

J. G. Małecki

Chemia nieorganiczna i strukturalna

Spis treści

Podstawy teoretyczne	4
1. Teoria Wernera.....	4
2. Nomenklatura, geometria i izomeria związków koordynacyjnych	8
2.1. Nazewnictwo związków koordynacyjnych.....	8
2.1.1. Liczba koordynacyjna	9
2.2. Geometria związków koordynacyjnych	12
2.3. Izomeria związków koordynacyjnych	19
3. Trwałość związków koordynacyjnych	22
3.1. Koncepcja miękkich i twardych kwasów i zasad Lewisa.....	25
4. Symetria	26
4.1. Symetria a drgania cząsteczek	47
4.1.1. Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych	55
5. Stany energetyczne – terminy	57
6. Teorie wiązania chemicznego w związkach koordynacyjnych	64
6.1. Teoria orbitali cząsteczkowych.....	64
6.2. Teoria pola krystalicznego (CFT)	79
6.2.1. Związki koordynacyjne słabego i silnego pola.....	90
6.3. Efekt Jahna-Tellera.....	101
7. Powłoka walencyjna jonów centralnych związków koordynacyjnych	103
8. Teoria pola ligandów	110
8.1. Model nakrywania kąтового (AOM).....	110
9. Orbitale cząsteczkowe w związkach koordynacyjnych.....	116
9.1. Konstrukcja diagramów orbitali cząsteczkowych.....	121
9.2. Kompleksy tetraedryczne.....	134
9.3. Wiązania π w kompleksie tetraedrycznym	137
9.4. Kwadratowy planarny kompleks metalu przejściowego z czwartego okresu	141
9.5. Widma elektronowe związków koordynacyjnych metali przejściowych.....	148
9.6. Układy f -elektronowe	163
10. Związki koordynacyjne zawierające ligandy diazotowe, nitrozowe, karbonyłowe i π -kompleksy	168
10.1. Efekt synergiczny	168
10.2. Kompleksy diazotowe	176
10.3. Arenowe związki koordynacyjne	179

10.4. Oddziaływania agostyczne.....	182
11. Koordynacyjne związki dwujądrowe	185
12. Reakcje związków koordynacyjnych	189
12.1. Wolne pary elektronowe a stereochemia i trwałość związków koordynacyjnych.....	190
12.2. Reakcje eliminacji liganda.....	193
12.3. Reakcje podstawienia (wymiany)	195
12.4. Reakcje przeniesienia elektronów	197
13. Własności magnetyczne związków koordynacyjnych.....	200
Chemia wybranych pierwiastków przejściowych.....	218
14. Pierwiastki przejściowe czwartego okresu	218
14.1. Tytan.....	221
14.1.1. Dwuskładnikowe związki tytanu	222
14.1.2. Kompleksy tytanu(IV).....	222
14.1.3. Chemia tytanu(III), d^1 , i tytanu(II), d^2	223
14.2. Wanad.....	223
14.2.1. Związki binarne (dwuskładnikowe).....	224
14.3. Chrom	225
14.3.1. Związki dwuskładnikowe	225
14.3.2. Chemia Cr^{2+} (d^4).....	226
14.3.3. Chemia Cr^{3+} (d^3).....	227
14.3.4. Chemia Cr^{4+} (d^2) i chromu(V) (d^1)	228
14.3.5. Chemia Cr^{6+} (d^0).....	228
14.4. Mangan	229
14.4.1. Chemia manganu(II), d^5	230
14.4.2. Chemia manganu(III), d^4	230
14.4.3. Chemia manganu(IV), d^3 , i manganu(V), d^2	230
14.4.4. Chemia manganu(VI), d^1 , i manganu(VII), d^0	231
14.5. Żelazo	232
14.5.1. Związki dwuskładnikowe	232
14.5.2. Chemia żelaza(II), d^6	233
14.5.3. Chemia żelaza(III), d^5	234
14.5.4. Chemia żelaza(IV), d^4 , i żelaza(VI), d^3	235
14.6. Kobalt	235
14.6.1. Chemia kobaltu(II), d^7	236

14.6.2. Chemia kobaltu(III), d^6	237
14.7. Nikiel	238
14.7.1. Chemia niklu(II), d^8	238
14.7.2. Wyższe stopnie utlenienia niklu	240
14.8. Miedź	241
14.8.1. Chemia miedzi(I), d^{10}	241
14.8.2. Chemia miedzi(II), d^9	243
15. Metale przejściowe piątego i szóstego okresu	244
15.1. Cyrkon i hafn	245
15.1.1. Związki cyrkonu(IV), d^0	245
15.2. Niob i tantal	246
15.2.1. Chemia niobu i tantalu(V), d^0	246
15.2.2. Niższe stopnie utlenienia	247
15.3. Molibden i wolfram	247
15.3.1. Związki molibdenu i wolframu	248
15.4. Technet i ren	249
15.4.1. Związki renu	250
16. Platynowce	251
16.1. Ruten i osm	252
16.1.1. Rod i iryd	253
16.2. Pallad i platyna	255
16.2.1. Związki palladu(II) i platyny(II), d^8	255
16.2.2. Związki palladu(IV) i platyny(IV), d^6	255
16.2.3. Związki palladu(0) i platyny(0), d^{10}	256
16.3. Srebro i złoto	256
16.3.1. Związki srebra(I), d^{10}	257
16.3.2. Związki srebra(II), d^9 , i srebra(III), d^8	258
16.3.3. Związki złota	258

Podstawy teoretyczne

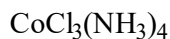
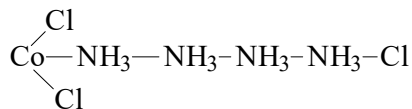
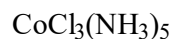
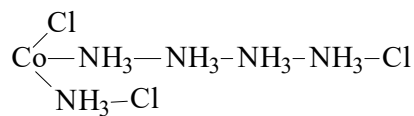
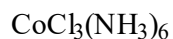
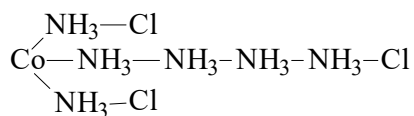
1. Teoria Wernera

Pierwszym literaturowym doniesieniem o syntezie związku koordynacyjnego był artykuł francuskiego chemika B. M. Tassaerta z roku 1798. Opisał on reakcję pomiędzy chlorkiem kobaltu(III) a roztworem amoniaku w wyniku czego uzyskał różowy osad, którego skład został określony jako $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Wcześniej oczywiście znane były inne związki koordynacyjne, jak przykładowo błękity: pruski czy Turnbulla, lecz nie publikowano doniesień na ich temat. W następnych latach po publikacji Tassaerta otrzymano szereg związków kobaltu(III) czy platyny(II) z amoniakiem, ale budowa cząsteczek tych związków stanowiła nierozstrzygnięty problem. Szczególne znaczenie w rozwoju chemii koordynacyjnej uzyskały związki kobaltu(III), ponieważ ich analiza pozwoliła na wysunięcie dwóch teorii budowy tego typu połączeń chemicznych.

Tabela 1.1. Zestawienie amoniakalnych związków kompleksowych kobaltu(III).

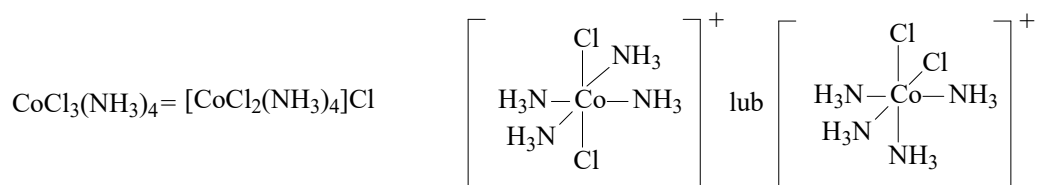
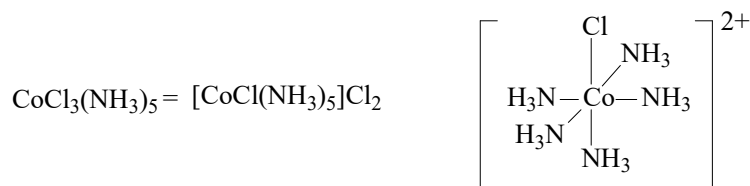
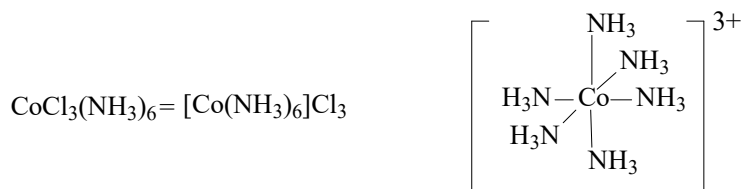
wzór	kolor	Ilość jonów Cl^- strąconych z roztworu związku za pomocą Ag^+ (Blomstrand)	przewodnictwo (Werner)
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$	żółty	3	wysokie
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$	purpurowy	2	średnie
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$	zielony (<i>trans</i>)	1	niskie
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$	fioletowy (<i>cis</i>)	1	niskie
$\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$	pomarańczowy	0	brak przewodnictwa

W drugiej połowie XIX wieku szwedzki chemik Ch. W. Blomstrand i niezależnie od niego G. Jørgensen bazując na analizie ilości jonów chlorkowych jakie były strącane z roztworów związków kobaltu(III) z amoniakiem zaproponowali łańcuchową budowę tego typu połączeń. Zgodnie z ich teorią struktury tych związków można było przedstawić następująco:

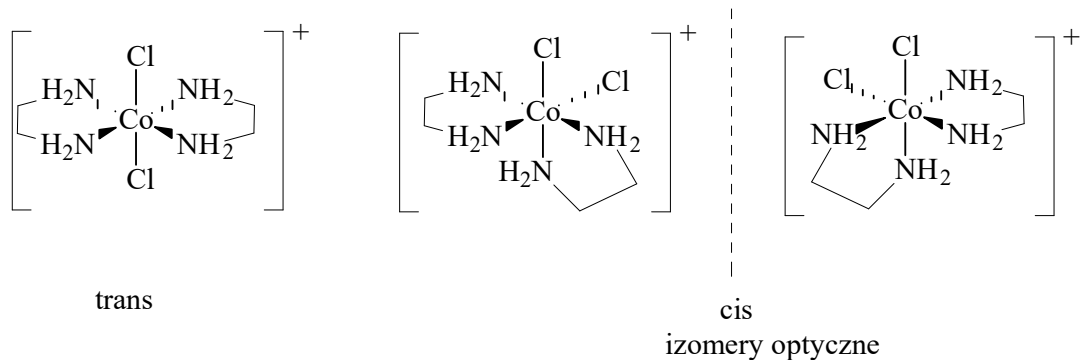


Jak łatwo zauważyć układ łańcuchowy cząsteczek amoniaku przypomina łańcuchy węglowe charakterystyczne dla związków organicznych. Takie podejście wyjaśniało różnice w ilości jonów chlorkowych strącanych jonami srebra z roztworów tych związków.

Druga koncepcja budowy tego typu związków pojawiła się w roku 1893 za sprawą Alfreda Wernera. Ten niemiecki chemik oparł swoje rozważania o pomiary konduktometryczne roztworów tych samych związków kobaltu(III). Na podstawie swoich badań zaproponował teorię wartościowości wyjaśniającą budowę związków koordynacyjnych. Zgodnie z jego koncepcją pierwiastki wykazują dwa rodzaje wartościowości: główną i poboczną dążąc do wysycenia obydwu. Wartościowość poboczna dodatkowo jest skierowana w konkretne miejsca przestrzeni. Zgodnie z jego koncepcją przedstawione powyżej związki można opisać wzorem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{Cl}_n]\text{X}_{3-n}$, gdzie $n \in \langle 0,1,2 \rangle$, a ich rzeczywista budowa jest następująca:



Werner wprowadził pojęcie związku koordynacyjnego oraz pojęcie liczby koordynacyjnej. Zaproponowana przez niego struktura oktaedryczna dla związków koordynacyjnych pozwoliła na wyjaśnienie ilości jonów chlorkowych strącanych jonami srebra, analogicznie jak teoria Blomstranda, a ponadto pozwalała na wyjaśnienie danych konduktometrycznych. Dodatkowo oktaedryczne otoczenie jonu kobaltu(III) wyjaśnia istnienie tylko dwóch izomerów $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Ostatecznym potwierdzeniem słuszności teorii Wernera była synteza analogicznego związku kobaltu(II) z ligandem dietylenoaminowym, którego izomer *cis* wykazuje izomerię optyczną w odróżnieniu od izomeru *trans*.



Problemem jaki napotkała teoria Wernera jest reguła oktetu, zgodnie z którą atomy pierwiastka dążą do uzyskania konfiguracji elektronowej najbliższego gazu szlachetnego. Jednak uwzględnienie orbitali *d* jonu centralnego pozwoliło na wyjaśnienie struktur

elektronowych powłok walencyjnych jonów centralnych tego rodzaju związków. Jednak na takie rozwiązanie problemu należało poczekać do opracowania budowy elektronowej pierwiastków i związków chemicznych.

Biorąc pod uwagę teorię Wernera możemy zdefiniować związki koordynacyjne jako związki chemiczne, w których można wyróżnić jeden lub więcej atomów (jonów) centralnych otoczonych przez inne atomy (jony) lub cząsteczki zwane ligandami, przy czym przynajmniej jedno wiązanie chemiczne w tym układzie musi mieć charakter wiązania koordynacyjnego. Liczbę koordynacyjną określa się jako sumaryczną liczbę wiązań koordynacyjnych σ pomiędzy atomem (jonem) centralnym a ligandami. Cechą charakteryzującą atom (jon) centralny związku koordynacyjnego jest jego stopień utlenienia, który jest formalnym ładunkiem przypisywanym temu atomowi (jonowi). Stopień utlenienia nie jest równoznaczny z wartościowością atomu (jonu) centralnego, ani z rzeczywistym ładunkiem na atomie (jonie) centralnym.

Ze względu na całkowity ładunek cząsteczki związku koordynacyjnego możemy podzielić kompleksy na:

- a) jonowe (kationowe, anionowe)
- b) obojętne

Ze względu na liczbę atomów centralnych w cząsteczce związku koordynacyjnego dzielimy je na:

- a) związki koordynacyjne monojądrowe – jeden atom centralny
- b) związki koordynacyjne wielojądrowe – dwa lub więcej atomów centralnych
- c) klastery – trzy lub więcej atomów (jonów) centralnych, między którymi występują wiązania

Ligandy w związkach koordynacyjnych mogą być pojedynczymi jonami pierwiastków jak przykładowo jony chlorowców, atomami (np. tlen) lub cząsteczkami nieorganicznymi (np. N_2 , NO, CO, H_2O) i organicznymi. Jeżeli w związku koordynacyjnym występuje wiązanie metal-węgiel to związki tego rodzaju nazywane są związkami metaloorganicznymi. Ligandy ze względu na sposób koordynacji do atomu (jonu) centralnego dzieli się na:

- a) jednodonorowe – jeden atom donorowy w cząsteczce liganda
- b) wielodonorowe – bi-, tri-, tetra-, itd. donorowe, w których występują odpowiednio 2, 3, 4 atomy donorowe wiążące się z jonem centralnym.

