

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 орбиталям 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 $3d^8$. 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-

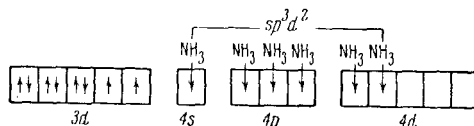


Рис. 1. Диаграмма валентных связей для $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

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)

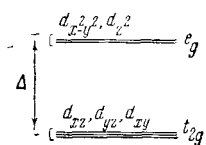


Рис. 2. Расщепление d -орбит металла в октаэдрическом кристаллическом поле

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:

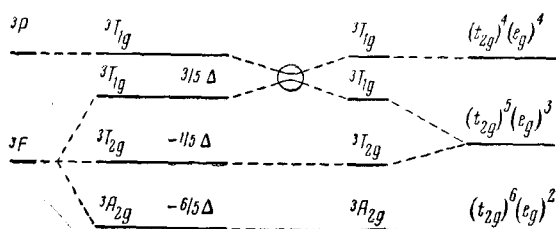
| | Электронная конфигурация | Орбитальная энергия | Обозначение состояния |
|------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Основное состояние | $(t_2)^6 (e_g)^2$ | $6/5 \Delta$ | ${}^3A_{2g}$ |
| Возбужденные состояния | $(t_2g)^5 (e_g)^3$ | $-1/5 \Delta$ | ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}$ |
| | $(t_2g)^4 (e_g)^4$ | $4/5 \Delta$ | ${}^3T_{1g}$ |

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:

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

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

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 $\varepsilon({}^3T_{1g}) (F) = 3/5 \Delta$. 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

$$\begin{vmatrix} 3/5 \Delta - \varepsilon & x \\ x & \Delta E ({}^3F - {}^3P) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

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

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

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 | Наблюдаемая 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.

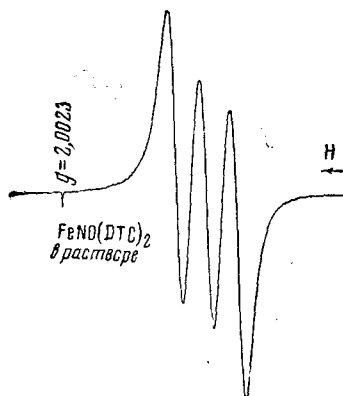


Рис. 3. Спектр электронного парамагнитного резонанса $\text{Fe}(\text{NO})(\text{DTC})_2$ в ацетоне; $\text{DTC} = \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$

Несмотря на эти успехи, ионная модель может быть подвергнута серьезной критике. Основные критические замечания сводятся к следующему: 1) если использовать вместо модели точечных зарядов лучшую ионную модель с учетом истинной протяженности электронных облаков (но и пренебрегая ковалентными членами) то, к сожалению, расчет приводит к неправильному порядку уровней t_{2g} и e_g ²³; 2) в рамках любой ионной модели невозможно понять расположение лигандов в спектрохимических рядах. Почему, например, NH_3 приводит к большему Δ , чем F^- ? Почему CN^- дает значительно большее Δ , чем F^- ? 3) имеется ряд опытных данных, которые непосредственно указывают на наличие

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 нитрозидов 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 бензоле.

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 (относительно 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 $(t_{2g})^3$) 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 свя-

ТАБЛИЦА 1

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

| Комплекс | % ионного характера связей М—Х | Комплекс | % ионного характера связей М—Х |
|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| 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 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (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 относится 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 |
|-------------------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| $Ni(H_2O)_6^{2+}$ | —324 | —270 | 41 |
| $VO(H_2O)_5^{2+}$ | 250 | 135 | 44 |
| $CrOCl_5^{2-}$ | 380 | 65 | 45 |
| $MoOCl_5^{2-}$ | 1030 | 240 | 45 |

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 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 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 констант 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 орбитах в молекулярных орбитах.

Пример расчета молекулы H_2 вводит в курс метода и применяемой терминологии. У этой молекулы $\text{H}_a - \text{H}_b$:

1. Валентной орбитой H является $1s$ -орбита.
2. Правильная линейная комбинация двух $1s$ -орбит имеет вид

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

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 одноэлек-

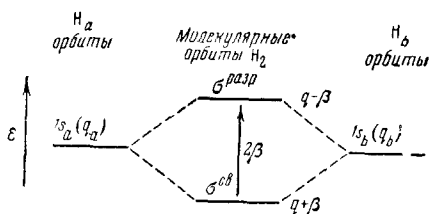


Рис. 4. Диаграмма уровней энергии молекулы H_2 в методе молекулярных орбит.

