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: Cr^{3+}:[Ar]$3d^3$, Fe^{2+}[Ar]$3d^6$, Fe^{3+}[Ar]$3d^5$, Ni^{2+}[Ar]$3d^8$, Cu^{2+}[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

-rozszczepienie poziomów energetycznych jonu centralnego pod wpływem pola wytwarzanego przez ligandy

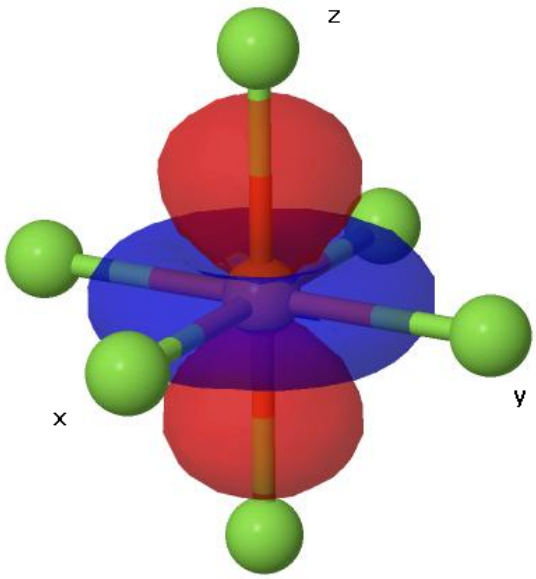
Wzrost energii elektronu pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu.

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.

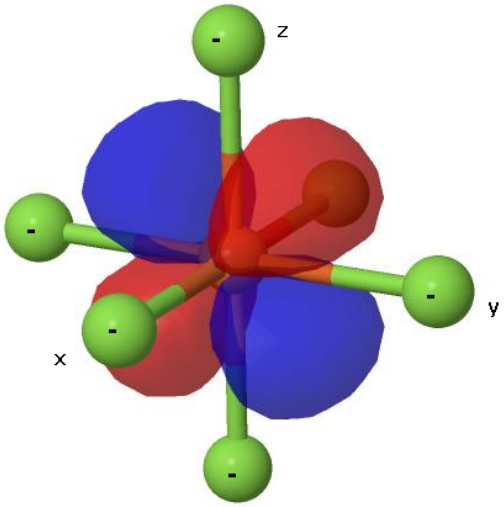
Wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest większy dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości wzdłuż osi układu współrzędnych, czyli $3d_{3z^2-r^2}$ i $3d_{x^2-y^2}$.

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

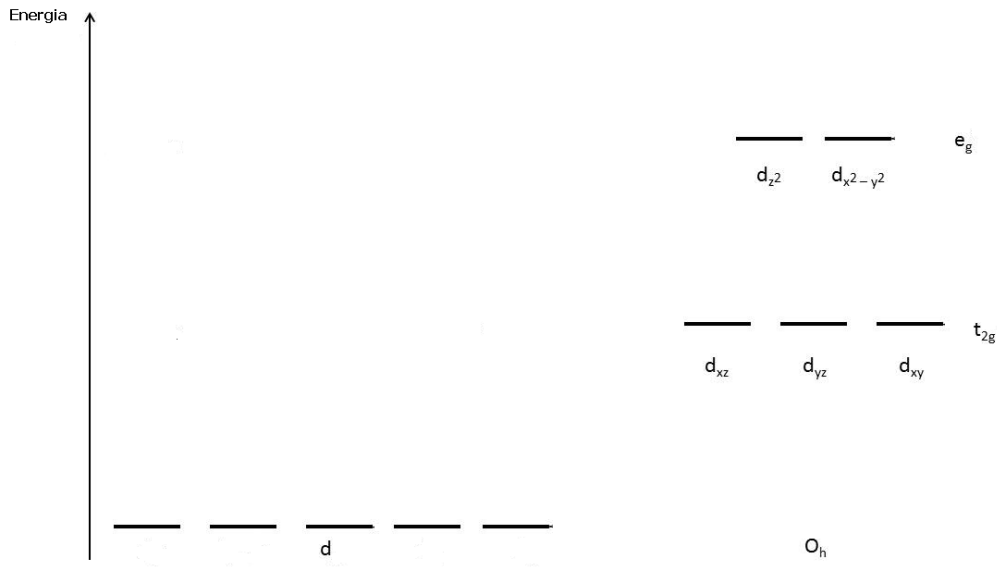


Wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest mniejszy dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości między osiami układu współrzędnych, czyli $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ i $3d_{yz}$.

