

AN INTRODUCTION TO
TRANSITION-METAL CHEMISTRY

Ligand-field theory

LESLIE E. ORGEL

Fellow of Peterhouse College,
Assistant Director of Research, Dept. of Theoretical
Chemistry, University of Cambridge

FIRST PUBLISHED 1960

REPRINTED 1961

PRINTED IN GREAT BRITAIN BY

BUTLER & TANNER LTD, LONDON & FROME

METHUEN CATALOGUE NUMBER 2/6344/11

London: Methuen & Co LTD

New York: John Wiley & Sons INC

Л. ОРГЕЛ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ)

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
канд. хим. наук Ю. А. КРУГЛЯКА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
д-ра хим. наук М. Е. ДЯТКИНОЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО • МИР •

МОСКВА 1964

В книге излагаются в достаточно доступной форме (без математического аппарата) основные положения теории поля лигандов — одной из наиболее широко распространенных в настоящее время концепций теоретической неорганической химии.

Книга предназначена для химиков-неоргаников и физико-химиков. Простота изложения делает ее доступной для студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Автор стремился дать обзор теории поля лигандов, который был бы одновременно кратким и нематематическим. В интересах краткости дан только минимум описательной химии; избегая математических доказательств, автор часто жертвовал точностью. Для ознакомления с математическими методами и т. п. читателю рекомендуется книга J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, 1961.

Настоящая книга и книга Гриффита взаимно дополняют друг друга.

Данная книга предназначена не для специалистов в области теоретической химии, а для химиков-неоргаников и других химиков, желающих получить общее представление об этой сравнительно новой области теории валентности. Поэтому ссылки даны главным образом на обзорные статьи, хотя в отдельных случаях приведены также ссылки и на существенные оригинальные работы, лежащие в основе излагаемых представлений, а также на некоторые новейшие работы, не попавшие еще в обзоры.

Выбор содержания определялся главным образом собственными интересами автора и отчасти другими обстоятельствами. Исключены все разделы, не приводящие к существенным качественным выводам, как бы важны они ни были. Теория валентных связей Полинга здесь не излагается; благодаря его собственным классическим трудам, посвященным этому вопросу, такое изложение излишне.

Я признателен м-ру Гриффиту, д-ру Кеттлу и проф. Лонге-Хиггинсу за многочисленные ценные замечания.

Л. ОРГЕЛ

*Петерхауз, Кембридж
Июль 1959 г.*

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Предметом настоящей книги являются теоретические основы химии элементов от титана до цинка и соответствующих элементов нижележащих периодов. Такой выбор обусловлен одними только соображениями удобства. Эти элементы образуют группу, которую целесообразно рассматривать с единой точки зрения.

Особенный интерес к переходным металлам обусловлен их способностью образовывать соединения, в которых сохраняется частично заполненная d -оболочка. Именно наличие незаполненной d -оболочки обуславливает как окраску, так и парамагнитные свойства, которыми обладают многие соединения переходных металлов. Более того, явление переменной валентности, присущее этим элементам в большей степени, чем другим (за исключением, возможно, лишь актинидов), обусловлено, как мы увидим, необычными соотношениями, существующими между последовательными потенциалами ионизации d -электронов.

Используемый нами общий подход к химии переходных металлов в значительной степени основан на приближении, в котором мы рассматриваем соединения переходных металлов, как построенные из индивидуальных атомов или ионов металлов, слабо взаимодействующих друг с другом и возмущаемых их ближайшим окружением. Успех в количественном объяснении экспериментальных фактов, относящихся к различным классам соединений, непосредственно зависит от приемлемости этого приближения. По этой причине мы не будем рассматривать сами металлы, их сплавы, промежуточные

карбиды и нитриды, а также другие системы, характеризующиеся сильным взаимодействием между атомами металла. Наши методы наиболее пригодны для рассмотрения ионных соединений типа окислов, галогенидов, гидратов и сульфатов, а также некоторых других координационных соединений.

2. АТОМЫ И ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первая группа переходных металлов начинается после Са, когда впервые начинают заполняться орбиты $3d$. Мы не будем сколько-нибудь подробно рассматривать скандий, хотя его свободный атом имеет электронную конфигурацию $(3d)^1(4s)^2$, так как химия этого элемента почти ограничена химией трехвалентного иона, имеющего замкнутую электронную конфигурацию $\dots(3s)^2(3p)^6$.

Во всей первой переходной группе энергии $3d$ - и $4s$ -орбит у нейтральных атомов очень близки друг к другу. Обычной конфигурацией основного состояния является $(3d)^n(4s)^2$, но атомы хрома и меди имеют конфигурации $(3d)^5(4s)^1$ и соответственно $(3d)^{10}(4s)^1$. Особая устойчивость полузаполненного состояния d^5 (гл. 3) является достаточной для того, чтобы вызвать переход электрона с орбиты $4s$ на орбиту $3d$, а поэтому в случае атома хрома низшее состояние конфигурации $(3d)^5(4s)^1$ оказывается устойчивее низшего состояния конфигурации $(3d)^4(4s)^2$. Точно так же для атома меди конфигурация $(3d)^{10}(4s)^1$ устойчивее конфигурации $(3d)^9(4s)^2$.

Относительная энергия различных атомных орбит зависит от состояния ионизации рассматриваемого атома. По мере увеличения положительного заряда иона переходного металла орбита $(n-1)d$ становится более устойчивой по сравнению с орбитой ns . В первой переходной группе все ионы, встречающиеся в так называемых ионных соединениях, т. е. двухвалентные и многовалентные ионы и ион Cu^+ , имеют основные состояния, соответствующие конфигурациям d^n . По этой причине мы можем рассматривать обычные ионы переходных металлов в их «ионных» соединениях как

ионы с конфигурацией типа d^n , более или менее деформированные их окружением.

Таблица 1

**Потенциалы ионизации металлов первого
переходного периода, эв**
(1 эв = 23,05 ккал/г-атом)

Металлы	Первый потенциал ионизации	Второй потенциал ионизации	Третий потенциал ионизации
Ca	6,11	11,87	51,21
Sc	6,56	12,80	24,75
Ti	6,83	13,57	27,47
V	6,74	14,65	29,31
Cr	6,76	16,49	30,95
Mn	7,43	15,64	33,69
Fe	7,90	16,18	30,64
Co	7,86	17,05	33,49
Ni	7,63	18,15	35,16
Cu	7,72	20,29	36,83
Zn	9,39	17,96	39,70

В табл. 1 приведены три первых потенциала ионизации элементов от кальция до цинка. Заметим прежде всего, что второй потенциал ионизации меди значительно выше, чем для всех остальных элементов в рассматриваемом ряду. Это и является основной причиной того, что ион Cu^+ более устойчив, чем одновалентные ионы других переходных металлов.

Расположим элементы в порядке возрастания третьего потенциала ионизации:

Sc, Ti, V, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Ca.

Как видно, именно легкостью отрыва третьего электрона можно объяснить отсутствие соединений двухвалентного скандия Sc^{2+} ; в то же время высокими значениями третьего потенциала ионизации объясняется трудность окисления ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} и отсутствие соединений ионов Zn^{3+} . Для большей части остальных ионов потенциалы ионизации также согласуются с трудностью окис-

ления двухвалентных ионов до трехвалентных в водных и других подобных средах.

Переменная валентность переходных металлов обусловлена довольно плавным ростом их потенциалов ионизации при увеличении зарядов ионов. Внезапный скачок между вторым и третьим потенциалами ионизации кальция следует сопоставить с соответствующими изменениями для других элементов этого периода.

Впрочем, потенциалы ионизации являются не единственным фактором, влияющим на легкость окисления иона, как это может быть показано на примере ионов Co^{2+} и Co^{3+} . В соответствии с данными табл. 1, ион Co^{3+} должен быть менее устойчив по сравнению с ионом Co^{2+} , чем, например, ион Mn^{3+} по сравнению с ионом Mn^{2+} . В отличие от комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, аммины иона Co^{3+} восстановить не так легко. Таким образом, при определенных классах лигандов, в том числе аминов, ион Co^{3+} становится устойчивым в октаэдрических комплексах в той мере, которая достаточна для компенсации дополнительной энергии, необходимой для ионизации свободного иона Co^{2+} до трехвалентного состояния (гл. 5).

3. ЛИГАНДЫ

Под термином «лиганд» мы будем понимать любой ион или молекулу, находящиеся в непосредственной близости к иону металла и связанные с ним. Наиболее распространенными типами лигандов являются одноатомные и многоатомные отрицательные ионы и нейтральные полярные молекулы. К последним почти всегда относятся молекулы, имеющие одну или несколько неподеленных пар электронов, например NH_3 , H_2O и CO . Структурные исследования показали, что, за редким исключением, полярные молекулы лигандов ориентированы таким образом, что одна неподеленная пара электронов направлена непосредственно к иону металла. Среди сравнительно новых типов лигандов можно указать на непредельные углеводороды и их радикалы, например ацетилены, олефины, бензол, радикалы циклопентадиенила и циклогептатриенила.

Хелатными лигандами называются лиганды, содержащие две или больше функциональные группы, расположенные таким образом, что они могут одновременно находиться в первой координационной сфере одного и того же иона металла. Известными примерами могут служить этилендиамин $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, анион ацетилацетоната $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]^-$, каждый из которых может занимать два координационных положения, и ион этилендиаминтетраацетата $(-\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-)_2$, который, вероятно, может занимать все шесть координационных положений в октаэдрических комплексах.

Хелатные лиганды образуют более устойчивые комплексы по сравнению с комплексами, образованными молекулой, содержащей ту же функциональную группу, но только одну. Так, этилендиамин образует комплексы в таких условиях, при которых не происходит образования заметных количеств комплексов с аммиаком или первичными аминами.

В нескольких случаях можно отметить особенности электронной структуры, связанные обычно с сопряжением (как, например, в ацетилацетонатах или фенантролиновых комплексах), благодаря которому хелатные соединения обладают повышенной устойчивостью. Это, тем не менее, является скорее исключением, нежели общим правилом, и обычно дополнительная устойчивость обусловлена энтропийными эффектами. В случае реакции между ионом металла и двумя независимыми молекулами лигандов с образованием комплекса ML_2 величина изменения энтропии при реакции содержит член, учитывающий потерю трансляционной энтропии двух лигандов; если до реакции движения трех рассматриваемых молекул можно считать независимыми, то после реакции они вынуждены двигаться вместе. В аналогичной реакции с участием молекулы, образующей хелатный цикл, уменьшение энтропии соответствует потере трансляционной степени свободы только одной молекулой, так как в этом случае две функциональные группы лиганда уже связаны вместе. Сказанное выше иллюстрируется рис. 1.

Такое объяснение, конечно, является очень приближенным, так как мы пренебрегали многими степенями свободы, не менее важными, чем трансляционные. Например, при соединении с ионом металла может уменьшиться гибкость хелатного лиганда. В результате появится энтропийный эффект, противодействующий образованию комплекса и приводящий к уменьшению хелатного эффекта. В количественной теории должны быть введены поправки на этот и многие другие подобные эффекты.

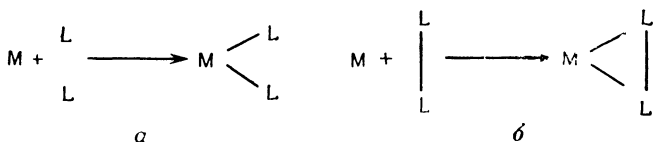


Рис. 1. Влияние образования цикла на изменение трансляционной энтропии в процессе комплексообразования.

В случае реакции *a* трансляционные движения трех независимых молекул заменяются движением одного комплекса, в то время как при реакции *б* до образования комплекса возможны только два независимых трансляционных движения.

Дополнительная устойчивость за счет хелатного эффекта мало связана с устойчивостью комплекса с простыми лигандами, имеющими те же функциональные группы, что и хелатный агент, потому что хелатный эффект сильнее зависит от геометрических факторов, чем от электронной структуры. Это приводит часто к неожиданным следствиям; так, например, *цис*-гликоли являются весьма хорошими комплексообразующими агентами, в то время как простые спирты проявляют лишь слабую тенденцию к образованию комплексов в водных растворах.

4. ПРОСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И КОМПЛЕКСЫ

В описательной неорганической химии обычно принято различать простые соединения иона металла и образуемые им комплексы. Хотя такое различие и может быть использовано при классификации, это не доказывает его необходимости при построении общей теории. Электронные свойства соединений переходных

металлов определяются главным образом природой лигандов и только в некоторых особых случаях оказываются чувствительными к более удаленному окружению иона металла. По этой причине одна и та же теория часто применяется, с одной стороны, к комплексному катиону типа $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ или к соответствующему гидратированному иону $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{O})_6]^{2+}$, а с другой стороны, к таким бинарным соединениям, как NiO или NiF_2 с октаэдрической координацией вокруг Ni . Теория, изложенная в гл. 2—7 настоящей книги, может применяться к системам обоих типов. Исключения будут оговорены особо.

5. УСТОЙЧИВОСТЬ

Слово «устойчивость» является одним из наиболее распространенных, наглядных и гибких выражений, которые мы встречаем в неорганической химии, и оно же, вероятно, является поводом для более многочисленных недоразумений, нежели какие-либо другие термины. Мы будем стараться использовать его в смысле термодинамической устойчивости, если не считать тех случаев, когда контекст явно свидетельствует о том, что мы подразумеваем под этим словом нечто иное. Так, мы будем называть комплексные ионы лабильными, имея в виду, что они легко реагируют в растворе, но не будем пренебрегать также выражениями типа «устойчив в отсутствие кислорода», которые должны указывать нам на реакционную способность данного реагента.

Недоразумения, возникшие в связи с многозначностью слова «устойчивый», глубоко укоренились в нашем химическом мышлении. Постоянно приходится убеждаться в том, что прогресс в понимании химических свойств замедляется, если мы время от времени не спрашиваем себя: «устойчив к действию чего?»

6. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И ВАЛЕНТНОСТЬ

Довольно трудно дать формальное определение валентности и подобных ей выражений, которое было бы единообразно применимо во всей химии. Подобное

определение и не особенно важно, если только подразумеваемое значение ясно в каждом частном случае. Мы будем использовать выражение «координационное число» для указания числа ближайших соседей, связанных с ионом металла, а выражение «валентность» — для указания формального положительного заряда на ионе металла. Последний определяется путем подсчета обычных зарядов лигандов и других частей кристалла или рассматриваемого комплексного иона и вычисления формального заряда, который должен быть приписан металлу для получения баланса зарядов. Так, например, в NiO мы приписываем кислороду две отрицательные единицы заряда, поскольку последний обычно рассматривается как ион O^{2-} , и говорим, что металл двухвалентен. Аналогично, в случае $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ мы приписываем один отрицательный заряд каждой группе CN и говорим, что металл пятивалентен.

Валентность в этом смысле определена, если только заранее заданы формальные заряды, связанные с каждым лигандом. По этой причине для комплексов с окисью азота или кислородом, для которых не существует ясного и единообразного соглашения о зарядах, возможен разнобой при подсчете валентности. Мы можем рассматривать комплекс $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ либо как комплекс иона Co^{2+} , содержащий молекулу O_2 , либо как комплекс иона Co^{3+} , содержащий пероксогруппу O_2^{2-} . Это не приводит нас к ложным выводам, поскольку существует лишь грубая корреляция между формальной валентностью иона металла и распределением заряда. Мы говорим, что ион MnO_4^- является производным семивалентного марганца, но при этом мы не подразумеваем, конечно, что существует нечто, хотя бы отдаленно напоминающее свободный ион Mn^{7+} . Поэтому вряд ли стоит останавливаться на недоразумениях, возникающих при определении валентности иона металла. Нас интересует электронная структура молекул, и выводы о ней в конечном счете должны быть сделаны из экспериментальных данных, а не из принятого нами определения валентности.

ОРБИТЫ И ЭНЕРГИИ

1. ОРБИТЫ

Орбиты, с которыми мы встретимся, обозначаются буквами s , p и d , как и в атомной спектроскопии. f -Орбиты существенны для химии редкоземельных и актинидных элементов и в этой книге не будут детально рассматриваться. Это вполне допустимо, потому что более высокие орбиты не играют большой роли в современной теоретической химии переходных металлов.

Одноэлектронная волновая функция атома обладает важным свойством; она может быть представлена в виде произведения двух функций, одна из которых зависит от радиального расстояния электрона от ядра, а другая — только от угловых координат электрона. Радиальная функция имеет относительно простой вид для одноэлектронного атома, но для всех других более сложных систем должна быть найдена в численной форме или аппроксимирована подходящей аналитической функцией. Угловые функции не зависят от типа рассматриваемого атома; существует только одно угловое распределение для всех s -электронов, три для любого набора p -электронов, пять для любого набора d -электронов и т. д. Классификация орбит по их угловым функциям существенна для понимания теории валентности, а поэтому мы рассмотрим ее прежде всего.

Угловая зависимость волновых функций для s -, p - и d -электронов представлена на рис. 2 и 3. s -Орбиты полностью сферически симметричны; изменение волновой функции при увеличении расстояния от ядра не зависит от направления. В случае p - и d -орбит, имеющих предпочтительные направления в пространстве, положение несколько сложнее. Существуют три различные незави-

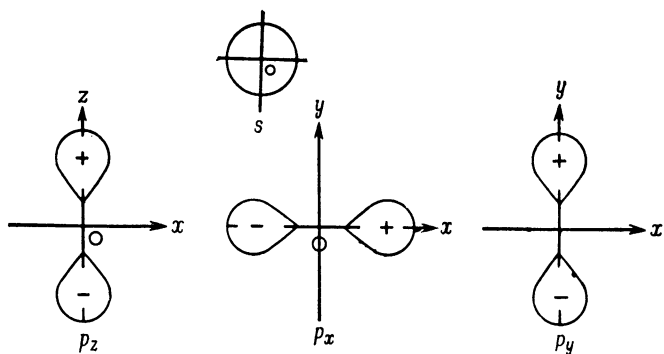
симые p -орбиты с одной и той же энергией. Здесь мы имеем пример вырождения, и выбор орбит в таких случаях никогда не является единственно возможным; три орбиты какого-либо приемлемого набора можно сочетать между собой бесконечным числом способов, получая каждый раз три новые, взаимно независимые и в той же мере приемлемые орбиты. Таким образом, выбор какого-либо одного частного набора — это лишь вопрос удобства. Оказалось, что набор трех эквивалентных орбит, изображенных на рис. 2 и 3, обычно наиболее удобен при рассмотрении вопросов валентности. Следует иметь в виду следующее:

1. Набор трех p -орбит, весьма похожих на изображенные на рисунке, но направленных вдоль любых трех взаимно перпендикулярных осей, может быть построен в виде линейных комбинаций орбит p_x , p_y и p_z .

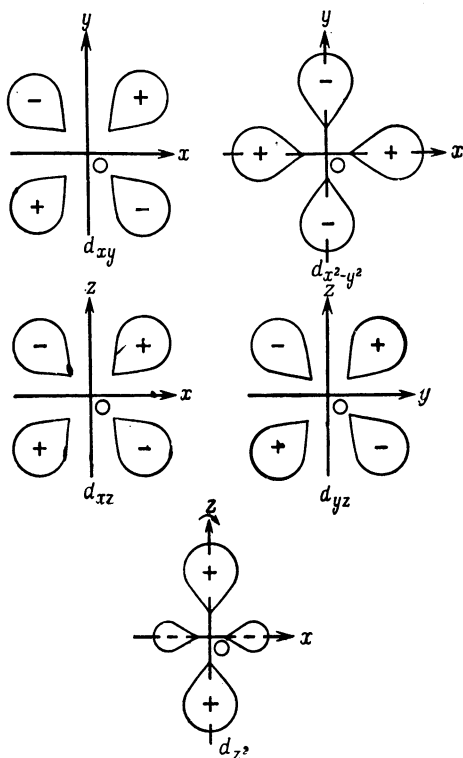
2. Физики, интересующиеся проблемами структуры атомов и молекул, находят более удобным использовать набор орбит, классифицированных по так называемым магнитным квантовым числам m_l . Эти орбиты, конечно, могут быть построены из p_x -, p_y - и p_z -орбит, с которыми они эквивалентны, но только при этом коэффициенты в линейных комбинациях оказываются комплексными.

При переходе к d -орбитах выбор наиболее удобного набора пяти действительных волновых функций менее очевиден. Основное затруднение состоит в невозможности выбрать пять таких функций, которые были бы независимыми и одновременно имели бы одну и ту же форму. Оказывается, что целесообразно сохранить независимость волновых функций за счет введения орбиты d_{z^2} , форма которой несколько отличается от формы орбит d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$. Это различие, однако, только кажущееся. Орбита d_{z^2} может быть записана в виде линейной комбинации орбит, имеющих почти такую же форму, как и другие d -орбиты, но которые не являются независимыми от них (такие орбиты, очевидно, могут быть обозначены $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$).

Вышесказанным исчерпывается то, что относится к угловой зависимости волновых функций. Радиальная зависимость не может быть рассмотрена таким простым путем, но, к счастью, нам не очень нужно ее рассматри-



Р и с. 2. s - и p -Орбиты.



Р и с. 3. d -Орбиты.

вать. Известны два обычных метода нахождения приближенных радиальных волновых функций в атомах. По одному из них предполагается решение волнового уравнения методом Хартри — Фока, в результате чего получается радиальная зависимость в численном виде.

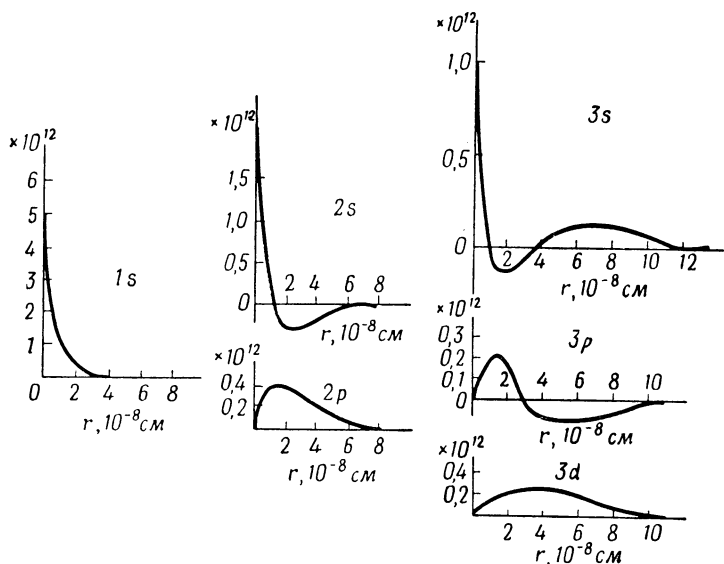


Рис. 4. Радиальные волновые функции атома водорода.

По оси абсцисс отложено расстояние ($\text{\AA}$) от ядра до электрона (по книге Г. Герцберг. Атомные спектры и строение атомов, Издательство М., 1948; рис. 18).

Другой метод заключается в использовании водородоподобных атомных орбит, измененных в соответствии с требованиями задачи. Такие приближенные волновые функции существенны для расчетов свойств ионов переходных металлов, построенных на основе фундаментальных принципов квантовой механики. Для нас же они не имеют большого значения, поскольку мы будем пользоваться полуэмпирическим методом и находить важные величины, зависящие от радиальных функций d -орбит из анализа атомных и молекулярных спектров.

Радиальные волновые функции водородоподобного атома изображены на рис. 4. Заметим, что при $r = 0$

(т. е. в ядре) от нуля отличны только волновые функции для s -электронов. Далее, число узлов, т. е. точек, в которых волновая функция меняет знак на противоположный, равно нулю, для функции $1s$, единице — для $2s$, двум — для $3s$ и т. д. Число узлов p -орбит на единицу меньше числа узлов s -орбит с тем же главным квантовым числом. Число узлов d -орбит на единицу меньше числа узлов соответствующих p -орбит.

На рис. 5 приведены радиальные волновые функции, рассчитанные методом Хартри — Фока, для $3d$ - и $4s$ -орбит типичного атома переходного металла. Следует заметить, что несмотря на близость энергий поведение $3d$ - и $4s$ -орбит существенно различное.

Атомные волновые функции играют важную роль в теории. Необходимо иметь в виду, что электронная плотность заданного реального состояния получается возведением в квадрат соответствующей волновой функции. Это означает, что в отличие от самой волновой функции, электронная плотность оказывается всегда положительной, как это и должно быть в любой физически обоснованной теории. Однако возможность комбинирования орбит обуславливается симметрией волновых функций, а не отвечающих им электронных плотностей. Именно по этой причине орбитальные волновые функции играют в теоретической химии такую важную роль.

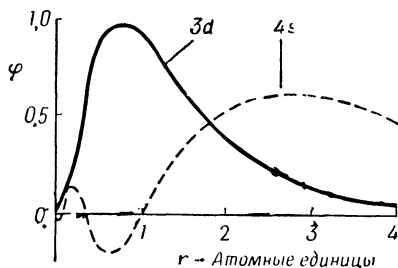


Рис. 5. Радиальные функции Хартри — Фока для нейтрального атома марганца ($Mn(0), {}^6S$).

1 атомная единица $\approx 0,5 \text{ \AA}$ [Hartree D. R., J. Opt. Soc. Amer., 46, 350 (1956)].

2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В электростатической теории кристаллического поля, развитой Бете [1] и Ван Флеком [2], мы рассматриваем соединение, например галогенид переходного металла

или соль гидратированного иона переходного металла, как совокупность ионов и молекул, взаимодействующих друг с другом электростатически, но без обмена электронов, т. е. мы полностью пренебрегаем возможностью образования ковалентной связи.

Прежде всего мы рассмотрим соединения, содержащие ион переходного металла, окруженный правильным октаэдром из отрицательных ионов или дипольных молекул, расположенных таким образом, что отрицательные концы диполей направлены в сторону центрального иона. К этой группе относятся многие ионные кристаллы и большинство соединений, рассматриваемых в классической координационной химии, поскольку наиболее часто встречающиеся лиганды принадлежат к одному из указанных классов (за исключением углеводов и, вероятно, NO и т. п.).

Для большинства задач, не связанных с детальной интерпретацией магнитных и оптических свойств, и для получения всех качественных химических выводов почти безусловно достаточно рассмотреть влияние только ближайших соседей на орбиты иона металла. Более того, поскольку в ионах переходных металлов все орбиты, кроме внешних частично заполненных d -орбит, либо полностью заполнены, либо пусты, интересующие нас эффекты, в отличие от рассматриваемых в классической ионной теории, возникают только в результате взаимодействия этих d -электронов с электростатическим полем окружения.

Рассмотрим теперь влияние поля октаэдра, в вершинах которого находятся отрицательные ионы или ориентированные диполи, на орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Из условий симметрии очевидно, что лиганды, расположенные на оси z , влияют на орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} в одинаковой мере (рис. 6). Иное дело лиганды, расположенные в плоскости xy . Направления максимумов плотности заряда орбиты $d_{x^2-y^2}$ ориентированы вдоль осей x и y по направлению к лигандам, тогда как для орбиты d_{xy} — по биссектрисам углов между связями с сохранением максимально возможного удаления от лигандов (рис. 6). Поскольку, по предположению, лиганды заряжены отрицательно или, что равносильно, к центральному иону

направлены отрицательные концы диполей, электрон, находящийся на орбите $d_{x^2-y^2}$, должен отталкиваться лигандами сильнее, чем электрон на орбите d_{xy} . Таким образом, влияние лигандов состоит в том, что обе орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} становятся менее устойчивыми, причем первая в большей степени, чем вторая.

Теперь рассмотрим орбиты d_{xz} и d_{yz} . Они имеют почти что ту же пространственную ориентацию относительно лигандов в плоскости xy . Отсюда следует, что они и орбита d_{xy} должны быть вырождены. Соотношение между энергией орбиты d_{z^2} и других d -орбит не очевидно.

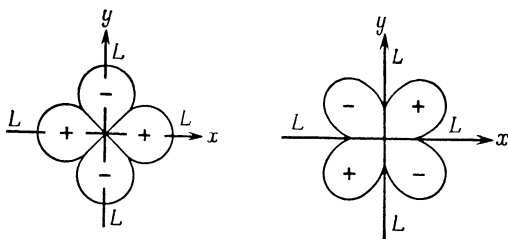


Рис. 6. Орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} ; влияние лигандов, расположенных на осях x и y , на эти орбиты неодинаково.

Поскольку в этом случае электронная плотность сконцентрирована вдоль оси z , что служит причиной сильного взаимодействия с лигандами на этой же оси, вполне правдоподобно, что орбита d_{z^2} , как и $d_{x^2-y^2}$, менее устойчива, нежели орбиты d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Как расчеты, так и теоретико-групповое рассмотрение подтверждают этот вывод и показывают, что орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} в октаэдрическом поле действительно вырождены.

Этот вывод возможно покажется более правдоподобным, если учесть, что орбита d_{z^2} может быть записана в виде суммы орбит $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$. Каждая из них, очевидно, аналогична орбите $d_{x^2-y^2}$ и к тому же является суммой двух других. Следует учесть, что это объяснение таит в себе опасность, поскольку энергия линейной комбинации орбит равна соответствующей комбинации энергий только при выполнении некоторых специальных условий.

Окончательно мы приходим к следующему выводу: в правильном октаэдрическом поле пять d -орбит расщепляются на две группы. Одна группа состоит из трех орбит d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , а другая — из двух $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Электронная плотность орбит первой группы сосредоточена между лигандами. Эти орбиты относительно более устойчивы, чем орбиты второй группы, у которых главная часть электронной плотности расположена вблизи

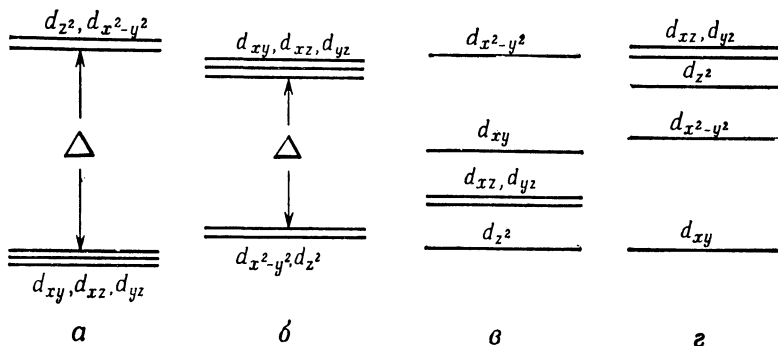


Рис. 7. Схемы уровней энергии.

a — для октаэдрической координации; *б* — для тетраэдрической и кубической; *в* — для квадратной плоской; *г* — для структуры $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$.

лигандов. Орбиты первой группы мы будем называть орбитами t_{2g} , а второй — e_g . (В литературе встречаются следующие альтернативные и эквивалентные обозначения для орбит t_{2g} и e_g : Γ_5 и Γ_3 ; γ_5 и γ_3 ; d_π и d_γ соответственно.)

На рис. 7, *a* приведена схема расположения уровней энергии d -орбит в октаэдрическом окружении. Для расстояния между энергиями орбит t_{2g} и e_g мы используем символ Δ . (Эта же величина другими авторами обозначается $10Dq$ или $E_1 - E_2$.) За нуль энергии мы примем среднюю взвешенную энергию d -орбит, а поэтому энергии групп t_{2g} и e_g равны — $2/5\Delta$ и соответственно $3/5\Delta$. Такой выбор нуждается в пояснении. Можно было бы думать, что за нуль отсчета энергии наиболее удобно взять абсолютную энергию d -электронов, скажем, относительно свободного электрона. Однако оказывается, что все ве-

личины, которые могут быть рассчитаны из электростатической модели кристаллического поля, зависят от разности энергии d -орбит, t_{2g} и e_g , а не от их абсолютных энергий. Принятое выше условие — средняя энергия равна нулю — вопрос чисто арифметического удобства, поскольку при всяком другом выборе в расчетах энергии появятся величины, которые в конце концов сократятся. Не следует думать, что независимость результатов теории кристаллического поля от абсолютной энергии d -орбит означает, что эта энергия не является важной. Наоборот, это показывает, что применимость теории

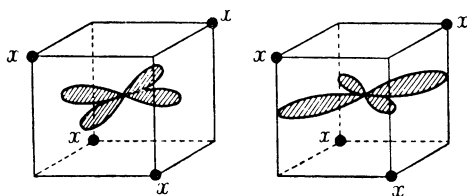


Рис. 8. Орбиты $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} в тетраэдрическом окружении.

кристаллического поля ограничена теми проблемами, которые не зависят от абсолютных энергий. К счастью, такие проблемы представляют значительный интерес.

Теперь рассмотрим ион металла в тетраэдрическом окружении. На рис. 8 сопоставлены расположения орбит d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ относительно лигандов. Каждый лепесток орбиты d_{xy} расположен достаточно близко к одному из лигандов, в то время как лепестки орбиты $d_{x^2-y^2}$ направлены по биссектрисам углов между парами лигандов. Расчеты подтверждают очевидный вывод, что орбита $d_{x^2-y^2}$ отталкивается лигандами меньше, чем орбита d_{xy} . Рассмотрение симметрии, в точности аналогичное приведенному выше для октаэдрических комплексов, показывает, что имеются две группы вырожденных орбит d_{xz} , d_{yz} с d_{xy} и d_{z^2} с $d_{x^2-y^2}$.

Мы опять установили, как и в случае с октаэдрическими комплексами, что орбиты расщепляются на группу из трех орбит, которую мы обозначим символом t_2 , и на группу из двух орбит, которую мы обозначим

символом e . Однако порядок расположения этих уровней противоположен порядку для октаэдрических полей: уровень t_2 лежит выше, чем уровень e . Из сопоставления рис. 6 и 8 можно прийти к выводу, что в тетраэдрических комплексах расщепление меньше, чем в октаэдрических. Этот вывод подтверждается как расчетами, так и экспериментальными данными. Элементарные вычисления, основанные на простейшей электростатической модели, показывают, что поле тетраэдра из отрицательных ионов или диполей составляет примерно $\frac{4}{9}$ от поля октаэдра из этих ионов или диполей, находящихся на том же самом расстоянии от центрального иона.

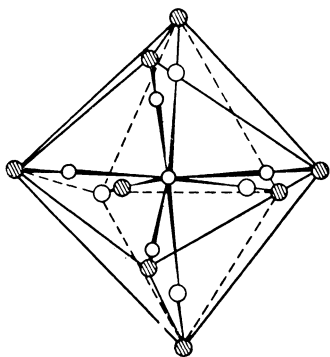


Рис. 9. Структура $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$.

Ни в каком другом важном случае не наблюдается такое простое расщепление d -орбит на группы, как рассмотренное нами выше. Для полноты, однако, упомянем, что расщепление, вызываемое кубическим полем восьми лигандов, очень похоже на расщепление в тетраэдрическом поле. Наиболее важное окружение нижней симметрии, с кото-

рым обычно встречаются в химии переходных металлов, состоит из четырех лигандов, расположенных по углам квадрата, в центре которого находится ион металла. Рис. 6 очень ясно показывает, что в этом случае орбита $d_{x^2-y^2}$ должна быть менее устойчивой, чем любая другая орбита. Неясно, однако, в каком порядке должны располагаться остальные орбиты, поскольку все они в той или иной мере избегают лигандов, причем так, что трудно догадаться об относительной величине энергий электронного отталкивания (если не считать того, что эти энергии одинаковы для орбит d_{xz} и d_{yz}). Расчеты не позволяют разрешить эту трудность, потому что, хотя орбита $d_{x^2-y^2}$ всегда оказывается наименее устойчивой, порядок расположения

остальных орбит заметно зависит от второстепенных деталей выбранной модели. Типичная схема расположения уровней показана на рис. 7, в.

На рис. 7, г показана схема энергий орбит для интегральной структуры (рис. 9) с координационным числом восемь, встречающейся в ионах $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ и $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$. Мы возвратимся к обсуждению такой координации в разделе 4 гл. 5 (стр. 87).

3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ [3]

В теории ковалентных молекул, в частности для двухатомных молекул и ароматических углеводородов, разработан совершенно другой подход к проблеме энергий орбит. В этой теории делается попытка найти орбиты, играющие в молекулах ту же роль, что и известные орбиты s , p , d в атомах. Тогда электронная структура молекулы может быть описана, по крайней мере для большинства известных ковалентных молекул, путем «заселения» орбит электронами (по два) в порядке возрастания их энергии. Как мы увидим позже, такая процедура не вполне удовлетворительна для соединений переходных металлов, но тем не менее метод построения молекулярных орбит остается прежним.

Когда рассматриваемые молекулы обладают высокой симметрией, метод построения этих орбит удастся значительно упростить. Общее теоретико-групповое правило гласит, что комбинироваться с образованием молекулярных орбит могут только те орбиты, которые преобразуются так же, как одинаковые представления точечной группы симметрии данной молекулы [4]. Дело, однако, облегчается тем, что мы можем вывести все важные результаты для октаэдрических комплексов, не прибегая к математическим выкладкам.

В отношении комплексов ионов металлов существенный результат применения теории групп состоит в том, что симметрия орбит центрального иона и лиганда должна быть одинаковой. Мы продемонстрируем это положение примерами и не будем формулировать его математически точно. Рассмотрим линейную молекулу XH_2

(рис. 10). Орбиты $1s$ атомов H , обозначенные соответственно φ_{1sA} и φ_{1sB} , могут комбинироваться, образуя новые орбиты,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1sA} + \varphi_{1sB}),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1sA} - \varphi_{1sB}),$$

обладающие важным свойством, — при выполнении над ними операций симметрии молекулы они либо совсем не

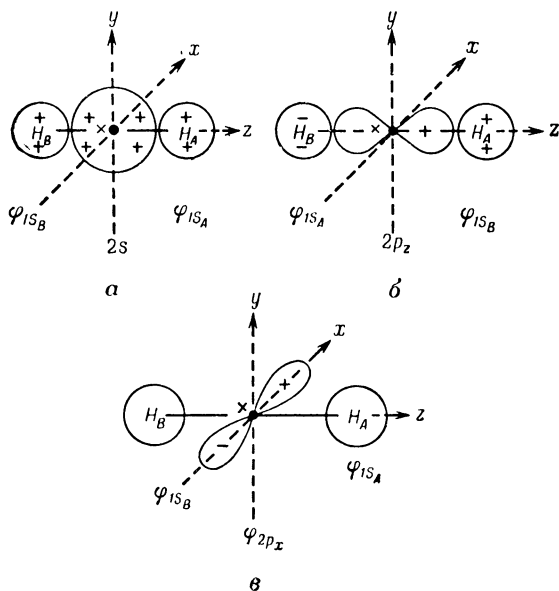


Рис. 10. Орбиты молекулы NH_2 .

a и *б* — связывающие орбиты; *в* — отсутствие возможности взаимодействия p_x -орбиты с s -орбитой.

изменяются, либо меняют только свой знак*. ψ_1 не изменяется при отражении в плоскости, перпендикуляр-

* При построении полных молекулярных орбит комплекса в качестве первого шага необходимо преобразовать орбиты лиганда в такие, которые имели бы ту же симметрию, что и орбиты иона металла.

ной молекулярной оси и содержащей центральный атом (плоскость xy), а ψ_2 при такой операции меняет знак. Приведенное выше правило показывает, что ψ_1 может сочетаться с орбитой s атома металла, поскольку на эту последнюю не влияет отражение в плоскости xy . ψ_2 может сочетаться с орбитой p_z , которая при этой операции меняет знак (рис. 10).

Теперь выясним, может ли комбинироваться орбита p_x центрального атома с орбитами $1s$. При отражении в плоскости yz орбита p_x меняет знак, а орбиты ψ_1 и ψ_2 не изменяются. Следовательно, взаимодействие этих орбит невозможно. Аналогичным путем читатель должен убедиться, что из d -орбит только d_{z^2} может взаимодействовать с ψ_1 , но ни одна из них не может комбинироваться с ψ_2 .

В качестве второго простого примера возьмем гипотетическую плоскую молекулу XH_4 . Рассмотрим только d -орбиты центрального иона и выберем направления связей по осям x и y . Мы видим, что орбиты d_{xz} и d_{yz} при отражении в плоскости молекулы xy меняют знак (рис. 3) и, следовательно, не могут взаимодействовать с орбитами s . Кроме того, орбита d_{xy} меняет знак как при отражении относительно оси x , так и относительно оси y , а с комбинациями s -орбит этого не происходит (заметим, однако, что $\varphi_{s_1} + \varphi_{s_2}$ меняет знак при отражении только относительно оси y).

Орбита $d_{x^2-y^2}$ может взаимодействовать с линейной комбинацией орбит атомов водорода $1/2 (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$. Справедливость этого непосредственно вытекает из того, что обе эти орбиты под действием любых операций симметрии молекулы изменяются одинаковым образом. Аналогично, орбита d_{z^2} может взаимодействовать с комбинацией $1/2 (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$, поскольку ни на одну из них операции симметрии молекулы не влияют (рис. 11).

Рассмотрим теперь октаэдрический комплекс и предположим, что ион металла для образования связи может предоставить орбиты ns , np и $(n-1)d$, например, в первом переходном ряду орбиты $4s$, $4p$ и $3d$. В графе 1 табл. 2 дана принятая в теории групп классификация орбит, которую мы здесь рассматриваем просто как

удобное краткое обозначение для орбит, перечисленных в графе 2 этой таблицы. В графе 3 приведены линейные комбинации σ -орбит* лигандов, которые могут взаимодействовать с орбитами металла. Результирующие (связывающие) молекулярные орбиты показаны на рис. 12.

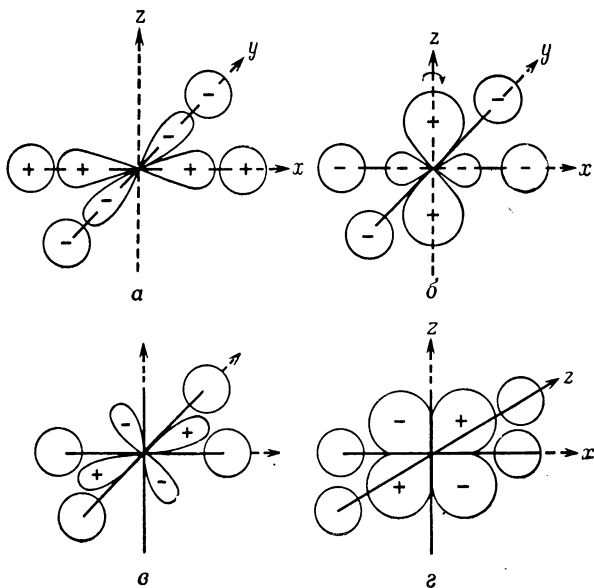


Рис. 11. Орбиты комплекса XY_4 .

a — связывающие комбинации с орбитой $d_{x^2-y^2}$; *б* — слабо связывающая комбинация с орбитой d_{z^2} ; *в* и *г* — орбиты, которые не могут образовывать σ -связей.

Вернемся теперь к важному положению простой теории молекулярных орбит. Всякий раз, когда взаимодействие двух орбит приводит к образованию делокализованных молекулярных орбит, образуются две новые орбиты, одна из которых более устойчива, а другая менее устойчива, чем любая из исходных орбит. В общем случае число взаимодействующих орбит равно числу

* σ -Орбиты — это s - или p -орбиты, ориентированные вдоль направлений связи, или, в более общей форме, любые орбиты, обладающие аксиальной симметрией относительно направлений связи,

Таблица 2

Классификация орбит октаэдрических комплексов по симметрии. Нумерация лигандов дана на рис. 15. (Орбиты T_{1g} и T_{2u} опущены)

	Орбита металла	Групповая σ -орбита лигандов	Групповая π -орбита лигандов
A_{1g}	$4s$	$\chi_{a_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	
E_g	$3d_{z^2}$ $3d_{x^2-y^2}$	$\chi_{e_g, z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\varphi_5 + 2\varphi_6 - \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$ $\chi_{e_g, x^2-y^2} = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$	
T_{1u}	$4p_x$ $4p_y$ $4p_z$	$\chi_{t_{1u}, x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$ $\chi_{t_{1u}, y} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_3 - \varphi_4)$ $\chi_{t_{1u}, z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_5 - \varphi_6)$	$\pi_{t_{1u}, x} = \frac{1}{2} (\pi_{3x} + \pi_{4x} + \pi_{5x} + \pi_{6x})$ $\pi_{t_{1u}, y} = \frac{1}{2} (\pi_{1y} + \pi_{2y} + \pi_{5y} + \pi_{6y})$ $\pi_{t_{1u}, z} = \frac{1}{2} (\pi_{1z} + \pi_{2z} + \pi_{3z} + \pi_{4z})$
T_{2g}	$3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$		$\pi_{t_{2g}, xy} = \frac{1}{2} (\pi_{1y} - \pi_{2y} + \pi_{3y} - \pi_{4y})$ $\pi_{t_{2g}, xz} = \frac{1}{2} (\pi_{1z} - \pi_{2z} + \pi_{5x} - \pi_{6x})$ $\pi_{t_{2g}, yz} = \frac{1}{2} (\pi_{3z} - \pi_{4z} + \pi_{5y} - \pi_{6y})$

образовавшихся из них орбит, причем одна из них менее, а другая более устойчива относительно любой из исходных орбит. (В этом более общем случае мы больше ничего не можем сказать об относительных энергиях орбит. Только детальный расчет может показать, повысилась или понизилась энергия промежуточной орбиты в результате взаимодействия.)

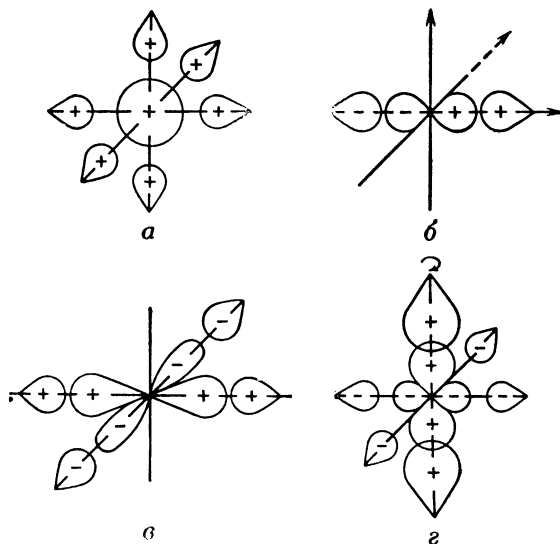
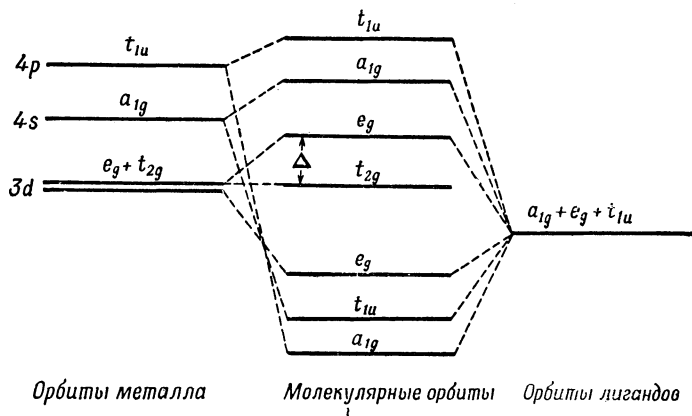


Рис. 12. σ -Связывающие орбиты октаэдрического комплекса, включающие орбиты.

