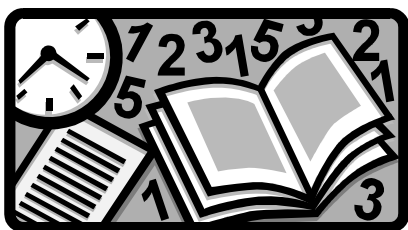


## Глава 2

# Химическая связь в координационных соединениях



*После прочтения и изучения материала настоящей главы студент должен иметь представления о современных методах описания химической связи в координационных соединениях: электростатических и квантово-химических подходах в их качественном и полуколичественном вариантах; раскрывать основные возможности и недостатки электростатического подхода, теории кристаллического поля, методов валентных связей и молекулярных орбиталей, при исследовании структурных и физико-химических особенностей комплексных частиц; рассчитывать некоторые характеристики комплексов, исходя из математического аппарата каждого из методов, предсказывать и объяснять свойства комплексных частиц.*

### 2.1. Введение

Основой теории химической связи является аппарат квантовой механики. Но, как это не парадоксально, точно определить, что такое химическая связь на основе квантово-механических моделей не удастся. Проблема заключается в том, что квантовая механика, строго говоря, в понятии химической связи не нуждается: в рамках ее моделей рассматриваются лишь свойства многоэлектронных систем и их взаимодействия. Традиционная квантовая механика рассматривает систему взаимодействующих частиц как единое целое, а волновое уравнение Шредингера допускает лишь приближенное деление такой системы

на фрагменты, свойства которых объясняют свойства всей атомно-молекулярной системы. С формальной точки зрения, квантово-механическое описание единообразно для всех систем. Однако виды межатомных взаимодействий различны и характеризуются весьма широким диапазоном энергий: 1–1000 кДж/моль. Именно поэтому их принято делить по типам химических связей: выделяют ионные, ковалентные, металлические, донорно-акцепторные и водородные связи, а также невалентные, или универсальные, и специфические взаимодействия. Такая классификация носит приближенный характер и ее обоснование является важным аспектом квантовой химии. Особую роль здесь играет анализ электронной плотности, т.е. усредненная по межэлектронным взаимодействиям плотность электронов системы в основном состоянии. Электронная плотность зависит только от координат рассматриваемых точек пространства, тогда как волновая функция зависит от координат и спинов всех электронов. Именно ассоциация особенностей электронной плотности с тем или иным типом связывания позволяет ввести деление химической связи по типам.

Химическая связь в координационных соединениях образуется либо при интерференции дважды занятых электронами АО лигандов и вакантных АО центрального атома (донорно-акцепторная связь), либо при образовании многоцентровых связывающих МО, делокализованных в пределах координационного узла. В зависимости от природы взаимодействующих атомов, возможны различные способы описания химической связи в координационных соединениях. Далее мы будем рассматривать главным образом соединения *d*-элементов.

В принципе, современный квантово-химический расчет позволяет получить геометрические, энергетические и спектральные характеристики молекул при заданном наборе ядер. Но подобного рода теоретические расчеты можно считать лишь компьютерными экспериментами над изучаемыми системами. Их результаты, как и результаты обычных экспериментов, нуждаются в строгой интерпретации, обосновании и обобщении. Поэтому, наряду с полным и строгим квантово-химическим моделированием комплексообразования используют и ряд упрощенных модельных подходов, в рамках которых облегчается обобщение накопленного химией экспериментального материала и прогнозирование новых соединений и реакций. Мы рассмотрим *электростатический подход*, *теорию кристаллического поля* (ТКП), *метод валентных связей* (МВС) и *молекулярных орбиталей* (МО) в их качественном и полуквантовом вариантах.

Перечисленные подходы могут рассматриваться как следствия строгих квантово-химических моделей, полученных путем введения большого числа допущений, каждое из которых, в свою очередь, ограничивает интерпретацию выводов. К сожалению, зачастую химику приходится иметь дело с рядом альтернативных подходов, имеющие не очень четко определенные и часто перекрывающиеся области применения.

## 2.2. Электростатические модели

Важным этапом в развитии теории химической связи в координационных соединениях были электростатические представления. Это и понятно, поскольку единственными существенными силами, действующими на молекулярном уровне, являются электростатические. Взаимное расположение ядер и характер распределения электронной плотности в системе более детально прогнозируется в результате квантово-химического анализа молекулы, но в ряде предельных случаев удастся сформулировать более упрощенные правила оценки этих величин и перейти к электростатическим моделям.

Классические работы Кистяковского, Льюиса, Коссея и других ученых были направлены на представления о том, что химические процессы сводятся к взаимодействию электронов. Электростатические воззрения основаны на рассмотрении взаимодействия заряженных частиц – ионов, диполей, квадрупольей и др., создающих взаимодействующие между собой электростатические поля, потенциалы которых определяют прочность связей, а, следовательно, и устойчивость соединений.

Остановимся на двух электростатических подходах к описанию координационных связей: *модели мультипольных взаимодействий* и *концепции электронейтральности*.

**Модель мультипольных взаимодействий (ММВ).** Рассмотрим химическую связь M–L и представим катион как частицу с центральным зарядом  $z_M$ , а лиганд – как частицу с центральным зарядом  $z_L$ , дипольным моментом  $\mu_L$  и т.д. При достаточном расстоянии между частицами M и L ( $r_{M-L}$ ), пока оно больше их собственных размеров, это приближение можно считать удовлетворительным. Полная энергия системы  $E$ , отсчитываемая от энергии частиц, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние, складывается из ион-ионного ( $z_M z_L e^2 / r_{ML}$ ), ион-дипольного ( $z_M \mu_L e^3 / r_{ML}^2$ ) и подобных слагаемых.  $E < 0$ , а учет взаимной поляризации частиц, т.е. появления индуцированных дипольных моментов у M и L, делает величину  $E$  еще более отрицательной. Эта электроста-

тическая составляющая энергии  $E_{\text{эл}}$  при больших  $r_{\text{ML}}$  точно описывает реальную энергию системы и является, в сущности, рядом Тейлора по степеням  $1/r_{\text{ML}}$  с коэффициентами, полностью определяемыми из характеристик индивидуальных частиц.

По мере уменьшения  $r_{\text{ML}}$  отличия  $E_{\text{эл}}$  от  $E$  увеличиваются, даже если лигандом служит сферический анион типа  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ , т.е. при минимальных ориентационных эффектах и стерических напряжениях. В разложении  $E$  по степеням  $1/r_{\text{ML}}$  обнаруживаются вклады, пропорциональные  $1/r_{\text{ML}}^6$  и др., которые отсутствуют в  $E_{\text{эл}}$ . Их можно специально добавить к  $E_{\text{эл}}$  в виде энергии дисперсионного взаимодействия, например в виде упрощенной формулы Лондона:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \alpha_M \alpha_L \frac{I_{01}^M I_{01}^L}{I_{01}^M + I_{01}^L} \frac{1}{r_{\text{ML}}^6} \quad (2.1.1),$$

где  $\alpha$  – статические поляризуемости,  $I_{01}$  – первые потенциалы ионизации.

Наконец, при дальнейшем уменьшении  $r_{\text{ML}}$  наблюдается дефект данной модели:  $E$  уменьшается до  $-\infty$ , не проходя через минимум при равновесном расстоянии М–L ( $r = r_{\text{равн}}$ ). Таким образом, из ММВ следует, что лиганд должен фактически «упасть» на катион. Это затруднение преодолевается с использованием потенциала отталкивания  $E_{\text{от}}$  – функцией, ведущей к резкому возрастанию энергии при  $r_{\text{ML}} \rightarrow 0$ . Наиболее часто используется так называемый потенциал жестких сфер, равный нулю при  $r > r_{\text{равн}}$  и  $+\infty$  – при  $r < r_{\text{равн}}$ , и потенциалы вида:

$$E_{\text{от}} = A e^{-r_{\text{ML}}/\rho} \quad (2.1.2),$$

$$E_{\text{от}} = A r_{\text{ML}}^{-n} \quad (n = 12). \quad (2.1.3).$$

Если задан потенциал жестких сфер, то предсказываемая энергия системы равна  $E_{\text{эл}} + E_{\text{дисп}}$ , т.е. сумме электростатической энергии и поправок на дисперсионное взаимодействие при  $r = r_{\text{равн}}$ . При других формах потенциала отталкивания предсказываемая энергия по модулю меньше суммы  $E_{\text{эл}} + E_{\text{дисп}}$ . Таким образом, данная модель, дополненная поправками на дисперсионное взаимодействие и отталкивание, неспособна прогнозировать энергии взаимодействия, превосходящие по величине  $E_{\text{эл}} + E_{\text{дисп}}$ .