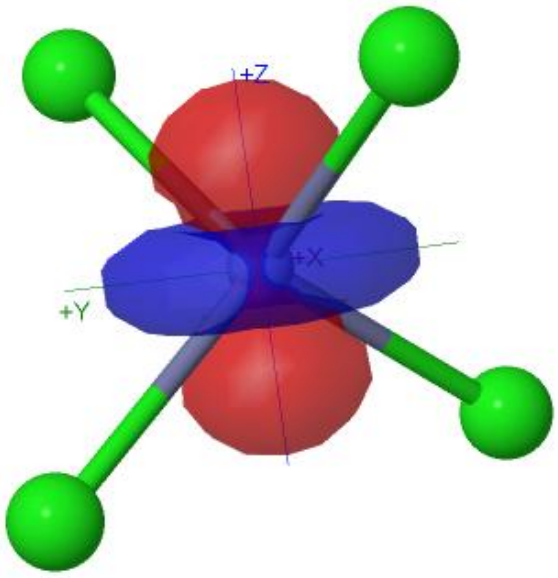
Na rysunku orbital $3d_{3yz}$ w polu ładunków o kształcie oktaedru.



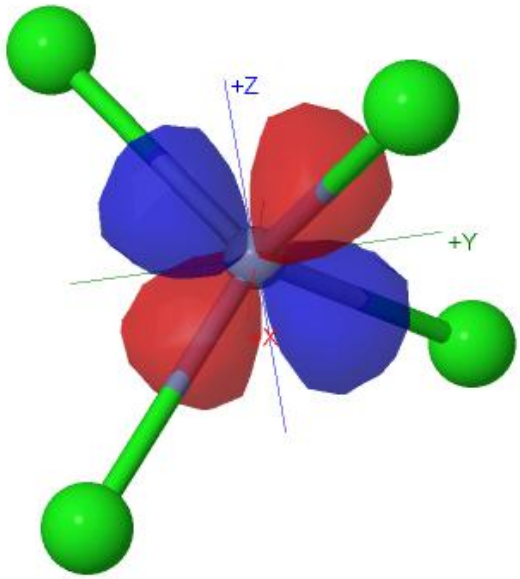
W polu ligandów o symetrii oktaedru (O_h) poziom energetyczny odpowiadający orbitalom d (krotność degeneracji: 5) rozszczepia się na dwa poziomy. Niższa energia odpowiada orbitalom t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} - poziom trójkrotnie zdegenerowany, a wyższa orbitalom e_g) ($d_{3z^2-r^2}$ i $d_{x^2-y^2}$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



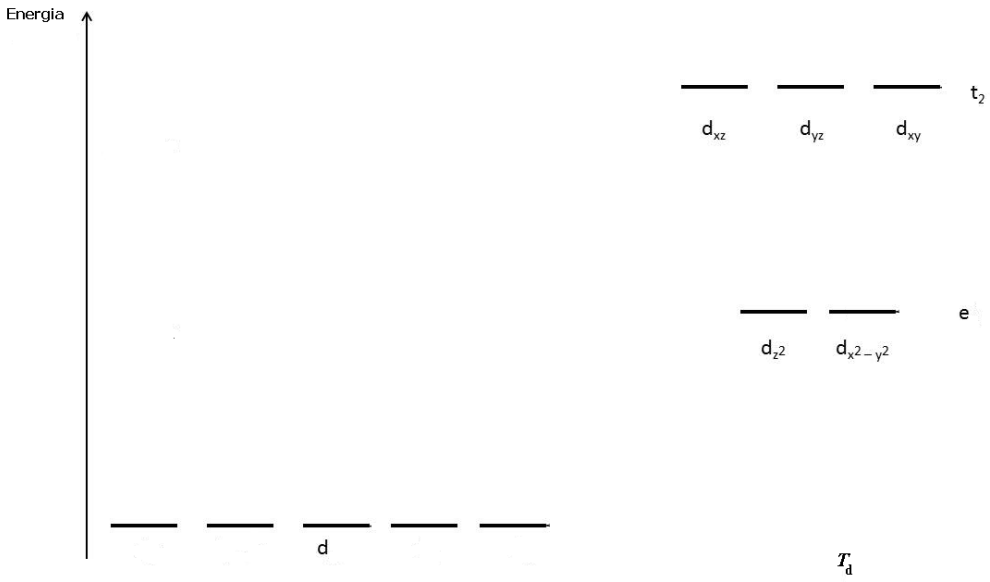
W polu czterech ligandów umieszczonych w narożach tetraedru (oznaczenie symetrii T_d z teorii grup) jest odwrotnie: wzrost energii pod wpływem oddziaływania z ujemnym ładunkiem ligandu jest mniejszy dla elektronów opisywanych przez orbitale, które mają największe wartości wzdłuż osi układu współrzędnych, 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 trójkrotnie zdegenerowany).