$a - s$; $б - p_x$ (p_y и p_z); $в - 3d_{x^2-y^2}$; $г - 3d_{z^2}$.

Руководствуясь этими соображениями, мы можем начертить диаграмму уровней энергии, приведенную на рис. 13. Эта диаграмма не основана на расчете и в лучшем случае ее следует рассматривать как полуэмпирическую. Она не противоречит положениям элементарной теории молекулярных орбит и находится в соответствии с экспериментом. Порядок расположения связывающих орбит a_{1g} , t_{1u} и e_g неизвестен, но, к счастью, для наших целей это несущественно. Не выяснен также и порядок расположения разрыхляющих орбит a_{1g} и t_{1u} , и весьма

вероятно, что он изменяется от соединения к соединению. Как мы увидим, основной результат заключается в том, что на t_{2g} d -орбиты образование σ -связей не влияет, в то время как орбиты e_g могут взаимодействовать с орбитами лигандов, в результате чего образуются дважды вырожденные связывающая и разрыхляющая орбиты. Если орбиты лигандов более устойчивы, чем



Р и с. 13. Схематическая диаграмма уровней энергии для октаэдрического комплекса в рамках метода молекулярных орбит.

орбиты металла, связывающая орбита включает в основном орбиту лиганда, а разрыхляющая — орбиту металла*.

Точно такие же рассуждения можно провести и в случае квадратного плоского комплекса. Уже отмечалось, что из d -орбит только $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} могут образовывать σ -связи с лигандами. Детальные расчеты показывают, что на орбиту $d_{x^2-y^2}$ такое связывание оказывает гораздо большее влияние, чем на орбиту d_{z^2} , и следовательно, разрыхляющие комбинации орбиты $d_{x^2-y^2}$ и орбит лиганда гораздо менее устойчивы по сравнению с любой другой d -орбитой. Этот вывод снова

* Это следует из теории, в соответствии с которой молекулярная орбита, образовавшаяся из двух исходных орбит, получает больший вклад от той орбиты, которая ближе по энергии к молекулярной.

Таблица 3

Связывающие орбиты высокосимметричных молекул

Для координационных чисел 2, 3 и 5 в качестве оси z выбрана ось симметрии молекулы высшего порядка. Выбор осей в случае тетраэдра, октаэдра и куба совпадает с используемым в тексте. Структуры с низкой симметрией не включены, поскольку существующие методы расчета для них не пригодны

Координационное число	Стереохимическое расположение	Орбиты для σ -связей	Орбиты для π -связей
2	Линейное	s, p_z d_{z^2}, p_z	p_x, p_y d_{xz}, d_{yz}
3	Равносторонний треугольник	s, p_x, p_y d_{z^2}, p_x, p_y	p_z d_{xz}, d_{yz}
4	Квадрат Тетраэдр	$\left\{ \begin{array}{l} d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y \\ d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} s, p_x, p_y, p_z \\ s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \end{array} \right.$	p_z d_{xz}, d_{yz} p_x, p_y, p_z $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
5	Тригональная бипирамида	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	p_x, p_y, p_z $d_{xz}, d_{yz}; d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
6	Октаэдр	s, p_x, p_y, p_z $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	p_x, p_y, p_z d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
8	Куб	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}$ d_{yz}, f_{xyz}	p_x, p_y, p_z $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

оказывается идентичным с тем, к которому пришли в электростатической теории, хотя получили его, исходя из совершенно других предпосылок.

Применение этой теории к тетраэдрическим комплексам оказывается более сложным, хотя схема рассуждений остается прежней. Мы не будем вдаваться в дальнейшие подробности. Заметим только, что орбиты t_2d , о которых почти с уверенностью можно сказать, что они в большой степени гибридизованы с p -орбитами, могут принимать участие в образовании σ -связей, а e -орбиты не могут. Кажется весьма вероятным, что детальные расчеты показали бы, что орбиты t_2d являются сильно разрыхляющими. Однако это заключение не является очевидным, и, следовательно, аргументация не столь четка, как для октаэдрических или плоских комплексов.

Часто полезно знать, какие орбиты можно использовать для образования связей в комплексах любой заданной симметрии [5]. Некоторые результаты для наиболее часто встречающихся конфигураций собраны в табл. 3. При помощи этой таблицы можно определить, какие орбиты металла могут быть использованы для σ -связей, а какие для π -связей (см. раздел 5).

4. ИОНЫ С ОДНИМ d -ЭЛЕКТРОНОМ.

ИОН $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

В качестве простого примера рассмотрим ион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ вначале с точки зрения электростатической теории, а затем с точки зрения теории молекулярных орбит. В электростатической теории мы имеем один d -электрон, который должен находиться либо на орбите t_{2g} , либо на e_g . Ясно, что в основном состоянии данный электрон находится на низшей орбите t_{2g} , а поэтому ион можно рассматривать состоящим из остова с замкнутой электронной оболочкой, вне которого имеется один d -электрон, находящийся на трижды вырожденной орбите t_{2g} .

Какие предсказания мы можем сделать? Простейшее из них состоит в том, что возможен переход единственного d -электрона с t_{2g} на менее устойчивую орбиту e_g и что это должно произойти при частоте, соответ-

ствующей разности энергии двух типов орбит Δ . Действительно, на опыте в спектре $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ наблюдается только одна полоса поглощения в видимой области при 5000 Å [6] (рис. 14). Отнести эту полосу без дополнительной проверки к электронному переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$ было бы опрометчиво. Но сейчас имеется достаточно оснований для того, чтобы сделать это заключение

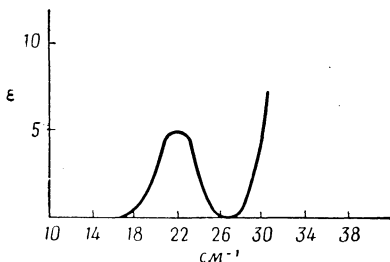


Рис. 14. Спектр иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

справедливым. Такой вывод вытекает из эмпирических данных о порядке величин Δ , а именно: для $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Δ равно 20 000 см^{-1} или около 60 ккал/г-ион*.

Обратимся теперь к описанию того же самого иона, но с точки зрения теории молекулярных орбит. Мы будем учитывать d -электрон в ионе Ti^{3+}

и только по два электрона от каждой молекулы воды, расположив молекулы относительно иона таким образом, чтобы каждая пара электронов находилась на σ -орбите. При полном рассмотрении мы должны учитывать и все остальные электроны молекулы воды. Однако на данном этапе это настолько усложнило бы картину, что некоторые из наиболее интересных качественных особенностей задачи оказались бы затемненными. Позже нам придется рассматривать и другие электроны лиганда, а не только спаренные σ -электроны. Но даже и тогда отбор электронов мы будем производить весьма строго.

Таким образом в нашей задаче мы имеем тринадцать электронов, которыми следует «заселить» молекулярные орбиты, изображенные на рис. 13. Очевидно, что первые двенадцать электронов заполняют связывающие

* Мы будем выражать энергию в единицах см^{-1} , ккал/г-моль или в электронвольтах, в зависимости от удобства. Коэффициенты перевода из одних единиц в другие следующие: 1 эв = 8068 см^{-1} = 23,063 ккал/г-моль.

орбиты a_{1g} , e_g и t_{1u} , образуя при этом шесть связей. Тогда оставшийся электрон следует поместить на орбите t_{2g} . Как и раньше, мы можем ожидать появления единственного электронного перехода с малой энергией в пределах d -оболочки, между какой-либо орбитой t_{2g} и одной из орбит e_g . Наблюдаемую на опыте полосу с максимумом около 5000 Å мы относим именно к этому переходу.

Проведенное рассмотрение отличается от электростатического только тем, что теперь мы говорим о переносе электрона с несвязывающей орбиты t_{2g} на разрыхляющую e_g . Симметрия и основной характер орбит, которые по предположению участвуют в переходе электрона, остаются неизменными, однако неустойчивость орбиты e_g относительно t_{2g} мы объясняем ее разрыхляющим характером, а не менее благоприятным электростатическим взаимодействием с лигандами.

5. ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ [7]

Идея двойной связи, конечно, чужда электростатическому подходу в химии переходных металлов. Однако в теории молекулярных орбит она является естественным развитием концепции σ -связи.

Как и в разделе 3, рассмотрим октаэдрический комплекс. Но теперь учтем также обе орбиты π -симметрии от каждого из шести лигандов. Перенумеруем атомы, как показано на рис. 15, и обозначим орбиту i -го атома π_{iz} . Для этого атома плоскость xu является узловой. Если π -орбиты являются орбитами типа p , то π_{iz} означает то же самое, что и p_{iz} . Этим объясняется сделанный нами выбор обозначений. Однако в более общем случае π_{iz} может быть, скажем, орбитой d_{xz} .

В графе 4 табл. 2 указаны линейные комбинации двенадцати π -орбит лигандов, соответствующие симметрии октаэдрического комплекса. Следует заметить, что две (t_{1g} и t_{2u}) из четырех трижды вырожденных молекулярных π -орбит не комбинируют ни с одной из s -, p - или d -орбит металла, а поэтому они не включены в таблицу. Молекулярные орбиты $t_{2g}\pi$ могут взаимодей-

ствовать с ранее не связанными орбитами $t_{2g}d$, как это показано на рис. 16 для орбиты d_{xy} . Молекулярная орбита t_{1u} также имеет симметрию, подходящую для взаимодействия с p -орбитами металла, но последние уже участвуют в образовании σ -связей. Мы пренебрегаем возможностью этого взаимодействия, поскольку ее не легко оценить качественно, а также потому, что оно

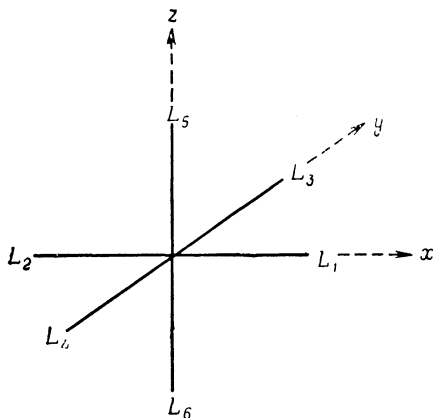


Рис. 15. Нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе.

мало влияет на интересующие нас свойства ионов переходных металлов. Подобные взаимодействия следует принимать во внимание при количественных расчетах теплот образования, энергии решетки и т. п.

Что касается взаимодействия $t_{2g}d$ -орбит, мы рассмотрим два сложных случая. В случае когда орбиты лиганда не заняты и менее устойчивы, чем d -орбиты металла, благодаря взаимодействию d -орбиты металла становятся более устойчивыми, а тем самым увеличивается расщепление Δ между орбитами t_{2g} и e_g (рис. 17, а). Далее, предположим, что d -орбиты лиганда более устойчивы, чем орбиты металла, и заполнены электронами. Тогда орбиты $t_{2g}d$ будут разрыхляющими и энергия их в результате взаимодействия возрастет (рис. 17, б). Вследствие этого значение Δ уменьшится.

К лигандам, имеющим незаполненные π -орбиты и, следовательно, образующим соединения с повышенными (в результате взаимодействия) значениями Δ , относятся, в частности, фосфины, арсины и подобные им соединения. Объясняется это тем, что устойчивость d -орбит у этих соединений хотя и недостаточна для заполнения их электронами, все же обеспечивает возможность участия этих орбит в образовании связей [7]. К лигандам с заполненными π -орбитами относятся, например, ионы F^- и O^{2-} ; молекула воды имеет одну заполненную π -орбиту. Во всех случаях образование двойных связей в комплексах с этими лигандами приводит к уменьшению значений Δ .

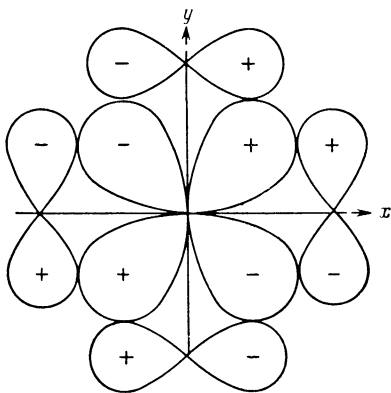


Рис. 16. Образование π -связей орбитой d_{xy} .

Точно такие же возможности имеются и у орбит d_{xz} и d_{yz} .

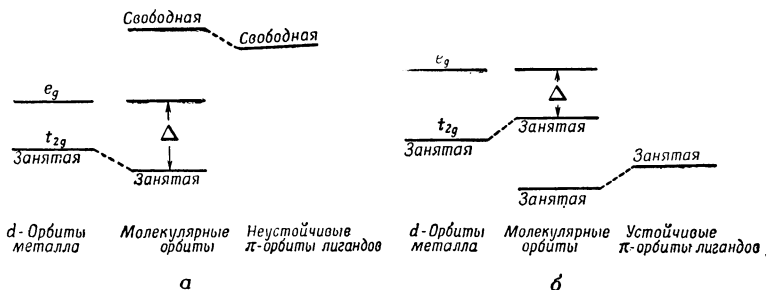


Рис. 17. Влияние π -связей на величину Δ .

а — для акцепторных орбит лигандов; *б* — для донорных орбит лигандов.

Известно большое число молекул, в которых имеются как заполненные (донорные), так и пустые (акцепторные) орбиты. Например, цианид-ион имеет заполненную

и пустую молекулярные π -орбиты, а хлорид-ион — заполненную $3p\pi$ - и пустую $3d\pi$ -орбиты. Обычно можно предсказать, какое взаимодействие будет превалировать — донорное или акцепторное. Акцепторное взаимодействие особенно важно для CO и CN^- ; для иона Cl^- донорное $p\pi$ -взаимодействие обычно сильнее акцепторного $d\pi$, и т. д. Однако следует соблюдать осторожность в применении этих выводов, так как может оказаться, что ион, являющийся π -донором в комплексах с достаточно высокой валентностью иона металла, становится сильным π -акцептором при низкой валентности иона металла. И наоборот, ион, являющийся акцептором в комплексах с низкой валентностью, может быть донором в комплексе с высокой валентностью. Так, в $[Mo(CN)_8]^{3-}$ ионы CN^- вполне могут быть донорами, а не акцепторами, в то время как в нульвалентных комплексах галогены могут оказаться акцепторами*.

Наконец заметим, что окись азота и кислород являются исключением среди лигандов, потому что они имеют частично заполненные π -орбиты. Например, в комплексах, образуемых окисью азота, один неспаренный электрон лиганда вместе с электронами иона металла может образовать молекулярную орбиту, симметрия которой приблизительно соответствует симметрии t_{2g} . Таким образом, для комплексов с окисью азота следует ожидать довольно необычной зависимости электронных свойств от π -связей**. К обсуждению этого вопроса мы еще вернемся в гл. 9.

6. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

На многочисленных примерах нам удалось установить, что как электростатическая теория, так и теория

* Рассмотрение одновременного донорного и акцепторного взаимодействия дано в гл. 9.

** Обычно лиганды не имеют π -электронов или их число как раз достаточно для заполнения устойчивых орбит. В последнем случае число электронов как раз таково, что их достаточно и для заселения молекулярных орбит комплекса, а поэтому не изменяется число неспаренных электронов иона металла.

молекулярных орбит приводят к сходным диаграммам уровней энергии орбит для d -электронов. Позже мы увидим, что эти диаграммы уровней энергии могут быть использованы для систематического рассмотрения многих вопросов химии переходных металлов. Следует ли нам выбрать какую-либо одну из этих двух конкурирующих теорий?

Данные, накопленные за последние десять лет, ясно свидетельствуют о том, что, положив в основу рассуждений только один метод и полностью пренебрегая другим, совершенно невозможно создать стройную теорию даже наиболее изученных разделов химии и физики переходных металлов. По этой причине в первом, весьма грубом приближении, многие проблемы обсуждаются посредством диаграмм уровней энергии. Причем для начала не так уж важно, каково происхождение разностей энергий между различными d -орбитами. Например, интересно исследовать или, по крайней мере, поразмыслить над вопросом об относительной важности образования σ - и π -связей и о роли электростатических эффектов для того или иного класса соединений; можно даже рискнуть рассмотреть совершенно новые эффекты, до некоторой степени объясняющие разности энергий d -орбит. Можно ожидать, что результаты подобных исследований позволят расширить имеющиеся качественные соображения. Однако это не должно повлиять на их справедливость, поскольку они не зависят от механизма расщепления d -орбит.

Был предложен термин «теория поля лигандов», под которым понимается более широкий и общий метод рассмотрения различных вопросов химии переходных металлов. Этот термин получил широкое распространение. В этой теории, например, предполагается, что расщепление орбит центрального иона в октаэдрических комплексах возникает в результате совместного действия многочисленных, в какой-то степени независимых, но взаимодополняющих причин. Под полным расщеплением подразумевается алгебраическая сумма большого числа отдельных вкладов, вызываемых электростатическими эффектами, образованием σ - и π -связей и т. п. Следует отметить, что даже такой подход не является

вполне удовлетворительным. Нужно думать, что будет создана более полная теория, возможно на основе теории молекулярных орбит, в которой будут учтены все существенно важные электростатические взаимодействия. Такая теория включит в себя как электростатическую теорию, так и элементарную теорию молекулярных орбит в качестве важных, но никогда не реализуемых предельных случаев.

Несколько слов о непосредственном расчете расщеплений в поле лигандов. Расчеты, основанные на модели лигандов в виде точечных зарядов или точечных диполей, весьма просты, если только известны радиальные волновые функции d -электронов. Как правило, они дают значения расщеплений меньшие, чем наблюдаемые экспериментально. Можно получить лучшее согласие с опытными данными, если предположить, что лиганды в какой-то мере поляризованы полем центрального иона. Однако законность такого рода предположений оценить трудно. Вообще мы полагаем, что электростатические теории дают правильный порядок величин расщеплений, но они не обеспечивают удовлетворительного количественного согласия с экспериментальными данными. Очевидно, можно подыскать много на первый взгляд приемлемых объяснений недостаточности электростатических теорий. Например, можно улучшить соответствие расчетных и экспериментальных результатов, если для лигандов выбрать модель с более реальным, а не точечным распределением заряда. Однако трудность заключается главным образом в учете доли ковалентных связей и поляризации — тесно связанных, но не идентичных понятий.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

Раздел 1

- Хартри Д., Расчеты атомных структур, Издательство М., 1960.
Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.

Раздел 2

- Griffith J. S., Orgel L. E., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **11**, 381 (1957).
- Hartmann H., Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Springer-Verlag, 1954.
- Linnett J. W., Faraday Society Discussions, No. 26, **7** (1958).
- Moffitt W., Ballhausen C. J., Ann. Rev. of Phys. Chem., **7**, 107 (1956).
- Nyholm R. S., Report of the 10th Solvay Conference in Chemistry, Brussels, 1956, p. 225.
- Orgel L. E., Report of the 10th Solvay Conference in Chemistry, Brussels, 1956, p. 289.

Раздел 3

- Coulson C. A., Quart. Revs., **1**, 144 (1947).
- Coulson C. A., Valence, Oxford University Press, 1952.
1. Bethe H. A., Ann. Physik (5), **3**, 133 (1929).
 2. Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford University Press, 1932, Chapt. II.
 3. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys., **3**, 803, 807 (1935).
 4. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, Госиздатинлит, М., 1948, гл. X.
 5. Kimball G. E., J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940).
 6. Hartmann H., Schläfer H. L., Z. physik. Chem., **197**, 116 (1951).
 7. Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E., J. Chem. Soc., **1954**, 332.

ИОНЫ С НЕСКОЛЬКИМИ
d-ЭЛЕКТРОНАМИ1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ МЕЖДУ
ОРБИТАМИ t_{2g} и e_g

Электронные свойства свободных атомов и ионов переходных металлов частично определяются взаимодействием *d*-электронов с ядром и электронным остовом и частично взаимодействиями между самими *d*-электронами. Нас в основном будут интересовать последние из указанных взаимодействий, поскольку характер взаимодействия внешних *d*-электронов с ядром и остовом лишь незначительно изменяется, когда ион металла становится частью кристалла или комплекса, и, следовательно, мало влияет на образование валентных связей.

Существует два основных типа взаимодействия между *d*-электронами, и оба они обусловлены взаимным электростатическим отталкиванием электронов. Одно из них может быть описано на основе классических представлений. Это отталкивание между двумя *классическими* распределениями заряда, имеющими такое же пространственное распределение, как и φ^2 (квадрат волновой функции электрона, интерпретированный выше как электронная плотность). Очевидно, что такое взаимодействие приводит к стабилизации состояний тех многоэлектронных атомов, в которых электроны находятся, в среднем, на больших расстояниях по сравнению с теми атомами, в которых электроны расположены близко друг от друга.

Вторым и более важным типом является так называемое обменное взаимодействие. Для него не существует классической аналогии, поскольку величина обменного взаимодействия зависит от ориентации спинов различных электронов. В общем случае обменное взаимодействие приводит к стабилизации атома, причем

стабилизация возрастает по мере увеличения числа неспаренных электронов, имеющих параллельные спины. Такое поведение составляет основу правил Гунда для определения основных состояний многоэлектронных атомов.

Рассмотрим ион, имеющий n *d*-электронов, предполагая, что все другие электроны спарены в заполненных оболочках. Если $n \leq 5$, то благодаря обменному взаимодействию в основном состоянии все электроны обязательно должны иметь параллельные спины. Если имеется более одного состояния, удовлетворяющего этому условию, природа основного состояния зависит от соотношения классических и обменных взаимодействий в различных возможных состояниях. Используя стандартные спектроскопические обозначения* для $n = 1, 2, 3, 4$ и 5 , можно показать, что основными состояниями являются 2D , 3F , 4F , 5D и соответственно 6S .

Если имеется более пяти *d*-электронов, обязательно должно произойти спаривание спинов. Но в основном состоянии число неспаренных электронов должно быть максимальным, а также должны быть выполнены требования принципа Паули**. Для конфигураций d^6 , d^7 , d^8 , d^9 и d^{10} такими основными состояниями являются 5D , 4F , 3F , 2D и соответственно 1S .

Особая устойчивость полузаполненных и полностью заполненных *d*-электронных оболочек тесно связана с обменной энергией. Когда к иону с конфигурацией d^4 добавляется пятый электрон, его спин должен быть параллелен спинам уже имеющихся четырех электронов. Благодаря обменному взаимодействию этот электрон сильно стабилизируется. С другой стороны, спин шестого электрона должен быть антипараллелен всем спинам уже присутствующих электронов, и поэтому шестой электрон вовсе не стабилизируется. Из этого следует, что для любого иона с конфигурацией d^5 как отрыв, так и присоединение электрона требует затраты довольно

* Для наших целей достаточно напомнить, что левый верхний индекс, встречающийся в этих обозначениях, равен $n + 1$, где n — число неспаренных электронов.

** Принцип Паули гласит, что два электрона с одинаковым спином не могут занимать одну и ту же орбиту.

большой энергии: ион с конфигурацией d^5 как бы сопротивляется нарушению своей полузаполненной оболочки. Именно это подразумевается под «устойчивостью полузаполненного состояния». Заметим, однако, что эта устойчивость ни в коей мере не связана с силой взаимодействия металла с лигандами. Более того, эти взаимодействия особенно слабы в высокоспиновых комплексах с конфигурацией d^5 . Аналогичным образом можно рассмотреть и ионы с конфигурацией d^{10} .

Предположим теперь, что ион переходного металла находится в октаэдрическом поле лигандов. Как показано в предыдущей главе, d -орбиты расщепляются на низшую t_{2g} и высшую e_g орбиты. Так же как и в других молекулах свободные электроны будут стремиться заполнить прежде всего низшие орбиты t_{2g} и только после этого начнут заполняться орбиты e_g .

Если имеются два или три электрона, они могут заполнить орбиту t_{2g} так, что их спины будут параллельны. При этом одновременно будут выполнены как требование последовательного заполнения орбит, начиная с наиболее устойчивых, так и условие максимального выигрыша обменной энергии. В случае, если число d -электронов равно 8, 9 или 10, мы опять-таки можем удовлетворить требования оптимального обмена и оптимальных значений энергий орбит, поместив 6 электронов на орбиты t_{2g} и, соответственно, 2, 3 или 4 — на орбиту e_g (см. табл. 4).

В том случае, когда число d -электронов равно 4, 5, 6 или 7, возникает новая и интересная ситуация. Мы можем либо поддерживать максимальным числом неспаренных спинов, как в свободном ионе, либо разместить максимальное число электронов на орбитах t_{2g} ; но мы не можем сделать и то и другое одновременно. Возникает своего рода конкуренция между обменными силами, стремящимися сохранить строение свободного иона с максимальным числом параллельных спинов, и полем лигандов, стремящимся вытеснить электроны на орбиту t_{2g} , чего можно добиться только спариванием спинов. Это иллюстрируется данными табл. 4.

Естественно, что в подобной ситуации определение доминирующего эффекта неизбежно сводится к количе-

ственным расчетам. Однако мы можем быть вполне уверены в том, что если поле лигандов *достаточно сильно*, оно обязательно преодолает обменные силы, и тогда комплекс со спаренными спинами, или, в более общей форме, низкоспиновый комплекс, окажется более устойчивым. По этой причине комплексы с пониженным числом неспаренных электронов часто называют комплексами сильного поля, а условия их существования называют условиями сильного поля. Точно также мы можем с уверенностью сказать, что в достаточно слабых полях лигандов должны преобладать обменные силы, поскольку в предельном случае, когда сила поля лигандов стремится к нулю, атом или ион можно считать свободным. Соединения ионов переходных металлов с максимально возможным числом неспаренных электронов известны как соединения слабого поля.

Таблица 4

Распределение *d*-электронов в октаэдрических комплексах

n — число неспаренных спинов, μ — предсказываемый чистоспиновый момент (в магнетонах Бора)

Число <i>d</i> -электронов	Расположение в слабом поле лигандов		<i>n</i>	μ	Расположение в сильном поле лигандов		<i>n</i>	μ
	<i>t</i>	<i>e</i>			<i>t</i>	<i>e</i>		
1	↑	—	1	1,73	↑	—	1	1,73
2	↑↑	—	2	2,83	↑ ↑	—	2	2,83
3	↑↑↑	—	3	3,87	↑ ↑ ↑	—	3	3,87
4	↑↑↑	↑	4	4,90	↑↓ ↑ ↑	—	2	2,83
5	↑↑↑	↑↑	5	5,92	↑↓ ↑↓ ↑	—	1	1,73
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4	4,90	↑↓ ↑↓ ↑↓	—	0	0
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	3	3,87	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	1	1,73
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	2,83	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	2,83
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1,73	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1,73

Молекулы с неспаренными электронами являются, как правило, парамагнитными. В первом приближении парамагнитный вклад в полную магнитную восприимчивость пропорционален $4S(S + 1) = n(n + 2)$, где $S = n/2$ — результирующий спин n неспаренных электронов (см. дополнение). Отсюда следует, что принадлежность комплекса к высокоспиновому или низкоспиновому типу может быть выявлена посредством измерения его магнитной восприимчивости. В табл. 4 приведены ожидаемые магнитные моменты, вычисленные на основе вышеприведенного простого соотношения.

Читатель, знакомый с работой Полинга «Магнитный критерий типа связи», безусловно вспомнит, что эмпирические критерии, использованные Полингом для того, чтобы различить ионные и ковалентные связи, весьма напоминают критерий, посредством которого мы отличаем соединения сильного поля от соединений слабого поля. В последующих разделах с целью проверки справедливости применения критерия Полинга мы обсудим соотношение между силой поля лигандов и степенью ковалентности связей, образованных ионом мегалла.

В октаэдрических комплексах с 5 или 6 d -электронами, кроме высокоспиновых и низкоспиновых конфигураций, может осуществляться промежуточная конфигурация с тремя неспаренными спинами для ионов с конфигурацией d^5 и двумя для ионов d^6 .

Хорошо разработанная теория спаривания спинов не предсказывает возможности осуществления таких промежуточных конфигураций для ионов, находящихся в правильном октаэдрическом поле [1]. Однако такие промежуточные конфигурации могут осуществиться в плоских или октаэдрических комплексах, но с несколько нарушенной симметрией расположения лигандов. Так, например, изучение фталоцианиновых комплексов иона Fe^{3+} методом парамагнитного резонанса с очень большой вероятностью свидетельствует о том, что некоторые из них действительно имеют три неспаренных спина [2].

2. ПОРЯДОК ВЕЛИЧИНЫ Δ

В этом разделе мы отклонимся от последовательного изложения теории поля лигандов и воспользуемся некоторыми результатами, детальное обсуждение которых будет проведено в последующих главах. Исследование электронных спектров поглощения октаэдрических комплексов ионов металлов дает возможность определить значение Δ , как правило, для любого иона металла и любого набора лигандов. (Мы уже видели, как это делается для иона с одним *d*-электроном. Однако в общем случае требуется гораздо более глубокое знание теории.)

В ходе исследования оптических спектров получены многочисленные обобщения и качественные выводы, а именно:

1. Значения Δ для комплексов ионов, принадлежащих к одному и тому же ряду периодической таблицы и находящихся в одинаковом валентном состоянии, лежат в весьма узких пределах. Так, например, значение Δ для гидратов двухвалентных ионов первого переходного ряда изменяется от 7800 см^{-1} для иона Mn^{2+} до приблизительно $11\,000\text{ см}^{-1}$ для иона Cr^{2+} .

Вообще для высокоспиновых комплексов с пятью *d*-электронами характерны более слабые поля лигандов, чем для комплексов соседних элементов периодической системы. Это связано с изменением ионных радиусов в ряду переходных металлов.

2. Для комплексов с заданными лигандами значение Δ довольно быстро увеличивается по мере роста валентности иона металла. Так, например, для гидратов двухвалентных ионов $\Delta \simeq 10\,000\text{ см}^{-1}$, значения же Δ для трехвалентных ионов первого переходного ряда составляют около $20\,000\text{ см}^{-1}$.

Но этими качественными выводами следует пользоваться с осторожностью. Например последнее обобщение применимо к комплексам ионов с «нормальными» валентностями 2, 3 и 4. В комплексах ионов с очень низкой валентностью преобладающую роль может играть образование двойных связей, и по мере уменьшения валентности сила кристаллического поля может

возрастать, как, например, в фенантролиновых комплексах ионов с валентностью, равной нулю или — 1.

3. В соответствующих комплексах металлов различных переходных рядов Δ возрастает (часто примерно на 30%) по мере перехода от первого переходного периода ко второму и приблизительно на ту же величину при переходе от второго к третьему периоду.

4. Обычные лиганды можно расположить в порядке возрастания силы поля этих лигандов, а поэтому увеличение Δ при переходе от одного члена ряда к другому не зависит от природы иона металла. Таким образом, относительное значение Δ может служить характеристикой лиганда.

И это качественное обобщение следует использовать осторожно. Во-первых, известны (хотя и в очень небольшом числе) исключения даже среди комплексов двух- и трехвалентных ионов. Так, например, у некоторых комплексов этих ионов с лигандами, стоящими близко в этом ряду, обнаружен порядок изменения величин Δ , противоположный ожидаемому. Вероятно, еще более серьезные затруднения возникнут при изучении комплексов ионов, способных находиться в необычных валентных состояниях. Так, в изученных высокоспиновых комплексах с аммиаком и фенантролином величины Δ очень близки между собой. В фенантролиновых комплексах ионов с нулевой валентностью очень важную роль должно играть образование двойных связей. Поэтому можно ожидать, что в таких комплексах значения Δ будут гораздо большими, чем в соответствующих комплексах с несопряженными аминами (если такие комплексы вообще могут быть получены).

Эмпирически найдено, что обычные лиганды, образующие комплексы с ионами металлов в их нормальных валентных состояниях, можно расположить в следующий ряд по мере возрастания Δ :

I^- , Br^- , Cl^- , F^- , C_2H_5OH , H_2O , NH_3 , этилендиамин, NO_2^- , CN^- .

В литературе можно найти значения Δ и для других лигандов. Но данные недостаточно точны для внесения этих лигандов в вышеуказанный ряд. В табл. 5 приве-

дены количественные оценки Δ (найденные из спектров) для многих наиболее тщательно изученных лигандов.

Таблица 5

Значения расщепления в поле лигандов Δ

Значения Δ для систем с конфигурациями d^4 и d^9 носят приближенный характер

(курсивом даны значения для низкоспиновых комплексов)

(С. К. Jørgensen, диссертация, Copenhagen, 1957)

		6Br^-	6Cl^-	$6\text{H}_2\text{O}$	6NH_3	<i>3 en</i>	6CN^-
$3d^1$	Титан (III)	—	—	20 300	—	—	—
$3d^2$	Ванадий (III)	—	—	17 700	—	—	—
$3d^3$	» (II)	—	—	12 600	—	—	—
	Хром (III)	—	13 600	17 400	21 600	21 900	26 300
$4d^3$	Молибден (III)	—	19 200	—	—	—	—
$3d^4$	Хром (II)	—	—	13 900	—	—	—
	Марганец (III)	—	—	21 000	—	—	—
$3d^5$	» (II)	—	—	7 800	—	9 100	—
	Железо (III)	—	—	13 700	—	—	—
$3d^6$	» (II)	—	—	10 400	—	—	33 000
	Кобальт (III)	—	—	18 600	23 000	23 500	34 000
$4d^6$	Родий (III)	18 500	20 300	27 000	33 900	34 400	—
$5d^6$	Иридий (III)	23 100	24 900	—	—	41 200	—
	Платина (IV)	24 000	29 000	—	—	—	—
$3d^7$	Кобальт (II)	—	—	9 300	10 100	11 000	—
$3d^8$	Никель (II)	7 000	7 300	8 500	10 800	11 600	—
$3d^9$	Медь (II)	—	—	12 600	15 100	16 400	—

Следует заметить, что порядок возрастания Δ согласуется с интуитивным представлением об увеличении степени ковалентности связей, образуемых лигандами, расположенными в правой части ряда. Однако этого нельзя сказать о ионах галогенов. Поле лиганда усиливается при переходе от иодид-иона к фторид-иону, а степень ковалентности связи, как обычно считают, уменьшается.

3. ЛЕГКОСТЬ СПАРИВАНИЯ СПИНОВ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

В этом разделе мы рассмотрим вопрос о том, почему некоторые ионы переходных металлов образуют низко-спиновые комплексы легче, чем другие ионы. Мы проведем очень упрощенное рассмотрение этого вопроса, которое все же позволит нам дать полуколичественную оценку причин, определяющих способность иона образовывать комплексы того или иного типа. Результаты этого рассмотрения, по крайней мере качественно, согласуются с результатами более точных количественных расчетов.

Рассмотрим вначале энергии орбит в комплексах слабого и сильного поля, центральный ион в которых имеет n d -электронов. Как мы уже знаем, орбитальные энергии для $n = 1, 2, 3$ как в слабом, так и в сильном поле совпадают, но при $4 \leq n \leq 7$ они различны (см табл. 4). В общем случае орбитальная энергия конфигурации в сильном поле равна $-\frac{2}{5}n\Delta$ для $n \leq 6$ и $-\frac{12}{5}\Delta + \frac{3}{5}(n-6)\Delta$ для $n > 6$. Несколько труднее найти подобные общие выражения для энергий конфигураций в слабых полях. Они равны $-\frac{2}{5}\Delta$, $-\frac{4}{5}\Delta$ (приблизительно), $-\frac{6}{5}\Delta$, $-\frac{3}{5}\Delta$, 0 соответственно для $n = 1$ или 6, 2 или 7, 3 или 8, 4 или 9 и 5 или 10.

Рассмотрим теперь обменную энергию для различных конфигураций. Не выполняя детальных расчетов, предположим, что каждая отдельная пара электронов с параллельными спинами вносит одинаковое количество стабилизирующей обменной энергии. Грубо говоря, это и наблюдается на самом деле. Классической энергией отталкивания между электронами можно пренебречь, потому что эта энергия, как правило, очень мало изменяется при переходе из состояния с неспаренными спинами в состояние со спаренными спинами. Рассмотрение комплексов с конфигурацией d^7 не может быть проведено таким простым путем. Более детальный анализ показывает, что эти комплексы способны спаривать спины, хотя и не так легко, как комплексы с конфигурацией d^6 , однако легче, чем комплексы d^5 [1]. Положение еще больше осложняется из-за сильного

эффекта Яна — Теллера, который имеет место в комплексах со спаренными спинами.

В высокоспиновых комплексах с $n \leq 5$ все электроны имеют параллельные спины, и, таким образом, мы имеем $n(n-1)/2$ пар электронов. В тех же комплексах, но с $n > 5$ имеется пять электронов с одним направлением спина и $n-5$ с противоположным. Следовательно, число пар электронов с параллельными спинами равно:

$$\frac{5(5-1)}{2} + \frac{(n-5)(n-6)}{2} = 10 + \frac{(n-5)(n-6)}{2}.$$

Аналогичное рассмотрение показывает, что в низкоспиновых комплексах с 4, 5, 6 и 7 электронами имеется соответственно 3, 4, 6 и 9 пар электронов с параллельными спинами. Если мы обозначим среднюю обменную энергию для одной пары электронов через K , мы получим обменные энергии, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Орбитальные и обменные энергии *d*-электронных конфигураций в октаэдрических комплексах

N — число различных пар электронов с параллельными спинами.
обменная энергия равна приблизительно NK

Число <i>d</i> -электронов	Расположение в слабом поле лигандов		N	Расположение в сильном поле лигандов		N	Выигрыш орбитальной энергии в сильном поле
	t_{2g}	e_g		t_{2g}	e_g		
1	↑	—	0	↑	—	0	0
2	↑ ↑	—	1	↑ ↑	—	1	0
3	↑ ↑ ↑	—	3	↑ ↑ ↑	—	3	0
4	↑ ↑ ↑ ↑	—	6	↑↓ ↑ ↑	—	3	Δ
5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	—	10	↑↓ ↑↓ ↑	—	4	2Δ
6	↑↓ ↑ ↑ ↑	↑ ↑	10	↑↓ ↑↓ ↑↓	—	6	2Δ
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	11	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	9	Δ
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	13	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	13	0
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	16	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	16	0

Из 3-й, 5-й и 6-й граф табл. 6 мы можем определить, насколько велико должно быть Δ (в единицах K) для каждой конфигурации электронов для того, чтобы произошло спаривание спинов. Изучение спектральных данных по атомным спектрам показывает, что для данного ряда переходных металлов и для ионов, находящихся в одном и том же валентном состоянии, значения K изменяются не очень сильно, по крайней мере при переходе к соседнему элементу. Отсюда мы можем сделать очень важное заключение, а именно: конфигурация d^6 должна образовывать низкоспиновые комплексы при гораздо меньших значениях Δ , чем конфигурации d^4 или d^5 . Для этих двух последних конфигураций отличие в легкости спаривания спинов не столь велико.

Изложение рассуждения позволяют нам сделать следующие выводы о легкости спаривания спинов в октаэдрических комплексах.

1. Для данного иона металла имеется критическое значение силы поля лигандов, при котором электронная конфигурация основного состояния из высокоспиновой изменяется в низкоспиновую. Таким образом, в ряду лигандов, расположенных в порядке возрастания силы поля лиганда, где-то должна быть граница, вправо от которой все лиганды должны вызывать спаривание спинов, а те лиганды, которые расположены слева от этой границы, должны оставлять основное состояние с максимальной спиновой мультиплетностью.

Строгость этого вывода до некоторой степени преувеличена, поскольку в самом начале мы пренебрегли влиянием ковалентной связи на уменьшение отталкивания между d -электронами, что может облегчить спаривание спинов. Этот эффект должен быть особенно заметен для ионов с высокой валентностью и, вероятно, также и для ионов металлов второго и третьего переходных периодов. Учет этого эффекта может иметь существенное значение при количественных расчетах, но он, видимо, не влияет на качественную справедливость сделанных выводов.

2. В пределах данного переходного периода и ионов с одинаковой валентностью лиганды со сравнительно слабыми полями могут привести к спариванию спинов

у иона с шестью *d*-электронами, в то время как при спаривании спинов у других ионов предполагается присутствие лигандов, расположенных правее в ряду лигандов, расположенных по возрастающей силе их поля.

3. Ионы металлов второго и третьего периодов характеризуются большей тенденцией к спариванию спинов, чем ионы металлов первого периода. Это заключение вытекает из того факта, что величины Δ для ионов металлов второго и третьего периодов повышены. Оно подтверждается также результатами, полученными при изучении атомных спектров: для больших ионов переходных металлов второго и третьего периодов силы отталкивания между *d*-электронами меньше, чем для ионов первого периода. Другими словами, силы, *сопротивляющиеся* спариванию спинов, уменьшаются по мере перехода от первого периода к последующим.

Каждый из этих выводов подтверждается многочисленными опытными данными. Например, ион Fe^{2+} образует высокоспиновые комплексы с F^- , H_2O , алифатическими аминами и т. п., а низкоспиновые комплексы — с фенантролином и цианид-ионом. Таким образом, критическая граница в ряду лигандов, расположенных по силе создаваемого ими поля, в которой происходит изменение конфигурации, находится где-то между аммиаком и фенантролином. С другой стороны, ион Mn^{2+} спаривает спины при образовании связи только с цианид-ионами, т. е. с ионами, характеризующимися самым сильным полем. Это согласуется с заключением, что ионы d^5 требуют более сильных полей лигандов для образования низкоспиновых комплексов, чем ионы d^6 .

Аналогичная ситуация возникает и у трехвалентных ионов. У иона Fe^{3+} спаривание спинов происходит только при наличии связи с лигандами, характеризующимися относительно сильными полями, в то время как ион Co^{3+} имеет спаренные спины во всех до сих пор изученных комплексах, за исключением иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Последний пример еще раз иллюстрирует легкость спаривания спинов у ионов с конфигурацией d^6 .

Сравнение первого переходного периода с последующими периодами полностью подтверждает наш вывод 3.

В то время как в первом периоде высокоспиновые комплексы встречаются столь же часто, как и низкоспиновые, во втором и третьем переходных периодах они являются исключением. Например, соединения трехвалентного осмия в противоположность аналогичным комплексам трехвалентного железа обычно имеют спаренные спины. С другой стороны, комплексы d^3 являются нормальными и парамагнитными не только у ионов первого периода, но и у ионов второго и третьего периодов. Это говорит о том, что мы действительно имеем дело с явлением спаривания спинов в конфигурациях d^4 , d^5 и d^6 , а не с каким-либо другим эффектом, обусловленным большими атомными номерами.

В заключение укажем, что изложенная здесь качественная теория является приближением к более количественной теории, разработанной независимо многими авторами [1, 3]. Эта последняя теория позволяет рассчитать критическое значение Δ , необходимое для спаривания спинов любого иона. Найдено, что эти рассчитанные значения Δ , в той мере, как это можно было ожидать, согласуются с экспериментальными значениями Δ для лигандов, расположенных наиболее близко к границам перехода от высокоспиновых к низкоспиновым комплексам.

4. СПАРИВАНИЕ СПИНОВ В НЕОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Проблема спаривания спинов в тетраэдрических комплексах качественно сходна с рассмотренной выше для октаэдрических комплексов. Ионы, имеющие больше двух и меньше семи d -электронов, могут находиться в одном из двух различных основных состояний, в зависимости от силы кристаллического поля. Одно из них соответствует основному состоянию свободного иона с максимальным числом неспаренных электронов; второе характеризуется наличием максимального числа электронов на орбите e и соответственно меньшим числом неспаренных спинов (см. табл. 7).

Однако с количественной точки зрения обе стереохимические конфигурации сильно отличаются одна от другой, поскольку в тетраэдрических комплексах поле

лигандов гораздо слабее, чем в октаэдрических. Это подтверждается как изучением электронных спектров, так и расчетами. В настоящее время нет доказательств спаривания спинов ни в одном тетраэдрическом комплексе иона первого переходного периода.

Таблица 7

Распределение *d*-электронов в тетраэдрических комплексах
(*n* — число неспаренных спинов)

Число <i>d</i> -электронов	Расположение в слабом поле лигандов		<i>n</i>	Расположение в сильном поле лигандов		<i>n</i>
	<i>e</i>	<i>t</i>		<i>e</i>	<i>t</i>	
1	↑	—	1	↑	—	1
2	↑ ↑	—	2	↑ ↑	—	2
3	↑ ↑	↑	3	↑↓ ↑	—	1
4	↑ ↑	↑ ↑	4	↑↓ ↑↓	—	0
5	↑ ↑	↑ ↑ ↑	5	↑↓ ↑↓	↑	1
6	↑↓ ↑	↑ ↑ ↑	4	↑↓ ↑↓	↑ ↑	2
7	↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	3	↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	3
8	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2
9	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1

Очевидно, что наиболее благоприятными условиями, способствующими спариванию спинов иона, является наличие в комплексе:

- лиганда с большой силой поля;
- иона металла третьего переходного периода, предпочтительно с высокой валентностью;
- центрального иона с электронной конфигурацией, при которой наиболее легко достигается спаривание спинов.

Конфигурацией, у которой спаривание спинов в тетраэдрическом поле протекает наиболее легко, является конфигурация d^4 . Это объясняется тем, что число электронов в этой конфигурации как раз достаточно для заполнения устойчивой орбиты *e* (ср. с конфигурацией d^6 , имеющей заполненную орбиту t_{2g} в октаэдрическом

поле). Здесь следует отметить, что соединения состава $MReCl_4$ (где M — щелочной металл) диамагнитны. Если в результате рентгеноструктурного исследования будет установлено, что эти соединения содержат тетраэдрический ион $[ReCl_4]^-$, они окажутся первым примером тетраэдрических комплексов со спаренными спинами*.

