

УДК 546.3.611.665.530.145

**ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ
ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ***

Г. Б. Грей

ОГЛАВЛЕНИЕ

Описание комплексов металлов в теории валентных связей	755
Описание комплексов металлов в теории кристаллического поля	756
Теория молекулярных орбит	761
Спектральные свойства комплексов переходных металлов	768
Строение молекул и магнитные свойства комплексов переходных металлов	772

В настоящее время существуют три теории, используемые для описания электронного строения комплексов переходных металлов. Это — теория валентных связей^{1, 2}, теория кристаллического поля^{3-13, 20} и теория молекулярных орбит^{6-9, 14-20}. Достоинства теории валентных связей и теории кристаллического поля в применении к комплексам переходных металлов неоднократно излагались весьма детально. В настоящем докладе мы хотим продемонстрировать пользу (а, как мы полагаем, и преимущество) подхода, основанного на простой теории молекулярных орбит при рассмотрении природы связи, спектральных и магнитных свойств комплексов переходных металлов.

Укажем, прежде всего, на слабые и сильные стороны теорий валентных связей и кристаллического поля при применении их к комплексам переходных металлов.

**Описание комплексов металлов
в теории валентных связей**

В этой теории прежде всего необходимо установить, какие орбиты имеются у металла для образования связей с лигандами. В случае комплексов металлов первого переходного периода это можно определить, найдя полное число электронов у рассматриваемого металла сверх восемнадцати (конфигурации аргона). Эти сведения, дополненные данными об известном числе неспаренных электронов в комплексе металла, позволяют найти число орбит, не занятых электронами металла, и, следовательно, способных принимать электроны от лигандов. Лиганды передают электроны пустым орбитам металла в следующей последовательности: 3d, 4s, 4p и (если необходимо) 4d.

Рассмотрим в качестве примера комплекс $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Ион Ni^{2+} имеет конфигурацию 3d⁸. Далее, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ имеет два неспаренных электрона. Таким образом, поскольку все 3d-орбиты металла заняты (на трех орбитах находятся по два электрона, а на двух орбитах — по одному электрону), для образования валентных связей с шестью ли-

* J. Chem. Education, 41, № 1, 2 (1964). Доклад на конференции по успехам координационной химии в Огайо. Перев. с англ. М. Е. Дяткиной.

гандами используются $4s$, $4p$ - и $4d$ -орбиты металла. Это изображено при помощи обычной схемы с ячейками на рис. 1. Такое предположение о валентных связях за счет sp^3d^2 электронов правильно предсказывает октаэдрическое строение $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

К сожалению, этот успех в предсказании геометрической структуры сопровождался неудачей (по крайней мере, до настоящего времени) теории валентных связей при объяснении электронных переходов, от-

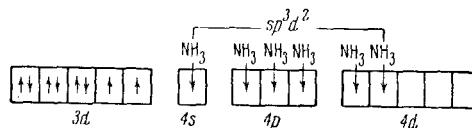


Рис. 1. Диаграмма валентных связей для $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

ветственных за спектральные полосы комплексов переходных металлов в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовых областях спектра. Так, электронный спектр $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, состоящий из трех полос, остается неразрешимой загадкой для сторонников теории валентных связей.

Описание комплексов металлов в теории кристаллического поля

В этой теории предполагается, что связь в комплексах переходных металлов является электростатической (ионной или ион-дипольной). При этом если принять модель точечных зарядов (или точечных зарядов и точечных диполей) можно вычислить относительные энергии d -орбит центрального иона металла. Отсюда можно получить новую диаграмму для октаэдрического комплекса, в которой орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} (e_g)

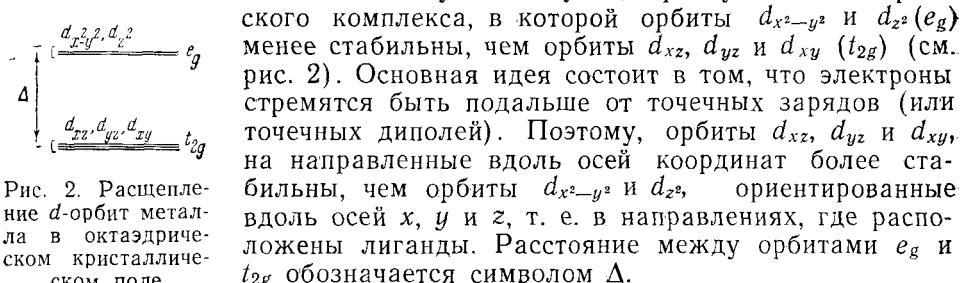


Рис. 2. Расщепление d -орбит металла в октаэдрическом кристаллическом поле

менее стабильны, чем орбиты d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} (t_{2g}) (см. рис. 2). Основная идея состоит в том, что электроны стремятся быть подальше от точечных зарядов (или точечных диполей). Поэтому, орбиты d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} , на направленные вдоль осей координат более стабильны, чем орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , ориентированные вдоль осей x , y и z , т. е. в направлениях, где расположены лиганды. Расстояние между орбитами e_g и t_{2g} обозначается символом Δ .

Теория кристаллического поля дает простое объяснение окраски комплексных соединений. Оно состоит в том, что полосы поглощения возникают, когда происходят переходы электронов между орбитами e_g и t_{2g} . С расчетной точки зрения имеются два предельных случая: когда Δ гораздо больше, чем межэлектронное отталкивание (так называемый предельный случай сильного поля) и когда Δ меньше межэлектронного отталкивания (случай слабого поля). В качестве примера приведем расчет для $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. В предельном случае сильного поля мы распределяем отдельные электроны между t_{2g} и e_g -орбитами. Так, основное состояние $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ имеет конфигурацию $(t_{2g})^6 (e_g)^2$. Возбужденные состояния возникают при перескоке электронов с t_{2g} на e_g . Орбитальная энергия каждой электронной конфигурации $(t_{2g})^m (e_g)^n$ равна $m(-\frac{2}{5}\Delta) + n(\frac{3}{5}\Delta)$. Состояния и их орбитальные энергии приведены ниже:

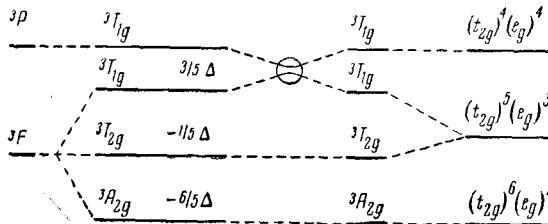
	Электронная конфигурация	Орбитальная энергия	Обозначение состояния
Основное состояние	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	$6/5 \Delta$	$^3A_{2g}$
Возбужденные состояния	$(t_{2g})^5 (e_g)^3$	$-1/5 \Delta$	$^3T_{1g}, ^3T_{2g}$
	$(t_{2g})^4 (e_g)^4$	$4/5 \Delta$	$^3T_{1g}$

В предельном случае слабого поля мы рассматриваем расщепление состояний свободного иона под влиянием октаэдрического поля шести групп NH_3 . Конфигурация свободного иона Ni^{2+} имеет основное состояние 3F и возбужденное состояние 3P . Октаэдрическое поле расщепляет 3F на $^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ и $^3T_{2g}$; терм 3P не расщепляется, а приводит к одному состоянию $^3T_{1g}$. Имеются два условия:

$$\epsilon(^3A_{2g}) + 3\epsilon(^3T_{2g}) + 3\epsilon(^3T_{1g}) (F) = 0 \quad (1')$$

$$\epsilon(^3T_{1g}) (P) = \Delta E (^3F - ^3P). \quad (2)$$

Поскольку состояния $^3A_{2g}$ и $^3T_{2g}$ могут происходить только из 3F , мы можем принять их энергии равными значениям в приближении сильного поля, т. е., соответственно, $-6/5 \Delta$ и $-1/5 \Delta$. Решая (1), мы находим, что $\epsilon(^3T_{1g}) (F) = 3/5 \Delta$. Объединенная диаграмма уровней энергии октаэдрического комплекса Ni^{2+} в случае сильного и слабого полей приведена ниже:



Наблюдаемые экспериментально кристаллические поля являются промежуточными между предельными случаями сильного и слабого полей. В таких промежуточных полях, энергии состояний $^3T_{1g}$ (F) и $^3T_{1g}$ (P) могут быть вычислены из уравнения

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{3}{5} \Delta - \epsilon & x \\ x & \Delta E (^3F - ^3P) - \epsilon \end{array} \right| = 0 \quad (3)$$

где x — член, соответствующий взаимодействию, может быть найден в приближении сильного поля. Раскрывая детерминант (3) получаем

$$\epsilon^2 - \epsilon (^3/5 \Delta + \Delta E) + ^3/5 \Delta (\Delta E) - x^2 = 0. \quad (4)$$

В предельном случае сильного поля, мы опускаем члены с ΔE и, поскольку произведение корней уравнения (4) равно $-4/25 \Delta^2$, мы находим

$$-x^2 = -4/25 \Delta^2. \quad (5)$$

$$x = \pm 2/5 \Delta. \quad (6)$$

У $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, три наблюдаемые полосы, разрешенные по спину ²¹ относятся к трем переходам: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) и $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P). При $\Delta = 10750 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E (^3F - ^3P) = 15836 \text{ см}^{-1}$ ²², уравнение (3) позволяет предсказать энергии переходов $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) и $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P). О количественном согласии между теорией и экспериментом можно судить по данным, приведенным ниже

Переход	Предсказанная энергия, см ⁻¹	Наблюданная энергия, см ⁻¹
$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	10 750	10 750
$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	17 680	17 500
$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	30 410	28 200

Аналогично, в хорошем согласии с опытом, изложенным выше методом были рассчитаны спектры многих других октаэдрических комплексов металлов и, очевидно, теория кристаллического поля в этих случаях позволила успешно разобраться в спектральных полосах.

