

Notatki do wykładu XIV

Struktura elektronowa jednordzeniowych jonów kompleksowych

W większości jonów kompleksowych jonem centralnym jest jon metalu przejściowego z niezapełnioną podpowłoką d .

Przykłady jonów centralnych: $\text{Cr}^{3+}:[\text{Ar}]3d^3$, $\text{Fe}^{2+}:[\text{Ar}]3d^6$, $\text{Fe}^{3+}:[\text{Ar}]3d^5$, $\text{Ni}^{2+}:[\text{Ar}]3d^8$, $\text{Cu}^{2+}:[\text{Ar}]3d^9$

Można uważać, że decydujący wpływ na właściwości jonów kompleksowych mają elektrony opisywane przez orbitale d .

Teoria pola krystalicznego

Teoria jakościowa:

-ligandy jako ładunki punktowe

-rozszerzenie poziomów energetycznych jonu centralnego pod wpływem pola wytworzonego przez ligandy

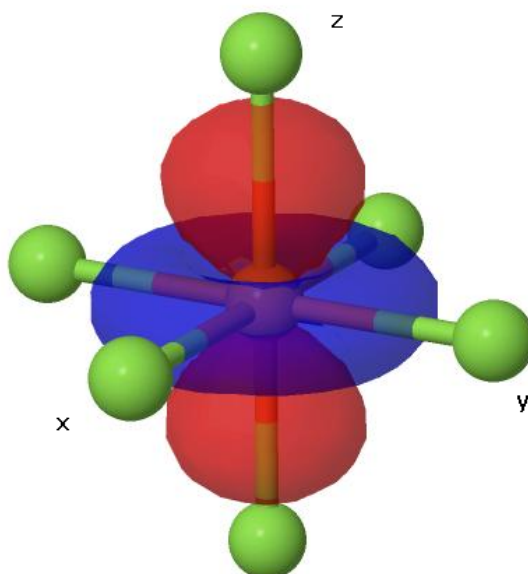
Wzrost energii elektronu pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu.

Najczęstsze wartości liczby koordynacyjnej dla jonów kompleksowych to 6 i 4.

Rozważmy wpływ 6 ujemnych ładunków punktowych umieszczonych w narożach oktaedru (oznaczenie symetrii O_h z teorii grup) na elektrony opisywane przez orbitale $3d$. Dla wygody układ współrzędnych wybrany tak, że ujemne ładunki punktowe znajdują się na osiach x , y , z w równych odległościach od początku układu współrzędnych.

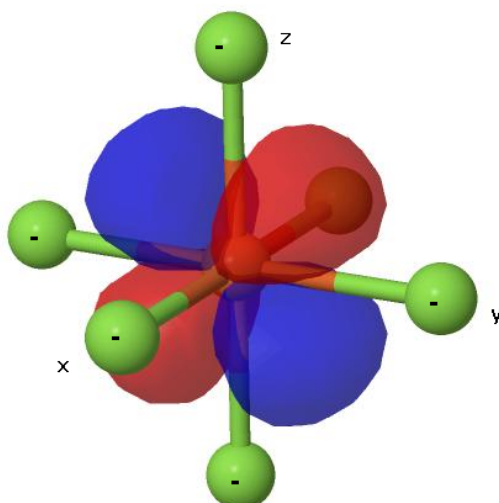
Wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest **większy** dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości wzdłuż osi układu współrzędnych, czyli $3d_{3z^2-r^2}$ i $3d_{x^2-y^2}$.

Na rysunku orbital $3d_{3z^2-r^2}$ w polu ładunków o kształcie oktaedru.