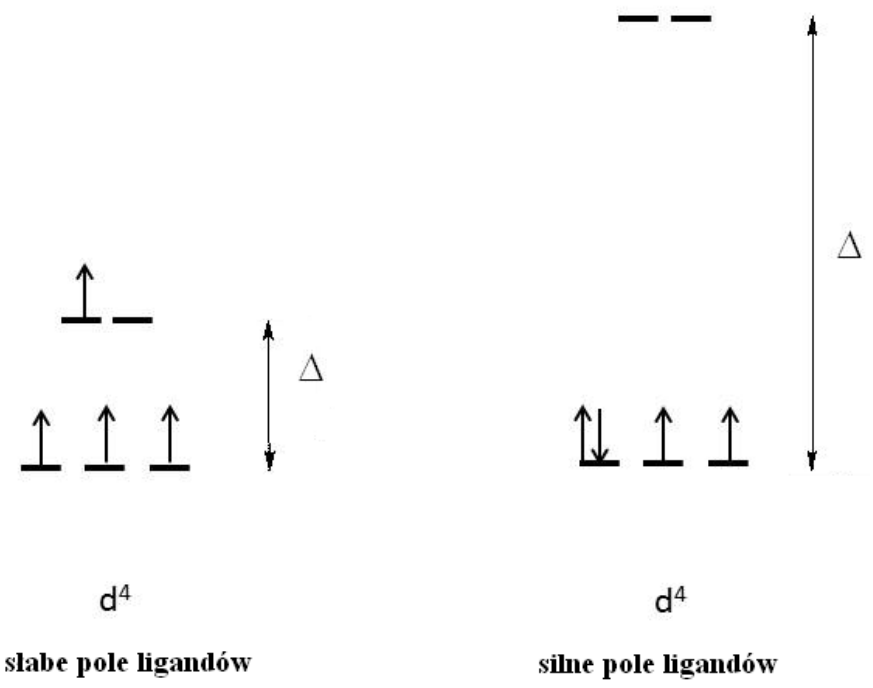


W polu o symetrii O_h korzystne energetycznie jest obsadzanie przez elektrony orbitali t_{2g}.

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.