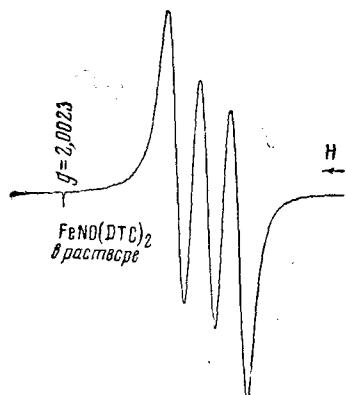


Рис. 3. Спектр электронного парамагнитного резонанса $\text{Fe}(\text{NO})(\text{DTC})_2$ в ацетоне; $\text{DTC} = \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$

некоторой степени ковалентной связи в комплексах переходных металлов; есть и другие данные, которые лучше всего интерпретируются на основании предположения о ковалентных связях. Рассмотрим наиболее существенные экспериментальные результаты.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Непосредственные указания на то, что электроны в комплексах переходных металлов находятся на молекулярных орбитах дает метод ЭПР. Спектр ЭПР комплекса IrCl_6^{2-} , который был первым примером такого рода, обнаруживает сверхтонкое расщепление, обусловленное шестью ядрами атомов хлора. Это явно свидетельствует, что d -электроны Ir в некоторой степени делокализованы между шестью хлорами²⁴⁻²⁶. Сейчас известно много примеров такого типа. В спектре интересного комплекса $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ наблюдается одиннадцать линий. Это показывает, что неспаренный электрон находится на молекулярной орбите с одинаковой вероятностью пребывания у каждого из атомов кобальта^{27, 28}. Спектры ЭПР MnF_2 , FeF_2 и CoF_2 также указывают на делокализацию электронов между атомами фтора²⁹. Три линии в спектрах ЭПР всех исследованных до сих пор нитрозилов металлов обусловлены расщеплением на ядре азота ($I=1$) и указывают на заметную ковалентность связи $\text{M}-\text{NO}$ ³⁰⁻³³. На рис. 3 приведен спектр ЭПР $\text{Fe}(\text{NO})[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2$ в растворе в бензole.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Сведения о доле спина неспаренного электрона на орбитах F^- $2s$, $2p_\pi$ и $2p_\sigma$ в ряде фторидных комплексов переходных металлов можно получить из химических сдвигов F^{19} ³⁴⁻³⁷. Для долей электронов на $2s$, $2p_\sigma$ и $2p_\pi$

орбитах введем, соответственно, обозначения f_s , $f_{p\sigma}$ и $f_{p\pi}$. Для комплексов KMnF_3 и KNiF_3 найдено $f_s = 0,5\%$, однако, $f_{p\sigma}$ и $f_{p\pi}$ гораздо больше, достигая 4—5%. Это означает, что электроны на t_{2g} - и e_g -орбитах сосредоточенные, в основном, у центрального атома металла, проводят некоторую (отнюдь не пренебрежимо малую) долю времени у ядер фторов. Мы увидим далее, что орбиты e_g относятся к σ -типу, а t_{2g} — к π -типу.

Существенно, что для комплекса Mn^{2+} с конфигурацией $(t_{2g})^3 (e_g)^2$, измеряемая величина $f_{p\sigma} - f_{p\pi}$ близка к нулю (0,2%). Это показывает, что неспаренные π - и σ -электроны металла проводят на орбитах фтора примерно одинаковое время. С другой стороны, KNiF_3 с неспаренными электронами только на орбитах e_g (конфигурация $(t_{2g})^6 (e_g)^2$) имеет $f_{p\sigma} - f_{p\pi} = 5\%$, а K_2NaCrF_6 (конфигурация $(t_{2g})^8$) имеет $f_{p\sigma} - f_{p\pi} = -5\%$.

Ядерный квадрупольный резонанс

С так называемым процентом ионного характера можно связать также сдвиги в чистоквадрупольных спектрах ионов галогенов в разных молекулах³⁸. Однако такой анализ требует введения некоторых разумных предположений относительно характера орбит, участвующих в связ-

ТАБЛИЦА 1

Частично-ионный характер связей металл—галоген, оцененный из ядерного квадрупольного резонанса на ядрах галогенов⁴⁰

Комплекс	% ионного характера связей M—X	Комплекс	% ионного характера связей M—X
PdCl_6^{2-}	43	PtI_6^{2-}	30
PdBr_6^{2-}	37	PdBr_4^{2-}	60
PtCl_6^{2-}	44	PtBr_4^{2-}	57
PtBr_6^{2-}	38		

зях. С этой точки зрения недавно был рассмотрен ряд октаэдрических и плоских квадратных комплексов Pd^{2+} и Pt^{2+} ^{39, 40}. Полученные результаты указывают на значительную ковалентность связей $\text{Pd}—\text{X}$ и $\text{Pt}—\text{X}$. Эти данные приведены в табл. 1.

Уменьшение межэлектронного отталкивания и констант спин-орбитального взаимодействия

Экспериментально обнаружено, что при переходе от свободного иона к иону металла в комплексе всегда наблюдается уменьшение параметров, характеризующих межэлектронное отталкивание и констант спин-орбитального взаимодействия (ξ). Так, например, у свободного иона Ni^{2+} расстояние $^3F—^3P$ равно $15\ 836\text{ см}^{-1}$, а в $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ этот же интервал «сокращен» до $14\ 500\text{ см}^{-1}$. Отметим также, что вычисление положения максимума полосы $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1p}$ (P) у $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ может быть улучшено, если использовать «сокращенное» значение расстояния $^3F—^3P$. Аналогично, у свободного иона Ni^{2+} $\xi = -324\text{ см}^{-1}$, а у $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\xi = -270\text{ см}^{-1}$ ⁴¹. Это отчетливое уменьшение относят за счет образования ковалентных связей в комплексных ионах. Предполагается, что при расширении электронного облака вокруг металла, межэлектронное отталкивание и константы спин-орбитального взаимодействия должны уменьшаться^{6-8, 42, 43}.

В согласии с этими представлениями, комплексы, в которых заметную роль играют π -связи, характеризуются еще большим уменьшением констант спин-орбитального взаимодействия. Типичными примерами являются оксикатионы металлов с конфигурацией d^1 , где ξ в комплексе составляет только 20—55% от значения для свободного иона^{44, 45}. Соответствующие результаты приведены в табл. 2 вместе с упомянутыми выше данными для Ni^{2+} .

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление значений констант спин-орбитального взаимодействия в свободных ионах и комплексах

Комплекс	ξ для свободного иона, см^{-1}	ξ для комплекса, см^{-1}	Ссылки на литературу
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	—324	—270	41
$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	250	135	44
CrOCl_5^{2-}	380	65	45
MoOCl_5^{2-}	1030	240	46

Наконец, факт дальнейшего уменьшения параметров межэлектронного отталкивания при действии большого давления на твердые комплексы можно интерпретировать как указание на усиление ковалентности связей в сжатых твердых телах⁴⁶.

Интенсивности в спектрах тетраэдрических комплексов

У тетраэдрических ионов CuCl_4^{2-} и CoCl_4^{2-} наблюдаются необычно высокие интенсивности полос поглощения. Это интерпретируется, как указание на значительную ковалентность связей металл — лиганд в этих случаях^{47, 48}. Недавно было показано, что уменьшение межэлектронного отталкивания (которое объяснялось ковалентностью связей) в большом числе тетраэдрических комплексов Co^{2+} сопровождается соответствующим повышением интенсивности некоторых $d-d$ полос поглощения⁴⁹. Это является важным косвенным свидетельством ковалентности связей металл — лиганд.

Перечисленные выше косвенные указания на ковалентный характер могли бы быть интерпретированы и в рамках теории кристаллического поля. Была, например, сделана попытка объяснить уменьшение интервала между термами $^3F - ^3P$ у Ni^{2+} в $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ эффектами, связанными с конфигурационным взаимодействием⁵⁰. При этом учитывалась только одна возбужденная конфигурация $3d^74s$. Возможно, что расчет примешиванием к конфигурации $3d^n$ конфигураций типа $3d^{n-2}4p^2$ и $3p^43d^{n+2}$ может привести к обнаружению зависимости между понижением межэлектронного отталкивания и константой спин-орбитального взаимодействия и повышением интенсивностей поглощения.