Inny podział ligandów oparty jest na ich właściwościach donorowo-akceptorowych. Z tego względu wyróżnia się ligandy σ donorowe, π donorowe i π akceptorowe.

2. Nomenklatura, geometria i izomeria związków koordynacyjnych

2.1. Nazewnictwo związków koordynacyjnych

Zgodnie z zasadami IUPAC nazwę związku koordynacyjnego tworzy się poprzez podanie liczby ligandów (w postaci przedrostków greckich mono-, di- tri-), ich nazwy (jeżeli nazwę liganda podaje się w nawiasie to jego liczbę wyraża się za pomocą liczebników łacińskich: bis-, tris-, tetrakis-), nazwy jonu lub atomu centralnego i stopnia utlenienia jonu centralnego w nawiasach w postaci cyfr rzymskich. Według IUPAC w nazwach ligandów obojętnych nie zmienia się końcówki, a nazwy ligandów anionowych kończą się literą „o”. Przykładowo:

H₂O – akwa
NH₃ – amina
NO – nitrozył
CO – karbonył
PPh₃ – trifenylfosfina (trifenylfosfan)
H₂NCH₂CH₂NH₂ - etylenodiamina
Cl⁻ – chloro
CN⁻ – cyjano
SO₄²⁻ – siarczano
OH⁻ – hydrokso
NO₂⁻ – nitrito-*N*
ONO⁻ – nitrito-*O*
O²⁻ – okso
S²⁻ – tio
S₂O₃²⁻ – tiosiarczano

W przypadku jonowych związków koordynacyjnych jako pierwszy wymienia się anion a następnie kation. Biorąc pod uwagę zasady nazewnictwa poniżej podano kilka przykładowych nazw związków koordynacyjnych.

K ₄ [Fe(CN) ₆]	– heksacyjanożelazian(II) potasu
K ₃ [Fe(CN) ₆]	– heksacyjanożelazian(III) potasu
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	– chlorek tetraaminamiedzi(II)

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	– chlorek diakwadiaminamiedzi(II)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{SO}_4$	– siarczan(VI) pentaakwachlorochromu(III)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	– triszczerwianokobaltan(III) heksaaminachromu(III)
$\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	– tetracyjanomiedzian(I) sodu
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	– pentakarbonylżelazo(0)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	– dichlorotris(trifenylfosfina)ruten(II)

2.1.1. Liczba koordynacyjna

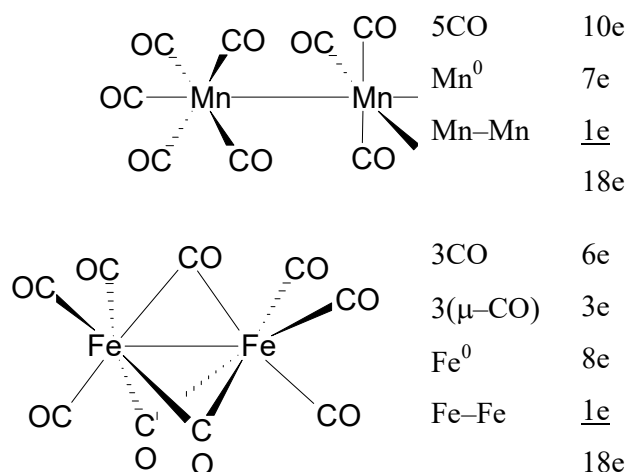
Definicja: „Liczba koordynacyjna to liczba donorowych atomów związanych z atomem centralnym”. Dla większości tego rodzaju związków chemicznych określenie liczby atomów donorowych związanych z jonem centralnym jest proste. Przykładowo: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ gdzie liczby koordynacyjne wynoszą odpowiednio 6 i 4 i są równe liczbie ligandów. W przypadku ligandów chelatujących liczba koordynacyjna nie jest równa liczbie ligandów, co jest oczywiste gdyż tego typu ligandy posiadają więcej niż jeden donorowy atom koordynujący do atomu czy jonu centralnego; np.: $[\text{Fe}(\text{dpy})_3]^{2+}$ czy $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ gdzie bipy oznacza 2,2'-dipirydynę a tpy 2,2':6',2''-terpirydynę czyli ligandy odpowiednio bi- i trichelatujące.

Problemem sprawiającym trudność w przypadku związków koordynacyjnych jest określenie formalnego stopnia utlenienia atomu centralnego w związkach metaloorganicznych. Tutaj w sukurs przychodzi reguła Sidgwicka, czyli reguła 18 elektronów, oparta na formalizmie wiązań zlokalizowanych. Zgodnie z tą regułą związki metaloorganiczne termodynamicznie trwałe to takie, w których liczba elektronów *d* łącznie z elektronami donorowymi ligandów wynosi 18. W ten sposób metal osiąga konfigurację następnego gazu szlachetnego. Reguła ta znana jest także pod nazwą „efektywnej liczby atomowej” ELA. Stosując tę regułę należy pamiętać aby przy rozpatrywaniu stopnia utlenienia atomu centralnego nie zmieniać ładunku całego związku. Rozpatrzmy następujący przykład:

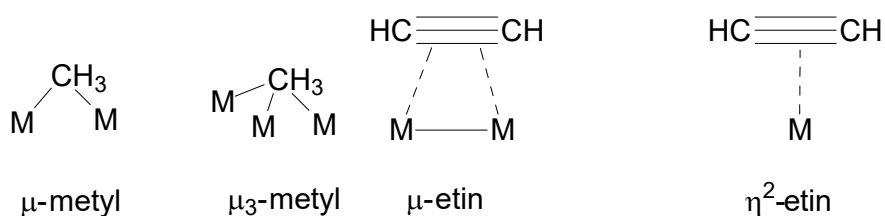
	2PPh_3	$4e$	2PPh_3	$4e$
	$2\text{Cl}^\cdot$	$2e$	2Cl^-	$4e$
	$:\text{CH}_2$	$2e$	CH_2^{2-}	$4e$
	Ru^0	<u>$8e$</u>	Ru^{IV}	<u>$4e$</u>
		$16e$		$16e$

Jak widać ruten w tym związku może znajdować się na dwóch różnych stopniach utlenienia 0 lub +4. Ta niejednoznaczność powoduje pojawienie się pytania, który z tych stopni utlenienia jest właściwy? Ten przykład wskazuje na jedno z ograniczeń metody efektywnej liczby atomowej, jakim jest błędne określanie formalnego stopnia utlenienia dla metali przejściowych.

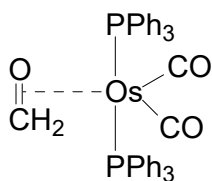
Wiązanie metal–metal w zależności od krotności wprowadza 1, 2 lub 3 elektrony do powłoki walencyjnej atomu centralnego podobnie jak ligandy mostkujące, których wkład do ELA wynosi 1.



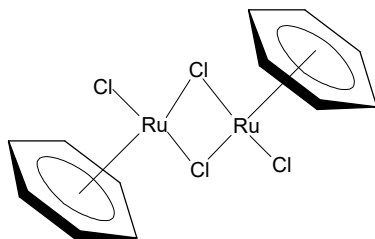
Warto zwrócić uwagę, że reguła efektywnej liczby atomowej nie działa dla związków koordynacyjnych metali *f* elektronowych. W przedstawionym powyżej przykładzie występuje litera „μ” na oznaczenie mostkujących grup karbonylowych. Jeżeli ligand mostkujący łączy więcej niż dwa atomy centralne to ich liczbę podaje się w indeksie dolnym. Przykładowo:



Natomiast, jeżeli w związku koordynacyjnym w wiązanie metal–ligand zaangażowane są elektrony π liganda to fakt ten zaznaczany jest poprzez umieszczenie w nazwie litery η z odpowiednim indeksem górnym. Indeks odnosi się do ilości atomów węgla lub heteroatomów zaangażowanych w tworzenie wiązania. Przykładowo:



dicarbonyl(η^2 -formaldehyd)bis(triphenylofosfina)osm(0)



dimer dichloro(η^6 -benzen)ruten(II)

Notacja z wykorzystaniem symbolu *hapto* (oznaczanego literą „ η ”) jest też stosowana w przypadku nieorganicznych ligandów, w przypadku których wiązania σ są wykorzystane w powstawaniu wiązania metal–ligand. Przykładem jest koordynacja boczna cząsteczki diwodoru (η^2 -H₂) w wodorkowych związkach koordynacyjnych.

W tabeli 2.1. przedstawiono niektóre z nienasyconych ligandów organicznych koordynujących do jonów centralnych przez wiązania π .

Tabela 2.1. Wybrane nienasycone π -donorowe ligandy organiczne

	Nazwa systematyczna		Nazwa stosowana (alternatywna)
	η^3 -propenido	η^3 -propenyl	η^3 -allil
	η^3 -2-metylpropenido	η^3 -2-metylpropenyl	η^3 -2-metylallil
	η^6 -2,3- dimetylidenebutan-1,4- diido	η^6 -2,3- dimetylidenebutan-1,4- diyl	η^6 -2,2'-biallil
	η^5 -cyklopentadienido	η^5 -cyklopentadienyl	

2.2. Geometria związków koordynacyjnych

Budowa geometryczna sfery koordynacji obejmuje niewielką grupę regularnych wielościanów oraz szereg mniej regularnych brył wielościennych wynikających z rozmieszczenia ligandów wokół atomu centralnego. Oczywiście rodzaj geometrii danej cząsteczki jest uzależniony od liczby koordynacyjnej atomu centralnego. Pierwszą teorię budowy związków koordynacyjnych przedstawili Sidgwick i Lowry. Teoria ta wynika z koncepcji wiązania kowalencyjnego wprowadzonego przez Lewisa. Zgodnie z tą koncepcją wiązanie kowalencyjne tworzy się przez uwspólnianie pary elektronowej atomów tworzących cząsteczkę. Jeżeli para elektronowa pochodzi od jednego ze składników związku, to takie wiązanie nazywamy koordynacyjnym. Zgodnie z tą teorią atom centralny otacza się taką liczbą ligandów aby całkowita liczba elektronów jonu metalu była identyczna jak w najbliższym gazie szlachetnym (Efektywna Liczba Atomowa). Przykładowo w jonie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ELA wynosi:

24 elektrony od kobaltu na +3 stopniu utlenienia plus 6×2 (pary elektronowe od amoniaku) co daje 36, czyli Efektywna Liczba Atomowa odpowiada kryptonowi.

Kolejną, bardziej zaawansowaną teorią jest teoria wiązań walencyjnych wprowadzona w latach dwudziestych i na początku lat 30 XX wieku przez Heitlera, Londona, Slatera i Paulinga. Jest to najprostszy sposób wyjaśnienia budowy związków koordynacyjnych i choć już budowa cząsteczki tlenu O_2 w ramach tej teorii jest niezgodna z danymi eksperymentalnymi¹ to pewne jej aspekty zasługują na uwagę. Zgodnie z nią w tworzeniu związków koordynacyjnych biorą udział donorowe elektrony liganda i akceptorowe, zhybrydyzowane orbitale centralnego jonu. Utworzone wiązanie jest tym silniejsze, im efektywniej będą się pokrywać orbitale ligandów i jonu centralnego. Już samo pojęcie hybrydyzacji narzuca pewien określony kształt cząsteczki związku, gdyż zhybrydyzowane orbitale są kierunkowe. Zależność pomiędzy liczbą koordynacyjną a odpowiednią hybrydyzacją orbitali, i dalej geometrią wielościanu koordynacyjnego została zebrana w tabeli 2.2.

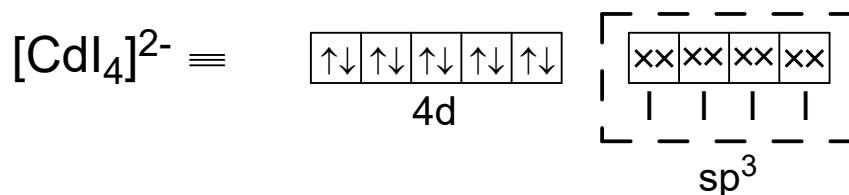
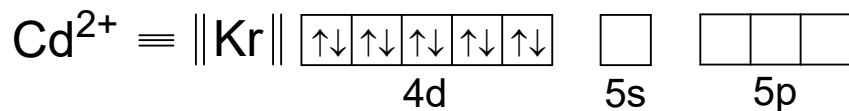
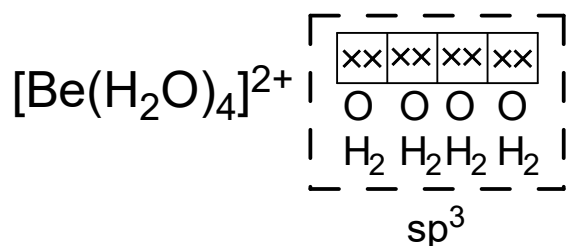
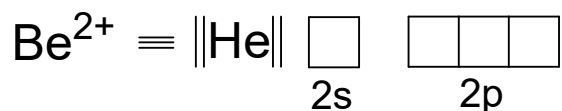
¹ Tlen cząsteczkowy zgodnie z teorią VB opisujemy jako kombinację dwóch atomów tlenu o konfiguracji $1s^2 2s^2 p^4$. Dla tej konfiguracji w stanie podstawowym mamy dwa niesparowane elektrony przynależne do każdego z atomów tlenu, czyli cząsteczkę O_2 przedstawiamy jako $\text{O}=\text{O}$. Jednak taki obraz tlenu cząsteczkowego narzuca sparowanie elektronów w tlenie cząsteczkowym a co za tym idzie diamagnetyzm tlenu cząsteczkowego. Jednak ditlen jest paramagnetyczny czego nie można wyjaśnić na gruncie teorii VB.