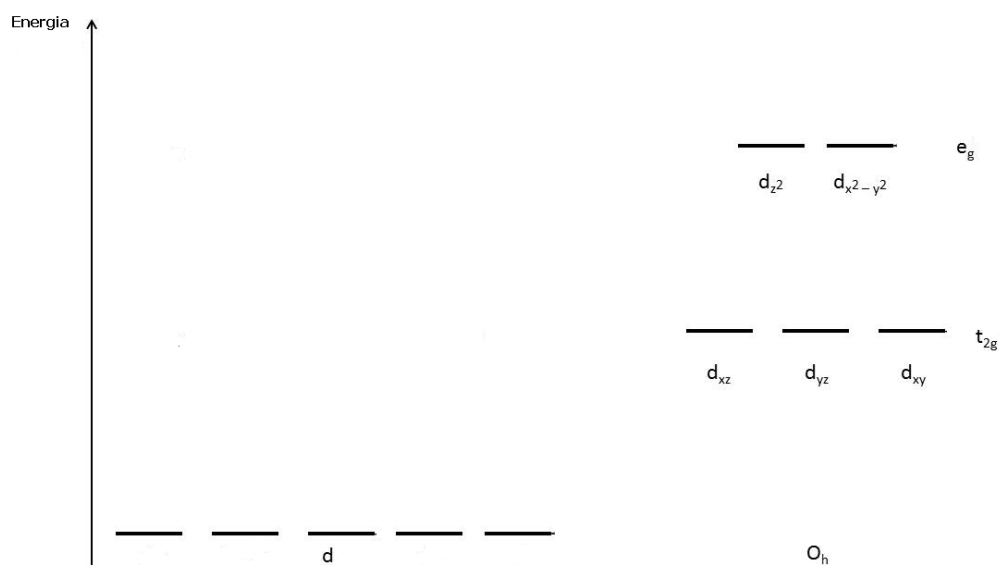


Wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest **mniej-
szy** dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości między
osiąmi układu współrzędnych, czyli $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ i $3d_{yz}$.

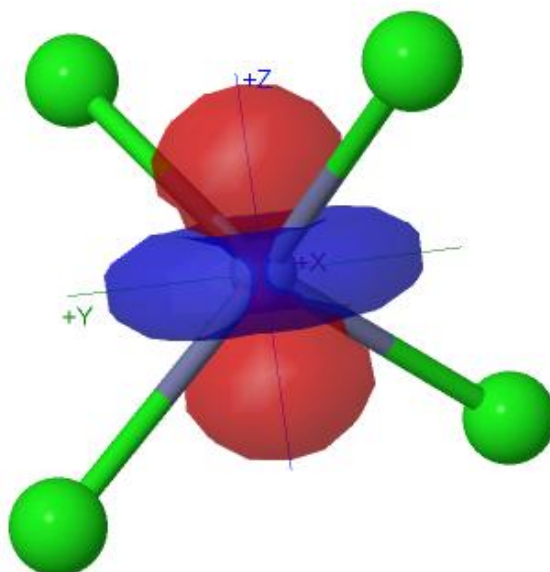
Na rysunku orbital $3d_{3yz}$ w polu ładunków o kształcie oktaedru.



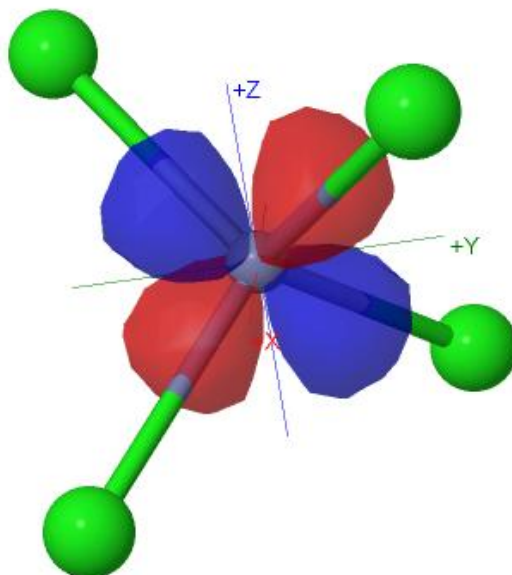
W polu ligandów o symetrii oktaedru (O_h) poziom energetyczny odpowiadający orbitalom d (krotność degeneracji: 5) rozszczepia się na dwa poziomy. Niższa energia odpowiada orbitalom t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} - poziom trójrotnie zdegenerowany, a wyższa orbitalom e_g) ($d_{3z^2-r^2}$ i $d_{x^2-y^2}$ - poziom dwukrotnie zdegenerowany)