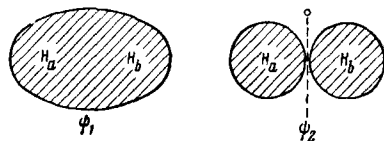


Рис. 5. Волновые функции связывающей и разрыхляющей молекулярных орбит

тронных 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 -орбитами, т. е. они симметричны относительно линии, соединяющей два ядра. Таким образом, ψ_1 является σ -связывающей, сокращенно $\sigma^св$ на рис. 4, а ψ_2 — это σ -разрыхляющая орбита или $\sigma^разр$. Разность энергий орбит $\sigma^св$ и $\sigma^разр$, равная 2β , связана с наиболее длинноволновым электронным переходом в молекуле H_2 . Графики функции 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 -орбитами, могут, конечно, быть различными у разных лигандов. Так, например, σ -валентная орбита фтора составлена из его $2s$ и $2p$ -атомных орбит, а π -валентными орбитами 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 орбитами 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 |

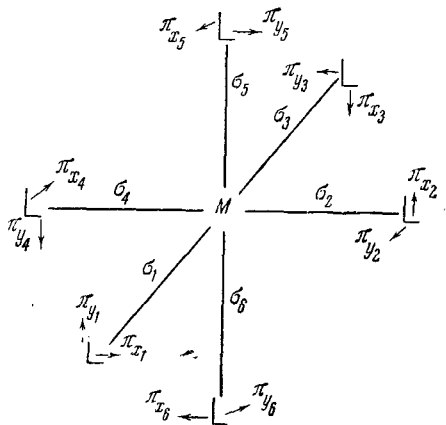


Рис. 6. Система координат для σ - и π -связей в октаэдрическом комплексе ML_6 .

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.

Переходим теперь к отысканию линейных комбинаций σ -орбит лигандов, которые могут давать связи с t_{1u} -, e_g - и a_{1g} -орбитами 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

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

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

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 $VO(H_2O)_6^{2+}$ по методу Вольфсберга и Гельмгольца с самосогласованием⁴⁴.

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 3

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 σ^{cb} более стабильны, чем молекулярные орбиты π^{cb} , а молекулярные орбиты $\sigma^{разр}$ менее стабильны, чем орбиты $\pi^{разр}$.

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.

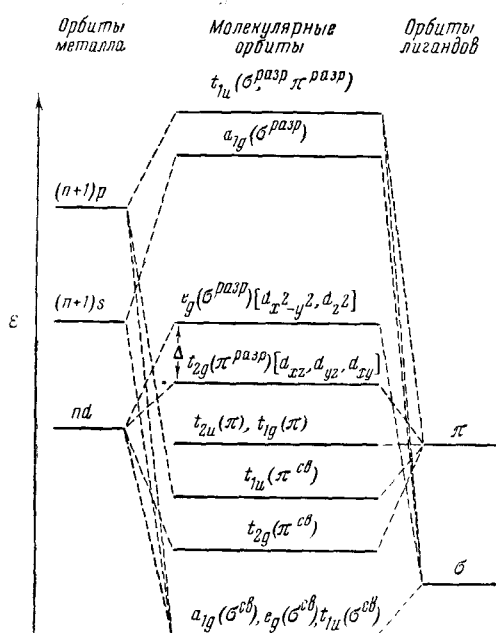


Рис. 7. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит октаэдрических комплексов металлов

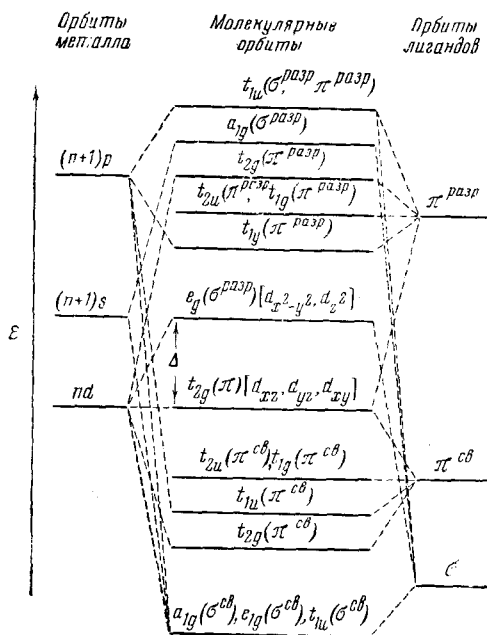


Рис. 8. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит октаэдрических комплексов металлов, содержащих лиганды с π-св- и относительно стабильными π^разр-орбитами

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 dπ-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 стабильным, 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} орбитами 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 $\pi^{св}$ и $\pi^{разр}$. Максимальное число π -связей имеется, когда заняты все уровни $\pi^{св}$, а все уровни $\pi^{разр}$ — пустые. Так, например, комплекс MnO_4^- содержит 10 электронов на орбитах $\pi^{св}$ [шесть на $t_2(\pi^{св})$ и четыре на $e(\pi^{св})$] и поэтому в нем имеется пять π -связей. В комплексах, содержащих л-акцепторные лиганды, орбиты $e(\pi^{разр})$ и $t_2(\sigma^{разр}, \pi^{разр})$ не являются сильно разрыхляющими (в предельном случае образования дативной связи в $Fe(CO)_4^{2-}$ 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, $L_n(M-O)$ (оксикатионы металлов)⁴⁴ или $L_n(M-NO)$ (нитрозилы металлов) с $n=4$ или 5³¹.