Магнитные восприимчивости

Уже давно указывалось, что измеренные орбитальные составляющие суммарной магнитной восприимчивости комплексов металлов сильно отличаются от предсказаний, основанных на ионной модели⁵¹. Поэтому, были введены «параметры сокращения орбит», основанные на предположении, что орбитальная составляющая магнитного момента по-

нижается вследствие ковалентного характера связи (аналогично уменьшению констант спин-орбитального взаимодействия).

Недавно была произведена оценка диамагнетизма плоского квадратного комплекса $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, обусловленного «круговым током», и получено значение $-98 \cdot 10^{-6}$ эл. стат. ед.⁵² Такой «круговой ток», вероятно, обусловлен делокализацией электронов на протяженной молекулярной орбите, включающей $4p_z$ -орбиту Ni^{2+} и четыре заполненных π -связывающих орбиты групп CN^- , перпендикулярных плоскости комплекса.

Резюмируя, можно сказать, что существующие экспериментальные данные непреложно указывают на наличие в комплексах металлов ковалентных связей. Поэтому электростатическую модель можно рассматривать только как крайнее приближение к электронному строению этих соединений. Мы можем перейти теперь к обсуждению достоинств теории молекулярных орбит — подхода, сохраняющего лучшие черты теории кристаллического поля (т. е. объяснение спектров комплексов) и учитывающей ковалентный характер связи, признать который вынуждают нас опытные факты.

Теория молекулярных орбит

Основная идея состоит в том, что молекулярные орбиты образуются путем составления соответствующих линейных комбинаций атомных орбит. Это так называемый метод МО-ЛКАО (молекулярные орбиты — линейные комбинации атомных орбит). Применение этого метода обычно состоит из трех этапов.

1. Рассматриваются валентные атомные орбиты атомов исследуемой молекулы. Валентными орбитами атома являются орбиты, появляющиеся у атома после заполнения конфигурации предшествующего инертного газа, а также другие орбиты (из числа появляющихся до возникновения конфигурации следующего инертного газа), обладающие примерно такой же стабильностью.

2. Из валентных атомных орбит строятся подходящие линейные комбинации — молекулярные орбиты молекулы. Это требует знания симметрии молекулы.

3. Оцениваются энергии одноэлектронных молекулярных орбит и значения коэффициентов при атомных орbitах в молекулярных орбитах.

Пример расчета молекулы H_2 вводит в курс метода и применяемой терминологии. У этой молекулы H_a — H_b :

1. Валентной орбитой H является $1s$ -орбита.

2. Правильная линейная комбинация двух $1s$ -орбит имеет вид

$$\psi(\text{MO}) = a 1s_a + b 1s_b \quad (7)$$

3. Нам нужно найти решение уравнения Шредингера $H\psi = E\psi$, которое привело бы к наилучшему значению энергии. Энергия равна

$$E = \int \psi H \psi d\tau \quad (8)$$

Если ψ — действительная и нормированная функция, то есть если

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \quad (9)$$

Легко показать, что $|a| = |b|$ и две правильные молекулярные орбиты имеют вид (при пренебрежении перекрыванием):

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a + 1s_b) \quad (10)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a - 1s_b) \quad (11)$$

Энергии орбит ψ_1 и ψ_2 можно найти по уравнению (8). Они равны

$$E_1 = q + \beta \quad (12)$$

$$E_2 = q - \beta \quad (13)$$

где введены обозначения

$$q = \text{кулоновский интеграл} = \int (1s_a) H (1s_a) d\tau = \int (1s_b) H (1s_b) d\tau \quad (14)$$

и

$$\beta = \text{обменный интеграл} = \int (1s_a) H (1s_b) d\tau \quad (15)$$

В большинстве случаев оказывается очень полезным построение диаграмм, показывающих относительное расположение орбит по энергиям. Такая диаграмма энергетических уровней для случая H_2 приведена на рис. 4. Энергии орбит взаимодействующих атомов (q) приведены сбоку. На средней части диаграммы показаны энергии одноэлектронных молекулярных орбит ψ_1 и ψ_2 .

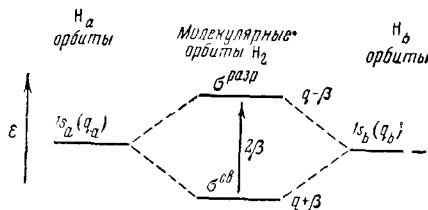


Рис. 4. Диаграмма уровней энергии молекулы H_2 в методе молекулярных орбит.

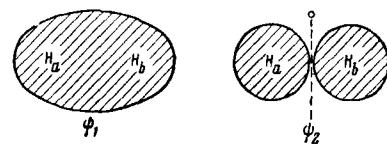


Рис. 5. Волновые функции связывающей и разрыхляющей молекулярных орбит

ронных молекулярных орбит всей молекулы. Обменный интеграл β отрицателен, так что молекулярная орбита с энергией $q + \beta$ более стабильна, чем взаимодействующие валентные орбиты атомов. Такая орбита называется связывающей. Молекулярная орбита с энергией $q - \beta$ менее стабильна, чем взаимодействующие валентные орбиты атомов. Такая молекулярная орбита называется разрыхляющей. Молекулярные орбиты ψ_1 и ψ_2 являются, далее, σ -орбитаами, т. е. они симметричны относительно линии, соединяющей два ядра. Таким образом, ψ_1 является σ -связывающей, сокращенно $\sigma^{\text{св}}$ на рис. 4, а ψ_2 — это σ -разрыхляющая орбита или $\sigma^{\text{разр}}$. Разность энергий орбит $\sigma^{\text{св}}$ и $\sigma^{\text{разр}}$, равная 2β , связана с наиболее длинноволновым электронным переходом в молекуле H_2 . Графики функция ψ_1 и ψ_2 (рис. 5) позволяют продемонстрировать перекрывание атомных орбит в молекулярных орбитах. Электрон на σ -связывающей орбите ψ_1 проводит значительную часть времени в «области перекрывания» между ядрами H_a и H_b . Электрон на разрыхляющей орбите ψ_2 вообще не бывает в области около середины расстояния между ядрами H_a и H_b . Это служит основой использования критерия перекрывания для суждения о стабильности связывающей молекулярной орбиты.

Вспомним, наконец, что в процессе построения молекулярных орбит ни одна орбита не была опущена. Поэтому общее число молекулярных орбит должно быть равно общему числу исходных атомных орбит.

Октаэдрические комплексы

Применим теперь метод молекулярных орбит к октаэдрическому комплексу переходного металла ML_6 , содержащему как σ -, так и π -связи.

1. У переходного металла первого переходного периода валентными орбитами являются $3d$, $4s$ и $4p$. Лиганды могут иметь σ - и π -валентные орбиты. Атомные орбиты, являющиеся σ - и π -орбитаами, могут, конечно, быть различными у разных лигандов. Так, например, σ -валентная орбита фтора составлена из его $2s$ и $2p$ -атомных орбит, а π -валентными орбитаами являются $2p_x$ и $2p_y$.

2. Молекулярные орбиты комплекса металла имеют общий вид

$$\psi(MO) = C_M \Phi(M) + C_L \Phi(L) \quad (16)$$

где возможные значения C_M и C_L ограничены условиями, налагаемыми требованиями нормировки и ортогональности. Функции $\Phi(M)$ и $\Phi(L)$ являются комбинациями соответствующих орбит металла или лигандов.

На рис. 6 приведена система координат, удобная для рассмотрения октаэдрического комплекса (симметрия O_h). σ -Валентными орбитаами металла являются орбиты $3d_{x^2-y^2}$, $3d$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$. Эти орбиты можно классифицировать далее по симметрии следующим образом:

$(4p_x, 4p_y, 4p_z)$	t_{1u}
$(4s)$	a_{1g}
$(3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2})$	e_g

Читатели, не знакомые с теорией групп, могут рассматривать представления t_{1u} , a_{1g} и e_g просто как обозначения разных типов σ -орбит в октаэдрическом комплексе. Можно без труда провести какие-либо преобразования симметрии октаэдра и показать, что орбиты $(4p_x, 4p_y, 4p_z)$, $(4s)$ и $(3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2})$ ведут себя при этих преобразованиях различным образом. Со смыслом таких символов симметрии можно познакомиться, например, по статье Манча и Фернелиуса⁵³. Отнесение орбит металла и лигандов к разным типам симметрии практически для всех геометрических конфигураций можно найти в статье Лира¹⁷.

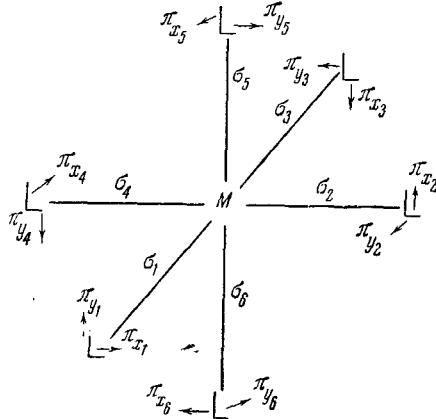


Рис. 6. Система координат для σ - и π -связей в октаэдрическом комплексе ML_6 .