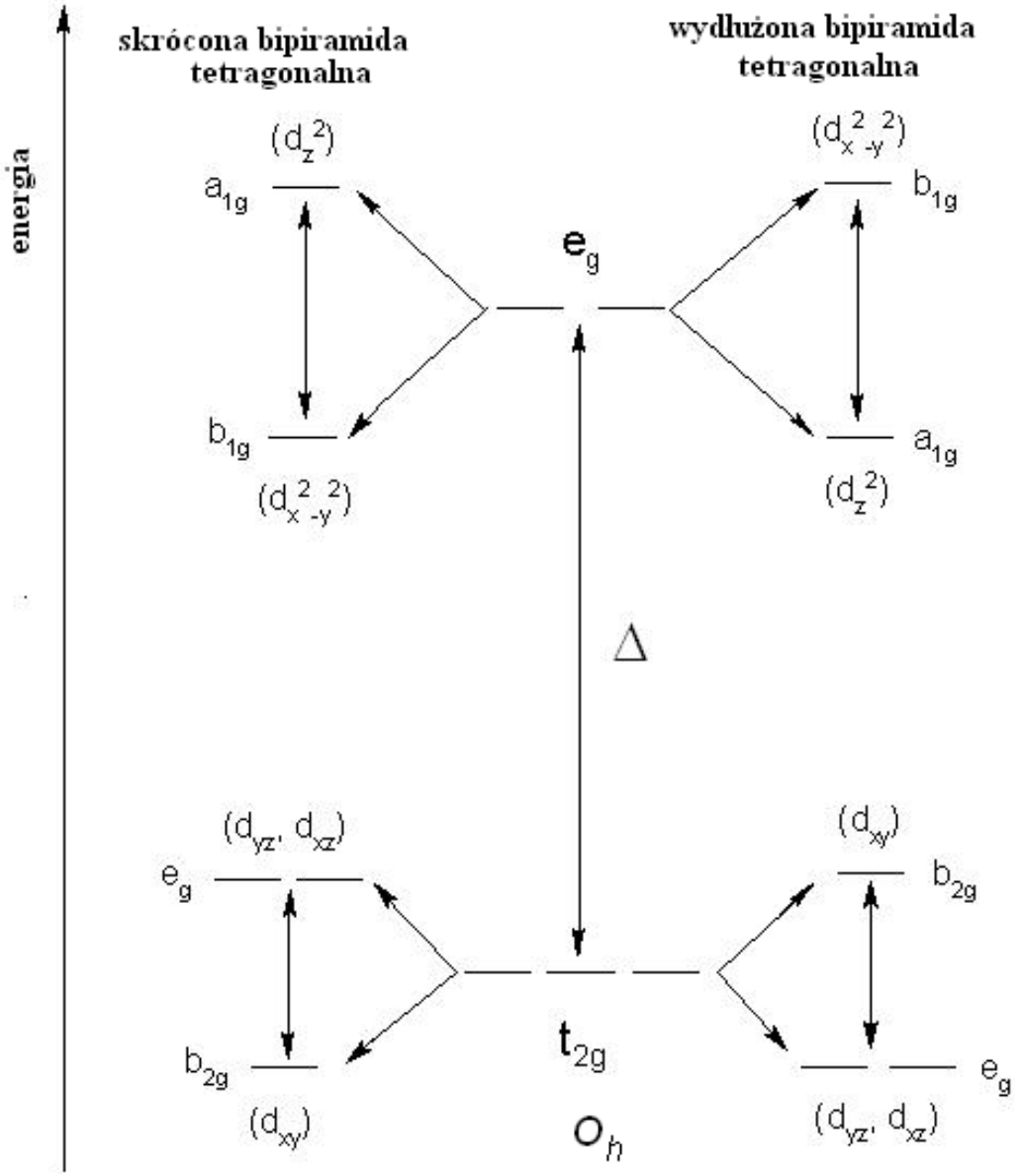
Dla wolnego jonu o konfiguracji d^4 : 4 elektrony o równoległych spinach - multipletowość w stanie podstawowym 5, a w polu ligandów o symetrii O_h:



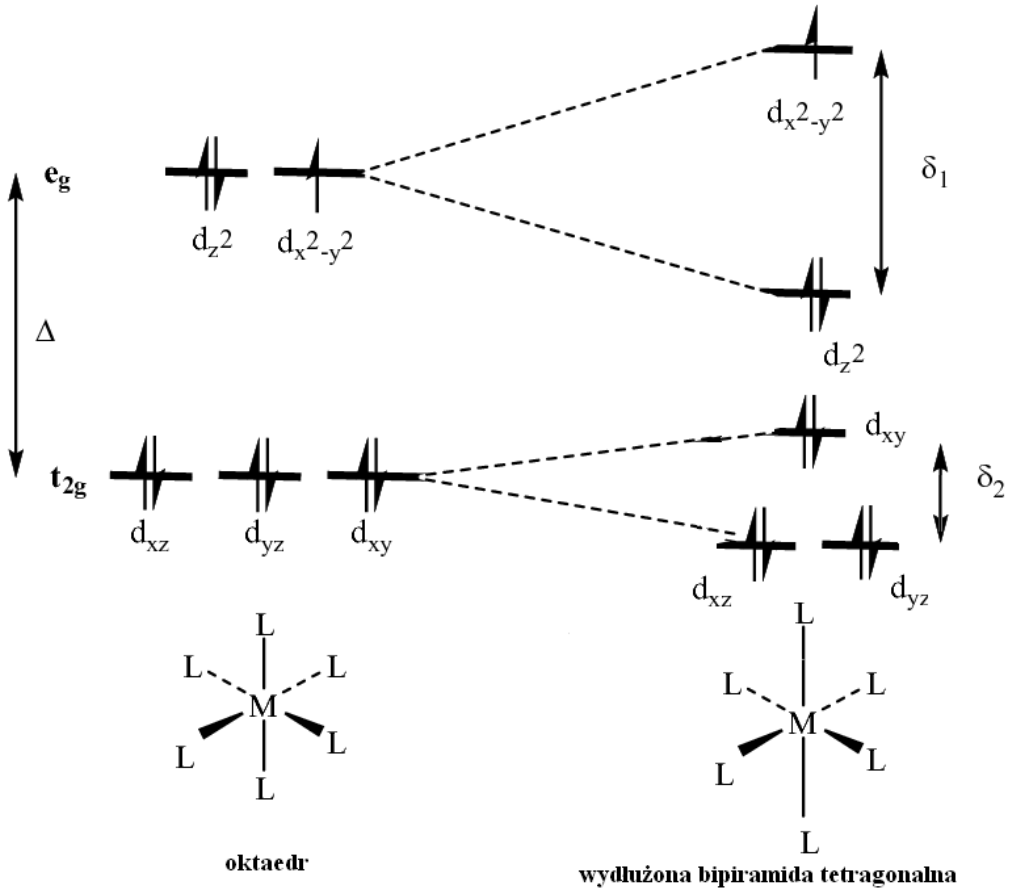
Kolejne ligandy z szeregu spektrochemicznego powodują coraz większe rozszczepienie poziomu d:

$$I^-,\ Br^-,\ Cl^-,\ F^-,\ C_2H_5OH,\ H_2O,\ NH_3,\ NO_2^-,\ CN^-$$

Obniżenie symetrii kompleksu przez oddalenie (wydłużona bipiramida tetragonalna, D_{4h}) lub przybliżenie (skrócona 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 Jahna-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.

Teoria pola ligandów

Tworzenie orbitali molekularnych z orbitali jonu centralnego i orbitali ligandów.

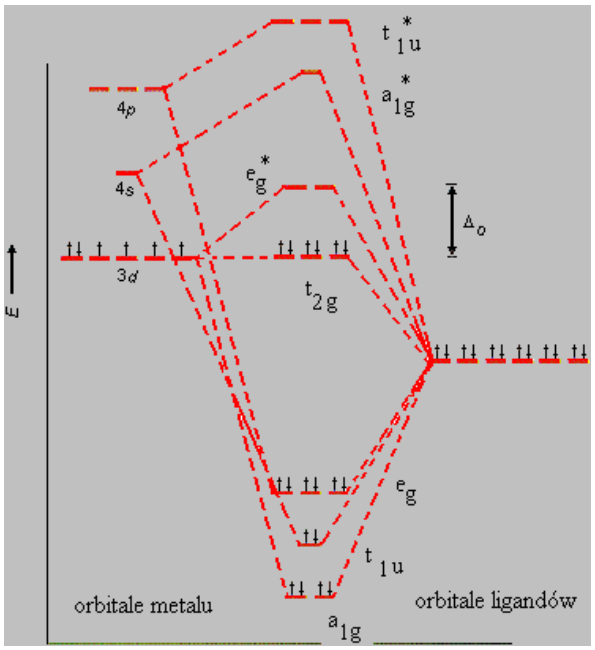
Ligandy mają zwykle wolne pary elektronowe skierowane wzdłuż osi łączącej ligand z jonem centralnym.

Wiązania typu σ

W polu o symetrii O_h z orbitali, opisujących wolne pary elektronowe nie można utworzyć kombinacji liniowych o symetrii t_{2g}.

Można utworzyć orbitale o symetrii e_g, a_{1g} i t_{1u}.

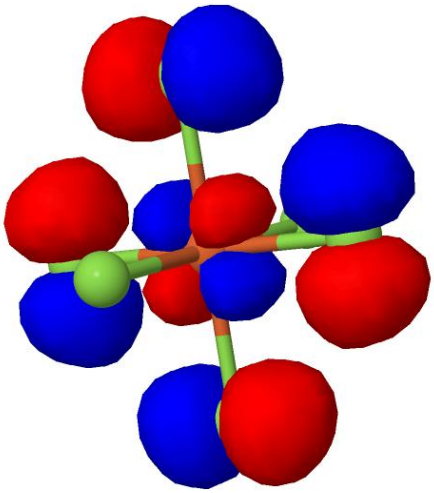
Symetrię a_{1g} mają orbitale typu s, a symetrię t_{1u} mają orbitale typu p jonu centralnego.