Для полноты упомянем о плоских комплексах со спаренными спинами ионов типа d^7 и d^8 . Детально они рассматриваются в следующей главе. Как мы уже видели, в плоском комплексе орбита $d_{x^2-y^2}$ гораздо менее устойчива, чем любая другая d -орбита. При этом для ионов с восемью d -электронами, таких, как Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} и др., можно ожидать образования плоских комплексов с полностью заполненными орбитами d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и d_{z^2} при условии, что разность энергий этих орбит и орбиты $a_{x^2-y^2}$ достаточно велика, чтобы вызвать спаривание спинов. Аналогичным образом ионы d^7 могут также иметь все электроны на своих четырех низших орбитах. Преобладание плоских комплексов ионов d^8 со спаренными спинами в нижних переходных периодах и практическое отсутствие таких комплексов у ионов металлов первого переходного периода можно объяснить точно так же, как объясняется большая тенденция к спариванию спинов в октаэдрических комплексах ионов этих нижележащих переходных периодов.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

Работы, цитированные к разделу 2 в гл. 2, также имеют отношение к материалу данной главы. См. также:

Раздел 2

Jørgensen C. K., Proceedings of the 10th Solvay Congress in Chemistry, Brussels, 1956, p. 355.

1. Griffith J. S., Inorg. and Nucl. Chem., 2, 229 (1956).
2. Griffith J. S., Faraday Society Discussions, No. 26, 81 (1958).
3. Orgel L. E., J. Chem. Phys., 23, 1819 (1955).

* Как установлено в настоящее время, соединения $MReCl_4$ содержат тримерные группы Re_3Cl_8 или тримерные группы Re_3Cl_{12} со связями $Re-Re$, а не тетраэдрические ионы $[ReCl_4]^-$. — Прим. ред.

СТЕРЕОХИМИЯ

1. ИОННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ МНОГОГРАННИКИ

Прежде чем обсуждать особенности стереохимии комплексов переходных металлов, рассмотрим некоторые результаты, которые можно получить из сильно упрощенной ионной теории. Предположим, что:

1. Ионы являются заряженными, несжимаемыми и неполяризуемыми сферами.

2. Расположение ионов одного заряда вокруг иона с противоположным зарядом является устойчивым только в том случае, если центральный ион находится в контакте с каждым из своих соседей. Это условие для каждого типа координационного многогранника определяет нижний предел отношения радиуса центрального иона к радиусу окружающих ионов. Другими словами, если центральный ион окажется слишком маленьким, он будет как бы прыгать от одной группы лигандов к другой. Поскольку положительные ионы почти всегда меньше сопутствующих им в кристаллах отрицательных ионов, это ограничение фактически означает, что координационное число маленьких ионов металла главным образом определяется правилом отношения радиусов, в то время как координационное число анионов весьма редко определяется этим правилом.

3. Координационное число является максимально возможным, и его значение ограничено условием 2. Конечно, координационное число может зависеть также и от состава вещества, если это вещество находится в виде отдельных молекул, как, например, $TiCl_4$ в газовой фазе.

4. Лиганды координируются около центрального иона таким образом, что энергия электростатического

отталкивания между лигандами является по возможности минимальной.

Из условия 4 следует, что идеальный ионный комплекс типа AB_2 должен быть линейным, поскольку в этом случае расстояние $B-B$ максимально возможное и, следовательно, энергия электростатического отталкивания между группами B минимальна. Аналогичным образом, энергия отталкивания между группами B в комплексах типа AB_3 будет минимальной, если молекула

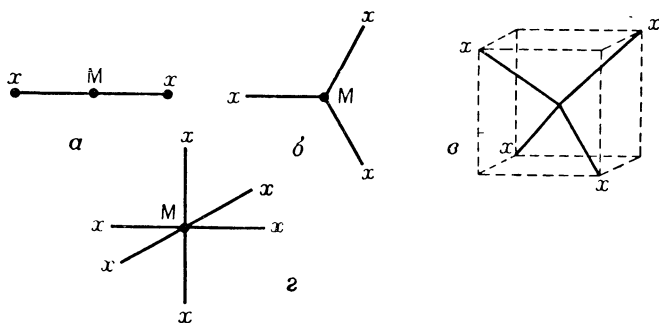


Рис. 18. Симметрия ионных координационных структур.

a — линейная MX_2 ; *б* — равносторонний треугольник MX_3 ; *в* — тетраэдр MX_4 ; *г* — октаэдр MX_6 .

плоская, а группы B находятся в вершинах равностороннего треугольника. Можно указать еще на два случая, когда предпочтительная конфигурация зависит только от симметрии. Речь идет о комплексах типа AB_4 и AB_6 , для которых следует предположить правильную тетраэдрическую и соответственно правильную октаэдрическую конфигурации. Все эти определяемые симметрией конфигурации изображены на рис. 18.

Во всех остальных важных случаях оптимальная конфигурация определяется не только одними соображениями симметрии. Хотя и можно расположить восемь одинаковых групп B в вершинах куба, правильно ориентированного вокруг центральной группы A (рис. 19, *a*), эта конфигурация, однако, не соответствует минимуму энергии электростатического отталкивания между группами B . Например, квадратная антипризма, изображен-

ная на рис. 19, б, является более благоприятной конфигурацией.

Единственными конфигурациями комплексов типа AB_5 , AB_7 и AB_9 , удовлетворяющими условию эквивалентности всех связей АВ, являются энергетически невыгодные плоские конфигурации. На рис. 20 изображены некоторые плоские конфигурации, которые обеспечивают сравнительно выгодную энергию электростатического отталкивания. Двумя наиболее важными конфигурациями типа AB_5 являются квадратная пирамида и тригональная бипирамида; энергии электростатического отталкивания для этих конфигураций очень близки между собой.

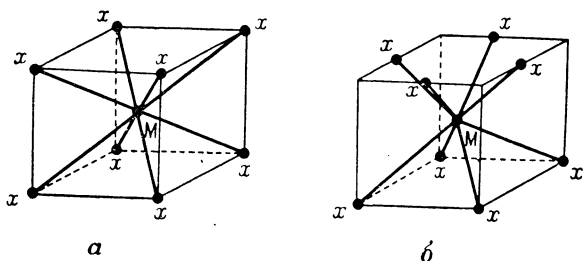


Рис. 19. Кубическая и квадратная антипризмы для групп MX_8 .

До сих пор мы пользовались условием 4 для определения идеальной конфигурации комплексов типа AB_n . Теперь определим значения отношений радиусов r_A и r_B ионов А и В для каждого координационного числа, которые согласовались бы с условиями 1 и 2. Очевидно, что линейная структура комплекса AB_2 удовлетворяет условию 2 при любом значении отношения радиусов. С другой стороны, элементарные геометрические рассуждения показывают, что в плоском комплексе типа AB_3 ион А будет как бы прыгать внутри треугольника из ионов В, если отношение r_A/r_B окажется меньше, чем 0,155. Таким образом, согласно условию 2, очень маленький ион А не может образовать комплекс AB_3 с большим ионом В, а вместо этого должен образовать комплекс AB_2 . Точно так же можно прийти к выводу, что комплекс AB_3 будет устойчивым только в том случае, если отношение радиусов удовлетворяет условию

$0,155 \leq r_A/r_B \leq 0,225$, поскольку, если $r_A/r_B \geq 0,225$, устойчивой оказывается тетраэдрическая конфигурация. Полученные таким путем пределы отношения радиусов, удовлетворяющие каждому типу координации, приведены в табл. 8.

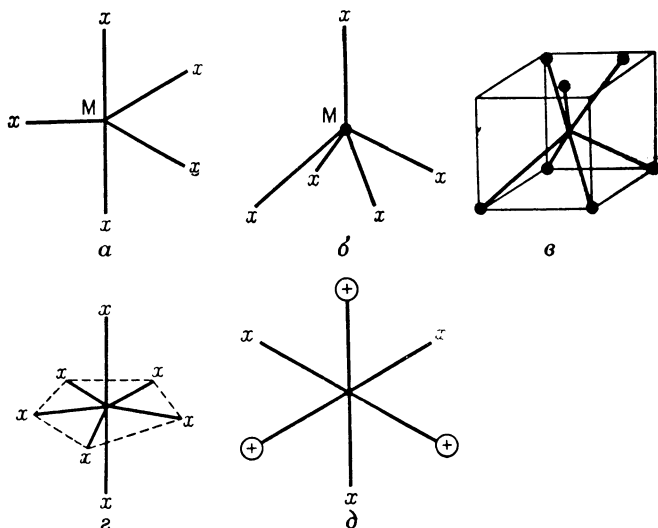


Рис. 20. Некоторые наиболее выгодные 5-, 7- и 9-членные координационные структуры.

a — тригональная бипирамида; *б* — квадратная пирамида; *в* — координация типа 4—3; *г* — 7-членная координация; *д* — 9-членная координация. Атомы, расположенные выше и ниже плоскости чертежа, обозначаются соответственно знаками + и ○.

Теперь, учитывая условия 2 и 3, рассмотрим комплекс AB_5 . В тригональной бипирамиде угол между осевыми и радиальными связями равен 90° , т. е. расстояние $B-B$ не меньше, чем в октаэдре. Таким образом, из условия 3 можно ожидать, что октаэдрическая конфигурация будет более предпочтительной, чем тригональная бипирамида. Точно таким же образом можно показать, что октаэдрическая координация опять-таки более выгодна, чем квадратная пирамида. Отсюда можно сделать вывод, что координация типа AB_5 должна осуще-

ствляться только в изолированных (свободных) молекулах или ионах.

Таблица 8

Предельные соотношения радиусов для различных координационных многогранников

Многогранник	Координационное число	Минимальное значение отношения радиусов
Равносторонний треугольник	3	0,155
Тетраэдр	4	0,225
Тригональная бипирамида	5	0,414
Квадратная пирамида	5	0,414
Октаэдр	6	0,414
Архимедова квадратная анти-призма	8	0,645
Куб	8	0,732

Проведенное обсуждение показывает, что встречающиеся часто правильные тетраэдрические и октаэдрические комплексы ионов металлов не требуют специального объяснения с введением таких понятий, как гибридизация связей и т. п. Однако другие структуры с координационными числами 4 и 6 нуждаются в подобном объяснении. В качестве примера можно привести хорошо известные плоские комплексы ионов Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} .

Приведенные соображения, заимствованные из электростатической теории, формально применимы только к соединениям, состоящим из одноатомных ионов. Однако можно думать, что качественно они применимы и к более широкому классу веществ. Так, например, хотя это и нельзя доказать в общем виде, весьма вероятно, что правильные октаэдрические и тетраэдрические координации являются также предпочтительными и для большинства лигандов — дипольных молекул или многоатомных анионов. Такие координации являются наиболее простыми; расстояние между лигандами максимально возможное, и, следовательно, энергия их взаимного отталкивания минимальна. Предполагать осуществление

этих конфигураций следует в том случае, если распределение заряда центрального иона можно считать сферически симметричным. Так, из факта существования октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ еще нельзя сделать заключения, что связи в нем имеют более ковалентный характер, чем, скажем, связи между ионом Na^+ и окружающими его в виде октаэдра ионами Cl^- в NaCl . С другой стороны, для объяснения плоской структуры комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ могут быть использованы те же соображения, что и при объяснении структуры плоского иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

2. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Мы уже знаем, что правильное октаэдрическое окружение шестью отрицательными ионами или шестью дипольными молекулами является наиболее благоприятным для положительного иона со сферически симметричным распределением заряда. Теперь мы познакомимся с гораздо более удивительным фактом, а, именно, что для некоторых ионов с частично заполненными d -оболочками правильное октаэдрическое окружение не является *устойчивым*. Здесь нет противоречия, поскольку, как мы увидим позже, распределение заряда у ионов с частично заполненными d -оболочками на самом деле не является сферически симметричным.

Общую теорию этого явления лучше всего проиллюстрировать на конкретном примере, например, на ионе Cu^{2+} . Конфигурация d -электронов в этом ионе следующая: $(t_{2g})^6(e_g)^3$; в октаэдрическом поле основное состояние дважды вырождено, поскольку возможны два различных распределения электронов на орбите e_g : $(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$ и $(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2$.

Предположим, что ион Cu^{2+} с конфигурацией $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$ находится в правильном октаэдрическом окружении. Нам известно, что распределение заряда в ионе d^{10} обладает сферической симметрией. Рассматриваемый нами ион d^9 отличается от иона d^{10} тем, что у него удален один электрон с орбиты $d_{x^2-y^2}$. Поскольку электронная плоскость этой орбиты сконцен-

трирована вдоль направлений связи в плоскости xu , но не по оси z , можно сделать вывод, что если орбита $d_{x^2-y^2}$ заполнена лишь частично, лиганды в плоскости xu притягиваются к ядру сильнее, чем лиганды вдоль оси z . Иначе говоря, удаление электрона с орбиты $d_{x^2-y^2}$ иона с конфигурацией d^{10} приводят к тому, что образовавшийся ион уже не является полностью сферически симметричным. В результате этого по осям x и y ядро экранировано электронами меньше, чем по оси z . Поскольку сила взаимодействия иона с лигандом пропорциональна заряду ядра, а этот заряд тем больше, чем меньше он экранирован электронами, то лиганды в плоскости xu притягиваются к ядру с большей силой, чем лиганды, расположенные по оси z (см. рис. 21).

Естественным результатом такого неравноценного притяжения является то, что равновесное межъядерное расстояние для лигандов в плоскости xu оказывается меньшим по сравнению с лигандами, расположенными по оси z . Напомним, что равновесным межъядерным расстоянием называется такое расстояние, на котором силы отталкивания, возникающие в результате перекрывания электронов лиганда со сферически симметричным распределением внутренних электронов остова иона металла в точности скомпенсированы силами притяжения,

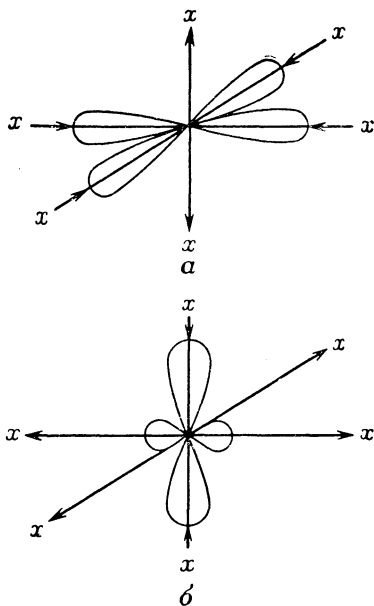


Рис. 21. Искажение, возникающее при удалении электрона $d_{x^2-y^2}$ или d_{z^2} из замкнутой оболочки d^{10} вследствие эффекта Яна — Теллера.

a — в результате меньшей экранировки ядра лиганды в плоскости xu притягиваются сильнее; b — притяжение лигандов, расположенных по оси z .

обусловленными образованием ковалентных и электростатических связей. Таким образом, должны существовать четыре короткие связи, в плоскости которых находится атом металла, и две длинные; взятые все вместе эти связи образуют искаженный октаэдр (рис. 21). С другой стороны, если не хватает одного электрона на орбите d_{z^2} , характер искажения будет противоположным, а именно: возникнут две короткие связи, расположенные на одной прямой, и четыре более длинные связи в плоскости, перпендикулярной направлению коротких связей.

Элементарная теория не в состоянии предсказать, которое из этих искажений приводит к большей стабилизации комплекса. Мы попадем в еще более трудную ситуацию, когда возможны другие более сложные искажения, например, когда удаляемый с орбиты e_g электрон описывается волновой функцией, представляющей собой линейную комбинацию орбит d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Весьма точные расчеты Эпика и Прайса [1] дают основание предположить, что координация с четырьмя короткими связями во всех случаях должна быть более устойчивой. Однако этот вывод был подвергнут сомнению Лиром и Бальхаузенем [2]. В следующем разделе мы увидим, что на опыте, как правило, наблюдается координация с четырьмя короткими и двумя длинными связями, и в настоящее время известно лишь одно исключение. Это пример любопытной и весьма характерной для теории поля лигандов ситуации, когда мы можем с уверенностью предсказать, что октаэдрическое окружение неустойчиво, но при этом не можем выделить наиболее устойчивую из искаженных конфигураций.

Дальнейшее понимание природы искажений октаэдрических комплексов ионов d^9 можно получить, исследуя характер изменения уровней d -электронов при переходе от правильного октаэдра к искаженному. Предположим, что мы укоротили четыре связи в плоскости xy и удлинили две связи в направлении z . Очевидно, что при этом устойчивость орбиты $d_{x^2-y^2}$ понизится, а d_{z^2} повысится, как это показано на рис. 22. Удлинение связей в плоскости xy с одновременным укорочением связей по оси z стабилизирует орбиту $d_{x^2-y^2}$ за счет орбиты d_{z^2} . Теория показывает, что в первом приближении

стабилизация одной орбиты равна дестабилизации другой. Если мы должны разместить на орбитах e_g три электрона, то, помещая два из них на устойчивую орбиту и один на менее устойчивую, получим выигрыш в энергии орбит по сравнению с энергией иона в неискаженной координации, равный $1/2\delta$, где δ означает разницу энергий $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Именно этот выигрыш в энергии

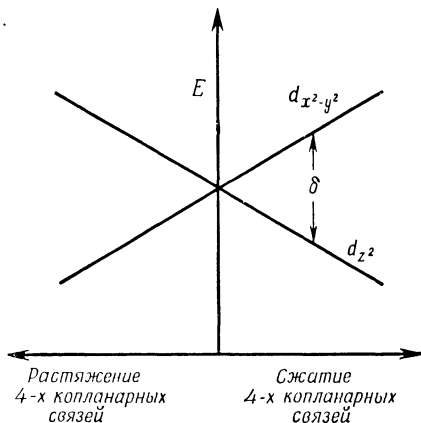


Рис. 22. Зависимость энергий орбит $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} от величины искажения правильной кубической симметрии.

орбит является причиной возникновения сил, приводящих к искажению.

До сих пор мы рассматривали комплексы с нечетным числом электронов на орбитах e_g . Так, например, можно ожидать, что нарушения приведут также к четырем коротким и двум длинным связям в комплексах следующих часто встречающихся ионов металлов:

d^4 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ Cr^{2+} , Mn^{3+} с высоким спином

d^7 $(t_{2g})^6(e_g)^1$ Co^{2+} , Ni^{3+} с низким спином

d^9 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ Cu^{2+} , Ag^{2+} .

Прежде чем подробно ознакомиться с экспериментальными данными, следует, вероятно, указать, что плоские комплексы можно рассматривать как предельный

случай искаженных комплексов, у которых полностью удалены два наиболее слабо связанных лиганда. Позже мы увидим, в какой мере теория, изложенная в этом разделе, согласуется с замечаниями о плоских комплексах ионов d^1 и d^8 , сделанными нами в разделе 4 гл. 3.

Среди ионов, у которых обнаруживаются сильные искажения, наиболее исследован ион Cu^{2+} . Для него характерны октаэдрические и плоские комплексы, хотя известно и несколько тетраэдрических, как, например, в Cs_2CuCl_4 . Симметрия октаэдрических комплексов, как правило, нарушена, и во всех случаях, кроме K_2CuF_4 , обнаружены четыре короткие копланарные связи. В K_2CuF_4 найдены две короткие и четыре длинные связи * [3].

Хотя разработанная нами теория была использована для объяснения искажений в октаэдрических комплексах, очевидно, что основные принципы этой теории применимы и к другим координациям. Если «дырка» в оболочке d находится на орбите $d_{x^2-y^2}$, то связи в плоскости xy будут относительно прочнее, чем связи по оси z , даже в случае неодинаковых лигандов. На основе этого положения можно понять структуру других более сложных соединений двухвалентной меди. Для иллюстрации общих положений теории в табл. 9 мы собрали некоторые сведения о структуре соединений двухвалентной меди.

Изучены многие соединения Mn^{3+} , в том числе MnF_3 , ион $[\text{MnF}_6]^{3-}$ и Mn_3O_4 . В каждом из этих случаев также обнаружено, что из шести связей центрального иона четыре короткие, а две более длинные. Свойства иона Cr^{2+} изучались в соединении CrF_2 , которое, как оказалось, имеет такую же искаженную структуру рутила, как и CuF_2 . Ион Ni^{3+} исследовался в некоторых комплексных оксидах, таких, как NaNiO_2 . Установлено, что он имеет в этом соединении низкоспиновую конфигурацию и связан с ионами кислорода четырьмя короткими и двумя длинными связями. Ион Co^{2+} обычно встречается в вы-

* Совсем недавно были обнаружены еще два случая такого искажения в соединениях MCrF_3 и MCuF_3 , где M — щелочной металл.

Таблица 9

Межатомные расстояния в некоторых соединениях Cu^{2+}

Соединение		На расстоянии, Å
CuO	4O	1,95 (плоская квадратная конфигурация)
CuCl_2	4Cl	2,30
	2Cl	2,95
CuBr_2	4Br	2,40
	2Br	3,18
CsCuCl_3	4Cl	2,30
	2Cl	2,64
CuF_2	4F	1,93
	2F	2,27
(CrF_2)	4F	1,98—2,01
	2F	2,43
K_2CuF_4	4F	2,08
	2F	1,95
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4O (OH)	1,98
	2O	2,71
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2H ₂ O	2,01
	2Cl	2,31
	2Cl	2,98
$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2H ₂ O	2,01
	2Cl	2,29
	2Cl	2,93
$\text{Cu}(\text{ацетат})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4O	1,97
	H ₂ O	2,30
	Cu	2,64
$\text{Cu}(\text{форминат})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4O	2,00
	2H ₂ O	2,36
$\text{Cu}(\text{пролин})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2N	1,99
	2O	2,03
	2H ₂ O	2,52
$\text{CuCl}_2(\text{пиридин})_2$	2N	2,02
	2Cl	2,28
	2Cl	3,05
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4N	2,05
	H ₂ O	2,59
	H ₂ O	3,37
Cu -диметилглиоксим	4N	1,94
	O	2,43
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	2N	1,95
	4Cl	2,76
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	2N	2,03
	4Br	2,88

сокоспиновых комплексах. Изученные низкоспиновые его комплексы считают плоскими, хотя рентгеноструктурным анализом это до сих пор не подтверждено.

Таким образом, все те ионы, для которых на основе простой модели была предсказана возможность искажения, были найдены либо в специфически искаженных октаэдрических комплексах, либо в плоских комплексах. Может показаться, что из обширной литературы по химии координационных соединений мы выбрали лишь та-

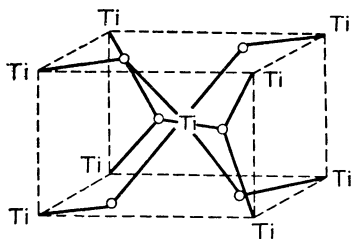


Рис. 23. Структура рутила.

кие примеры, которые подтверждают полученные на основе простой теории выводы. То, что это не так и что структура комплексов действительно определяется строением электронных оболочек ионов, становится ясным, если рассматривать ряд аналогичных соединений. Например, все фториды ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} имеют структуру рутила (рис. 23), а фториды Cr^{2+} и Cu^{2+} — структуру рутила, искаженную описанным выше образом. Это различие в структурах вряд ли связано с упаковкой в кристалле, поскольку условия упаковки для всех этих ионов одинаковы. Сейчас известно много других таких рядов, например CrF_3 , MnF_3 и FeF_3 , в котором только фторид марганца имеет искаженную структуру. Сюда же относится большой ряд смешанных окислов, имеющих структуру шпинели, которая искажена, если октаэдрические положения заняты ионами Cu^{2+} или Mn^{3+} (или, как мы увидим позже, если тетраэдрические положения заняты ионами Ni^{2+} и Cu^{2+}). Отсюда, по-видимому, с уверенностью можно заключить, что в стереохимическом смысле ионы с конфигурациями d^4 , d^7 и d^9 действительно отличаются от других ионов переходных металлов. Много других примеров, подтверждающих эту точку зрения, можно найти в обзорных работах, перечисленных в конце этой главы.

В этом разделе мы повсеместно использовали электростатическую интерпретацию эффекта Яна — Теллера.

Сделано это было только для удобства изложения. Мы помним, что в теории молекулярных орбит разрыхляющими являются орбиты e_g ; орбита $d_{x^2-y^2}$ может взаимодействовать с лигандами в плоскости xy , в то время как орбита d_{z^2} наиболее эффективно взаимодействует с лигандами, расположенными вдоль оси z . Отсюда следует, что, если на орбите d_{z^2} находятся два разрыхляющих электрона, а на орбите $d_{x^2-y^2}$ только один, как у иона Cu^{2+} , связи будут наиболее прочными с лигандами, расположенными в плоскости xy . Следовательно, как и в электростатической теории, мы ожидаем осуществления в таком комплексе четырех коротких копланарных связей и двух длинных по оси z . Читатель может легко убедиться, что во всех рассмотренных примерах теория молекулярных орбит приводит к тем же результатам, что и ионная теория. Таким образом, стереохимические соображения не дают никаких указаний о степени ковалентности связей, образованных этими ионами.

Рассмотрим теперь ионы с различным числом d -электронов в октаэдрическом поле. Прежде всего заметим, что заполненные и полузаполненные оболочки d -электронов не могут привести к искажению. Возьмем, например, ион с двумя электронами на орбитах e_g . В наиболее устойчивом состоянии эти электроны будут иметь параллельные спины, и поэтому один из них должен занимать орбиту $d_{x^2-y^2}$, а другой орбиту d_{z^2} . Тогда экранирование остова центрального иона будет одинаковым вдоль всех осей x , y и z , и искажения не возникнут.

Мы получим тот же самый результат, рассматривая энергию двух d -электронов в поле с нарушенной симметрией (см. рис. 22). При условии параллельности спинов этих электронов один из них становится менее устойчивым в той же степени, в какой другой становится более устойчивым, так что не возникает никакого энергетического эффекта, а, следовательно, и тенденция к искажению отсутствует. В точности такие же рассуждения показывают, что конфигурация $(t_{2g})^3$ устойчива в октаэдрическом поле.

Мы приходим к заключению, что в пределах используемого нами приближения, пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, следует ожидать отсутствия

искажений как у высокоспиновых комплексов d^3 , d^5 или d^8 , так и у низкоспиновых комплексов d^6 . И действительно в этих комплексах экспериментально не обнаружено никаких искажений.

Наконец, мы должны рассмотреть ионы с оболочками t_{2g} , которые не являются ни полностью заполненными, ни полузаполненными. Речь идет о высокоспиновых комплексах d^1 , d^2 , d^6 и d^7 и о низкоспиновых d^4 и d^5 . Рис. 6 (стр. 21) показывает, что орбиты t_{2g} взаимодействуют с лигандами гораздо слабее, чем орбиты e_g . По этой причине искажения, вызываемые несимметричным заполнением орбит t_{2g} , должны быть гораздо меньшими, чем искажения, связанные с вырождением орбит e_g . Подробное рассмотрение подтверждает и усиливает это заключение, хотя, вероятно, стоит заметить, что в случае лигандов, способных образовать прочные двойные связи, можно ожидать и несколько больших искажений. Непротиворечивые экспериментальные данные об эффектах Яна — Теллера в таких ионах отсутствуют. Однако некоторые из имеющихся наблюдений свидетельствуют о возможности возникновения небольших искажений. Представляется маловероятным, чтобы искажения из-за эффекта Яна — Теллера, вызываемые электронами t_{2g} , могли быть причиной сильных отклонений от стереохимических выводов, сделанных на основе ионной теории.

3. ПЛОСКИЕ НИЗКОСПИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d^8

В разделе 4 гл. 3 мы убедились, что для объяснения существования плоских соединений ионов d^7 и d^8 достаточно понять, что орбита $d_{x^2-y^2}$ в плоском окружении гораздо менее устойчива, чем любые другие d -орбиты. В последнем разделе было показано, что в октаэдрическом окружении низкоспиновые ионы действительно проявляют сильную тенденцию к искажению, вплоть до образования плоских комплексов, тогда как высокоспиновые ионы d^8 в таком же поле лигандов этой тенденции не проявляют. Низкоспиновые правильные октаэдрические комплексы с конфигурацией d^8 существовать не должны. В данном разделе мы более внимательно рас-

смотрим эти две ситуации с целью найти причины столь отчетливо выраженной разницы в поведении.

Рассмотрим сначала влияние искажения окружения иона d^8 на его уровни энергии. Наинизшее состояние в правильном октаэдрическом поле соответствует конфигурации $(t_{2g})^6(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ с параллельными спинами неспаренных электронов. Есть и другие состояния с той

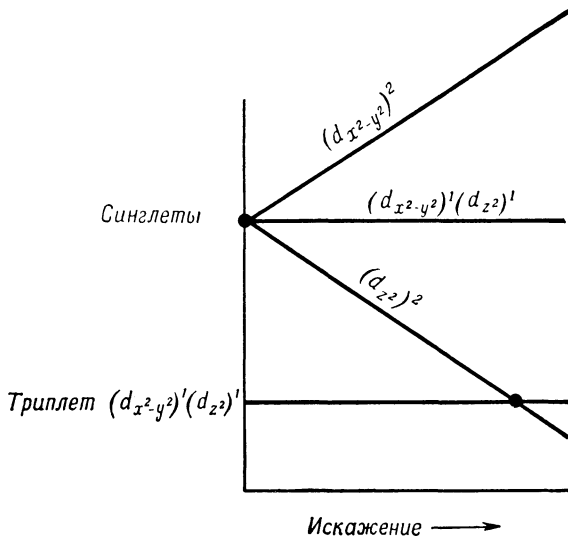
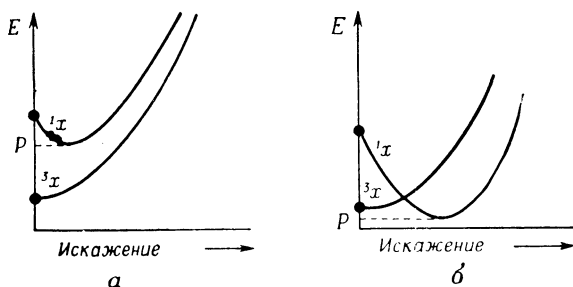


Рис. 24. Схематическая диаграмма энергии состояний $(t_{2g})^6(e_g)^2$ в искаженных октаэдрических (или плоских) окружениях.

же орбитальной энергией, имеющие конфигурации $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2$ и $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2$. Но поскольку в каждой из них имеются два электрона e_g с антипараллельными спинами, то обменная энергия в этих конфигурациях меньше. При искажении молекулы орбитальная энергия основного состояния остается неизменной, однако это искажение сильно влияет на энергию некоторых возбужденных состояний. Если мы укоротим четыре связи и удлиним две, то устойчивость конфигурации $(d_{z^2})^2$ увеличится на $\delta(2 \cdot \frac{1}{2}\delta)$, а конфигурации $(d_{x^2-y^2})^2$ уменьшится на ту же величину, как это показано на рис. 24

(ср. с рис. 22). По мере усиления искажения значение δ растет. В конце концов значение δ должно превысить разность в обменной энергии между состоянием с двумя параллельными неспаренными спинами d -электронов и наименьшим (диамагнитным) состоянием. В этот момент конфигурация молекулы меняется от высокоспиновой к низкоспиновой.

Мы видим, что в комплексах d^8 не следует ожидать появления *небольших* искажений. Искажение представляет собой процесс типа «все или ничего»; происходит



Р и с. 25. Кривые потенциальной энергии, показывающие:

а — устойчивость высокоспинового комплекса с неискаженной симметрией; *б* — возможность образования низкоспинового основного состояния. Следует иметь в виду, что искажение велико, если кривые пересекаются, и равно нулю в противоположном случае.

искажение или не происходит, зависит от того, оказывается ли энергия верхнего уровня со спаренными спинами ниже энергии неискаженного октаэдрического комплекса при его равновесном междъядерном расстоянии или не оказывается. Это показано на рис. 25. Приведенная схема отличается от схемы на рис. 24 тем, что в первой учтена энергия отталкивания между заполненными оболочками.

Ясно, что причина искажений в комплексах d^8 хотя и имеет некоторые особенности, тесно связана с причинами искажений в комплексах d^9 . В первом случае вся избыточная обменная энергия высокоспинового состояния должна быть скомпенсирована, прежде чем искаженная структура станет устойчивой, и поэтому мини-

мально допустимое искажение должно уравнивать определенную потерю обменной энергии. Во втором случае единственной силой, противодействующей искажению, является обычная сила отталкивания между заполненными оболочками, а так как эта сила пропорциональна степени искажения, возможны искажения любого порядка.

Возвращаясь теперь к ионам d^7 , мы видим, что ситуация оказывается несколько сложнее, чем мы указывали раньше. У ионов со спаренными спинами должны наблюдаться искажения, а поскольку при искажении не происходит потери обменной энергии, степень искажения не ограничена снизу. С другой стороны, комплексы, которые в основном состоянии не имеют спаренных спинов, все же могут встречаться в виде плоских комплексов со спаренными спинами, если стабилизация, вызванная искажением, превышает разность в энергии между неискаженными высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями. Таким образом, ионы d^7 , в связи с возможностью их существования как в низкоспиновых, так и в высокоспиновых правильных октаэдрических комплексах, по их тенденции к искажению частично напоминают ионы d^7 , а частично — ионы d^8 . Такая ситуация не возникает ни для какой другой конфигурации.

4. ИСКАЖЕНИЯ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Искажения в тетраэдрических комплексах не столь существенны, как искажения, описанные выше. Для полноты дадим довольно сжатое изложение теории. Как мы видели в гл. 2, неустойчивые орбиты t_2 в тетраэдрических комплексах взаимодействуют с лигандами сильнее, чем орбиты e . Следовательно, больших искажений можно ожидать только тогда, когда орбиты t_2 заселены одним, двумя, четырьмя или пятью электронами, т. е. у высокоспиновых комплексов d^3 , d^4 , d^8 и d^9 .

Имеется небольшое число работ по изучению тетраэдрических комплексов с точностью, достаточной для обнаружения искажений. Сюда относятся комплексы ионов с конфигурациями d^8 и d^9 , а именно ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} . В каждом случае наблюдаемое искажение было таким,

что сохранялась тетрагональная симметрия (рис. 26). Поэтому мы рассмотрим только этот тип искажений. Сначала предположим, что имеется только один электрон (или четыре электрона) на орбите t_2 . Если направить ось z по тетрагональной оси, то d -электрон должен находиться на орбите d_{xy} . Отсюда следует, что тетраэдр должен удлиниться, как показано на рисунке, потому что электрон $d_{x^2-y^2}$ отталкивает лиганды.

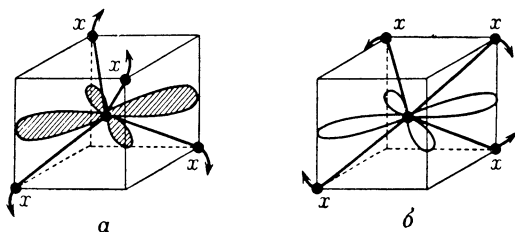


Рис. 26. Тетрагональные искажения тетраэдрического окружения. а — удлинение тетраэдра в присутствии одного t_2 -электрона для конфигураций d^3 и d^8 ; б — сплющивание тетраэдра при наличии дырки в оболочке t_2 для конфигураций d^4 и d^9 .

Если орбита t_2 заселена двумя (или пятью) электронами, ситуация оказывается несколько иной. Для сохранения тетрагональной симметрии эти два электрона необходимо разместить на орбитах d_{xz} и d_{yz} . Тогда отталкивание между электронами и лигандами приводит к сплющиванию тетраэдра вплоть до вырождения его в плоскость. Это заключение станет очевидным, если вспомнить, что два электрона на орбитах d_{xz} или d_{yz} эквивалентны положительной «дырке» на орбите d_{xy} , поскольку трех электронов достаточно для заполнения как раз на половину орбит t_2 . Такая положительная «дырка» будет притягивать лиганды, как это показано на рис. 26, б.

Экспериментально установлено, что тетраэдр ионов Cl^- в комплексе $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ сплюснут, а в $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ гораздо ближе к правильному тетраэдру. Точно так же, тетраэдрическое окружение иона Cu^{2+} в CuCr_2O_4 сплюснуто, в противоположность аналогичным окружениям ионов

Co^{2+} и Zn^{2+} . С другой стороны, окружение Ni^{2+} в NiCr_2O_4 как будто бы является вытянутым, как это и следует из теории.

В заключение заметим, что возможен иной, отличный от приведенного в предыдущем разделе, подход к плоским комплексам Cu^{2+} . Их можно рассматривать как очень сильно искаженные тетраэдрические комплексы. Однако практически это ничего существенно не изменяет.

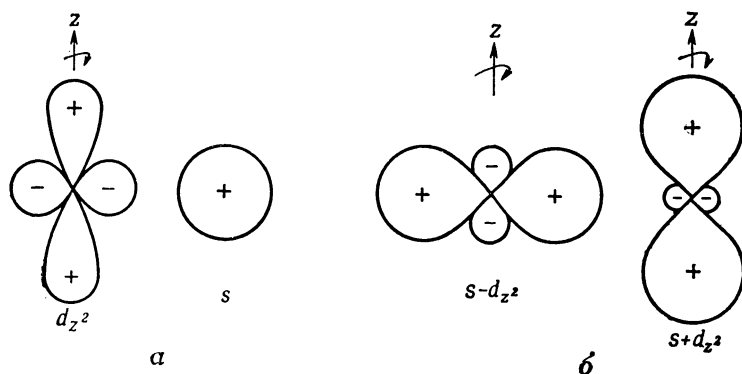
5. ЛИНЕЙНАЯ КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ d^{10}

Из простейшей ионной теории следует, что большие ионы, такие как Ag^+ , Au^+ и Hg^{2+} , должны всегда встречаться в окружениях с высоким координационным числом. Кристаллографические исследования, однако, показывают, что многие соединения Cu^+ , Ag^+ и в особенности Au^+ и Hg^{2+} содержат ионы металла в линейной координации. Так, например, в HgCl_2 каждый ион Hg^{2+} окружен двумя коллинеарными с ним ионами хлора и еще четырьмя соседями, находящимися на гораздо больших расстояниях. Подобным же образом Cu_2O и Ag_2O имеют уникальную кристаллическую структуру, в которой ионы металла находятся в линейной координации. Ион Hg^{2+} очень трудно (если это вообще возможно) найти в правильном октаэдрическом окружении, хотя тетраэдрические комплексы этого иона встречаются нередко.

Часто говорят, что линейная координация указывает на образование ковалентных связей при гибридизации sp , а не на образование ионных связей. Если такое объяснение считать удовлетворительным, задайте себе вопрос, почему, например, Hg^{2+} образует преимущественно связи sp , а Zn^{2+} и Cd^{2+} их не образуют.

s -Орбита у ртути безусловно устойчивее этой орбиты у цинка и кадмия. Само по себе это не благоприятствует образованию sp -связей по сравнению с октаэдрической координацией, а должно приводить к более или менее равномерному повышению устойчивости обоих расположений; разница в энергиях s - и p -уровней у ртути также велика. Большое значение этой разницы

должно, конечно, благоприятствовать образованию небольшого числа связей с большим вкладом состояния s в каждую связь, а не большому числу связей, но с малыми вкладами состояния s . Разность энергий s - и p -орбит в Cu^+ , Ag^+ , Au^+ и Hg^{2+} между тем ненамного больше, чем в других родственных им ионах, и, по мнению



Р и с. 27.

а — орбиты d_{z^2} и s ; б — гибридные орбиты типа $s-d_{z^2}$ и $s+d_{z^2}$.

автора, не настолько велика, чтобы только этим можно было объяснить значительные различия в их стереохимическом поведении.

Таблица 10

Энергия низших состояний конфигурации d^9s по сравнению с энергией основного состояния d^{10} , эв

	Cu^+	Zn^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}
d^9s	2,7	9,7	4,8	10,0	1,9	5,3	9,3

Вторым и, вероятно, более важным фактором является смешение d - и s -орбит. В табл. 10 приведены значения расстояний $d-s$ для обычных ионов d^{10} . Следует заметить, что сильно выраженная тенденция к линейной координации всегда ассоциируется с небольшим значе-

нием разности энергии $d-s$. Мы считаем, что действительная причина этого состоит в том, что смешение (гибридизация) орбит d и s может привести к такому распределению заряда, которое благоприятствует линейному расположению, поскольку удаляется заряд из области между лигандами и ионом металла. На рис. 27 схематично изображены орбиты d и s и два гибрида типа $d-s$. В результате переноса двух электронов, обычно занимающих в ионе d^{10} орбиту d_{z^2} , на гибридную орбиту $1/\sqrt{2}(d_{z^2} - s)$ заряд переходит с оси z на плоскость xy . Это может привести к образованию очень сильных связей вдоль оси z . Однако для того, чтобы осуществить такое смешение, необходимо перенести электроны с орбиты d на следующую орбиту s , так что весь процесс перенесения и искажения энергетически выгоден только тогда, когда расстояние между d - и s -уровнями достаточно мало.

В действительности линейные координации и смешение d - и s -орбит тесно связаны с эффектом Яна — Теллера, речь о котором шла в предыдущих разделах, и теория эта может быть развита точно таким же образом. Однако следует заметить, что между этими двумя эффектами все же имеются существенные различия, обсуждение которых можно найти в литературе [4].

ЛИТЕРАТУРА

Общие литературные источники

- Dunitz J. D., Orgel L. E., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1960, Vol. II.
Nyholm R. S., *Progress in Stereochemistry*, **1**, 322 (1954).
Gillespie R. J., Nyholm R. S., *Progress in Stereochemistry*, **2**, 261 (1958).
Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1950.
1. Öpik U., Pryce M. H. L., *Proc. Roy. Soc. A.*, **238**, 425 (1957).
 2. Liehr A. D., Ballhausen C. J., *Ann. Phys. (N. Y.)*, **3**, 304 (1958).
 3. Knox K., *J. Chem. Phys.*, **30**, 991 (1959).
 4. Orgel L. E., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4186.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

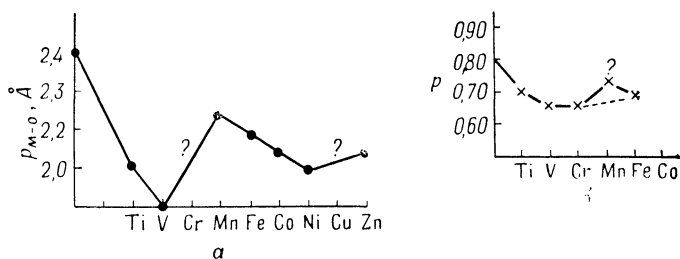
1. ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Если отсутствуют эффекты, обусловленные кристаллическим полем, можно ожидать, что радиусы последовательных ионов переходных металлов будут неуклонно уменьшаться, точно так же, как радиусы редкоземельных элементов уменьшаются от лантана к лютецию. Это объясняется тем, что добавочный d -электрон недостаточно экранирует другие d -электроны от возросшего заряда ядра при увеличении атомного номера, и поэтому в ряду переходных металлов d -орбиты должны сокращаться. Ван Сантен и ван Виринген первыми указали на то, что отклонения наблюдаемых радиусов от этого простого правила могут быть легко объяснены качественно, если учесть угловое распределение различных d -электронов [1].

Электроны t_{2g} взаимодействуют с лигандами и отталкивают их не так сильно, как электроны e_g . Отсюда следует, что если при переходе от иона металла к его соседу по ряду увеличить ядерный заряд на одну единицу и добавить электрон t_{2g} , мы должны ожидать более сильного уменьшения ионного радиуса, чем при добавлении электрона e_g . Таким образом, в высокоспиновых комплексах большие уменьшения радиуса ожидаются при заполнении орбит t_{2g} первыми тремя электронами. Затем при заполнении орбит e_g четвертым и пятым электронами радиус сокращается меньше и даже может увеличиться. Та же картина должна наблюдаться и при добавлении (по одному) следующих пяти электронов. Из рис. 28 видно, что радиусы изменяются именно так. Следует заметить, однако, что смысл радиусов ионов с

конфигурациями d^4 и d^9 не ясен, поскольку эти ионы не встречаются в правильных октаэдрических координациях. Однако можно не сомневаться в том, что радиусы ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} лежат над ожидаемой плавной кривой, как это и должно быть согласно теории поля лигандов.

Эти соображения могут быть распространены и на низкоспиновые комплексы. Поскольку число e_g -электронов уменьшается по мере перехода от высокоспиновой к низкоспиновой конфигурации, ионный радиус тоже должен уменьшаться. Уменьшение должно быть очень заметным в комплексах с конфигурациями d^5 и d^6 .



Р и с. 28.

a — расстояния между металлом и кислородом в оксидах металлов [2]; *b* — ионные радиусы трехвалентных ионов переходных металлов [1].

Объяснение этих же фактов с точки зрения теории молекулярных орбит также представляет интерес. Поскольку орбита t_{2g} является несвязывающей, то можно ожидать, что заполнение ее электронами не скажется на прочности связи. Таким образом, по мере продвижения вдоль периодов периодической системы, когда для компенсации увеличения заряда ядра добавляется t_{2g} -электрон, ионные радиусы должны всегда уменьшаться. Однако орбита e_g является разрыхляющей и при заполнении ее электронами прочность связи должна уменьшаться. Это приводит к удлинению связи металл — лиганд, которое может быть (а может и не быть) большим, чем среднее уменьшение ионного радиуса, наблюдаемое при переходе между последовательными членами ряда. Если это удлинение больше, то ионный радиус

с ростом атомного номера фактически увеличивается, в противном случае он уменьшается, но в меньшей степени, чем обычно. Подобным же образом явление спаривания спинов всегда сопровождается переносом электронов с разрыхляющих орбит на несвязывающие и, следовательно, приводит к увеличению порядка связи, что влечет за собой уменьшение кажущегося ионного радиуса.

2. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛЕМ ЛИГАНДОВ

Кристаллическое поле безусловно влияет на значения энергий решеток ионных соединений переходных металлов и теплот образования комплексных ионов. Однако методы прямого измерения стабилизации полем лигандов отсутствуют, поскольку величина стабилизации является разностью между фактической теплотой образования и теплотой, которая имела бы в отсутствие кристаллического поля. Мы можем измерить первую величину, но, очевидно, не можем измерить вторую.

Поэтому нам остается воспользоваться косвенной методикой, основанной на оценке стабилизации полем лигандов по значениям Δ , определяемым из спектров. Мы знаем, что энергии орбит t_{2g} и e_g изменены по сравнению со средним значением энергии d -электрона в октаэдрическом окружении, соответственно на $-2/5\Delta$ и $3/5\Delta$. Таким образом, если основное состояние имеет конфигурацию $(t_{2g})^p(e_g)^q$, энергия его в поле лигандов будет просто $(-2/5p + 3/5q)\Delta$. При отсутствии ориентации электронов в поле лигандов стабилизации, естественно, не будет, так как тогда на орбите t_{2g} будет $3/5n$ электронов, а на орбите e_g будет $2/5n$ электронов. Таким образом, с некоторыми оговорками, на которых мы остановимся ниже, можно сказать, что величина $(-2/5p + 3/5q)\Delta$ является мерой стабилизации, обусловленной полем лигандов в октаэдрических комплексах. В табл. 11 приведены значения этой величины для различных высокоспиновых конфигураций, как для октаэдрического, так и для тетраэдрического окружения. Следует заметить, что эти величины определялись в предположении, что при всех конфигурациях на орбитах t_{2g} и e_g нахо-

дится целое число электронов. Поэтому они несколько неточны для ионов с конфигурациями d^2 и d^7 в октаэдрической координации и ионов d^3 и d^8 в тетраэдрической координации (см. гл. 6).