При переходе к комплексу с несколькими связями М–L в обсуждаемой модели нужно учесть силы взаимодействия между лигандами, а при переходе к кристаллической решетке или к раствору – взаимодействия за пределами первой координационной сферы. Для предсказания  $r_{\text{равн}}$  в конденсированных фазах

разработаны аддитивные системы ионных радиусов. Наиболее используемыми являются системы Гольдшмидта и Полинга (табл. 2.1).

**Таблица 2.1.** Ионные радиусы по Гольдшмидту и Полингу (значения  $r_6$  соответствуют КЧ 6, для КЧ 4, 8 и 12 рекомендуется использовать поправки:  $r_4 = 0.94r_6$ ;  $r_8 = 1.03r_6$ ;  $r_{12} = 1.12r_6$ )

Ион	$r_6$ , нм		Ион	$r_6$ , нм	
	По Гольдшмидту	По Полингу		По Гольдшмидту	По Полингу
Li <sup>+</sup>	0.078	0.060	Cd <sup>2+</sup>	0.103	0.097
Na <sup>+</sup>	0.098	0.095	Hg <sup>2+</sup>	0.112	0.110
K <sup>+</sup>	0.133	0.133	Ga <sup>3+</sup>	0.062	0.062
Rb <sup>+</sup>	0.149	0.148	In <sup>3+</sup>	0.092	0.081
Cs <sup>+</sup>	0.165	0.169	Ge <sup>4+</sup>	0.044	0.053
Be <sup>2+</sup>	0.034	0.031	Sn <sup>4+</sup>	0.074	0.071
Mg <sup>2+</sup>	0.078	0.065	Pb <sup>4+</sup>	0.084	0.084
Ca <sup>2+</sup>	0.106	0.099	Mn <sup>2+</sup>	0.091	0.080
Sr <sup>2+</sup>	0.127	0.113	Fe <sup>2+</sup>	0.083	0.075
Ba <sup>2+</sup>	0.143	0.135	Co <sup>2+</sup>	0.082	0.072
B <sup>3+</sup>	0.020	–	Ni <sup>2+</sup>	0.078	0.069
Al <sup>3+</sup>	0.057	0.050	Pb <sup>2+</sup>	0.132	0.121
Sc <sup>3+</sup>	0.083	0.081	Co <sup>3+</sup>	0.064	–
Y <sup>3+</sup>	0.106	0.093	Fe <sup>3+</sup>	0.070	–
La <sup>3+</sup>	0.122	0.115	Mn <sup>3+</sup>	0.070	–
Ce <sup>4+</sup>	0.102	0.101	H <sup>–</sup>	0.154	0.208
U <sup>4+</sup>	0.105	0.097	F <sup>–</sup>	0.133	0.136
Th <sup>4+</sup>	0.110	0.102	Cl <sup>–</sup>	0.181	0.181
Ti <sup>4+</sup>	0.064	0.068	Br <sup>–</sup>	0.196	0.195
Zr <sup>4+</sup>	0.087	0.080	I <sup>–</sup>	0.220	0.216
Ag <sup>+</sup>	0.113	0.126	O <sup>2–</sup>	0.132	0.140
Zn <sup>2+</sup>	0.083	0.074	S <sup>2–</sup>	0.174	0.184
			Se <sup>2–</sup>	0.191	0.198

В более современной системе ионных радиусов, построенной Шенноном и Превитом, детально учтена зависимость радиусов катионов и анионов от их координационного числа (табл. 2.2), причем отдельно охарактеризованы *d*-катионы в низко- и высокоспиновом состояниях. Например, при КЧ 6 радиусы ионов Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в низкоспиновом состоянии равны 0.073, 0.067, 0.061, 0.065 нм, а в высокоспиновом – 0.082, 0.082, 0.077 и 0.0735 нм соответственно.

Наряду с ионными радиусами, для большинства элементов известны оценочные величины так называемых атомных радиусов и нормальных ковалент-

ных радиусов. Как правило, для одного и того же элемента радиус увеличивается при уменьшении степени окисления: радиус  $\text{Te}^{6+}$  в системе Полинга равен 0.056 нм,  $\text{Te}^{4+}$  – 0.081 нм; нормальный ковалентный радиус Te составляет 0.137 нм, а радиус  $\text{Te}^{2-}$  – 0.221 нм. Таким образом, может создаться впечатление, что ковалентные радиусы соответствуют нулевой степени окисления. Это неверно, ибо они применяются к соединениям с ковалентными связями независимо от формальной степени окисления входящих в них атомов.

**Таблица 2.2.** Эффективные ионные радиусы по Шеннону и Превиту для  $s^2$ - и  $s^2p^6$ -ионов (нм).

Ион	Координационное число									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
$\text{O}^{2-}$	0.135	0.136	0.138	–	0.140	–	0.142			
$\text{F}^-$	0.1285	0.130	0.131	–	0.133					
$\text{Li}^+$			0.059	–	0.074					
$\text{Na}^+$			0.099	0.100	0.102	0.113	0.116	0.132		
$\text{K}^+$					0.138	0.146	0.151	0.155	0.159	0.160
$\text{Rb}^+$					0.149	0.156	0.160	–	–	0.173
$\text{Cs}^+$					0.170	–	–	0.178	0.181	0.188
$\text{Be}^{2+}$		0.017	0.027							
$\text{Mg}^{2+}$			0.049	–	0.072	–	0.089			
$\text{Ca}^{2+}$					0.100	0.107	0.112	0.118	0.128	0.135
$\text{Sr}^{2+}$					0.116	0.121	0.125	–	0.132	0.144
$\text{Ba}^{2+}$					0.136	0.139	0.142	0.147	0.152	0.160
$\text{Sc}^{3+}$					0.073	–	0.087			
$\text{Y}^{3+}$					0.0892	–	0.1015	0.110		
$\text{La}^{3+}$					0.1061	0.110	0.118	0.120	0.128	0.132
$\text{Ti}^{4+}$				0.053	0.0605					
$\text{Zr}^{4+}$					0.072	0.078	0.084			
$\text{Hf}^{4+}$					0.071	–	0.083			

Обобщим и сделаем главные выводы относительно использования модели мультипольных взаимодействий. В значительном числе случаев ММВ позволяет с высокой степенью точности рассчитывать энергетику взаимодействия, а также геометрию комплексных частиц. Например, результаты простого расчета в рамках электростатической модели для комплексного иона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  показывают, что данный ион обладает меньшей потенциальной энергией, чем молекула AuCN, в то время как процесс образования комплекса из AuCN и  $\text{CN}^-$  протекает с понижением потенциальной энергии системы.

Однако ММВ ошибочно описывает как энергетику взаимодействия, так и геометрию комплексов при существенной роли  $\pi$ - и  $\delta$ -связей, неспособна отобразить свойства, связанные с энергетическими переходами: электронные спектры поглощения, магнитные характеристики и т.д., не может интерпретировать образование комплексов формально нульзарядных элементов, связей металл – металл и др. Тем не менее в рамках своих возможностей данная модель справедлива при учете ниже следующих обобщений.

Во-первых, это представление о геометрическом расположении лигандов вокруг центрального иона – комплексообразователя: лиганд ориентируется таким образом, чтобы отрицательный заряд его диполя или атом, несущий отрицательный заряд, находились в непосредственном контакте с центральным ионом. Ориентированные подобным образом лиганды взаимно отталкиваются, принимая при этом положения, обеспечивающие максимальное удаление их друг от друга. Согласно стерехимической концепции Гиллеспи – Ньюхолма расположение лигандов определяется взаимным отталкиванием донорных электронных пар. Сила отталкивания при этом ( $F$ ) пропорциональна  $1/r^n$  ( $n \geq 2$ ). Наиболее энергетически выгодное расположение таких частиц обычно соответствует максимальному взаимному удалению (табл. 2.3).

