

Общие положения ТКП

ТКП – теория кристаллического поля (Бете, 1929)

1. Рассматриваются соединения, состоящие из катиона *d*-металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием (лиганды – ионы или диполи).
2. Лиганды рассматриваются только как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля. Может учитываться радиус, но не структура.
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается, напротив, подробно: с учетом всех особенностей *d*- (и *f*-) орбиталей центрального атома и распределения электронов на них.

Теория Кристаллического Поля (ТКП)

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

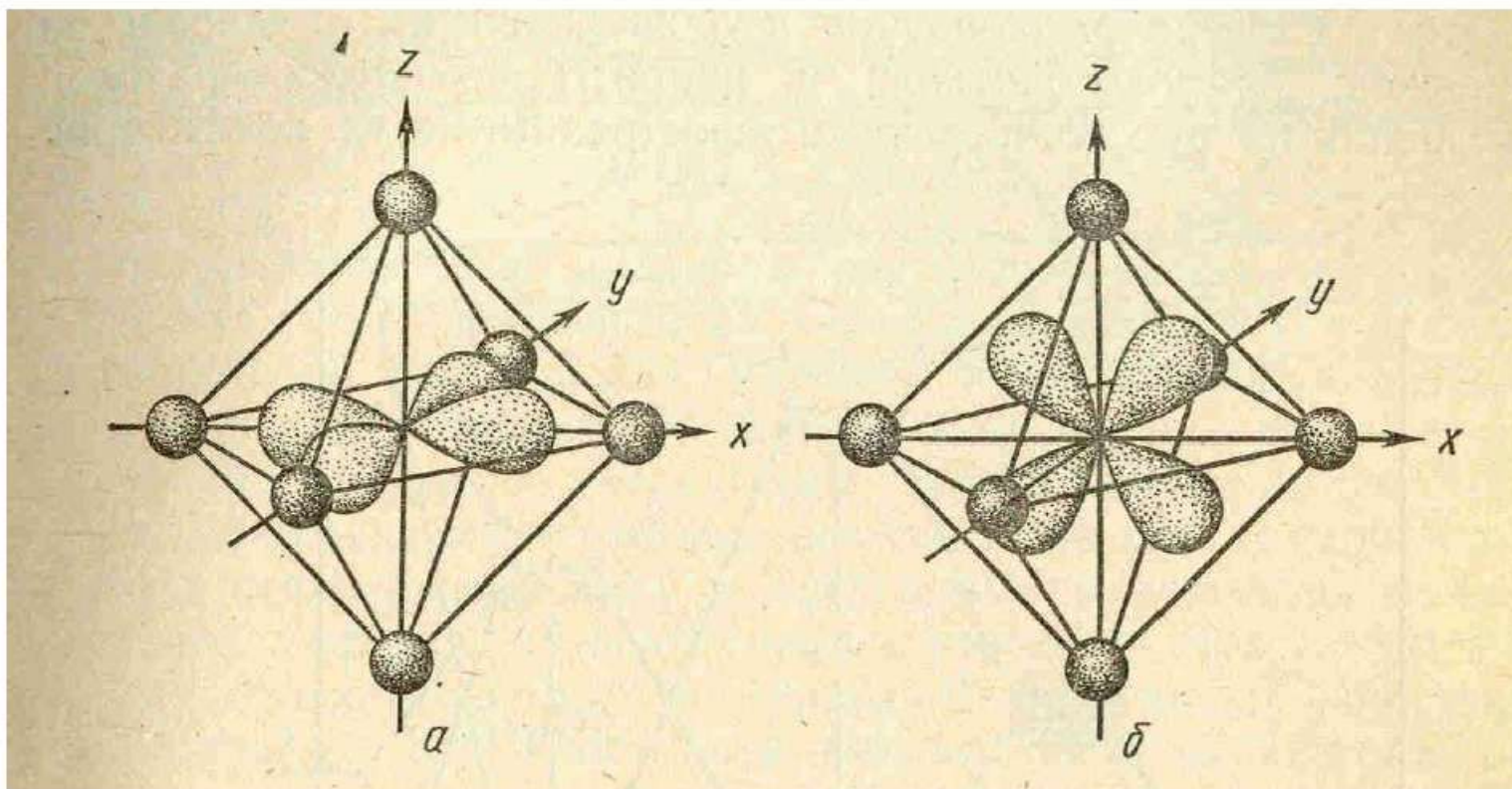
- 1) Геометрическое и электронное строение комплексов
- 2) Магнитные свойства комплексов
- 3) Окраску комплексов
- 4) Т\Д устойчивость комплексов

Не объясняет и не предсказывает:

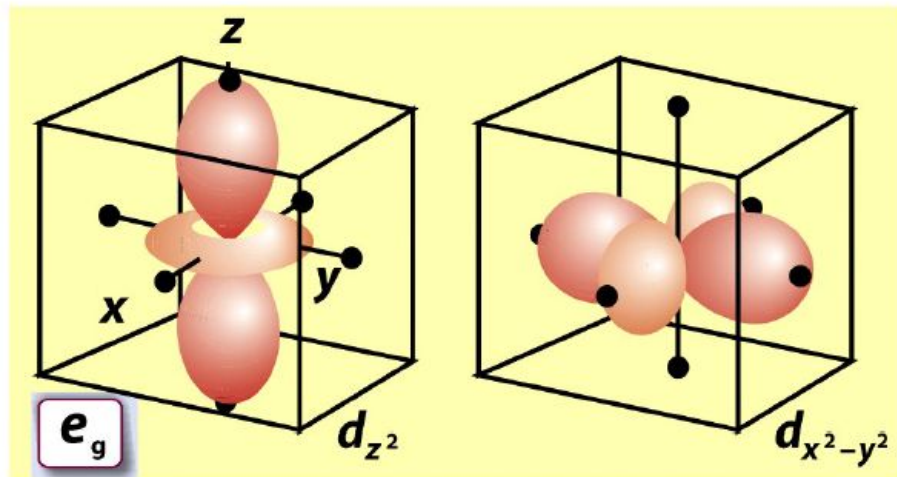
- 1) Положение металлов и лигандов в спектрохимических рядах
- 2) Образование кратных связей М-М и М-L

Октаэдрическое окружение центрального атома лигандами

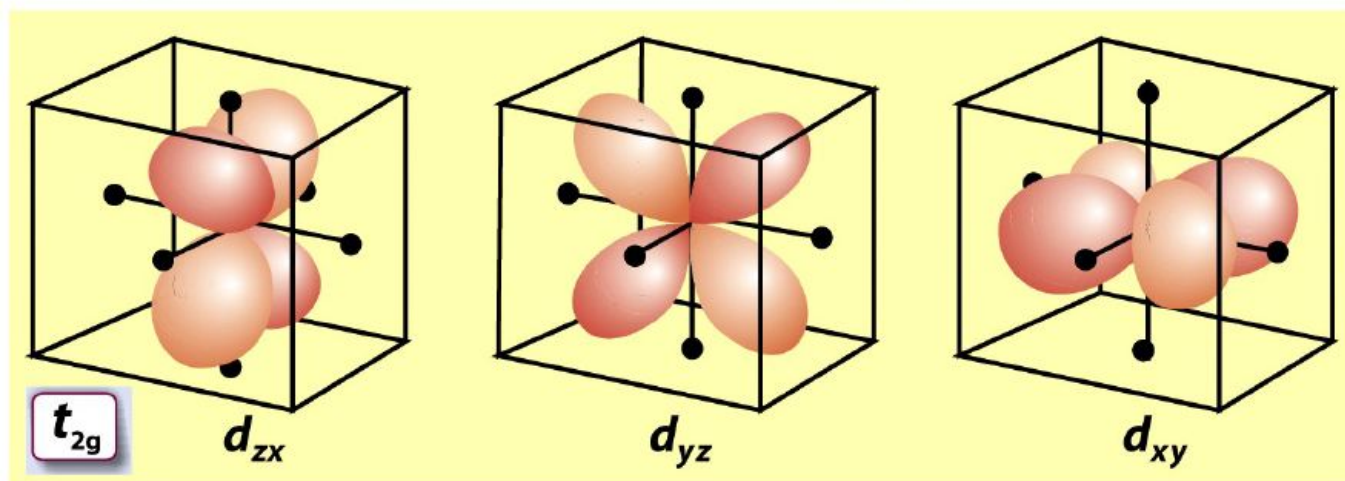
Различные d -орбитали по-разному взаимодействуют с точечными зарядами 1-ой координационной сферы