Таблица 11
Стабилизации в поле лигандов для
октаэдрических и тетраэдрических
окружений

Число d -электронов	Октаэдрический комплекс	Тетраэдрический комплекс
1, 6	$-\frac{2}{5}\Delta$	$-\frac{3}{5}\Delta$
2, 7	$-\frac{4}{5}\Delta$	$-\frac{6}{5}\Delta$
3, 8	$-\frac{6}{5}\Delta$	$-\frac{4}{5}\Delta$
4, 9	$-\frac{3}{5}\Delta$	$-\frac{2}{5}\Delta$
0, 5, 10	0	0

Величины, приведенные в табл. 11, являются приближенными и по другой причине. Мы предположили, что стабилизация в кристаллическом поле представляет собой полную энергию в поле лигандов, вычисленную на основании оптических данных. Это не совсем точно, поскольку мы пренебрегали влиянием стабилизации в поле лигандов на ионные радиусы. Фактически часть энергии поля лигандов расходуется на преодоление обычных сил отталкивания в кристалле, что приводит к небольшому уменьшению ионных радиусов. Этот эффект может быть очень малым и обсуждать его количественно очень трудно [2].

В то время как для большинства ионов значения стабилизаций в поле лигандов, приведенные в табл. 11, непосредственно связаны с наблюдавшимися термодинамическими величинами, при конфигурациях ионов d^4 и d^9 в октаэдрической координации такого соответствия нет. Дело в том, что эти ионы еще стабилизируются дополнительно благодаря эффекту Яна — Теллера. Следовательно, эффекты кристаллического поля, приведенные в табл. 11, для важных случаев — ионов Cr^{2+} и Cu^{2+} — занижены на величину, которая в настоящее время не может быть рассчитана.

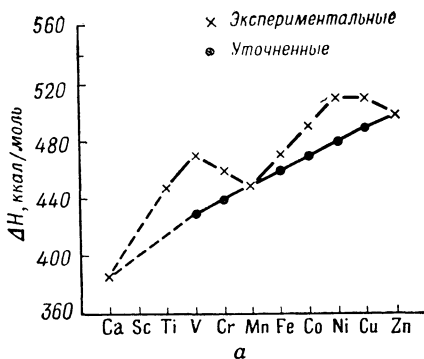
Обращаясь теперь к экспериментальным данным, мы находим, что теплоты гидратации двухвалентных ионов переходных металлов располагаются не на плавной кривой, а проявляют ясно выраженный минимум для Mn^{2+} . Поскольку для иона Mn^{2+} характерны также и минимальные значения энергии поля лигандов, можно предположить наличие связи между этими двумя явлениями. Оказалось, что если вычесть величины стабилизации в кристаллическом поле, рассчитанные из спектроскопических значений Δ , из значений энергий гидратации, то полученные в результате энергии гидратации (после внесения поправок на влияние поля лигандов) действительно располагаются на более плавной кривой (рис. 29, а). Для трехвалентных ионов столь же плавная кривая также получается только после внесения поправок на влияние кристаллического поля (рис. 29, б).

Эти наблюдения приводят к следующей гипотезе.

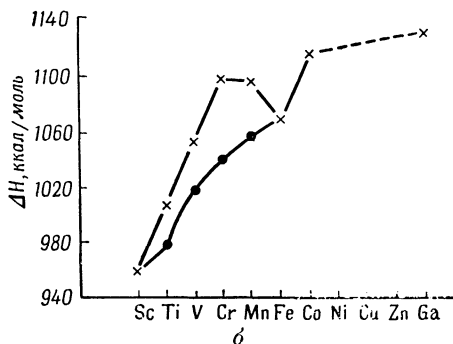
В отсутствие поля лигандов термодинамические свойства соединений переходных металлов, или по крайней мере их теплоты образования, изменялись бы плавно вдоль переходного ряда, например от Ti^{2+} к Zn^{2+} .

Следует заметить, что мы не утверждаем, будто бы все различия между ионами вызываются стабилизацией в кристаллическом поле. Так, например, устойчивость и *после внесения поправок на влияние поля лигандов* неуклонно повышается от Ti^{2+} к Zn^{2+} . Это, несомненно, связано с уменьшением ионного радиуса и с одновременным возрастанием электроотрицательности по мере продвижения вдоль ряда. За счет эффектов поля лигандов можно отнести только разрывы непрерывности в равномерном изменении теплот гидратации и т. п. Строго говоря, и это является до некоторой степени спорным; ниже мы вернемся к этому вопросу.

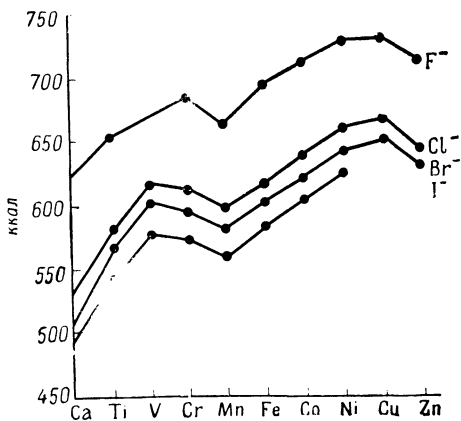
Временно допуская справедливость высказанной нами гипотезы, мы можем теперь понять, почему «двугорбая» кривая, полученная для энергий гидратации ионов, получается также и для энергий решеток большого числа соединений переходных металлов, как это показано при помощи нескольких избранных примеров на рис. 30.



Р и с. 29. Экспериментальные и уточненные теплоты гидратации.



α — двухвалентных ионов;
б — трехвалентных ионов.



Р и с. 30. Энергии решеток галогенидов двухвалентных металлов.

В тетраэдрических комплексах эффекты стабилизации проявляются гораздо слабее, чем в октаэдрических. Объясняется это очень большим отличием в величинах расщепления в кристаллическом поле для этих геометрических конфигураций. Кроме того, для окончательного суждения имеющихся экспериментальных данных недостаточно. В разделе 4 мы увидим, что имеются, однако, обоснованные качественные данные, говорящие о том, что стабилизация в поле лигандов существенна также и при тетраэдрическом окружении.

Таблица 12

Энергии стабилизации молекулярных орбит для произвольно ориентированных электронов и для реальных конфигураций

Предполагается, что на связывающих орбитах e_g находятся 4 электрона, и энергия стабилизации связывающей e_g -орбиты равна энергии дестабилизации разрыхляющей e_g -орбиты и равна Δ (орбита t_{2g} — несвязывающая)

Число d -электронов	Стабилизация молекулярной орбиты в случае произвольной ориентации d -электронов	Стабилизация молекулярной орбиты в случае реальной конфигурации	Стабилизация в поле лигандов
0	4Δ	4Δ	0
1	$18/5\Delta$	4Δ	$2/5\Delta$
2	$16/5\Delta$	4Δ	$4/5\Delta$
3	$14/5\Delta$	4Δ	$6/5\Delta$
4	$12/5\Delta$	3Δ	$3/5\Delta$
5	2Δ	2Δ	0
6	$8/5\Delta$	2Δ	$2/5\Delta$
7	$6/5\Delta$	2Δ	$4/5\Delta$
8	$4/5\Delta$	2Δ	$6/5\Delta$
9	$2/5\Delta$	Δ	$3/5\Delta$
10	0	0	0

В прошлом возникло некоторое недоразумение, связанное с тем, что при оценке эффекта стабилизации он не был обнаружен для иона Mn^{2+} . Отсюда возникло ошибочное представление, что в молекулярно-орбиталь-

ном варианте теории поля лигандов d -орбиты не вносят никакого вклада в образование связей. Это неверно, потому что на связывающей орбите e_g имеются четыре электрона, а на разрыхляющей — только два. В табл. 12 приведены энергии стабилизации, рассчитанные в рамках метода молекулярных орбит для различных электронных конфигураций, встречающихся в октаэдрических окружениях, а также энергии, рассчитанные для ионов с произвольно ориентированными d -электронами, т. е. при отсутствии кристаллического поля, но в том же окружении. Как видно, последние величины плавно изменяются на протяжении всего ряда, и поэтому есть все основания при рассмотрении эффектов поля лигандов включить их в равномерное увеличение устойчивости вдоль ряда. Именно по этой причине мы не полностью принимаем их во внимание при обсуждении влияния d -электронов на термодинамические свойства комплексов.

3. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗКОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Обычно считают, что низкоспиновые комплексы ионов d^5 и d^6 более устойчивы, чем соответствующие высокоспиновые комплексы. Это верно, однако необходимо более тщательно проанализировать положение, чтобы различить все влияющие факторы.

Во-первых, существует чисто кинетический фактор. По причинам, на которых мы остановимся подробно в гл. 7, октаэдрические низкоспиновые комплексы ионов d^6 особенно инертны как по отношению к реакциям замещения, так и по отношению к окислительно-восстановительным реакциям. В результате часто возникало впечатление, что такие соединения термодинамически более устойчивы, чем это есть на самом деле. С другой стороны, уже сам факт, что основное состояние комплекса имеет низкоспиновую конфигурацию, гарантирует ему большую устойчивость, по сравнению с той, которая была бы при наличии неспаренных спинов, потому что высокоспиновое состояние по энергии располагается выше основного состояния.

Дополнительная устойчивость состояния со спаренными спинами может быть ненамного больше kT , т. е. ненамного больше нескольких килокалорий. Однако после перехода точки спаривания спинов дополнительная стабилизация комплекса со спаренными спинами быстро возрастает. Например, избыточная стабилизация в поле лигандов для иона с конфигурацией d^6 растет как 2Δ , а поэтому фактически в большинстве случаев эффект оказывается ощутимым. Исключение составляет

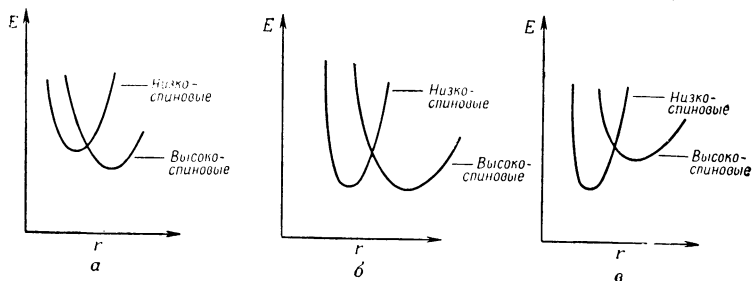


Рис. 31. Кривые потенциальной энергии комплексов.

a — высокоспиновых; *б* — равновесных; *в* — низкоспиновых комплексов.

ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который хотя и имеет спаренные спины, но расположен настолько близко к переходной точке, что едва ли стабилизирован более, чем на 5 ккал.

Более полное обсуждение влияния спаривания спинов на устойчивость предполагает учет изменения ионного радиуса, а, следовательно, и величины Δ , которое происходит при изменении конфигурации основного состояния. Кривые потенциальной энергии для высокоспиновых и низкоспиновых комплексов приведены на рис. 31. (Следует обратить внимание на то, что низкоспиновое состояние всегда имеет минимум энергии при меньшем межъядерном расстоянии, чем высокоспиновое состояние.) На рис. 31, *a* и *в* представлены простые случаи, когда основным состоянием является либо высоко-, либо низкоспиновое состояние. На рис. 31, *б* показан интересный промежуточный случай, когда минимумы энергии высоко- и низкоспиновых состояний находятся настолько близко друг от друга, что при комнатной температуре

возможно равновесие между ними. В этом случае магнитные свойства и спектры поглощения аномально изменяются с температурой. Такие эффекты наблюдались, в частности, для разнообразных порфириновых производных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и для окислов Co^{3+} .

Мы видели, что (почти по определению) низкоспиновый комплекс стабилизируется вследствие спаривания спинов. Нужно, однако, иметь в виду, что за эталонное состояние было выбрано гипотетическое высокоспиновое состояние того же самого комплекса. Не следует думать, что низкоспиновый комплекс термодинамически более устойчив, чем высокоспиновые комплексы других ионов металла.

4. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОНФИГУРАЦИЙ [3, 4]

Согласно общей точке зрения, развитой в этой главе, предполагается, что при отсутствии влияния кристаллического поля относительная устойчивость октаэдрических и тетраэдрических комплексов должна плавно изменяться вдоль любого ряда высокоспиновых комплексов переходных металлов. В том, что дело обстоит не совсем так, можно убедиться, рассмотрев последовательность ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Ион Zn^{2+} проявляет очень сильную тенденцию к тетраэдрической координации, на что указывают образуемые им тетраэдрические окись, аммиакат $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и некоторые другие комплексы. Ион Cu^{2+} известен в тетраэдрической координации только в $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, а также в нескольких смешанных окислах. Точно так же ион Ni^{2+} образует тетраэдрические комплексы только в исключительных случаях. Примерами могут служить $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$, NiCr_2O_4 и тетрафениларсониевая соль иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Однако ион Co^{2+} образует тетраэдрические комплексы весьма легко. Почти во всех синих соединениях Co^{2+} ион металла находится в тетраэдрической координации.

Этому можно легко дать качественное объяснение, воспользовавшись табл. 11. Стабилизация в поле лиган-

дов в октаэдрических комплексах этих ионов достигает максимума у Ni^{2+} (d^8), а в тетраэдрических комплексах у Co^{2+} (d^7), затем при переходе к Ni^{2+} снижается на $\frac{2}{5}\Delta$. Таким образом, постоянно возрастающая тенденция к образованию тетраэдрических комплексов, очевидная из сравнения Mn^{2+} с Zn^{2+} , ни один из которых не подвержен влиянию кристаллического поля, прерывается при переходе от Co^{2+} к Ni^{2+} . Фактически в этой точке вклад поля лигандов в разность энергии между октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами изменяется на $\frac{2}{5}(\Delta_{\text{окт}} + \Delta_{\text{тетр}})$.

Значение Δ для октаэдрической координации настолько сильно превышает значение Δ для тетраэдрической координации, что оно обычно преобладает над «энергией предпочтительного расположения». Однако в случае иона Co^{2+} энергия стабилизации в тетраэдрической координации все же довольно значительна. Эту теорию можно подвергнуть весьма серьезному испытанию, рассматривая распределение катионов в шпинелях.

Шпинелями называются комплексные окислы состава $\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4$, где M^{2+} может быть Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и другие, а M^{3+} — это Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и другие. Правильная структура состоит из почти плотно упакованной решетки ионов кислорода, в которой $\frac{1}{3}$ ионов металла располагается в тетраэдрических дырках, а остальные в октаэдрических (рис. 32). Шпинель называется: 1) нормальной, если ионы M^{2+} занимают тетраэдрические положения, а ионы M^{3+} — октаэдрические, 2) обращенной, если ионы M^{3+} занимают тетраэдрические и половину октаэдрических положений, а ионы M^{2+} остальные октаэдрические положения, и 3) частично обращенной при всех других распределениях катионов.

Установлено, например, что $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4)$ является нормальной шпинелью, а $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4)$ — обращенной. Мы можем понять это, если вспомним, что ион Mn^{3+} (но не ион Mn^{2+}) стабилизируется кристаллическим полем и, следовательно, стремится расположиться в положениях с максимальной стабилизацией

в кристаллическом поле, т. е. в октаэдрических дырках. С другой стороны, Fe^{2+} чувствителен к кристаллическим полям, а Fe^{3+} нечувствителен, а следовательно, в этом случае двухвалентные ионы стремятся занять октаэдрические положения. Таким образом, в Mn_3O_4 трехвалентные ионы занимают октаэдрические положения, а в Fe_3O_4 половину из них занимают ионы Fe^{2+} .

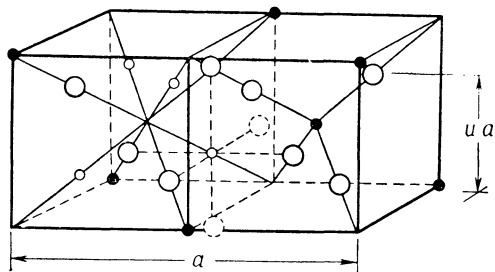


Рис. 32. Структура шпинели.

Если величины Δ известны с достаточной точностью для различных рассматриваемых ионов и для обоих типов распределений, приведенные выше качественные рассуждения можно изложить полуколичественно через энергии предпочтительного распределения. При оценке энергии предпочтительного распределения по значениям, найденным из спектров, можно получить довольно хорошее соответствие между расчетными и наблюдаемыми степенями инверсии.

Мы видим, что вследствие влияния поля лигандов комплекс может приобрести такую стереохимию, при которой ион металла имеет как раз столько устойчивых орбит, сколько их нужно для размещения всех его электронов. В связи с этим особенно интересна структура иона $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ (рис. 9, стр. 24). Расположение ионов CN^- таково, что из всех d -орбит стабилизируется только одна (рис. 7, 2, стр. 22). Видимо, именно по этой причине такая структура характерна только для иона металла с одним или двумя d -электронами.

5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ [5, 6] *

Выше при обсуждении устойчивости соединений переходных металлов мы лишь мельком упомянули о влиянии электроотрицательности. Это трудная тема, но, к сожалению, ее необходимо коснуться, чтобы лучше понять смысл недавних дискуссий об устойчивости комплексных ионов в растворах. Те же самые общие рассуждения оказываются применимыми и к другим ранее обсужденным вопросам, таким, как энергии решеток и т. п.

Поскольку образование связей между ионами металлов и лигандами вызывается переходом электронов от лигандов к иону металла, можно ожидать, что прочность связи лиганд—металл будет возрастать при увеличении способности иона металла принимать электроны. В случае соединений переходных металлов электроны могут заселять орбиты *d*, *s* или *p*, а поэтому фактически можно говорить о трех видах сродства к электрону. Ради простоты рассмотрим только *d*- и *s*-орбиты.

Таблица 13

Сродство к электрону двухвалентных ионов переходных металлов для двух *s*-электронов и одного *d*-электрона, эв

	Сродство к <i>s</i> -электрону	Сродство к <i>d</i> -электрону		Сродство к <i>s</i> -электрону	Сродство к <i>d</i> -электрону
Ti ²⁺	20,46	13,5	Co ²⁺	24,91	17,0
V ²⁺	20,94	14,2	Ni ²⁺	25,78	18,1
Cr ²⁺	22,2	16,49	Cu ²⁺	27,5	20,3
Mn ²⁺	23,07	13,4	Zn ²⁺	27,35	—
Fe ²⁺	24,08	16,0			

В табл. 13 приведены энергии некоторых интересующих нас электронных процессов, а именно: $M^{2+}(d^n) + 2e \rightarrow M(d^n s^2)$ для сродства *s*-орбиты к электрону и

* См. также статью Я. К. Сыркина, Успехи химии, 31, 397 (1962). — Прим. ред.

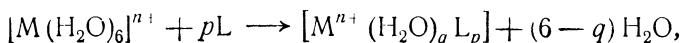
$M^{2+}(d^n) + e \rightarrow M^+(d^{n+1})$ для сродства d -орбиты к электрону. Энергия первого процесса не является наилучшей характеристикой сродства для s -электрона. Поэтому иногда вместо этого процесса рассматривают другой: $M^{2+}(d^n) + e \rightarrow M^+(d^n s)$ с участием одного s -электрона. Этот вопрос детально обсужден в литературе [5, 6]. Следует отметить, что энергия процесса $M^{2+}(d^n) + 2e \rightarrow M(d^n s^2)$ является просто суммой первых двух потенциалов ионизации нейтрального атома с конфигурацией $d^n s^2$. Однако она несколько отличается от последней величины для хрома и меди, которые имеют, соответственно, конфигурации $d^5 s$ и $d^{10} s$.

Можно отметить, что сродство к s -электрону равномерно возрастает в ряду от Ti^{2+} к Cu^{2+} и лишь слегка понижается у Zn^{2+} . Сродство же к d -электрону достигает резко выраженного максимума у $Cr^{2+}(d^4)$ и монотонно растет у элементов от $Mn^{2+}(d^5)$ к $Cu^{2+}(d^9)$. Теперь мы вправе задать себе вопрос, возможно ли, чтобы какая-нибудь часть или же вся энергия стабилизации, которую мы приписывали влиянию кристаллического поля, в действительности была обусловлена влиянием электроотрицательности, поскольку сродство к d -электронам минимально для конфигурации d^5 и максимально для конфигураций d^4 и d^9 .

Точка зрения автора заключается в том, что, хотя влияние электроотрицательности имеет очень важное значение, большая часть этого влияния учитывается уже при рассмотрении монотонного изменения исправленных теплот образования от Mn^{2+} до Zn^{2+} . Влияние кристаллического поля существенно в соединениях ионов Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} и играет главную роль в соединениях иона Cu^{2+} . Эта точка зрения, однако, не является общепринятой.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ В РАСТВОРЕ

При обсуждении устойчивости комплексных ионов в водном растворе нас будет интересовать не образование этих ионов из их компонентов, а реакции замещения



при которых определенное число молекул лиганда вытесняет равное или меньшее число молекул воды из первой координационной сферы иона металла.

Теплоту этой реакции можно рассматривать как состоящую из двух частей. Первая — это исправленная теплота реакции*, которая должна изменяться монотонно по всему ряду комплексов переходных металлов с данными лигандами в отсутствие влияния поля лигандов и электроотрицательности. Вторая часть — это разность между энергией кристаллического поля в гидрате и комплексном ионе (а также любая другая энергия, обусловленная влиянием электроотрицательности и не учтенная в первой части).

Из самых общих соображений вытекает, что влияние кристаллического поля благоприятствует реакциям, если поле лигандов — реагентов сильнее поля, образуемого молекулами воды и если ион металла чувствителен к стабилизации в кристаллическом поле. Системы с ионами Mn^{2+} и Zn^{2+} , на которые не влияют расщепления в поле лигандов, являются, как правило, удобными парами систем, на которых можно проследить общую тенденцию изменения исправленных теплот реакций во всем первом переходном периоде.

Лиганды, координирующиеся через имеющиеся у них атомы кислорода, обычно порождают кристаллические поля, сходные с полями, создаваемыми молекулами воды. Поэтому поля лигандов мало влияют на устойчивость комплексов с такими лигандами, в то время как комплексы с аминами и другими лигандами, порождающими сильные поля, могут быть сильно стабилизированы в поле лигандов. Так, например, можно ожидать, что ион Ni^{2+} , который стабилизируется сильнее, чем любой другой ион в правильных октаэдрических комплексах, будет проявлять очень большое сродство к аминам по отношению к воде, по сравнению, скажем, с Mn^{2+} , не подверженным влиянию поля лигандов. Это и другие подобные качественные заключения можно проверить

* Под этим мы подразумеваем разность между исправленными теплотами образования комплекса и гидрата (как это описано в разделе 2).

экспериментально, например, амины Ni^{2+} гораздо более устойчивы в отношении гидролиза, чем амины Mn^{2+} .

Количественные данные для проверки теоретических предсказаний можно получить только косвенным путем. Влияние поля лигандов вносит вклад в теплоту образования комплекса ΔH ; но большинство экспериментальных данных относится к константам равновесия для реакции в водном растворе, из которых можно непосредственно получить значения ΔF для реакций. Чтобы использовать эти последние величины для сравнения с расчетами по теории поля лигандов, необходимо сделать некоторые допущения о том, каким образом изменяется энтропия реакции для соответствующих реакций различных ионов. Предположим, что при проводимых нами сравнениях этими изменениями можно пренебречь.

В табл. 14 приведены некоторые типичные значения для последовательных констант образования комплексов двухвалентных ионов первого переходного периода. Вначале мы обсудим некоторые отличительные качественные особенности этих данных. Обычно последовательные константы устойчивости при образовании комплексов данного иона металла с данными лигандами монотонно уменьшаются от K_1 к K_6 . Частично это обусловлено статистическим эффектом, состоящим в том, что наличное число молекул воды, которые могут замещаться лигандами, уменьшается по мере увеличения числа молекул лигандов, уже находящихся в комплексе. Однако этим статистическим эффектом не объясняется все явление полностью, и следует предположить также наличие эффекта насыщения в том смысле, что каждый лиганд в комплексе увеличивает трудность замещения новых молекул воды теми же лигандами. По самой своей сущности этот эффект должен быть электронным. По-видимому, можно сказать, что сильно координирующиеся лиганды, такие как аммиак, отдают электроны несколько легче, чем вода. После того, как несколько молекул таких лигандов заместили соответствующее число молекул воды, сродство металла к электронам оказывается удовлетворенным в несколько большей мере, чем в гидрате, и поэтому преимущество, которое дает координация

Таблица 14

**Константы устойчивости некоторых комплексов металлов
в водном растворе**

Лиганд		Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
NH_3	K_1			2,11	2,79	4,15	2,37
	K_2			1,63	2,24	3,50	2,44
	K_3			1,05	1,73	2,89	2,50
	K_4			0,76	1,19	2,13	2,15
	K_5			0,18	0,75	—0,52	
	K_6			—0,62	0,03		
Этилендиамин	K_1	2,73	4,28	5,89	7,52	10,55	5,71
	K_2	2,06	3,25	4,83	6,28	9,05	4,66
	K_3	0,88	1,99	3,10	4,26	—1,0	1,72
Имидазол	K_1					4,37	2,58
	K_2					3,57	2,37
	K_3					2,85	2,23
	K_4					2,06	2,02
Оксалат	K_1	3,82	4,7	4,7		8,5	4,68
	K_2						2,36
Салицилальдегид	K_1	3,73	4,22	4,67	5,22	7,40	4,50
	K_2	3,06	3,40	3,63	3,97	5,91	3,60
Гидроксил	K_1	2,83		3,6	3,8	7,8	4,5
Салициловая кислота	K_1					10,6	

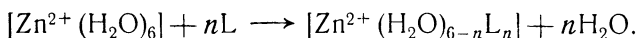
новых молекул, являющихся более сильными донорами электронов, уменьшается.

Ион Cu^{2+} необычен в том смысле, что у него внезапно происходит резкое падение устойчивости между K_4 и K_5 . Это несомненно связано с эффектом Яна — Теллера, т. е. с тенденцией иона Cu^{2+} образовывать

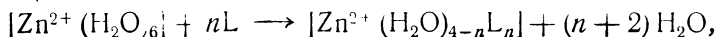
четыре прочные связи в плоскости и две более слабые для завершения искаженного октаэдра. В связи с этим представляют интерес проведенные недавно исследования аммиакатов иона Cr^{2+} , показавшие, что и в этом случае первые четыре константы изменяются нормальным образом, а при переходе от K_4 к K_5 наблюдается резкое падение. Эти факты трудно объяснить, если не учитывать характерные искажения для ионов d^4 и d^9 вследствие эффекта Яна — Теллера.

Не менее любопытная аномалия наблюдается у аммиакатов Zn^{2+} . Константа увеличивается от K_1 к K_3 , затем уменьшается после K_4 , причем это падение протекает гораздо быстрее. Это явление также объясняется стереохимическими тенденциями рассматриваемого иона металла. Из всей этой группы ион Zn^{2+} наиболее устойчив в тетраэдрическом окружении. В водных растворах как будто бы преобладает комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (что, вероятно, объясняется громадным избытком воды). Среди аммиакатов наиболее устойчивым является $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, хотя при достаточно высоких концентрациях аммиака может образоваться и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Поскольку октаэдрическая конфигурация устойчива в отсутствие аммиака, а тетраэдрическая — в присутствии четырех молекул аммиака, мы вправе предположить, что по мере увеличения числа молекул аммиака будет происходить монотонное изменение относительной устойчивости октаэдрических и тетраэдрических окружений. Теперь вспомним, что во всех обычных методах определения этих констант равновесия измеряют сумму констант образования для тетраэдрически и октаэдрически координированных комплексов, содержащих фиксированное число лигандов. В случае иона Zn^{2+} можно предположить, что K состоит из двух частей. Первая, $K^{\text{окт}}$, уменьшается от K_1 к K_6 и соответствует обычной реакции:



Вторая, $K^{\text{тетр}}$, возрастает от малого значения для K_1 до большего значения K_4 , поскольку она соответствует реакции:



и мы ожидаем, что относительная устойчивость тетраэдрической конфигурации будет возрастать с ростом n . Теперь мы можем понять наблюдаемое поведение суммарной K для Zn^{2+} . Увеличение K между K_1 и K_2 и между K_2 и K_3 происходит благодаря повышению устойчивости тетраэдрического комплекса по сравнению с октаэдрическим. Резкое падение после K_4 объясняется тем, что K_5 и K_6 *должны* соответствовать октаэдрическим комплексам.

Теми же причинами обусловлены многие другие аномалии. Например, для аммиакатов Ag^+ K_2 больше, чем K_1 , из-за линейной структуры иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, отличной от стереохимии гидратированного иона Ag^+ . Подобным же образом вторые константы кислотной диссоциации гидратированных ионов Hg^{2+} и In^{3+} больше, чем первые, видимо потому, что в противоположность гидратированным ионам Hg^{2+} и Tl^{3+} ионы $[Hg(OH)_2]$ и $[In(OH)_2]^+$ имеют линейную структуру, характерную для некоторых ионов с конфигурацией d^{10} .

Для количественной проверки теории поля лигандов следует определить из спектроскопических данных энергии стабилизации в поле лигандов гидратированных и комплексных ионов. Разность этих энергий даст нам вклад кристаллического поля в теплоту образования комплекса. При этом следует ожидать, что исправленные таким образом теплоты реакций или, если пренебречь энтропийным эффектом, исправленные свободные энергии реакций, должны плавно возрастать от Mn^{2+} к Zn^{2+} . Можно привести лишь несколько случаев, когда известны все необходимые экспериментальные данные. В настоящее время достаточно полно изучены только этилендиаминовые комплексы и для иона $[Co(En)_3]^{2+}$ соответствие между теорией и экспериментом не очень хорошее. Чтобы понять, чем вызываются эти расхождения, влиянием электроотрицательности или же какими-то другими причинами, необходимы дальнейшие исследования такого рода.

В то время как вопрос о правильности объяснения изменения устойчивости комплексных ионов при переходе от одного металла к другому остается открытым, эмпирический порядок устойчивости почти не вызывает

сомнений: как показали Кальвин и Мельхиор [7] и Ирвинг и Вильямс [8], устойчивость комплексов почти со всеми лигандами изменяется одинаковым образом:



Редкие исключения из этого правила обычно объясняют спариванием спинов, которое, как и в твердых телах, может привести к дополнительной стабилизации низкоспиновой конфигурации.

ЛИТЕРАТУРА

Литературные источники

См. ссылки на обзорные работы, цитированные к разделу 2 в гл. 2, а также:

Раздел 2

George P., McClure D. S., *Progress in Inorganic Chemistry*, **1**, 381 (1959).

Раздел 6

Bjerrum J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution* (диссертация). Copenhagen, 1941.

Бьеррум Я., *Образование амминов металлов в водном растворе (теория обратимых ступенчатых реакций)*, Издательство, М., 1961.

Irving H., Williams R. J. P., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192.
Stability Constants. Chemical Society Special Publications, No. 6 (1957); No. 7 (1958).

1. Van Santen J. H., Von Weiringen J. S., *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **71**, 420 (1952).
2. Hush N. S., Pryce M. H. L., *J. Chem. Phys.*, **28**, 244 (1958).
3. Dunitz J. D., Orgel L. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 318 (1957).
4. McClure D. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 311 (1957).
5. Williams R. J. P., *Faraday Society Discussions*, No. 26, 123, 180 (1958).
6. Orgel L. E., *Proceedings of the 10th Solvay Conference in Chemistry*, Brussels, 1956, p. 289; *Faraday Society Discussions*, No. 26, 182 (1958).
7. Calvin M., Melchior N., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3270 (1948).
8. Irving H., Williams R. J. P., *Nature*, **162**, 746 (1948).

ДИАГРАММЫ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И СПЕКТРЫ

1. ДИАГРАММЫ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ВЫСОКОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Мы видели, что влияние октаэдрического окружения на d -орбиты иона переходного металла можно рассматривать как расщепление исходной группы из пяти орбит

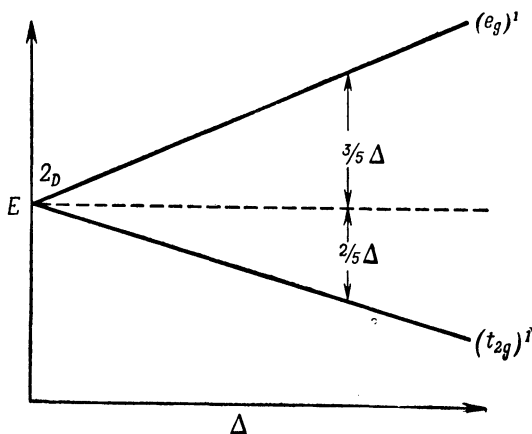


Рис. 33. Диаграмма уровней энергии для иона d^1 .

на три низшие t_{2g} и две высшие орбиты e_g , разделенные энергией Δ . Это можно представить очень просто при помощи диаграммы уровней энергии, показанной на рис. 33, где изображена зависимость энергий орбит от величины Δ , характеризующей приложенное поле лигандов. Диаграмма уровней энергии для конфигурации d^9 (рис. 34) похожа на предыдущую, но она как бы обращена по сравнению с диаграммой для одного d -элек-

трона. Нижний уровень в этом случае соответствует конфигурации $(t_{2g})^6(e_g)^3$, а верхний — конфигурации $(t_{2g})^5(e_g)^4$. Иначе говоря, в первом состоянии имеется «дырка» на орбите e_g , а во втором — «дырка» на орбите t_{2g} . Обозначения 2D в левой части диаграмм на рис. 33 и 34 относятся к основным состояниям ионов d^1 и d^9 в отсутствие поля лигандов.

Во всех случаях, когда имеется больше одного и меньше девяти d -электронов, диаграмма уровней энергии оказывается гораздо сложнее. Даже свободный ион с заданной конфигурацией d -электронов может находиться в разных состояниях, и многие из них расщепляются полем лигандов. Детали этих более сложных диаграмм можно выяснить только в результате квантово-механических расчетов, что не входит в задачи данной книги. Мы попытаемся объяснить такие диаграммы

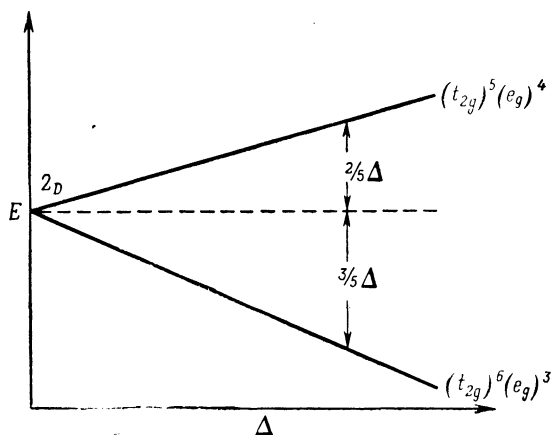
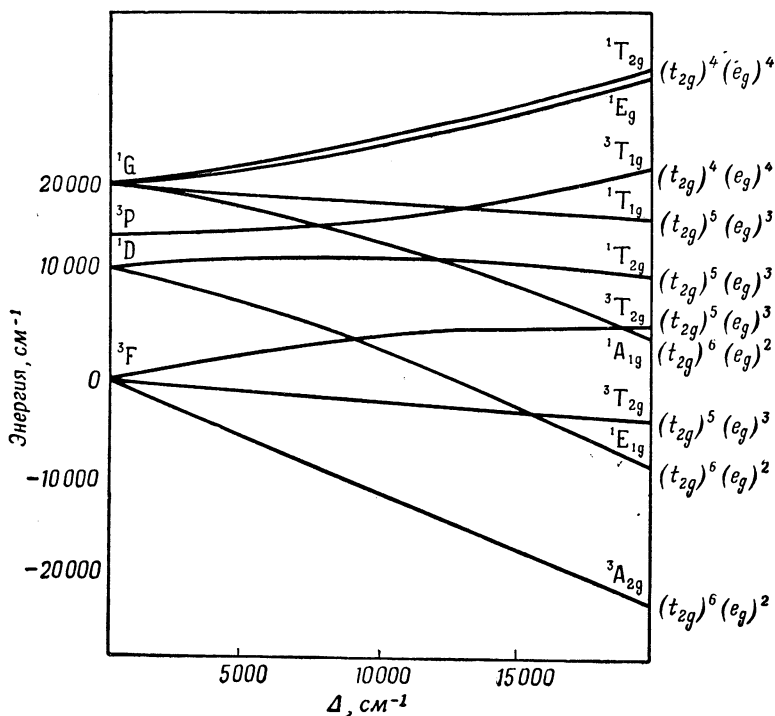


Рис. 34. Диаграмма уровней энергии для иона d^9 .

качественно, а затем покажем, как можно использовать их для понимания спектров соединений переходных металлов.

На рис. 35 воспроизведена полная диаграмма уровней энергии для иона Ni^{2+} (без учета спин-орбитального взаимодействия) в октаэдрическом поле. В крайней левой части диаграммы приведены уровни энергии для

свободного атома ($\Delta=0$). 3F —это основное состояние, а возбужденными являются 3P , 1G , 1D и 1S . Энергии этих состояний получены из анализа атомных спектров. В основном состоянии и в состоянии 3P имеется два неспаренных электрона, в других же состояниях все электроны спарены.



Р и с. 35. Диаграмма уровней энергии для иона d^8 (Ni^{2+}).

Состояние 1S расположено в области более высоких энергий и поэтому на рисунке не изображено.

Если сила кристаллического поля отлична от нуля, некоторые уровни расщепляются на несколько компонентов примерно так же, как расщепляется уровень 2D у ионов с одним или девятью d -электронами. В умеренных кристаллических полях энергии этих образующихся состояний, как правило, не изменяются линейно с силой

поля, однако в достаточно сильных кристаллических полях уровни энергий зависят от Δ линейно.

Эти факты объясняются следующим образом. Состояния свободного атома полностью определяются взаимодействием между d -электронами, а их волновые функции обычно не соответствуют целочисленному заполнению тех орбит, которые в октаэдрическом окружении должны превратиться в орбиты t_{2g} и e_g . Однако если энергия поля лигандов достаточно велика по сравнению с энергией взаимодействия между d -орбитами, последней можно пренебречь при рассмотрении распределения электронов. Тогда наинизший по энергии набор состояний будет безусловно соответствовать максимальному заполнению орбит t_{2g} ; орбиты t_{2g} следующего набора будут иметь на один электрон меньше и т. д. Например, в системах с конфигурацией d^8 в предельно сильном поле мы будем иметь ряд состояний $(t_{2g})^6(e_g)^2$, затем ряд состояний $(t_{2g})^5(e_g)^3$ и, наконец, ряд состояний $(t_{2g})^4(e_g)^4$.

Наклон энергетических уровней при предельно больших значениях Δ , очевидно, равен $-2/5\rho + 3/5(n - \rho)$ (на орбите t_{2g} находится ρ электронов, а остальные размещены на e_g). Объясняется это тем, что, поскольку число электронов, способных разместиться на орбите, вполне определенное, изменение общей энергии орбит (в зависимости от Δ) в точности равно сумме изменений энергии каждого электрона. Это изменение составляет $-2/5$ для t_{2g} -электронов и $3/5$ для e_g -электронов. Таким образом, в случае сильных полей лигандов по наклону уровня энергии рассматриваемого состояния можно легко определить его конфигурацию, как это показано в правой части рис. 35.

Состояния, энергии которых изменяются линейно вплоть до малых значений Δ , относятся к таким, когда число электронов на орбитах целое даже для очень слабых полей лигандов; другими словами, это такие состояния, для которых даже очень слабое кристаллическое поле оказывается достаточным, чтобы образовалась чистая конфигурация $(t_{2g})^n(e_g)^m$ типа сильного поля. Примером может служить основное состояние иона Ni^{2+} . С другой стороны, состояния, энергия которых

при небольших значениях Δ изменяется нелинейным образом, отвечают таким состояниям, электронная структура которых соответствует «смешанным» конфигурациям сильного поля при слабых кристаллических полях. Они «рассортировываются» только тогда, когда поле лигандов преодолевает межэлектронное отталкивание. Так, для Ni^{2+} состояние 3P и самый верхний терм

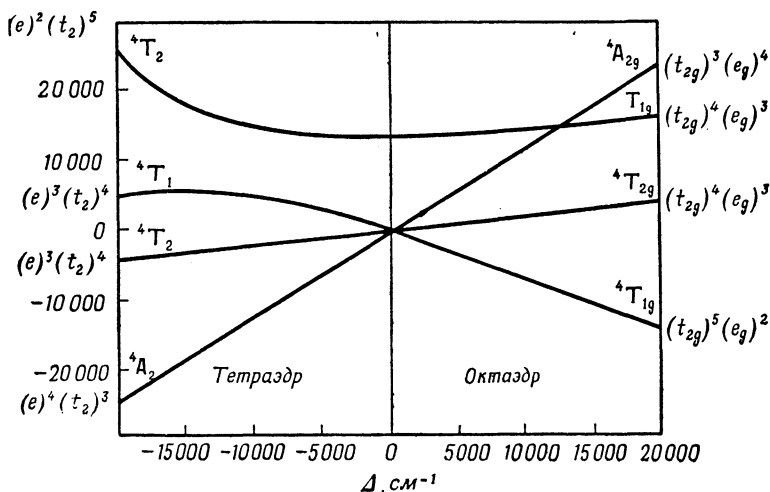


Рис. 36. Диаграмма уровней энергии для иона d^7 (Co^{2+}).

состояния 3F в слабых кристаллических полях являются гибридами конфигураций $(t_{2g})^6(e_g)^2$ и $(t_{2g})^5(e_g)^3$ и лишь при больших значениях Δ приближаются к чистым конфигурациям сильного поля.

На рис. 36 показаны уровни энергии для состояний с максимальной мультиплетностью для ионов с конфигурацией d^7 . Именно эти уровни определяют основные особенности спектров поглощения. Заметим, что в ионах d^7 энергия основного состояния не изменяется линейно с изменением Δ . Таким образом, основное состояние, например иона Co^{2+} в октаэдрическом комплексе, не совсем точно соответствует конфигурации $(t_{2g})^5(e_g)^2$, как это мы иногда предполагали. Однако при качественном рассмотрении для таких сильных полей лигандов, как в

октаэдрических комплексах Co^{2+} , отклонением от конфигурации сильного поля можно вполне пренебречь.

Диаграмма уровней энергии для конфигурации d^5 (рис. 37) особенно интересна по двум причинам. Во-первых, на энергию основного состояния (при данном

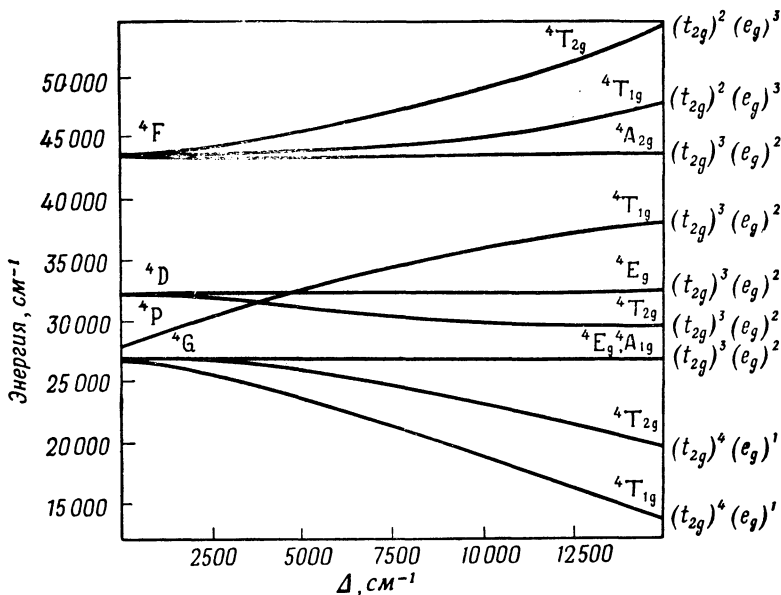


Рис. 37. Диаграмма уровней энергии для иона d^5 (Mn^{2+}).

Энергия основного состояния 6S принята за начало отсчета.

выше определении нуля отсчета энергии) совершенно не влияет кристаллическое поле. Причина этого заключается в том, что для сохранения параллельности спинов на орбите t_{2g} должно быть ровно три электрона, а на орбите e_g — два. Тогда энергия поля лигандов равна нулю. Во-вторых, для конфигурации d^5 нет других состояний, которые имели бы то же самое число неспаренных электронов, что и основное состояние. Как мы увидим позже, это важно при определении характера электронных спектров комплексов двухвалентного марганца и трехвалентного железа.

Наконец, следует заметить, что низший уровень квартета должен по мере увеличения Δ в конце концов пересечь уровень основного состояния; фактически же первым основного состояния достигает уровень дублета. Расчеты уровней энергии такого типа дают наиболее удовлетворительный метод для количественного подхода к проблеме спаривания спинов.

Нет нужды приводить детальные диаграммы уровней энергии для остальных конфигураций d^2 , d^3 , d^4 и d^6 , поскольку их состояния с максимальной мультиплетностью, которые наиболее важны для понимания спектров поглощения, ведут себя точно так же, как и аналогичные состояния в конфигурациях d^7 , d^8 , d^9 и d^1 соответственно. Таким образом, рис. 33—36 качественно применимы и к конфигурациям d^6 , d^4 , d^3 и d^2 . (Естественно, расстояния между атомными состояниями несколько отличаются для различных ионов, и поэтому количественные характеристики диаграмм не идентичны для произвольной пары ионов.)

Диаграммы уровней энергии для тетраэдрических полей лигандов можно специально не обсуждать. Как мы видели, расщепления в кристаллическом поле имеют противоположные знаки в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексах, и, как следствие этого, можно показать, что диаграмма уровней энергии для тетраэдрического комплекса иона с конфигурацией d^n в общем идентична диаграмме октаэдрического комплекса d^{10-n} . Таким образом, ион Co^{2+} в тетраэдрическом поле имеет диаграмму уровней энергии, подобную таковой для иона d^3 или d^8 , скажем Ni^{2+} в октаэдрическом поле и т. д. В этом можно убедиться, например, при сравнении рис. 35 и 36.

2. ЗАМЕЧАНИЯ О НЕКОТОРЫХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Прежде чем продолжать обсуждение спектров, нам необходимо познакомиться с несколькими общими результатами, которые здесь мы не можем вывести. Они относятся к так называемым правилам отбора, опреде-

ляющим, какие из электронных переходов вызывают оптическое поглощение, а какие не вызывают его.