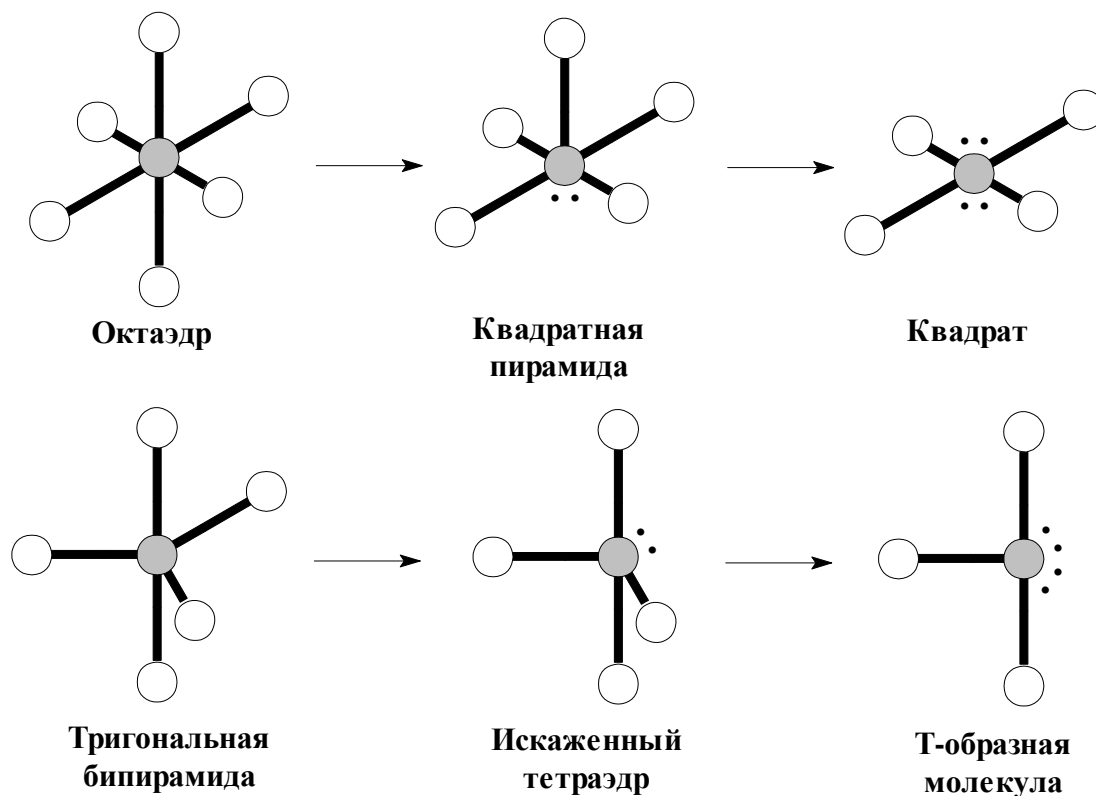
**Таблица 2.3.** Равновесное распределение одинаковых частиц на сфере при силе взаимодействия, пропорциональной  $1/r^n$ .

Число частиц	Геометрическая форма
2	Линейная
3	Равносторонний треугольник
4	Тетраэдр
5	Пентагональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Пентагональная бипирамида ( $n = 2$ )
8	Квадратная антипризма
9	Трипирамида

Как при  $n = 2$  (чисто кулоновское отталкивание,  $F \sim 1/r^2$ ), так и при  $n > 2$  получаются одни и те же конфигурации, за исключением полиэдра для КЧ 7. Для него при  $n = 2$  получается пентагональная бипирамида (например, для  $\text{IF}_7$ ,  $[\text{UF}_7]^{3-}$ , при  $n \geq 6$  – неправильный октаэдр с седьмой электронной парой против середины одной из его граней (реализуется у оксидов La, Ce, Pr, Nd), наконец, при  $2 < n < 6$  – тригональная призма с седьмой парой электронов против одной из прямоугольных граней (у  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ,  $[\text{NbF}_7]^{2-}$ ).

Отклонения от рассмотренной схемы могут возникать по двум главным причинам. Первая заключается в ошибочном моделировании некоторых лигандов точечным зарядом (полидентатные лиганды, лиганды с кратными связями, большие по размерам и конформационно нежесткие лиганды). Другая причина – влияние неподеленных электронных пар и неспаренных электронов в комплексах, особенно непереходных элементов, на геометрию соединений.

В модели Гиллеспи данное обстоятельство учитывается следующим образом: считается, что такая электронная пара занимает одну из позиций в полиэдре, но имеет более высокие электростатические характеристики, нежели связывающая. Поэтому сильнее всего отталкиваются друг от друга неподеленные (донорные) электронные пары, слабее – неподеленная и связывающая и еще слабее – связывающие пары. В результате при уменьшении числа лигандов конфигурация комплексов изменяется (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Изменения геометрической конфигурации комплексов при уменьшении числа лигандов

Действительно,  $\text{SbCl}_5$  в газовой фазе имеет конфигурацию тригональной бипирамиды,  $\text{TeCl}_2(\text{CH}_3)_2$  – конфигурацию искаженного тетраэдра (пять пар электронов, из них одна донорная),  $\text{ClF}_3$  – T-образную конфигурацию (пять пар электронов, из них две – донорные).



Электростатическая модель, дополненная представлением об ионах – «жестких сферах», позволяет не только указать расположение лигандов при данном КЧ, но и оценить максимальное КЧ катиона. Качественные рассуждения при этом таковы: при заданном КЧ слишком малые по размеру лиганды разместятся вокруг катиона, не затрагивая друг друга. При большем размере лигандов они касаются и друг друга, и центрального иона (атома). Отвечающее этому отношение  $r_L/r_M$  называется критическим. При дальнейшем увеличении  $r_L$  получится конфигурация, в которой лиганды удалены от центрального иона, но при этом касаются друг друга. Такая конфигурация неустойчива и преобразуется в устойчивую с уменьшением КЧ путем удаления лишнего лиганда. Итак, по отношению  $r_L/r_M$  (табл. 2.4) можно судить о максимальном КЧ, допускаемым стерическими факторами. Например, если  $6.5 > r_L/r_M > 4.4$ , то максимальное КЧ равно трем; если уменьшить  $r_L$  так, чтобы  $4.4 > r_L/r_M > 2.4$ , появится возможность разместить в координационной сфере четвертый лиганд и т.д.

**Таблица 2.4.** Критические значения  $r_L/r_M$  и  $r_M/r_L$

КЧ	$r_L/r_M$	$r_M/r_L$
3	6.5	0.15
4	4.4	0.22
5	2.4	0.41
6	2.4	0.41
7	1.7	0.59
8	1.5	0.65
9	1.4	0.73
10	1.2	0.83
11	1.1	0.90
12	1.1	0.90

Электростатическая модель позволяет предполагать устойчивость координационных соединений: она должна расти по мере роста заряда и уменьшения радиуса центрального иона, а также заряда и полярности лигандов. Но и здесь для некоторых случаев (связанных с образованием дополнительных  $\pi$ -связей) мультипольная модель не работает: установлено, что однозарядный и довольно крупный ион  $Ag^+$  дает гораздо более устойчивые цианидные комплексы, нежели  $s^2p^2$ -катион  $Ca^{2+}$ .

**Концепция электронейтральности.** При образовании атомами А и В ионной или полярной ковалентной связи роль каждого из атомов предопределяется значениями первых и последующих потенциалов ионизации ( $I_{01}$ ,  $I_{12}$  и т.д.) и сродства к электрону  $E_e$ . Атомы с низким потенциалом ионизации стре-

мятся к отдаче электронов, т.е. образовать катион, с высоким  $E_e$  – принять электроны и образовать анион. Подобного рода взаимодействия характеризует электроотрицательность  $\chi$  – комбинированная мера донорно-акцепторных свойств атома.

Л. Полинг определил значения  $\chi$  через превышение реальной энергии связи M–L над «энергией нормальной ковалентной связи»  $D_{M-L}$ , которую задавал уравнением:

$$D_{M-L}^N = \sqrt{D_{M-M} D_{L-L}} \quad (2.1.4).$$

Шкала электроотрицательностей (табл. 2.5) была задана следующим выражением:

$$D_{M-L} - D_{M-L}^N \approx 125.5(\chi_M - \chi_L)^2 \quad (2.1.5).$$

Для атома водорода  $\chi_H$  была принята равной 2.1.

С разностью электроотрицательностей связывают и ионный характер связи ( $i$ , %); например, по уравнению Хеннея – Смита:

$$i = 16 |\chi_M - \chi_L| + 3.5 |\chi_M - \chi_L|^2. \quad (2.1.6).$$

Использование шкалы электроотрицательностей позволяет качественно обсуждать целый ряд вопросов, в частности о  $\sigma$ -донорных свойствах лигандов. Например, в CO, CN<sup>-</sup>, NO<sup>+</sup> каждый атом имеет по донорной электронной паре, но легче всего отдается та, которая принадлежит атому с меньшим значением  $\chi$ . Так как  $\chi_O > \chi_N > \chi_C$ , то лучшими  $\sigma$ -донорными свойствами в CO и CN<sup>-</sup> обладает атом C, а в NO<sup>+</sup> – атом N.

Попытки более прямо связать электроотрицательность с  $I$  и  $E_e$  начались с определения  $\chi$  по Малликену как суммы  $I_{01} + E_0$ . В дальнейшем они привели к понятию орбитальной электротрицательности как производной энергии орбитали по заряду атома. Несколько более упрощенно иногда записывают работу  $A$  удаления заряда от атома M в виде интеграла:

$$A = \int_{q_1}^{q_2} \chi_M dq \quad (2.1.7),$$

где  $q_1$  и  $q_2$  – начальное и конечное значения эффективного заряда атома. Задают  $\chi_M$  в виде линейной функции  $q$ , тогда  $A$  становится квадратичной функцией  $q$ :

$$A = \frac{a}{2}(q_2^2 - q_1^2) + b(q_2 - q_1) \quad (2.1.8),$$

коэффициенты которой можно связать с потенциалами ионизации. Когда  $q_1 = 0$ ,  $q_2 = 1$ ,  $A = I_{01} = 0,5a + b$ ; когда  $q_1 = 1$ ,  $q_2 = 2$ ,  $A = I_{12} = 1,5a + b$ . Таким образом,  $a = (3I_{01} - I_{12})/2$ ;  $b = I_{12} - I_{01}$ . В случае изменения эффективных зарядов от 0 до -1 коэффициенты  $a$  и  $b$  лучше выражать через  $E_e$  и  $I_{01}$ .