Переходим теперь к отысканию линейных комбинаций σ -орбит лигандов, которые могут давать связи с t_{1u} , e_g и a_{1g} -орбитаами металла. Для этого нужно записать такие линейные комбинации σ -орбит, которые имеют такие же свойства симметрии, как рассматриваемые орбиты металла. Так, например, линейная комбинация σ -орбит лигандов, которая может взаимодействовать с $4p_x$ -орбитой металла, должна иметь знак + в положительном направлении оси x и знак — в отрицательном направлении оси x . Такой

комбинацией будет $\sigma_1 - \sigma_3$. Аналогично, для связей с орбитами $4p$ и $4p_z$ используются, соответственно, линейные комбинации $\sigma_2 - \sigma_4$ и $\sigma_5 - \sigma_6$.

Функция $4s$ имеет один и тот же знак во всех направлениях. Поэтому, соответствующая ей линейная комбинация орбит лигандов имеет вид $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$. У функции $3d_{x^2-y^2}$ есть четыре лепестка с чередующимися знаками плюс и минус; ей соответствует линейная комбинация орбит лигандов $\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$. Некоторые трудности возникают только при составлении линейной комбинации σ -орбит лигандов, соответствующей $3d_{z^2}$ -орбите металла. Аналитическое выражение для функции $3d_{z^2}$ пропорционально $3z^2 - r^2$. Орбита ориентирована вдоль оси z , с положительными лепестками (z^2) в положительном и отрицательном направлениях оси z ; дополнительный член $-r^2$ порождает отрицательную «баранку» в середине положительных лепестков (как этикетка на сигаре). Подходящую линейную комбинацию σ -орбит лигандов для орбиты $3d_{z^2}$ можно найти без труда, если заменить r^2 в выражении $3z^2 - r^2$ на $x^2 + y^2 + z^2$, это приводит к $2z^2 - (x^2 + y^2)$. Соответствующая линейная комбинация орбит лигандов имеет вид: $2(\sigma_5 + \sigma_6) - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$.

Для π -связей могут быть использованы орбиты металла $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$. По симметрии они разбиваются на следующие типы

$$(3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}) t_{2g}$$

$$(4p_x, 4p_y, 4p_z) t_{1u}.$$

Заметим, что орбиты металла $4p$ (t_{1u}) могут принимать участие и в σ - и в π -связях. Ниже приведены соответствующие линейные комбинации орбит лигандов типов t_{2g} и t_{1u} , составленные тем же путем, как для σ -связей.

Линейные комбинации орбит лигандов типов $t_{2g}(\pi)$ и $t_{1u}(\pi)$ исчерпывают только шесть из двенадцати π -орбит лигандов. Кроме того π -орбиты лигандов порождают линейные комбинации, соответствующие типам симметрии $t_{1g}(\pi)$ и $t_{2u}(\pi)$, составленные из тех же π -орбит, как и $t_{2g}(\pi)$ и $t_{1u}(\pi)$, но с изменением знака при каждом четном члене в линейной комбинации. Так, например, комбинация орбит лигандов, соответствующая орбите металла $3d_{xy}$, имеет вид $\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{x4}$, а аналогичная функция типа $t_{1g}(\pi)$ имеет вид $\pi_{x1} - \pi_{y2} + \pi_{y3} - \pi_{x4}$. В случае орбит лигандов типа $t_{1g}(\pi)$ и $t_{2u}(\pi)$ у металла нет соответствующих им орбит и, поэтому, такие орбиты лигандов остаются в комплексах металлов *несвязывающими*.

Все σ - и π -орбиты металла и лигандов в октаэдрических комплексах приведены в табл. 3.

3. Теперь остается найти энергию каждой молекулярной орбиты ψ (МО), а также соответствующие ей коэффициенты C_M и C_L (см. уравнение 16). Для этого необходимо знать кулоновские интегралы орбит металла и лигандов и, что еще более существенно, обменные интегралы для взаимодействия разных σ - и π -орбит металла и лигандов. Существует ряд приближенных методов оценки энергий молекулярных орбит. Для комплексов переходных металлов для вычисления энергий молекулярных орбит используются методы Рутаана⁵⁴ и Вольфсберга и Гельмгольца⁵⁵. Укажем на успешный расчет молекулярных орбит $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ по методу Вольфсберга и Гельмгольца с самогласованием⁴⁴.

Обычные допущения при оценке различных кулоновских и обменных интегралов можно суммировать в виде трех «правил»: 1) принимается следующий порядок кулоновских энергий: $\sigma(L)$, $\pi(L)$, $3d$, $4s$, $4p$. 2) Степень смещения атомных орбит в молекулярной орбите пропорциональна перекрытию атомных орбит и обратно пропорциональна разности их кулоновских энергий. 3) При примерно одинаковых прочих условиях молекуляр-

ТАБЛИЦА 8

Линейные комбинации орбит металла и лигандов для октаэдрических комплексов

Представление	Орбиты металла	Комбинация орбит лигандов
$a_{1g}(\sigma)$	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
$e_g(\sigma)$	d_{z^2}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
$t_{1u}(\sigma, \pi)$	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3); \frac{1}{2}(\pi_{y2} + \pi_{x5} - \pi_{x4} - \pi_{y6})$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4); \frac{1}{2}(\pi_{x1} + \pi_{y5} - \pi_{y3} - \pi_{x6})$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6); \frac{1}{2}(\pi_{y1} + \pi_{x2} - \pi_{x3} - \pi_{y4})$
$t_{2g}(\pi)$	d_{xz}	$\frac{1}{2}(\pi_{y1} + \pi_{x5} + \pi_{x3} + \pi_{y6})$
	d_{yz}	$\frac{1}{2}(\pi_{x2} + \pi_{y5} + \pi_{y4} + \pi_{x6})$
	d_{xy}	$\frac{1}{2}(\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{x4})$
$t_{2u}(\pi)$...	$\frac{1}{2}(\pi_{y2} - \pi_{x5} - \pi_{x4} + \pi_{y6})$
	...	$\frac{1}{2}(\pi_{x1} - \pi_{y5} - \pi_{y3} + \pi_{x6})$
	...	$\frac{1}{2}(\pi_{y1} - \pi_{x2} - \pi_{x3} + \pi_{y4})$
$t_{1g}(\pi)$...	$\frac{1}{2}(\pi_{y1} - \pi_{x5} + \pi_{x3} - \pi_{y6})$
	...	$\frac{1}{2}(\pi_{x3} - \pi_{y6} + \pi_{y4} - \pi_{x6})$
	...	$\frac{1}{2}(\pi_{x1} - \pi_{y2} + \pi_{y3} - \pi_{x4})$

ные орбиты $\sigma^{\text{св}}$ более стабильны, чем молекулярные орбиты $\pi^{\text{св}}$, а молекулярные орбиты $\sigma^{\text{разр}}$ менее стабильны, чем орбиты $\pi^{\text{разр}}$.

Используя эти правила, во многих случаях удается оценить относительные энергии одноэлектронных молекулярных орбит. В случае молекул с высокой симметрией, когда полное число уровней не велико, полученные схемы уровней энергии заслуживают доверия. Порядок расположения молекулярных орбит по энергии для октаэдрического комплекса в общем случае приведен на рис. 7.

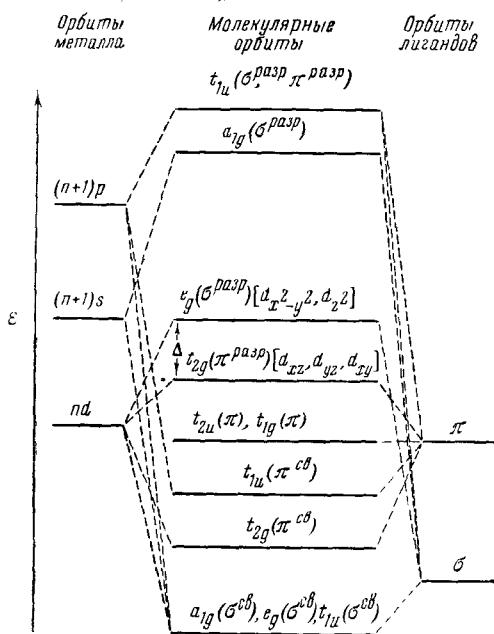


Рис. 7. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит октаэдрических комплексов металлов

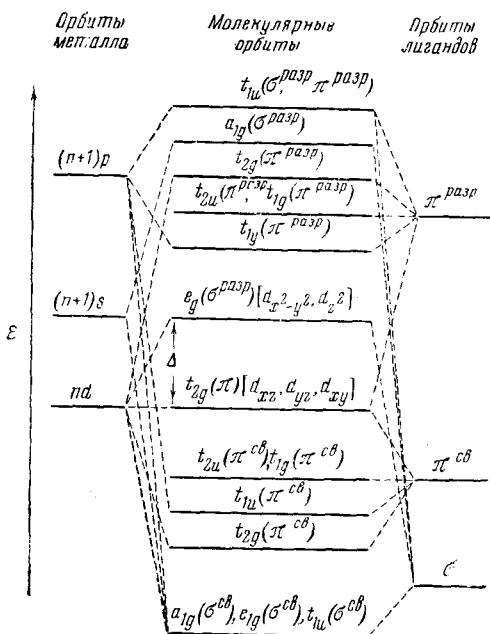


Рис. 8. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит октаэдрических комплексов металлов, содержащих лиганды с π -св- и π -разр-уровнями