Октаэдрическое поле



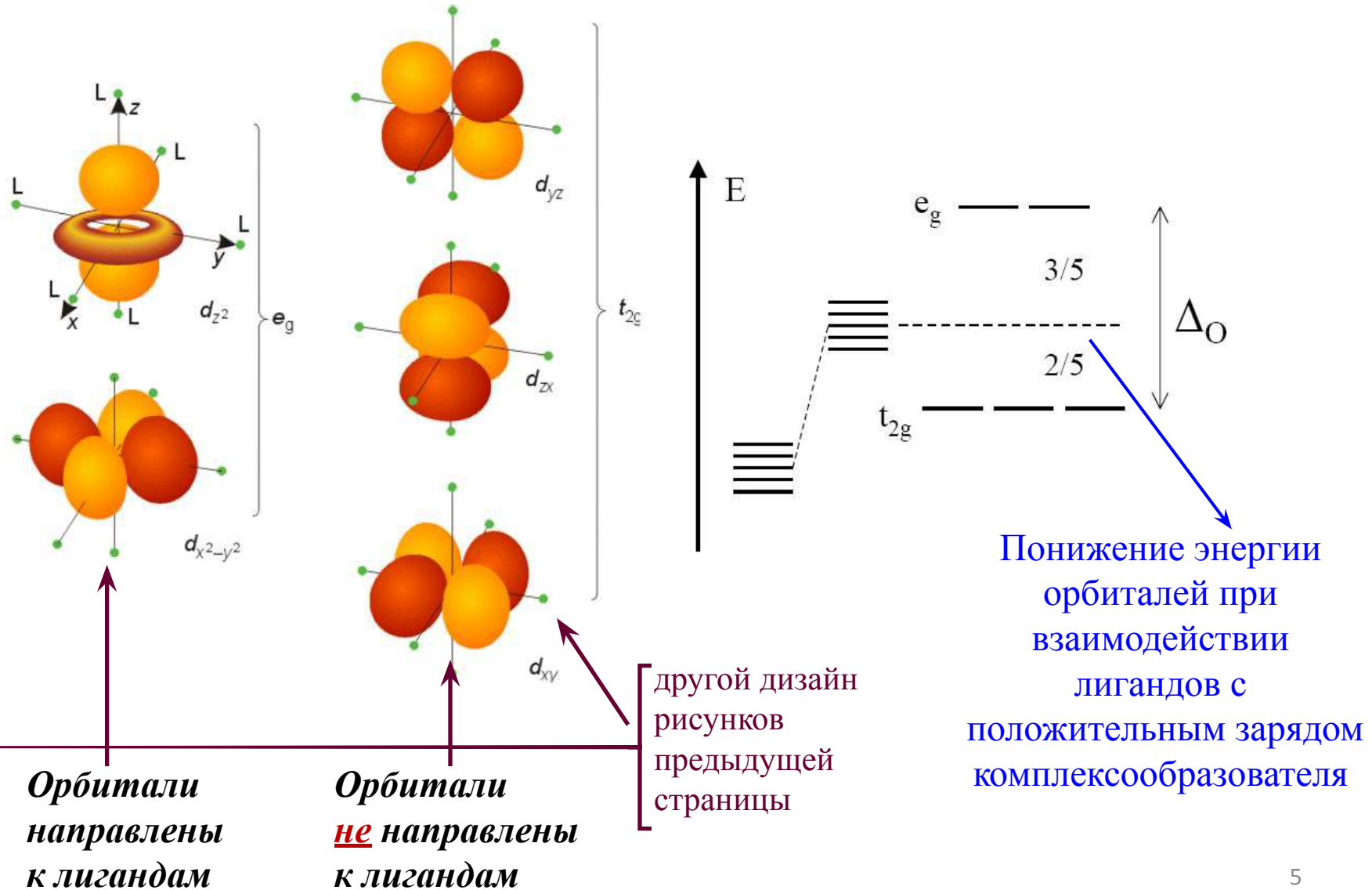
Орбитали направлены к лигандам



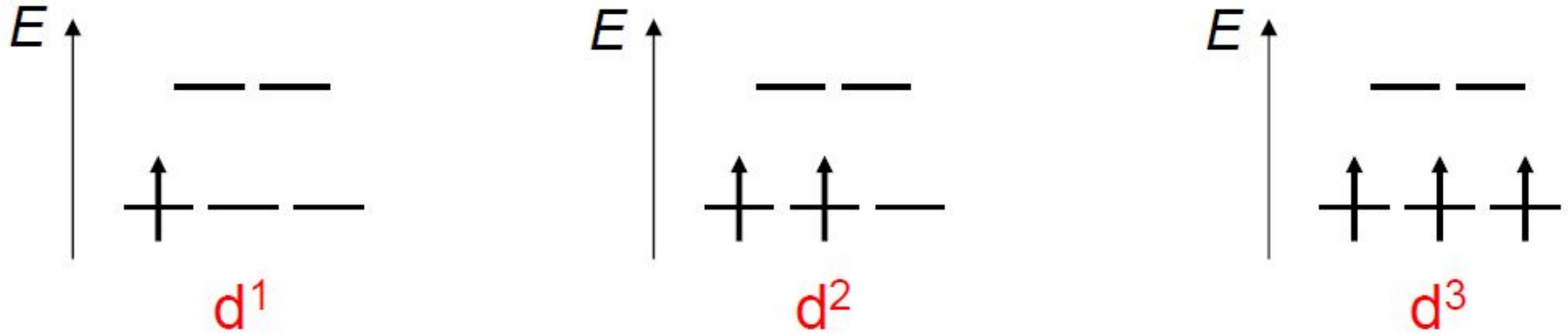
Орбитали не направлены к лигандам

Figure 19-1
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Октаэдрическое окружение центрального атома лигандами

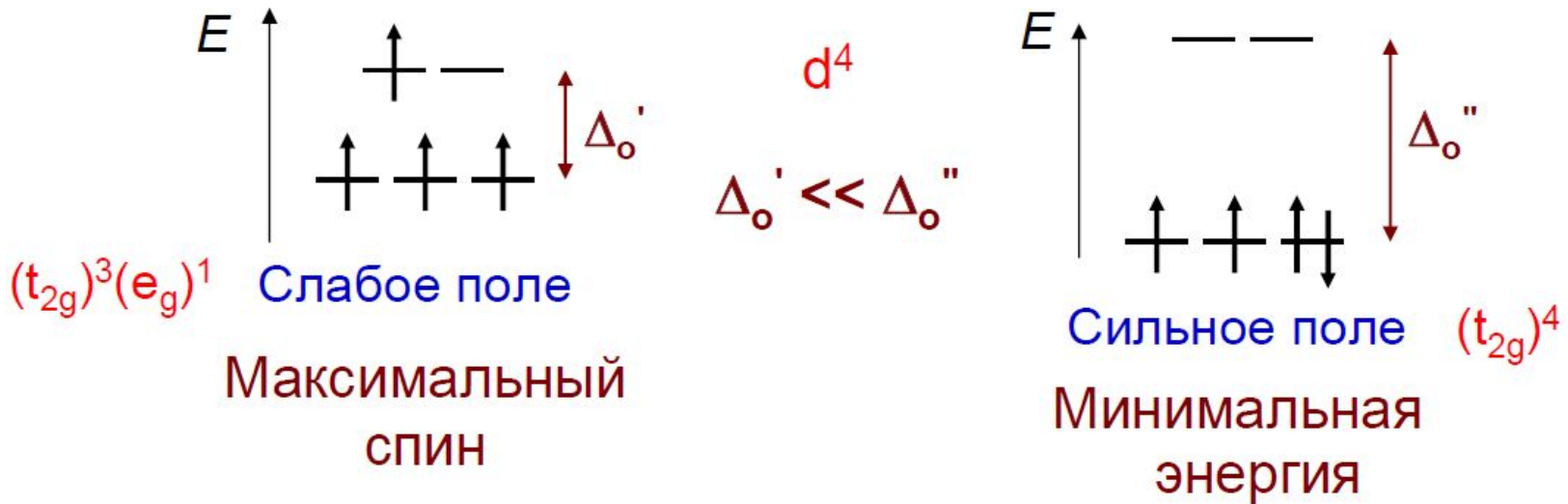


Сильное и слабое октаэдрическое поле



Борьба двух противоположных тенденций:

1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму энергии



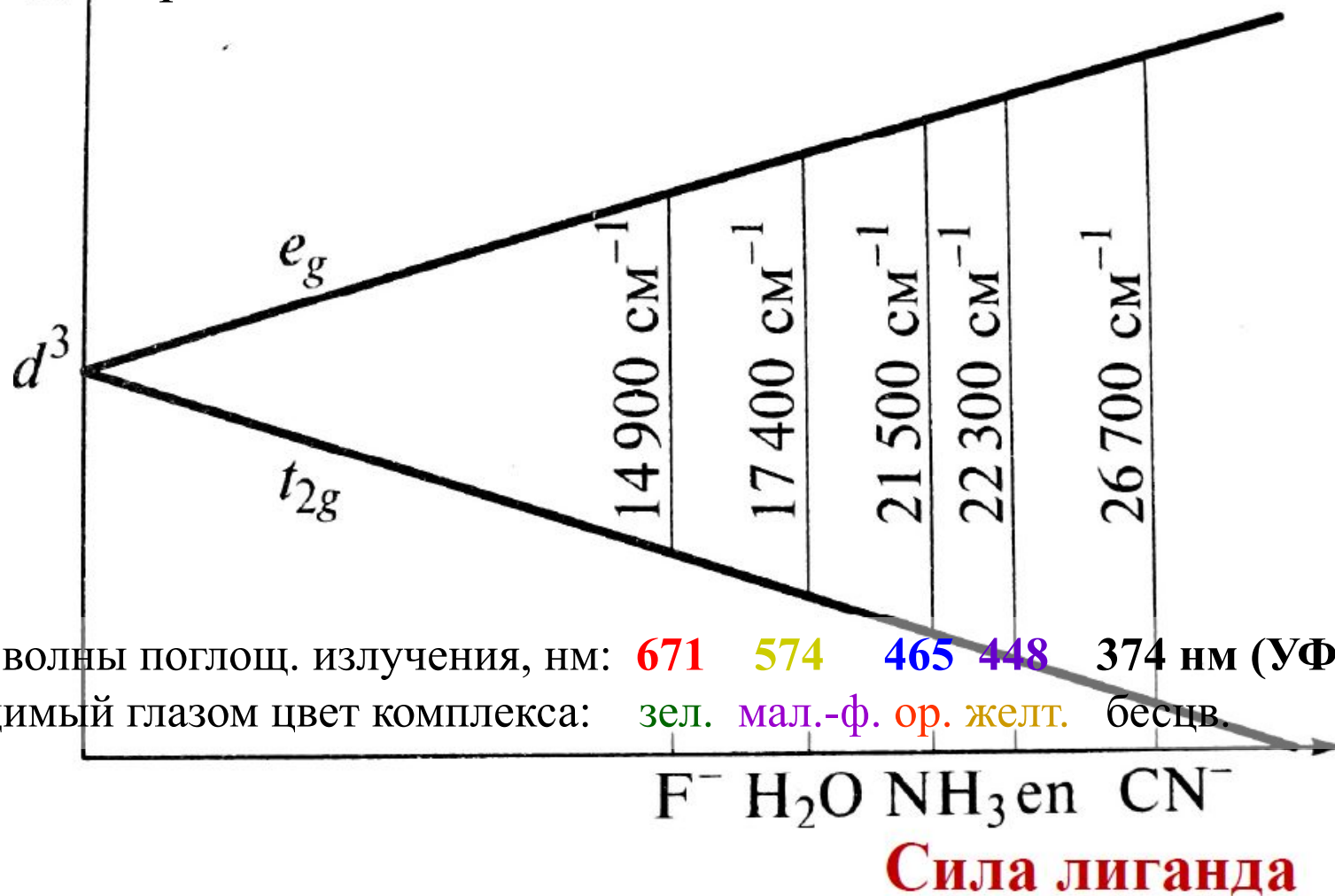
Спектрохимический ряд лигандов

$\text{PF}_3 > \text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- \approx \text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