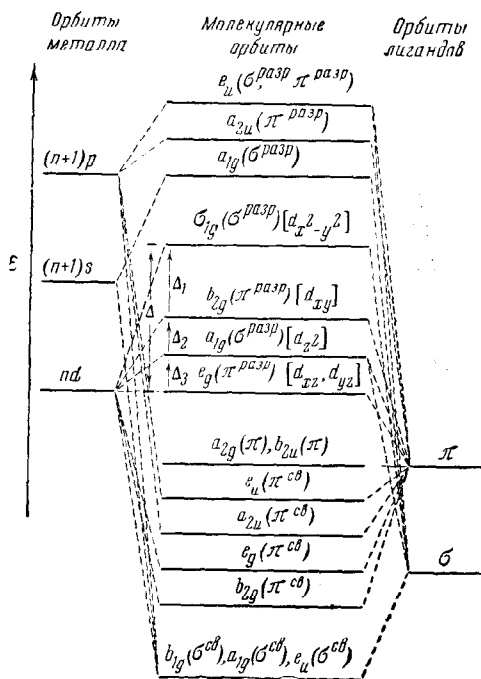


Рис. 9. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит плоских квадратных комплексов металлов

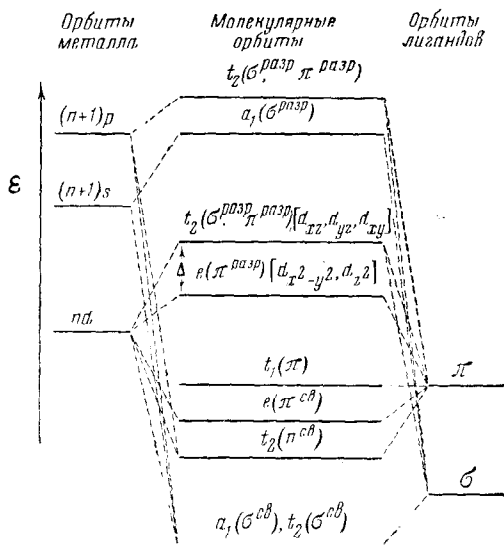


Рис. 10. Диаграмма уровней энергии — молекулярных орбит тетраэдрических комплексов металлов

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

плоская квадратная $>$ октаэдр $>$ тетраэдр

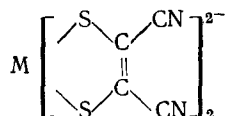
Так, например, у плоского квадратного комплекса $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ $\Delta = 35\,500\text{ см}^{-1}$ ⁵², а у октаэдрического $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\Delta = 33\,800\text{ см}^{-1}$ ⁶⁵; плоский комплекс PdCl_4^{2-} характеризуется значением $\Delta = 26\,800\text{ см}^{-1}$ ⁵², а октаэдрический 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 $t_2\sigma$ -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 увеличе-

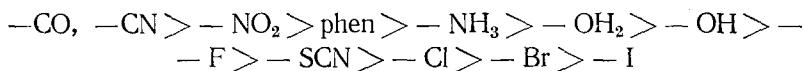
нии положительного заряда на ионе металла. Так, например, и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ характеризуются значениями Δ в интервале $34\,000\text{--}35\,000\text{ см}^{-1}$ ⁶⁵. Поскольку Δ представляет собой разность энергий уровней $\sigma^{\text{разр}}$ и $\pi^{\text{разр}}$, 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 металл — 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-орбиталям. 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+} ⁶⁹. 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 немного 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 металл — 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 орбит ⁷⁰. Обнадешивает 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 полуколичественное 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 -донорные 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 лигандов и наименьшим для сильно π -донорных лигандов. 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

$-\text{CO}, -\text{CN} > -\text{NO}_2 > \text{phen} > -\text{NH}_3 > -\text{OH}_2 > -\text{OH} >$

$-\text{F} > -\text{SCN}, \text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$

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 ряда ⁷².