Рассмотрим теперь комплексы металлов, в которых лиганды сами содержат π -связи. Хорошим примером является такой лиганд, как CN^- , имеющий заполненную орбиту $\pi^{\text{св}}$ и пустую орбиту $\pi^{\text{разр}}$. Взаимодействие $d\pi$ -электронов металла с $\pi^{\text{разр}}$ -орбитой лигандов стабилизирует молекулярную орбиту, в которой наибольшую роль играет орбита металла. Такое взаимодействие обычно называется «дативной связью» (π -back-donation), а соответствующие лиганды называются π -акцепторными лигандами. Для того чтобы такое взаимодействие было эффективным, $\pi^{\text{разр}}$ -уровень лигандов должен быть более стабилен, чем $4p$ -орбиты металла. Относительные энергии молекулярных орбит для октаэдрических комплексов, включающих лиганды с доступными $\pi^{\text{св}}$ - и $\pi^{\text{разр}}$ -уровнями, показаны на рис. 8.

Плоские квадратные комплексы

При симметрии D_{4h} орбиталями металла, которые могут быть использованы для образования σ -связей, являются $3d_{z^2}$ (a_{1g}), $4s$ (a_{1g}), $3d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}) и $4p_x$, $4p_y$ (e_u). Для π -связей могут быть использованы орбиты $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ (e_g), $3d_{xy}$ (b_{2g}), $4p_z$ (a_{2u}) и $4p_x$, $4p_y$ (e_u). Орбиты $4p_x$, $4p_y$ могут участвовать как в σ -, так и в π -связях. Схема расположения молекулярных орбит по энергии в плоских квадратных комплексах приведена на рис. 9⁵². Имеются четыре отдельных d -уровня: e_g ($\pi^{\text{разр}}$), a_{1g} ($\sigma^{\text{разр}}$), b_{2g} ($\pi^{\text{разр}}$) и b_{1g} ($\pi^{\text{разр}}$), расстояния между которыми обозначаются Δ_1 , Δ_2 и Δ_3 . Полное расщепление d -орбит равно Δ , так что $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = \Delta$.

Тетраэдрические комплексы

При симметрии T_d единственной чистой σ -орбитой

металла является $4s(a_1)$. Орбиты $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{xy}$ (t_2) и $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ (t_2) могут участвовать как в σ -, так и в π -связях. Орбиты $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ (e) являются чистыми π -орбитами⁵⁶. Общепринятая схема энергетических уровней имеет вид, приведенный на рис. 10^{47, 57-59}.

В тетраэдрическом комплексе может быть от нуля до пяти π -связей. Это зависит от заселенности орбит $\pi^{\text{св}}$ и $\pi^{\text{разр}}$. Максимальное число π -связей имеется, когда заняты все уровни $\pi^{\text{св}}$, а все уровни $\pi^{\text{разр}}$ — пустые. Так, например, комплекс MnO_4^- содержит 10 электронов на орбитах $\pi^{\text{св}}$ [шесть на $t_2(\pi^{\text{св}})$ и четыре на $e(\pi^{\text{св}})$] и поэтому в нем имеется пять π -связей. В комплексах, содержащих π -акцепторные лиганды, орбиты $e(\pi^{\text{разр}})$ и $t_2(\sigma^{\text{разр}}, \pi^{\text{разр}})$ не являются сильно разрыхляющими (в предельном случае образования дативной связи в $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ уровень e может быть даже связывающим) и даже при конфигурации d^{10} число π -связей может быть близко к пяти.

Другие геометрические структуры

Составлены схемы молекулярных орбит также для комплексов металлов с линейной структурой ($D_{\infty}h$)⁶⁰, строением в виде тригональной бипирамиды (D_{3h})⁶¹ и для некоторых уровней комплексов со структурой в виде архимедовой антипризмы (D_{4d})^{62, 63}. Схемы уровней имеются также для комплексов, содержащих одну очень прочную связь металл — лиганд (так что эффективная симметрия понижена до C_{4v}), как, например, $L_n(\text{M}-\text{O})$ (оксикатионы металлов)⁴⁴ или $L_n(\text{M}-\text{NO})$ (нитрозилы металлов) с $n=4$ или 5³¹.

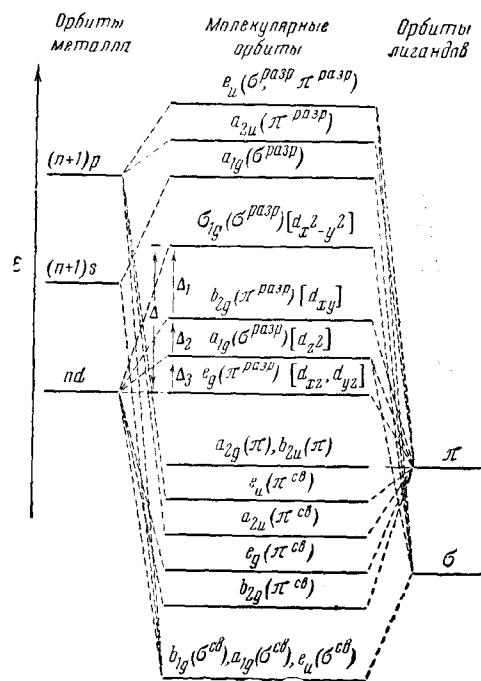


Рис. 9. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит плоских квадратных комплексов металлов

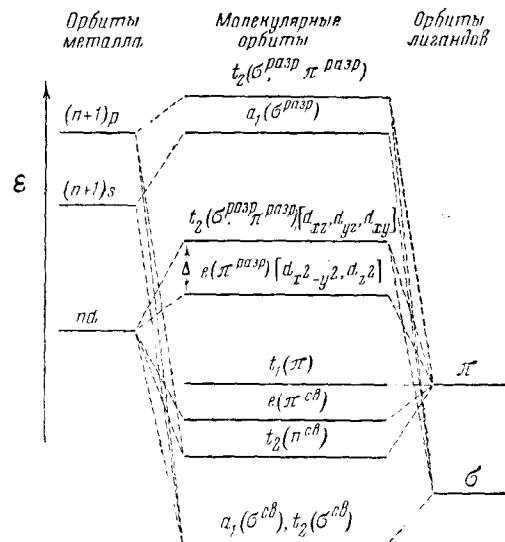


Рис. 10. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит тетраэдрических комплексов металлов

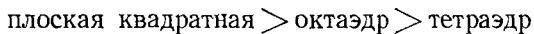
Спектральные свойства комплексов переходных металлов

Полосы $d - d$ -переходов

Величина Δ . Электронные переходы в пределах уровней $t_{2g}(\pi^{\text{разр}})$ и $e_g(\sigma^{\text{разр}})$ (в октаэдрических комплексах) совпадают с $d - d$ -переходами, рассматриваемыми в теории кристаллического поля (см. выше). Эти переходы ответственны за окраску большинства комплексов переходных металлов. Классическим примером является комплекс $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ с электронной конфигурацией $t_{2g}(\pi^{\text{разр}})$. Пурпурная окраска $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ обусловлена поглощением света (в области около $20\ 300\ \text{см}^{-1}$), сопровождающим переход $t_{2g}(\pi^{\text{разр}}) \rightarrow e_g(\sigma^{\text{разр}})$ ⁶⁴.

Для одного и того же лиганда, разность энергий между наиболее стабильным и наиболее нестабильным d -уровнями (Δ) в комплексе переходного металла зависит от геометрии комплекса, заряда центрального иона металла и числа валентных d -орбит (n). Для одного и того же иона металла Δ различно для разных лигандов. Систематическое расположение лигандов по величинам наблюдаемых экспериментально значений Δ называется спектрохимическим рядом. Рассмотрим по отдельности все факторы, влияющие на Δ .

Влияние геометрии. Для одного и того же лиганда значения Δ для наиболее типичных геометрических структур комплексов располагаются в следующем порядке



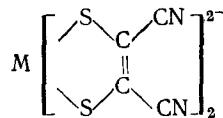
Так, например, у плоского квадратного комплекса $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ $\Delta = 35\ 500\ \text{см}^{-1}$ ⁵², а у октаэдрического $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\Delta = 33\ 800\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁵; плоский комплекс PdCl_4^{2-} характеризуется значением $\Delta = 26\ 800\ \text{см}^{-1}$ ⁵², а октаэдрический RhCl_6^{3-} имеет $\Delta = 20\ 300\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁶. Сопоставление октаэдрических и тетраэдрических комплексов показывает, что у MnCl_6^{4-} $\Delta = 7500\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁶, тогда как у CoCl_4^{2-} $\Delta = 3100\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁷.

d -Орбиты металла участвуют в прочных σ -связях в плоских квадратных ($d_{x^2-y^2}$) и октаэдрических ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) комплексах металлов. Поэтому в таких случаях разность энергий (Δ) между очень нестабильной молекулярной орбитой ($\sigma^{\text{разр}}$) и относительно стабильной орбитой ($\pi^{\text{разр}}$) довольно велика. С другой стороны, в тетраэдрических комплексах t_{2d} -орбиты металла не вовлекаются в такие прочные σ -связи, поскольку $t_{2d}\sigma$ -связи обеспечиваются, по-видимому, в основном валентными p -орбитами. Поэтому разность энергий между двумя наборами относительно слабо разрыхляющих орбит (Δ) сравнительно мала.