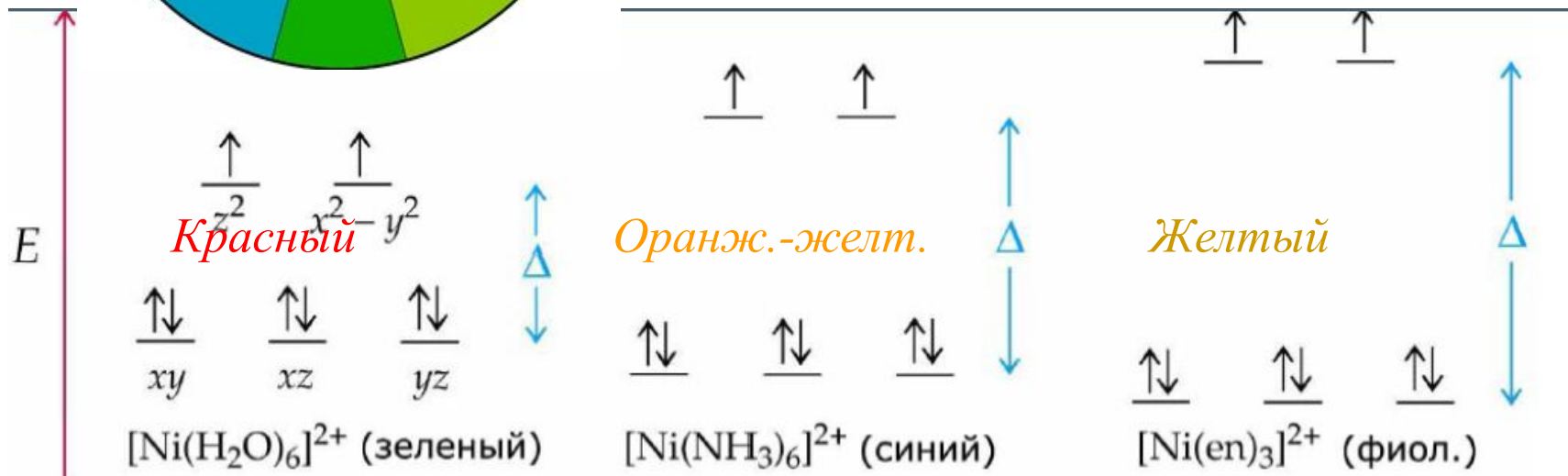
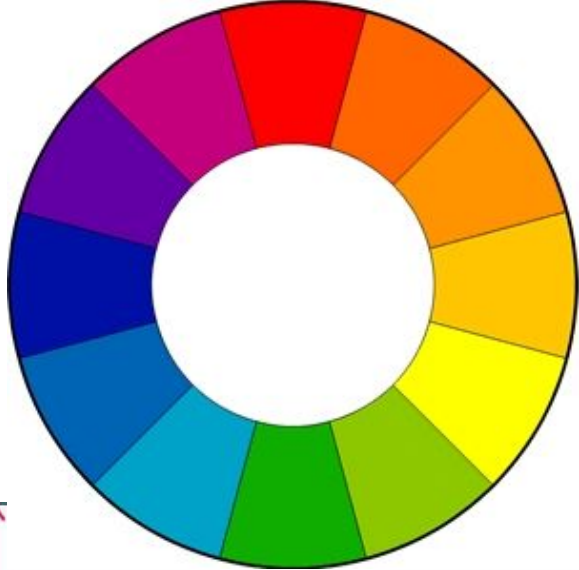
| Конфигурация | Примеры | Распределение d -электронов по t_{2g} и e_g -орбиталям | | | |
|--------------|--|--|-------|--------------|-------|
| | | Слабое поле | | Сильное поле | |
| | | t_{2g} | e_g | t_{2g} | e_g |
| d^0 | $\text{Sc}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ | | | | |
| d^1 | $\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$ | ↓ | | ↓ | |
| d^2 | $\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$ | ↓ ↓ | | ↓ ↓ | |
| d^3 | $\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ | ↓ ↓ ↓ | | ↓ ↓ ↓ | |
| d^4 | $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$ | ↓ ↓ ↓ | ↓ | ↓↑ ↓ ↓ | |
| d^5 | $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Os}^{3+}$ | ↓ ↓ ↓ | ↓ ↓ | ↓↑ ↓↑ ↓ | |
| d^6 | $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$ | ↓↑ ↓ ↓ | ↓ ↓ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | |
| d^7 | $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Rh}^{2+}$ | ↓↑ ↓↑ ↓ | ↓ ↓ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓ |
| d^8 | $\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓ ↓ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓ ↓ |
| d^9 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓ |
| d^{10} | $\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ | ↓↑ ↓↑ |

Влияние силы лиганда на параметр расщепления

Соответствие лигандов величинам Δ дано на примере образования комплексов этих лигандов с ионами Ti^{3+} .



Пример расщепления в октаэдрических комплексах Ni^{2+}

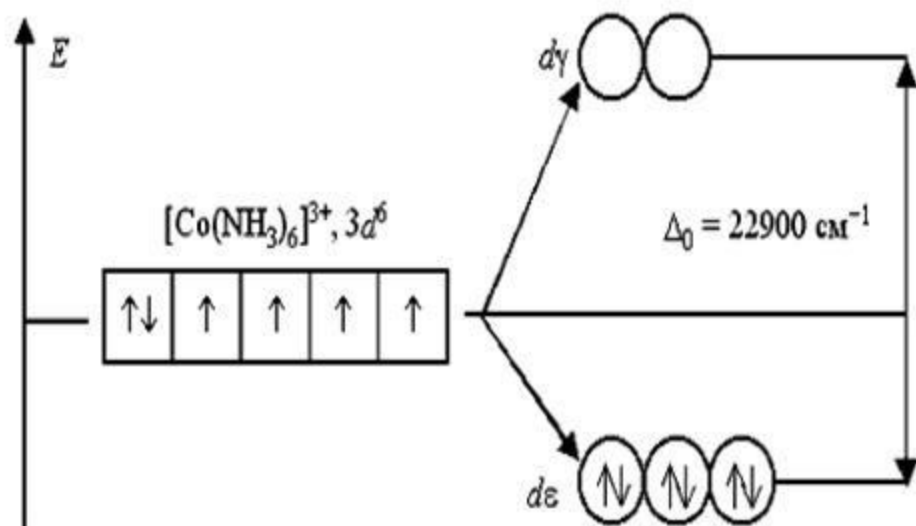


Зависимость Δ от лиганда

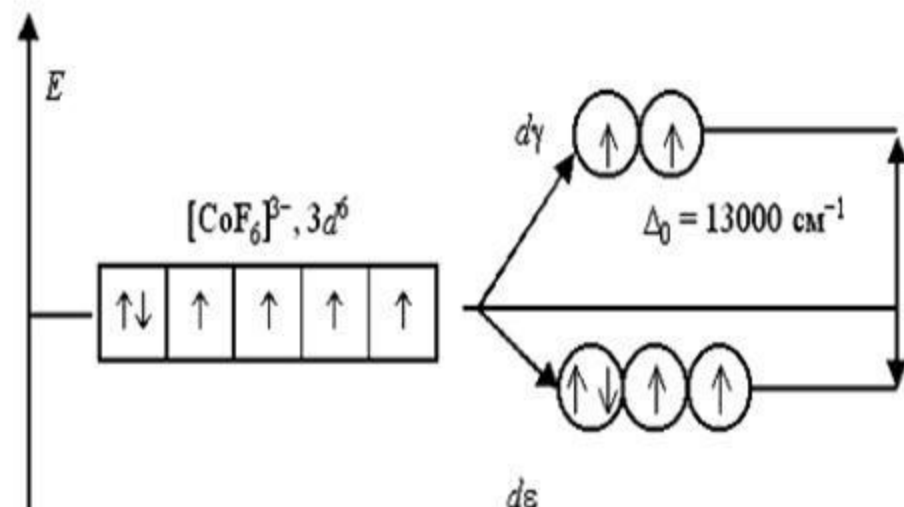
Спектрохимический ряд лигандов (по величине поля):

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{этилендиамин} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Э отталкивания электронов $\text{Co}^{3+} = 251 \text{ кДж/моль}$