В свободном атоме электронные переходы, при которых меняется число электронов с неспаренными спинами, запрещены, и в крайнем случае они могут лишь проявиться в спектре поглощения в виде очень слабых линий. Мы говорим, что такие переходы запрещены по мультиплетности. Еще более существенное правило отбора гласит, что запрещены переходы, включающие перераспределения электронов в одном квантовом слое; так, например, не наблюдаются переходы между различными состояниями конфигурации d^n . Это случай так называемого правила отбора Лапорта.

Если бы правило отбора Лапорта было справедливым и для ионов переходного металла в их соединениях, мы не наблюдали бы полос поглощения, вызываемых переходами в пределах d -оболочки. Однако оказывается, что переходы, строго запрещенные правилом Лапорта для свободных ионов, становятся слабо разрешенными, когда ион входит в соединение или комплекс. Происходит это по одной из двух причин. Если окружение иона не имеет центра симметрии, то орбиты d и p (или f) свободного иона в какой-то степени смешаны. При этом может оказаться, что переход, который в свободном ионе предполагал бы перенос электрона с одной d -орбиты на другую, в случае, когда ион является частью соединения, как бы включает и небольшую долю переноса электрона с d - на p -орбиту. Поскольку переход с d -орбиты на орбиту p является разрешенным, то могут наблюдаться и обычно запрещенные переходы, хотя и с малой интенсивностью, которая примерно пропорциональна степени смешения (гибридизации) d - и p -орбит.

Если ион переходного металла находится в центре симметрии его окружения, то орбиты d и p уже не могут смешаться таким образом. В этом случае для объяснения нарушения правила отбора Лапорта можно использовать второе, хотя и менее эффективное объяснение. В процессе молекулярных колебаний ион металла часть времени проводит вне положения равновесия; в эти моменты он уже не является центром симметрии, и, следовательно, орбиты металла d и p могут смешиваться.

ваться. Таким образом, поглощение света может произойти, когда ион не находится в центре симметрии комплекса. Это классическое описание нарушения правила отбора Лапорта вследствие колебаний подтверждается квантовомеханическими расчетами. Правило отбора по мультиплетности, в отличие от правила отбора Лапорта, почти одинаково справедливо как для свободных ионов, так и для их соединений. Оно приводит к тому, что интенсивность запрещенных по спине полос у ионов переходных металлов первого переходного периода, как правило, примерно в сто раз меньше, чем интенсивность соответствующих полос, разрешенных по спине. У более тяжелых ионов спиновое правило отбора менее строго, и интенсивности полос, запрещенных по спине, не так уж сильно отличаются от интенсивностей разрешенных полос.

Учитывая эти два положения, на основании теории следует ожидать, что в октаэдрических комплексах все переходы $d-d$ должны быть слабыми, а переходы, запрещенные по спине, должны быть гораздо слабее других. В тетраэдрических комплексах интенсивность переходов $d-d$ должна быть существенно большей, потому что ион металла не находится в центре симметрии, но все же интенсивность должна быть намного меньше, чем для других разрешенных переходов.

И действительно, спектры типичных комплексов переходных металлов во многих случаях содержат серию слабых полос при больших длинах волн. Наблюдаемое значение $\epsilon_{\text{макс}}$ (максимального коэффициента экстинкции) для таких полос обычно меньше 50, т. е. намного меньше, чем для полностью разрешенного перехода, для которого $\epsilon_{\text{макс}}$ обычно имеет порядок $10^4 - 10^5$. Опыт показал, что эти длинноволновые полосы поглощения можно интерпретировать как обусловленные переходами $d-d$, т. е. переходами между уровнями одной и той же конфигурации d^n . Фактически окраска большинства, но не всех соединений переходных металлов связана с этими $d-d$ переходами.

При более коротких длинах волн наблюдается чрезвычайно интенсивное поглощение, которое безусловно соответствует разрешенным электронным переходам.

Имеется много различных типов разрешенных переходов. Из них наиболее интересными с точки зрения химии являются переходы с переносом заряда, обсуждение которых будет проведено в разделе 5. Сейчас достаточно указать, что, хотя имеется много различных типов переходов, обычно оказывается возможным отличить с большей или меньшей достоверностью переходы $d-d$ от других переходов либо по их интенсивности, либо на основании дополнительных теоретических соображений.

3. СПЕКТРЫ ВЫСОКОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Мы уже видели, что ион Ti^{3+} в октаэдрических комплексах, таких, как его гидрат, имеет одну полосу поглощения в видимой области, соответствующую переходу $t_{2g} - e_g$ его единственного d -электрона. По этой же причине можно ожидать появления одной полосы поглощения и в спектрах октаэдрических комплексов d^9 . Однако это предсказание нельзя проверить, поскольку симметрия всех комплексов Cu^{2+} отличается от правильной октаэдрической симметрии. На самом деле почти все комплексы Cu^{2+} имеют действительно одну полосу поглощения в видимой области, но она необычно широка. Есть все основания считать, что эта сложная полоса обязана переходам с различных занятых d -орбит на орбиту $d_{x^2-y^2}$, которая, конечно, является единственно не полностью занятой d -орбитой.

На рис. 38 воспроизведен спектр иона $[Ni(H_2O_6)]^{2+}$. Он имеет три полосы поглощения при 8500, 13 500* и 25 300 cm^{-1} . Для проверки соответствия этого спектра с предсказаниями, основанными на наших диаграммах уровней энергии, необходимо выяснить, имеется ли такое значение Δ , которое позволяло бы предсказать три полосы поглощения при этих энергиях. Если предположить, что низшей полосе поглощения соответствует $\Delta = 8500$, то остальные полосы, относящиеся к разрешенным по спину переходам, должны иметь максимумы

* Эта полоса расщепляется на две за счет спин-орбитального взаимодействия. Точная интерпретация этого явления весьма сложна, но разработана в настоящее время достаточно хорошо.

поглощения при 14 000 и 27 000 см^{-1} , что находится в достаточно хорошем соответствии с экспериментом. В этом спектре можно также обнаружить следы более слабых полос поглощения, которые, как сейчас известно, соответствуют переходам, запрещенным по спину, т. е. переходам из состояния 3A_2 в различные синглетные состояния.

Полосы, запрещенные по спину, хотя иногда и могут быть обнаружены даже в присутствии более сильных, разрешенных по спину, $d-d$ -полос, исследованы лучше

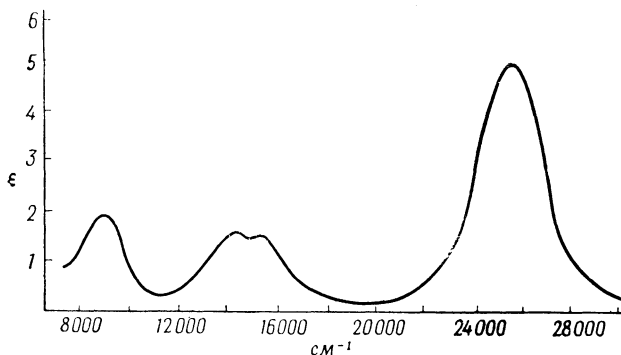


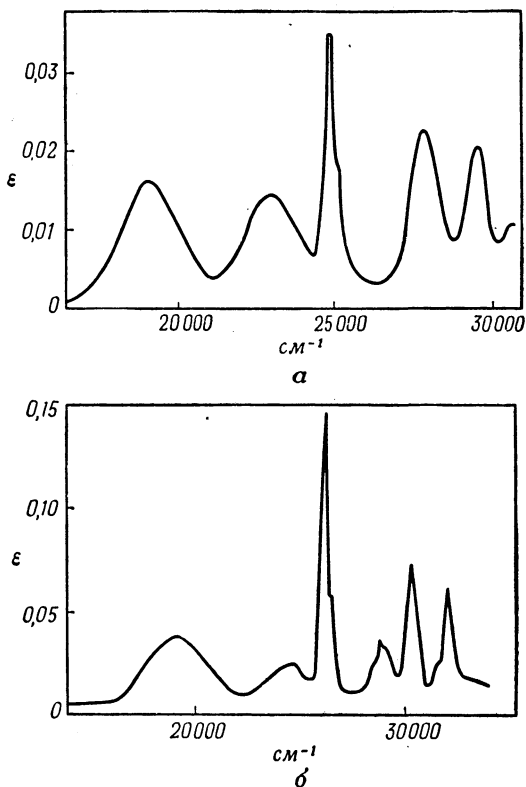
Рис. 38. Спектр $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

[Holmes, McClure, J. Chem. Phys., 26, 1686 (1957)].

всего у комплексов иона Mn^{2+} . Здесь нет разрешенных по спину $d-d$ -переходов, а первые переходы с переносом заряда наблюдаются довольно далеко в ультрафиолетовой области. Отсутствие разрешенных по спину переходов проявляется во внешнем виде соединений двухвалентного марганца. Они бледно-розовые и окрашены гораздо менее интенсивно, чем соединения любого другого двухвалентного иона переходного металла.

На рис. 39 приведен спектр иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в водном растворе. Число полос и их приблизительные положения можно достаточно хорошо объяснить, предположив, что Δ на диаграмме уровней энергии (рис. 37) равно 7800 см^{-1} . Для сравнения на рис. 39, б приведен спектр безводного MnF_2 . Близкое сходство обоих спек-

тров почти не оставляет сомнения в том, что электронные структуры иона Mn^{2+} в дискретном ионе $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ и в безводном бинарном фториде очень сходны.



Р и с. 39. Спектры:

a — $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ [Jørgensen C. K., Acta Chem. Scand., 8, 1505 (1954)]; *б* — MnF_2 (по работе Stout, в печати).

Сейчас имеется обширная литература по спектрам поглощения соединений переходных металлов. Опубликовано много теоретических работ с отнесением полос, расчетом интенсивностей, по интерпретации ширин

полос и т. д. В следующем разделе мы обсудим более детально некоторые положения теории. Здесь же мы хотим напомнить о том факте, которым мы уже воспользовались в гл. 3. Лиганды можно расположить в таком порядке: I^- , Br^- , Cl^- , F^- , ROH , H_2O , NH_3 , этилендиамин, фенантролин, NO_2^- , CN^- , что, лишь за несколькими исключениями, Δ возрастает слева направо по всему ряду для всех ионов металла. Этот ряд был обсужден эмпирически Цутидой задолго до того, как его рассмотрели с точки зрения расщепления в поле лигандов. С тех пор он известен как спектрохимический ряд Цутиды [1]. Как правило, энергия первой полосы поглощения возрастает вдоль приведенного ряда для комплексов данного иона металла, за исключением ионов d^5 , у которых энергия первого перехода уменьшается с увеличением Δ (рис. 37). Многие из наиболее интересных особенностей спектров поглощения ионов переходных металлов и комплексов можно понять на основании диаграмм уровней энергии и спектрохимического ряда Цутиды. Например, изменение окраски от бледно-голубой для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и водных растворов иона Cu^{2+} до гораздо более интенсивной сине-фиолетовой окраски аммиачных растворов меди и медноаммиачных солей обусловлено усилением поля лигандов при замещении H_2O на NH_3 . С другой стороны, безводная $CuSO_4$ бесцветна, потому что группы SO_4^{2-} создают настолько слабое поле лигандов, что полоса поглощения $d-d$ попадает в инфракрасную область.

Исследования спектров ионов в тетраэдрических окружениях развивались медленнее, чем в случае октаэдрических комплексов. Однако для спектров ионов Co^{2+} и Ni^{2+} были даны более или менее достоверные отнесения. Интересно отметить, что интенсивность переходов $d-d$ в $[CoCl_4]^{2-}$ и в подобных ему ионах действительно намного больше интенсивностей соответствующих полос в $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ и т. п. Отчетливое отличие в окраске бледно-красных растворов гидратированных солей кобальта и интенсивно-синих растворов галогенидных солей в органических растворителях обусловлено стереохимическими изменениями, приводящими к увеличению интенсивности поглощения. Пурпурная окраска

некоторых никелевых стекол, столь резко отличающаяся от бледно-зеленой окраски большинства соединений иона Ni^{2+} , окруженных атомами кислорода, объясняется необычным образованием тетраэдрически координированных ионов Ni^{2+} [2].

В свое время внимание исследователей привлекала интерпретация спектров плоских комплексов. Однако эта задача оказалась значительно труднее, чем для октаэдрических и тетраэдрических соединений [3]. Решение этой задачи может дать много полезных химических сведений.

4. ДАЛЬНЕЙШИЕ ПОДРОБНОСТИ О $d-d$ -ПЕРЕХОДАХ

а) *Ширина полос*

Примечательно, что тогда как самые сильные полосы поглощения, обусловленные $d-d$ -переходами, всегда довольно широки и обычно не имеют никаких следов тонкой структуры, имеется большое число ионов, которые кроме этих полос имеют также слабые узкие полосы поглощения, иногда почти такие же узкие, как и атомные спектральные линии. Наиболее ярким примером может служить ион Cr^{3+} , спектр соединений которого обычно состоит из двух широких полос и нескольких очень резких, но слабоинтенсивных линий перед первой из этих полос.

Слабая интенсивность линий заставляет предположить, что они связаны с переходами, запрещенными по мультиплетности, что и подтверждается детальными расчетами. Однако некоторые переходы, запрещенные по мультиплетности, дают столь же широкие полосы, как и разрешенные переходы. Необходимо объяснить, почему некоторые, но не все полосы, запрещенные по спине, узки, в то время как все полосы, разрешенные по спине, широки.

Основная причина этого различия связана с принципом Франка—Кондона. Все переходы, разрешенные по спине, включают перенос электронов с орбиты t_{2g} на e_g и поэтому (раздел 1) приводят к возбужденным состояниям, у которых равновесные межъядерные расстояния больше, чем для основного состояния. Таким образом, ион металла в его возбужденных состояниях взаимо-

действует с окружением иначе, чем тот же ион в основном состоянии. Если окружение в какой-то степени изменяется, что имеет место в растворах, то энергия перехода зависит от мгновенных положений соседних молекул, и, следовательно, сама немного изменяется. Это приводит к расширению полосы поглощения. В общем случае, поскольку при оптическом возбуждении не может произойти изменения межъядерных расстояний, возбужденная молекула образуется с теми же длинами связей, что и в молекуле в основном состоянии. Другими словами, молекула переходит в колебательно-возбужденное состояние. В этом случае многие линии, соответствующие различным электронно-колебательным переходам, расположены настолько близко друг от друга, что их невозможно различить, и переход порождает в спектре широкую полосу, а не линию.

При некоторых переходах, запрещенных по спину, пространственное распределение электронов не изменяется, а меняется только относительная ориентация их спинов. Так, например, для ионов с конфигурацией d^3 , например Cr^{3+} , наинизшие дублетные состояния, как и основное состояние, имеют три электрона на орбите t_{2g} . В таких случаях взаимодействие иона с его окружением может не измениться во время перехода, и, следовательно, обе причины, приводящие к уширению полосы, могут исчезнуть. Тогда появляются очень узкие линии.

В случае иона Mn^{2+} можно провести интересное сопоставление с теорией. Два наинизших перехода, как можно видеть из рис. 39, соответствуют переходу от конфигурации $(t_{2g})^3(e_g)^2$ к конфигурации $(t_{2g})^4(e_g)^*$. По этой причине две первые полосы в спектре $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и MnF_2 (рис. 39) широкие. Следующая пара предсказываемых переходов находится полностью в пределах конфигурации $(t_{2g})^3(e_g)^2$, и из простой теории следует, что эти переходы являются вырожденными. Следующая полоса поглощения состоит из двух резких пиков, расположенных очень близко друг к другу, что также находится в соответствии с теорией.

* Заметьте, что в этих переходах, запрещенных по мультиплетности, электрон переносится с орбиты e_g на орбиту t_{2g} .

Изложенная выше теория была упрощена, так как мы пренебрегли искажением возбужденных состояний вследствие эффекта Яна — Теллера, что может быть оправдано только при качественном рассмотрении. Если бы нас интересовала, например, форма полос поглощения, такое упрощение было бы невозможным.

б) Расстояния между атомными состояниями в кристалле или комплексе

При построении диаграмм уровней энергии в разделе 1 мы предполагали, что расстояния между атомными состояниями в кристалле точно такие же, как и в свободном ионе с тем же зарядом. Это не совсем точно и приводит к некоторым расхождениям между экспериментальными и рассчитанными энергиями переходов; хотя эти расхождения и не обесценивают отнесения переходов к полосам поглощения, они лежат далеко за пределами ошибок опыта. Почти все эти расхождения можно объяснить, предположив, что расстояния между уровнями иона в кристалле меньше, чем в свободном атоме. Это равносильно утверждению, что отталкивание между d -электронами в кристалле или комплексе уменьшено. Наиболее отчетливо это можно продемонстрировать на примере иона Mn^{2+} . Из рис. 37 видно, что энергия третьего перехода в соединениях Mn^{2+} должна быть в точности равна энергии перехода ${}^6S \rightarrow {}^4G$ в свободном ионе. На самом деле она явно меньше. В гидрате, например, эта энергия равна $25\,000\text{ см}^{-1}$, а для свободного иона она составляет $26\,800\text{ см}^{-1}$.

Обычно принято считать, что это понижение отталкивания между d -электронами, происходящее при переходе от свободного иона к соединению, связано с делокализацией того или иного вида, расширяющей волновые функции d -электронов. Это первое количественное указание на наличие ковалентных связей. Мы вернемся к нему в гл. 8.

5. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СПЕКТРЫ

Во многих соединениях переходных элементов длины волн первых интенсивных полос поглощения изменяются весьма интересным и характерным образом в зависи-

мости от природы лигандов. Например, если мы рассмотрим ряд комплексов иона Fe^{3+} , то их сильные полосы поглощения сдвигаются в длинноволновую область при переходе к более легко окисляющимся лигандам. Аналогичным образом, в ряду галогенидов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+}$

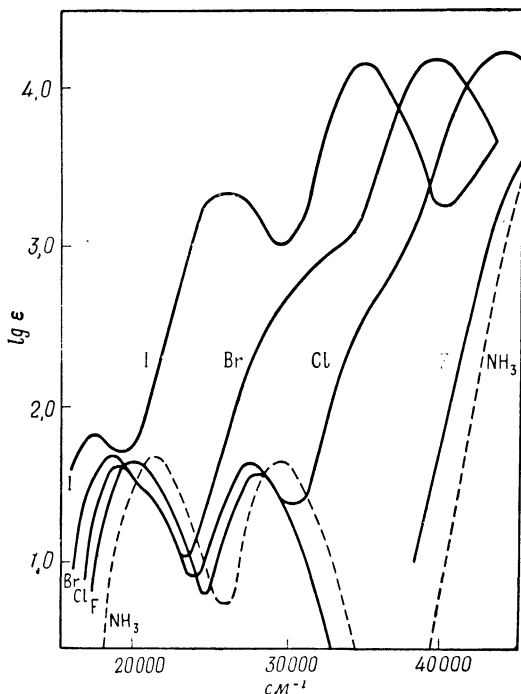


Рис. 40. Спектры ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, где X — галогенидный ион [Linherd, Wieg, Z. anorg. Chem., **226**, 49 (1951)].

фторид начинает сильно поглощать в далекой ультрафиолетовой области, приблизительно там же, где и ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; однако, как это видно из рис. 40, хлорид, бромид и иодид имеют сильные полосы, длины волн максимумов поглощения которых постепенно растут, и, наконец, у иодида они уже сильно накладываются на более слабые $d-d$ -переходы.

Полосы поглощения, длины волн которых зависят, таким образом, от легкости окисления лиганда, безусловно связаны с фотохимическими окислительно-восстановительными процессами. Другими словами, эти полосы соответствуют переходу электрона от лиганда к иону металла, или, более точно, на молекулярную орбиту, которая в основном сконцентрирована у иона металла.

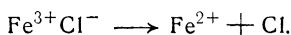
Если мы рассмотрим комплексы разных металлов с данными лигандами, то оказывается, что, хотя энергия первого перехода с переносом заряда и зависит в некоторых особых случаях от деталей электронной структуры иона металла, в общем можно сказать, что полосы сдвигаются в длинноволновую область по мере возрастания окислительной способности ионов металла. Кроме того, у одних и тех же комплексов ионов металлов различных переходных рядов полосы сдвигаются в коротковолновую область по мере перехода от первого периода к нижележащим периодам. Направление этого изменения находится в соответствии с увеличением устойчивости состояний высокой валентности в нижних периодах. Новейшие сведения по теории полос поглощения можно найти в работе Иергенсена [4], а ранние и более качественные данные собраны во многих обзорах.

Мы видели, что при наличии ионов металлов — окислителей — и окисляемых лигандов, наблюдаемые полосы переноса заряда соответствуют переходам, при которых ион металла восстанавливается. В случае ионов металлов, находящихся в низких валентных состояниях и связанных с лигандами, имеющими большое сродство к электрону, можно наблюдать обратный процесс. Наиболее известным примером могут служить фенантролиновые комплексы Cu^+ и Fe^{2+} . Они очень интенсивно окрашены и, следовательно, представляют интерес для аналитической химии. Происходящие переходы связаны с переносом электронов на π -орбиты лигандов.

Большинство аналитических реактивов, важных для колориметрического анализа и используемых для обнаружения ионов переходных металлов, являются, как правило, лигандами, образующими комплексы с сильными полосами переноса заряда. Приведем несколько

примеров. Известен тиоцианатный метод для определения ионов Fe^{3+} ; для обнаружения Ti^{4+} пользуются перекисью водорода, а для определения Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ti^{4+} применяют различные фенолы. Эти методы связаны с образованием комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{CNS}^-$, $\text{Ti}^{4+}\text{—O}_2\text{H}^-$ и соответственно $\text{M}^{n+}\text{—O—R}^-$. Аналогичным образом, катионы-восстановители, например Cu^+ и Fe^{2+} , могут быть обнаружены или определены количественно с помощью фенантролиновых или дипиридилных комплексов.

Интересна связь между спектрами переноса заряда и окислительно-восстановительными реакциями. В некоторых случаях вслед за переносом заряда образуются свободные радикалы, которые можно обнаружить по их последующим реакциям, например



Однако чаще электрон, сместившийся во время переноса, возвращается в свое первоначальное положение, а поэтому химическая реакция не происходит.

Можно указать еще на одну интересную, хотя и менее непосредственную зависимость. Если полоса, соответствующая переносу заряда, расположена при достаточно длинных волнах, это значит, что энергия, которую необходимо затратить для достижения стабильной окислительно-восстановительной реакции, мала. Таким образом, комплекс с легко окисляемыми анионами может быть подвержен спонтанной реакции. Это действительно имеет место в большом числе систем. Ионы $\text{Cu}^{2+}\text{Cl}^-$ и $\text{Cu}^{2+}\text{Br}^-$ имеют полосы переноса заряда в длинноволновой части спектра, о чем свидетельствует темный цвет концентрированных растворов галогенидов двухвалентной меди. Добавка к такому раствору ионов I^- приводит к восстановлению Cu^{2+} до одновалентного состояния. Аналогичным образом, комплекс $\text{Fe}^{3+}(\text{CNS})^-$ сильно окрашен, в то время как ион Fe^{3+} очень быстро окисляет I^- , по-видимому, через образование ферриииодидного комплекса. Непостоянство многих наиболее интенсивных окрасок, возникающих при реакциях окисления ионов переходных металлов, объясняется легкостью самопроизвольного зарождения окислительно-восстано-

вительных реакций в системах, имеющих полосы переноса заряда при столь низких энергиях, что они проявляются в видимой области спектра.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

- Hartmann H., Schläfer H. L., *Angewandte Chemie*, **70**, 155 (1958).
- Jørgensen C. K., Report of the 10th Solvay Conference in Chemistry, Brussels, 1956, p. 355.
- McClure D. S., *Solid State Physics*, **9**, 399 (1959).
- Orgel L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004, 1824 (1955).
- Owen J., *Proc. Roy. Soc. A.*, **227**, 183 (1955).
- Runciman W. A., *Rep. Progr. Phys.*, **21**, 30 (1958).
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753, 766 (1954).
- Orgel L. E., *Quart. Rev.*, **8**, 422 (1954).
- Rabinowitch E., *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 112 (1942).
1. Tsuchida R., *J. Chem. Soc. Japan*, **13**, 388, 426, 471 (1938).
 2. Jørgensen C. K., *Molecular Physics*, **1**, 410 (1958).
 3. Chatt J., Gamlen G. A., Orgel L. E., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 486.
 4. Jørgensen C. K., *Molecular Physics*, **2**, 309 (1959).

МЕХАНИЗМЫ И СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

1. ОБМЕН ЛИГАНДОВ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Систематическое изучение кинетики простейших реакций образования неорганических комплексов началось гораздо позднее, чем изучение кинетики органических реакций. Этим, вероятно, и объясняется почти полное отсутствие согласованных мнений о механизмах протекания реакций и о природе переходных состояний. Здесь мы лишь очень кратко укажем на некоторые теоретические тенденции, которые со временем, возможно, помогут создать рациональное объяснение удивительно разнообразного кинетического поведения комплексов металла. Прекрасное и современное изложение этого вопроса было дано Бейсоло и Пирсоном.

Вероятно, наиболее важным достижением последних лет явился вывод, основанный на пионерской работе Таубе, о том, что высокоспиновые октаэдрические комплексы с одним, двумя или более чем тремя d -электронами, неизбежно оказываются лабильными, в то время как низкоспиновые комплексы и комплексы ионов с тремя d -электронами, как правило, часто сравнительно инертны. В частности, ионы с тремя и шестью d -электронами на орбитах t_{2g} обычно образуют комплексы, для которых реакции обмена лигандов в растворе протекают очень медленно. Факты, на которых основано это обобщение, получены при изучении главным образом комплексов ионов первого переходного ряда. Например, давно известно, что ионы $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ и $\text{Co}^{3+}(d^6)$ дают большое число разнообразных легко образующихся комплексов. Собственно в этом состоит причина, по которой в большинстве работ, посвященных свойствам комплек-

сов и кинетическому исследованию реакций образования комплексов, используют именно эти ионы.

Самым важным и оригинальным вкладом Таубе в этот вопрос явилось заключение, что реакционная способность и термодинамическая устойчивость комплексов металла не обязательно связаны друг с другом. Аммины Cr^{3+} не особенно устойчивы в термодинамическом смысле, хотя кинетически они скорее инертны. Тем не менее их легче изучать, например, в водном растворе, чем изучать комплексы ионов других металлов, которые, хотя термодинамически и более устойчивы, но в тех же условиях быстрее разлагаются.

Легко понять, почему ионы с конфигурациями $(t_{2g})^3$ и $(t_{2g})^6$ приводят к инертным комплексам, а ионы с конфигурациями, включающими e_g -электроны, т. е. высокоспиновые комплексы, образуют менее устойчивые комплексы. Мы рассмотрим последовательно два типа реакций. Во-первых, реакцию типа S_N2 , состоящую в том, что октаэдрический комплекс атакуется седьмым лигандом с последующим вытеснением одного из первоначально связанных лигандов, а затем реакцию типа S_N1 , т. е. диссоциацию октаэдрического комплекса до комплекса с координационным числом 5, который затем присоединяет новые лиганды из раствора.

Атака седьмой группы в случае октаэдрического комплекса должна, по-видимому, начинаться подходом этой группы к одному из свободных участков в пространстве вокруг иона металла. Точный путь подхода не ясен, но для иллюстративных целей предположим, что он близок к оси третьего порядка в октаэдре (рис. 41). Для того, чтобы началась химическая реакция, приближающаяся

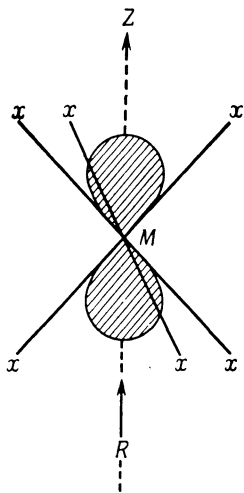


Рис. 41. Приближение седьмого лиганда к октаэдрическому комплексу.

Заштрихованная область представляет t_{2g} -орбиту (d_{z^2}), которая сконцентрирована вдоль линии приближения. Следует иметь в виду, что в качестве оси z выбрана ось третьего порядка.

группа должна достичь такой степени связи с ионом металла, которая была бы равна степени связи вытесняемого лиганда.

Для примера рассмотрим взаимодействие седьмого лиганда с ионом металла, имеющего высокоспиновую конфигурацию d^5 . Этот ион имеет сферически симметричное распределение заряда, и поэтому для достижения приблизительного равенства связей между уже имеющимся и новым лигандом последний следует поместить приблизительно на том же расстоянии от иона металла, на котором находятся ранее координированные лиганды. Электронная структура этих ионов не имеет никаких особенностей, противодействующих приближению реагента, а поэтому формально рассматриваемая реакция подобна аналогичной реакции, но с ионами непереходных металлов. В этом отношении можно сравнить Mn^{2+} с Mg^{2+} и Fe^{3+} с Al^{3+} . Реакции с участием ионов Mg^{2+} и Al^{3+} обычно протекают очень быстро, следовательно, это же должно быть справедливо и для ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} .

Теперь рассмотрим еще один предельный случай — реакцию замещения для низкоспинового иона с конфигурацией d^6 . Распределение заряда, соответствующее конфигурации $(t_{2g})^6$, отличается от сферически симметричного в большей мере, чем для любой другой конфигурации, тем, что плотность d -электронов максимальна вдоль оси третьего порядка октаэдра и равна нулю вдоль направлений связи (рис. 41). Прежде чем приближающийся реагент станет эквивалентным с любым из исходных лигандов, он должен вытеснить электрон с орбиты t_{2g} на одну из орбит e_g . Для этого необходимо затратить большую энергию, причем приближению седьмого лиганда на расстояние, отвечающее связи, сильно противодействует сила, определяющаяся особенностями пространственного распределения d -электронов.

Два указанных случая являются предельными, но таким же образом можно рассмотреть и другие ситуации. Ион Cr^{3+} с конфигурацией $(t_{2g})^3$ имеет много общего с ионами $(t_{2g})^6$. Реакции пойдут в том случае, если с орбиты t_{2g} будет вытеснен электрон или произойдет спаривание двух электронов. С другой стороны, ионы

с одним и с двумя d -электронами всегда имеют одну незанятую d -орбиту, пригодную для образования связей с реагентом, а поэтому эти ионы не дают таких инертных комплексов. Высокоспиновые комплексы, имеющие больше трех и меньше восьми d -электронов, всегда могут образовать новые связи, по прочности равные старым, без перегруппировки электронов, и т. д. Более сложное положение у иона Ni^{2+} , потому что он может реагировать только после существенной перестройки электронной конфигурации, и все же несмотря на это, соединения Ni^{2+} весьма неустойчивы. Вероятно, это указывает на то, что если на орбитах e_g имеются электроны, связи металл — лиганд ослабевают, и поэтому лиганд вытесняется легче, чем при других обстоятельствах. Это приводит к уменьшению энергии перестройки d -электронов, необходимой для достижения переходного состояния.

Таблица 15

Энергии активации для реакции S_N2 , рассчитанные
в приближении кристаллического поля
(По Бейсоло и Пирсону)

Конфигурация	Октаэдр → пентагональная бипирамида					
	сильные поля			слабые поля		
	октаэдр	пентагональная бипирамида	ΔE_a	октаэдр	пентагональная бипирамида	ΔE_a
d^0	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$
d^1	4	5,28	—1,28	4	5,28	—1,28
d^2	8	10,56	—2,56	8	10,56	—2,56
d^3	12	7,74	4,26	12	7,74	4,26
d^4	16	13,02	2,98	6	4,93	1,07
d^5	20	18,30	1,70	0	0	0
d^6	24	15,48	8,52	4	5,28	—1,28
d^7	18	12,66	5,34	8	10,56	—2,56
d^8	12	7,74	4,26	12	7,74	4,26
d^9	6	4,93	1,07	6	4,93	1,07
d^{10}	0	0	0	0	0	0

Приведенные рассуждения являются качественными и включают много допущений. Более строгий подход требует расчета энергии поля лигандов для переходного состояния и определения вклада поля лигандов в энергию активации. Это трудная задача и она также включает много допущений и приближений. В табл. 15 приведены вклады поля лигандов в энергию активации, рассчитанные Бейсоло и Пирсоном. Как видно, они соответствуют качественным рассуждениям, проведенным нами, например, в предсказании инертности комплексов ионов d^3 и d^6 .

При рассмотрении реакций перегруппировки типа S_N1 мы можем ради простоты предположить, что переходное состояние представляет собой квадратную пирамиду с координационным числом 5. И в этом случае мы можем рассчитать потерю энергии поля лигандов при переходе от октаэдра к квадратной пирамиде; как показано в графе 3 табл. 16, она оказывается максимальной для комплексов d^3 и d^8 .

Таблица 16

Энергии активации для реакции S_N1 , рассчитанные
в приближении кристаллического поля
(По Бейсоло и Пирсону)

Конфигурация	Октаэдр $\longrightarrow$ квадратная пирамида					
	сильные поля			слабые поля		
	октаэдр	квадратная пирамида	ΔE_a	октаэдр	квадратная пирамида	ΔE_a
d^0	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$	$0Dq$
d^1	4	4,57	—0,57	4	4,57	—0,57
d^2	8	9,14	—1,14	8	9,14	—1,14
d^3	12	10,00	2,00	12	10,00	2,00
d^4	16	14,57	1,43	6	9,14	—3,14
d^5	20	19,14	0,86	0	0	0
d^6	24	20,00	4,00	4	4,57	—0,57
d^7	18	19,14	—1,14	8	9,14	—1,14
d^8	12	10,00	2,00	12	10,00	2,00
d^9	6	9,14	—3,14	6	9,14	—3,14
d^{10}	0	0	0	0	0	0

2. ОБМЕН ЛИГАНДОВ В ПЛОСКИХ КОМПЛЕКСАХ d^8

Плоские комплексы ионов с конфигурацией d^8 , такие, как $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, оказываются более инертными, чем октаэдрические комплексы ионов Co^{3+} или Cr^{3+} . Качественно это можно связать с тем фактом, что орбита

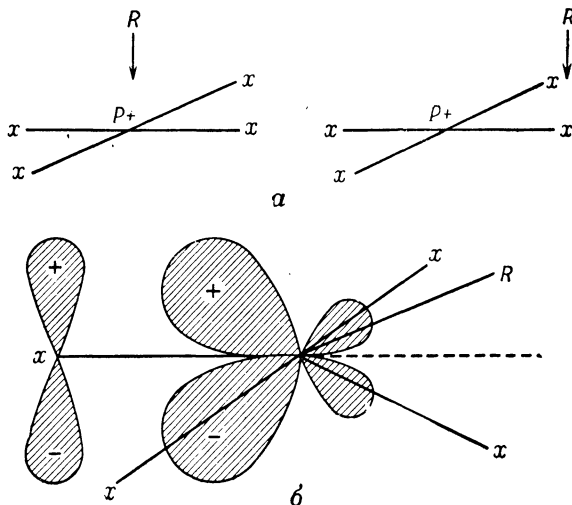
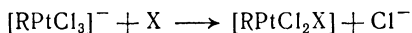


Рис. 42.

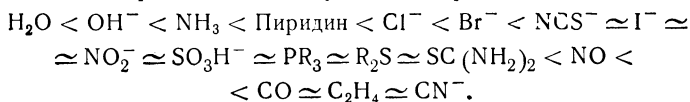
а — возможные пути первоначального приближения реагента к плоскому комплексу;
б — возможное переходное состояние для реакции S_N2 , иллюстрирующее удаление заряда от места атаки за счет образования двойной связи.

$d_{x^2-y^2}$ не занята, а на орбите d_{z^2} имеется два электрона. Атакующий лиганд в реакции S_N2 должен приближаться либо вдоль оси z , либо по линии, параллельной оси z , проходящей через вытесняемый лиганд (рис. 42). В любом случае для того, чтобы реакция пошла, реагент должен вызвать значительную электронную перегруппировку и вытеснить электрон с орбиты d_{z^2} . В аналогичном соединении иона d^9 исходная асимметрия распределения заряда вокруг атома металла гораздо меньше, поскольку и на орбите $d_{x^2-y^2}$ уже имеется электрон, в то время как в комплексе иона d^7 либо орбита d_{z^2} уже содержит один электрон, либо имеется низколежащее и поэтому легко доступное возбужденное состояние,

в котором орбита d_{z^2} занята только одним электроном. Исходя из изложенного, легко понять чрезвычайную устойчивость плоских ионов d^8 . Укажем на одну замечательную особенность в кинетическом поведении комплексов Pt^{2+} , которая привлекла большое внимание. Речь идет о том, что некоторые лиганды в плоских соединениях иона Pt^{2+} делают более подвижными группы, находящиеся в *транс*-положении к ним самим. Так, в обменной реакции замещения хлорид-иона:



некоторые лиганды R, например этилен и окись углерода, всегда способствуют более быстрому образованию *транс*-продукта по сравнению с *цис*-продуктом. *транс*-Влияние возрастает в следующем порядке:



Недавно установлено, что порядок возрастания *транс*-влияния совпадает с порядком увеличения способности к образованию двойной связи за счет акцепторных свойств лиганда. Для объяснения этой закономерности было высказано предположение, что в переходном состоянии комплекса с иона металла должен быть удален заряд, чтобы освободить место для приближающегося лиганда. Оказалось, что лиганд, образующий двойные связи, оттягивает заряд сильнее от участков, близких к *транс*-лиганду, чем от участков, близких к *цис*-лигандам (рис. 42). Имеются также некоторые экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что прочность связи, находящейся в *транс*-положении к таким лигандам, как этилен, фактически ослаблена. Электронное объяснение этого эффекта неясно.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Изучение кинетики реакций показывает, что имеются колоссальные отличия в скоростях, с которыми ионы различных металлов претерпевают как будто бы аналогичные окислительно-восстановительные процессы.

Однако, несмотря на большое число экспериментальных работ, о механизме даже такой сравнительно простой реакции, как обмен электронами между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в водном растворе, известно очень мало. Сравнительно много сведений о природе переходных состояний имеется лишь для реакций, включающих инертные комплексы Cr^{3+} и Co^{3+} . Эти данные получены главным образом Таубе.

Помехи быстрому переносу электронов между комплексами металлов в растворе, обуславливающие малую скорость некоторых реакций, частично связаны с пространственными затруднениями в достижении переходного состояния, а частично с высотой активационных барьеров. Быстрые реакции переноса электронов не могут происходить, если реагирующие вещества не находятся в тесном контакте, достаточном для «ощутимого» взаимодействия донорной орбиты восстанавливающего реагента с акцепторной орбитой окислителя. В настоящее время зависимость скорости реакции от степени сближения реагентов не ясна, поскольку невозможно количественно оценить зависимость скорости реакции переноса электронов от природы молекул, находящихся между ионами металлов. Исключением являются реакции в газовой фазе. Однако теоретически как будто бы ясно, что сближение до малого расстояния, вероятно, играет менее важную роль, чем электронная структура молекул, находящихся между реагирующими ионами. Можно полагать, что сопряженные и легко поляризуемые лиганды будут «проводить» электроны лучше, чем насыщенные и слабо поляризуемые лиганды. Как мы увидим, справедливость этого вывода подтверждается большим числом данных.

Энергии активации, знание которых также помогает судить о скоростях окислительно-восстановительных реакций, интерпретируются легче. К теории окислительно-восстановительных реакций можно применить принцип Франка — Кондона. Из него вытекает, что вероятность обмена электронов, сопровождаемого заметными мгновенными изменениями положений ядер, чрезвычайно мала. Это значит, что обмен электронов может

произойти только тогда, когда ядра находятся в подходящих положениях.

Рассмотрим гипотетический процесс непосредственного обмена электронов между ионами $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Равновесная конфигурация последнего иона правильная октаэдрическая, а конфигурация первого имеет вид искаженного октаэдра; средняя длина связи в комплексе двухвалентного иона значительно больше, чем в комплексе трехвалентного иона. Если бы обмен электронов происходил при равновесных конфигурациях каждого комплексного иона, продуктами реакции были бы сильно искаженный и растянутый комплекс иона Cr^{3+} и неискаженный, но сжатый комплекс иона Cr^{2+} . Следовательно, этот процесс переноса заряда требует такой затраты энергии, которая достаточна для получения продуктов в их неравновесных конфигурациях, что может быть достигнуто только либо фотохимическим путем, либо с *очень* большой электронной энергией активации.

Чтобы требуемая энергия активации при таком переносе электронов была минимальной, прежде всего необходимо исказить оба иона таким образом, чтобы они имели одну и ту же конфигурацию, промежуточную между конфигурациями исходных веществ. Для этого требуется гораздо меньшая энергия активации, чем для непосредственного переноса электрона, и уж коль такая промежуточная конфигурация достигнута, перенос электрона, при условии достаточно тесного контакта между обоими ионами, может произойти практически мгновенно.

Экспериментально установлено, что реакции переноса электронов обычно протекают быстро, если равновесные конфигурации реагирующих веществ мало изменяются в процессе реакции, и медленно — при значительных изменениях. Из того факта, что e_g -электроны оказывают большее влияние на ионный радиус, чем t_{2g} -электроны (с учетом степени искажения вследствие эффекта Яна — Теллера, вызванного e_g -электронами), можно сделать вывод, что самые медленные окислительно-восстановительные реакции между октаэдрическими комплексами должны включать перенос e_g -электронов. Это не-

сомненно справедливо, например, для систем $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$; однако можно указать на некоторые исключения из этого правила. Например, обмен в системе $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$ протекает в водном растворе быстро. Поскольку истинный механизм этого переноса все же неизвестен, трудно сказать, насколько существенно это исключение.

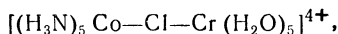
Тщательное изучение определенных окислительно-восстановительных реакций дало возможность установить полезную классификацию их механизмов. Если процесс переноса электрона происходит между комплексными ионами, не имеющими общего лиганда, говорят, что реакция протекает через внешне-сферные активные комплексы. По техническим причинам особое внимание было обращено на реакции, не приводящие к результирующему химическому изменению, например на обмен электронов в таких окислительно-восстановительных системах, как $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-} - [\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} - [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{фенантролин})_3]^{2+} - [\text{Fe}(\text{фенантролин})_3]^{3+}$ и $[\text{Co}(\alpha\alpha'\text{-дипиридил})_3]^{2+} - [\text{Co}(\alpha\alpha'\text{-дипиридил})_3]^{3+}$. За протеканием этих реакций обычно следят с помощью радиоактивных индикаторов. Например, можно приготовить «горячий» восстанавливающий реагент и прибавить его в «холодный» раствор окисляющего реагента. После необходимого времени производят разделение окисленной и восстановленной форм и затем измеряют количество активности в окисленной форме. Таким путем можно определить скорость обмена электронов. В некоторых случаях можно использовать и другие методы исследования таких реакций. В частности, очень быстрые реакции можно изучать посредством изящной техники парамагнитного резонанса, которая не требует разделения продуктов реакции.

Тщательно изучено лишь очень мало систем, реакции в которых действительно протекают через внешне-сферные активные комплексы, а поэтому почти невозможно сделать какие-либо надежные обобщения. Все же в соответствии с изложенной здесь теорией можно думать, что быстрый перенос электронов облегчается:

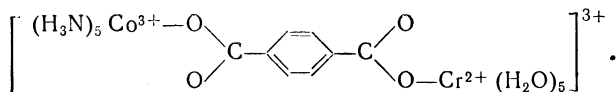
1) если в процессе протекания реакции размеры молекулы изменяются незначительно;

2) если электроны переходят от металла к реагенту через сопряженную систему или через один атом.

Для второго класса реакций перенос электрона осуществляется через мостиковую группу, т. е. активным комплексом является двухъядерный комплекс. Мостиковая группа может быть одноатомным ионом, как в



или она может быть более сложной сопряженной структурой, такой, как терефталевая кислота, когда активный комплекс имеет вид:



Имеется также достаточно данных, позволяющих утверждать, что: 1) перенос электрона протекает с достаточной скоростью через многоатомную молекулу только в том случае, если она имеет сопряженные связи, и 2) реакции, включающие значительные изменения размеров молекул, протекают медленно.

Изучение этих важных реакций и создание теории, объясняющей их весьма различные скорости, — это очень интересные аспекты химии переходных металлов с далеко идущим применением получаемых результатов в таких различных областях, как теория полупроводников и механизм биохимической передачи энергии. Вероятно, нет других примеров, когда различия в электронной структуре соседних переходных металлов или даже различных комплексов одного и того же металла приводили бы к столь значительным последствиям. К сожалению, мы не можем больше останавливаться на этой теме и вынуждены отослать читателя к превосходным обзорам Таубе и Бейсоло и Пирсона, а также к некоторым доступным статьям по рассмотренной выше теории.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы и некоторая дополнительная литература

- Basolo F., Pearson R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958.
- Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., 1955, 4456.
- Taube H., Progress in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, New York, 1959, Vol. I, p. I.
- Taube H., Chemical Reviews, **50**, 69 (1952).
- Stranks D. R., Wilkins R. G., Chemical Reviews **57**, 743 (1957).

КОВАЛЕНТНАЯ ИЛИ ИОННАЯ СВЯЗЬ?

1. ЧТО МЫ ПОДРАЗУМЕВАЕМ
ПОД «КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ» В ХИМИИ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ?

В предыдущих главах мы попытались показать, как рассчитать или, по крайней мере, как можно толковать результаты некоторых вполне определенных экспериментальных измерений свойств соединений переходных металлов, например оптических, магнитных, термодинамических и кинетических. Цель настоящей главы иная и более обширная. Мы попытаемся высказать некоторые суждения о степени ковалентности или ионности связей в различных классах соединений. Этот вопрос весьма запутан, и неясность отчасти связана с отсутствием точного определения понятий «ковалентный» и «ионный», а частично с трудностью экспериментального измерения распределения электронной плотности в молекулах с помощью дифракции электронов и рентгеновских лучей.

Для простоты рассмотрим вполне определенный класс молекул или ионов, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и т. д., и зададимся вопросом о том, какой смысл мы вкладываем в утверждение, что связи металл — азот ковалентны и какие эксперименты мы могли бы в принципе провести, чтобы установить справедливость или ложность этого утверждения. Следует сразу отбросить некоторые измерения, которые ничего не говорят о степени ковалентности, хотя в прошлом они иногда рассматривались как подходящие критерии. Октаэдрическое расположение обеспечивает наилучшие условия упаковки почти для любых шести полярных молекул вокруг атома металла. Во многих случаях оно было обнаружено в таких разнообразных системах, как, например, кристаллический NaCl , ион $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и бинарные

фториды переходных металлов, так что вряд ли на этом основании можно судить о ковалентности связей, например, в $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Спаривание спинов, приводящее к диамагнетизму иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, как мы видели, может быть вызвано любым механизмом, по которому предполагается достаточно сильное расщепление в кристаллическом поле и, который, следовательно, приводит к кинетической устойчивости этого иона. Таким образом, и эти свойства не могут быть использованы для суждения о степени ковалентности связей металл — лиганд, поскольку, как мы уже знаем, величина расщепления в поле лигандов возрастает не так, как это можно было бы ожидать, если бы расщепление зависело от степени ковалентности связей; например, F^- порождает более сильное поле, чем I^- .