Влияние заряда на центральном атоме металла. В случае комплексов металлов, не содержащих лигандов с особенно большой акцепторной способностью, известно, что Δ возрастает с ростом положительного заряда на ионе металла. В качестве примера укажем, что у $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\Delta = 11\ 800\ \text{см}^{-1}$, тогда как у $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\Delta = 17\ 850\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁸. Это может быть интерпретировано как результат возрастания прочности σ -связи при увеличении положительного заряда на металле, вследствие которого орбита $e_g(\sigma^{\text{разр}})$ становится относительно менее стабильной по сравнению с $t_{2g}(\pi^{\text{разр}})$. Хотя данных для отчетливых обобщений пока мало, комплексы с лигандами, являющимися хорошими акцепторами, не обнаруживают заметного роста Δ при увеличении заряда на центральном атоме металла.

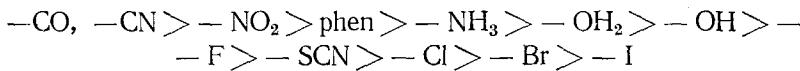
ния положительного заряда на ионе металла. Так, например, и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ характеризуются значениями Δ в интервале $34\ 000 - 35\ 000\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁵. Поскольку Δ представляет собой разность энергий уровней $\sigma^{\text{разр}}$ и $\pi^{\text{разр}}$, ожидаемое увеличение Δ вследствие усиления σ -связи $\text{Fe} - \text{CN}$ при переходе от Fe^{2+} к Fe^{3+} , возможно, компенсируется соответствующим ослаблением π -связи металла — лиганд.

Влияние валентных $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -орбит. У комплексов металлов с одним и тем же лигандом Δ возрастает при переходе от $3d$ -валентных орбит к $4d$ - и $5d$ -орбитам. Для большинства комплексов металлов наблюдается монотонное увеличение Δ в порядке $3d < 4d < 5d$. Так, например, для плоских квадратных комплексов



$\Delta_1 = 14\ 300\ \text{см}^{-1}$ для Ni^2 , $\Delta_1 = 18\ 200\ \text{см}^{-1}$ для Pd^{2+} и $\Delta_1 = 21\ 850\ \text{см}^{-1}$ для Pt^{2+} ⁶⁶. За этот рост Δ ответственно, по-видимому, повышение прочности σ -связей в ряду $3d < 4d < 5d$. Однако некоторые октаэдрические комплексы с лигандами, являющимися хорошими π -акцепторами, имеют, примерно, одинаковые Δ для $3d$ - и $4d$ -рядов и лишь для $5d$ - Δ немножко больше. Примерами могут служить $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, у которых $\Delta \approx 34\ 000\ \text{см}^{-1}$, тогда как у $\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}$ $\Delta > 35\ 000\ \text{см}^{-1}$. У $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\Delta = 34\ 150\ \text{см}^{-1}$, а у $\text{W}(\text{CO})_6$ $\Delta = 34\ 750\ \text{см}^{-1}$ ⁶⁵. В таких комплексах влияние σ - и π -связей в рядах с $3d$ - и $4d$ -электронами, по-видимому, компенсирует друг друга, а в ряду с $5d$ -валентными электронами прочность σ -связи, вероятно, перевешивает изменения в прочности π -связи металла — лиганд.

Спектрохимические ряды. Расположение лигандов по изменению Δ в комплексах металлов представляет собой спектрохимический ряд. В порядке уменьшения Δ спектрохимический ряд из наиболее типичных лигандов имеет вид



Теория молекулярных орбит определяет Δ как разность энергий орбит $\sigma^{\text{разр}}$ и $\pi^{\text{разр}}$. Таким образом, любая количественная теория спектрохимического ряда должна учитывать влияние различных лигандов на стабильность как $\sigma^{\text{разр}}$, так и $\pi^{\text{разр}}$ молекулярных орбит⁷⁰. Обнадеживает то, что в случае KNiF_3 (октаэдры NiF_6 в кристалле)⁷¹ удалось провести удовлетворительное вычисление величины Δ по методу молекулярных орбит. Этот расчет подтвердил основную идею метода молекулярных орбит о том, что расщепление d -уровней, равное Δ , обусловлено не ионными эффектами, а образованием ковалентных связей, а именно тем, что σ -связь за счет d -орбит прочнее, чем π -связь за счет d -орбит и, следовательно, $\sigma^{\text{разр}}$ более нестабильна, чем $\pi^{\text{разр}}$ (см. правило 2).

Можно дать полукачественное объяснение спектрохимического ряда, рассмотрев влияние различных лигандов на стабильность молекулярной орбиты $\pi^{\text{разр}}$, сосредоточенной в основном у атома металла. При этом мы предполагаем, что большинство лигандов обладают примерно одинаковой способностью к образованию σ -связей, но их π -донарные и π -акцепторные способности изменяются в широких пределах. Молекулярные d ($\pi^{\text{разр}}$)-орбиты металла наиболее стабильны в случае лигандов, обладающих заметными π -

акцепторными свойствами; они наименее стабильны, когда лиганды являются хорошими π -донорами. Таким образом, Δ должно быть наибольшим для сильно π -акцепторных лигантов и наименьшим для сильно π -донорных лигантов. В промежуточной области должны располагаться лиганды, вообще не дающие π -связей или мало способные к их образованию. Тогда Δ должно убывать в ряду:

сильные π -акцепторы $>$ слабые π -акцепторы $>$ слабое π -взаимодействие $>$

$>$ слабые π -доноры $>$ сильные π -доноры

$-\text{CO}_2$, $-\text{CN}$ $>$ $-\text{NO}_2$ $>$ phen $>$ $-\text{NH}_3^+$ $>$ $-\text{OH}_2$ $>$ $-\text{OH}$ $>$
 $-F$ $>$ $-\text{SCN}$, Cl $>$ $-\text{Br}$ $>$ $-I$

Конечно, лиганды, дающие очень прочные σ -связи, будут всегда приводить к большим значениям Δ , независимо от π -взаимодействий. Поэтому $-\text{CH}_3$ и $-\text{H}$ располагаются в начале спектрохимического ряда⁷².

Интенсивности. Полосы поглощения, возникающие при переходах между молекулярными орбитами, сосредоточенными в основном на d -орбитах металла, являются слабыми и их можно идентифицировать по сравнительно небольшим молярным коэффициентам экстинкции (ϵ). Для переходов, разрешенных по спину, наблюдаемые на опыте значения ϵ для различных геометрических структур лежат обычно в следующих пределах:

Геометрия	Интервал значений ϵ
Октаэдр	1—150
Плоская квадратная	5—250
Тетраэдр	50—750

Механизм (или механизмы), с помощью которых $d-d$ -переходы приобретают наблюдаемую интенсивность, пока еще далеко не ясен. Для октаэдрических и плоских квадратных комплексов, обладающих центром симметрии, переходы запрещены по четности (четный \leftrightarrow четный уровни). В этих случаях проявление этих переходов с отличной от нуля интенсивностью может быть обусловлено взаимодействием электронного и колебательного движений (так называемый электронно-колебательный vibronic-механизм)⁴⁸. У частично искаженных октаэдрических и плоских квадратных комплексов металлов часть $d-d$ -переходов может быть разрешена, и за некоторую долю интенсивности в ряде случаев может быть ответственным такое «статическое искажение».

Полосы поглощения, соответствующие $d-d$ -переходам в тетраэдрических комплексах, значительно интенсивнее, чем полосы комплексов с центром симметрии, вероятно, потому, что большая часть таких переходов разрешена. Чем больше примешивание орбит лигантов в молекулярные орбиты (которые в основном остаются орбитами металла), тем больше предсказанная интенсивность любого данного перехода $d-d$ -типа⁴⁸. Напомним, что сравнительно высокие интенсивности поглощения тетраэдрических комплексов рассматриваются как указание на ковалентный характер связи^{47, 48}.

Полосы переноса заряда

Энергии. Электронные переходы между молекулярными орбитами, локализованными, в основном, на разных атомах, называются переходами с переносом заряда. Полосы поглощения переноса заряда, возникающие при таких переходах, наблюдаются обычно (но отнюдь не всег-

да) при менее длинных волнах (больших энергиях), чем полосы $d-d$ -переходов, так что полосы переноса заряда попадают чаще всего в ультрафиолетовую область спектра. Полосы переноса заряда бывают двух типов: перенос электрона с орбиты, локализованной в основном на лигандах (или лигандах), на орбиту, локализованную в основном на атоме металла, сокращенно лиганд \rightarrow металл или $L \rightarrow M$, и перенос электрона в противоположном направлении, т. е. с орбиты, локализованной в основном у атома металла, на орбиту лигандов (или лигандов), сокращенно металл \rightarrow лиганд или $M \rightarrow L$.