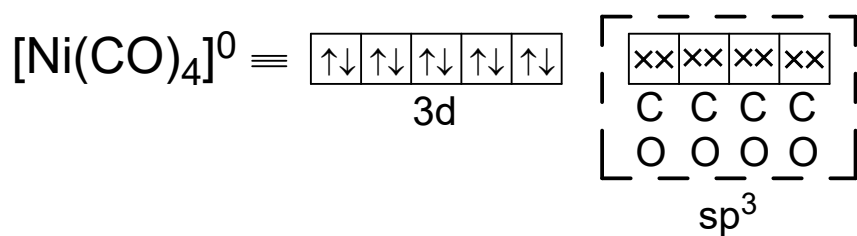
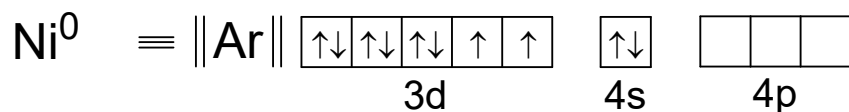
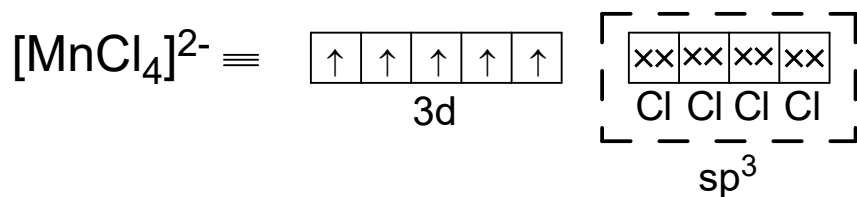
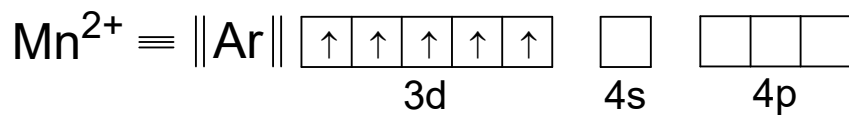
Tabela 2.2. Typy orbitali zhybrydowanych i ich rozmieszczenie w przestrzeni

Liczba koordynacji	Orbitale atomowe	Orbitale zhybrydowane	Rozmieszczenie przestrzenne
2	s, p _x	sp	liniowe (dygonalne)
3	s, p _x , p _y	sp ²	trójkątne (trygonalne)
4	s, p _x , p _y , p _z	sp ³	tetraedryczne
4	s, p _x , p _y , d _{x²-y²}	dsp ² lub sp ² d	kwadratowe
5	s, p _x , p _y , p _z , d _{x²-y²}	dsp ³ lub sp ³ d	piramidy tetragonalnej
5	s, p _x , p _y , p _z , d _{z²}	dsp ³ lub sp ³ d	bipiramidy trygonalnej
6	s, p _x , p _y , p _z , d _{z²} , d _{x²-y²}	d ² sp ³ lub sp ³ d ²	oktaedryczne

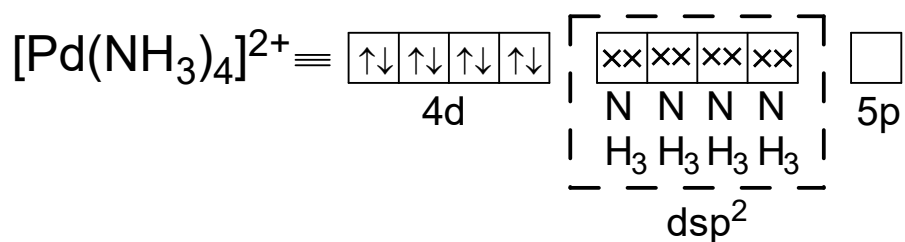
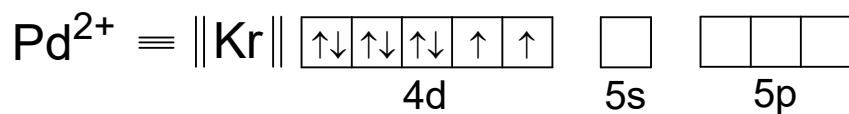
Rozpatrzmy na gruncie tej teorii kilka przykładów związków koordynacyjnych pod kątem ich tworzenia rozpoczynając od związków o liczbie koordynacyjnej 4.

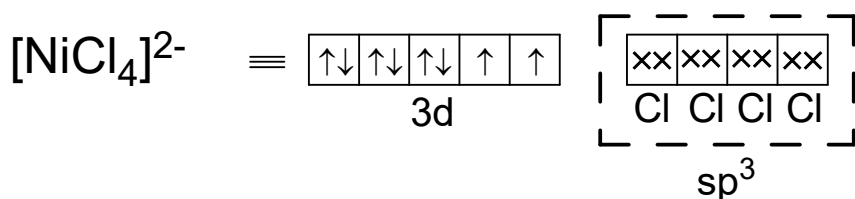
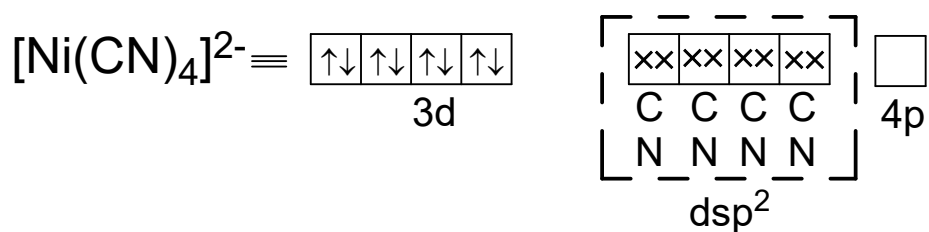
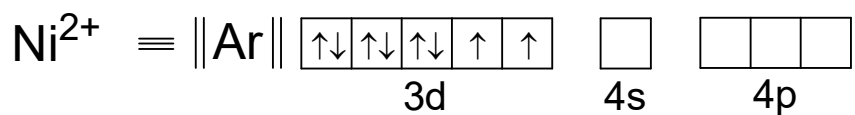
- Związki o tetraedrycznym wielościanie koordynacyjnym:



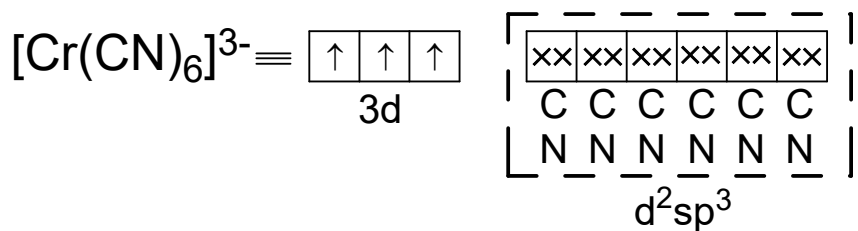
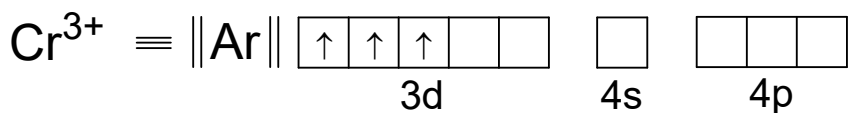


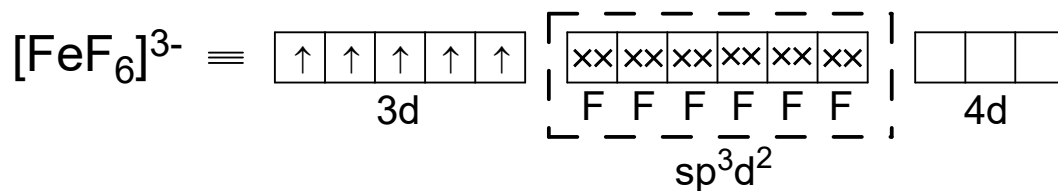
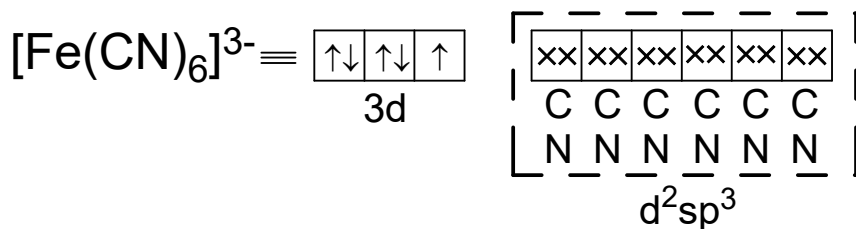
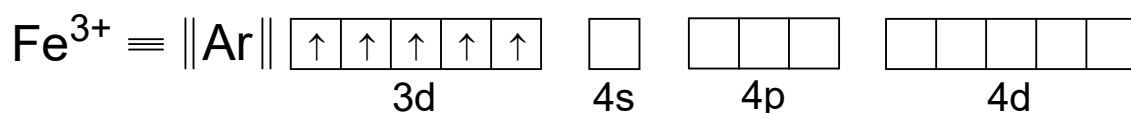
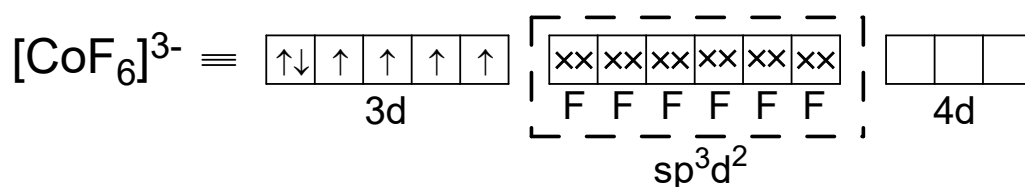
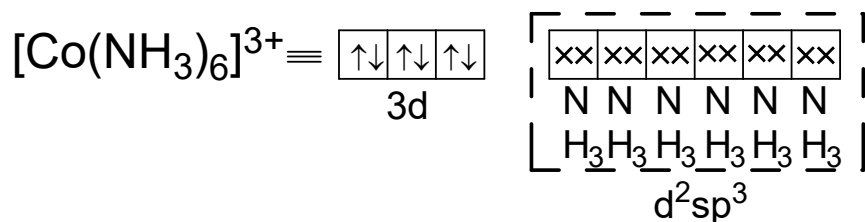
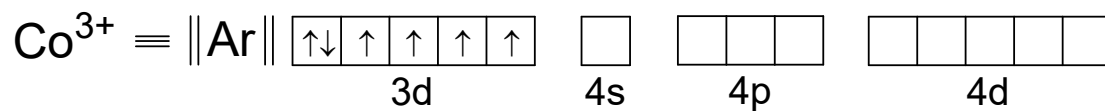
- Związki o kwadratowym (diamagnetyczne) i tetraedrycznym (paramagnetyczne) wielościanie koordynacyjnym:



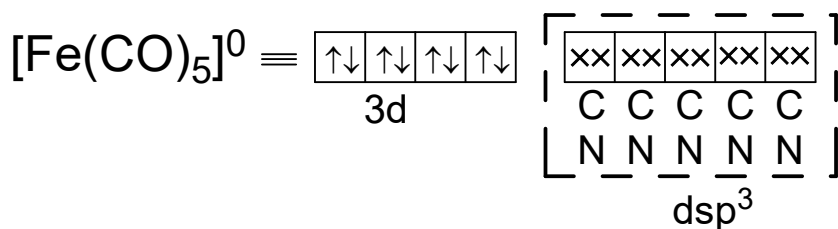
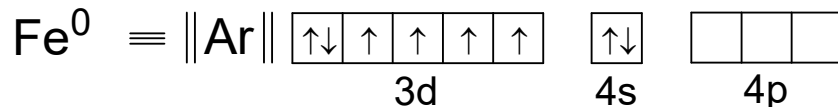
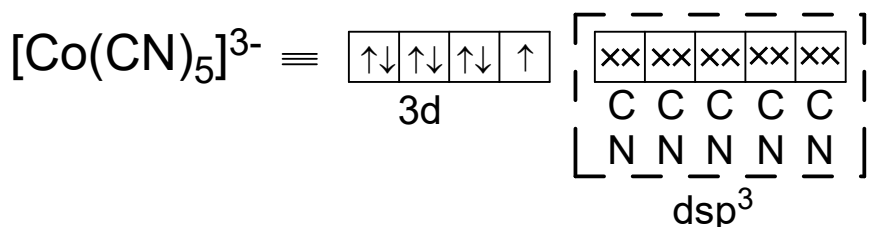
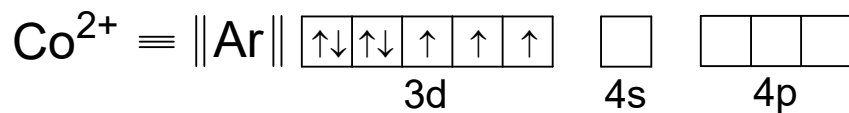


- Związki o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym:





- związki o wielościanie koordynacyjnym przyjmującym geometrię bipiramidy trygonalnej



Teoria VB poza możliwością stosowania do wyjaśniania liczb koordynacyjnych, budowy przestrzennej i właściwości magnetycznych, może być przydatna do określania trwałości związków koordynacyjnych w powiązaniu z ich konfiguracjami elektronowymi. Związki labilne, łatwo wymieniające ligandy, cechują nieobsadzone i nie biorące udziału w hybrydyzacji orbitale niskoenergetyczne (3d). Orbitale te mogą łatwo akceptować pary elektronowe innych ligandów. Trudno wymieniające ligandy związki stabilne mają odsadzone orbitale d. Jednak metodę VB cechują pewne ograniczenia:

- może być stosowana do ograniczonej liczby związków koordynacyjnych;
- nie tłumaczy optycznych właściwości związków koordynacyjnych;
- nie daje możliwości oceny energetycznych charakterystyk związków koordynacyjnych;
- konfiguracje elektronowe mogą być określane tylko w przybliżeniu.