Интенсивности. Полосы поглощения, возникающие при переходах между молекулярными орбиталями, сосредоточенными в основном на d -орбиталях металла, являются слабыми и их можно идентифицировать по сравнительно небольшим молярным коэффициентам экстинкции (ϵ). Для переходов, разрешенных по спине, 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 \longleftrightarrow 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 лигандов в молекулярные орбиты (которые в основном остаются орбиталями металла), тем больше предсказанная интенсивность любого данного перехода $d-d$ -типа ⁴⁸. 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 орбиталями, 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 лиганде (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 лиганда (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 полосы поглощения MnO_4^- расположены при 18 320, 32 210 и 44 000 cm^{-1} . Эти полосы могут быть отнесены соответственно к переходам $t_1(\pi) \rightarrow e(\pi^{разр})$; $t_2(\pi^{cs}) \rightarrow e(\pi^{разр})$ и $t_1(\pi) \rightarrow t_2(\sigma^{разр}, \pi^{разр})$ (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^6 , 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-ваальсова взаимодействия. Отталкивание максимально в случае больших одноатомных ионов, как например, I^- и Bg^- , между которыми при близком расстоянии действуют значительные силы кулоновского и ван-дер-ваальсова отталкивания. Отталкивание минимально в случае небольших молекул типа H_2O или NH_3 , взаимодействие между которыми сводится к слабобому диполь-дипольному взаимодействию. Молекулы большего размера и двух- или трехатомные ионы попадают в промежуточную область.

Взаимное отталкивание между лигандами

| Наибольшее | | | Наименьшее |
|------------------------|------------------------------|--------------------|------------|
| Простые ионы | Молекулярные ионы | Небольшие молекулы | |
| Очень большие молекулы | большие молекулы | | |
| I^-, Bg^- | $>CN^-, SCN^-, P(C_6H_5)_3>$ | 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 $Co_2(CN)_{10}^{6-75}$.

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 $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$.

У ионов металлов с конфигурацией d^9 и при октаэдрической и при плоской квадратной структуре один или более электронов вынуждены занимать очень нестабильные орбиты σ^{*23p} . 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- | | | | |
| $3d^1$ | 1 | 0 | 1 | (1) ** | 0 | 1 | 1 | 0 | |
| $3d^2$ | 2 | 0 | 2 | (2) ** | 0 | 2 | 2 | 0 | |
| $3d^3$ | 3 | 0 | 3 | (3) ** | 0 | 3 | 3 | 0 | |
| $3d^4$ | 4 | 2 | (4) **, (2) ** | | (1) ** | 4 | 4 | (1) ** | |
| $3d^5$ | 5 | 1 | (5) **, 3 | | (1) ** | 5 | 5 | (1) ** | |
| $3d^6$ | 4 | 0 | (4) **, 2 | | 0 | 4 | 4 | (2) ** | |
| $3d^7$ | 3 | 1 | 3 | | 1 | 3 | 3 | | |
| $3d^8$ | 2 | 0 | (2) ** | | 0 | 2 | 2 | | |
| $3d^9$ | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | | |
| $3d^{10}$ | 0 | 0 | 0 | (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

1. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
2. L. Pauling, J. Chem. Educ., **39**, 461 (1962).
3. H. Bethe, Ann. Physik, **3**, 133 (1929).
4. J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press, 1961.
5. D. S. McClure, Solid State Physics, vol. 9, F. Seitz, D. Turnbull editors, Acad. Press, New York, 1959.
6. Л. Ордел, Введение в химию переходных металлов. Теория поля лигандов, Изд. Мир, 1964.
7. C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, New York, 1961.
8. К. Балльхаузен, Введение в теорию поля лигандов, Изд. Мир, 1964.
9. C. K. Jørgensen, Solid State Physics, vol. 13, F. Seitz, D. Turnbull editors, Acad. Press, 1962.
10. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958.
11. Т. М. Данн, в кн.: Современная химия координационных соединений под ред. Льюиса и Уилкинса, ИЛ, 1963.
12. R. G. Pearson, Record Chem. Progr., **23**, 53 (1962).
13. Т. М. Данн, Пленарная лекция на 7 Международном конгрессе по координационным соединениям, Стокгольм, 1962; Coordination Chemistry, Butterworths, London, 1963.
14. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., **3**, 803 (1935).
15. Дж. Ван Флек, А. Шерман, статья в книге Пенни, Ван-Флек и Шерман, Квантовая теория валентности, ОНТИ, 1935.
16. 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. Jørgensen, 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., **1**, III (1962).
45. C. R. Hare, I. Bernal, H. B. Gray, Там же, **1**, 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).
41. 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. Helmholz, J. Chem. Phys., **20**, 837 (1952).
56. F. A. Cotton, J. Chem. Soc., **1960**, 5269.
57. A. Carrington, C. K. Jørgensen, 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, **1**, 14 (1962).
63. E. König, Там же, **1**, 23 (1962).
64. H. Hartmann, H. L. Schäfer, 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. Kirshner 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., **1**, 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).