**Таблица 2.5.** Электроотрицательности атомов элементов по Полингу ( $\chi$ , кДж/моль)

Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$
Li	1.0	C	2.5	Ag	1.9
Na	0.9	Si	1.8	Cu	1.9
K	0.8	Ti	1.5	Au	2.4
Rb	0.8	Zr	1.4	Zn	1.6
Cs	0.7	Hf	1.3	Cd	1.7
Be	1.5	N	3.0	Hg	1.9
Mg	1.2	P	2.1	Ga	1.6
Ca	1.0	As	2.0	In	1.7
Sr	1.0	Sb	1.9	Tl	1.8
Ba	0.9	Bi	1.9	Ge, Sn, Pb	1.8
Ra	0.9	O	3.5	V, Nb	1.6
B	2.0	S	2.5	Ta	1.5
Al	1.5	Se	2.4	Cr	1.6
Sc	1.3	Te	1.9	Mo	1.8
Y	1.3	Po	2.0	W	1.7
La – Lu	1.1 – 1.2	F	4.0	Mn	1.5
Ac	1.1	Cl	3.0	Re	1.9
Th	1.3	Br	2.8	Fe – Ni	1.8
Pa	1.5	I	2.5	Ru – Pd	2.2
U	1.7	At	2.2	Os – Pt	2.2
Np	1.3				

В простейшем случае при построении модели образования химической связи постулируется, что перенос электронов с атома на атом происходит до тех пор, пока  $\chi_M$  и  $\chi_L$  не станут равными. Более сложные модели рассматривают энергию связи как сумму вкладов ковалентного связывания, энергии переноса заряда и кулоновского взаимодействия, представляя ее в виде функции от  $q$ :

$$D_{M-L} = D_{M-L}^N \mu(q) + \delta(q) + \Phi(q) \quad (2.1.9),$$

где  $\mu(q)$  – убывающая функция  $q$ , благодаря чему вклад  $D_{M-L}^N$  в  $D_{M-L}$  уменьшается при росте полярности связи;  $\delta(q)$  – это комбинация выражений для работы  $A$  для  $M$  и  $L$ ;  $\Phi(q)$  – это кулоновское выражение типа:

$$\Phi(q) = \frac{A_M (qe)^2}{r_{ML}} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.1.10),$$

где  $A_M$  – постоянная Маделунга;  $n$  – показатель потенциала отталкивания по Борну – Майеру.

Необходимо отметить, что концепция электроотрицательности носит не чисто электростатический характер, поскольку заряды переносятся между не-

которыми энергетическими уровнями, положение которых зависит от эффективного заряда атома. Данная концепция также не может интерпретировать спектральных, магнитных и других свойств комплексов, связанных с их электронной структурой.

## 2.2. Метод валентных связей

В методе валентных связей (МВС)<sup>1</sup> предполагается, что между центральным атомом – комплексообразователем и лигандами образуется донорно-акцепторная связь за счет неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные (как правило, гибридные) орбитали комплексообразователя. Типы гибридизации и соответствующие им пространственные структуры комплексов приведены в табл. 2.6.

**Таблица 2.6.** Типы гибридизации и соответствующие им пространственные конфигурации (\* - наиболее распространенные типы гибридных орбиталей)

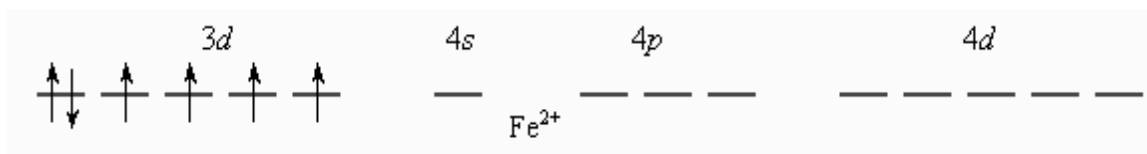
Тип молекулы или иона	Тип гибридизации	Пространственная конфигурация
MX <sub>2</sub>	$dp, sp^*$	Линейная
	$d^2, p^{2*}$	Угловая
MX <sub>3</sub>	$d^3, d^2s, dp^2, sp^{2*}$	Треугольная
	$dsp$	Несимметричная плоская
MX <sub>4</sub>	$d^2p, p^{3*}$	Тригональная, пирамидальная
	$d^3s, sp^{3*}$	Тетраэдрическая
	$dsp^{2*}, d^2p^2$	Квадратная
MX <sub>5</sub>	$d^2sp, d^3p, p^3d^*$	Неправильная тетраэдрическая
	$dsp^{3*}$	Тригональная бипирамидальная
	$d^4s, d^2sp^2, d^4p, d^2p^3$	Тетрагональная пирамидальная
	$d^3p^2$	Пентагональная
MX <sub>6</sub>	$d^5$	Пентагональная пирамидальная
	$d^2sp^{3*}$	Октаэдрическая
	$d^4sp, d^5p$	Тригональная призматическая
MX <sub>7</sub>	$p^3d^3$	Тригональная антипризматическая
	$d^3sp^3, d^5sp$	Октаэдрическая, седьмая частица находится над центром одной из групп
MX <sub>8</sub>	$d^4sp^2, d^4p^3, d^5p^2$	Тригональная призматическая, седьмая частица находится в центре прямоугольной грани
	$sp^3d^{3*}$	Пентагональная бипирамидальная
	$d^4sp^{3*}$	Додекаэдрическая
	$d^5p^3$	Антипризматическая
	$d^5sp^2$	Гранецентрированная призматическая

<sup>1</sup> Метод валентных связей был разработан профессором Л. Полингом в Институте технологии в Калифорнии и доступно изложен в его книге «Природа химической связи».

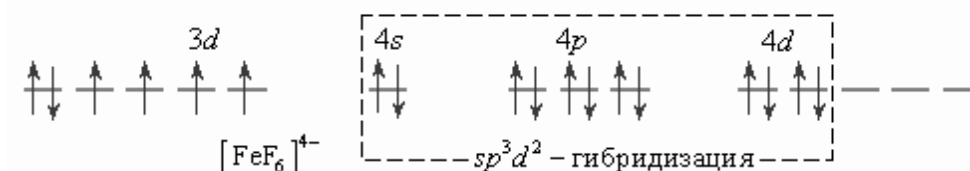
Тип гибридизации и структура координационных соединений определяются в основном электронной конфигурацией центрального иона (атома) – комплексообразователя. Они зависят также и от природы лиганда.

Для октаэдрических комплексов характерна  $d^2sp^3$ -гибридизация. Образующиеся шесть гибридных орбиталей направлены к вершинам октаэдра. При этом различают гибридизацию двух типов:  $(n-1)d^2nsnp^3$  и  $nsnp^3nd^2$  с использованием внутренних  $(n-1)d$ -орбиталей (*внутриорбитальные комплексы*) и  $nd$ -орбиталей (*внешнеорбитальные комплексы*). Примером первых могут служить  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , вторых –  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ .

Согласно МВС образование парамагнитного иона  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  можно представить следующим образом. Свободный ион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^6$  и следующее распределение электронов по орбиталям:

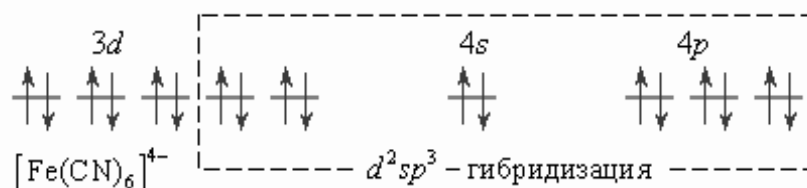


Шесть ионов  $\text{F}^-$  смещают по одной из своих неподеленных электронных пар на вакантные  $sp^3d^2$ -гибридные орбитали иона  $\text{Fe}(\text{II})$ . Четыре неспаренных электрона иона  $\text{Fe}(\text{II})$  сохраняются и обуславливают высокий спин комплексного иона  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ :

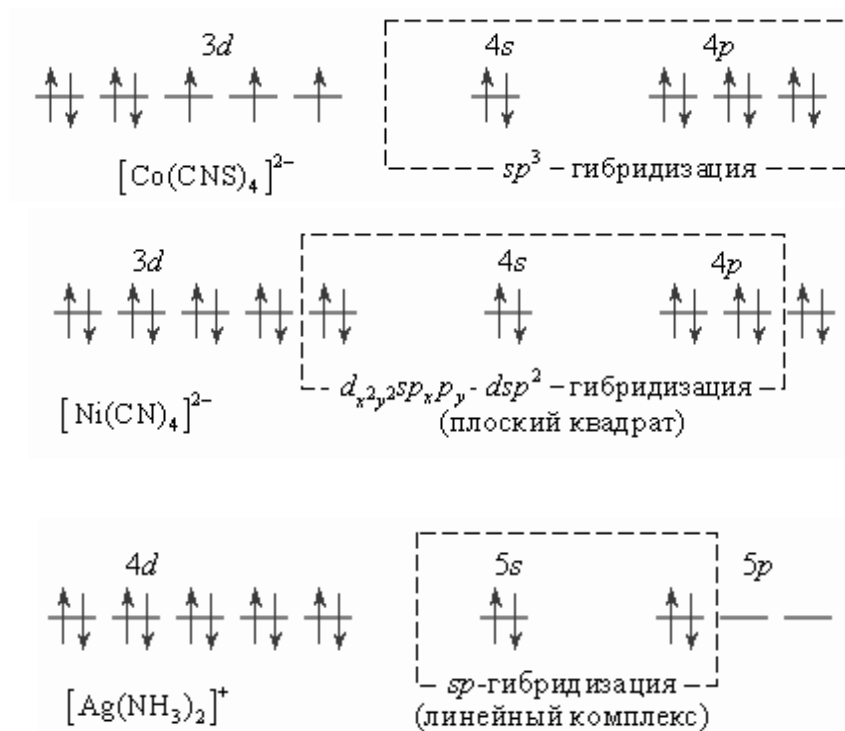


Так как число неспаренных электронов в комплексе и свободном ионе  $\text{Fe}(\text{II})$  совпадает, то комплекс  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  будет высокоспиновым.

Ионы  $\text{CN}^-$  значительно сильнее взаимодействуют с ионом железа(II), следствием чего является спаривание  $d$ -электронов центрального иона и образование низкоспинового комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  с  $d^2sp^3$ -гибридизацией.



Аналогично можно представить образование и других комплексных ионов:



В качестве комплексообразователя может выступать не только катион, но и металл в нулевой степени окисления, например, в карбонилах металлов – соединениях с общей формулой  $[M(CO)_n]$ . Связь в таких соединениях можно объяснить с позиций МВС в рамках правила 18 электронов: устойчивы такие карбонилы, в которых все  $d$ - ,  $s$ - и  $p$ -орбитали металла заполнены электронными парами. Стабильными являются карбонилы  $[Cr(CO)_6]$ ,  $[Fe(CO)_5]$ ,  $[Ni(CO)_4]$ . У пентакарбонила железа  $[Fe(CO)_5]^{-}$  –  $d^1sp^3$ -гибридизация. Если металл имеет нечетное число электронов, то карбонилы димерны. Примерами могут служить  $[Mn(CO)_5]_2$ ,  $[Co(CO)_4]_2$ .

С помощью МВС было интерпретировано строение и некоторые свойства, в том числе и магнитные, большого числа координационных соединений, предсказана их реакционная способность. Вместе с тем этот метод оказался наименее пригодным для описания многих свойств указанных соединений по следующим причинам. МВС рассматривает только связывающие орбитали в основном состоянии комплекса, в результате это сильно затрудняет описание спектральных свойств координационных соединений. Кроме того, МВС не работает в случае делокализованных связей, кластеров и других соединений с многоцентровыми связями.

### 2.3. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) является одной из попыток сочетания квантово-химических представлений с электростатическим подходом для

объяснения образования координационных связей и объяснения физико-химических свойств комплексов<sup>2</sup>.

**Основные положения ТКП** заключаются в следующем. Во-первых, предполагается, что между центральным ионом и лигандами действуют силы электростатического притяжения двух типов: ион-ионное (например, в  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ) и ион-дипольное (например, в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). Равновесная конфигурация комплекса определяется результирующим действием сил притяжения и отталкивания ионов (или иона и диполей). Во-вторых, окружающие центральный ион лиганды рассматриваются как бесструктурные частицы определенного заряда и радиуса ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) или как частицы с определенными дипольными моментами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), создающими вокруг центрального иона электростатическое поле. В-третьих, центральный ион рассматривается детально с учетом его электронной структуры и применением квантово-химического подхода для описания поведения электронов, находящихся на *d*- и *f*-оболочках.

Рассмотрим применение ТКП к координационным соединениям, у которых в качестве центрального атома – комплексообразователя выступает ион с незаполненной *3d*-оболочкой. В свободном ионе *d*-состояние является пятикратно вырожденным и характеризуется наличием пяти *d*-орбиталей с одинаковой энергией. Если ион поместить в центр поля лигандов, имеющего сферическую симметрию, то его энергия изменится без расщепления *d*-уровня на подуровни. Другая ситуация будет наблюдаться при помещении иона в электростатическое поле лигандов различной симметрии. Здесь происходит не только изменение его энергии, но и расщепление *d*-уровня на подуровни. На рис. 2.2 показано влияние полей различной симметрии на расщепление *d*-уровня.

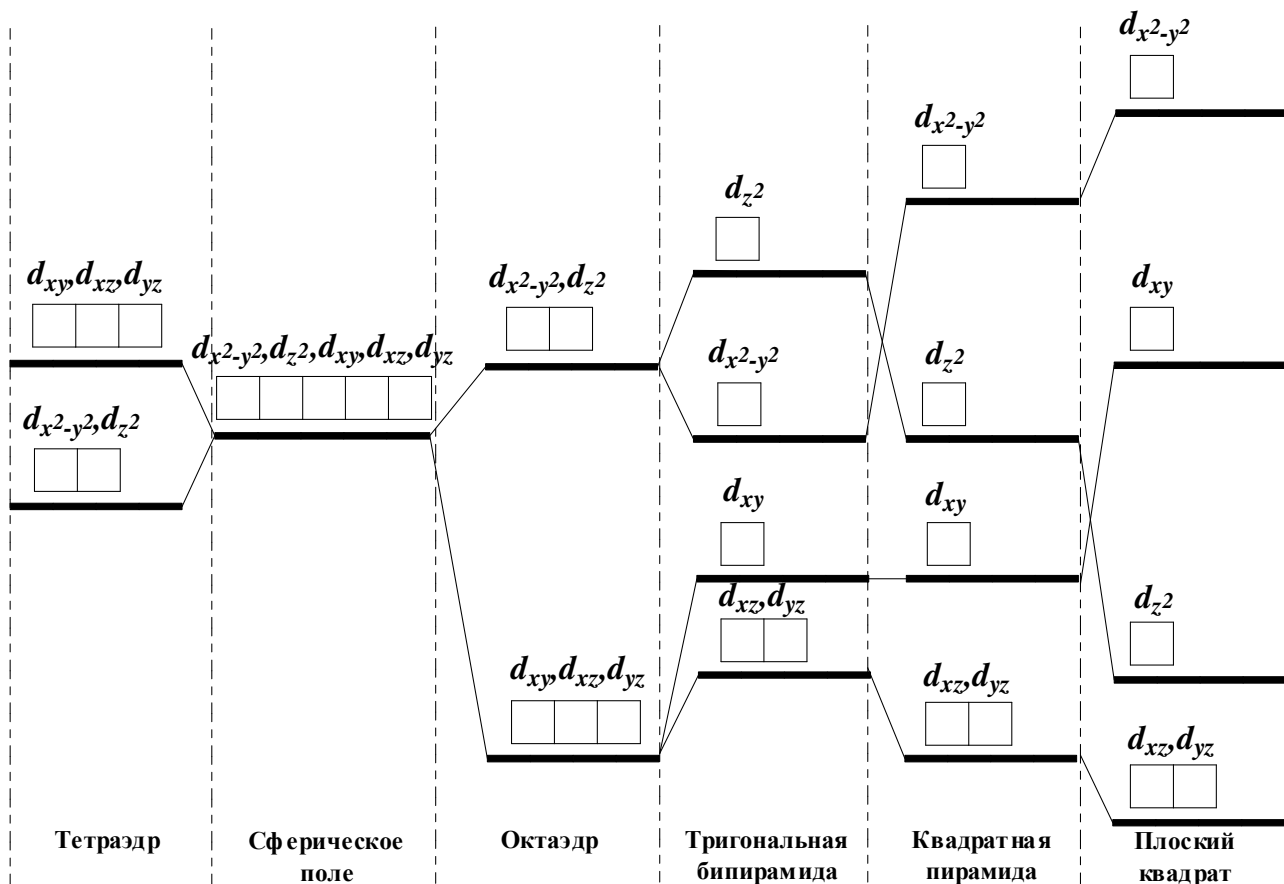
Сопоставление данных, представленных на рис. 2.2, позволяет полагать, что чем менее симметрично поле лигандов, тем в большей степени проявляется расщепление *d*-уровня.