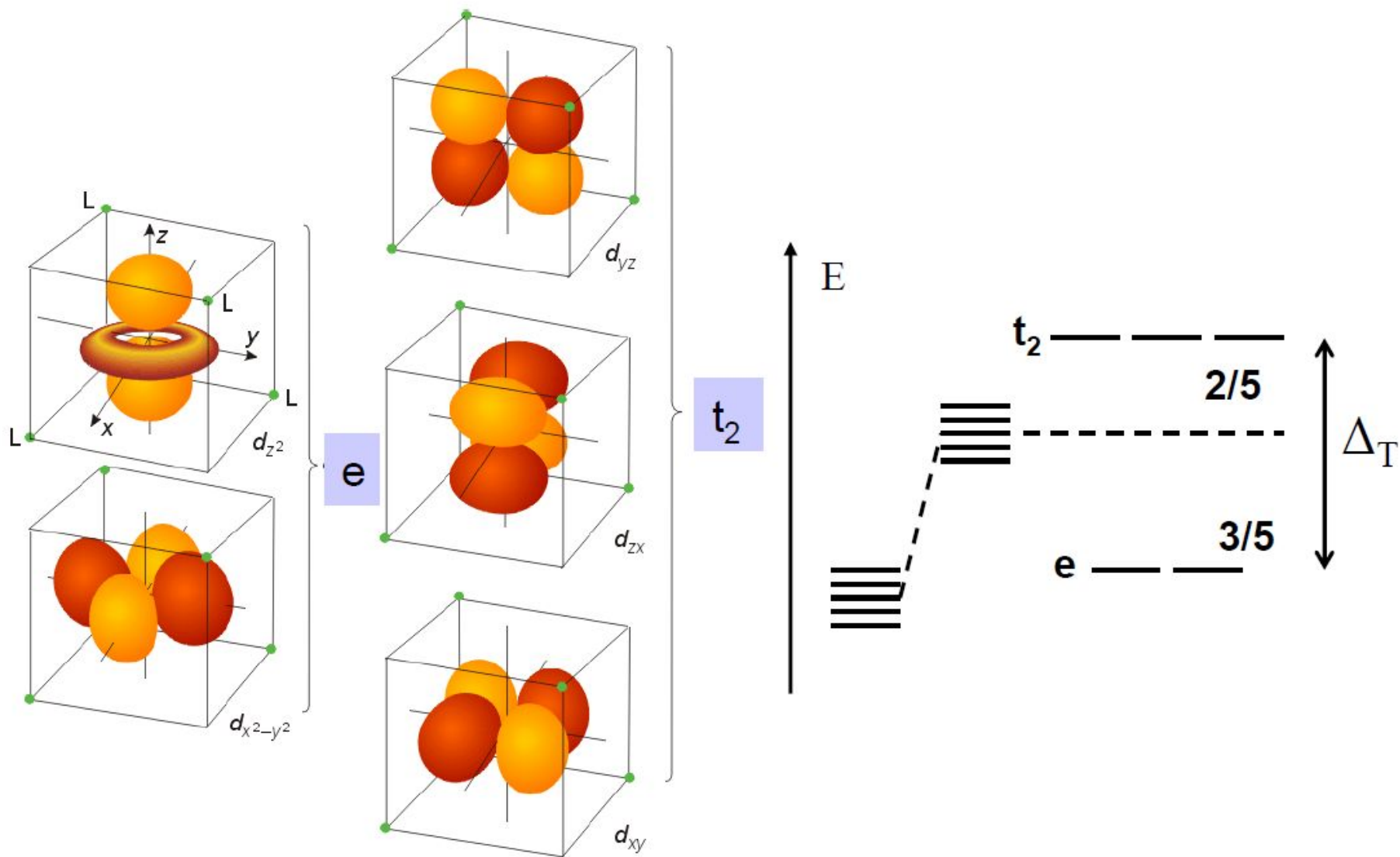


$\Delta = 265 \text{ кДж/моль}$

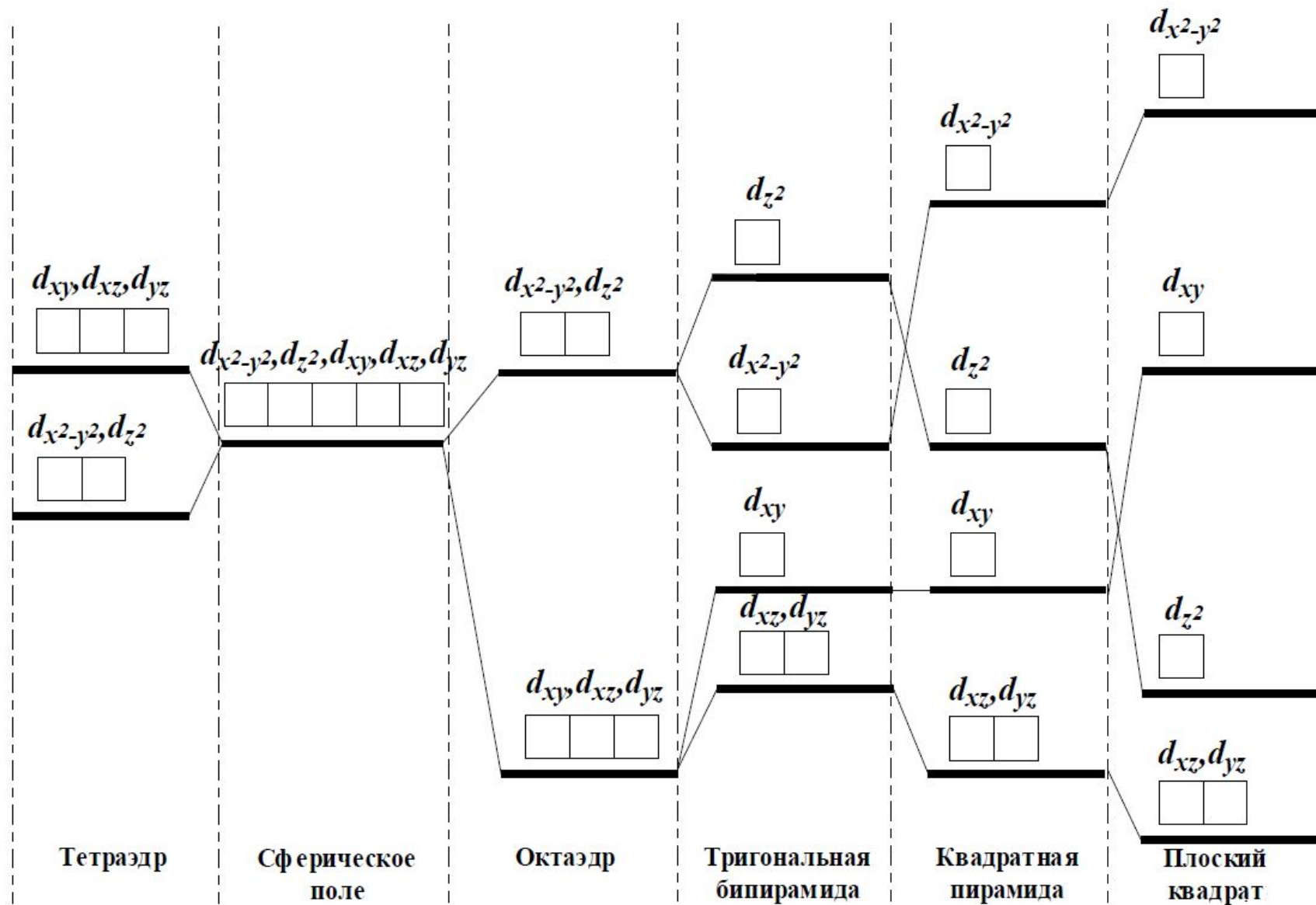


$\Delta = 156 \text{ кДж/моль}$

Расщепление d - орбиталей в тетраэдрическом поле

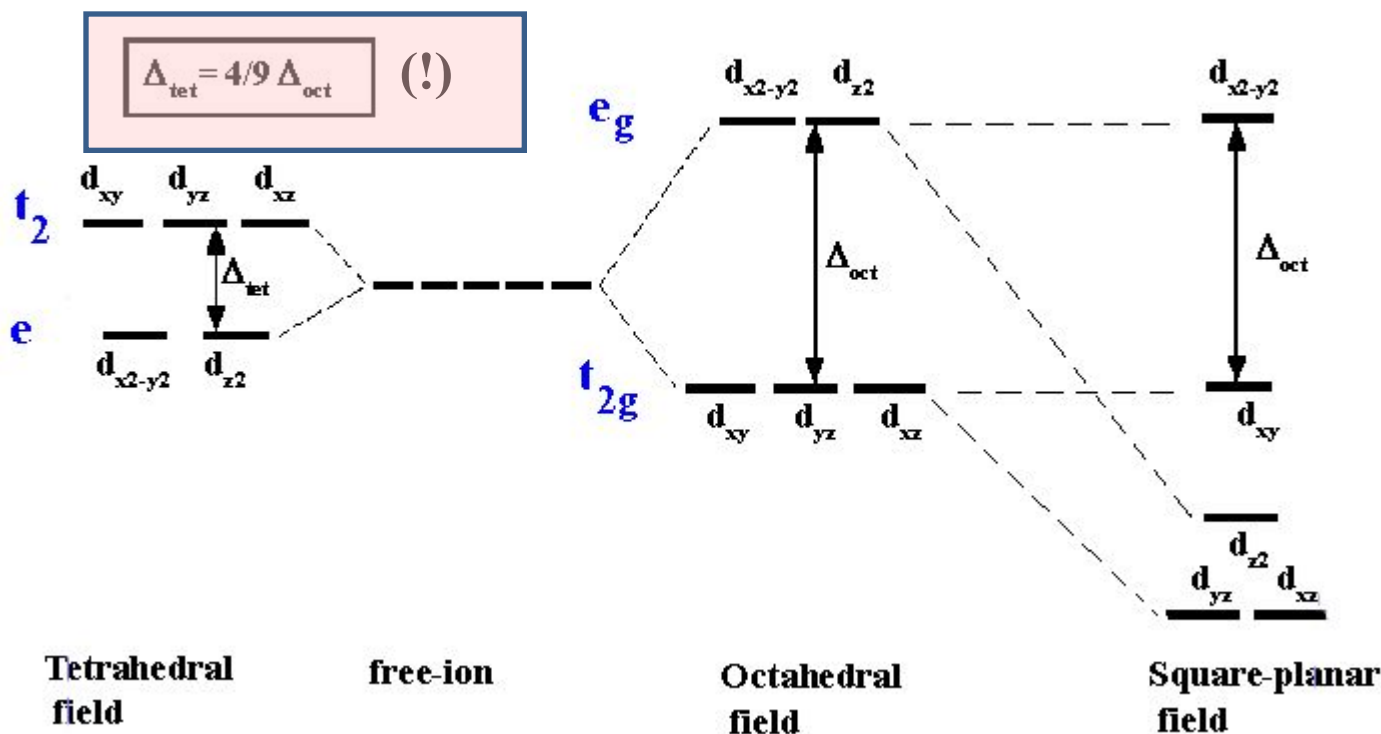


Расщепление уровней d - орбиталей в полях различных видов симметрии



Расщепление уровней d - орбиталей в полях различных видов симметрии

Energy levels of the d -orbitals in common stereochemistries



Тетраэдрическое поле

сферическое поле

октаэдрическое поле

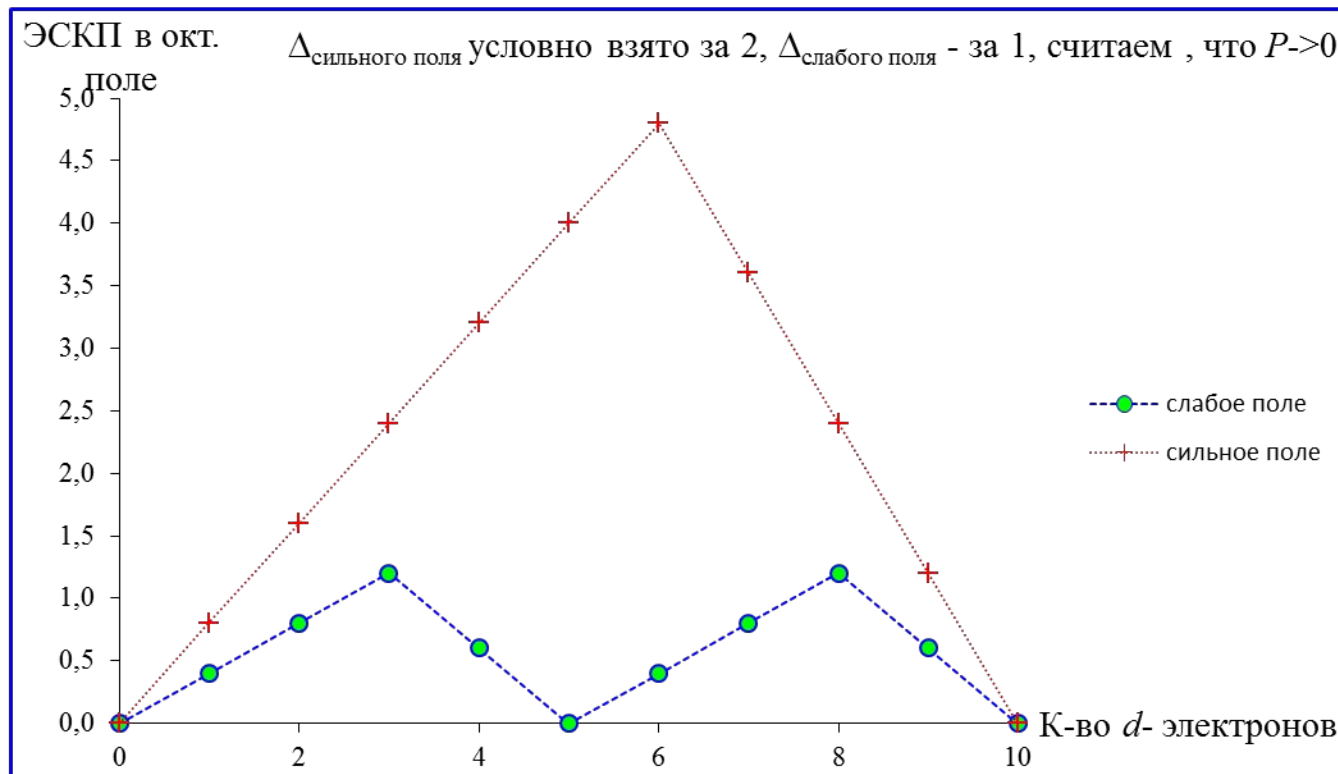
квадратное поле

ЭСКП в октаэдре:

$$\text{ЭСКП} = [2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_O - n_{\text{спар.}} \cdot P$$

Δ_O – энергия расщепления октаэдрическим полем

P – энергия спаривания электронов (член $n_{\text{спар.}} \cdot P$ вычитается **только** тогда, когда это спаривание происходит). $n_{\text{спар.}}$ – *количество спарившихся под действием поля электронов.* (Энергия: в Дж/моль, в эВ или в см^{-1} .)



Расчет ЭСКП

$$\text{ЭСКП}_{\text{окт}} = (0.4n - 0.6m)\Delta_{\text{окт}} - P$$

$$\text{ЭСКП}_{\text{тетр}} = (0.6n - 0.4m)\Delta_{\text{тетр}} - P$$

где n – число электронов на нижнем подуровне, m – число электронов на верхнем подуровне.

ЭСКП есть мера упрочнения химической связи, а, следовательно, и устойчивости координационных соединений. Для октаэдра:

$$d^1 t_{2g}^1 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^2 t_{2g}^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^3 t_{2g}^3 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^4 t_{2g}^4 \quad 8/5\Delta_o - P$$

$$t_{2g}^3 e_g^1 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^5 t_{2g}^5 \quad 10/5\Delta_o - 2P$$

$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad 0$$

$$d^6 t_{2g}^6 \quad 12/5\Delta_o - 2P$$