Перенос заряда типа лиганд \rightarrow металл наблюдается в основном у комплексов, содержащих такие лиганды, как O^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- . У комплексов ионов металлов с конфигурацией d^0 , конечно, нет полос $d-d$ -переходов, и можно найти Δ только для максимумов полос переноса заряда. Хорошим примером является MnO_4^- , пурпурная окраска которого обусловлена переносом заряда, сопровождающимся небольшим изменением энергии от иона кислорода к иону марганца^{47, 55, 57-59}. Максимумы первых трех полос поглощения MnO_4^- расположены при 18 320, 32 210 и 44 000 cm^{-1} . Эти полосы могут быть отнесены соответственно к переходам $t_1(\pi) \rightarrow e(\pi^{разр})$; $t_2(\pi^{св}) \rightarrow e(\pi^{разр})$ и $t_1(\pi) \rightarrow \rightarrow t_2(\sigma^{разр}, \pi^{разр})$ (см. рис. 9). Отсюда находят для MnO_4^- $\Delta \approx 25\,700\,cm^{-1}$. Расчет по методу молекулярных орбит с учетом всех взаимодействий металл — кислород и кислород — кислород приводит для MnO_4^- к значению $\Delta = 23\,000\,cm^{-1}$ ⁷⁶.

Тип переноса заряда металл \rightarrow лиганд наблюдается у комплексов, содержащих лиганды, обладающие сравнительно стабильными пустыми орбитами (π -акцепторные лиганды). Полосы поглощения комплексов, содержащих группы NO , CO , CN^- , обусловлены, по-видимому, переносом заряда металл \rightarrow лиганд^{31, 65, 73}. Комплекс $Fe(CN)_6^{3-}$ с электронной конфигурацией $[t_{2g}(\pi^{разр})]^5$, имеющий еще одно пустое место на орбитах $t_{2g}(\pi^{разр})$, характеризуется очень богатым спектром переноса заряда, в котором, по-видимому, проявляются как переходы металл \rightarrow лиганд, так и лиганд \rightarrow металл⁷⁴.

Полосы переноса заряда можно отнести к типам лиганд \rightarrow металл или металл \rightarrow лиганд на основании смещений полос в ряде аналогичных соединений. Перенос заряда в направлении лиганд \rightarrow металл должен требовать меньшей энергии, когда на центральном ионе имеется больший положительный заряд. Так, максимум первой полосы переноса заряда в комплексах MO_4^{n-} расположен при 18 320 cm^{-1} у MnO_4^- (Mn^{7+}) и при 26 810 cm^{-1} у CrO_4^{2-} (Cr^{6+}), в соответствии с отнесением этой полосы к переносу заряда лиганд \rightarrow металл^{47, 57-59}. С другой стороны, перенос заряда в направлении металл \rightarrow лиганд должен требовать наименьшей энергии, когда положительный заряд на металле наименьший. В комплексах $M(CN)_6^{4-}$ с конфигурацией d^8 , максимум первой полосы переноса заряда появляется при 45 870 cm^{-1} у $Fe(CN)_6^{4-}$ (Fe^{2+})⁷³ и при 49 500 cm^{-1} у $Co(CN)_6^{3-}$ (Co^{3+})⁶⁵, подтверждая тем самым, что это переходы металл \rightarrow лиганд.

Интенсивности. Многие переходы с переносом заряда полностью разрешены и возникающие полосы поглощения очень интенсивны, со значениями ϵ обычно в интервале 500—15 000. Отнесение полос поглощения к $d-d$ -переходам или переносу заряда часто основывается на значениях ϵ для максимумов полос. При $\epsilon < 200$ переходы являются обычно $d-d$ -переходами, а при $\epsilon > 1000$ они относятся к типу переноса заряда; при значениях ϵ в интервале 200—1000 трудно установить имеем ли мы дело с полосой $d-d$ -перехода с повышенным ϵ или же со слабой полосой переноса заряда.

Строение молекул и магнитные свойства комплексов переходных металлов

До того, как перейти к обсуждению формы молекул комплексов металлов первого переходного периода, рассмотрим относительную роль стерических факторов и электронных эффектов.

Стерические факторы. Сюда относится, прежде всего, взаимное отталкивание лигандов. Лиганды в комплексе металла отталкиваются друг от друга вследствие кулоновского и ван-дер-ваальсового взаимодействия. Отталкивание максимально в случае больших одноатомных ионов, как например, I^- и Br^- , между которыми при близком расстоянии действуют значительные силы кулоновского и ван-дер-ваальсового отталкивания. Отталкивание минимально в случае небольших молекул типа H_2O или NH_3 , взаимодействие между которыми сводится к слабому диполь-дипольному взаимодействию. Молекулы большего размера и двух- или трехатомные ионы попадают в промежуточную область.

Взаимное отталкивание между лигандами

Наибольшее	Наименьшее
Простые ионы Очень большие молекулы I^- , Br^-	Молекулярные ионы большие молекулы $>CN^-$, SCN^- , $P(C_6H_5)_3$
	Небольшие молекулы NH_3 , H_2O

Электронные эффекты. Сюда относится распределение электронов по молекулярным орбитам $\sigma^{разр}$ и $\pi^{разр}$. Наиболее существенно этот фактор проявляется у комплексов, содержащих лиганды, при которых Δ велико (так называемые лиганды сильного поля).

Подавляющее большинство комплексов переходных металлов имеют одну из трех конфигураций: октаэдрическую, тетраэдрическую или плоскую квадратную. При октаэдрическом строении используются все имеющиеся σ -орбиты ($3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$). Это излюбленная структура во всех случаях, за исключением тех, когда какие-либо стерические или электронные факторы вызывают переход к другому строению.

При рассмотрении геометрического строения целесообразно разделить лиганды на три типа:

1. Лиганды, не создающие сильных полей с наибольшим взаимным отталкиванием. Комплексы с такими лигандами предпочитают тетраэдрическое строение, при котором отталкивание минимально.

2. Лиганды, создающие сильные поля, когда Δ велико. При этом первые шесть d -электронов располагаются на уровнях $t_{2g}(\pi^{разр})$ с образованием низко-спиновых комплексов. Однако у иона металла с конфигурацией d^7 один электрон при октаэдрическом строении вынужден занять очень нестабильную орбиту $e_g(\sigma^{разр})$. Для стабилизации этой орбиты необходимо уменьшение числа лигандов. Это приводит к комплексу ML_5 с неспаренным электроном на потенциальной σ -орбите (например, d_{z^2} -орбите металла). Поэтому комплексы ионов металлов с конфигурацией d^7 с лигандами, создающими сильное поле типа CO или CN^- , образуют димерные комплексы с σ -связями металл — металл. Примерами могут служить $Mn_2(CO)_{10}$ и $Co_2(CN)_{6-75}$.

Ионы металлов с конфигурацией d^8 при лигандах, создающих сильные поля, дают комплексы с плоской квадратной структурой с формальным положительным зарядом на центральном атоме. Примером может служить

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. Схема уровней энергии для плоского квадратного комплекса (рис. 9) позволяет разместить все электроны иона с конфигурацией d^8 на сравнительно стабильных орбитах. Если заряд на атоме металла равен нулю или отрицателен, комплексы ионов с конфигурацией d^8 предпочитают структуру в виде тригональной бипирамиды с π -связями между металлом и лигандами. Такое положение осуществляется в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5^{2-}$.

У ионов металлов с конфигурацией d^9 и при октаэдрической и при плоской квадратной структуре один или более электронов вынуждены занимать очень нестабильные орбиты $\sigma^{\text{пазр}}$. Чтобы избежать этого, необходимо расположить лиганды так, чтобы d -орбиты не участвовали в прочных σ -связях. И в этих случаях, при наличии одного неспаренного электрона на потенциальной $d\sigma$ -орбите, наблюдается образование димерных комплексов со связями металл — металл.

Комплексы, содержащие ионы металлов с конфигурацией d^{10} — тетраэдрические, что обеспечивает размещение всех электронов по сравнительно стабильным орбитам.

3. Лиганды, не создающие сильных полей, с промежуточным или слабым взаимным отталкиванием. В комплексах, включающих такие лиганды и ионы металлов с конфигурациями d^1 — d^8 , обычно нет каких-либо стерических или электронных факторов, которые приводили бы к отклонениям от октаэдрической координации. Более труден случай конфигурации d^9 , когда наблюдается и плоская квадратная (или искаженная плоская квадратная) и октаэдрическая (или искаженная октаэдрическая) структуры. Комплексы с конфигурацией ионов металлов d^{10} обычно тетраэдрические.