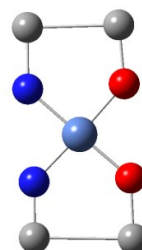
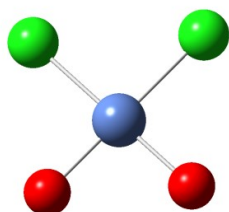
W tym miejscu warto wspomnieć o teorii VSEPR, na gruncie której można wyjaśnić struktury wielu prostych cząsteczek o wiązaniu kowalencyjnym, jeżeli przyjmie się, że pary

elektronowe atomu centralnego odpychają się nawzajem. Ogólna zasada przewidywania ułożenia przestrzennego wokół danego atomu polega na obliczeniu liczby elektronów (liczby par elektronowych) w powłoce walencyjnej atomu. Następnie należy je rozlokować w możliwie największej odległości od siebie. Zakładamy, że tylko pojedyncze pary stanowią wiązanie. Przy takim podejściu oczywiście strukturę liniową, trójkątną czy tetraedryczną będą wykazywać cząsteczki, w których występują odpowiednio 2, 3 lub 4 wolne pary elektronowe. Taki sposób przewidywania konfiguracji jest poprawny w przypadku pierwiastków *s*- i *p*-elektronowych. Wstępna teoria VSEPR, z roku 1940, została poprawiona przez R. Nyholma i R. Gillespiego, którzy uwzględnili fakt, że wolne pary elektronowe różnią się od par wiążących. Wolne pary elektronowe są zlokalizowane na atomie centralnym i nie są dzielone z innymi atomami (jak w przypadku wiązania kowalencyjnego), a ich odpychanie wzajemne będzie silniejsze niż odpychanie dwóch wiążących par elektronowych. Z tego wynika kolejność siły oddziaływań: wolna para-wolna para > wolna para-wiążąca para > wiążąca para-wiążąca para. Takie podejście pozwala też przewidywać odkształcenia geometrii wielościanu koordynacyjnego. Problem teorii VSEPR leży przy definiowaniu powłoki walencyjnej. Jak wspomniano, dobrze sprawdza się ona w przypadku pierwiastków *s*- i *p*-elektronowych, a w przypadku metali przejściowych, *d*- i *f*-elektronowych, staje się ona mało przydatna. W tych przypadkach trudno jest wyróżnić zlokalizowane wiązania kowalencyjne (pary elektronowe), ponadto brak eksperymentalnych dowodów na istnienie ukierunkowanych wolnych par. Dla pierwiastków *s*- i *p*-elektronowych z częściowo zapełnionymi powłokami na ogół możliwe jest zaliczenie tych elektronów do powłok walencyjnych. Ale elektrony *s* mają z reguły mniejszy udział w wiązaniu. Udział orbitalu *s* w wiązaniu można opisywać za pomocą efektu Jahna-Tellera drugiego rzędu, bo oscylacje cząsteczki mogą powodować odkształcenie struktury związku opartej wyłącznie na orbitalach *p*. W wyniku obniżenia symetrii takiej odkształconej struktury może nastąpić mieszanie orbitali *s* i *p* atomu centralnego, co prowadzi do jej stabilizacji. W przypadku gdy w cząsteczce występuje zdelokalizowane wiązanie π teoria VSEPR zawodzi całkowicie. Użyteczną cechą tej teorii jest możliwość przewidywania własności kwasowo-zasadowych cząsteczek (ich reaktywności). Te, które posiadają ukierunkowaną wolną parę elektronową mogą zachowywać się jak zasada Lewisa, a nie posiadające wolnych par elektronowych i o otwartej strukturze (np. trójkątnej) będą kwasami Lewisa.

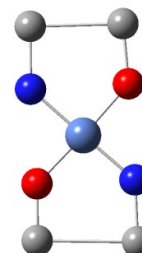
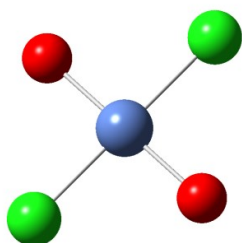
Rozważenie wpływu wolnych par elektronowych na właściwości tak strukturalne jak i trwałość związków koordynacyjnych jest zagadnieniem ciekawym i zostanie ono podjęte w dalszej części tekstu po omówieniu właściwości elektronowych związków koordynacyjnych.

2.3. Izomeria związków koordynacyjnych

Jedną z konsekwencji przyjmowania przez związki koordynacyjne określonej geometrii sfery koordynacyjnej jest zjawisko izomerii geometrycznej. Tego typu izomerii nie wykazują związki o liczbach koordynacyjnych 2 i 3 oraz tetraedyczne o liczbie koordynacyjnej 4. Związki o kwadratowym i oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym wykazują izomerię typu *cis* i *trans* (rysunek 2.1.).



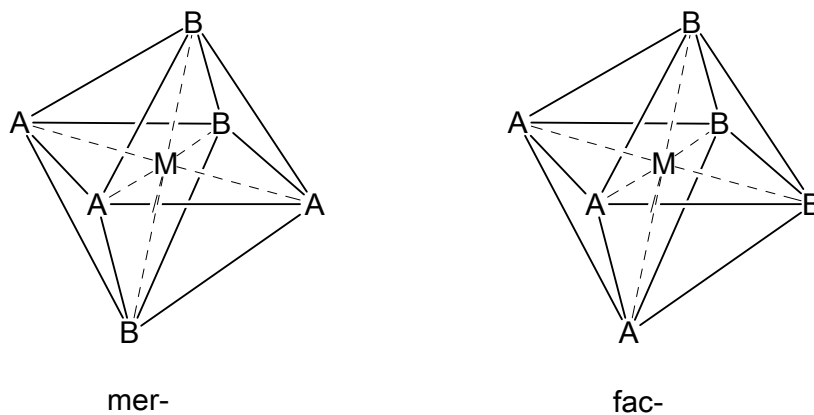
cis (C_{2v})



trans (C_{2h} ; D_{2h})

Rysunek 2.1. Izomeria *cis* i *trans*.

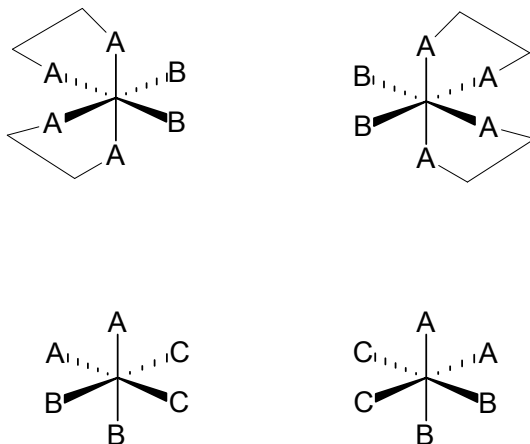
W przypadku związków o geometrii oktaedru typu $[MA_3B_3]$ występuje izomeria *mer* i *fac* (rysunek 2.2.).

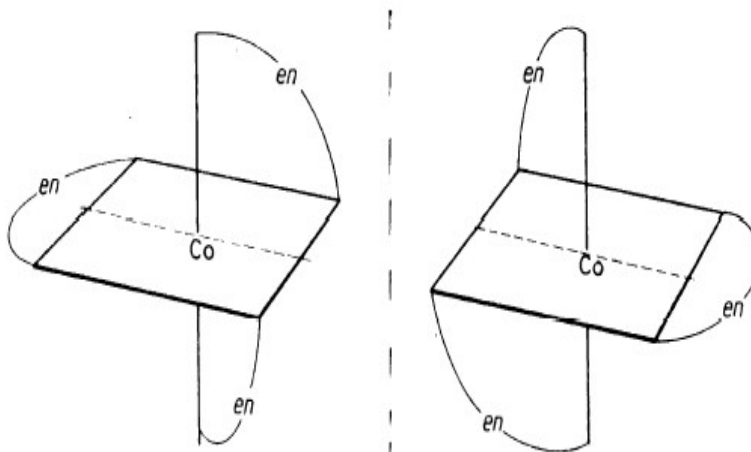


Rysunek 2.2. Izomeria *mer* i *fac* związków o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym.

W izomerze *fac*- trzy ligandy B zgrupowane są na narożach tworzących jedną ze ścian oktaedru, natomiast ligandy A – wokół ścian naprzeciwległej, natomiast w izomerze *mer*- (od meridian – południk), trzy ligandy B rozmieszczone są w linii prostej, wzdłuż krawędzi oktaedru („południka”), a trzy pozostałe ligandy A – wzdłuż „południka” prostopadłego.

Kolejnym rodzajem izomerii jest izomeria optyczna, której przykłady dla związków o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym zostały przedstawione na rysunku 2.3.





Rysunek 2.3. Izomeria optyczna związków koordynacyjnych.

W tabeli 2.3 przedstawione zostały liczby możliwych izomerów i stereoizomerów dla związków koordynacyjnych o liczbie koordynacyjnej 6.

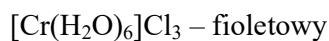
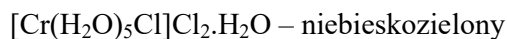
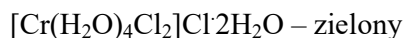
Tabela 2.3. Liczba izomerów i enancjomerów dla związków koordynacyjnych o liczbie koordynacyjnej 6. (Duże litery oznaczają ligandy chelatowe)

Formuła	Liczba izomerów	Liczba par stereoizomerów
Ma_6	1	0
Ma_5b	1	0
Ma_4b_2	2	0
Ma_3b_3	2	0
Ma_4bcb	2	0
Ma_3bcd	5	1
Ma_2bcde	15	6
Mabcdef	30	15
$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$	6	1
$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{cd}$	8	2
$\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$	3	0
$\text{M}(\text{AA})(\text{BC})\text{de}$	10	5
$\text{M}(\text{AB})_2\text{cd}$	11	5
$\text{M}(\text{AB})(\text{CD})\text{ef}$	20	10

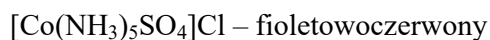
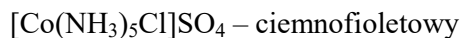
M(AB) ₃	4	2
M(ABA)cde	9	3
M(ABC) ₂	11	5
M(ABBA)cd	7	3
M(ABCBA)d	7	3

Innymi rodzajami izomerii są typy izomerii konstytucyjnej obejmujące:

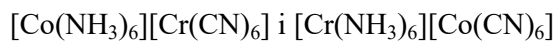
- izomerię hydratacyjną



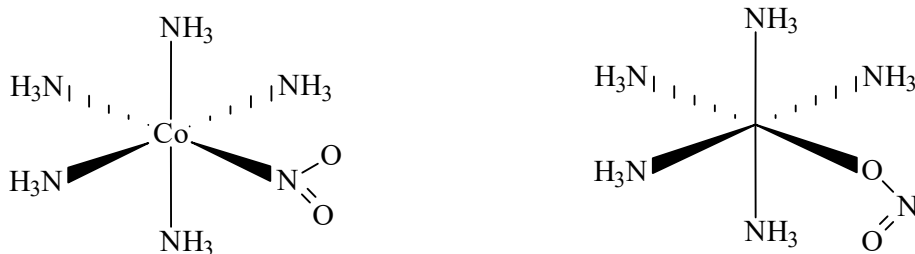
- jonizacyjną



- koordynacyjną



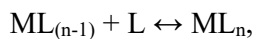
Jako ostatni rodzaj izomerii konstytucyjnej występuje izomeria wiązania, (rysunek 2.4.).



Rysunek 2.4. Izomeria wiązania.

3. Trwałość związków koordynacyjnych

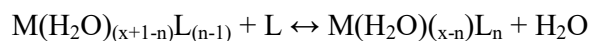
Termodynamiczną trwałość związków koordynacyjnych można najprościej odnieść do reakcji przedstawionej równaniem:



z którego jednoznacznie wynika wyrażenie na stałą trwałości:

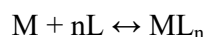
$$K = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Tak wyrażona stała trwałości odnoszona do reakcji tworzenia związku koordynacyjnego w środowisku wodnym, musi w równaniu reakcji oraz odpowiadającej mu stałej trwałości uwzględnić cząsteczki wody znajdujące się w sferze koordynacyjnej i poza nią.



$$K = \frac{[M(H_2O)_{(x-n)}L_n][H_2O]}{[M(H_2O)_{(x+1-n)}L_{(n-1)}][L]}, \text{ gdzie } x \geq n$$

Sama stała trwałości, jak widać z reakcji tworzenia związku koordynacyjnego jest różna dla poszczególnych etapów jego tworzenia. W związku z tym można wyznaczyć ogólną stałą trwałości uwzględniającą uproszczoną reakcję tworzenia związku koordynacyjnego:



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Zależność pomiędzy stałymi K i β_n jest następująca:

$$\log \beta_n = \sum_0^n \log K_n$$

Związki koordynacyjne możemy podzielić pod względem trwałości na „stabilne” (inertne) i „labilne”, czyli takie które w danych warunkach nie uwalniają lub uwalniają ligandy ze sfery koordynacyjnej. Trwałość związków koordynacyjnych jest uzależniona od wielu czynników, wśród których na pierwszy plan wysuwa się szczególna termodynamiczna trwałość związków koordynacyjnych z ligandami chelatowymi, takimi jak etylenodiamina, acetyloacetonian, bipirydył czy edta w stosunku do związków z ligandami jednodonorowymi. Dla rozpatrzenia tego efektu weźmy pod uwagę reakcję tworzenia związku niklu(II) z etylenodiaminą:



oraz rozpatrzmy równania wiążące funkcje termodynamiczne ze stałą trwałości związku niklu(II):

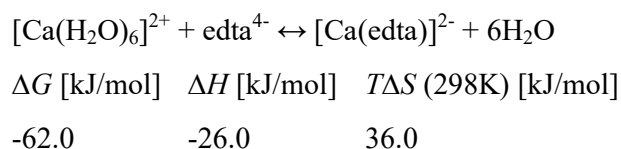
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$$

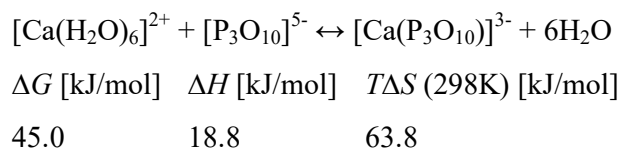
$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Dla przedstawionej powyżej reakcji oraz dla analogicznych reakcji powstawania związków koordynacyjnych metali d -elektronowych, niezależnie od konfiguracji podpowłoki d , entropia

i entalpia preferują tworzenie związku koordynacyjnego z ligandem chelatującym. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku reakcji powstawania związków koordynacyjnych metali ziem alkalicznych gdzie entropia staje się dominująca.

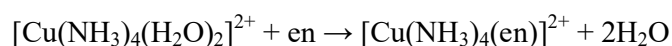


W niektórych przypadkach dodatnia entalpia reakcji tworzenia związku koordynacyjnego jest kompensowana przez entropię, a w efekcie wartość energii swobodnej preferuje powstawanie związków koordynacyjnych z ligandem wielodonorowym.



Efekty termodynamiczne powodujące większą trwałość związków koordynacyjnych z ligandami chelatującymi można powiązać z jednej strony ze zmianami entalpii, związanymi z koniecznością przewyciężenia oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy dwoma cząsteczkami liganda jednodonorowego, co nie występuje w przypadku ligandów polidonorowych. Z drugiej strony należy wziąć pod uwagę energię solwatacji cząsteczek liganda jednodonorowego np. amoniaku i dwudonorowego przykładowo - etylenodiaminy. Oczywiście amoniak jest silniej solwatowany niż 1,2-diaminoetan, a ponadto w przypadku amoniaku występują silniejsze wiązania wodorowe, które muszą zostać przewyciężone podczas tworzenia związku koordynacyjnego. W związku z tym entalpia dehydratacji NH_3 jest znacznie wyższa niż etylenodiaminy.