$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^7 t_{2g}^6 e_g^1 \quad 9/5\Delta_o - P$$

$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^8 t_{2g}^6 e_g^2 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^9 t_{2g}^6 e_g^3 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^{10} t_{2g}^6 e_g^4 \quad 0$$

ЭСКП

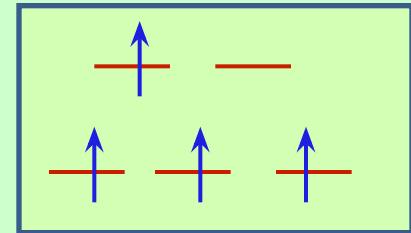
$\Delta_o > P$ – сильное поле

$\Delta_o < P$ – слабое поле

Для конфигурации d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) в октаэдрическом поле:

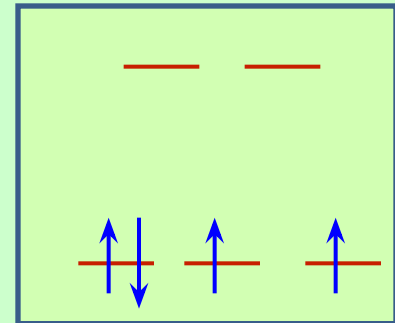
Слабое поле:

$$(t_{2g})^3(e_g)^1: \text{ЭСКП} = \left(\frac{2}{5} \cdot 3 - \frac{3}{5} \cdot 1\right) \Delta_o = \frac{3}{5} \Delta_o$$



Сильное поле:

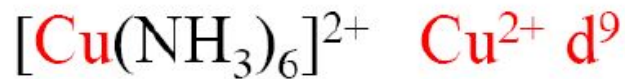
$$(t_{2g})^4: \text{ЭСКП} = \left(\frac{2}{5} \cdot 4 - 0\right) \Delta_o - P = \frac{8}{5} \Delta_o - P$$



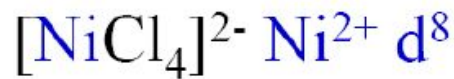
Энергия предпочтения

(слайд из лекций х/ф МГУ)

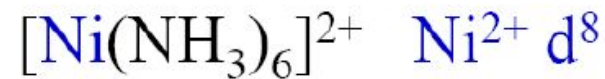
[Cu(NH₃)₆][NiCl₄] или [Ni(NH₃)₆][CuCl₄] ?



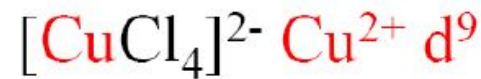
$$\text{ЭСКП} = 3/5 \Delta_{\text{O}}$$



$$\text{ЭСКП} = 4/5 \Delta_{\text{T}}$$



$$\text{ЭСКП} = 6/5 \Delta_{\text{O}}$$



$$\text{ЭСКП} = 2/5 \Delta_{\text{T}}$$

$$\Delta E(\text{Cu}^{2+}) = 3/5 \Delta_{\text{O}} - 2/5 \Delta_{\text{T}} =$$

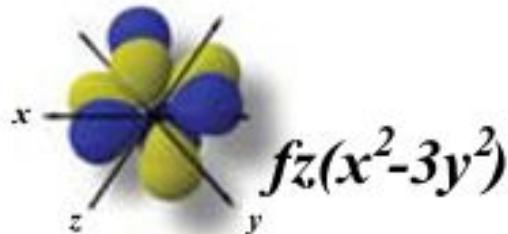
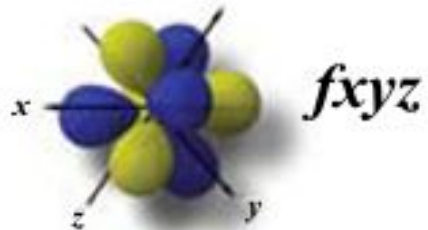
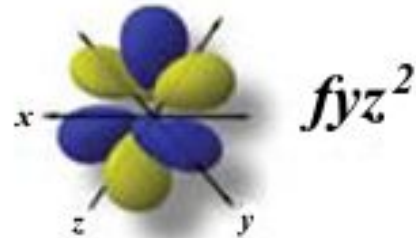
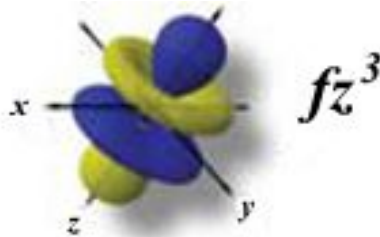
$$(3/5 - 2/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = 19/45 \Delta_{\text{O}}$$

$$\Delta E(\text{Ni}^{2+}) = 6/5 \Delta_{\text{O}} - 4/5 \Delta_{\text{T}} =$$

$$(6/5 - 4/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = 28/45 \Delta_{\text{O}}$$