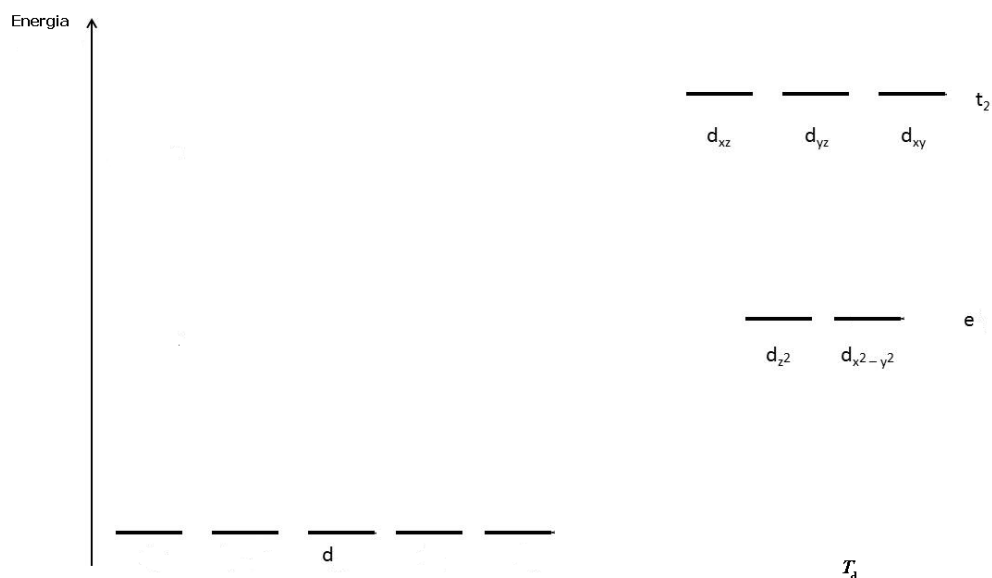
W polu czterech ligandów umieszczonych w narożach tetraedru (oznaczenie symetrii T_d z teorii grup) jest odwrotnie: wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest **mniejszy** dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości wzdłuż osi układu współrzędnych, czyli $3d_{3z^2-r^2}$ i $3d_{x^2-y^2}$.



W polu czterech ligandów umieszczonych w narożach tetraedru (T_d) wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest **większy** dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości między osiami układu współrzędnych, czyli $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ i $3d_{yz}$.



W polu ligandów o symetrii tetraedru (T_d) poziom energetyczny odpowiadający orbitalom d (krotność degeneracji: 5) rozszczepia się na dwa poziomy. Niższa energia odpowiada orbitalom e ($d_{3z^2-r^2}$ i $d_{x^2-y^2}$ - poziom dwukrotnie zdegenerowany), a wyższa orbitalom t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} - poziom trójкратно zdegenerowany).

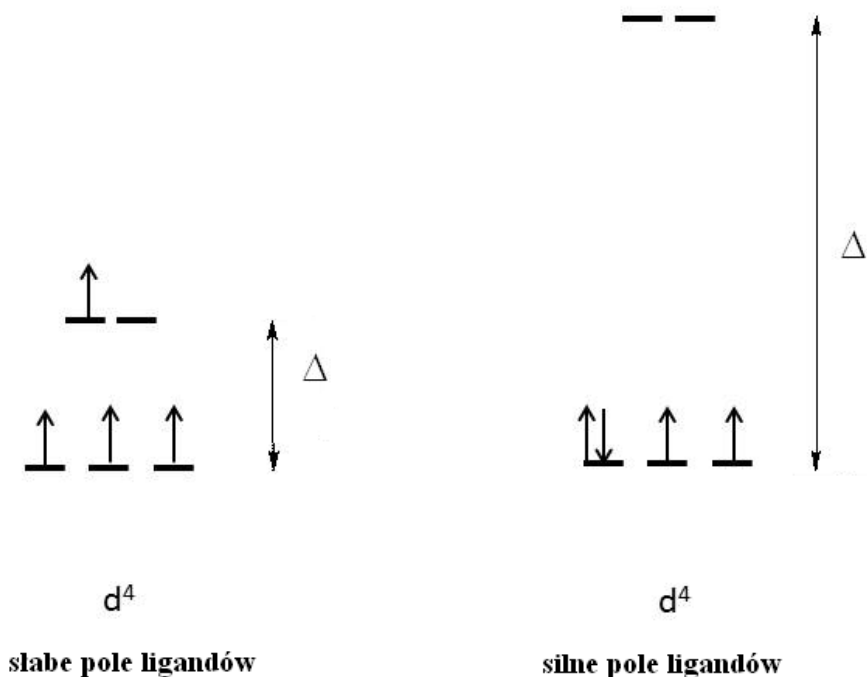


W polu o symetrii O_h korzystne energetycznie jest obsadzenie przez elektrony orbitali t_{2g} .

Rozkład gęstości elektronowej, a więc także energia, zależy od wypadkowego spinu elektronów; dla elektronów o wysokim spinie całkowitym (o zgodnych spinach) energia jest mniejsza.