Что же следует измерять, если мы хотим получить сведения о степени ковалентности связей? На первый взгляд кажется, что лучше всего было бы определить очень точно распределение электронной плотности в молекуле. В настоящее время это невозможно по техническим причинам. Однако чтобы понять природу возникающих трудностей, предположим, что в результате какого-то значительного достижения в области рентгеноструктурного анализа мы можем найти распределение электронной плотности с необходимой точностью. Решает ли это раз и навсегда проблему ковалентности?

На этот вопрос приходится ответить отрицательно, хотя полученные сведения оказались бы чрезвычайно ценными для других целей. Чтобы понять причину этого, необходимо вспомнить, что понятие «ковалентность» никогда не было определено достаточно строго. Смысл этого понятия интуитивно очевиден в случае молекулы H_2 , и часто считают, как само собою разумеющееся, что эта концепция может быть использована в том же самом смысле и в более общем случае. С целью показать, что это совсем не обязательно, предположим, что электронная плотность в $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, измеренная в нашем гипотетическом эксперименте, оказалась точно такой же, как и рассчитанная в предположении суперпозиции электронных плотностей свободного иона Cr^{3+} и шести молекул аммиака, каждая из которых занимает соответ-

ствующее положение в пространстве. Ясно, что это полностью подтвердило бы предсказания ионной теории, не требуя даже введения какой-либо поляризации лиганда. Однако нельзя сказать, что связи не являются хотя бы частично ковалентными, потому что благодаря сильному перекрыванию акцепторных связывающих орбит иона Cr^{3+} с донорными орбитами атомов азота, мы вправе считать, что электроны последних вносят вклад в электронную плотность иона Cr^{3+} . «Перекрывающийся заряд» можно рассматривать как принадлежащий обоим партнерам по связи, и назовем ли мы связь ковалентной или ионной, в какой-то степени зависит от того, каким образом мы решим поделить перекрывающийся заряд между связанными атомами. Это только одна из целого ряда аналогичных трудностей, связанных с неопределенностью любых методов деления заряда между взаимодействующими атомами в связи. В качестве последнего парадокса можно показать, что при соответствующим образом предубежденной точке зрения весь заряд произвольной связи можно приписать *любому* из взаимодействующих атомов.

Теперь должно быть ясно, что действительно интересующая нас экспериментальная величина — это распределение электронной плотности и что истинная задача теории заключается в нахождении орбит, соответствующих этой электронной плотности. При проведении количественных расчетов мы фактически должны пытаться, подбирая подходящие волновые функции, исследовать степень делокализации определенных электронов, а не стараться определить ковалентность всего соединения в целом. После этого следует задуматься над вопросом, какие факторы благоприятствуют, а какие подавляют делокализацию данной определенной группы электронов. В принципе можно идти иным путем: использовать экспериментально определяемые распределения d -электронов для нахождения вкладов делокализации в энергию связи. До сих пор, однако, математические трудности препятствовали проведению таких расчетов.

Слово «ковалентность» полезно использовать при *качественных* обсуждениях, и мы будем нередко им поль-

зоваться в остальной части книги. Когда мы говорим, что такая молекула, как карбонил никеля, ковалентна, это значит, что ее свойства находятся в соответствии с высокой степенью делокализации электронов. Мы *надеемся*, что когда-нибудь окажется возможным выразить эту неясную формулировку более количественно, например точно определив природу занятых орбит. Поэтому наша следующая задача состоит в описании экспериментальных методов; большая часть их возникла лишь недавно, и посредством этих методов можно получить более или менее подробную информацию о степени делокализации электронов, хотя бы даже для ограниченного класса соединений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

В настоящее время обычные дифракционные методы не позволяют найти распределение электронов с точностью, достаточной для установления степени делокализации электронов в соединениях, содержащих такие тяжелые элементы, как переходные металлы. По этой причине мы вынуждены пользоваться методами, основанными на магнитных свойствах неспаренных электронов. Эти методы имеют ряд недостатков, поскольку с их помощью мы можем изучать только *d*-электроны переходных металлов в некоторых парамагнитных соединениях и не можем исследовать ни диамагнитные соединения, ни спаренные электроны лигандов, которые вносят такой большой вклад в образование связей даже в соединениях с неспаренными спинами. С другой стороны, важным преимуществом этих методов является возможность изучения только одного или небольшого числа электронов, поскольку присутствием большого числа спаренных электронов, незначительно влияющих на результаты магнитных измерений, можно пренебречь. Это преимущество особенно важно потому, что электроны, которые можно исследовать этим путем, являются и наиболее интересными с точки зрения химии переходных металлов.

Первый и наиболее прямой метод, который в принципе может обеспечить достаточно точные измерения плотностей неспаренных электронов, основан на дифракции нейтронов [1]. Поскольку нейтрон имеет магнитный момент, но не имеет заряда, степень рассеяния его на электронах существенно зависит от направления спина электрона. Благодаря этому распределение неспаренных электронов в соединении может быть определено достаточно точно из данных по рассеянию нейтронов. До настоящего времени этот метод был применен лишь в нескольких случаях, что не дает нам возможности обсудить его детально. Однако он обещает быть очень полезным в некоторых особых случаях.

Наиболее важные результаты получены посредством использования явления электронного парамагнитного резонанса и, в меньшей степени, ядерного резонанса. Теория этих методов весьма трудна и изучение ее требует хорошего знания квантовой механики. Мы поясним общие принципы на гипотетических примерах, причем будем пренебрегать всеми осложнениями, возникающими почти во всех реальных системах, содержащих ионы металла. Следует предупредить читателя, что дальнейшие параграфы ни в коей мере не отражают всей сложности проблемы интерпретации экспериментальных результатов, получаемых при исследовании какой-либо системы, представляющей интерес.

В экспериментах с парамагнитным резонансом изучаемый образец помещается в сильное однородное магнитное поле H . Если молекула содержит один неспаренный электрон, его магнитный момент μ_e может расположиться либо параллельно, либо антипараллельно полю. Тогда магнитная энергия электрона равна $-\mu_e H$ или $+\mu_e H$, в зависимости от ориентации его момента. Имеются, конечно, электроны с обеими ориентациями, но, в соответствии с больцмановским распределением, электронов с ориентацией, соответствующей низшей энергии, будет несколько больше. Если сообщить образцу электромагнитное излучение с такой частотой ν , что $h\nu = 2\mu_e H$, то образец будет поглощать энергию в процессе изменения ориентации спинов электронов относительно направления статического поля (см. рис. 43). Изу-

чение такого типа переходов относится к области парамагнитной резонансной спектроскопии. Напряженность поля H изменять легче, чем частоту ν , а поэтому обычно работают при постоянной частоте, подбирая значения H . Например, в магнитном поле с напряженностью примерно 3500 гс свободный электрон способен к резонансному поглощению в области 3 см, т. е. на удобных микроволновых частотах.

До сих пор мы не учитывали, что многие ядра имеют также магнитные моменты. Если интересующее нас ядро

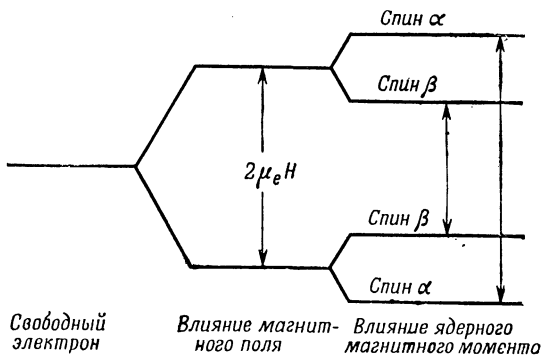


Рис. 43. Уровни энергии электрона в магнитном поле, иллюстрирующие влияние взаимодействия ядерного и электронного спинов.

Сплошные вертикальные линии изображают разрешенные переходы.

имеет момент μ_I , а спин $1/2$, оно тоже будет ориентироваться либо по полю, либо против поля с энергией $\pm \mu_I H$. Тогда магнитный момент электрона будет взаимодействовать с моментом ядра, причем приблизительно так, как взаимодействуют два стержневых магнита. Мы можем различить четыре случая, а именно: $\Rightarrow$, $\Leftarrow$, $\Leftrightarrow$, $\Leftarrow$, где нижняя стрелка показывает направление спина электрона, а верхняя — спина ядра. Магнитный вклад в энергию, зависящий от параллельности или антипараллельности спинов, пропорционален $\pm \mu_e \mu_I$ и является дополнительным к энергии электрона и ядра в

приложенном внешнем поле *. Когда спин электрона меняет свое направление в магнитном поле, спин ядра не следует за ним **. Таким образом, если ядерный и электронный спины до перехода были параллельны, после перехода они становятся антипараллельными, и наоборот. Это показано на рис. 43, где мы пренебрегли взаимодействием ядерного спина с магнитным полем, поскольку это взаимодействие не изменяется во время перехода. Можно заметить, что одиночный переход, происходящий при отсутствии спина у ядра, заменяется двумя переходами с энергиями, отличающимися от энергии первоначального перехода на одну и ту же величину и разделенными друг от друга расстоянием, зависящим от величины взаимодействия между спинами электрона и ядра. Это разделение называют постоянной сверхтонкой ядерной структуры.

Значение этой постоянной для одного электрона любого типа (*s*, *p*, *d* и т. д.) в свободном атоме можно определить либо посредством магнитных резонансных измерений, либо путем изучения сверхтонкой структуры атомных оптических спектров, либо расчетным путем. Это дает возможность определить, какая доля неспаренного электрона находится на данном атоме соединения, поскольку можно предположить, что значение постоянной сверхтонкой ядерной структуры, обусловленное данным ядром, пропорционально плотности неспаренных электронов у этого атома. Например, мы вправе ожидать, что расщепление сверхтонкой структуры, обусловленное каждым ядром в молекулярном ионе H_2^+ , составляет приблизительно половину расщепления у атома H.

Рассмотрим ион металла, например Mn^{2+} , окруженный шестью ионами фтора. Если бы ионная теория была

* Хотя это вовсе и не следует из вышесказанного, на самом деле осуществляются три параллельных и только одно антипараллельное состояние. Две из вышеуказанных конфигураций с противоположно направленными спинами дают вместе одно параллельное и одно антипараллельное состояние.

** Это не всегда так. Иногда можно наблюдать очень слабые линии-спутники, возникающие в результате одновременного изменения направления спина и ядра и электрона. Но это — редкое явление.

полностью справедливой, следовало бы ожидать появления сверхтонкой структуры за счет ядра марганца, но не за счет ядер ионов фтора. На самом деле сверхтонкая структура гораздо более сложна и ее можно объяснить только в том случае, если предположить, что на сверхтонкую структуру марганца накладывается сверхтонкая структура, обусловленная ионами фтора, в такой степени, как будто бы на каждом ионе F^- находится приблизительно два процента неспаренного электрона. Точная интерпретация этих данных более сложна [2].

Более простым примером является ион $[IrCl_6]^{2-}$, который имеет один неспаренный электрон. На рис. 44 показан спектр парамагнитного резонанса иона $[IrCl_6]^{2-}$ в разбавленном твердом растворе в Na_2PtCl_6 . Структура спектра в виде «елочки» может быть понята только в том случае, если предположить, что неспаренный электрон проводит 70% времени на ядре иридия, а 5% времени на каждом ядре хлорида [3].

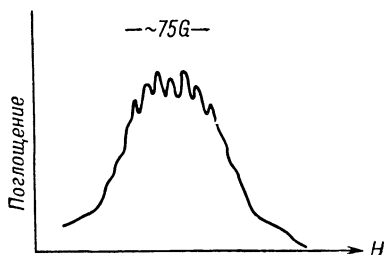


Рис. 44. Спектр парамагнитного резонанса Na_2IrCl_6 (твердый раствор в Na_2PtCl_6), иллюстрирующий сверхтонкую структуру, обусловленную ядрами хлора и иридия.

[Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc. A., 2.6, 96 (1954)].

В литературе имеются сообщения о многочисленных исследованиях такого типа для фтористых соединений и об одном или двух исследованиях хлоридов. Дальнейших важных результатов можно ожидать при использовании изотопно обогащенных лигандов. На рис. 45, а показан наблюдаемый обычно [4] спектр иона $[Mo(CN)_8]^{3-}$, а на рис. 45, б — спектр того же иона, группы CN^- которого обогащены C^{13} , ядерный спин которого, в отличие от C^{12} , равен $1/2$. Ярко выраженная сверхтонкая структура на C^{13} в последнем спектре свидетельствует о сильной делокализации неспаренных электронов на атомах C^{13} . Подобные эксперименты с использованием изотопов азота показывают, что плотность неспаренных

электронов на атомах N^{15} мала. Почти с уверенностью можно сказать, что это является первым бесспорным количественным подтверждением делокализации электронов в «ионных» соединениях металлов.

Вторым магнитным методом изучения распределения электронов является ядерная магнитная резонансная спектроскопия. Этим методом изучают энергию, необходимую для изменения ориентации ядерного спина во

внешнем магнитном поле.

Для ядра с $S = 1/2$, в отсутствие электронных эффектов, эта энергия будет просто $2\mu_I H$, где μ_I — ядерный магнитный момент. Однако в молекуле поле, которое воздействует на ядро, отличается от макроскопического приложенного поля. Обычно применение ядерной магнитной спектроскопии в химии зависит от магнитного поля у ядра, созданного движением спаренных электронов и измененного приложенным полем, необходимым для получения резонанса при заданной частоте. Измеряя требуемые

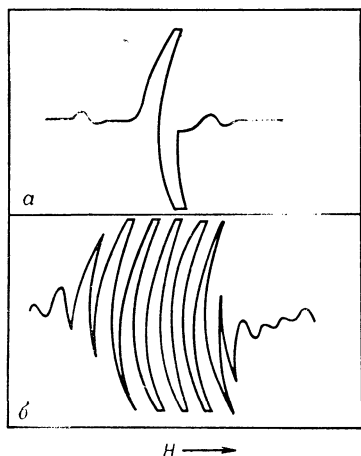


Рис. 45. Спектр парамагнитного резонанса $[Mo(CN)_8]^{3-}$.

a — естественное содержание C^{13} ; *б* — обогащен C^{13} .

изменения приложенного поля, можно изучать электронное окружение рассматриваемого ядра.

Если в молекуле имеется неспаренный электрон, для достижения резонанса требуется подобное же, но гораздо большее изменение приложенного поля. Неспаренный электрон чаще ориентируется параллельно, нежели антипараллельно приложенному магнитному полю, а поэтому любое ядро, вблизи которого оказывается этот электрон, находится под влиянием не только внешнего поля, но также и под влиянием поля, созданного спиновым моментом неспаренного электрона. (У спаренных

электронов оба направления спинов равновероятны, а, следовательно, никакой аналогичный эффект в чистом виде невозможен.) Если электрон находится у одного ядра, он оказывает очень большое влияние на магнитное поле вблизи этого ядра. Если же он проводит на ядре только часть времени, его влияние на магнитное поле, необходимое для получения резонанса, пропорционально плотности неспаренных электронов, которая таким образом может быть определена экспериментально.

Метод ядерного магнитного резонанса в принципе дает сведения, полностью эквивалентные сведениям, получаемым при исследованиях парамагнитного резонанса. Для тех немногих систем, которые исследовались обоими методами, соответствие между полученными результатами оказалось исключительно хорошим [5]. Однако по техническим причинам эти методы являются взаимно дополняющими. Метод ядерного магнитного резонанса позволяет обнаружить такие плотности электронов на заданных ядрах, величина которых слишком мала, чтобы обеспечить достаточно разрешенную сверхтонкую структуру в парамагнитных резонансных спектрах, а при большой плотности неспаренных электронов трудности часто возникают из-за незначительной ширины сигналов ядерного магнитного резонанса. Среди систем, изученных методом протонного резонанса, имеются разнообразные бис-циклопентадиенилы металлов (гл. 10), такие как $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, который, как установлено [6], характеризуется значительной делокализацией электронов, и некоторые ацетилацетонаты, например $\text{V}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$, у которого обнаружена значительная плотность неспаренных электронов на группах CH_3 и CH [7].

По-видимому, здесь полезно обсудить делокализацию электронов с точки зрения популярной среди авторов, пишущих о магнитном резонансе. Простейший и наиболее очевидный механизм делокализации — это распространение неспаренных d -электронов на пустые орбиты лигандов. Указанное, вероятно, происходит у цианидов, фосфинов и т. п., но в основном ограничено электронами, участвующими в π -связях, т. е. t_{2g} -электронами в октаэдрических комплексах. Возможно, гораздо более

важные эффекты делокализации, изученные методом магнитного резонанса, это те, которые, по-видимому, обусловлены переходом электронов с лигандов на металл. Рассмотрим, например, фторид металла, такой, как MnF_2 . Если электрон лиганда переходит на орбиту e_g иона Mn^{2+} , то спин его должен быть антипараллельным спину d -электронов металла. При этом у иона фтора остается электрон с тем же спином, что и электрон металла; другими словами, конечный результат аналогичен делокализации неспаренного электрона металла. Этот механизм полностью эквивалентен проведенным выше рассуждениям, основанным на методе молекулярных орбит (гл. 2). Однако иногда он полезен при обсуждении более сложных процессов делокализации.

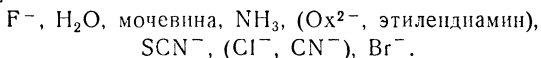
3. ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ, СВИДЕТЕЛЬСТВУЮЩИЕ О ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Вероятно, наиболее важным методом полуколичественного определения степени делокализации в комплексах металлов является исследование оптических спектров. Напомним, что хотя ионная модель и удовлетворительно объясняет число и приблизительные энергии различных возбужденных состояний комплексов металлов, все же между теорией и экспериментом имеются численные расхождения. Наиболее ярким примером может служить различие между энергией первой узкой полосы у $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и энергией полосы, соответствующей переходу ${}^6S \rightarrow {}^4G$ в свободном ионе Mn^{2+} , который должен происходить при той же самой энергии. На самом деле тщательные исследования показали, что переход ${}^6S \rightarrow {}^4G(A_1, E)$ происходит в различных соединениях при несколько отличающихся энергиях. Это свидетельствует о том, что различное окружение оказывает неодинаковое влияние на радиальное распределение d -электронов.

Общепринятое объяснение этого и родственных результатов состоит в том, что облако заряда d -электронов растягивается в результате ковалентных взаимодействий того или иного вида, и, следовательно, отталки-

вание между различными d -электронами уменьшается. Это приводит к сближению всех полос в спектре.

Детальные исследования показали, что лиганды можно расположить в последовательности, называемой нефелоауксетическим рядом, или в последовательности, соответствующей степени «расширения электронных облаков» [8]:



Эта последовательность, как и расположение по силе поля, создаваемого лигандами, за несколькими исключениями одинакова для всех ионов металлов. Интересно, что в *противоположность последовательности по силе поля лигандов* нефелоауксетический ряд довольно хорошо согласуется с интуитивными представлениями о степени ковалентного связывания в различных классах комплексов.

С эффектами, проявляющимися в электронных спектрах, тесно связано так называемое уменьшение спин-орбитального взаимодействия в комплексах [9]. Спин-орбитальная связь возникает вследствие взаимодействия спина электрона с магнитным полем, созданным его орбитальным движением. Для наших целей интересно то, что чем больше растягивается электронное облако (либо из-за переноса к лигандам, либо в результате общего расширения волновой функции), тем меньше становится постоянная спин-орбитального взаимодействия. В результате исследований парамагнитного резонанса установлено, что в соединениях часто наблюдается уменьшение констант спин-орбитального взаимодействия на 10—30% по сравнению со значениями для свободного иона. Это уменьшение особенно велико в системах, в которых на основе уже изложенных нами рассуждений или более общих соображений, можно предполагать значительную делокализацию.

Мы перейдем теперь к некоторым фактам, которые в *противоположность* уже изложенным, известны в течение многих лет. Исторически они явились первым непротиворечивым доказательством существования «ионных соединений», например фторидов и окисей металлов, которые, однако, не могли быть объяснены без

гипотезы о какой-либо делокализации. Мы сосредоточим наше внимание на одной группе соединений, хотя обсуждаемое явление имеет весьма общий характер [10].

Если измерять магнитные восприимчивости окисей MnO , FeO , CoO и NiO при достаточно высоких темпе-

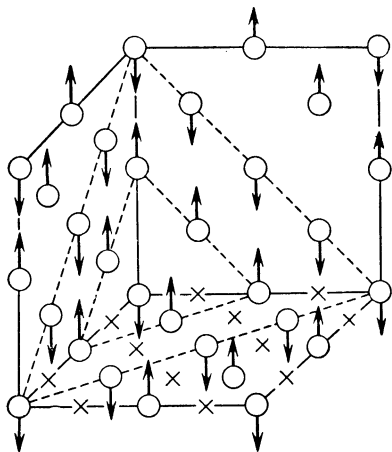


Рис. 46. Направления спинов в антиферромагнитных окислах металлов.

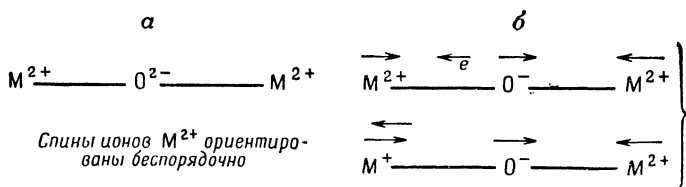
Ионы кислорода расположены между парами ионов металла с противоположными спинами, как это показано только для верхнего слоя.

ратурах, то оказывается, что они ведут себя вполне нормально и в соответствии с ожидаемым числом неспаренных спинов. Однако при охлаждении каждое соединение при характерной для него температуре претерпевает фазовое превращение, во время которого магнитная восприимчивость внезапно падает, и после этого уже не подчиняется обычному закону Кюри—Вейсса. Ниже температуры такого перехода материал называется антиферромагнитным.

Уже давно известно, что при антиферромагнитных переходах ионы не теряют своих обычных

магнитных моментов, а эти моменты ориентируются по всему кристаллу таким образом, что половина ориентирована в одном направлении, а другая половина — в противоположном. Как говорят, возникают две подрешетки с противоположным намагничиванием. Недавно это непосредственно подтверждено с помощью дифракции нейтронов. Такие окислы имеют структуру типа NaCl , а поэтому легко показать, что расположение спинов нельзя объяснить непосредственными взаимодействиями между ближайшими соседними ионами металла. Напротив, следует предположить, что переход вызывается взаимодействием между парами ионов металла, разделенными ионом кислорода (см. рис. 46).

Детали этого взаимодействия все еще остаются спорными. Однако почти нет сомнений в том, что действительный механизм должен включать наличие структуры такого типа, который изображен на рис. 47. Один электрон переходит с иона кислорода на d -орбиту металла, причем обязательно со спином, противоположным спину d -электронов иона металла. Таким образом, неспаренный электрон кислорода имеет тот же спин, что и электроны первого иона металла (ср. с разделом 1). Затем



Р и с. 47.

а — основная структура, изображающая соседнюю пару ионов металла в окисле со структурой NaCl; **б** — структура, *малый* вклад которой приводит к антиферромагнетизму. Направление спинов показано стрелками.

ион кислорода образует связь путем спаривания электрона с неспаренным электроном второго иона металла. Это приводит к тому, что у второго иона металла направления спинов противоположны спинам первого иона металла*.

Создать количественную теорию антиферромагнетизма на основе этих соображений пока не удалось, однако были выяснены некоторые интересные факты. Например, температуры перехода возрастают в ряду MnO , FeO , CoO , NiO . Это находится в соответствии с ростом электроотрицательности d -электронов, обуславливающим повышение роли структуры, изображенной на рис. 47, б. Особенно интересным было исследование взаимодействия между ионами $[IrCl_6]^{2-}$. Оно показало, что неспаренные электроны, делокализованные между Ir и ионами Cl^- , действительно могут слабо спариваться друг с другом, образуя «ковалентную связь» между

* Не следует думать, что эта структура представляет истинное распределение электронов; скорее она является небольшим вкладом в общую волновую функцию.

комплексными ионами. Это способствует антиферромагнитному взаимодействию между ионами Iг^{4+} , осуществляемому через два находящихся между ними иона хлора [11].

Вероятно, нет ничего странного в том, что многие соединения, которые по теории поля лигандов должны быть парамагнитными, не имеют нормальных магнитных восприимчивостей из-за антиферромагнитных эффектов. Следует очень осторожно относиться к выводам об электронной структуре, полученным на основании измерений, выполненных на магнитно «концентрированных» твердых образцах.

4. КОСВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ

Имеется много уже давно признанных данных, свидетельствующих о делокализации или ковалентности связей. Здесь мы можем лишь кратко изложить основные выводы. Некоторые из них мы рассмотрим подробнее при обсуждении отдельных групп соединений.

а) Для соединений переходных металлов характерны отклонения энергий решеток ионных кристаллов от значений, найденных при помощи простой электростатической теории. Аналогично теплоты гидратации ионов переходных металлов не согласуются с теплотами гидратации двухвалентных ионов металлов подгрупп А при использовании простой электростатической модели. Этот факт рассматривали как указание на ковалентность связей. Возможно, что это и так, однако трудно оценить справедливость этого предположения или даже выразить его более точно, особенно если учесть проведенное обсуждение стабилизации в поле лигандов, влияние электроотрицательности и т. п.

б) Межъядерные расстояния часто сильно отличаются от сумм атомных или ионных радиусов, особенно в комплексах с двойными связями. Отсюда был сделан правильный вывод, что это свидетельствует о значительном ковалентном характере связей.

в) На делокализацию часто указывает заметное влияние иона металла на силовые постоянные связей в лиганде. Так, например, уменьшение валентных частот

C—O в карбонилах металлов может определяться наличием π -связей.

г) В комплексах металлов с формальной валентностью, равной нулю, связи должны быть ковалентными. Почти нет сомнений в том, что карбонилы, комплексы с ацетиленом и т. п. в основном ковалентны.

д) Свойства комплексов, образованных ионами металлов с алифатическими аминами, существенно отличаются от свойств комплексов с гетероциклическими аминами. Например, комплексы Fe^{2+} с этилендиамином высокоспиновые, в то время как с фенантролином — низкоспиновые. Это свидетельствует о большом влиянии образования двойных связей на электронную структуру. На это же указывает и существование таких соединений, как $[\text{Ti}(\text{o-фенантролин})_3]^0$ и $[\text{V}(\text{o-фенантролин})_3]^-$. В литературе есть много указаний на существенную роль π -связей в комплексах металлов с фосфинами, арсинами и т. п. В следующей главе будут приведены некоторые из относящихся сюда результатов.

5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ О КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Излюбленной темой теоретической химии является обсуждение условий, благоприятствующих образованию ковалентных связей. Здесь мы очень бегло можем указать только на два основных вывода, и то лишь в той мере, в которой они относятся к химии переходных металлов.

а) Критерий перекрывания

Как правило, сильная ковалентная связь может образоваться только в том случае, если валентные атомные орбиты обоих атомов сильно перекрываются. Установлено, что заполненные $3d$ -орбиты большинства ионов переходных металлов первого ряда так же, как $4s$ - и $4p$ -орбиты, слишком малы, чтобы перекрываться с типичными σ -орбитами лигандов. Было высказано предположение, что алкилы переходных металлов встречаются редко именно из-за этого малого перекрывания, и в соответ-

ствии с этим большинство синтезированных алкилов действительно содержат ионы металлов, имеющие *наибольшие* d -орбиты. Однако расхождения в величине интегралов перекрывания не очень велики, и очень может быть, что трудность получения этих алкилов объясняется их реакционной способностью, а не термодинамической неустойчивостью.

Условия образования донорно-акцепторных связей не были исследованы достаточно полно, но опять-таки кажется совершенно ясным, что критерий перекрывания должен и здесь играть важную роль. Можно думать, что s - и, вероятно, p -орбиты металла более эффективны для образования связей, чем d -орбиты, но ненамного, особенно если учесть обсуждаемый ниже критерий энергии.

Перекрывание между d_{π} -орбитами иона металла и p_{π} - или d_{π} -орбитами лигандов очень мало зависит от размеров этих орбит. С точки зрения критерия перекрывания двойные связи, образованные малыми d -орбитами металла и значительно большими орбитами лигандов, должны быть достаточно эффективными. Этим, вероятно, объясняется отчетливое влияние связи $d_{\pi} - d_{\pi}$ на свойства алкилфосфиновых комплексов металлов, несмотря на большое различие в размерах орбит, принимающих участие в связи.

б) Критерий энергии

Здесь мы рассмотрим критерий энергии только для случая донорно-акцепторных или координационных связей, т. е. таких связей, которые образуются за счет формального переноса обоих электронов от одного атома или иона. Образованию прочной ковалентной связи благоприятствуют при этом малый потенциал и большая поляризуемость донорной молекулы и большое сродство иона акцептора к электрону.

Можно ожидать, что степень ковалентности одинарных связей будет увеличиваться:

- а) с увеличением валентности иона металла,
- б) с возрастанием электроотрицательности иона металла в пределах одного и того же ряда периодической таблицы,

в) с ростом поляризуемости лиганда, например, от H_2O к NH_3 и от F^- к Cl^- .

Мы видели, что экранирование лигандов от иона металла уменьшается при переходе от высокоспинового к низкоспиновому комплексу, что эквивалентно увеличению эффективной электроотрицательности. Мы поэтому ожидаем, что низкоспиновые комплексы должны быть более ковалентными, чем соответствующие высокоспиновые. Этот вывод совпадает с тем, который был получен на основе теории валентных связей. Однако мы пришли к нему совершенно другим путем.

Если устойчивость комплекса частично определяется образованием дативных π -связей, направленных от металла к лигандам, влияние электроотрицательности может быть совершенно иным. Это объясняется зависимостью устойчивости от баланса донорных и акцепторных свойств лигандов. Может случиться, что усиление π -связи, ассоциируемое с возрастанием электроотрицательности лиганда, более чем достаточно компенсирует потерю донорной способности. Как мы увидим, это справедливо, в частности, для комплексов, образуемых металлами в их низших валентных состояниях; PF_3 образует более устойчивые комплексы с нульвалентным никелем, чем $\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

6. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ *

В теории валентных связей предполагается наличие двух существенно отличающихся типов комплексов металлов — с ионными и с ковалентными связями. В ионных комплексах орбиты металла не используются для образования связей; ионы рассматриваются как заряженные сферы, взаимодействующие только посредством электростатических сил. В ковалентных комплексах число связей, равное числу лигандов, образуется в результате гибридизации орбит металла, например связи d^2sp^3 в октаэдрических комплексах и связи dsp^2

* Классическое изложение этой теории дано в гл. III и VII книги Паулинга «Природа химической связи», М.—Л., Госхимиздат, 1947.

в плоских комплексах. Орбиты, используемые в различных типах гибридизации, приведены в табл. 3. Две d -орбиты, используемые в октаэдрических соединениях, соответствуют в наших обозначениях орбитам e_g , а в плоских комплексах используется орбита $d_{x^2-y^2}$. Любые d -орбиты, не участвующие в образовании связей, могут использоваться для размещения d -электронов, имевшихся первоначально у металла. Например, в октаэдрических комплексах для этих целей могут служить орбиты t_{2g} .

Таким образом, описание комплекса с тремя или меньшим числом d -электронов (или низкоспинового соединения, менее чем с шестью d -электронами) в теории валентных связей очень близко к описанию, предложенному выше. Электронная структура может быть записана следующим образом: $(t_{2g})^n (d^2sp^3)^{12}$, что, за исключением второстепенных деталей при интерпретации, эквивалентно рассмотрению случая с 12 электронами на связывающих орбитах и с остальными n d -электронами на несвязывающих орбитах t_{2g} в рамках теории молекулярных орбит. Фактически обе теории сходятся в том, что de_g -орбиты металла по той или иной причине находятся под таким воздействием лигандов, что они оказываются трудно доступными для размещения электронов металла, и это является причиной спаривания спинов.

Теории начинают расходиться, когда мы рассматриваем высокоспиновые комплексы более чем с тремя электронами, или низкоспиновые комплексы с семью d -электронами. По теории поля лигандов, электроны, которые уже не могут разместиться на орбитах t_{2g} , поступают на орбиты e_g , в результате чего прочность связей металл — лиганд постепенно ослабляется. Так, например, в ионах с конфигурацией d^4 d -электроны все еще вносят существенный вклад в образование связей, и даже в ионах d^5 теряется только половина связывающей способности d -электронов, так как разрыхляющие орбиты заполнены лишь наполовину. В теории валентных связей имеется резкий скачок между ковалентной и ионной связями с полной потерей энергии ковалентной связи орбит $3d$ при переходе от соединений ионов с конфи-

гурацией d^3 к высокоспиновым соединениям ионов с конфигурациями d^4 или d^5 *.

Наиболее очевидные расхождения между этими теориями проявляются при рассмотрении комплексов ионов с конфигурацией d^9 . Согласно теории валентных связей, при этой конфигурации у Cu^{2+} должен образовываться плоский комплекс за счет гибридизации dsp^2 -орбит. Это значит, что один d -электрон должен перейти на какую-то возбужденную орбиту, например на орбиту $4p_z$. Указанное не очень правдоподобно с химической точки зрения, поскольку ион Cu^{2+} с большим трудом поддается дальнейшему окислению. Это не соответствует также многочисленным исследованиям методом парамагнитного резонанса, которые определенно указывают, что ион Cu^{2+} имеет девять d -электронов.

Недостаток обычной теории валентных связей весьма очевиден. В этой теории не учитываются разрыхляющие орбиты $d(e_g)$, и поэтому теория неверно описывает молекулы, в которых эти орбиты заняты. Невозможно, например, объяснить причину искажений кубической симметрии у ионов с конфигурациями d^4 или d^9 и т. п. Несомненно, от этих недостатков можно избавиться, но только за счет значительной потери интуитивной привлекательности теории в ее настоящем виде.

Выбор между теориями всегда должен оставаться до некоторой степени вопросом личного вкуса. С нашей точки зрения развитие теории валентных связей привело к большим успехам в качественном понимании химии переходных металлов за последние двадцать — тридцать лет. Однако она неприменима для количественных расчетов магнитных и оптических свойств. Безусловно, если попытаться хотя бы качественно объяснить новейшие результаты исследований стереохимии ионов d^4 и d^9 , спектры парамагнитного резонанса Cu^{2+} и т. п. с помощью этой теории, она должна быть существенно усовершенствована. Мне кажется, что теория поля лигандов порождает меньше теоретических трудностей, чем теория

* Это в равной мере справедливо и для несколько измененного варианта первоначальной теории валентных связей, который не так давно обсуждался Полингом,

валентных связей, и в настоящее время она позволяет объяснить более широкий круг явлений. Лучше же всего, если вам известны обе эти теории.

7. ОБЩИЕ ВЫВООДЫ

В то время как нам мало что известно о действительной делокализации спаренных электронов в молекулах, о распределении неспаренных электронов мы знаем довольно много. Мы можем также получить кое-какие косвенные данные о делокализации спаренных d -электронов из оптических спектров. Все количественные и полуквантитативные данные указывают на одно и то же, а именно на значительную степень ковалентности даже в наиболее ионных соединениях, таких, как бинарные фториды двухвалентных металлов. В комплексах с более поляризующимися лигандами степень делокализации выше и достигает часто 20—30% для двух- и трехвалентных ионов.

В целом количественные исследования подтверждают интуитивное впечатление о степени ковалентности связей, образованных различными лигандами, что находит, в частности, свое отражение в «нефеллоауксетическом ряду» Иергенсена. Теоретические соображения и имеющиеся экспериментальные данные говорят о том, что степень ковалентности сильно возрастает при увеличении валентности иона металла. Если d -электроны в производных двухвалентных ионов уже в значительной степени делокализованы, это должно быть еще более справедливым для ионов VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и MnO_4^- . Однако здесь, как и повсюду, наблюдается постепенный переход от более ионной к более ковалентной связи.

Связывающие свойства орбит t_{2g} и e_g весьма различны, и в соответствии с простыми предсказаниями теории поля лигандов, σ -связывающие e_g -орбиты обычно более делокализованы, чем π -связывающие t_{2g} -орбиты. Тем не менее степень делокализации t_{2g} -электронов за счет π -связей все же больше, чем это обычно предполагают.

Из имеющихся данных о делокализации d -электронов можно получить сведения о делокализации и других орбит. Поскольку возможностей для образования связей

у d -орбит не больше, чем у s - и p -орбит металла, разумно предположить, что последние имеют не меньше шансов для делокализации. Таким образом, мы должны считать, что, как и в случае d -орбит, может происходить интенсивный переход электронов лиганда и на s - и p -орбиты металла, хотя сейчас и отсутствуют экспериментальные методы для непосредственного измерения этих эффектов.

Количественные исследования делокализации электронов только начинаются. Будем надеяться, что по мере накопления сведений, получаемых методом магнитного резонанса и другими, и с увеличением надежности интерпретации экспериментальных результатов окажется возможным многие качественные понятия о ковалентных связях обратить в полуколичественные сведения о распределении электронов, энергиях делокализации и т. п. Сейчас же мы должны по достоинству ценить то, что многие из наиболее важных характеристик в химии переходных металлов в их промежуточных валентностях можно понять в рамках общей теории, которая ни в коей мере не предопределяет степень ковалентности связей металла с лигандами.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

Раздел 1

Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.

Раздел 2

Owen J., Faraday Society Discussions, No. 26, 53 (1958).

Раздел 5

Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E., J. Chem. Soc., 1954, 332.

I. Shull C. A., Wollan E. O., Solid State Physics, Edited by Seitz and Turnbull, Vol. 2, p. 138. Academic Press, 1956.

2. Tinkham M., Proc. Roy. Soc. A., **236**, 535, 549 (1956).
3. Owen J., Stevens K. W. H., Nature, **171**, 836 (1953). Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc. A., **226**, 96 (1954).
4. Weissman S. I., Cohn M., J. Chem. Phys., **27**, 1440 (1957).
5. Bleaney B., Phys. Rev., **104**, 1190 (1956).
6. McConnell H. M., Holm K., J. Chem. Phys., **28**, 749 (1958).
7. Forman A., Murrell J. N., Orgel L. E., J. Chem. Phys., **31**, 1129 (1959).
8. Schläffer H. L., Jørgensen C. K., Symposium on Co-ordination Compounds, Rome, 1957; Suppl. Ricerca Scient., **28**, 143 (1958).
9. Owen J., Proc. Roy. Soc. A., **227**, 283 (1955).
10. Селвуд П., Магнетохимия, Издательство М., 1958.
11. Griffiths J. H. E., Owen J., Park J. G., Partridge M. F., Proc. Roy. Soc. A., **250**, 84 (1959).

НИЗШИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Наинизшая степень окисления переходных металлов первого переходного периода обычно равна двум. Исключение составляет медь — она образует много очень устойчивых соединений одновалентной меди. В этой главе мы рассмотрим металлы в их низших степенях окисления.

Следует, вероятно, подчеркнуть, что наши понятия об устойчивости в какой-то мере являются следствием привычных для нас химических фактов. Если бы вода была не столь распространенным веществом, а атмосферные условия являлись в большей мере восстановительными, карбонилы рассматривались бы, вероятно, как типичные соединения переходных металлов, а гидраты, высшие окислы и т. п. — как химические курьезы.

Ясно, что если мы хотим обсудить наблюдаемые состояния окисления ионов металлов более рационально, мы должны попытаться ответить на три вопроса:

а) Имеются ли какие-то особенности в электронной структуре свободного иона металла, которые предрасполагают его к образованию соединений какой-либо одной определенной валентности вне зависимости от окружения?

б) Имеются ли какие-то особенности у данного лиганда (или в общем случае у данного класса окружающих групп), предрасполагающие металлы к осуществлению состояний окисления, характерных для соединения с этими группами? Почему некоторые группы благоприятствуют высшим, а другие низшим степеням

окисления переходных металлов, независимо от конкретного металла?

в) Какие особенности электронной структуры иона металла и его окружения обуславливают взаимодействия, объясняющие различия в химическом поведении, которые нельзя объяснить свойствами свободного иона металла и общими характеристиками лигандов?

В гл. 1 мы показали, в какой мере устойчивые степени окисления металла определяются его потенциалами ионизации, и в настоящее время на вопрос «а» нельзя дать более полного ответа. Этот подход оказывается не очень удачным при изучении соединений в низших степенях окисления, возможно, потому, что для карбониллов и родственных веществ различия в первых потенциалах ионизации металлов менее важны, нежели другие факторы, которые будут рассмотрены в связи с вопросом «в» [в частности, «устойчивость» оболочки инертного газа (раздел 7)]. По мере накопления сведений о других рядах соединений с металлами в низших степенях окисления, например производных дипиридила и фенантролина, можно ожидать обнаружения влияния различий в потенциалах ионизации.

Для ответа на вопрос «в» необходимо более детальное изучение определенных примеров на основе теории молекулярных орбит или теории поля лигандов. Сейчас же нас больше интересует вопрос «б».

2. СТАБИЛИЗАЦИЯ НИЗШИХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Устойчивость соединений положительно заряженных ионов частично обусловлена электростатическим взаимодействием между ионом металла и ионными или дипольными лигандами, а частично — образованием ковалентных связей. Мы здесь отвлечемся от того, что соотношение между относительной ролью этих двух эффектов не постоянно и что их даже нельзя полностью разделить. Когда мы рассматриваем соединения металла с нулевой или отрицательной степенью окисления, нет оснований отнести значительную часть устойчивости за счет классических электростатических сил. Поэтому такие соеди-

нения, очевидно, должны быть в основном ковалентными. Но при этом мы немедленно попадаем в затруднительное положение, так как обычно считают, что связи между лигандами и ионом металла образуются в результате перехода электронов с заполненных орбит лиганда на пустые орбиты металла. Этот процесс может и на самом деле должен привести к значительной нейтрализации заряда, если ион металла заряжен положительно; но если металл первоначально был нейтральным, такой процесс должен привести к появлению и на нем отрицательного заряда. Однако отталкивание электронов делает маловероятным наличие у какого-либо атома большого отрицательного заряда. Другими словами, тенденция к наведению отрицательного заряда резко ограничивает возможность образования ковалентных связей и, следовательно, препятствует образованию устойчивых соединений нульвалентных элементов.

Уменьшить накопление отрицательного заряда можно лишь одним путем — созданием механизма для обратного переноса заряда с иона металла на лиганд. В этом механизме не могут участвовать σ -связи, поскольку σ -орбиты у всех молекул лигандов заполнены*. Следовательно, акцепторной орбитой лиганда должна быть какая-либо из π - или δ -орбит.

В табл. 17 приведены наиболее важные лиганды, которые, как установлено экспериментально, стабилизируют наиболее низкие степени окисления переходных металлов. К ним можно также отнести ион CN^- , который не менее эффективен в этом отношении. Следует заметить, что каждый из этих лигандов имеет акцепторные орбиты, доступные для π -электронов, и что другие лиганды, сходные во всех остальных отношениях,

* Если бы на σ -орбитах находилось по одному электрону, мы не описывали бы такое соединение, как находящееся в нулевом состоянии окисления. Например, $\text{M}(\text{CH}_3)_2$ описывалось бы как соединение двухвалентного металла. До сих пор недостаточно внимания уделялось возможности образования связей за счет перехода электронов металла на пустые σ -орбиты лигандов, хотя теоретически эта возможность как-будто бы не исключена. По-видимому, к соединениям такого типа относится [1] $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlCl}_3$ и, возможно, что соединения состава $\text{A}_3\text{M}:\text{BF}_3$ или $\text{A}_3\text{M}:\text{AlR}_3$ также окажутся устойчивыми.

но не имеющие этих акцепторных орбит, являются гораздо менее эффективными стабилизаторами низких валентностей. Так, фенантролин со свободными π -орбитами и арсины с незаполненными d_{π} -орбитами более эффективно стабилизируют низшие степени окисления, чем этилендиамин или алифатические амины.

Таблица 17

Валентные орбиты некоторых лигандов, стабилизирующих низшие состояния окисления переходных металлов

Лиганд	Донорная орбита	Акцепторная орбита	Эффективность лиганда как σ -донора
CO	σ на углероде	π на С и О	Малая
R—N $\equiv$ C	σ на углероде	π на N и C	»
R ₃ P	sp^3 на фосфоре	d_{π} на фосфоре	Умеренная
R ₃ As	sp^3 на мышьяке	d_{π} на мышьяке	»
α , α -Дипиридил	sp^2 на азоте	p_{π} -орбиты делокализованные	Большая
Фенантролин	sp^2 на азоте	p_{π} -орбиты делокализованные	»
Ненасыщенные органические молекулы	Заполненные делокализованные π -орбиты	Пустые делокализованные π -орбиты	Малая

3. КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ

Молекулярные орбиты окиси углерода показаны в схематичном виде на рис. 48. Имеются три занятые σ -орбиты, соответствующие неподеленным парам на атомах углерода и кислорода и σ -связи между ними. Кроме того, имеются четыре электрона на дважды вырожденных связывающих π -орбитах, которые вносят большой вклад в прочность связи. Пустыми орбитами являются очень сильно разрыхляющая σ -орбита и сильно разрыхляющая π -орбита.

Можно предположить, что любая из трех занятых орбит может оказаться донорной орбитой комплекса, но поскольку электроотрицательность кислорода гораздо

больше, чем у углерода, мы, конечно, предполагаем, что координация за счет свободной пары электронов кислорода окажется менее предпочтительной, чем через электроны углерода. Таким образом, имеются две предельные возможности, а именно: переход σ -электронов углерода, в результате которого образуется линейный

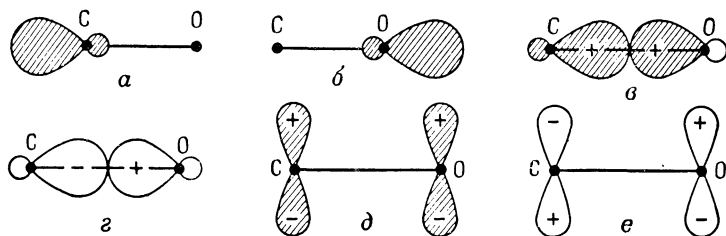
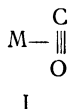


Рис. 48. Схематическое изображение молекулярных орбит окиси углерода.

a — неподеленная пара атома C; *б* — неподеленная пара атома O; *в* — связывающая σ -орбита; *г* — разрыхляющая σ -орбита; *д* — связывающая π -орбита (вырожденная); *е* — разрыхляющая π -орбита (вырожденная).