Физическая причина такого явления кроется в неравноценном воздействии отрицательно заряженных лигандов на различные *d*-орбитали. Энергия электронов на *d*-орбиталях, расположенных к лигандам ближе, возрастает в большей степени, чем тех, которые от них более удалены. Увеличение энергии *d*-электронов обусловлено наличием сил отталкивания между электронными облаками *d*-электронов и отрицательно заряженными лигандами. Таким образом, влияние электростатического поля (кристаллического поля) лигандов при-

---

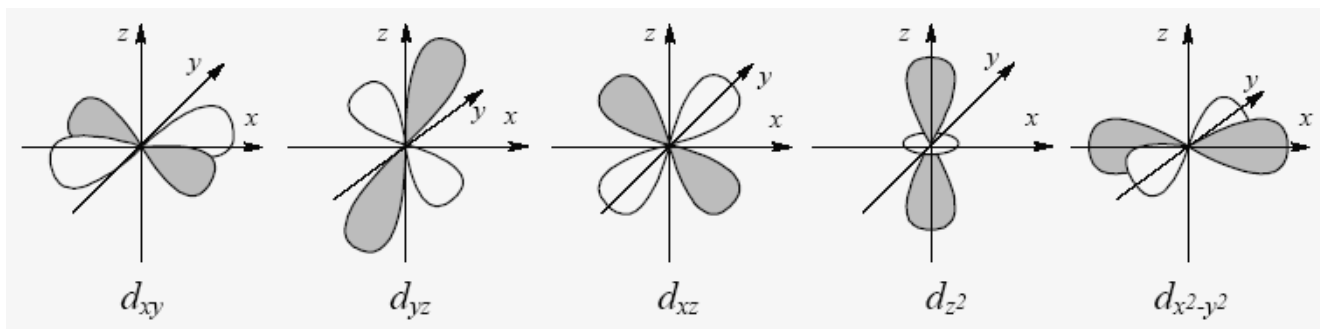
<sup>2</sup> Основы ТКП были сформулированы Г. Бете (1929 г.) и развиты Ван Флеком (1932 г.) применительно к магнитным свойствам кристаллов. Позднее, с середины XX в., на основе этой теории были объяснены не только магнитные, но и спектральные, электрические, термодинамические и другие свойства систем, в состав которых входят ионы с незаполненными *d*- и *f*-оболочками.

водит к расщеплению уровней энергии внешних  $d$ -электронов центрального иона, зависящее не только от числа лигандов, но и от их расположения (симметрии).



**Рис. 2.2.** Относительное расщепление  $d$ -уровня в электростатическом поле лигандов различной симметрии.

В октаэдрическом поле, образованном шестью отрицательными лигандами,  $d$ -уровень расщепляется на два подуровня: более высокий по энергии (что невыгодно для электрона) дважды вырожденный  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) и более низкий трижды вырожденный  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ ). В первом из них  $d$ -орбитали направлены в сторону расположения лигандов, во втором – между ними (рис. 2.3).

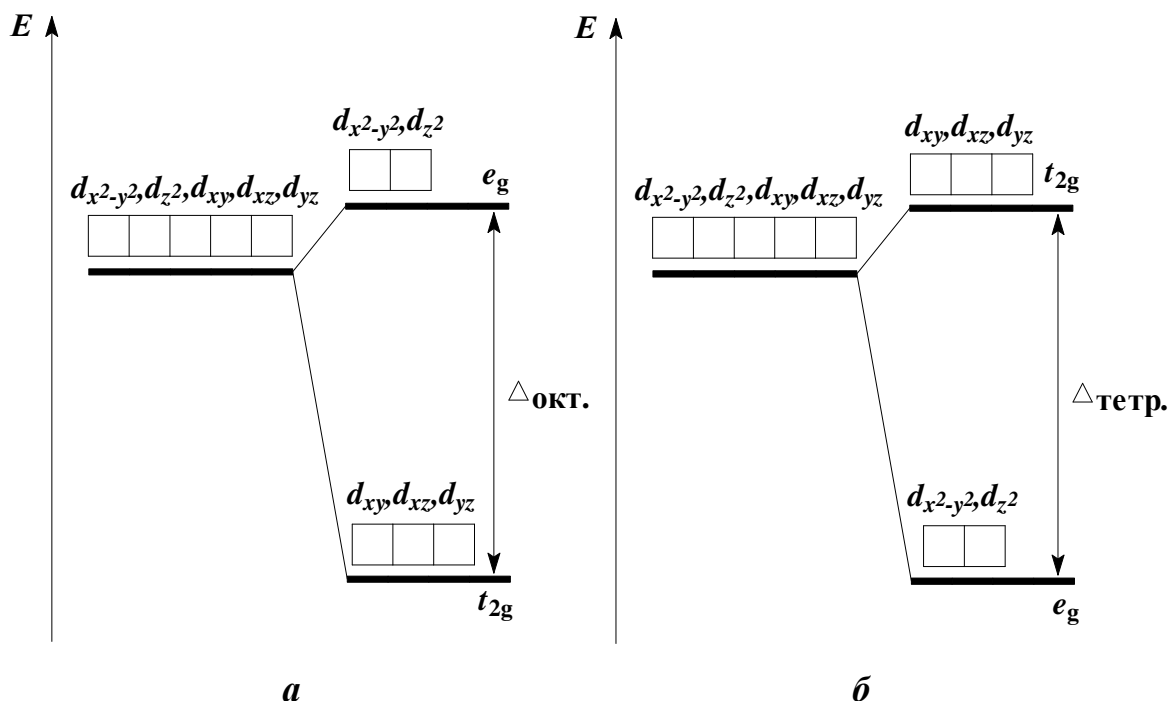


**Рис. 2.3.** Расположение  $d$ -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов



В тетраэдрическом поле положение этих подуровней меняется местами, так как расположение орбиталей дважды вырожденного подуровня становится более выгодным, нежели расположение трижды вырожденного подуровня.

Количественными характеристиками в ТКП служат *энергия (параметр) расщепления  $\Delta$*  и *энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)*. Под энергией расщепления  $\Delta$  (в научной литературе принято обозначение  $10Dq$ ) понимают различие в энергии расщепленных подуровней под действием электростатического поля лигандов (рис. 2.4),  $e$  – дважды вырожденное состояние;  $t$  – трижды ( $E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq$ ).



**Рис. 2.4.** Расщепление  $d$ -подуровня в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) поле лигандов.

Из данных, представленных на рис. 2.4 следует, что заселение любой  $t_{2g}$ -орбитали одним электроном приводит к уменьшению на  $0.4\Delta$  энергии октаэдрического комплекса, т.е. стабилизирует его по сравнению со свободным, сферически симметричным центральным ионом, а заселение электроном любой из  $e_g$ -орбиталей этот комплекс дестабилизирует на  $0.6\Delta$ . В тетраэдрическом поле порядок расщепления  $d$ -орбиталей будет обратным, а потому энергия стабилизации на один электрон будет  $0.6\Delta$ , а дестабилизации –  $0.4\Delta$ .

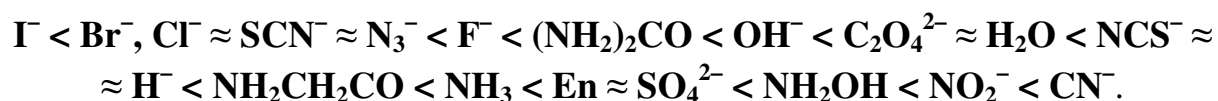
Энергия расщепления  $\Delta$  зависит от размеров центрального иона, его заряда, электронной конфигурации и от природы лиганда. Экспериментально ее определяют по спектрам поглощения координационных соединений в видимой и УФ-областях. Возбуждение электрона с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии и появлением в спектре полосы, максимум кото-

рой соответствует энергии расщепления  $\Delta$ . Значение  $\Delta$  обычно выражают в волновых числах  $\nu = 1/\lambda \text{ см}^{-1}$ . Большинство значений  $\Delta$  лежит в пределах от 10 000 до 30 000  $\text{см}^{-1}$  (напомним, что 1  $\text{см}^{-1}$  соответствует энергии  $E = h\nu c = 6.26 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 1 = 2.0 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11.96 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ ). Параметр расщепления в октаэдрическом поле больше, чем в тетраэдрическом, содержащем те же лиганды, и равен  $\Delta_{\text{окт}} = 9/4 \Delta_{\text{тетр}}$

В ряду  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ -элементов при прочих равных условиях  $\Delta$  увеличивается от периода к периоду на 30–35%. Например, для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $\Delta$  составляет величину 23 000  $\text{см}^{-1}$ , для  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – 34 000  $\text{см}^{-1}$ , для  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – 41 000  $\text{см}^{-1}$ .