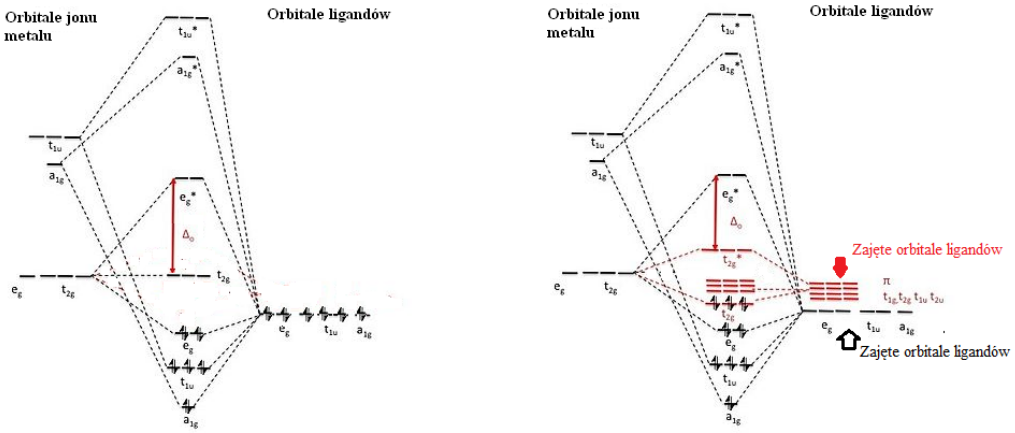
Powstawanie wiązań typu σ w polu o symetrii O_h

Rozszczepienie Δ_o odpowiada różnicy energii między antywiążącym poziomem e_g^* i niewiążącym poziomem t_{2g}.

Orbitale t_{2g} jonu centralnego mogą być wykorzystane do tworzenia orbitali molekularnych typu π z orbitalami ligandów:



Wpływ wiązań π w kompleksie oktaedrycznym na wielkość rozszczepienia Δ_o

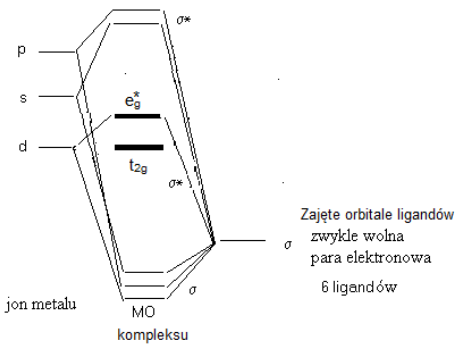


a) b)

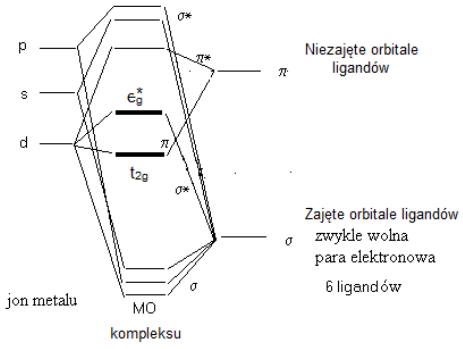
a) Tylko wiązania typu σ między jonem centralnym a ligandami - rozszczepienie Δ_o odpowiada różnicy energii między antywiążącym poziomem e_g^* i niewiążącym poziomem t_{2g}.

b) Wiązania typu π między jonem centralnym a ligandami, powstają dzięki elektronom ligandów - wielkość rozszczepienia Δ_o (które teraz odpowiada różnicy między poziomami antywiążącymi e_g^* i t_{2g}^*) maleje.

Wpływ wiązań π w kompleksie oktaedrycznym na Δ_o c.d.



Tylko wiązania typu σ



Wiązanie typu π powstaje dzięki elektronom *d* jonu centralnego

a) b)

a) Tylko wiązania typu σ między jonem centralnym a ligandami - rozszczepienie Δ_o odpowiada różnicy energii między antywiążącym poziomem e_g^* i niewiążącym poziomem t_{2g}.

b) Wiązania typu π między jonem centralnym a ligandami, powstają dzięki elektronom jonu centralnego - wielkość rozszczepienia Δ_o (które teraz odpowiada różnicy między poziomem antywiążącym e_g^* a poziomem wiążącym t_{2g}) rośnie.