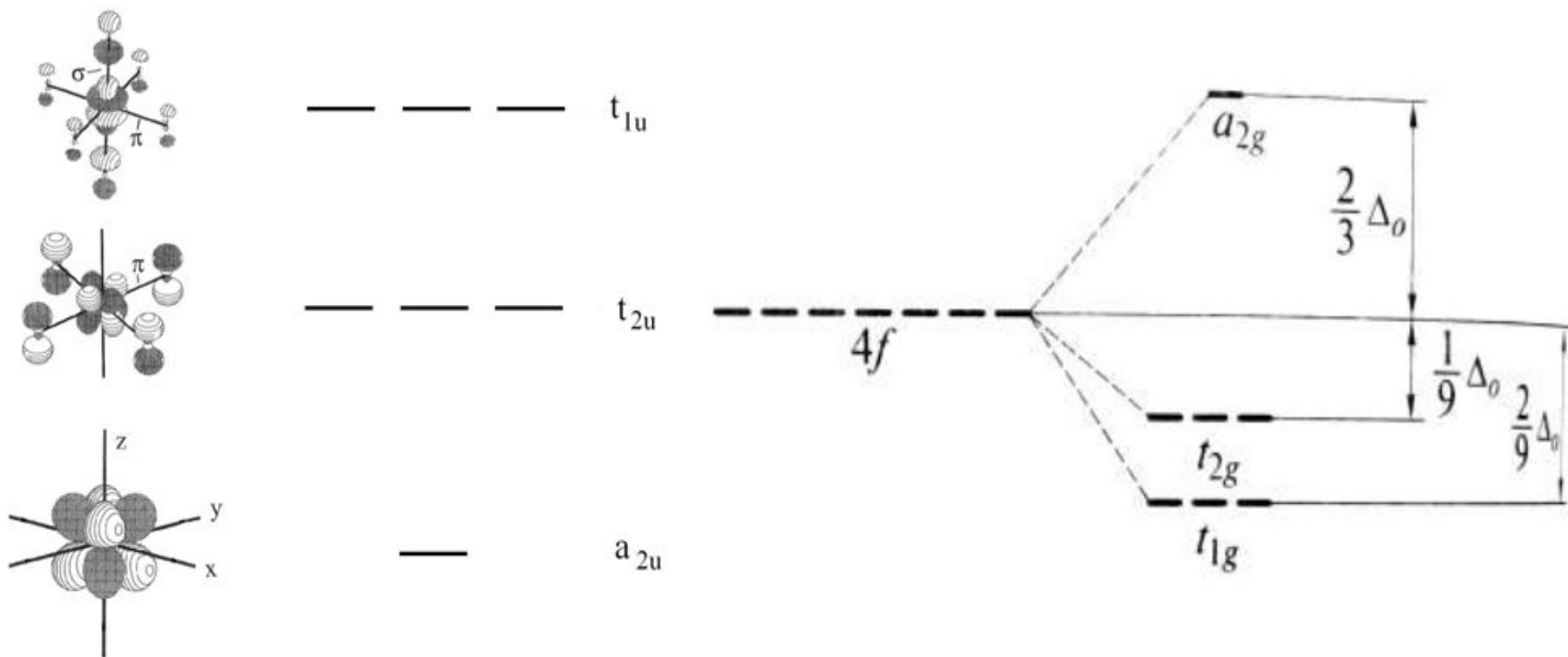
- Замечания:** 1. Справа у меня получилось **38/45** ! Проверить на семинарах!
2. Лучше взять ион NCS⁻ вместо Cl⁻ ! Он ближе к NH₃ в спектр-хим. ряду ! (Прим. А¹Ю.)

f - орбитали и их расщепление



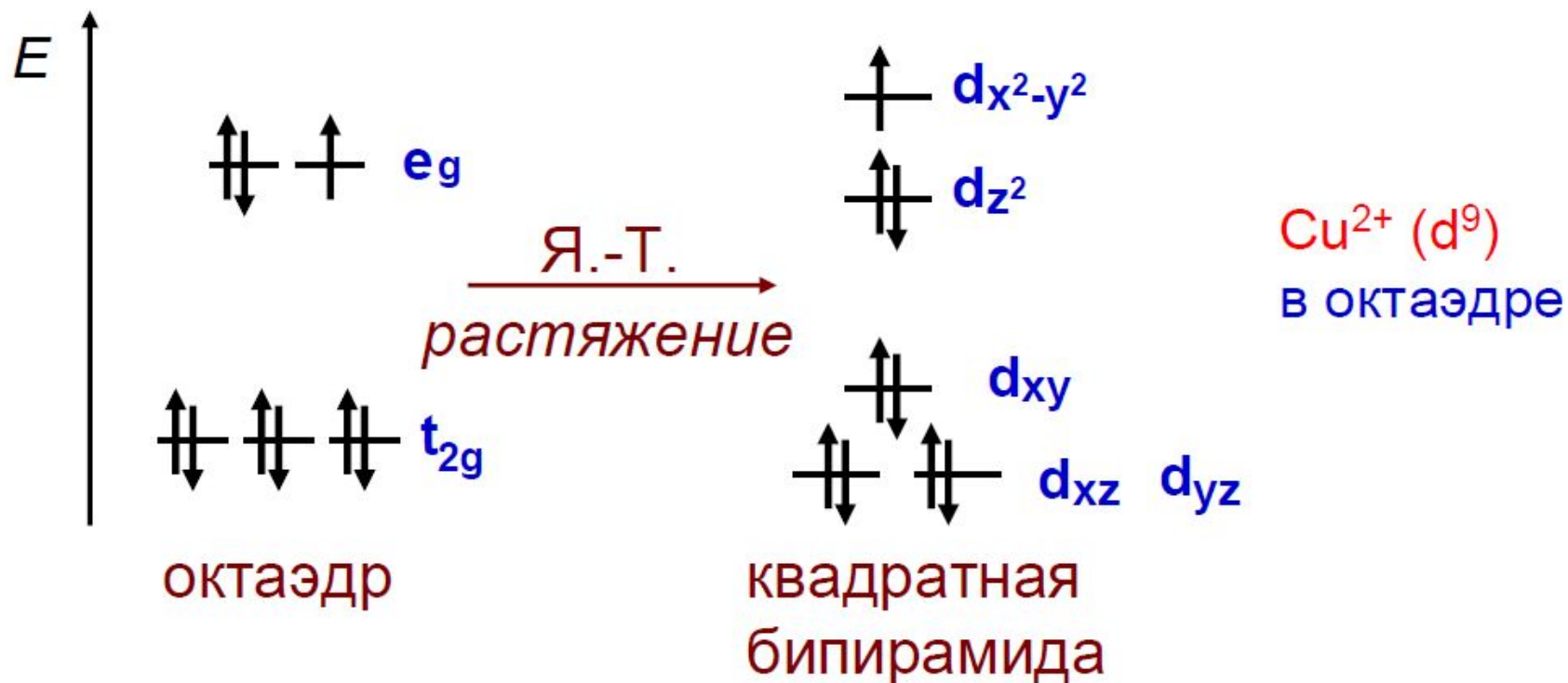
Расщепление f - орбиталей в октаэдрическом поле (комплексы типа $K_3[Ln^{3+}Cl_6]$; $Ln = Ce, Pr, \dots, Lu$)