комплекс $M-CO$, или переход π -электронов, что приводит к структуре I



Вероятны также и структуры, промежуточные между этими двумя предельными. Экспериментально установлено, что в карбонилах осуществляются только линейные структуры, и тот факт, что некоторые лиганды, изоэлектронные с окисью углерода, например ацетилен и алкилцианиды, образуют комплексы со структурой типа I, по-видимому, не имеет значения (см. гл. 10).

Очевидно, что атом углерода в окиси углерода обладает слабыми донорными свойствами, поскольку окись углерода не является основанием, и если комплексы образуются с такими типичными акцепторами, как галогениды бора, имеющими пустые орбиты, то прочность этих комплексов мала. Поэтому не удивительно, что не известны карбонилы только тех металлов (за исключением сильно отличающихся соединений

щелочных металлов), которые не имеют на d -орбитах электронов, пригодных для образования двойных связей.

Из двух пустых орбит в образовании двойной связи может принимать участие только разрыхляющая π -орбита, так как разрыхляющая σ -орбита, не говоря уже о ее очень неблагоприятной энергии, недоступна для электронов металла. Здесь мы принимаем как установленный факт наблюдаемую экспериментально геометрическую структуру карбониллов, о которой было сказано при обсуждении π -связей.

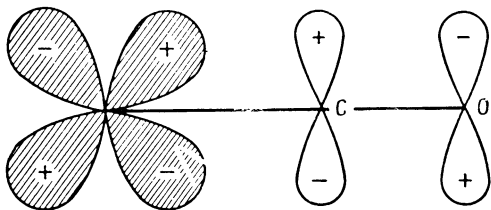


Рис. 49. Взаимодействие d_{xz} -орбиты металла с разрыхляющей орбитой окиси углерода.

Занятая орбита металла заштрихована.

Пустые π -орбиты молекулы окиси углерода могут взаимодействовать с d -орбитами металла, как это показано на рис. 49. Такие d -орбиты всегда имеются, но их число зависит от структуры рассматриваемого комплекса. В октаэдрическом комплексе ими являются орбиты t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}), а в тетраэдрическом комплексе в образовании двойных связей могут принимать участие все d -орбиты, хотя орбиты e более эффективны, чем орбиты t_2 . В тригональной пирамидальной структуре, такой, как $\text{Fe}(\text{CO})_5$, двойные связи с аксиальными и экваториальными лигандами несколько отличаются друг от друга — аксиальные связи образуются только за счет орбит d_{xz} и d_{yz} , а экваториальные связи — за счет орбит d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$. (В качестве оси z мы выбрали ось третьего порядка.)

Перенос электронов с металла на разрыхляющую π -орбиту, естественно, понижает прочность связи C—O . Это наиболее отчетливо проявляется в колебательных частотах простых карбониллов, которые лежат около 2000 см^{-1} , т. е. на 170 см^{-1} ниже частоты CO , равной

2170 см^{-1} и найденной у самой окиси углерода. С помощью инфракрасной спектроскопии нельзя судить о влиянии двойной связи на прочность связи металл — углерод, поскольку мы не знаем, какой бы была силовая константа в случае одной только σ -связи. С другой стороны, рентгеноструктурные исследования показывают, что длина связи металл — углерод значительно меньше суммы радиусов в ординарных связях, что также свидетельствует о справедливости предположения о существенном вкладе двойной связи.

До сих пор мы обсуждали σ - и π -связи отдельно. Хотя это и приводит к удовлетворительной качественной картине, наиболее важным является вопрос о взаимодействиях между ними. Мы высказали предположение, что роль π -связей состоит в удалении избыточного заряда, созданного на центральном ионе донорными σ -связями. Следовательно, благодаря образованию π -связей перенос электронов в σ -связях может происходить в большей мере, чем без π -связей. И наоборот, накопление отрицательного заряда на центральном ионе стимулирует более интенсивный переход электронов на лиганды, что приводит к образованию более прочных π -связей. Другими словами, совместный эффект двух механизмов образования связи гораздо больше, чем сумма эффектов отдельных механизмов, взятых порознь, поскольку в каждом из них предполагается уничтожение неблагоприятного накопления заряда, создаваемого другим.

Этот двухсторонний процесс может быть описан иным образом, если использовать только нейтральные возбужденные состояния металла и лигандов. Заметим, что одновременный перенос электрона с σ -орбиты молекулы CO на металл и с металла на π -орбиту CO переводит нейтральную молекулу CO в возбужденное состояние, идентичное с верхним состоянием перехода $n - \pi$, при котором электрон переходит из неподеленной σ -пары атома углерода на разрыхляющую π -орбиту. Подобным же образом металл оказывается в возбужденном состоянии, которое образовалось путем переноса d -электрона на одну из ранее пустовавших разрыхляющих орбит d_z ; таким образом, мы предполагаем, что

в случае карбониллов металлов волновая функция молекулы, кроме обычных членов, соответствующих заряженным структурам, возникающим в результате переноса заряда в одном направлении, содержит также существенный вклад, соответствующий структуре, полученной из высоковозбужденных состояний как металла, так и лиганда, взаимодействие между которыми может привести к образованию очень прочной связи.

Это альтернативное описание, хотя интуитивно и менее привлекательное, имеет определенные преимущества при квантовомеханическом рассмотрении связи. В нем не только указывается на характер взаимодействия σ - и π -связей, но оно также дает возможность сопоставить тенденцию к образованию устойчивых комплексов с энергиями возбужденных состояний рассматриваемых молекул. Так, например, важное верхнее $n - \pi$ -состояние CO имеет энергию около 6 эв, а у N_2 она равна 7,3 эв; это одна из причин гораздо меньшей реакционной способности азота (по сравнению с окисью углерода), который не образует соединений, подобных карбонилам металлов. Сравнивая возбужденные $\pi - \pi$ -состояния CO и N_2 , энергия которых равна соответ-

ственно 7—8 и 6—8 эв, приходим к выводу, что $M - \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array}$ является более предпочтительной конфигурацией по сравнению с $M - N \equiv N$, чем $M - \begin{array}{c} C \\ \parallel \\ O \end{array}$ по сравнению с $M - \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array} \equiv O$, хотя мы и не знаем, какая из конфигураций, $M - \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array}$ или $M - N \equiv N$, является более устойчивой в абсолютном смысле.

Наше рассмотрение связи металл — лиганд является чрезвычайно упрощенным. В частности, хотя переход электрона от металла на пустую орбиту лиганда и сводится в основном к π -взаимодействию, следует помнить, что влияние металла приводит к смещению связывающих и несвязывающих π -орбит CO. Это вызывает повы-

шение степени двоевязности связи между металлом и углеродом.

Таблица 18

Карбонилы металлов

Элемент ^а	Карбонил
Cr, Mo, W	$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$
Mn, Re	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]_n$
Fe, Ru, Os	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, $\text{Os}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
Co, Rh, Ir	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_n$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_n$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$, $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_n$, а также $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]_n$
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$

^а Совсем недавно был приготовлен гексакарбонил ванадия. [Имеются указания на получение $\text{Ti}(\text{CO})_7$ и $\text{Hf}(\text{CO})_7$. — *Прим. перев.*]

В табл. 18 приведены известные карбонилы металлов. Кроме этих соединений, были получены многочисленные смешанные карбонилы, содержащие такие разнообразные лиганды, как амины, фосфины, окись азота и ароматические углеводороды. Здесь мы можем обсудить лишь некоторые из наиболее простых соединений.

Одноядерные карбонилы металлов, за очень небольшими исключениями, подчиняются правилу, гласящему, что общее число электронов, имеющих возможность перейти на металл (в предположении, что каждая из молекул CO предоставляет два электрона), равно числу электронов, необходимому для получения оболочки следующего за металлом инертного газа. Так, известны $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и соответствующие соединения многих элементов низших переходных периодов. Среди смешанных карбониллов известны такие разнообразные соединения с электронной конфигурацией «инертного

газа», как $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, $(C_5H_5)V(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$, $Fe(CO)_2(NO)_2$, $Ni(\text{алкилофосфин})_2(CO)_2$, $Cr(\text{алкилофосфин})_3(CO)_3$ и т. д.

В этом отношении окись углерода является почти уникальной среди остальных лигандов, так как даже ион цианида, алкилфосфины, гетероциклические амины, например фенантролин, ароматические углеводороды, например бензол и цикlopентадиенильный радикал и т. п., более или менее часто встречаются в соединениях с неспаренными электронами. (Ацетилен и олефины, по-видимому, схожи с окисью углерода, однако нет достаточных оснований быть уверенным, что соединения с неспаренными электронами являются в этих случаях необычными.)

Гексакарбонил хрома $Cr(CO)_6$ является типичным карбонилем группы 6А. Было показано, что он имеет правильную октаэдрическую структуру, как и следовало ожидать, исходя почти из любой теории. Это устойчивое, бесцветное, твердое вещество: его первая полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области. Его электронная структура, очевидно, основана на конфигурации атома металла $(t_{2g})^6$, и связи металл — углерод образуются за счет орбит $d(e_g)$, s и p (обычная d^2sp^3 -гибридизация). Конечно, процессы переноса заряда, которые мы уже обсуждали выше, несколько изменяют электронную структуру.

Особенно интересным является отсутствие возбужденных состояний при низких энергиях; это показывает, что расстояние между занятыми t_{2g} -орбитами и пустыми e_g -орбитами металла значительно больше, чем, например, у соединений $Cr(III)$ и $Co(III)$. Это вряд ли обусловлено только σ -связями, поскольку расщепление Δ при наличии σ -связей сильно уменьшается при понижении степени окисления металла и при уменьшении донорной способности лигандов. Поэтому мы должны предположить, что образование двойных связей (как непосредственно, так и через упрочнение σ -связей) приводит к снижению орбиты t_{2g} по крайней мере на 2 эв (46 ккал), а, возможно, даже и больше.

Карбонил никеля, $Ni(CO)_4$, имеет правильную тетраэдрическую структуру. В основе его электронной струк-

туры лежит конфигурация атома металла d^{10} , связанного с четырьмя эквивалентными молекулами окиси углерода при помощи орбит $4s$ и $4p$ (гибридные связи sp^3). $\text{Fe}(\text{CO})_5$ представляет особый интерес. Теоретические соображения не дают возможности приписать этому соединению одну из двух возможных структур — тригональную бипирамиду или тетрагональную пирамиду. Реализуется как будто бы первая структура, и, следовательно, мы должны предположить, что восемь d -электронов занимают орбиты d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} и d_{yz} , оставляя d_{z^2} -орбиту пустой и доступной для образования связи. В образовании пяти связей участвуют орбиты d_{z^2} , s и p .

Марганец и кобальт не могут образовывать одноядерные карбонилы со всеми спаренными электронами, поскольку они имеют нечетное число электронов. Для них известны разнообразные одноядерные производные карбонилы, которые для достижения электронной конфигурации инертного газа приобретают добавочный электрон тем или иным путем. Простейшим возможным производным такого типа является ион $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, изоэлектронный с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и имеющий, по-видимому, тетраэдрическую структуру. То же число электронов имеет гидрид карбонила кобальта $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$, который является весьма устойчивым соединением. Третьим хорошо известным производным является $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, у которого добавочный электрон появляется в результате замещения одной из молекул окиси углерода на окись азота.

Эти три пути приобретения добавочных электронов являются весьма общими. Так, известно соединение $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, ионы $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^-$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ и соединение $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, соответствующие одноядерному карбонилу $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а также разнообразные смешанные циклопентадиенилнитрозилкарбонилы переходных металлов, имеющие электронную конфигурацию инертного газа.

В то время как принципы, определяющие структуру одноядерных карбонилы, очень просты, факторы, определяющие структуру многоядерных соединений, остаются неясными. Известными двухъядерными карбонилами первого переходного ряда являются $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Их структуры исследованы и приведены на рис. 50. В первых двух соединениях атомы металла соединены мостиковыми карбонильными группами, а у последнего осуществляется непосредственная связь между атомами металла. Делались попытки объяснить различие между этими структурами на основании теоретических значений энергий связи и промотирования, однако современное состояние теории все

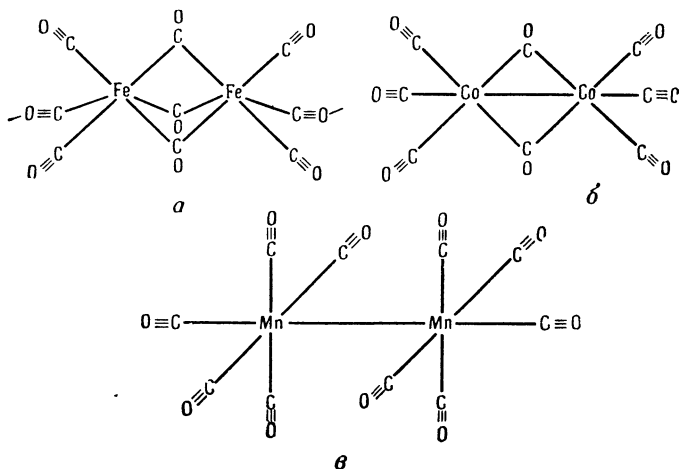


Рис. 50. Структуры:

$a - \text{Fe}_2(\text{CO})_9$; $б - \text{Co}_2(\text{CO})_8$; $в - \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

же остается неудовлетворительным: она не имеет предсказательной силы. Мы должны быть удовлетворены, если нам удастся разумно объяснить некоторые из свойств простейших соединений с уже известными структурами.

Обычно предполагают, что у $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ каждая концевая молекула окиси углерода предоставляет соединенному с ней атому металла два электрона, а каждая мостиковая молекула предоставляет по одному электрону каждому атому металла. Таким образом, каждый атом железа принимает от лигандов девять электронов, что вместе с его собственными восемью электронами

составляет 17 электронов. Поскольку молекула диамагнитна, то предполагается, что «нечетные» электроны на обоих атомах железа спариваются, образуя ковалентную связь металл — металл. Это согласуется с коротким расстоянием Fe—Fe, установленным при рентгенографическом исследовании структуры $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Мы можем подойти к рассматриваемой проблеме и с точки зрения теории поля лигандов. Мы замечаем, что окружение каждого атома металла приблизительно октаэдрическое, а поэтому вполне естественно предположить, что в образовании шести σ -связей с молекулами CO используются орбиты d_{eg} (вместе с орбитами $4s$ и $4p$). Если мы предположим, что молекулы CO поставляют в целом 18 электронов, то каждый атом железа получает 9 и должен внести для образования шести σ -связей еще 3 электрона. Остальные 5 электронов каждого атома железа размещены на оставшихся трех d -орбитах, которые можно сопоставить с орбитами t_{2g} в октаэдрических комплексах.

Рассмотрим теперь орбиты t_{2g} , приняв ось третьего порядка октаэдра за ось z . При этом одной из орбит t_{2g} оказывается орбита d_{z^2} , а две другие представляют собой эквивалентные комбинации орбит d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$. Естественно, они являются в точности такими же орбитами, как и известные нам орбиты d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , но они принимают другие формы, чем в том случае, когда за ось z принята ось четвертого порядка (гл. 10). Если мы рассмотрим взаимодействие орбит двух атомов железа, то станет ясно, что орбиты d_{z^2} сильно перекрываются, а другие орбиты перекрываются значительно слабее. Таким образом, мы получаем схему уровней энергии, изображенную схематически на рис. 51. Предполагается, что связывающая комбинация орбит d_{z^2} заполнена, а разрыхляющая — пустая, что объясняет диамагнетизм и связь между атомами металла.

Такой подход приводит к удовлетворительному объяснению свойств $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, и аналогичным образом может быть рассмотрена также молекула $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Но не следует думать, что проблема решена окончательно. В лучшем случае это дает лишь очень грубое описание электронной структуры; возможно, что оно даже не

верно и как приближенное. Диамагнетизм $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ не требует наличия прочной связи $\text{Fe}-\text{Fe}$, а может быть согласован и с относительно слабым взаимодействием неспаренных спинов, которое может осуществиться не непосредственно, а, например, через карбонильные мостики. Точно так же короткое расстояние $\text{Fe}-\text{Fe}$, являясь интересным фактом, почти ничего не дает для

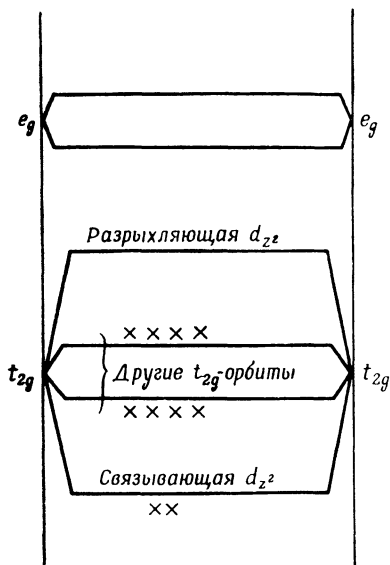


Рис. 51. Энергии t_{2g} -орбит и распределение « t_{2g} »-электронов в $\text{Fe}(\text{CO})_9$.

понимания электронной структуры, поскольку у нас нет сходных соединений для сравнения. Таким образом, мы не можем полностью исключить возможность какого-либо иного распределения электронов на молекулярных орбитах.

Описание структуры $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ оказывается сравнительно простым. Каждая молекула CO , очевидно, предоставляет два электрона, так что группе $\text{Mn}(\text{CO})_5$ требуется только один электрон для построения оболочки инертного газа. Этот электрон появляется в результате образования непосредственной связи $\text{Mn}-\text{Mn}$.

При изучении структур карбониллов методами инфракрасной спектроскопии очень полезным оказался тот эмпирический факт, что мостиковые группы имеют значительно более низкие частоты валентных колебаний CO , чем концевые группы. Объяснение этого явления с точки зрения электронной структуры пока не ясно. Возможно, что это объясняется просто понижением степени двоевязности в тех случаях, когда молекула CO соединяется с двумя атомами

металла. Но не исключено, что π -орбиты молекулы СО участвуют в образовании связей каким-то иным образом.

Алкил- и арилизоцианиды изоэлектронны с окисью углерода и образуют совершенно аналогичные соединения с металлами, включающие связи металл—углерод. Цианид-ион также изоэлектронен с СО и может образовывать такие же связи. Но так как он уже отрицательно заряжен, то является гораздо более слабым акцептором электронов. Следовательно, для него должны быть более характерны соединения с ионами металлов в несколько более высоких степенях окисления (2 и 3), хотя известно несколько цианидов одно- и нульвалентных металлов.

4. ФОСФИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТАЛЛОВ

Свойства фосфинов как лигандов очень отличаются от свойств окиси углерода и изоцианидов. Фосфины имеют как пустые акцепторные орбиты для π -электронов, а именно $3d$ -орбиты, так и пару электронов, способную образовывать прочные σ -связи. Таким образом, фосфины являются весьма сильными основаниями и в некотором смысле сочетают в себе свойства групп, образующих прочные донорные σ -связи, таких, как амины, со свойствами акцепторов π -электронов, как окись углерода. Поэтому фосфины являются очень интересными лигандами, способными стабилизировать как высшие, так и низшие степени окисления переходных металлов.

Сам фосфин образует координационные соединения не очень легко. Несомненно, это в какой-то мере объясняется большой подвижностью атомов водорода, которая приводит к разнообразным вторичным изменениям, невозможным в алкил- или в арилфосфиновых соединениях. Можно указать также на существенное различие в основности замещенных и незамещенных фосфинов, связанное, вероятно, с различием в валентных углах и с вытекающим отсюда различием в гибридизации с неподеленной парой. В фосфине угол H—P—H лишь слегка превышает 90° , а поэтому требуется довольно много энергии для такой перестройки молекулы, чтобы она могла

образовывать четыре более или менее эквивалентные связи, составляющие друг с другом тетраэдрические углы. У алкилфосфинов угол $C-P-C$ благодаря стерическому отталкиванию больше, следовательно, для перестройки молекулы требуется меньше энергии.

Таблица 19

Некоторые типичные производные нульвалентных металлов, содержащие фосфины

Металл	Соединения
Ni	$Ni(PCI_3)_4$, $Ni(CO)_2$ (алкилфосфин) $_2$
Pd	$Pd(PR_3)_3$
Pt	$Pt(PPh_3)_2$, $Pt(PPh_3)_4$
Cr, Mo, W	$M(CO)_n(PR_3)_{6-n}$, n обычно не превышает 3

В табл. 19 приведено несколько типичных фосфиновых производных металлов в низших степенях окисления. Особенно хорошими лигандами являются бидентатные дифосфины, которые образуют необычайно устойчивые соединения. Как мы увидим, во многих случаях окись углерода может быть замещена фосфином, что приводит к образованию соединения нульвалентного металла.

Интересно, что молекулы PX_3 , где X — галоген, координируются с нульвалентными металлами легче, чем алкилфосфины. По-видимому, для того чтобы могли образоваться нульвалентные комплексы, лиганд должен иметь необычно устойчивую пустую акцепторную $3d_{\pi}$ -орбиту. Влияние электроотрицательности атомов галогена, например в PF_3 , вызывающее ослабление донорных свойств неподеленной пары на фосфоре (что только ограничивает способность лиганда к координации), менее важно, чем влияние электроотрицательности, вызывающее увеличение сродства пустых d_{π} -орбит к электрону. Поэтому PF_3 образует более устойчивые комплексы, чем $P(CH_3)_3$.

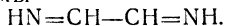
5. ФЕНАНТРОЛИН И РОДСТВЕННЫЕ ЛИГАНДЫ

Такие лиганды, как фенантролин и α, α -дипиридил, в некоторых отношениях напоминают лиганды, рассмотренные выше. Они образуют комплексы, по устойчивости сравнимые с комплексами этилендиамина с ионами переходных металлов в их нормальных степенях окисления. Однако в отличие от насыщенных аминов они образуют также комплексы с металлами в низших степенях окисления [2], включая Ti^+ , Ti^0 , V^{2+} , V^+ , V^0 , V^- , Cr^{2+} , Cr^+ , Cr^0 и Co^+ .

Устойчивость этих соединений несомненно обусловлена образованием связей, при которых электроны переносятся с σ -орбиты атомов N на пустые $d(e_g)$ -, s - и p -орбиты металла, и с $d(t_{2g})$ -орбит металла на пустые π -молекулярные орбиты сопряженного амина.

Все фенантролиновые производные являются низкоспиновыми. Это нельзя было бы объяснить только образованием σ -связей, потому что, как уже известно, в этом случае поле лигандов быстро возрастает с повышением степени окисления. Поскольку фенантролин не способствует спариванию спинов у $[Mn(phen)_3]^{2+}$, он также вряд ли вызовет спаривание и у $[V(phen)_3]^0$. Образование π -связей облегчает спаривание спинов отчасти за счет непосредственного увеличения Δ , а частично за счет делокализации d -электронов, благодаря уменьшению обменной энергии, которая благоприятствует образованию высокоспинового состояния.

На электронно-акцепторные свойства фенантролина указывают также большие длины волн полос переноса заряда, наблюдаемые во многих его комплексах. Так, например, интенсивное поглощение в видимой области у $[Fe(phen)_3]^{2+}$ и у $[Cu(phen)_2]^+$ связано с процессами переноса заряда. Акцепторные свойства этих аминов, как это следует из их спектров переноса заряда, сравнительно мало зависят от наличия ароматических колец, а определяются скорее наличием четырехатомной сопряженной системы



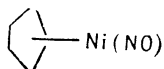
Так, дииминовые комплексы $[Fe(RNCHCHNR)_3]^{2+}$ во многих отношениях очень похожи на лучше изученные комплексы с фенантролином [3].

6. ОКИСЬ АЗОТА, КИСЛОРОД И РОДСТВЕННЫЕ ЛИГАНДЫ

Оксид азота и кислород являются уникальными лигандами вследствие того, что они содержат неспаренные электроны. Их электронные структуры получаются из структуры окиси углерода добавлением одного и соответственно двух дополнительных электронов на разрыхляющую π -орбиту. Напомним, что именно эти разрыхляющие π -орбиты взаимодействуют с t_{2g} -орбитами металла, образуя двойные связи в карбониллах металлов. Следовательно, октаэдрический низкоспиновый комплекс с одной молекулой окиси азота может иметь электронную конфигурацию «инертного газа», если с орбит t_{2g} металла будет удален один электрон, и т. д.

Эти рассуждения не связаны с переходом электронов с окиси азота на металл или обратно. Они вытекают просто из симметрии рассматриваемых орбит. В комплексах низковалентных металлов «спаривание спинов» электронов металла и лиганда сопровождается переносом заряда с лиганда на металл, а в комплексах металлов в более высоких степенях окисления перенос может происходить в противоположном направлении. Таким образом, вопрос о том, должны ли мы рассматривать окись азота в комплексах металлов, как находящуюся в виде NO^+ , NO , NO^- , или даже в виде смеси этих форм, является сугубо количественным вопросом, который должен решаться отдельно для каждой молекулы.

До сих пор мы предполагали, что окись азота координирована с металлом линейно, как и CO . Это безусловно так в случае циклопентадиенильных соединений



(гл. 10), но несправедливо в общем случае. Имеются указания [4], что некоторые производные Co^{2+} имеют следующее пространственное расположение:



Это как бы компромисс между структурой типичного карбонила металла и структурой типичного олефинового или ацетиленового комплекса (гл. 10).

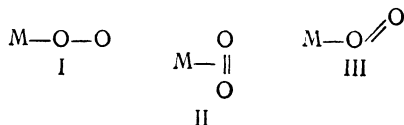
Комплексы с O_2 менее понятны, хотя они много изучались, ввиду их значения для решения биологических вопросов.

Таблица 20

Некоторые кислородсодержащие комплексы

Ион металла	Соотношение металл — O_2	Соединения
Fe^{2+}	1 : 1	Оксигемоглобин, оксимоглобин Кислородные аддукты производных имидазолферропорфирина Кислородный аддукт оксимных производных Fe^{2+}
	3 : 1 (?)	Эритрокруорин
Co^{2+}	2 : 1	Многочисленные amino- и другие производные, например $(NH_3)_5 Co^{2+} - O_2 - Co^{2+} (NH_3)_5$
Co^{3+}	2 : 1	Витамин B_{12} (?)
Ni^{2+}	2 : 1	Так называемые производные четырехвалентного никеля (?)
Cu^+	2 : 1	Оксигемоцианин и различные «окисленные» ферменты меди

В табл. 20 приведены основные типы рассматриваемых комплексов. Структуры одноядерных производных неизвестны, но они могут быть, например, такими:



Проведенное недавно очень интересное исследование спектра парамагнитного резонанса комплексного

иона $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, который можно получить окислением $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$, показало, что плотность неспаренных электронов на обоих ядрах кобальта одинакова [5] (так же как и неизвестная ранее спиновая плотность на молекуле O_2). Это первое определенное доказательство «резонансного» выравнивания степеней окисления металлов в соединении со смешанной степенью окисления. (Такое соединение можно с тем же правом рассматривать как производное иона O_2^- , но со значительной делокализацией электронов.) Рентгеноструктурные исследования показывают, что молекула кислорода связана с атомами металла так, как это представлено на рис. 52.

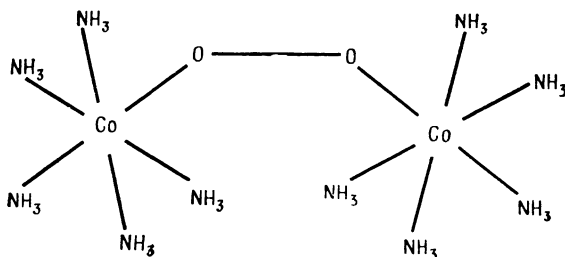


Рис. 52. Расположение атомов металла и кислорода в ионе $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (частное сообщение Ebbsworth) *.

Наблюдается интересная, но не вполне ясная аналогия между комплексами с окисью азота и диазониевыми комплексами. Катион диазония $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}\equiv\text{N}^+$ по электронной структуре очень близок к иону NO^+ , и формально в таком же отношении между собой находятся радикал $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}$ (гипотетический) и NO . Таким образом, неустойчивые промежуточные продукты в некоторых диазониевых реакциях, например $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2-\text{CuCl}_2$ и т. п., очень близки к известным комплексам с NO .

* Имеются более поздние данные о том, что группа $\text{O}-\text{O}$ расположена перпендикулярно линии, проходящей через два атома Co . — Прим. ред.

7. КОНФИГУРАЦИЯ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Состав почти всех карбонилы металлов и их производных таков, что если молекулы окиси углерода поставляют на валентные орбиты по два электрона, вокруг атомов металла находится по восемнадцать электронов. Наиболее устойчивые ароматические комплексы металлов (гл. 10) тоже имеют по восемнадцать валентных электронов, например $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ и $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$. Однако из правила о том, что наиболее устойчивые соединения переходных металлов имеют число электронов, соответствующее структуре инертного газа, имеются многочисленные исключения, например плоские комплексы Pd^{2+} и Pt^{2+} или фосфиновые производные Pd^0 с тремя координированными лигандами с шестнадцатью электронами. Кроме того, правило конфигурации инертного газа неприменимо к элементам в высших степенях окисления.

В настоящее время нет количественного теоретического объяснения правила конфигурации инертного газа. В лучшем случае мы можем качественно объяснить, почему комплексный ион с данной стереохимией имеет определенное число валентных электронов. Основное положение заключается в том, что число устойчивых орбит, принимающих участие в образовании ковалентных связей, определяется главным образом геометрической структурой комплекса переходного металла и в меньшей степени природой металла и лигандов.

Обычно d - и s -орбиты металла настолько устойчивы, что, как правило, они заполнены, а p -орбиты — пусты, в то время как σ -орбиты лиганда устойчивы, а акцепторные π -орбиты неустойчивы. При взаимодействии двух орбит, из которых одна или обе устойчивы, образуются одна устойчивая и одна неустойчивая молекулярные орбиты. Отсюда следует:

1) что имеются устойчивые орбиты, соответствующие каждой из пяти d -орбит металла. Они являются σ -связывающими орбитами постольку, поскольку стереохимически возможно образование σ -связей за счет d -орбит; остальные d -орбиты являются несвязываю-

щими (или π -связывающими). Например, в октаэдрических комплексах мы имеем комбинации связывающих орбит e_g с орбитами лигандов и несвязывающие орбиты t_{2g} ;

2) что всегда имеется связывающая орбита, соответствующая s -орбите. Это справедливо для любой стереохимической конфигурации;

3) что в неплоских комплексах имеются три устойчивые связывающие орбиты (образованные из p -орбит), устойчивость которых обеспечивается главным образом лигандами и в меньшей степени атомом металла. В плоских комплексах сохраняются только две из этих орбит, поскольку p -орбита, перпендикулярная плоскости молекулы, недостаточно устойчива для самостоятельного притяжения электронов, и отсутствуют орбиты лиганда, с которыми эта орбита могла бы сочетаться. Следовательно, обычно в неплоских комплексах имеются устойчивые орбиты для восемнадцати электронов, а в плоских — для шестнадцати.

Хотя мы и можем показать, что число устойчивых орбит может объяснить как конфигурацию инертного газа, так и структуру плоских комплексов с шестнадцатью электронами, мы все же не вполне понимаем, почему некоторые лиганды образуют комплексы, которые подчиняются правилу конфигурации инертного газа, а другие лиганды не образуют таких комплексов. Карбонилы почти всегда имеют конфигурацию инертного газа; эта же структура характерна и для наиболее устойчивых циклопентадиенилов. Однако известно много соединений, не подчиняющихся этому правилу. Фосфины и фенантролины проявляют хотя и значительно пониженную, но все же еще заметную тенденцию к образованию комплексов с восемнадцатью валентными электронами. Гидраты и аммины как будто бы вовсе не подчиняются правилу конфигурации инертного газа. Очевидно, что эти различия определяются относительной способностью лигандов к проявлению σ -донорных и π -акцепторных свойств. Однако до сих пор не было предложено никакой количественной теории.

ЛИТЕРАТУРА

Общая литература

- Chatt J., Symposium, Rome, 1957; Suppl. Ricerca Scient., **28** (1958).
- Emeleus H. J., Anderson J. S., Modern Aspects of Inorganic Chemistry, 3rd edition, Routledge and Kegan Paul, 1960.
1. Chini P., Ercoli R., Gazzeta Chim. Italia, **88**, 1170 (1959).
 2. Herzog S., Taube R., Angew. Chem., **70**, 469 (1958); см. также ссылки в этой статье.
 3. Krumholz P., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2163 (1953).
 4. Alderman P. R. H., Owston P. G., Nature, **178**, 1071 (1956).
 5. Bernal I., Ebsworth E. A. V., Weil J. A., Proc. Chem. Soc., 57 (1959).

КОМПЛЕКСЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десяти лет было получено много сведений о новом ряде соединений — о координационных соединениях с ненасыщенными и ароматическими углеводородами. Ранее были получены олефиновые комплексы иона Pt^{2+} и группа солей полифенилхрома, однако структура их была фактически неизвестна. В табл. 21 приведены некоторые представители наиболее важных групп этих соединений.

Таблица 21

Некоторые примеры комплексов с олефинами, ацетиленами и ароматическими соединениями

Лиганд	Комплекс
Этилен	$[(C_2H_4) PtCl_3]^-$
Ацетилен	$C_2H_2Co_2(CO)_6$
Бутадиен	$C_4H_6Fe(CO)_3$
Циклобутадиен [1, 3]	$(C_4H_4) AgNO_3 (?)$
	$(C_4Me_4)_2 Ni_2Cl_4$
Циклопентадиенил	$(C_5H_5)_2 Fe$
	$(C_5H_5) Mn(CO)_3$
Бензол	$Cr(C_6H_6)_2$
	$(C_6H_6) Cr(CO)_3$
Циклопентатриенил	$[(C_7H_7) Mo(CO)_3]^+$
Циклооктатетраен	$(C_8H_8) Fe(CO)_3$
Бензохинон	$(C_6H_4O_2) Fe(CO)_3$
Циклопентадиенон	$(C_5H_4O) Fe(CO)_3$

Сведения о структуре этих соединений ни в коем случае не являются исчерпывающими, хотя установлены некоторые важные факты. В простых олефиновых и ацетиленовых комплексах два атома углерода двойной или тройной связи находятся на равных расстояниях от иона металла. В олефиновых комплексах двухвалентной платины три других лиганда и центр связи С—С образуют прямоугольное плоское окружение вокруг металла со связью С—С, перпендикулярной плоскости молекулы, как это показано на рис. 53, а.

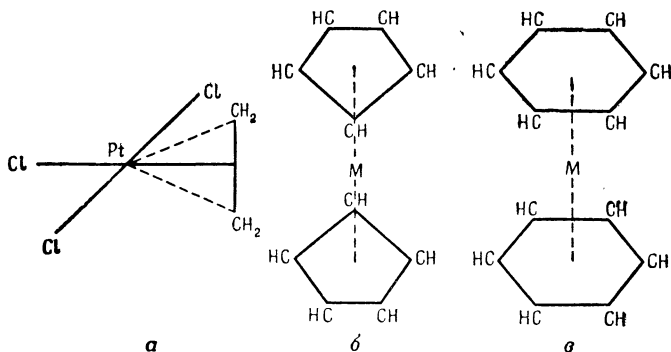


Рис. 53. Структуры:

а — комплексов металлов с олефинами; б — бис-циклопентадиенилов металлов; в — дибензолахрома.

В бис-циклопентадиенилах металлов, например в $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, атом металла находится между двумя циклопентадиенильными кольцами, а поэтому он оказывается на равных расстояниях от каждого из десяти атомов углерода. В кристаллическом $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ кольца расположены так, как это показано на рис. 53, б, но возможно, что это не является существенной характеристикой сэндвичевой структуры, поскольку в $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ кольца несколько смещены. Структура $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ очень похожа на структуру ферроцена, как это видно из рис. 53, в.

Изучено достаточно большое число и более сложных структур циклопентадиенилов переходных металлов.

Почти во всех случаях пятичленное кольцо связано с металлом так, как это показано выше, хотя иногда встречаются и другие расположения.

2. ОЛЕФИНОВЫЕ И АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Электронные структуры олефиновых и ацетиленовых комплексов гораздо проще структур комплексов с любыми другими углеводородами. Образование связей в таких комплексах определяется взаимодействием π -орбит углеводорода с орбитами металла. Поэтому мы пока не будем учитывать влияние σ -электронов углеводорода.

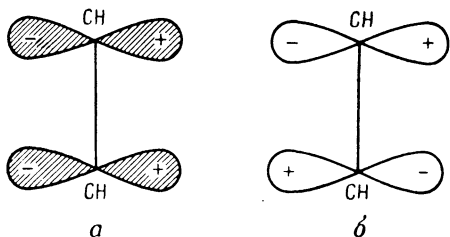


Рис. 54. π -Орбиты этилена.

a — занятая связывающая орбита; *b* — пустая разрыхляющая орбита.

Две π -молекулярные орбиты этилена особенно просты (рис. 54). В основном состоянии свободной молекулы этилена связывающая орбита ψ_B занята двумя электронами, а разрыхляющая орбита ψ_A пустая. Орбита ψ_B имеет в основном такую же симметрию относительно «связи» металл — лиганд, как и орбита простого лиганда. Следовательно, она может поставить электроны непосредственно атомам металла, так же как и в случае обычной координационной связи.

Но такой процесс не является единственным источником устойчивости этих комплексов. Это вытекает из следующих данных. Олефины являются чрезвычайно слабыми основаниями и не образуют прочных комплексов с типичными акцепторными молекулами. Олефиновые и ацетиленовые комплексы известны только для ограниченной группы ионов переходных металлов, на-

пример для ионов с конфигурацией d^{10} , Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^0 , и для иона с конфигурацией d^8 Pt^{2+} . Известны также смешанные комплексы металлов в их нульвалентных состояниях, например $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{CO})_6$.

Тот факт, что ионы d^{10} являются лучшими координирующими агентами для олефинов, свидетельствует о том, что для соединений этого типа пустые d -орбиты не нужны. Легко прийти к выводу, что для получения устойчивых соединений ион металла должен обладать способностью отдавать d -электроны на пустую орбиту олефина. Как видно на рис. 54, орбита ψ_A имеет как раз такую симметрию, которая необходима для взаимодействия с d_{xz} -орбитой металла.

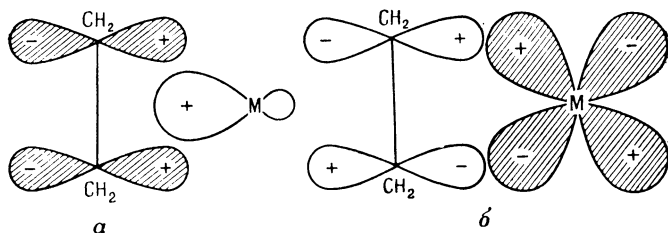


Рис. 55. Молекулярные орбиты связи металл — олефин.

а — орбита σ -типа; **б** — орбита π -типа. В свободных металле и лиганде занятые орбиты заштрихованы, а пустые не заштрихованы.

На рис. 55 показан характер двух орбит, обуславливающих образование связей металл — олефин. Можно заметить, что на орбите ψ_I заряд переносится с олефина на σ -орбиту металла, а на орбите ψ_{II} заряд переносится в противоположном направлении в комплексах Pt^{2+} с d_{xz} -орбиты металла на ψ_A -орбиту олефина. Это очень благоприятная ситуация, которую мы уже обсуждали в гл. 9, и она может способствовать образованию более прочных связей, чем можно было бы ожидать, рассматривая отдельно донорные или акцепторные свойства олефинов.

Ацетилены в отличие от олефинов имеют дважды вырожденные связывающие и разрыхляющие орбиты ψ_A и ψ_B , образованные как за счет p_x , так и за счет p_y -орбит атома углерода. Следовательно, они могут

образовать две связи металл — лиганд, расположенные, грубо говоря, под прямыми углами друг к другу, как это показано на рис. 56 для частного случая ацетиленкарбонильного комплекса кобальта.

Наличие иона металла по одну сторону молекулы олефина или ацетилена в комплексе может вызвать смешение σ - и π -орбит олефина или ацетилена. В этом слу-

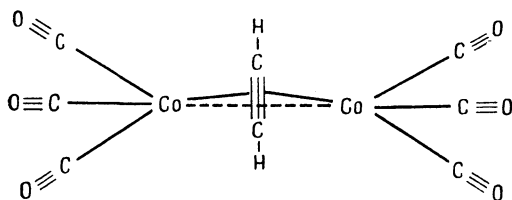


Рис. 56. Две связи металл — лиганд, образуемые ацетиленом в $(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (схематическое изображение).

чае связи СН выходят из плоскости молекулы углеводорода в направлении от металла. (Это справедливо также и для других комплексов с углеводородами.)

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЕНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ

В предыдущем разделе мы предположили, что донорные и акцепторные орбиты лиганда, встречающиеся в этиленовых и олефиновых комплексах, хотя и имеют много общего с соответствующими орбитами простых лигандов, отличаются от них тем, что они равномерно распределены между обоими атомами углерода. При рассмотрении углеводородных комплексов с большими кольцевыми системами мы обобщим это предположение и покажем, каким образом полная молекулярная орбита, охватывающая большое число атомов углерода, может принимать участие в образовании связи с атомом металла. Но до этого мы должны предварительно рассмотреть орбиты циклических полиенов.

В табл. 22 приведены диаграммы π -молекулярных орбит некоторых циклических полиенов от C_3H_3 до C_8H_8 . Энергия соответствующих молекулярных орбит и

Таблица 23

Энергии и заселенности молекулярных π -орбит плоских колец C_nH_n .
 C_4H_4 , C_6H_6 и C_8H_8 имеют по одной орбите, отвечающей соответственно одному из компонентов орбит металла δ , φ и γ

Соединение	Орбита	Энергия	Заселенность
C_3H_3	σ	2β	2
	π	$-\beta$	1
C_4H_4	σ	2β	2
	π	0	2
	δ (1)	-2β	—
C_5H_5	σ	2β	2
	π	$0,62\beta$	3
	δ	$-1,62\beta$	—
C_6H_6	σ	2β	2
	π	β	4
	δ	$-\beta$	—
	φ (1)	-2β	—
C_7H_7	σ	2β	2
	π	$1,25\beta$	4
	δ	$-0,44\beta$	1
	φ	$-1,82\beta$	—
C_8H_8	σ	2β	2
	π	$1,41\beta$	4
	δ	0	2
	φ	$-1,41\beta$	—
	γ	-2β	—

их заселенности приведены в табл. 23*. На диаграммах орбиты классифицированы по их симметрии

* Параметр β — это так называемый обменный интеграл, играющий важную роль в элементарной теории молекулярных орбит сопряженных углеводородов. Величина этого интеграла оценивается примерно в 20—30 ккал.

относительно связи, идущей от центра кольца к присоединенному атому металла; другими словами, символы σ , π , δ и т. д. не обозначают симметрию относительно плоскости молекулы, а скорее указывают на природу орбиты металла, которая взаимодействует с орбитой кольца.

Как видно, только в случае C_6H_6 число электронов как раз достаточно для заполнения устойчивых орбит, т. е. тех, которые более устойчивы, чем орбита свободного атома углерода. У C_3H_3 и C_7H_7 один электрон вынужден перейти на неустойчивую орбиту, и по этой причине производные кольцевых систем C_3H_3 и C_7H_7 встречаются в виде катионов $C_3R_3^+$ и $C_7H_7^+$, потерявших неустойчивый электрон. C_5H_5 имеет одно вакантное место на устойчивой молекулярной орбите и в результате этого часто встречается в форме аниона $C_5H_5^-$. Кольцо C_4H_4 , которое было получено лишь недавно, имеет два электрона на несвязывающей молекулярной орбите. Подобная ситуация, по-видимому, встречается и у плоской системы C_8H_8 . Хотя сам циклооктатетраен, конечно, не плоский, все же весьма вероятно, что некоторые производные, например $(C_8H_8)Fe(CO)_3$, содержат плоское восьмичленное кольцо.

Рассмотрим теперь молекулярные орбиты комплексов типа сэндвича, у которых между двумя одинаковыми кольцами помещается ион металла, как это показано на рис. 53, б и в. Мы не будем рассматривать какой-то определенный циклический полиен, поскольку излагаемая теория имеет весьма общий характер. Во второй графе табл. 24 различные орбиты атома металла классифицированы по σ -, π - или δ -типам симметрии относительно связи металл — кольцо и по их поведению при инверсии относительно центра симметрии у атома металла. Символ g обозначает, что при операции инверсии знак орбиты не изменяется, а u — что он изменяется на обратный. Например, все орбиты, изображенные на рис. 58, относятся к типу g , а все p -орбиты — к типу u .

Из орбит двух колец данного типа симметрии мы получаем две орбиты, одну g и одну u ; например, σ -орбиты любых кольцевых систем дают σ_g и σ_u . В графе 3

этой же таблицы приведены орбиты металла, с которыми могут взаимодействовать объединенные молекулярные орбиты обоих колец. Следует заметить, что не все из этих орбит колец имеются у каждой системы. Наивысшими орбитами колец у C_3H_3 , C_5H_5 и C_7H_7 являются соответственно π , δ и ϕ . Соединение C_4H_4 имеет лишь одну компоненту орбиты δ , C_6H_6 — одну компоненту орбиты ϕ , C_8H_8 — одну компоненту орбиты γ .

Таблица 24

Орбиты молекул ароматических комплексов металлов

Подчеркнутые орбиты устойчивы в разделенных компонентах молекулы. Звездочками указаны дважды вырожденные орбиты

Классификация по теории групп	Орбиты колец	Орбиты металла	Связывающие орбиты	Разрыхляющие орбиты
A_{1g}	σ_g	$3d_{z^2}, 4s$	2	1
A_{1u}	σ_u	$4p_z$	1	1
E_{1g}	π_g	$3d_{xz}, 3d_{yz}$	1 *	1 *
E_{1u}	π_u	$4p_x, 4p_y$	1 *	1 *
Только одна компонента для C_4H_4	E_{2g}	$3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$	1 *	1 *
	E_{2u}	δ_u	Несвязывающие и пустые, за исключением, возможно, C_7H_7 и C_8H_8	

В графах 4 и 5 указано число связывающих и разрыхляющих комбинаций, которые можно получить из орбит металла и колец. Орбиты колец ϕ и γ интереса не представляют, потому что у металла нет таких орбит, которые могли бы взаимодействовать с ними; в свободных углеводородах они неустойчивы и не заняты. По этой причине они не включены в таблицу. Единственный вопрос возникает в случае орбит σ_g : не совсем ясно, должны ли быть устойчивыми одна или две орбиты. Теоретические соображения, которые будут приведены в следующем разделе, показывают, что их должно быть две, и без всяких сомнений это как раз то число,

которое необходимо для объяснения экспериментальных данных.