Величина  $\Delta$  возрастает при переходе от комплексов двухзарядных ионов  $3d$ -элементов к трехзарядным. Так для  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  значения  $\Delta$  равны 10 400  $\text{см}^{-1}$  и 13 700  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

**Спектрохимический ряд.** Энергия расщепления является мерой силы поля, которое условно разделяют на слабое ( $\Delta < 20\,000 \text{ см}^{-1}$ ) и сильное ( $\Delta > 20\,000 \text{ см}^{-1}$ ). Из электронных спектров поглощения комплексов и оценочных расчетов была найдена последовательность расположения лигандов по возрастанию их влияния на величину расщепления  $\Delta$ , называемая *спектрохимическим рядом*:



В свою очередь, сила поля влияет на размещение электронов по квантовым ячейкам  $d$ -подуровня. Обычно рассматривают два предельных случая: распределение электронов в слабом поле лигандов и сильном поле лигандов (табл. 2.7). Следует отметить, что условной границей между лигандами слабого и сильного полей можно считать аммиак.

В октаэдрических комплексах, образуемых ионами с электронными конфигурациями  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ , возможно также различное размещение электронов – либо высоко-, либо низкоспиновое в зависимости от параметра расщепления  $\Delta$  и энергии спаривания  $P$  (табл. 2.8). Последняя определяется как разность энергий межэлектронного взаимодействия низкоспиновой (НС) и высокоспиновой (ВС) конфигураций, деленная на число спаривающихся электронов. Очевидно, что низкоспиновое состояние реализуется тогда, когда  $P < \Delta$ , а высокоспиновое при  $P > \Delta$ . Например, согласно ТКП, в соответствии с характером распределе-

ния электронов по  $d$ -орбиталям (см. табл. 2.8) комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – низкоспиновой, а комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  – высокоспиновой.

**Таблица 2.7.** Распределение  $d$ -электронов в октаэдрических комплексах в зависимости от силы поля лигандов

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

**Таблица 2.8.** Реализация спиновых состояний у ионов с конфигурациями  $d^4 - d^7$ .

Конфигурация	Примеры	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Лиганды	$\Delta$ , $\text{cm}^{-1}$	Конфигурация октаэдрического иона	Спиновое состояние
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	23 500	$\text{H}_2\text{O}$	13 900	$t_{2g}^3 e_g^1$	BC
	$\text{Mn}^{3+}$	28 000	$\text{H}_2\text{O}$	21 000	$t_{2g}^3 e_g^1$	BC
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	25 200	$\text{H}_2\text{O}$	7 800	$t_{2g}^3 e_g^2$	BC
	$\text{Fe}^{3+}$	30 000	$\text{H}_2\text{O}$	13 700	$t_{2g}^3 e_g^2$	BC
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	17 700	$\text{H}_2\text{O}$	10 400	$t_{2g}^4 e_g^2$	BC
		17 700	$\text{CN}^-$	33 000	$t_{2g}^6 e_g^0$	HC
	$\text{Co}^{3+}$	21 000	$\text{F}^-$	1 300	$t_{2g}^4 e_g^2$	BC
		21 000	$\text{NH}_3$	23 000	$t_{2g}^6 e_g^0$	HC
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	22 500	$\text{H}_2\text{O}$	10 100	$t_{2g}^5 e_g^2$	BC

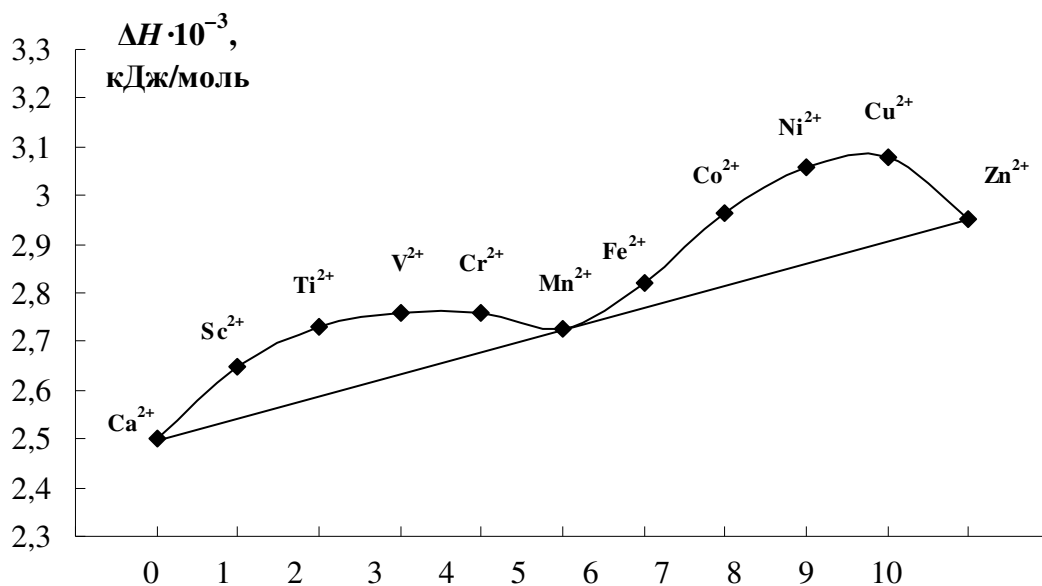
Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) зависит от числа электронов, расположенных на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталях и может быть вычислена по следующим формулам:

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

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

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. Классическим примером упрочнения химической связи за счет стабилизации кристаллическим полем наблюдается на характерном, имеющем два экстремума, графике зависимости теплот гидратации двухзарядных ионов переходных элементов четвертого периода от числа  $d$ -электронов (рис. 2.5). В водных растворах данные ионы образуют октаэдрические аквакомплексы типа  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Из данных, представленных на рисунке (графике) можно судить об увеличении теплот гидратации этих ионов при переходе от  $\text{Ca}^{2+}$  к  $\text{Zn}^{2+}$ , что вызвано уменьшением радиусов ионов в рассматриваемом ряду, и, как следствие, к усилению электростатического взаимодействия ион металла – диполи воды. Если ввести поправки на ЭСКП для каждого из аквакомплексов, то полученные теоретические значения теплот гидратации лягут на прямую линию, проходящую через точки, в которых ЭСКП равна нулю (ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Таким образом, увеличение энергии гидратации этих ионов вызвано высокими величинами ЭСКП.



**Рис. 2.5.** Зависимость тепловых эффектов гидратации двухзарядных ионов элементов четвертого периода от числа  $d$ -электронов

Анализ данных по ЭСКП позволяет предполагать тип координации центрального иона металла в комплексной частице. Например, для ионов с  $d^8$ - и  $d^9$ -конфигурациями в сильных полях лигандов наиболее устойчивы плоско-квадратные комплексы, а не октаэдрические. Это связано с большей величиной ЭСКП в первом случае, чем во втором. Действительно, в комплексах порфиринов Ni(II) и Cu(II) реализуется плоско-квадратная конфигурация координационного узла, что препятствует дополнительной координации молекулярных лигандов на атоме-комплексобразователе.

**Эффект Яна-Теллера.** При рассмотрении вопросов геометрического строения комплексов также необходимо учитывать эффекты Яна-Теллера. Например, октаэдрические и плоско-квадратные комплексы  $d$ -элементов являются структурно неустойчивыми: всегда существуют деформации ядерной конфигурации, понижающие ее симметрию и снимающие вырождение. Эффект Яна-Теллера формулируются следующим образом: если нелинейная система имеет вырожденные энергетические уровни в основном состоянии, то это состояние будет неустойчивым, в результате чего в системе возникнут искажения (деформации), стремящиеся снять вырождение и сделать один из уровней более устойчивым. Структурные деформации высокосимметричных координационных полиэдров многих координационных соединений из-за эффекта Яна-Теллера могут носить как статический, так и динамический характер. В первом случае происходит стабилизация структуры за счет понижения симметрии. Во втором искажение сравнительно мало и приводит к структурам, занимающим неглубокие минимумы на кривой потенциальной энергии системы: эти структуры совершают быстрые переходы между несколькими эквивалентными ядерными конфигурациями, т.е. находятся в состоянии вырожденного динамического равновесия. Статический или динамический характер искажения Яна-Теллера зависит от того, насколько сильно уменьшение энергии системы зависит от деформации ядерной конфигурации. Если эта зависимость значительна и обеспечивает достаточную стабилизацию при понижении симметрии комплекса, соответствующее структурное искажение имеет статический характер. Примером статического эффекта Яна-Теллера служат октаэдрические комплексы Cu(II). Девять  $d$ -электронов центрального иона могут разместиться на орбиталях  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -типа двумя равноценными способами (рис. 2.6) и основное электронное состояние комплексов Cu(II) в октаэдрическом окружении является дважды вырожденным ( $e_g^2$ ). Эффект Яна-Теллера приведет либо к удлинению, либо к сжатию октаэдра – так называемое тетрагональное искажение (формирование тетрагональной бипирамиды). Это искажение может быть легко объяснено с

помощью анализа электростатических взаимодействий с позиции ТКП. Поскольку в электронной конфигурации частично заполненной будет  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, четыре из шести лигандов будут сильнее притягиваться к центральному атому, что приведет к увеличению расстояний M–L в случае двух остальных лигандов. Тетрагональное искажение имеет место в октаэдрах, окружающих ион меди(II) в кристаллической решетке  $(\text{CuCl}_2)_n$ , и во многих других соединениях.