Zbiri *et al.* , *Chem. Phys. Lett.* , **397** (2004) 441

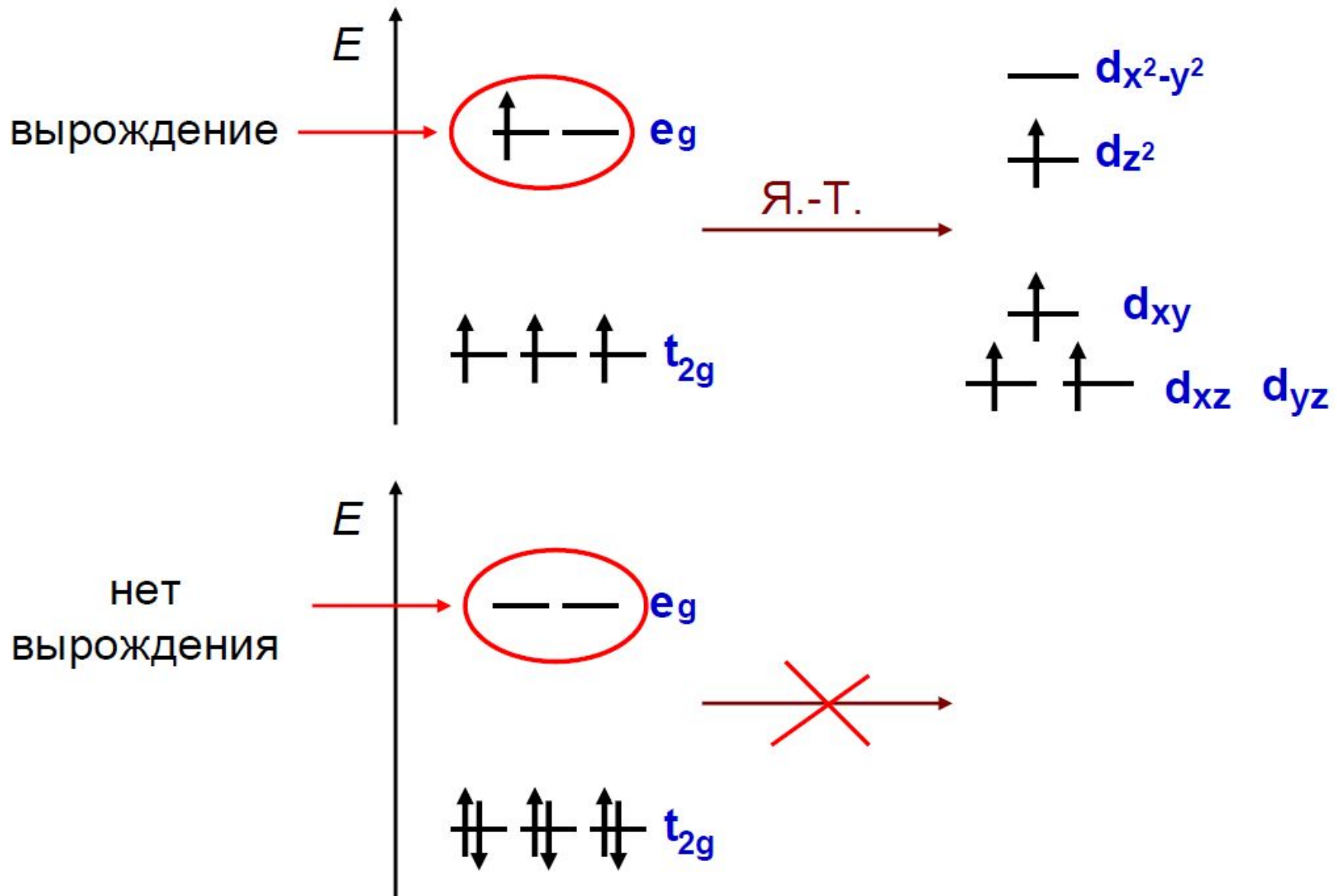


Эффект Яна-Теллера

Любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы

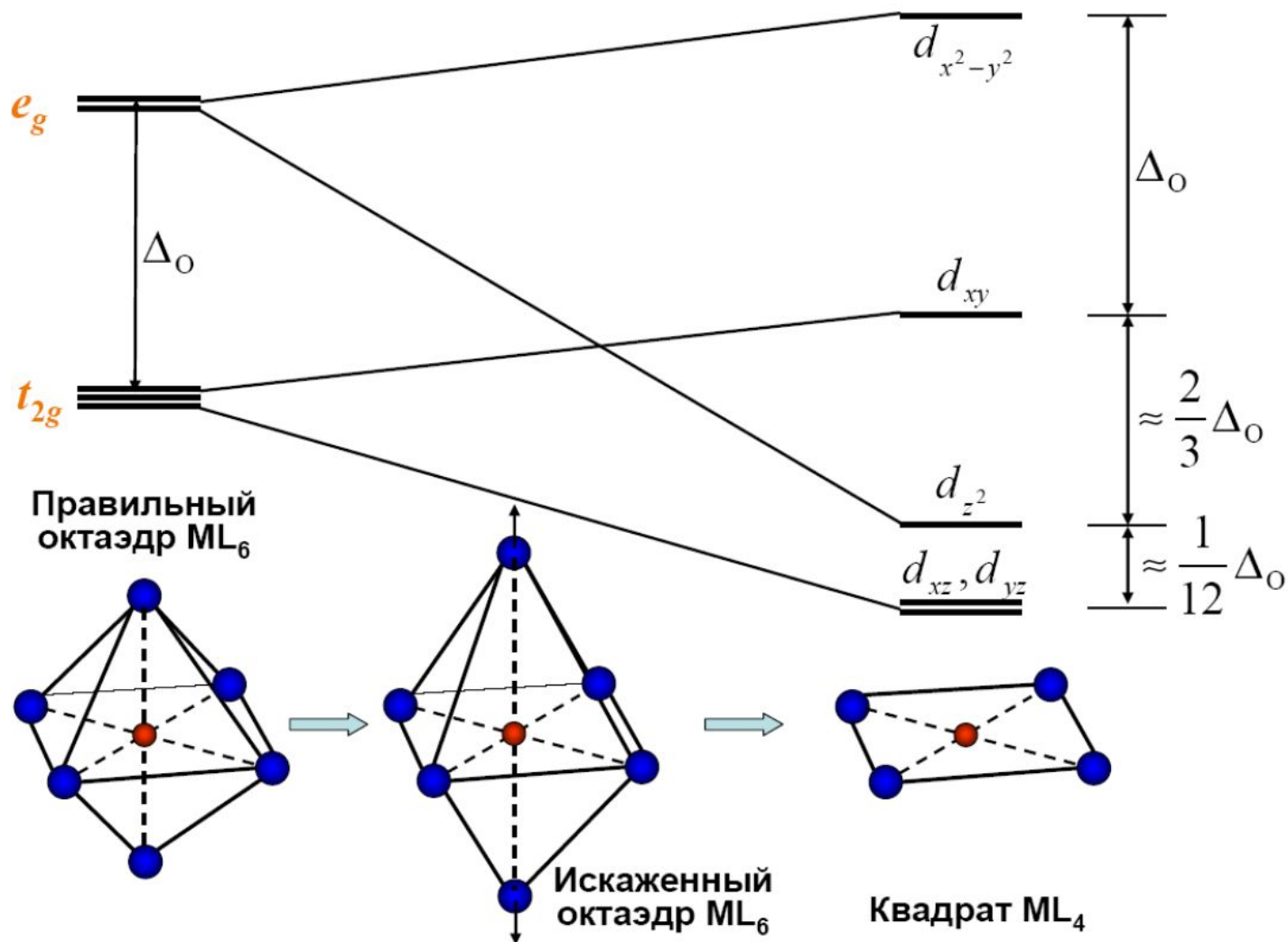


Эффект Яна-Теллера

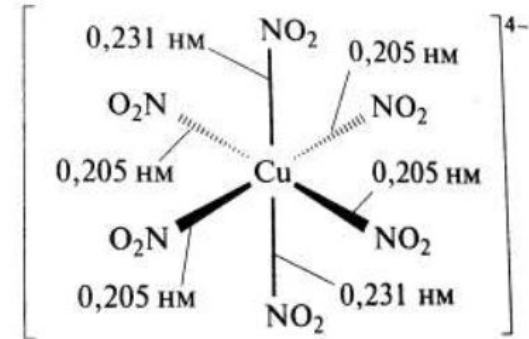
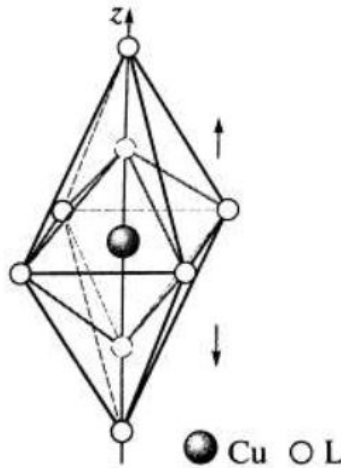
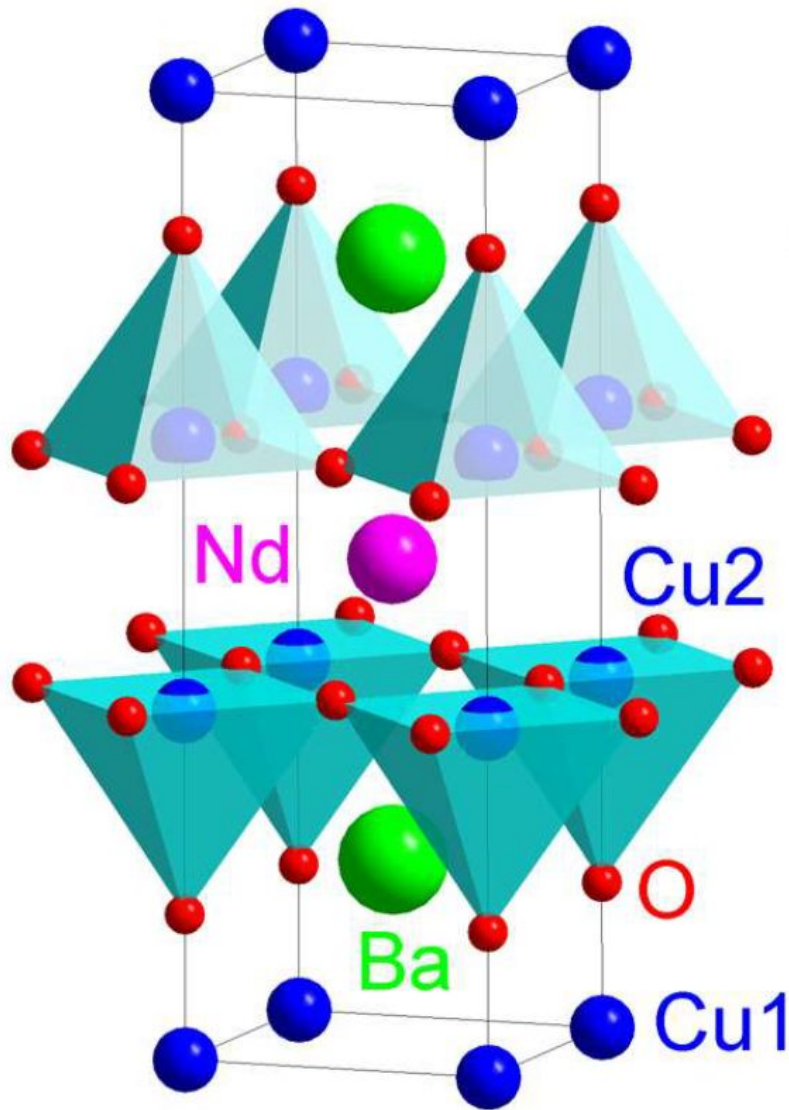


Эффект Яна - Теллера

Тетрагональное искажение



Эффект Яна - Теллера



Высокотемпературные сверхпроводники

Пример: соединения «1-2-3»
 типа NdBa₂Cu₃O_{6+δ}: правильнее
 Ba₂NdCu[O₃Cu-CuO_{3+δ}]

Основы ММО для комплексов

Ван Флек, 30-40 гг. XX в.

Этот слайд и следующие в программу коллоквиума 2016/17 уч.г. НЕ ВХОДЯТ

- Образование комплекса и снятие вырождения d -орбиталей

происходит не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет перекрывания орбиталей ЦА и лигандов (ковалентного взаимодействия)

- Уитываются не только d -орбитали ЦА, но и s , p ...

- Учитывается строение лигандов

- Взаимодействие двух АО (ЦА и лиганда) приводит к образованию 2 МО. Связывающая МО лежит ниже АО, разрыхляющая – выше. (МО ЛКАО)

- Взаимодействуют только АО, одинаковые по симметрии. Если симметрия не совпадает – несвязывающие орбитали

- Соблюдается принцип Паули и правила Хунда

Метод МО:

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

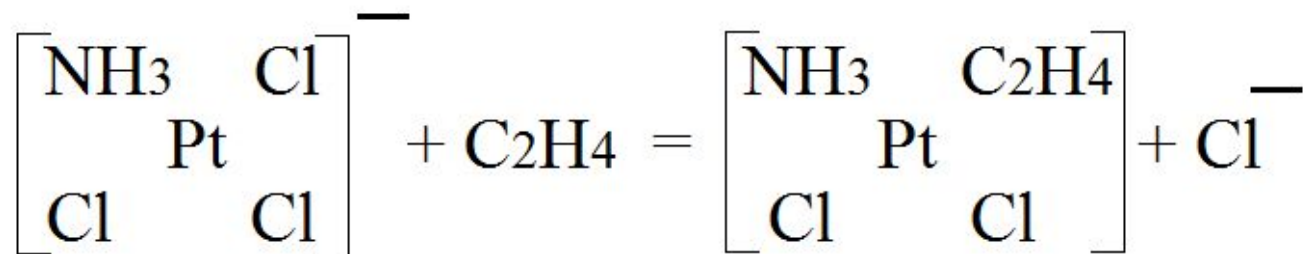
1-е приближение ММО для комплексов:

- 1) Принимается во внимание только σ -связь М-Л
- 2) Все связи считаются $2s-2e$
- 3) Учитываются только валентные орбитали

| Модель | Учет эл. стр-ры ЦА | Учет заряда лигандов | Учет стр-ры лигандов | Учет не d-электронов | Предсказание симметрии | π - связи |
|-----------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------|
| МВС | + - | - | - | + | - | - + |
| ТКП | + | + | - | - | + | - |
| ТПЛ (ММО) | + | + | + | + | + | + - |