Электронные эффекты играют большую роль в определении структур комплексов металлов второго и третьего переходных периодов. Это обусловлено двумя обстоятельствами: значения Δ обычно гораздо больше, а взаимное отталкивание лигандов ослаблено, так как длины связей металл — лиганд увеличены. Поэтому структуры обычно определяются закономерностями, описанными выше для случаев сильных полей, т. е. являются октаэдрическими для конфигураций d^1 — d^6 , плоскими квадратными или тригонально-бипирамидальными для d^8 и тетраэдрическими для d^{10} . При конфигурациях d^7 и d^9 естественно осуществление связей металл — металл.

Показательным примером изменения структуры при переходе от металла первого переходного периода к элементам второго и третьего переходных периодов являются комплексы Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} с лигандами Br^- и I^- (наибольшее отталкивание лиганд — лиганд и малые значения Δ). Комплексы NiX_4^{2-} — тетраэдрические, а комплексы PdX_4^{2-} и PtX_4^{2-} — плоские квадратные (влияние электронных факторов).

Из магнитных свойств наибольший интерес представляют суммарная магнитная восприимчивость и спектры электронного парамагнитного резонанса. Измерения магнитной восприимчивости используются для определения числа неспаренных электронов в комплексе. Прецизионные измерения позволяют находить также орбитальную составляющую магнитного момента. Эти данные очень существенны для выяснения строения. Числа неспаренных электронов в комплексах металлов с конфигурациями d^n приведены в табл. 4.

Спектры электронного парамагнитного резонанса дают сведения о распределении неспаренных электронов в основном состоянии. Выше мы уже коснулись этих данных как непосредственного доказательства наличия молекулярных орбит. Значения факторов расщепления g позволяют определить орбитальное вырождение в комплексе металла.

ТАБЛИЦА 4

Структуры и магнитные моменты комплексов металлов первого переходного периода

Электронная конфигурация иона металла	Число неспаренных электронов *								тетраэдр			
	октаэдр				плоский квадрат							
	высоко-	низко-	высоко-	низко-	высоко-	низко-	высоко-	низко-				
3 d ¹	...	1	(1) **	1		
3 d ²	...	2	(2) **	2		
3 d ³	...	3	...	(3) **	(1) **	...	(3) **	(1) **		
3 d ⁴	4	2	(4) **, (2) **	...	(0) **	4	...	(0) **		
3 d ⁵	5	1	(5) **, 3	...	(1) **	5	...	(1) **		
3 d ⁶	4	0	(4) **, 2	...	0	4	...	(2) **		
3 d ⁷	3	1	3	1	...	3		
3 d ⁸	...	2	(2) **	0	...	2		
3 d ⁹	...	1	...	1	...	1		
3 d ¹⁰	...	0	...	(0) **	...	0	...	0		

* При 1—5 неспаренных электронов чисто-спиновые магнитные моменты составляют (в магнетонах Бора): 1 = 1,73; 2 = 2,83; 3 = 3,88; 4 = 4,90; 5 = 5,92.

** Хорошо охарактеризованных комплексов такого типа в настоящее время нет.

Особенно полезным в ряде случаев является измерение анизотропии значения g , т. е. определение g_x , g_y и g_z . У октаэдрических и тетраэдрических комплексов $g_x \approx g_y \neq g_z$, а у плоских квадратных комплексов $g_x \approx g_y \neq g_z$. Поскольку значения g_x , g_y и g_z зависят от того, какие орбиты заняты в основном и возбужденном состояниях, спектры электронного парамагнитного резонанса помогают установить последовательность расположения орбит по энергии в комплексах с низкой симметрией. В целом, сведения, которые могут быть получены из спектров электронного парамагнитного резонанса, приносят большую пользу в определении электронной и молекулярной структуры комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
- L. Pauling, J. Chem. Educ., 39, 461 (1962).
- H. Bethe, Ann. Physik, 3, 133 (1929).
- J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press, 1961.
- D. S. McClure, Solid State Physics, vol. 9, F. Seitz, D. Turnbull editors, Acad. Press, New York, 1959.
- Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов. Теория поля лигандов, Изд. Мир, 1964.
- C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, New York, 1961.
- К. Бальльхаузен, Введение в теорию поля лигандов, Изд. Мир, 1964.
- C. K. Jørgensen, Solid State Physics, vol. 13, F. Seitz, D. Turnbull editors, Acad. Press, 1962.
- F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958.
- Т. М. Дани, в кн.: Современная химия координационных соединений под ред. Льюиса и Уилкинса, ИЛ, 1963.
- R. G. Pearson, Record Chem. Progr., 23, 53 (1962).
- Т. М. Дипп, Пленарная лекция на 7 Международном конгрессе по координационным соединениям, Стокгольм, 1962; Coordination Chemistry, Butterworths, London, 1963.
- J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 3, 803 (1935).
- Дж. Ван Флек, А. Шерман, статья в книге Пенни, Ван-Флек и Шерман, Квантовая теория валентности, ОНТИ, 1935.
- C. J. Ballhausen, Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, S. Kirschner editor, Macmillan, New York, 1961.

17. A. D. Liehr, *J. Chem. Educ.*, **39**, 135 (1962).
18. S. Sugano, *Chemical Physics of Nonmetallic Crystals*, Benjamin, New York, 1962, стр. 303.
19. L. E. Sutton, *J. Chem. Educ.*, **37**, 498 (1960).
20. R. L. Carlin, Там же, **40**, 135 (1963); F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* Interscience, New York, 1963.
21. C. K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1362 (1955).
22. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Nat. Bureau Stand., Circ. 467, vol. II, 1952.
23. W. H. Kleiner, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1784 (1952).
24. J. Owen, K. W. H. Stevens, *Nature*, **171**, 836 (1953).
25. J. H. E. Griffiths, J. Owen, I. M. Ward, *Proc. Roy. Soc.*, **A219**, 526 (1953).
26. J. H. E. Griffiths, J. Owen, Там же, **A226**, 96 (1954).
27. I. Bernal, E. A. V. Ebsworth, J. A. Weil, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 57.
28. E. A. V. Ebsworth, J. A. Weil, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1890 (1959).
29. M. Tinkan, *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 535, 549 (1956).
30. I. Bernal, S. E. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **34**, 102 (1961).
31. H. B. Gray, I. Bernal, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3404 (1962).
32. J. F. Gibson, *Nature*, **196**, 64 (1962).
33. I. Bernal, E. F. Hockings, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 361.
34. R. G. Shulman, V. Jaccarino, *Phys. Rev.*, **108**, 1219 (1957).
35. J. W. Stout, R. G. Shulman, Там же, **118**, 1136 (1960).
36. R. G. Shulman, K. Knox, Там же, **119**, 94 (1960).
37. R. G. Shulman, K. Knox, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 603 (1960).
38. C. H. Townes, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **17**, 782 (1949).
39. D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito, M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5783 (1960).
40. K. Ito, D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito, M. Kubo, **83**, 4526 (1961).
41. См.⁸.
42. J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 183 (1955).
43. T. M. Dunn, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 623.
44. S. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **I**, III (1962).
45. C. R. Hare, I. Bernal, H. B. Gray, Там же, **I**, 831 (1962).
46. J. C. Zahner, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1483 (1961) (см. приведенную в этой статье литературу).
47. C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Mol. Spectrosc.*, **2**, 342 (1958); **4**, 190 (1960).
48. C. J. Ballhausen, *Progr. Inorg. Chem.*, **2**, 251 (1960).
49. F. A. Cotton, R. H. Soderberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 872 (1962).
50. H. B. Gray, C. J. Ballhausen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1327 (1961).
51. J. Owen, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 127 (1955).
52. H. B. Gray, C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
53. W. Manch, W. C. Fernelius, *J. Chem. Educ.*, **38**, 192 (1961).
54. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
55. M. Wolfsberg, L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
56. F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5269.
57. A. Carrington, C. K. Jörgensen, *Mol. Phys.*, **4**, 395 (1961).
58. A. Carrington, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 889.
59. A. Carrington, D. S. Schonland, *Mol. Phys.*, **3**, 331 (1960).
60. J. R. Perumareddi, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 249 (1963).
61. R. F. W. Bader, A. D. Westland, *Can. J. Chem.*, **39**, 2306 (1961).
62. G. Gliemann, *Theoret. chim. acta*, **I**, 14 (1962).
63. E. König, Там же, **I**, 23 (1962).
64. H. Hartmann, H. L. Scläfer, *Ztschr. physik. Chem.*, **197**, 116 (1951).
65. H. B. Gray, N. A. Beach, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2922 (1963).
66. См.⁷, стр. 110—111.
67. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4690 (1961).
68. См.⁸.
69. E. Billig, Неопубликованные данные.
70. D. S. McClure, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, S. Kirschner editor, Macmillan, New York, 1961, стр. 498.
71. R. G. Shulman, S. Sugano, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 157 (1961).
72. J. Chatt, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 772.
73. M. B. Robin, *Inorg. Chem.*, **I**, 337 (1962).
74. C. S. Naiman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 323 (1961).
75. W. H. Griffith, *Quart. Rev.*, **1962**, 188.
76. A. Viste, H. B. Gray (в печати).