Определим теперь число устойчивых орбит у различных сэндвичевых молекул. При наличии пяти-, шести- и семичленных колец имеется ровно девять устойчивых

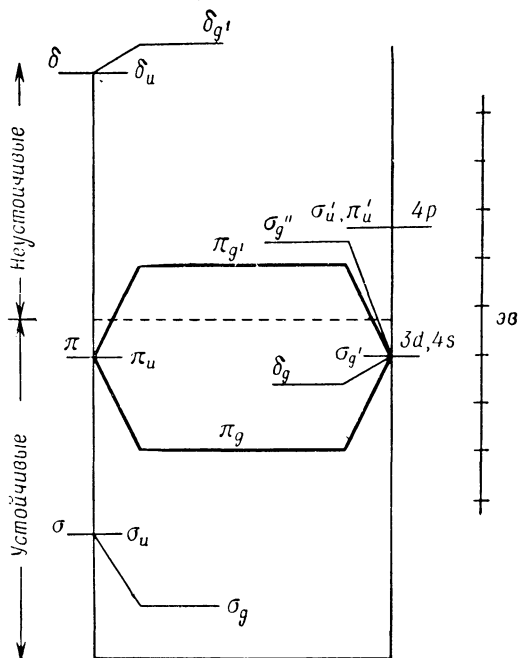


Рис. 57. Диаграммы уровней энергии орбит ферроцена.

Орбиты обозначены символами, принятыми при теоретико-групповом рассмотрении: $a = \sigma$, $e_1 = \pi$, $e_2 = \delta$.

орбит (ср. с разделом 7 в гл. 9, стр. 173). Это пять устойчивых $3d$ -орбит атома металла, более или менее сильно взаимодействующих с g -орбитами лигандов, три устойчивых u -орбиты лигандов, взаимодействующих с неустойчивыми $4p$ -орбитами металла, и, наконец, вторая устойчивая орбита σ_g , полученная из s -орбиты атома металла и σ_g -орбиты лиганда. (Фактически эта последняя орбита и d_{z^2} -орбита металла гибридизированы.)

На рис. 57 приведено приблизительное расположение уровней энергии для типичного случая дициклопентадиенила металла. Следует заметить, что каждой орбите металла s , p и d соответствует одна устойчивая орбита, а поэтому на всех устойчивых орбитах имеется как раз достаточно места для восемнадцати электронов конфигурации инертного газа.

Несколько иная ситуация наблюдается у системы C_3H_3 , поскольку орбита π сравнительно неустойчива, и поэтому, хотя орбита, возникшая из π_g -орбиты кольца и d -орбит металла и является устойчивой и занятой, комбинация орбиты π_u с p -орбитой металла, по-видимому, не занята. Таким образом, C_3H_3 , вероятно, имеет другие комплексообразующие свойства, значительно отличающиеся от свойств колец с большим числом атомов. Радикал C_3H_3 , вероятно, должен быть во многих отношениях аналогичен окиси азота, т. е. должен занимать одно координационное место около металла, но предоставлять два σ - и один π -электрон. В настоящее время не известны соединения с циклом C_3H_3 , но можно предполагать существование $(C_3H_3)PtCl_3$, $(C_3H_3)Co(CO)_3$ и $(C_3H_3)CuCl$. Мы не будем подробно обсуждать цикл C_8H_8 , поскольку о его сэндвичевых соединениях известно мало и теория таких соединений несколько осложнена.

4. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЕНАМИ

а) Восьмичленные кольца

Сам циклооктатетраен не плоский и имеет конфигурацию «ванны». Недавно было проведено исследование инфракрасных спектров и спектров ядерного резонанса, из которого можно предположить, что в соединении $C_8H_8Fe(CO)_3$ кольцо, по-видимому, является плоским [2].

б) Семичленные кольца

Известно всего лишь несколько соединений с радикалом C_7H_7 . Из них наибольший интерес представляют соли катиона $[(C_7H_7)Mo(CO)_3]^+$. Они диамагнитны, и ион

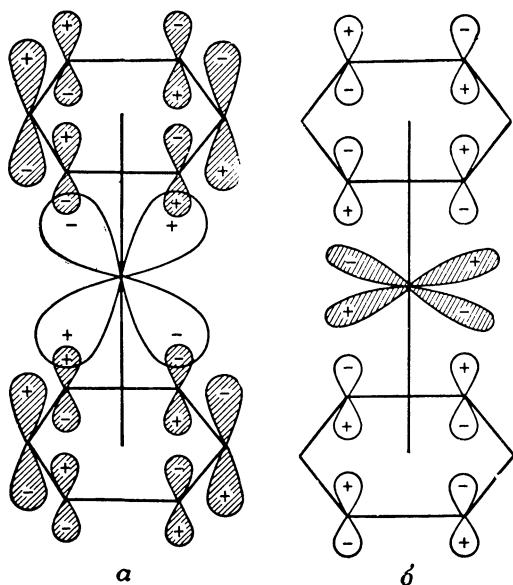
имеет конфигурацию «инертного газа» с восемнадцатью валентными электронами. (Известны также изоэлектронные молекулы $(C_6H_6)Co(CO)_3$ и $(C_5H_5)Mn(CO)_3$.)

в) Шестичленные кольца *

Первым было получено нейтральное соединение бензола $Cr(C_6H_6)_2$. Это диамагнитное твердое вещество с восемнадцатью валентными электронами. Возвращаясь к рис. 57, на котором приведены возможные заполненные уровни дибензольных соединений, но который, однако, в других отношениях не применим даже для полуквантитативных оценок, мы видим, что если используются все устойчивые орбиты, то шесть d -электронов должны быть спарены на орбитах d_{z^2} , d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ (σ_g , δ_g) поскольку устойчивые π_g -орбиты заняты электронами лигандов. Отсюда вытекает диамагнетизм соединения. Образующиеся связи весьма похожи на связи в олефиновых комплексах, но в рассматриваемом примере верхняя занятая орбита лиганда является π -орбитой, электроны которой переходят на d_{xz} - и d_{yz} -орбиты металла. Первыми пустыми орбитами лигандов являются δ -орбиты, которые должны принимать электроны с заполненных $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} -орбит металла. Полученные таким образом орбиты показаны на рис. 58. В этом случае мы снова встречаемся с насыщенной молекулой, связанной с атомом металла благодаря одновременному донорному и акцепторному механизму, хотя на этот раз используются орбиты типа π и δ вместо σ и π , как это имеет место в случае CO и олефинов.

* Для комплексов металлов с шести- и пятичленными кольцами в настоящее время разработана количественная теория, позволявшая установить порядок расположения орбит по энергии, степень делокализации электронов на каждой орбите и распределение зарядов в молекуле. Количественные результаты в некоторых случаях подтверждают качественное рассмотрение Оргела, а в других отвергают распространенные ранее представления, например, о том, что наиболее существенными в бис-циклопентадиенилах металлов являются ковалентные π -связи. См. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН СССР, 128, 1234 (1959); 131, 113 (1960); 133, 141 (1960). — *Прим. ред.*

Альтернативное описание двухстороннего донорного механизма, приведенное выше для карбонилы металлов, полезно и в этом случае. Первое возбужденное состояние бензола, лежащее приблизительно на 4 эв выше



Р и с. 58. Связывающие орбиты $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

a — *x*-компонент вырожденной связывающей π орбиты; *b* — *x*-компонент вырожденной связывающей δ -орбиты. Занятые орбиты металла и лиганда заштрихованы.

основного состояния, является триплетным с конфигурацией $\sigma^2\pi^3\delta^1$. Это состояние может сильно взаимодействовать с атомом металла, имеющим два неспаренных электрона, один на π -, другой на δ -орбите. Предложенный выше двухсторонний механизм эквивалентен гибридизации нескольких волновых функций этой возбужденной структуры с волновой функцией основного состояния молекулы бензола.

г) Пятичленные кольца

В настоящее время известно несколько сотен производных, у которых металл связан с одним или несколь-

кими циклопентадиенильными кольцами. Мы не можем здесь рассматривать органическую химию ферроцена, которая хотя и представляет громадный интерес, но включает изложение проблем и методов, весьма сильно отличающихся от рассматриваемых в этой книге.

Таблица 25

Некоторые соединения, содержащие циклопентадиенильные радикалы

Звездочками обозначены молекулы, имеющие один или больше неспаренных электронов

Тип соединения	Примеры	Замечания
<i>бис</i> -Циклопентадиенил металла	$M(C_5H_5)_2$ $M = Ti, V^*, Cr^*, Mn^*$ $Fe, Co^*, Ni^*; Ru; Os; Mg$	
Катионы <i>бис</i> -циклопентадиенила металла	$[M(C_5H_5)_2]^+$ $M = Ti^*, V^*, Cr^*, Fe^*,$ $Co; Ru^*, Rh; Ir$ $[M(C_5H_5)_2]^{2+}$ $M = Ti, V^*; Zr$	Известны «ковалентные» производные многих из этих ионов
Смешанные циклопентадиенилкарбонилы и циклопентадиенилнитрозилы	$(C_5H_5)V(CO)_4$ $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ $(C_5H_5)Co(CO)_2$ $(C_5H_5)Ni(NO)$ $[(C_5H_5)_2Fe(CO)_2]_2$ $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2^*$	Описано и много других соединений
Гидриды и алкилы	$(C_5H_5)_2ReH,$ $(C_5H_5)Cr(CO)_3CH_3$	
Смешанные ароматические комплексы	$(C_5H_4CH_3)Mn(C_6H_6)$ $(C_6H_6)Cr(C_5H_5)^*$ $[C_6H_3(CH_3)_3Fe(C_5H_5)]^+$	

В табл. 25 приведено несколько наиболее интересных смешанных циклопентадиенилов, содержащих в каче-

стве лигандов также окись углерода, окись азота и т. п. Можно заметить, что почти в каждом случае выполняется правило конфигурации инертного газа, иногда даже за счет димеризации, как, например, в соединении $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$. На рис. 59 показаны некоторые наиболее интересные из изученных структур.

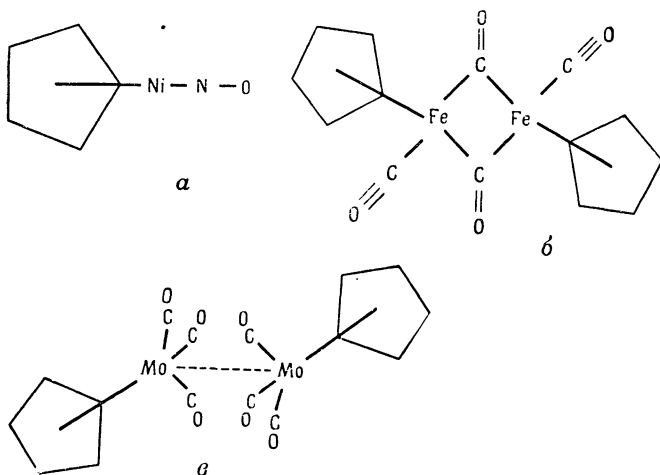


Рис. 59. Структуры некоторых смешанных циклопентадиенильных соединений металлов.

a — $(C_5H_5)Ni(NO)$; *б* — $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$; *в* — $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$.

К настоящему времени получены *бис*-циклопентадиены всех элементов от титана до никеля и изучены их свойства. Именно их мы рассмотрим подробно, хотя все сказанное, включая в некоторых случаях и важные количественные замечания, применимо как к катионам $[M(C_5H_5)_2]^{n+}$, так и к циклопентадиенилам металлов второго и третьего переходных рядов.

Ион Mg^{2+} образует *бис*-циклопентадиенил, имеющий такую же молекулярную структуру, как и соединения переходных металлов. Это ясно показывает, что для объяснения стереохимии этой группы соединений нет нужды привлекать связи за счет *d*-электронов. Структура *бис*-циклопентадиенила магния является, вероятно, приме-

ром наиболее благоприятной упаковки групп $(C_5H_5)^-$, когда электрический заряд равномерно распределен на атомах углерода кольца и на ионах Mg^{2+} . Конечно, структура с ионом Mg^{2+} , расположенным ближе к атому углерода, несущему единичный отрицательный заряд, является электростатически более выгодной. Однако энергия, необходимая для локализации такого заряда на кольце, довольно велика. Как и в случае октаэдрических комплексов, молекулярная структура циклопентадиенилов переходных металлов совместима как с электростатическим, так и с ковалентным подходом. Мы должны обсудить электронную структуру, в особенности поведение d -электронов, предполагая осуществление данной геометрической конфигурации. Степень делокализации d -электронов можно определить экспериментально из спектров магнитного резонанса или даже косвенным путем из каких-либо других данных.

На рис. 57 изображена полуэмпирическая диаграмма уровней энергии для бис-циклопентадиенильных соединений. Для начала сосредоточим внимание на $Fe(C_5H_5)_2$, который является наиболее устойчивым представителем рассматриваемых соединений. Орбиты σ_g , σ_u и π_u , сосредоточенные главным образом на кольцах, и орбиты d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , сконцентрированные в основном на металле, заняты полностью и все вместе содержат четырнадцать электронов. Остальные четыре электрона занимают сильно связывающую орбиту π_g , довольно равномерно охватывающую металл и кольца. Качественно эту ситуацию можно описать следующим образом: атом железа первоначально имел конфигурацию $(d_{x^2-y^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1$; оба циклопентадиенильных кольца имели конфигурацию $(\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (\pi_u)^4 (\pi_{gx})^1 (\pi_{gy})^1$; при сведении их вместе происходит образование двух ковалентных связей в результате спаривания, с одной стороны, орбит d_{xz} и d_{yz} и, с другой, орбит π_{gx} и π_{gy} . На рис. 60 показана основная связывающая орбита, а на рис. 57 — влияние образования связей на диаграмму уровней энергии, приводящее к сильному расщеплению двух орбит π_g .

Как и в случае $Cr(C_6H_6)_2$ и ему подобных, здесь также образуются различные дополнительные связи.

Высказано много точек зрения по поводу относительной важности различных типов связей. Некоторые считают, что наиболее важными являются π_g -орбиты кольца; другие же указывают на некоторые орбиты металла. Это,

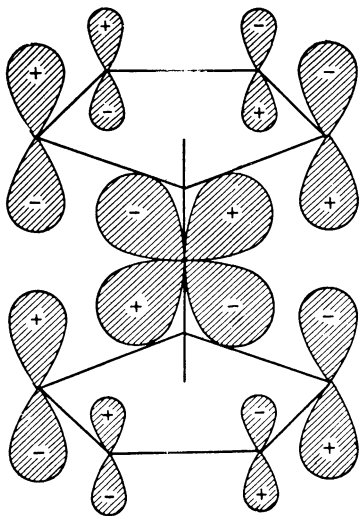


Рис. 60. Один из компонентов основной связывающей π -орбиты ферроцена.

собственно, количественный вопрос, который до сих пор не решен. Все же кажется маловероятным, чтобы дополнительными связями можно было пренебречь, поскольку в дибензолхроме у бензольных колец нет неспаренных электронов, так что все связи должны быть такого типа, как дополнительные связи в ферроцене. В диаграмму уровней энергии мы включили некоторую часть дополнительных связей, но эта диаграмма не является количественной.

Обсудим теперь некоторые детали. Моффит считает, что большое значение в ферроцене имеет

гибридизация $3d_{z^2}$ - и $4s$ -орбит металла. Орбита

$\frac{1}{\sqrt{2}}(3d_{z^2} + 4s)$ имеет очень высокую плотность вблизи

колец, в то время как орбита $\frac{1}{\sqrt{2}}(3d_{z^2} - 4s)$ имеет диско-

образный вид и расположена параллельно кольцам (ср. с рис. 27, стр. 76). Таким образом, неподеленная пара электронов металла на последней орбите удаляется из области, близкой кольцам, и вследствие этого значительно стабилизируется. Оставшаяся комбинация орбит d_{z^2} и s сильно перекрывается с заполненной орбитой колец и может образовывать с ней частичную связь. Таким образом, имеются две стабильные σ -орбиты. Далее Моффит предполагает, что взаимодействие орбиты $4s$ с ор-

битой $3d_{z^2}$ понижает последнюю вплоть до тех пор, пока она не окажется значительно ниже орбит $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Как мы увидим, это очень важно помнить при любом обсуждении магнитных свойств рассматриваемых соединений.

Таблица 26

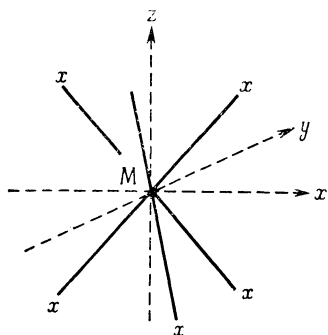
**Магнитные моменты и число неспаренных спинов
бис-циклопентадиенилов**

Ион металла	Число d -электронов	Магнитный момент, магнетоны Бора	Число неспаренных электронов
Ti^{3+}	1	2,3	1
V^{4+} (дихлорид)	1	1,95	1
Ti^{2+}	2	0	0
V^{3+}	2	$2,86 \pm 0,6$	2
V^{2+}	3	$3,78 \pm 0,19$	3
Cr^{3+}	3	3,81	3
Cr^{2+}	4	$3,02 \pm 0,15$	2
Mn^{2+}	5	(5,9) ??	5
Fe^{3+}	5	2,26	1
Fe^{2+}	6	0	0
Co^{3+}	6	0	0
Co^{2+}	7	$1,76 \pm 0,07$	1
Ni^{2+}	8	$2,86 \pm 0,1$	2

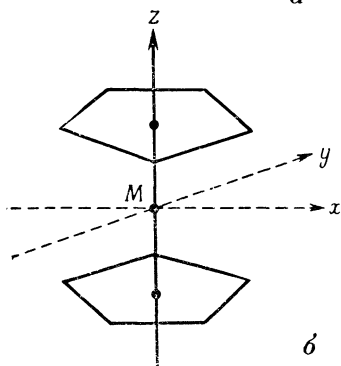
В табл. 26 приведены магнитные моменты бис-циклопентадиенилов. $Co(C_5H_5)_2$ имеет на один электрон больше, чем $Fe(C_5H_5)_2$ и, по нашему мнению, этот электрон занимает разрыхляющую орбиту π_g , что приводит к ощутимому уменьшению прочности связи. По-видимому, два добавочных электрона у $Ni(C_5H_5)_2$ также размещаются на этой дважды вырожденной орбите, причем их спины при этом параллельны. Эти распределения согласуются с магнитными данными, а также подтверждаются следующими наблюдениями: экспериментально обнаруженными удлинениями связи металл — углерод по мере перехода от $Fe(C_5H_5)_2$ к $Ni(C_5H_5)_2$, термодинамическими измерениями, подробной интерпретацией спектра $Ni(C_5H_5)_2$ [3] в видимой области и сходством с окта-

эдрическими комплексами, на котором мы остановимся ниже.

У $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, первого члена *бис*-циклопентадиенилов, два «несвязывающих» электрона спарены, о чем свиде-



a



б

Рис. 61. Выбор осей для отнесения d -орбит к оси третьего порядка.

a — октаэдрического комплекса; *б* — ферроцена. На примере ферроцена показана аналогия с выбором осей для случая *a*.

тельствует диамагнетизм этого соединения. Следовательно, невырожденная орбита d_{z^2} должна находиться значительно ниже орбит $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , поскольку, если бы один или два d -электрона находились на последних орбитах, мы имели бы триплетное основное состояние. Однако у $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ мы находим три неспаренных электрона, а не один, как можно было бы ожидать. Причина этого сейчас ясна: для спаривания спинов в каком-либо соединении иона металла с конфигурацией d^2 потеря обменной энергии приблизительно равна K , а для соединения иона с конфигурацией d^3 она повышается до $2K^*$ (ср. с гл. 3). Аналогичную электронную структуру имеет $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Существование двух неспаренных электронов можно объяснить конфигурацией $(d_{z^2})^2(d_{xz}, d_{yz})^2$. Иное положение у $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, имеющего пять неспаренных электронов. Почти без всякого сомнения его электронная конфигурация имеет следующий вид:

$$(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2}, d_{xy})^2(\pi_g)^2,$$

* Отсюда вытекают весьма определенные ограничения для разности энергий орбиты d_{z^2} и орбит $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} .

и из-за большой обменной энергии высокоспиновой конфигурации d^5 два электрона вытесняются на разрыхляющую орбиту π_g , тем самым ослабляя связь приблизительно до такой степени, как и у $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

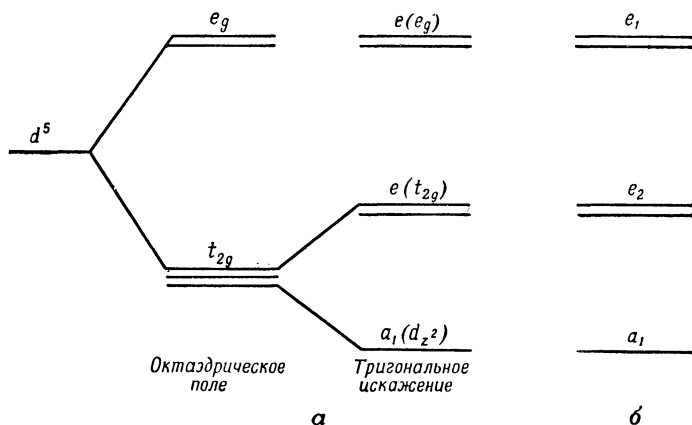
В пользу такого распределения электронов говорит аналогия между магнитными и другими свойствами этих соединений и некоторых октаэдрических комплексов. Так, можно сопоставить циклопентадиенилы, рассматривая их как производные аниона $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$, с фенантролинами, и заметить, что в обоих случаях «поле лигандов» приводит к спариванию спинов в случае Fe^{2+} и Co^{2+} , но не Mn^{2+} . (Эта аналогия распространяется и дальше: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, как и $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$, имеет спаренные спины, хотя изоэлектронные $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $[\text{Mn}(\text{Phen})_3]^{2+}$ являются высокоспиновыми соединениями.)

Таким образом можно подойти к объяснению отмечаемого часто сходства между бис-циклопентадиенильными и дибензольными соединениями, с одной стороны, и октаэдрическими комплексами, с другой. Рассмотрим обычный октаэдрический комплекс, но для облегчения сопоставления с циклическими системами дадим новое определение d -орбиты относительно оси третьего порядка, как показано на рис. 61. Как и прежде, имеем те же три устойчивые t_{2g} и две менее устойчивые орбиты e_g , но теперь мы их должны записать следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} d_{z^2} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} d_{x^2-y^2} + \sqrt{\frac{1}{3}} d_{xz} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} d_{xy} - \sqrt{\frac{1}{3}} d_{yz} \end{array} \right\} t_{2g} \quad \left. \begin{array}{l} \sqrt{\frac{1}{3}} d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{2}{3}} d_{xz} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} d_{xy} + \sqrt{\frac{2}{3}} d_{yz} \end{array} \right\} e_g.$$

Если мы несколько исказим октаэдр, сплющивая его, но сохраним при этом ось третьего порядка, то получим диаграмму уровней энергии, изображенную на рис. 62. Если исказить октаэдр в достаточной степени, то полученная диаграмма уровней энергии окажется почти идентичной с диаграммой для бис-циклопентадиенилов; даже без искажения сходство (за исключением вырождения d_{z^2} - и двух других t_{2g} -орбит) поразительное.

Использованные нами ранее доводы показывают, что качественно свойства ряда соединений переходных металлов в большей мере определяются природой орбит и схемой уровней энергии, чем механизмом, приводящим к этой схеме. По этой причине совершенно формально и без всякого отношения к природе связей мы рассматриваем циклопентадиенилы как производные иона $(C_5H_5)^-$, тем более что большинство рассуждений, приведенных для октаэдрических комплексов, применимы с незначительными изменениями и к циклопентадиенилам.



Р и с. 62.

а — влияние тригонального искажения на уровни энергии октаэдрического комплекса; **б** — уровни энергии « d -орбит» ферроцена.

Мы не можем здесь вдаваться в подробности, но хочется сказать, что можно ожидать проявления эффекта Яна — Теллера для спин-спаренных ионов d^7 , например у $Co(C_5H_5)_2$, так же как и устойчивости соединений ионов с конфигурацией d^6 , в частности $Fe(C_5H_5)_2$, и т. д.

В связи с оптическими и магнитными свойствами бис-циклопентадиенилов представляет интерес выяснить относительное положение орбиты d_{z^2} и орбит $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Можно ожидать, что, в то время как в нейтральных молекулах гибридизация $3d_{z^2} - 4s$ играет важную роль, она уменьшается в катионах $[M(C_5H_5)_2]^+$, поскольку с ростом заряда на ионе металла быстро возрастает рас-

стояние между d - и s -уровнями. Это подтверждается парамагнетизмом иона $[V(C_5H_5)_2]^+$, в то время как изоэлектронная ему молекула $Ti(C_5H_5)_2$ диамагнитна. По мере уменьшения степени гибридизации s -орбиты за счет возрастания расстояния $d-s$ энергия орбиты d_{z^2} приближается к энергии орбиты $d_{x^2-y^2}$ *.

д) Четырехчленные кольца

Рентгеноструктурные данные имеются только для соединения, содержащего циклобутадиеновое кольцо**, с брутто-формулой $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ [4]. Эта молекула

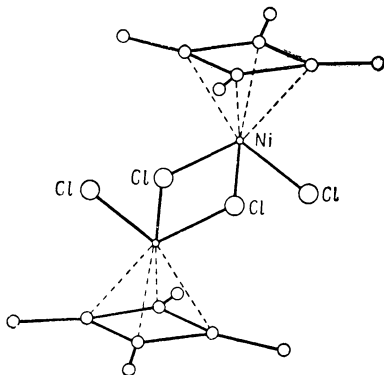


Рис. 63. Структура $(C_4Me_4)_2Ni_2Cl_4$ (частное сообщение Dunitz).

фактически является димером; ее структура изображена на рис. 63. Некоторое время назад предполагали участие родственной молекулы $[(C_4H_4)Ni(CN)_2]$ в синтезе циклооктатетраена по Реппу. Однако и до сих пор еще не известно, участвуют ли в этой реакции производные циклобутадиена.

* Диамагнетизм $Ti(C_5H_5)_2$ противоречит последним теоретическим расчетам [3]. Необходимы дальнейшие эксперименты, которые позволят выяснить, не является ли наблюдавшийся диамагнетизм следствием димеризации или антиферромагнитных взаимодействий между молекулами.

** Сейчас определена еще одна структура, а именно трикарбонилтетрафенилциклобутадиенжелеза (Schomaker, «Nature», в печати, 1960).

$[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2]_2$ может служить первым примером устойчивого комплекса иона металла с несколько необычным углеводородом в качестве лиганда. Вероятно, могут существовать комплексы атомов и ионов металлов и с другими необычными углеводородными структурами.

5. ДРУГИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Среди остальных простейших комплексов металлов с углеводородами укажем на бутадиеновые производные карбонила железа с общей формулой $\text{RFe}(\text{CO})_3$,

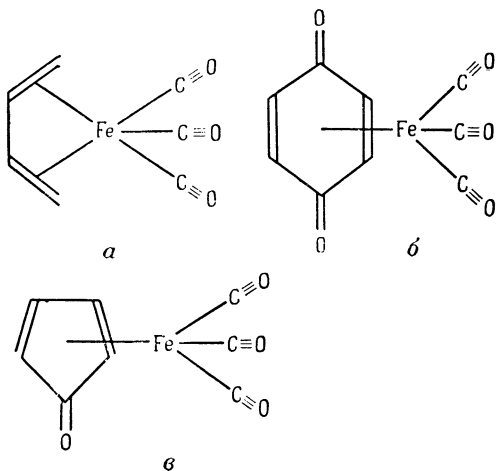


Рис. 64. Предполагаемые структуры:

a — $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$; *b* — $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3$; *v* — $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})\text{Fe}(\text{CO})_3$.

где вместо R может стоять почти любое простое производное бутадиена. Примером может служить соединение с 1,3-циклогексадиеном. Возможная структура таких соединений изображена на рис. 64. Заполненные орбиты диена предоставляют как раз четыре электрона, необходимые для получения конфигурации инертного газа у Fe в радикале $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Возможно также образование двойных связей вследствие наличия у лиганда

пустых π -орбит. Действительно, группа $\text{Fe}(\text{CO})_3$ обладает многими свойствами диенофила, образуя, например, соединения с *n*-хинонами и с циклопентадиенонами (рис. 64, б и в).

Сейчас известно значительное количество ацетилов переходных металлов. Они весьма отличны как от сэндвичевых молекул, так и от алкилов. Вероятно, их лучше всего сравнить с соответствующими цианидами, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с $[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CR})_6]^{4-}$ и т. д. [5].

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

- Cotton F. A., Wilkinson G., Progress in Inorganic Chemistry, 1959, Vol. I, p. 1.
- Fischer E. O., Fritz H. P., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, New York, 1959, Vol. I, p. 55. См. также работы, опубликованные в Chemical Society Special Publications, No. 13, 1959 (Report on International Conference in Co-ordination Chemistry).
- 1 Avram M., Marica E., Nenitzescu C. D., Ber., **92**, 1088 (1959).
 - 2 Rausch M. D., Schrauzer G. N., Chem. and Ind., **1959**, 957.
 - 3 Levy, неопубликованные результаты.
 - 4 Dunitz J. D., частное сообщение.
 - 5 Criegee R., Schröder G., Annalen der Chemie, **623**, 1 (1959).
 5. Nast R., Chemical Society Special Publications, No. 13, 103 (1959).

ВЫСШИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высшие степени окисления переходных металлов почти всегда встречаются в их окислах и фтористых соединениях, хотя известно также несколько интересных координационных соединений ионов металлов в их высших степенях окисления с арсинами и т. п. В таких соединениях степень ковалентности должна быть велика. Иногда гибридизация d -орбит металла с другими орбитами металла и орбитами лигандов настолько значительна, что электростатический подход оказывается практически непригодным. В этом случае следует обратиться к теории молекулярных орбит. Однако в случае октаэдрических соединений все еще полезным оказывается метод поля лигандов, в котором главная роль отводится d^n -электронным конфигурациям иона металла.

В качестве примера соединений, к которым применимы простые методы, рассмотрим группу летучих гексафторидов WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 и PtF_6 . Можно считать, что в WF_6 металл образует шесть обычных связей с лигандами, в построении молекулярных орбит которых участвуют $d(e_g)$ -, s - и p -орбиты металла. σ -Связи в остальных соединениях образуются аналогичным образом, но на орбиту t_{2g} добавляется от одного до четырех электронов, в результате чего PtF_6 оказывается низкоспиновым комплексом.

Спектры всех этих соединений можно детально интерпретировать с помощью единственного параметра [1] — константы спин-орбитального взаимодействия, поскольку эти спектры обусловлены переходами в пределах конфигурации $(t_{2g})^n$, в расчете энергии которых не

появляется расщепление Δ в поле лигандов*. Теория поля лигандов применима здесь в той же мере, как и к любому ряду соединений металла в более низких степенях окисления. Дело, вероятно, в том, что изучаемое нами свойство зависит главным образом от поведения орбит t_{2g} , которые участвуют в образовании π -связей не в такой степени, как орбиты e_g в образовании σ -связей.

Октаэдрические соединения металлов в их высших степенях окисления, по-видимому, всегда являются низкоспиновыми. Это станет понятным, если учесть, что сила поля лигандов быстро увеличивается с ростом степени окисления металла, а параметры межэлектронного отталкивания уменьшаются вследствие интенсивной делокализации. LiNiO_2 является одним из немногих низкоспиновых комплексов иона с конфигурацией d^7 [2]. Свойства соединений, содержащих ионы в высоких степенях окисления с октаэдрической координацией, довольно хорошо согласуются с простой теорией поля лигандов, основанной на конфигурациях d^n ионов металлов при соблюдении ограничений, накладываемых на низкоспиновые конфигурации.

2. ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ОКИСЛЫ ИОНОВ В ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Как мы видели, октаэдрические окислы переходных металлов, например ReO_3 , или же летучие фториды, например PtF_6 , могут быть формально описаны помещением определенного числа d -электронов на орбиты t_{2g} . Такой подход оказывается полезным при объяснении спектров и магнитных свойств. Конечно, большое участие в образовании связей принимают орбиты e_g , но это не влияет на возможность описания в рамках теории поля лигандов. Что же касается тетраэдрических комп-

* Спин-орбитальное взаимодействие быстро возрастает с увеличением атомного номера иона и определяет основные черты электронной структуры комплексов наиболее тяжелых металлов переходных периодов. Конечно, для проведения подобных расчетов необходима дополнительная информация об энергетических уровнях свободных ионов,

лексов ионов высшей валентности, то здесь теория поля лигандов пока еще не является такой полезной.

У тетраэдрических комплексов орбиты t , участвующие в образовании как σ -, так и π -связей, и орбиты e , которые участвуют в образовании только π -связей, как будто бы значительно делокализованы. Это приводит к столь серьезным затруднениям при определении уровней энергии, что и до сих пор еще не совсем ясно, находится ли первый d -электрон, присоединенный к иону MnO_4 или к родственным ему ионам, на орбите e или t_2 .

Частично эта трудность может быть объяснена тем, что ионы металла в тетраэдрических соединениях, исследованных довольно тщательно, находятся в *очень* высокой степени окисления, так что эти соединения должны быть существенно ковалентны. К тому же, малое число лигандов способствует делокализации; в таких ионах, как MnO_4^- , электронейтральности трудно достигнуть путем переноса одних только σ -электронов, так как маловероятно, чтобы можно было удалить с орбиты каждого иона O^{2-} почти два электрона. Это значит, что π -орбиты используются для образования связей гораздо в большей степени, чем, например, в октаэдрическом соединении W^{6+} . Еще одно осложнение связано со значительной $d-p$ -гибридизацией, осуществляющейся в тетраэдрических комплексах. Это ставит под сомнение применимость теории, основанной фактически на чистых конфигурациях d^n .

Из-за этих трудностей до сих пор отсутствует простая теория магнитных и оптических свойств тетраэдрических комплексов. Будем надеяться, что еще только начинающееся исследование оптических свойств и спектров парамагнитного резонанса таких ионов, как $(\text{MnO}_4)^{2-}$ и $(\text{FeO}_4)^{2-}$, поможет установить степень применимости простой теории молекулярных орбит для полук количественного описания основного и возбужденных электронных состояний [3]*.

* Эта надежда уже осуществилась. См. Proc. Roy. Soc., A 254, 101 (1960) и приведенные там ссылки.

Сравнительно недавно была разработана детальная теория спектра оптического поглощения иона MnO_4^- и изоэлектронных с ним ионов [4, 5]. Переходы в этих спектрах мало связаны с переходами типа $d-d$ (ведь формально, по электростатической теории, d -электронов нет), а соответствуют переносу электронов между делокализованными молекулярными орбитами. Они больше напоминают спектры переноса заряда в октаэдрических комплексах, чем переходы типа $d-d$. Это, по-видимому, является причиной гораздо большей интенсивности самых длинноволновых полос поглощения MnO_4^- по сравнению, например, с интенсивностью полос в октаэдрических комплексах.

3. СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ В ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Почти все низшие окислы переходных металлов имеют октаэдрическую структуру, тогда как высшие окислы этих же элементов имеют, как правило, тетраэдрическую координацию. Так, производные ионов Mn^{6+} и Mn^{7+} , а именно MnO_4^{2-} и MnO_4^- , имеют тетраэдрическое строение. В первом переходном периоде окислы ионов со степенями окисления четыре и ниже обычно имеют октаэдрическую структуру, окислы шести- и семи-валентных ионов — тетраэдрическую.

В следующих переходных периодах предел устойчивости октаэдрической конфигурации расширяется, видимо, в результате увеличения размеров ионов металлов. Nb^{5+} , Ta^{6+} , Mo^{6+} и W^{6+} образуют более или менее правильные октаэдрические комплексы, но W^{6+} и особенно Mo^{6+} часто встречаются также и в тетраэдрических окружениях.

Если ионы имеют такие радиусы, что октаэдрические и тетраэдрические окислы должны быть не особенно устойчивы, то часто образуются окислы с очень необычными структурами. Так, в V_2O_5 ион металла окружен настолько неправильным октаэдром из ионов кислорода, что обычно координационное число считают равным пяти (рис. 65). В других соединениях V^{5+} ион металла ино-

гда имеет тетраэдрическую координацию, а иногда встречается в окружениях с очень низкой симметрией, как правило с координационным числом пять.

Тщательное исследование структур разнообразных соединений Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} и Ta^{5+} позволило обнаружить весьма общую тенденцию к возникновению искаженных октаэдрических конфигураций. Изученные структуры часто могут быть получены

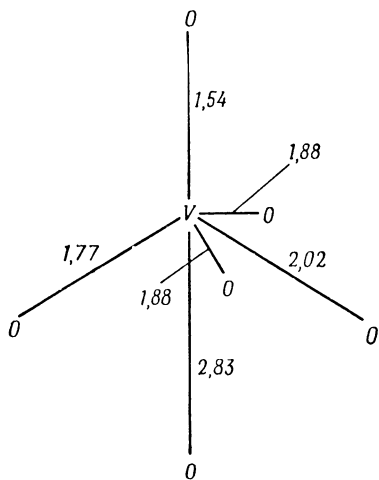


Рис. 65. Окружение иона V^{5+} в V_2O_5 .

из правильных октаэдров путем смещения иона металла из центра кислородного октаэдра, а также путем лишь незначительных смещений самих ионов кислорода. Можно даже расположить ионы в ряд по постепенно возрастающей тенденции к отклонению образуемых ими комплексов от симметрии правильного октаэдра:

Hf^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} .

Примерно в этом же ряду уменьшается и размер ионов, в связи с чем было высказано предположение, что искаженные октаэдрические структуры наблюдаются для тех ионов металлов, которые слишком малы для образования окислов с правильной октаэдрической координацией, но все же недостаточно малы для образования тетраэдрических структур. Ион металла как бы прыгает внутри октаэдра из ионов кислорода [6].

Следствия, вытекающие из этой тенденции к искажению, очень важны независимо от достоверности приведенного выше объяснения стереохимических фактов. Важные технические свойства BaTiO_3 и других перовскитов, самого большого и одного из наиболее существенных классов ферроэлектрических материалов, частично определяются этой склонностью высших окислов

к искажению. Было высказано также предположение, что любопытные клеточные структуры гетерополимолибдатов и гетерополивольфраматов определяются тенденцией к искажению правильных групп MoO_6 и WO_6 [7]. Учитывая различную тенденцию ионов металлов к образованию искаженных полиэдров, можно понять, почему высшие окислы элементов подгруппы А образуют комплексные анионы, структура которых определяется главным образом металлом.

ЛИТЕРАТУРА

Литературные источники

1. Moffitt W., Goodman G. L., Fred M., Weinstock B., *Molecular Physics*, **2**, 109 (1959).
2. Bongers, диссертация, Leyden, 1957.
3. Carrington A., Schonland D., Symons M. C. R., *J. Chem. Soc.*, 659 (1957); см. также ссылки в этой статье.
4. Wolfsberg M., Helmholtz L., *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
5. Liehr A. D., Ballhausen C. J., *J. Molec. Spectrosc.*, **2**, 342 (1958).
6. Orgel L. E., *Faraday Society Discussion*, No. 26, 138 (1958).
7. Van Arkel A. E., частное сообщение.

ДОПОЛНЕНИЕ

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Расчет парамагнитной восприимчивости соединения включает две стадии. Необходимо определить значение магнитного момента соединения, а затем вывести соотношение между этим моментом и восприимчивостью. Ниже мы обсудим эту проблему только качественно. Мы не будем рассматривать диамагнитную восприимчивость. Укажем только, что почти все соединения, у которых отсутствуют неспаренные электроны, диамагнитны.

В основе физической идеи, позволяющей связать магнитный момент с восприимчивостью, лежит представление о том, что магнитные моменты стремятся расположиться параллельно магнитному полю, но этому в какой-то мере препятствует тепловое движение (исключая очень сильные поля при очень низких температурах). Восприимчивость χ пропорциональна степени такой ориентации, откуда ясно, что она должна возрастать с ростом μ и уменьшаться с ростом T . Теория показывает, что

$$\chi = \mu^2/3kT.$$

Различают два вклада в парамагнитный момент свободного атома μ — один за счет спинов электронов, а другой за счет их орбитального движения. Эти частичные моменты объединяются вместе весьма сложным образом. Однако в *соединениях* переходных металлов положение облегчается тем, что орбитальное движение электронов чрезвычайно сильно ограничено окружением, не имеющим полной сферической симметрии. Поэтому, как правило, можно пренебречь всеми составляющими, кроме вклада, обусловленного спиновыми моментами.

Чисто квантовомеханическое рассмотрение показывает, что магнитный момент системы n неспаренных электронов равен:

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_0 = \sqrt{n(n+2)} \mu_0,$$

где $\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}$ называют магнетоном Бора*. Эта формула вместе с приведенной в предыдущем абзаце устанавливает прямую связь между измеренной магнитной восприимчивостью и числом неспаренных электронов.

Хотя у большинства соединений орбитальное движение электронов и сильно ограничено (подавлено) полем окружения, его вклад в магнитный момент комплекса не всегда настолько мал, чтобы им можно было полностью пренебречь. Полинг, по-видимому, первым понял, что значение величин малых орбитальных вкладов в магнитный момент открывает пути к разгадке природы окружения иона металла [1]. Позже эта идея была широко использована, особенно Нихолмом [2]. Она очень полезна, например, для того чтобы отличить тетраэдрические комплексы Co^{2+} и Ni^{2+} от октаэдрических.

Формула для магнитного момента с учетом одних только спинов пригодна в том случае, когда расщепления, вызываемые спин-орбитальным взаимодействием, малы по сравнению с тепловой энергией (kT). По этой причине имеются серьезные отклонения от предсказаний простой теории для комплексов металлов низших переходных периодов при комнатной температуре, и даже для соединений Ti^{3+} и т. п. при достаточно низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паулинг Л., Природа химической связи. Госхимиздат, М.-Л., 1947.
2. N y h o l m R. S., Quart. Rev., 7, 377 (1953).

* По классической теории момент n электронов выражается следующим образом:

$$\mu = n\mu_0 = 2S\mu_0.$$

Это неверно главным образом потому, что ориентация спина в квантовой теории не может быть определена так, как в классической теории.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие автора	
------------------------------	--

Глава 1. Предварительные замечания	
--	--

1. Введение	
2. Атомы и ионы переходных металлов	
3. Лиганды	
4. Простые соединения и комплексы	
5. Устойчивость	
6. Координационное число и валентность	

Глава 2. Орбиты и энергии	
-------------------------------------	--

1. Орбиты	
2. Электростатическая теория кристаллического поля	
3. Теория молекулярных орбит	
4. Ионы с одним d -электроном. Ион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
5. Влияние образования двойных связей	
6. Предварительный подход к вопросу о характере связи в комплексах переходных металлов	

Литература	
----------------------	--

Глава 3. Ионы с несколькими d -электронами	
--	--

1. Распределение электронов между орбитами t_{2g} и e_g	
2. Порядок величины Δ	
3. Легкость спаривания спинов в октаэдрических комплексах	
4. Спаривание спинов в неоктаэдрических комплексах	

Литература	
----------------------	--

Глава 4. Стереохимия	
--------------------------------	--

1. Ионные координационные многогранники	
2. Эффект Яна — Теллера в октаэдрических комплексах	
3. Плоские низкоспиновые соединения d^8	
4. Искажения в тетраэдрических комплексах	
5. Линейная координация ионов d^{10}	

Литература	
----------------------	--

Глава 5. Ионные радиусы и устойчивость соединений переходных металлов	78
1. Ионные радиусы	78
2. Стабилизация полем лигандов	80
3. Дополнительная устойчивость низкоспиновых комплексов	85
4. Относительная устойчивость тетраэдрических и октаэдрических конфигураций	87
5. Влияние электроотрицательности	90
6. Комплексные ионы в растворе	91
Литература	97
 Глава 6. Диаграммы уровней энергии и спектры	 98
1. Диаграммы уровней энергий высокоспиновых комплексов	98
2. Замечания о некоторых различных типах электронных переходов	104
3. Спектры высокоспиновых комплексов	107
4. Дальнейшие подробности о $d-d$ -переходах	111
5. Перенос заряда и спектры	113
Литература	117
 Глава 7. Механизмы и скорости реакций	 118
1. Обмен лигандов в октаэдрических комплексах	118
2. Обмен лигандов в плоских комплексах d^8	123
3. Окислительно-восстановительные реакции	124
Литература	129
 Глава 8. Ковалентная или ионная связь?	 130
1. Что мы подразумеваем под «ковалентной связью» в химии переходных металлов?	130
2. Экспериментальные методы непосредственного измерения распределения электронов	133
3. Другие физические измерения, свидетельствующие о делокализации электронов	140
4. Косвенные доказательства делокализации	144
5. Теоретические соображения о ковалентной связи	145
6. Сопоставление с теорией валентных связей	147
7. Общие выводы	150
Литература	151
 Глава 9. Низшие валентности переходных металлов	 153
1. Введение	153
2. Стабилизация низших степеней окисления	154
3. Карбонилы металлов	156
4. Фосфиновые производные металлов	167
5. Фенантролин и родственные лиганды	169

6. Окись азота, кислород и родственные лиганды	170
7. Конфигурация инертного газа	173
Л и т е р а т у р а	175
Глава 10. Комплексы с непредельными углеводородами . . .	176
1. Введение	176
2. Олефиновые и ацетиленовые комплексы	178
3. Молекулярные орбиты циклических полиенов и их комплексов с металлами	180
4. Отдельные примеры соединений металлов с циклическими полиенами	186
5. Другие координационные соединения металлов с углеводородами	198
Л и т е р а т у р а	199
Глава 11. Высшие валентности переходных металлов . . .	200
1. Октаэдрические соединения	200
2. Тетраэдрические окислы ионов в высших степенях окисления	201
3. Стереохимия окислов металлов в высших степенях окисления	203
Л и т е р а т у р а	205
Дополнение. Магнитная восприимчивость соединений переходных металлов	206
Л и т е р а т у р а	207

Л. О р г е л
ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Редактор *В. В. Арнольдov*
Художник *Г. Л. Дейч*
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор *А. Г. Резоухова*
Корректор *В. И. Киселева*

Сдано в производство 15/VI 1963 г.
Подписано к печати 25/1 1964 г.
Бумага $84 \times 108\frac{1}{32} = 3,3$ бум. л.
10,9 печ. л.
Уч.-изд. л. 10,2. Изд. № 3/1727.
(Темплан 1964 г. Изд-во «ИЛ», порядк. № 86)
Цена 91 коп. Зак. 1481.

ИЗДАТЕЛЬСТВО • М И Р •
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой
«Главполиграфпрома» Государственного
комитета Совета Министров СССР
по печати. Измайловский проспект, 29.