Rozpatrywanie entropii można przeprowadzić na dwóch płaszczyznach. Z jednej strony podczas tworzenia związku koordynacyjnego przez ligand dwudonorowy, gdy nastąpi utworzenie wiązania metal-pierwszy atom donorowy, to drugi donor liganda dwudonorowego znajdować się może w odpowiednim miejscu przestrzeni do powstania drugiego wiązania koordynacyjnego. W przypadku ligandów jednodonorowych prawdopodobieństwo jednoczesnego znalezienia się dwóch cząsteczek w odpowiednich miejscach przestrzeni jest znacznie mniejsze. Entropię można powiązać też z ilością cząsteczek znajdujących się w układzie przed i po utworzeniu związku koordynacyjnego. Przykładowo w reakcji:



po stronie lewej znajdują się 2 cząsteczki (związek koordynacyjny miedzi(II) i cząsteczka etylenodiaminy), a po stronie produktów 3 cząsteczki, co zwiększa „nieporządek układu” czyli zwiększa entropię.

Poza czynnikami termodynamicznymi na trwałość związków koordynacyjnych mają wpływ czynniki elektronowe związane z rozmieszczeniem elektronów na orbitalach d , energiami Coulomba, wymiany i sparowania spinów. Zależności wynikające z efektów elektronowych nie są tak proste jak termodynamiczne i generalnie odnoszą się do konkretnych typów ligandów. Pewna zależność daje się zauważyć dla związków koordynacyjnych metali d -elektronowych o konfiguracji d^0 , d^5 i d^{10} , które są bardziej „labilne” w stosunku do związków danego metalu z konkretnym ligandem o innej liczbie elektronów d . Jest to związane z wielkościami energii stabilizacji wynikającej z rozszczepienia orbitali d w polu ligandów. Ten aspekt trwałości związków koordynacyjnych zostanie szerzej omówiony w dalszej części tekstu.

Pewne ogólne zależności dotyczące trwałości związków koordynacyjnych można zebrać w następujących punktach:

- a) proste związki koordynacyjne jonów metali I i II grupy (poza Be^{2+} i Mg^{2+}) są labilne;
- b) związki koordynacyjne metali $3d$ -elektronowych na +2 stopniu utlenienia wykazują średnią trwałość przy czym związki Cu(II) oraz związki koordynacyjne metali o konfiguracji d^6 nie stosują się do tej reguły;
- c) związki koordynacyjne na niskich stopniach utlenienia jonów d^{10} -elektronowych (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) są najczęściej nietrwałe;
- d) związki o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym i konfiguracji atomu centralnego d^3 i d^6 z ligandami silnego pola są trwałe;
- e) wśród związków koordynacyjnych jonów Me(II) i Me(III) metali $3d$ -elektronowych najtrwalsze są związki o największej energii stabilizacji;
- f) związki koordynacyjne jonów $3+$ metali f -elektronowych są z reguły nietrwałe.

3.1. Koncepcja miękkich i twardych kwasów i zasad Lewisa

Rozpatrując trwałość halogenków cynku(II) można stwierdzić, że maleje ona w szeregu od fluoru do jodu, a trwałość związków rtęci(II) w tym samym szeregu rośnie. Podobna sytuacja dotyczy innych kationów metali d -elektronowych, co zostało zauważone przez R. Pearsona, który dokonał podziału jonów metali i ligandów na dwie klasy a) i b) przy

czym te należące do klasy a) zostały nazwane twardymi, a należące do klasy b) miękkimi. Ogólna zasada wysunięta na podstawie tego podziału głosi, że twarde metale tworzą bardziej trwałe związki koordynacyjne z twardymi ligandami, a miękkie metale z miękkimi ligandami. W ramach tego podziału pojawia się jeszcze jedna grupa metali i ligandów, która stanowi klasę pośrednią, i której nie da się jednoznacznie zakwalifikować ani do grupy twardych ani do grupy miękkich metali czy ligandów. Przedstawiony przez Pearsona podział jest następujący:

Twarde:

Mn(II), Zn(II), Sc(II), Fe(III), Cr(III), Co(III), Ce(III), Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV), V(IV), Mo(V), Cr(VI), W(VI), Mn(VII)

NH₃, RNH₂, H₂O, HO⁻, ROH, RCO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻

Pośrednie:

Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Rh(III), Ir(III), Ru(III), Os(II)

ArNH₂, pirydyna, N₃⁻, Br⁻

Miękkie:

Mo(0), Cu(I), Ag(I), Hg(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Pd(II), Pt(II)

H⁻, R⁻, CN⁻, RNC, alkeny, areny, CO, R₃P, (RO)₃P, R₃As, R₃Sb, R₂S, RSH, RS⁻, SCN⁻, I⁻

Jak łatwo zauważyć twarde kationy metali charakteryzują się relatywnie małymi rozmiarami i wysokim ładunkiem, co jest związane z małą zdolnością elektronów walencyjnych (silnie związanych z kationem metalu) do tworzenia wiązań kowalencyjnych z ligandem. Twarde ligandy posiadają albo łatwo dostępne wolne pary elektronowe lub znaczny ładunek. Innymi słowy wiązania w układzie twardy metal-twardy ligand mają głównie charakter elektrostatyczny. Miękkie jony metali posiadają niższy ładunek, większe rozmiary i tworzą trwałe połączenia z ligandami posiadającymi mniej elektroujemne atomy donorowe. W tym wypadku wiązanie metal-ligand ma większy charakter kowalencyjny. Natomiast grupa pośrednia nie poddaje się takiej charakterystyce i na dobrą sprawę o trwałości związków koordynacyjnych metali należących do tej klasy nie można wnioskować na podstawie takiej empirycznej teorii.

4. Symetria

Symetria orbitali atomu centralnego i konsekwentnie związku koordynacyjnego jest jednym z tych elementów, które pozwalają na określenie właściwości jakościowych badanych układów. Przykładem może być określenie liczby i rodzaju poziomów energetycznych atomu

czy cząsteczki, które są jednoznacznie determinowane przez symetrię. Rozpatrując jedynie symetrię cząsteczki możemy stwierdzić liczbę stanów energetycznych oraz ilość oraz rodzaj przejść elektronowych między nimi występujących. Samo rozpatrywanie symetrii pozwala na zdefiniowanie, które z możliwych przejść energetycznych mogą wystąpić, a które nie. Natomiast nie daje możliwości ilościowego wyznaczenia liczbowej różnicy pomiędzy poziomami energetycznymi lub położenia pasm absorpcyjnych. To jest możliwe albo na drodze eksperymentalnej lub obliczeń teoretycznych. Jednak rozpatrywanie symetrii badanego układu stanowi podstawę do zaplanowania eksperymentu i analizy uzyskanych wyników.

Aparatem matematycznym przy rozpatrywaniu symetrii cząsteczek związków chemicznych jest teoria grup, i jako podstawowe narzędzie należy zasygnalizować kilka pojęć koniecznych do zrozumienia dalszego wywodu. Podstawowym pojęciem jest grupa, która stanowi zbiór elementów powiązanych ze sobą pewnymi regułami. To matematyczne pojęcie dla potrzeb rozważań zawężamy do grup utworzonych z operacji symetrii. Jednak pewne podstawowe założenia muszą być spełnione, aby można było zastosować ten aparat matematyczny. Aby utworzyć grupę koniecznym jest spełnienie następujących warunków:

- a) iloczyn każdych dwóch elementów grupy łącznie z ich pierwszą potęgą musi być elementem grupy. To stwierdzenie ma szerszy wymiar niż iloczyn algebraiczny i odnosi się do operacji macierzowych;
- b) jeden element grupy musi być przemienny (komutować) z wszystkimi innymi elementami i nie zmieniać ich przy mnożeniu. Chodzi tutaj o element jednostkowy oznaczany standardowo jako E;
- c) każdy element musi mieć odwrotność, również należącą do grupy.

Grupy mogą być skończone lub nieskończone. Istotnym jest, że każdy wiersz i każda kolumna macierzy zawiera wszystkie elementy grupy, przy czym każdy z nich tylko raz. Ponieważ rozpatrujemy tylko grupy składające się z operacji i elementów symetrii skupmy się na ich zdefiniowaniu i omówieniu. Z matematycznego punktu widzenia operacja symetrii to takie przekształcenie ciała, po którym każdy punkt tego ciała pokrywa się z równoważnym punktem (samym sobą w szczególnym przypadku) przed wykonaniem operacji symetrii. Z punktu widzenia chemika operacja symetrii przeprowadza ciało (cząsteczkę) w położenie równoważne nie różniące się od początkowego, choć niekoniecznie identyczne z nim. Element symetrii jest obiektem geometrycznym, względem którego dokonuje się operacji symetrii. Ponieważ operacje symetrii są związane z elementami symetrii to określa się je

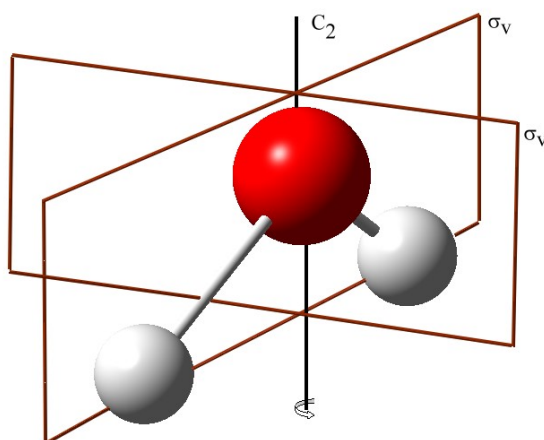
względem elementów symetrii, a elementy symetrii wynikają z odpowiednich operacji symetrii. Charakterystyka symetrii cząsteczek wymaga jedynie czterech rodzajów elementów i operacji symetrii. Podane one zostały w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Elementy symetrii oraz odpowiadające im operacje symetrii.

Elementy symetrii	Operacje symetrii
Płaszczyzna	Odbicie przez płaszczyznę
Środek symetrii	Odbicie prze środek symetrii (inwersja)
Oś właściwa	Obrót wokół osi
Oś niewłaściwa (inwersyjna)	Obrót wokół osi i odbicie przez płaszczyznę prostopadłą do osi obrotu

Oś symetrii charakteryzuje wielkość zwana krotnością osi, którą definiuje się jako liczbę n równą $360^\circ/\alpha$, gdzie α - najmniejszy kąt obrotu wokół rozważanej osi, przeprowadzający układ w położenie nierozróżnialne od poprzedniego. Takie podejście do operacji i elementów symetrii narzuca konieczność traktowania cząsteczek jako zbiorów punktowych atomów, co nie uniemożliwia rozpatrywania poziomów energetycznych cząsteczek.

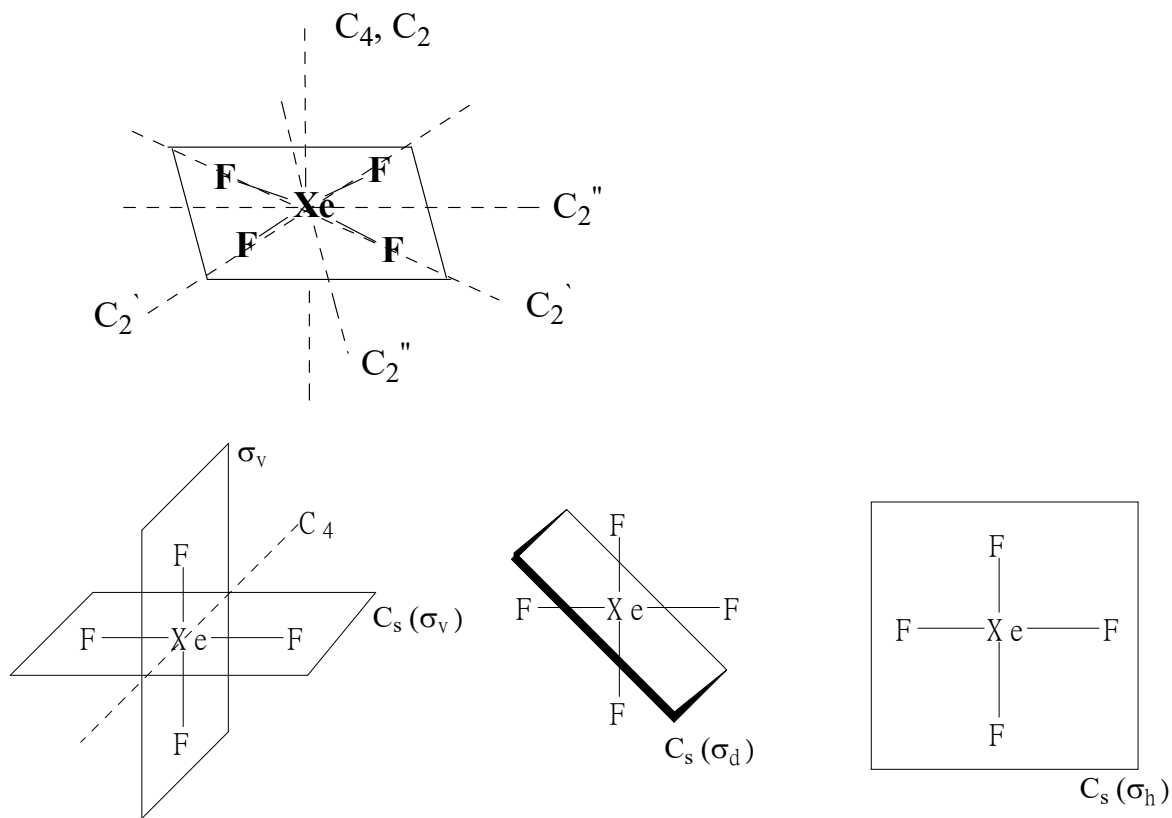
Zilustrujmy na przykładach działanie elementów symetrii.



Rysunek 4.1. Elementy symetrii dla cząsteczki wody.

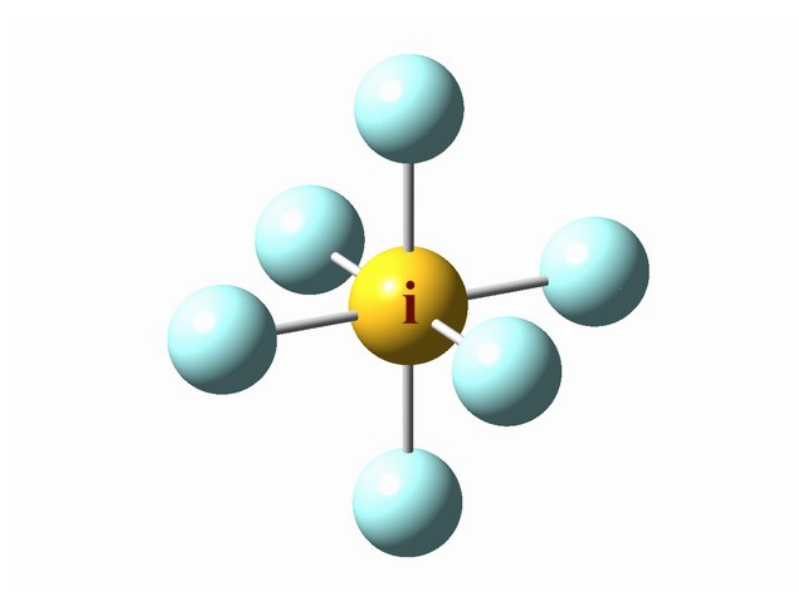
Jak widać możemy wyróżnić w cząsteczce wody dwie prostopadłe do siebie płaszczyzny symetrii oraz dwukrotną oś symetrii powstającą w miejscu ich przecięcia. W przypadku płaskiej cząsteczki tetrafluorku ksenonu możemy wyznaczyć takie elementy

symetrii jak osie dwu- i czterokrotne oraz płaszczyzny symetrii pionową, przekątną i poziomą.