Другим примером статического эффекта Яна-Теллера служит структура координационного узла высокоспинового комплекса  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  в кристалле  $\text{MnF}_3$ . Полиэдр здесь ромбически искажен вследствие двукратного вырождения  $t_{2g}^3 e_g^1$ -конфигурации и характеризуется тремя различными длинами связей Mn–F (1.79, 1.91 и 2.09 Å). В *транс*-ацетилацетонате марганца две связи Mn–O имеют длину 1.948 Å, а четыре другие – 2.0 Å.

Следует отметить, что при электронном вырождении, обусловленном заполнением  $t_{2g}$ -орбиталей, эффект Яна-Теллера выражен значительно слабее и носит обычно динамический характер.

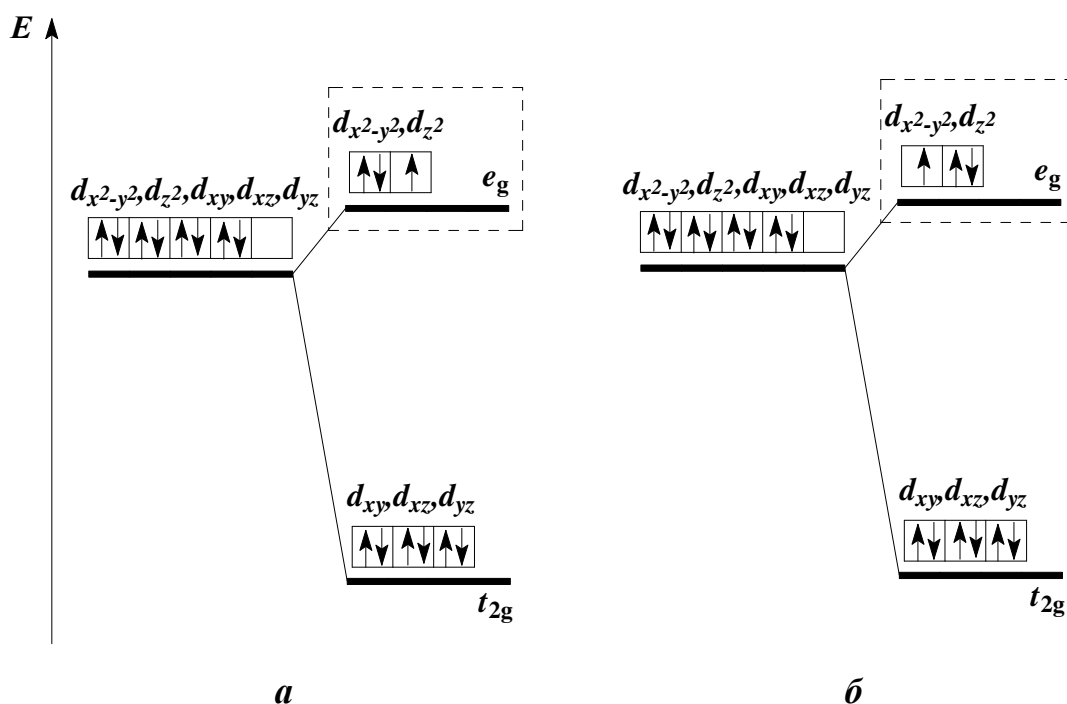
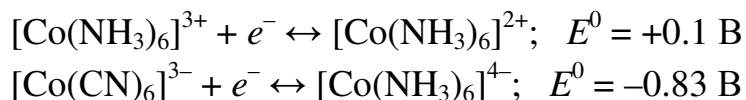


Рис. 2.6. Способы распределения высшего уровня в комплексных ионах типа  $[\text{CuL}_6]^{2-}$

**Объяснения свойств комплексных частиц.** С позиции ТКП хорошо объясняются окислительно-восстановительные свойства некоторых комплексов в водных растворах. Так, стандартный ОВ-потенциал полуреакции  $\text{Co}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$  равен +1.82 В. Это свидетельствует о том, что в водном растворе акваком-

плекс  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  неустойчив: он стремится присоединить электрон и перейти в ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . В присутствии аммиака или цианид-ионов, наоборот, наиболее устойчивы комплексы кобальта(III). Значения ОВ-потенциалов для соответствующих систем



указывают на то, что комплексные ионы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  обладают сравнительно сильными восстановительными свойствами, т.е. легко отдают электроны и переходят в ионы со степенью окисления кобальта 3+. Данный факт можно объяснить тем, что в сильном поле цианид-ионов, седьмой электрон  $\text{Co}^{2+}$  должен занимать высокоэнергетический  $e_g$ -уровень. Отрыв этого электрона – энергетически выгодный процесс, так как образующийся ион  $\text{Co}^{3+}$  с целиком заполненными  $t_{2g}$ -орбиталями более стабилизирован (на  $0.6\Delta$ ) полем лигандов. Поскольку параметр расщепления  $\Delta$  цианидного комплекса больше, чем аммиачного, то стремление перейти в комплекс  $\text{Co}^{3+}$  в первом случае больше, чем во втором. Это и отражается в численных значениях потенциалов; при этом аммиачный комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  менее сильный восстановитель, нежели цианидный  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Большое значение ТКП имеет при рассмотрении электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексных соединений. ЭСП в видимой и УФ-областях обычно обусловлены  $d$ -электронными переходами. Рассмотрим комплекс с конфигурацией центрального иона  $d^1$  –  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . ЭСП этого соединения имеет в видимой области один минимум при 500 нм, приписываемый  $d$ -электронному переходу с  $t_{2g}$ - на  $e_g$ -орбиталь, энергия которого определяется величиной  $\Delta$ . Появление плеча при 575 нм может быть следствием наложения двух полос поглощения, обусловленных некоторым расщеплением возбужденного  $e_g$ -уровня, на который переходит только один электрон, вызывая тем самым неравноценность  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей.

ТКП объясняет широко известный факт, что ионы с незаполненной  $d$ -электронной оболочкой окрашены, а ионы, имеющие конфигурацию благородного газа – нет. В ионах  $d$ -элементов происходит расщепление энергетических уровней под действием поля лигандов; наоборот, воздействие лигандов на  $s$ - и  $p$ -орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Например, соли одновалентной меди (равно как и  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$ ) бесцветны, поскольку пятикратно вырожденный  $d$ -уровень полностью заполнен

( $d^{10}$ ) и электронные переходы невозможны. Иная ситуация наблюдается для Cu(II), имеющей  $d^9$ -электронную конфигурацию: ее соединения, как правило, окрашены в голубой цвет.

Кроме того, как уже отмечалось ранее, ЭСП дают важную информацию о силе поля лигандов в координационных соединениях.

ТКП также описывает магнитные свойства комплексов. Рассмотрим, например, комплексные ионы железа(II)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Так как  $\text{CN}^-$  – лиганд сильного поля, а  $\text{H}_2\text{O}$  – слабого (см. спектрохимический ряд), то в сильном поле  $d^6$ -электроны иона  $\text{Fe}^{2+}$  образуют низкоспиновый комплекс; суммарный спин  $S = 0$ , и комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  диамагнитен, что подтверждается экспериментальными данными, а в слабом поле четыре из шести d-электронов неспарены и  $S = 2$ , поэтому ион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – парамагнитен.

Величина парамагнитного момента может быть рассчитана по формуле спинового магнетизма:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = \sqrt{n(n+2)}\mu_B,$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $n$  – число неспаренных электронов. Для данного комплекса

$$\mu = 2\sqrt{4(4+2)}\mu_B = 4.90\mu_B$$

находится в хорошем согласии с опытными данными для сульфата железа(II) ( $5.26\mu_B$ ). Небольшое расхождение указывает, что орбитальный магнетизм все же вносит некоторый вклад в парамагнитную восприимчивость.

Таким образом, теория кристаллического поля, основываясь на электронной конфигурации центрального атома, положении лигандов в спектрохимическом ряду и симметрии комплекса, позволяет не только объяснять, но и предсказывать такие важные для координационных соединений свойства, как электрохимические, магнитные, спектроскопические и ряд других. Но, с физической точки зрения, ТКП является весьма приближенной, поскольку учитывает только электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами. ТКП не дает объяснения устойчивости комплексов с электронными конфигурациями центрального атома  $d^0$  и  $d^{10}$ , однако существование подобных комплексов легко объяснимо с позиций метода молекулярных орбиталей, который будет рассмотрен ниже.