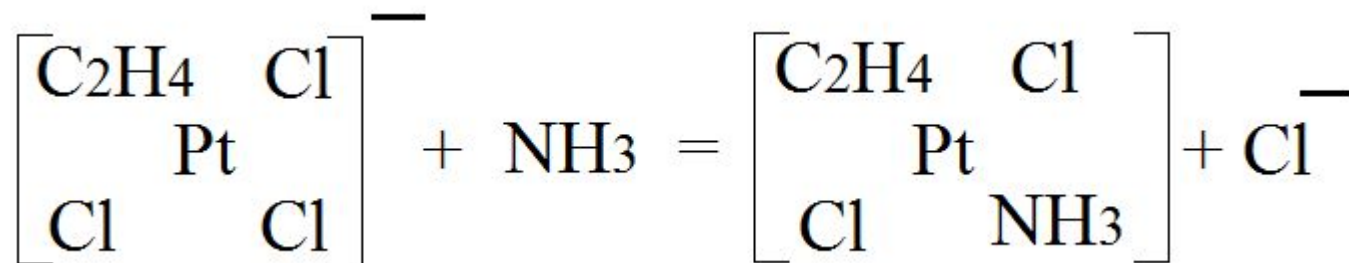
Эффект транс-влияния Черняева

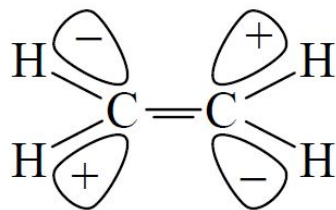
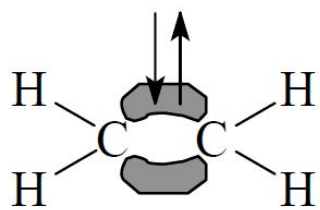
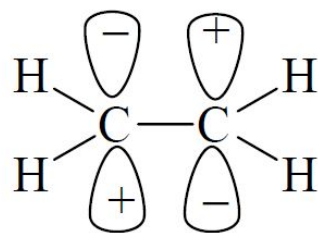
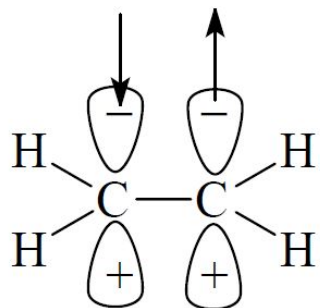
Для квадратных и октаэдрических комплексов, скорость реакции замещения лиганда L определяется природой заместителя X (тоже лиганда), занимающего противоположный конец диагонали $L-Me-X$ (Me – атом комплексобразователя, находящийся в центре квадрата или октаэдра).



Сила транс-влияния

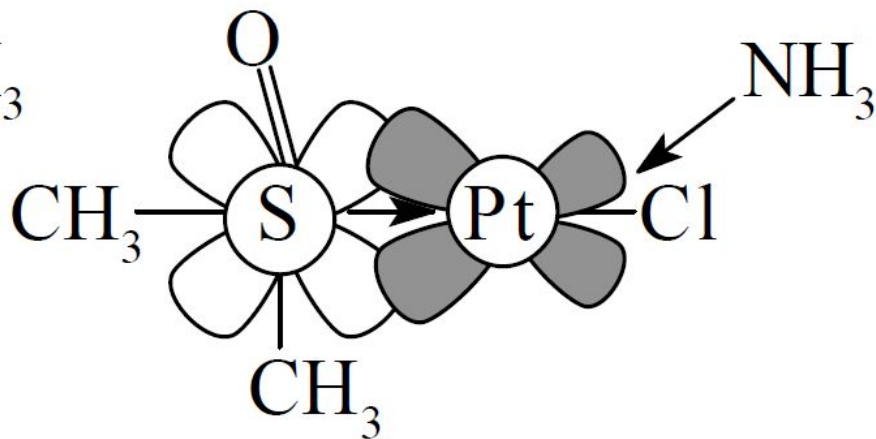
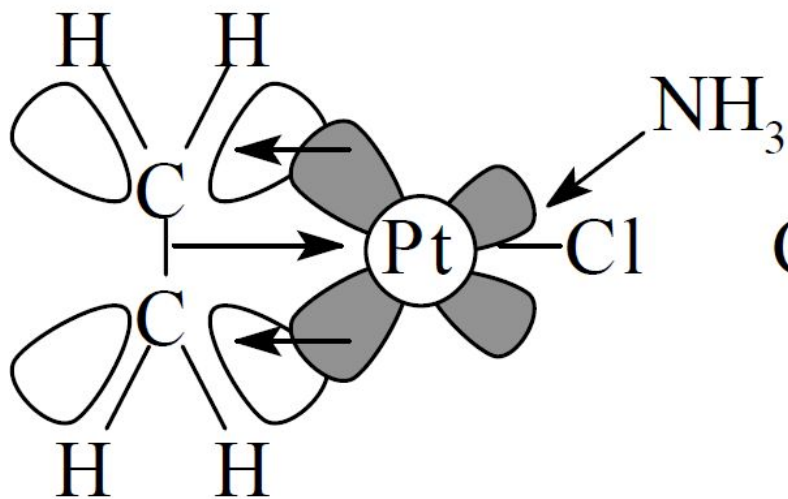
$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 > \text{H}^- > \text{NO}_2^-; \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py}, \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$





Связывающая

Разрыхляющая



Эффект транс-влияния Черняева

Сила транс-влияния

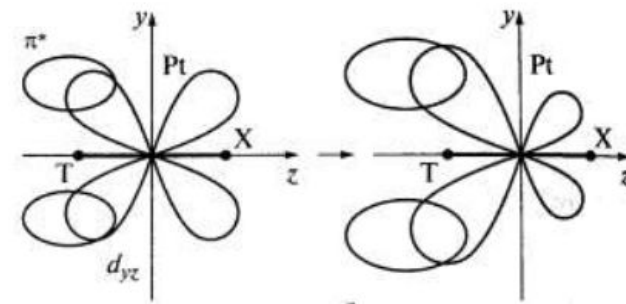
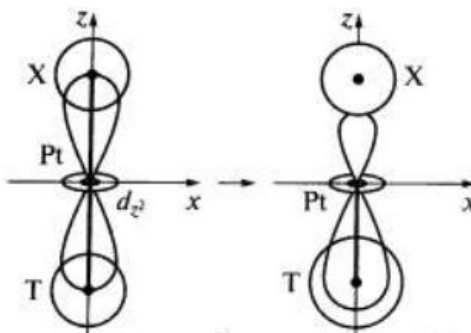
$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 >$

$\text{H}^- > \text{NO}_2^-, \text{I}^- >$

$\text{Br}^- > \text{Cl}^- >$

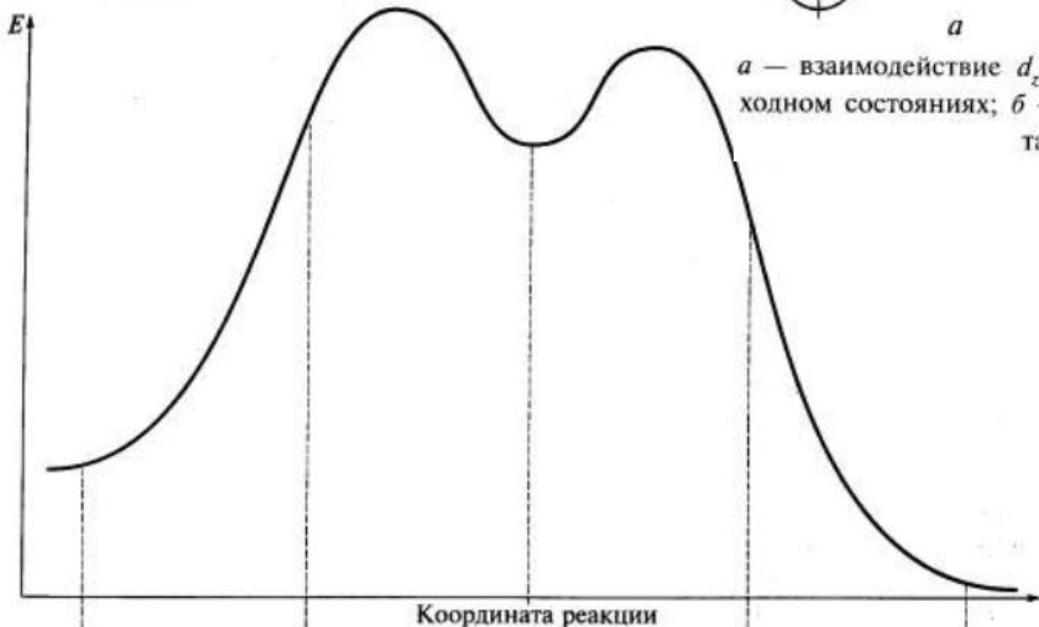
$\text{Py}, \text{NH}_3 >$

$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$

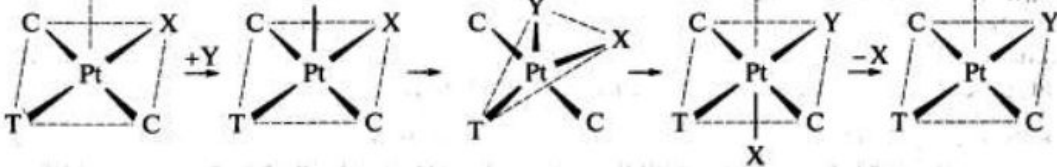


Природа транс-эффекта:

a — взаимодействие d_{z^2} -орбитали платины с орбиталью лиганда Т в основном и переходном состояниях; *b* — взаимодействие d_{yz} -орбитали платины и молекулярных орбиталей лиганда Т в переходном состоянии



Координата реакции



Термодинамический
(конкуренция между лигандами в основном состоянии)

Кинетический
(стабилизация переходного состояния)

(Н.С.Курнаков, И.И.Черняев)

Эффект транс-влияния Черняева (еще один пример)