Jeśli rozszczepienie (różnica energii) Δ poziomów energetycznych orbitali d jest małe (słabe pole ligandów), to bardziej korzystna energetycznie może być konfiguracja o wysokim całkowitym spinie. Kiedy rozszczepienie Δ jest duże, to bardziej korzystna jest konfiguracja o niższym całkowitym spinie, ale większej liczbie elektronów na niższym poziomie energetycznym.

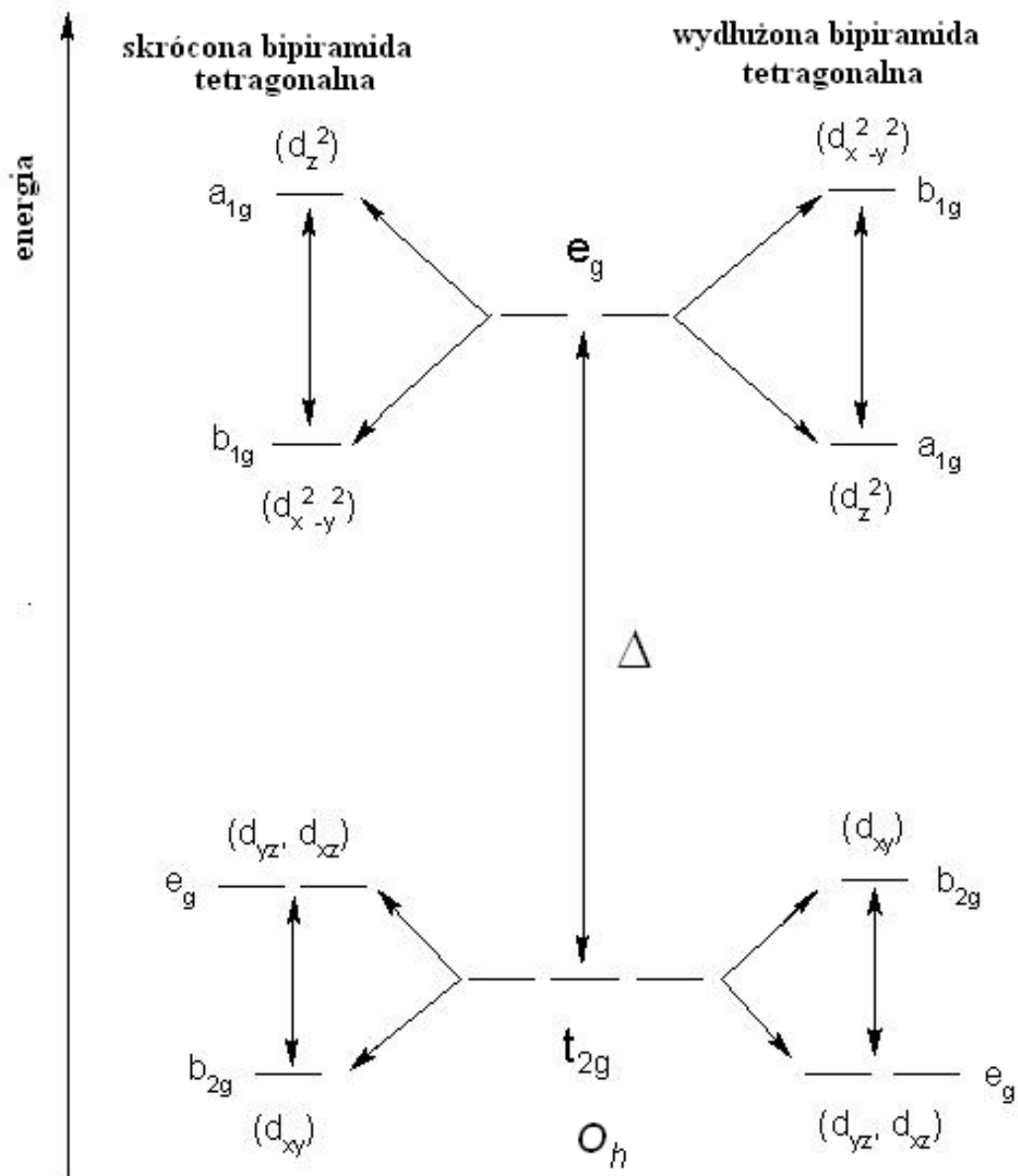
Dla wolnego jonu o konfiguracji d^4 : 4 elektrony o równoległych spinach - multipletowość w stanie podstawowym 5, a w polu ligandów o symetrii O_h :