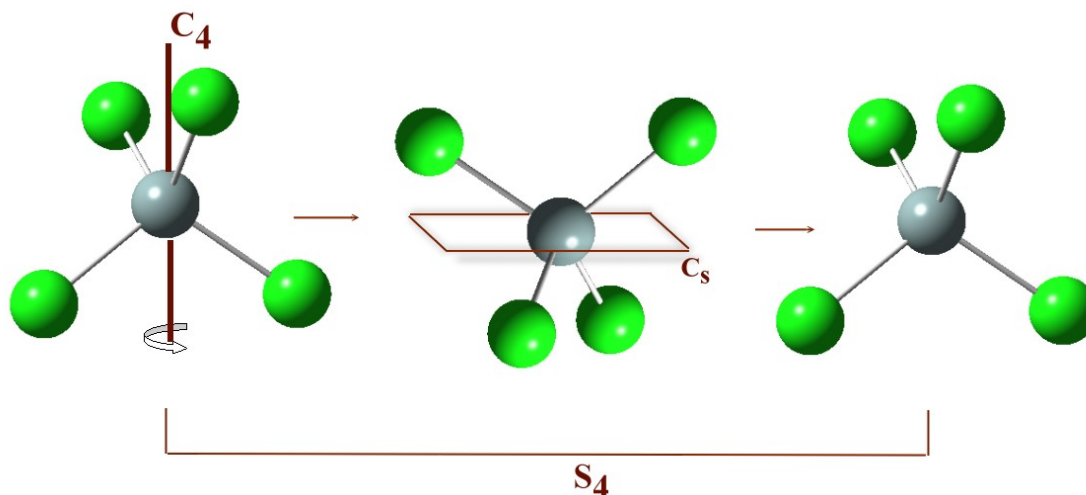
Rysunek 4.2. Elementy symetrii dla cząsteczki XeF_4 .

Kolejnym elementem symetrii jest środek symetrii i związana z nim operacja odbicia w środku symetrii.



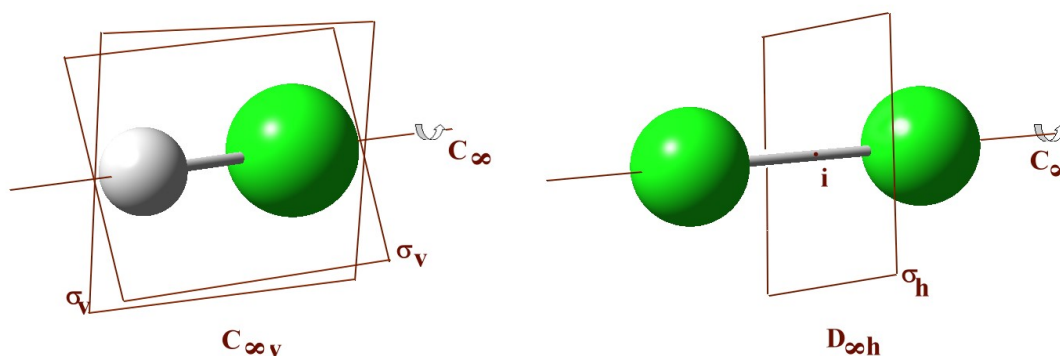
Rysunek 4.3. Środek symetrii na przykładzie cząsteczki SF₆.

Dalej prześledźmy działanie osi przemiennych, dla których operacją symetrii jest złożenie obrotu o odpowiedni kąt oraz odbicia w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi.



Rysunek 4.4. Działanie czterokrotnej osi przemienniej.

Zwróćmy jeszcze uwagę na symetrię występującą w dwóch rodzajach cząsteczek. W dwuatomowych cząsteczkach heterojądrowych mamy do czynienia z osią symetrii o nieskończonej krotności oraz z nieskończoną ilością płaszczyzn symetrii przecinających oś. W dwuatomowych cząsteczkach homojądrowych występuje dodatkowo płaszczyzna symetrii prostopadła do osi oraz środek symetrii.



Rysunek 4.5. Elementy symetrii w dwuatomowych cząsteczkach hetero- i homojądrowych.

Symbole Schönfliesa składają się z dużych liter C, D, S, T, O określających jeden z pięciu przekształceń symetrii oraz z dolnych indeksów informujących o krotności głównej osi symetrii (n), rodzaju płaszczyzn symetrii (v , h , d) a także istnieniu środka symetrii. Główna oś

symetrii ma zawsze kierunek osi z . Symbolika Schönfliesa jest stosowana w dyskusji geometrii i właściwości pojedynczych cząsteczek, a symboliki międzynarodowej (Hermana-Mauguina) używa się przy omawianiu symetrii kryształów. W tabeli 4.2 przedstawiono oznaczenia grup punktowych w obydwu symbolikach.

Tabela 4.2. Oznaczenia grup punktowych w symbolikach Hermana-Mauguina i Shoenfliesa.

H-M	Sch	H-M	Sch	H-M	Sch
1	C_1	$\bar{1}$	C_i		
2	C_2	$2/m$	C_{2h}	m	C_s
3	C_3	$\bar{3}$	C_{3i}		
4	C_4	$4/m$	C_{4h}	$\bar{4}$	S_4
6	C_6	$6/m$	C_{6h}	$\bar{6}$	C_{3h}
222	D_2	mmm	D_{2h}	$mm2$	C_{2v}
32	D_3	$\bar{3}m$	D_{3d}	$3m$	C_{3v}
422	D_4	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{4h}	$\bar{4}2m$ $4mm$	D_{2d} C_{4v}
622	D_6	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{6h}	$\bar{6}2m$ $6mm$	D_{3h} C_{6v}
23	T	$\frac{2}{m} \bar{3}$	T_h		
432	O	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	O_h	$\bar{4}3m$	T_d

Oczywistym jest, że jeżeli jedna operacja symetrii powoduje przejście jakiegoś elementu w inny to zastosowanie tej operacji poprzez działanie operacji odwrotnej wraca do pozycji początkowej, obydwa te elementy są równoważne. Inaczej mówiąc równoważnymi są te elementy (atomy, grupy atomów), które w wyniku działania operacji symetrii mogą się zamieniać ze sobą miejscami. Czyli atomami czy grupami atomów równoważnymi w cząsteczce są atomy (grupy atomów) tego samego rodzaju. Istnienie dwóch elementów symetrii implikuje powstanie przekształcenia symetrii będącego złożeniem przekształceń wynikającym z tych elementów symetrii. Przykładowo iloczyn dwóch obrotów wokół dwóch

osi może być obrotem wokół trzeciej osi. W szczególnym przypadku jeżeli złożymy dwa obroty względem osi x i y o kąt 180° to uzyskujemy obrót względem osi z o ten sam kąt. Iloczyn dwóch odbić w płaszczyznach tworzących dany kąt jest tożsamy z obrotem o podwojoną wartość tego kąta. Istnienie osi o krotności n i płaszczyzny zawierającej tę oś narzuca istnienie n płaszczyzn, z których każde dwie tworzą kąt π/n . Iloczyn dwóch operacji obrotu o kąt 180° wokół osi przecinających się pod danym kątem jest obrotem o podwojoną wartość tego kąta wokół osi prostopadłej do płaszczyzny wyznaczonej przez dwie poprzednie. Oś obrotu wraz z prostopadłą do niej płaszczyzną symetrii generuje środek symetrii. Zależności pomiędzy elementami i przekształceniami symetrii są bardziej złożone niż przedstawia ten krótki wywód, i mogą być opisane w pełni przez rachunek macierzowy. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia można podać zawsze ze sobą przemienne (komutujące) operacje symetrii:

1. dwa obroty wokół tej samej osi;
2. odbicia w płaszczyznach prostopadłych do siebie;
3. inwersja wraz z odbiciem lub obrotem;
4. obroty o kąt 180° wokół osi prostopadłych;
5. odbicie w płaszczyźnie i obrót wokół osi obrotu.

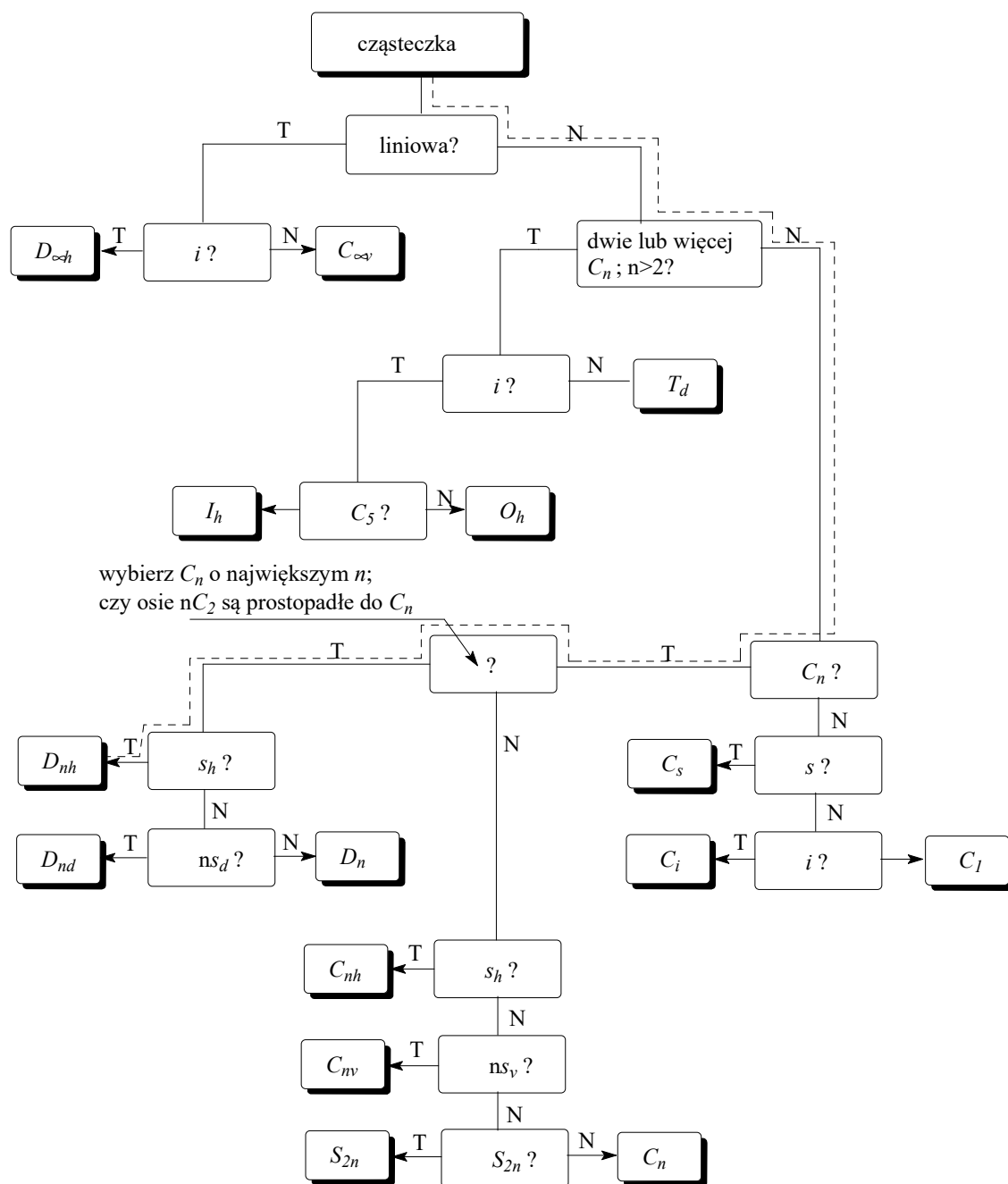
Takie podejście pozwala na określenie na przykład warunku do wystąpienia izomerii optycznej. Otóż tylko cząsteczki, które nie dają się nałożyć na siebie w wyniku odbicia zwierciadlanego są izomerami optycznymi. Jak wynika z powyższych rozważań jedynie te cząsteczki, które nie posiadają płaszczyzn ani środka symetrii mogą być optycznie czynne.

Istotnym jest zapoznanie się z punktowymi grupami symetrii stanowiącymi zbiór zupełny operacji symetrii. Odpowiednie rozpatrywanie zależności występujących w symetrii tych grup pozwala na właściwe zrozumienie właściwości badanych układów chemicznych. Istnieje systematyczna procedura określania symetrii cząsteczek pozwalająca na wyciąganie wniosków jakościowych odnośnie ich właściwości spektroskopowych. Sposób postępowania jest następujący:

1. Sprawdzamy czy cząsteczka ma symetrię, w której występują osie nieskończone lub osie wyższego rzędu pozwalające zakwalifikować ją do symetrii tetraedru – (T_d) lub oktaedru (O_h).
2. Gdy wykluczmy taką symetrię poszukujemy osi symetrii zwykłych i inwersyjnych. W przypadku ich braku szukamy płaszczyzn lub środka symetrii. Jeśli istnieje jedna płaszczyzna symetrii to grupą jest C_s . Jeśli tylko środek symetrii to C_i .

