ?



Ответ: ионы Sc(III) не имеют d-электронов, а ионы Zn(II) имеют заполненную конфигурацию $3d^{10}$, а поэтому в этих комплексах нет переходов d-электронов.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Задание: объясните изменение окраски водных растворов шестикоординированных комплексов Ni(II) исходя из положения лигандов (вода, аммиак и этилендиамин) в спектроскопическом ряду лигандов.



Спасибо за внимание.