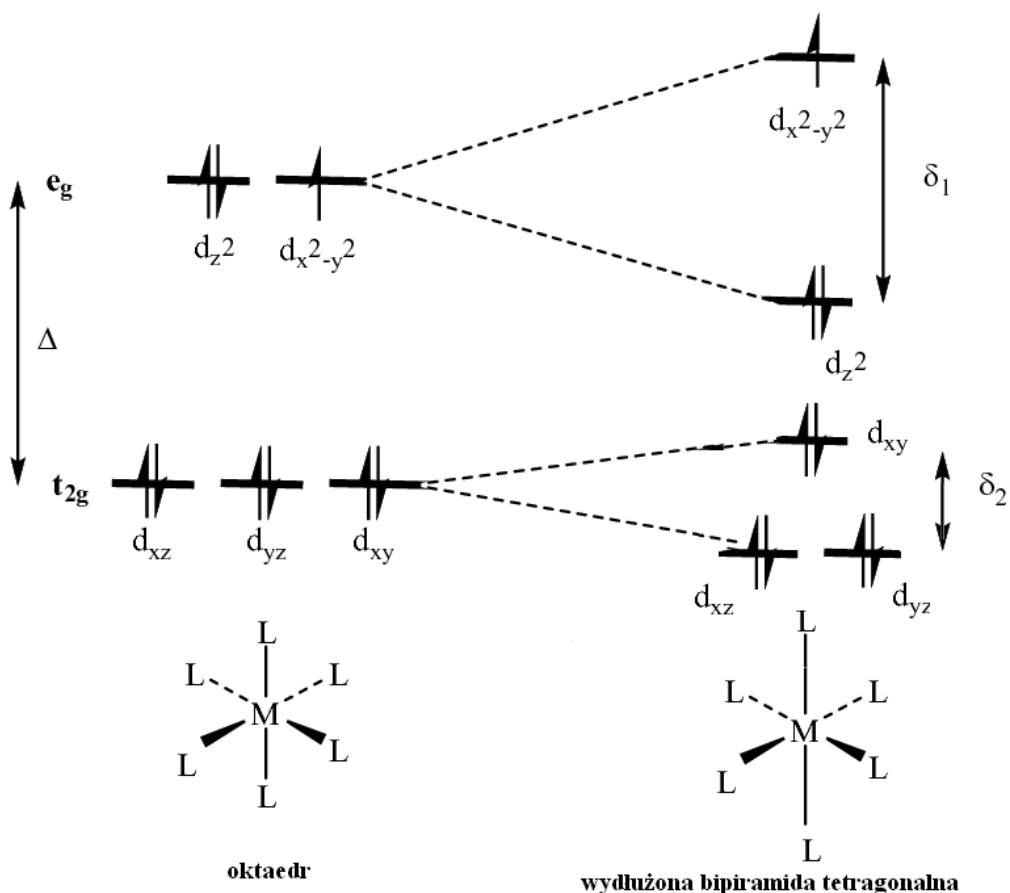
Kolejne ligandy z szeregu spektrochemicznego powodują coraz większe rozszczepienie poziomu d :



Obniżenie symetrii kompleksu przez oddalenie (wydłużona bipiramida tetragonalna, D_{4h}) lub przybliżenie (skrótowa bipiramida tetragonalna, D_{4h}) ligandów umieszczonych na osi z prowadzi do dalszego rozszczepienia poziomów odpowiadającym orbitalom d .



W przypadku jonu o konfiguracji d^9 (Cu^{2+}) odkształcenie jonu kompleksowego o kształcie oktaedru jest korzystne energetycznie:



Efekt obniżenia energii w wyniku obniżenia symetrii występuje dla jonów kompleksowych o konfiguracjach, wykazujących degenerację orbitalną, np. dla **niskospinowych** kompleksów Ni^{2+} (konfiguracja: $t_{2g}^6 e_g^2$; dla wysokospinowych kompleksów Ni^{2+} ten efekt nie występuje).

Reguła Jahn-Tellera

Trwały stan cząsteczki nieliniowej nie może wykazywać degeneracji orbitalnej. W przypadku występowania takiej degeneracji cząsteczka odkształca się aż do osiągnięcia takiej symetrii, dla której degeneracja zostanie usunięta.