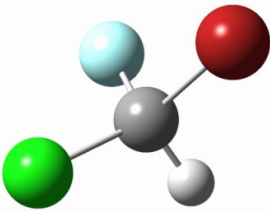
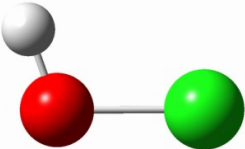
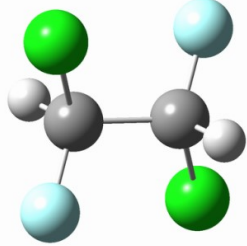
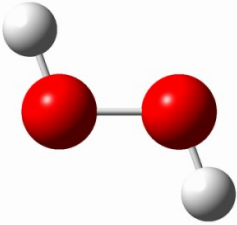
3. Jeżeli występują osie przemienne parzystego rzędu (w praktyce cztero-, sześć- lub ośmiokrotne) i brak jest osi zwykłych to grupą bazową jest S_n . Istotnym jest parzystość osi inwersyjnych. Jeżeli istnieją inne operacje symetrii to mamy do czynienia z grupami D_n , (klasy z n -krotną osią główną: D_{nd} – klasa D_n z płaszczyznami odbicia przechodzącymi przez oś najwyższej symetrii i dwusieczne kątów między osiami dwukrotnymi prostopadłymi do tej osi; D_{nh} – klasa D_n z płaszczyznami prostopadłymi do osi n -krotnej).
4. Gdy nie znaleźliśmy elementów symetrii wymienionych poprzednio szukamy osi najwyższego rzędu. Jeżeli zamiast osi wyższego rzędu znajdujemy trzy osie dwukrotne to sprawdzamy czy któraś z nich nie pokrywa się z osią cząsteczki. Jeśli wszystkie osie są tego samego rzędu to za oś główną wybieramy dowolną i odpowiednio wybieramy płaszczyzny poziome i pionowe do niej. Jeżeli wyróżnioną osią jest oś C_n to sprawdzamy czy do niej istnieje n osi dwukrotnych prostopadłych do niej. Jeśli nie to cząsteczka ma symetrię C_n , C_{nv} lub C_{nh} .
5. Jeżeli oprócz osi C_n istnieją osie dwukrotne leżące w płaszczyźnie prostopadłej do osi C_n to grupami możliwymi są D_n , D_{nh} , D_{nd} , D_n . Gdy brak innych elementów symetrii poza C_n i n osiami dwukrotnymi to grupą symetrii jest D_n . W przypadku obecności dodatkowej płaszczyzny poziomej – grupa D_{nh} , D_{nd} występuje gdy płaszczyzny pionowe przechodzą między osiami dwukrotnymi, a płaszczyzny poziomej brak.

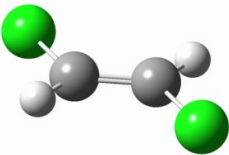
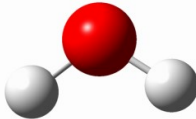
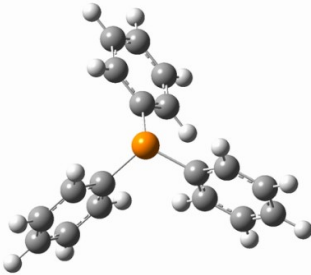
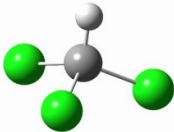
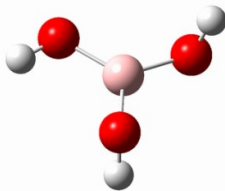
Sposób określania grupy punktowej dla danej cząsteczki można przedstawić w postaci schematu czy też algorytmu pozwalającego łatwiej zaklasyfikować cząsteczkę do danej grupy punktowej:

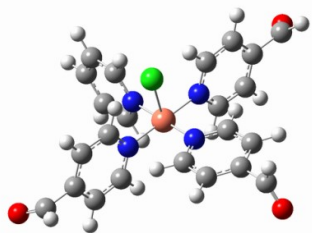
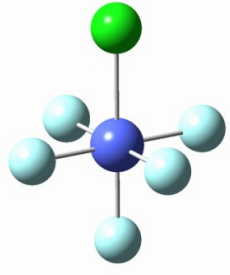
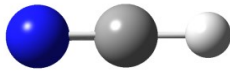
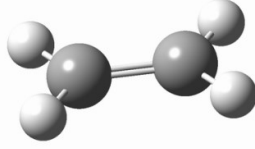


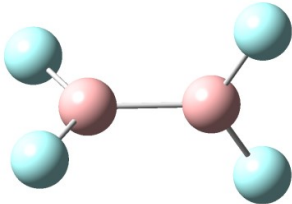
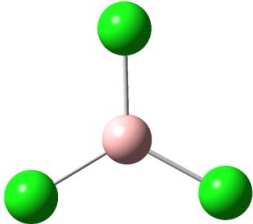
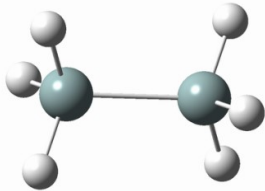
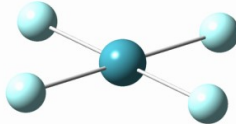
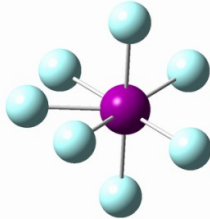
Biorąc pod uwagę powyższy schemat postępowania, w tabeli 4.3 przedstawione zostały przykłady cząsteczek chemicznych zakwalifikowane do odpowiednich grup punktowych.

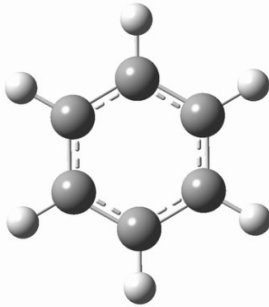
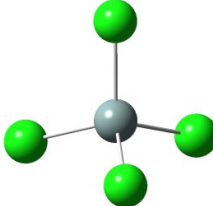
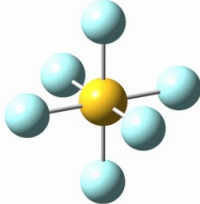
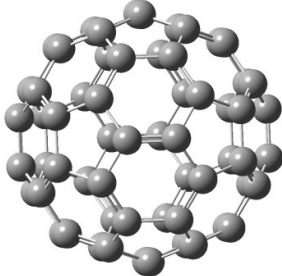
Tabela 4.3. Przykładowe grupy symetrii punktowej cząsteczek

Symbol Shoenfliesa	Charakterystyka elementów symetrii	Przykładowa cząsteczka
C_1	brak osi, płaszczyzn i środka symetrii (jedynie element E)	 CHClBrF
C_s	jedna płaszczyzna symetrii, brak osi i środka symetrii	 ClOH
C_i	środek symetrii, brak płaszczyzn i osi symetrii	 FClHC-CHClF
C_2	oś dwukrotna	 H ₂ O ₂

C_{2h}	oś dwukrotna, płaszczyzna symetrii do niej prostopadła, płaszczyzna równoległa, środek symetrii	 <chem>ClHC=CHCl</chem>
C_{2v}	oś dwukrotna, dwie płaszczyzny σ_v	 <chem>H2O</chem>
C_3	oś trójkrotna	 <chem>PPh3</chem>
C_{3v}	oś trójkrotna; trzy płaszczyzny pionowe przechodzące przez tę oś	 <chem>CHCl3</chem>
C_{3h}	oś trójkrotna; płaszczyzna pionowa prostopadła do osi	 <chem>B(OH)3</chem>

C_4	oś czterokrotna	 $[CuCl(pyCHO)_4]$
C_{4v}	oś czterokrotna; cztery płaszczyzny przechodzące przez tę oś	 $[CoCl_5F]$
$C_{\infty v}$	oś C_{∞} , nieskończona ilość płaszczyzn σ	 HCN
D_{2h}	płaszczyzna pozioma oraz dwie płaszczyzny pionowe, na których leżą poziome osie dwukrotne	 C_2H_4

D_{2d}	oś przemienna S_4 , dwie prostopadłe do niej osie C_2 i dwie płaszczyzny prostopadłe do osi głównej	 B_2F_4
D_{3h}	oś C_3 , trzy płaszczyzny i prostopadłe do nich osie C_2 , trzy płaszczyzny σ_v i jedna płaszczyzna σ_h	 BCl_3
D_{3d}	oś S_6 , trzy osie C_2 , trzy płaszczyzny σ_d przechodzące pomiędzy osiami C_2 , środek symetrii	 Si_2H_6
D_{4h}	oś C_4 , dwie osie dwukrotne prostopadłe do osi głównej, kolejne osie prostopadłe do płaszczyzn σ_d i σ_v , płaszczyzna σ_h , środek symetrii	 XeF_4
D_{5h}	oś C_5 , pięć prostopadłych do niej osi C_2 , pięć płaszczyzn σ_v , płaszczyzna σ_h	 IF_7

D_{6h}	oś C_6 , sześć równocennych parami osi C_2 , trzy płaszczyzny σ_v , trzy σ_d , środek symetrii	 C_6H_6
$D_{\infty h}$	oś C_{∞} , nieskończona ilość płaszczyzn σ_v , płaszczyzna σ_h , nieskończona ilość osi C_2 , środek symetrii	 CO_2
T_d	4 osie trójkrotne, 3 osie dwukrotne, 6 płaszczyzn (tetraedr)	 $SiCl_4$
O_h	3 osie czterokrotne, 4 osie trójkrotne, 6 osi dwukrotnych, 9 płaszczyzn (oktaedr)	 SiF_6
I_h	12 osi pięciokrotnych, 20 osi trójkrotnych, 15 osi dwukrotnych, 15 płaszczyzn (dwunastościan - dodekaedr lub dwudziestościan - ikosaedr)	 C_{60}

Przenieśmy teraz rozważania czysto intuicyjne na język matematyki. Istotną cechą macierzy kwadratowej jest jej ślad. Ślad macierzy jest sumą jej elementów leżących na głównej przekątnej. Macierze sprzężone mają równe ślady. Istotnym z punktu widzenia naszych rozważań jest przekształcenie punktu (lub zbioru punktów) w przestrzeni. Opierając się na rachunku macierzowym, który w sposób jednoznaczny przedstawia podane wyżej reguły określania symetrii układów chemicznych, wartości x , y , z przekształcają się następująco:

1. tożsamość:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

2. odbicie przez płaszczyznę

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

3. inwersja

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

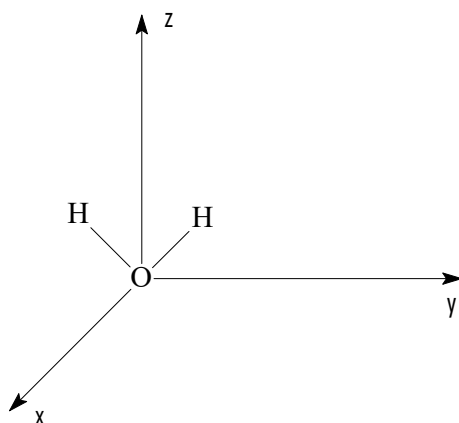
4. obroty wokół osi

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

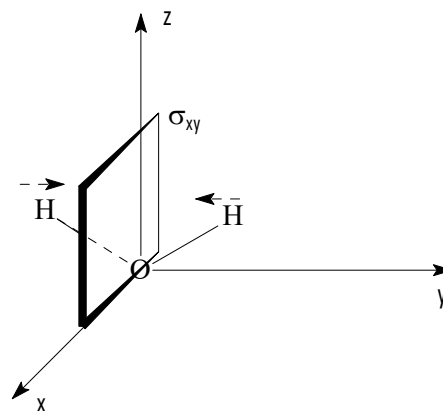
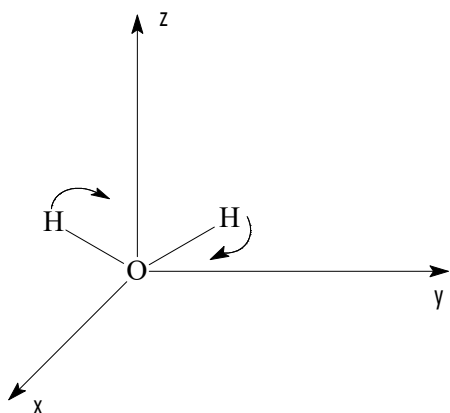
5. obroty inwersyjne – złożenie obrotu i inwersji

$$\begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & -\cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

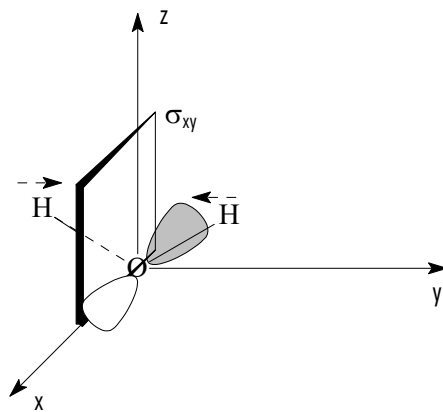
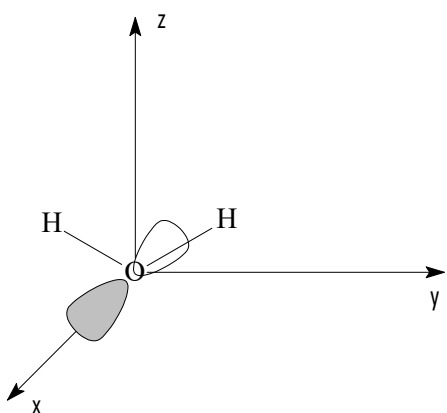
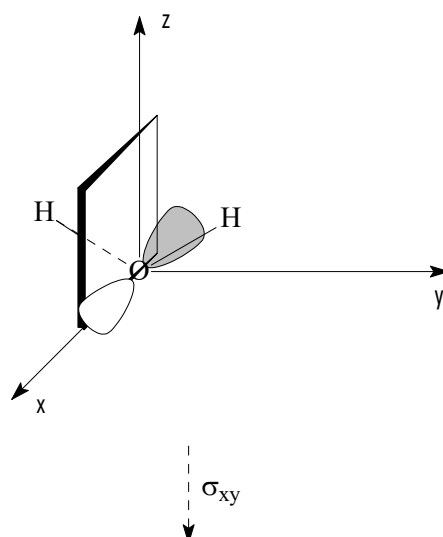
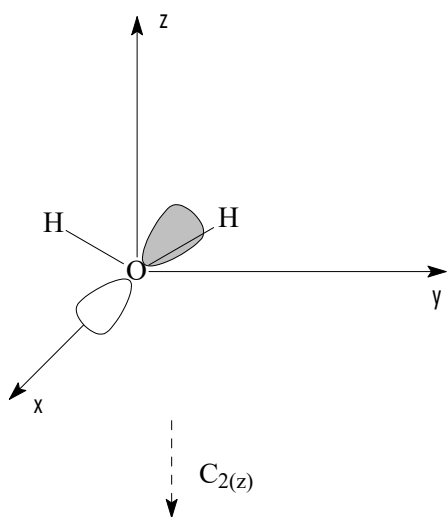
Dla każdej grupy możemy przypisać odpowiednią jej reprezentację czyli jej przedstawienie w postaci macierzowej z uwzględnieniem odpowiednich macierzy operacji symetrii. W ostateczności uzyskujemy macierz, którą możemy zredukować do macierzy o mniejszej liczbie wymiarów. Ostatecznie dochodzimy do postaci, która nie pozwala już na dalszą redukcję postaci blokowej i otrzymujemy reprezentację nieprzywiedlną o najmniejszym możliwym rzędzie. Dla lepszego zrozumienia omówmy konkretne przykłady. Rozpatrzmy cząsteczkę wody, która ze względu na symetrię należy do grupy C_{2v} . Ustawmy cząsteczkę w układzie współrzędnych:



i rozpatrzmy działanie poszczególnych elementów symetrii. Zgodnie z powyższym schematem oś dwukrotna pokrywa się z osią z układu współrzędnych. Obrót wokół tej osi o kąt 180° prowadzi do otrzymania nierozróżnialnego położenia atomów wodoru. Analogiczną sytuację mamy gdy dokonamy odbicia w płaszczyźnie xz (druga płaszczyzna odbicia leży na osiach yz).



Z przedstawionego schematu wynika, że odbicie w płaszczyźnie σ_{xz} oraz obrót wzdłuż osi z o kąt 180° powinny być sobie równoważne. Jednak zobaczmy jak zmienia się orbital p_x tlenu przy działaniu tych operacji symetrii.



Jak widać odbicie w płaszczyźnie xy nie zmienia znaku orbitalu p_x tlenu, a działanie osi dwukrotnej powoduje taką zmianę. Ten przykład pokazuje jak istotnym narzędziem jest zastosowanie symetrii do opisu cząsteczek. Wracając do elementów symetrii cząsteczki wody stwierdzamy, że mamy do czynienia z czterema operacjami symetrii: E , C_2 , σ_v i σ'_v . Przyjmując, że płaszczyzny symetrii leżą na osiach xz i yz oraz oś dwukrotna C_2 odpowiada osi z układu kartezjańskiego, to macierze opisujące odpowiednie przekształcenia można przedstawić następująco:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma'_v = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Jeśli dokonamy mnożenia odpowiednich operacji symetrii w tej grupie otrzymamy następującą tabelę:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Jak widać macierze odpowiednich operacji symetrii podlegają tym samym regułom mnożenia, a każdy element tej grupy jest dla siebie elementem odwrotnym. Zauważmy, że iloczyn obrotu wokół osi C_2 i odbicia w płaszczyźnie σ_v jest tym samym co odbicie w drugiej płaszczyźnie symetrii σ'_v , czyli $\sigma_v C_2 = \sigma'_v$. Wykonajmy te operacje posługując się macierzami odpowiednich operacji symetrii:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

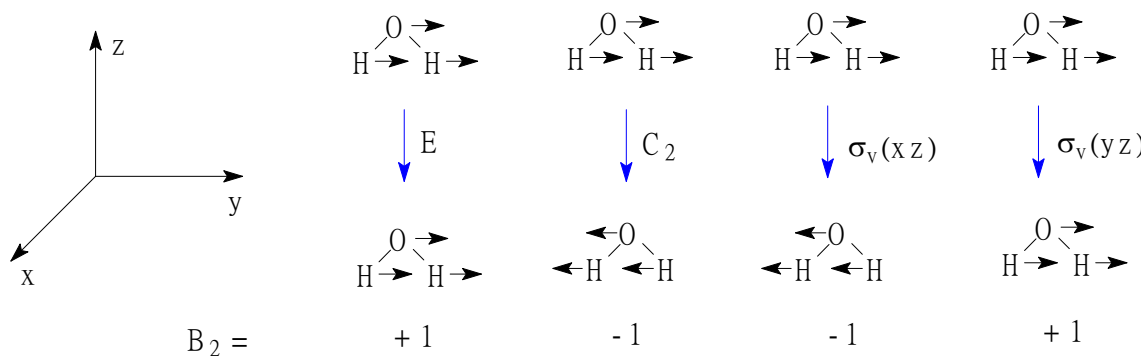
Z kolei każdy element jest sam do siebie elementem odwrotnym. Przykładowo iloczyn dwóch odbić $\sigma_v \sigma_v = E$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

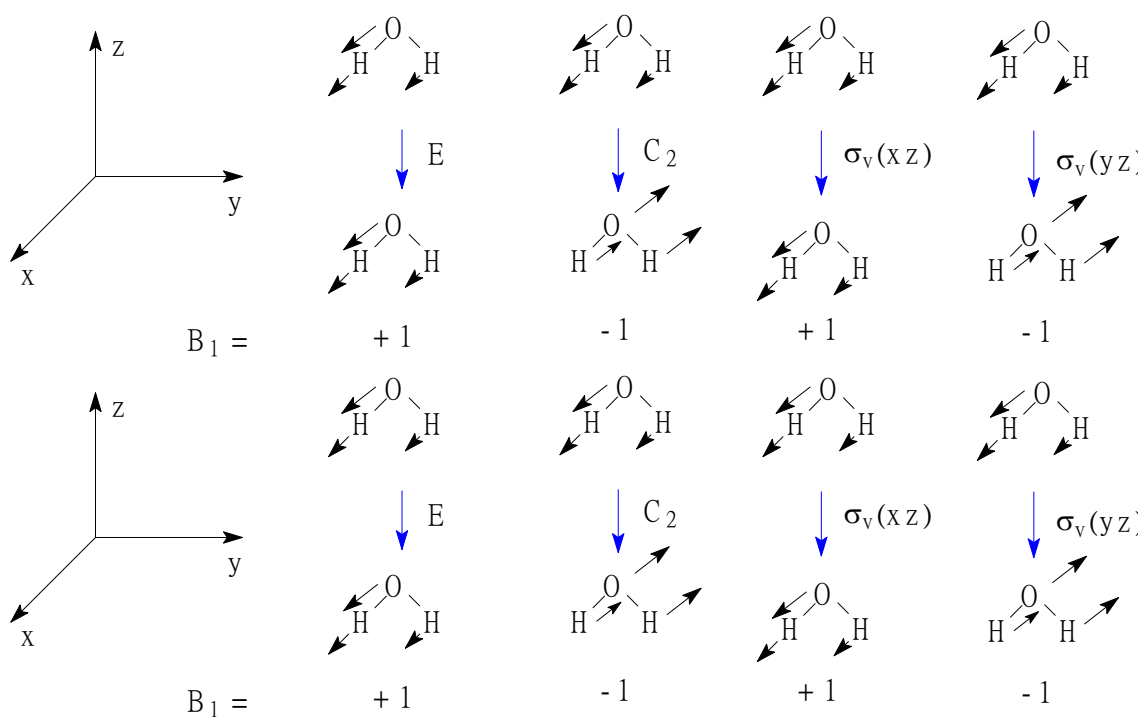
Czyli rozpatrując macierze opisujące operacje symetrii wykonywane na dowolnym punkcie w grupie C_{2v} otrzymaliśmy reprezentację tej grupy. Jednak nie jest to jedyna możliwa reprezentacja rozpatrywanej przez nas grupy. Możemy na osiach x , y i z układu współrzędnych odłożyć trzy wektory i rozpatrywać ich zachowanie podczas działania operacji symetrii tej grupy. Otrzymalibyśmy wtedy macierze 9×9 będące reprezentacją takiej grupy. Jak więc posługiwać się reprezentacjami grup? Biorąc pod uwagę konkretną cząsteczkę związku chemicznego mamy skończoną ilość reprezentacji dowolnego rzędu dla danej symetrii – czyli reprezentację nieprzywiedlną. Znaczenie nie tylko matematyczne mają ślady macierzy grup związane z wielkim twierdzeniem o ortogonalności zgodnie, z którym w zbiorze macierzy tworzących reprezentację nieprzywiedlną zbiór odpowiadających sobie elementów należących do odpowiednich macierzy zachowuje się tak jak składowe jednego wektora w przestrzeni n -wymiarowej, przy czym wektory te są parami ortogonalne i normowane tak, że kwadrat ich długości równy jest stosunkowi wymiaru przestrzeni n do wymiaru reprezentacji czyli rzędu jej macierzy. Z tak ujętego twierdzenia wynika szereg reguł odnoszących się do wymiarów reprezentacji nieprzywiedlnych i ortogonalności wektorów różnych reprezentacji nieprzywiedlnych. Jednak z punktu widzenia chemika eksperymentatora istotnym jest znajomość stosowania teorii grup do badania symetrii cząsteczek. W obecnych czasach nawet wykorzystanie tabeli śladów macierzy poszczególnych grup odbywa się nie na drodze świadomego korzystania, a jedynie poprzez wykorzystanie odpowiedniego oprogramowania komputerowego, w którym zostały one zaimplementowane. Mimo to przedstawmy sposób czytania danych zawartych w tabelach charakterów poszczególnych grup. Powróćmy znowu do grupy C_{2v} , która zawiera cztery elementy, z których każdy tworzy oddzielną klasę. Innymi słowy grupa ta ma cztery reprezentacje nieprzywiedlne, a zgodnie z tym, że suma kwadratów wymiarów nieprzywiedlnych reprezentacji grupy równa jest rzędowi tej grupy musimy znaleźć cztery liczby naturalne spełniające związek: $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$. Oczywiście jest, że rozwiązaniem jest jedynie liczba 1. Czyli grupa C_{2v} ma cztery jednowymiarowe reprezentacje nieprzywiedlne, a tabela śladów macierzy tej grupy ma postać:

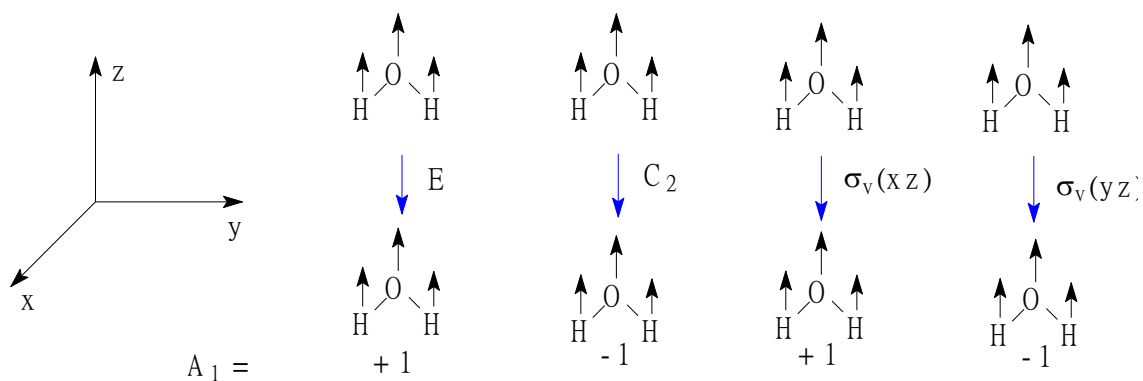
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_z	yz

Dla lepszego zrozumienia powyższego wywodu przedstawmy schematycznie działanie poszczególnych reprezentacji na cząsteczkę wody. Jako pierwsze weźmy pod uwagę przesunięcie względem osi y :



Zbiór składający się z czterech wartości ± 1 stanowi nieprzywiedlną reprezentację dla grupy C_{2v} , dodatkowo ta reprezentacja dotyczy nie tylko translacji wzdłuż osi y , lecz także wszelkich innych parametrów będących funkcją współrzędnej y , jak orbital p_y . W związku z tym współrzędna y jest funkcją bazy dla tej nieprzywiedlnej reprezentacji w obrębie grupy C_{2v} , a znak przed cyfrą 1 oznacza symetrię lub antysymetrię zachowania się danego elementu podczas konkretnej operacji symetrii. Jako kolejne weźmy pod uwagę obrót wokół osi C_2 i translację wzdłuż osi x i z .





Jak czytać tabele śladów macierzy grup? Zaczniemy od drugiej kolumny, gdzie podane zostały tabele charakterów wszystkich reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy. W kolumnie pierwszej podane są oznaczenia zaproponowane przez Müllikena dla poszczególnych reprezentacji. Wprowadzony system jest następujący:

1. Wszystkie reprezentacje jednowymiarowe oznaczone są literami A lub B, dwuwymiarowe E, a trójwymiarowe symbolem T
2. Te reprezentacje jednowymiarowe, które są symetryczne względem obrotów o kąt $2\pi/n$ wokół głównej osi C_n oznacza się jako A natomiast antysymetryczne B
3. Wskaźniki 1 i 2 oznaczają odpowiednio symetrię lub antysymetrię względem osi C_2 , prostopadłej do osi głównej, lub gdy takiej osi brak do pionowej płaszczyzny symetrii
4. Znaki prim (') i bis (") oznaczają symetrię lub antysymetrię względem płaszczyzny σ_h
5. W przypadku grup zawierających środek symetrii do oznaczeń reprezentacji dopisuje się wskaźniki g (*gerade* – parzysty) lub u (*ungerade* – nieparzysty) oznaczające symetrię lub antysymetrię wokół środka symetrii

W trzeciej kolumnie znajduje się sześć symboli x , y , z , R_x , R_y , R_z oznaczających przekształcenia współrzędnych kartezjańskich i obrotów wokół osi. W ostatniej kolumnie podane są kwadraty i iloczyny dwuczynnikowe o odpowiednich własnościach transformacyjnych.

Wartości śladów macierzy dla operacji tożsamej E pozwalają określić maksymalną degenerację orbitali w danej cząsteczce. Dla przedstawionej powyżej tabeli śladów macierzy dla grupy C_{2v} brak jest śladów większych od 1, czyli w cząsteczkach o tej symetrii nie występuje degeneracja orbitali. W przedstawionej w dalszej części tekstu tabeli śladów

macierzy dla grupy D_{3h} widać, że istnieje możliwość wystąpienia dwukrotnie zdegenerowanych orbitali.

Kolejnym ułatwieniem, jakie oferuje rozpatrywanie symetrii cząsteczki jest możliwość przewidywania wartości całek nakrywania orbitali atomowych ($S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$), a tym samym przewidywanie możliwości tworzenia orbitali cząsteczkowych. Ocena całki z iloczynu dwu funkcji przedstawiających w danym przypadku orbitale atomowe opiera się na fakcie, iż wartość każdej całki jest niezależna od orientacji cząsteczki. Innymi słowy całka jest niezależna od każdej operacji symetrii cząsteczki podobnie jak element objętości, po którym wykonywane jest całkowanie. W związku z tym całka ma wartość różną od zera, jeżeli funkcja podcałkowa pozostaje niezmienną w wyniku działania każdej operacji symetrii grupy punktowej, do której należy rozpatrywana cząsteczka. Jest to zrozumiałe, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że zmiana znaku iloczynu dwóch funkcji w wyniku działania operacji symetrii implikuje, że całka z takiego iloczynu jest sumą dwóch udziałów równych, co do wartości ale o przeciwnych znakach czyli równa jest zero. Na gruncie teorii grup możemy stwierdzić, że niezerowy wkład do wartości całek mają te funkcje, dla których ślady macierzy wszystkich operacji symetrii iloczynu funkcji są równe +1. Czyli iloczyn tych funkcji musi mieć typ symetrii A_1 lub jemu odpowiadający typ pełnosymetryczny. Te rozważania pozwalają określić, które orbitale atomowe mogą ulegać kombinacji tworząc orbitale cząsteczkowe, a także pozwalają określać reguły wyboru dla przejść elektronowych. Przykładowo w tetraedrze, orbitale s , p oraz d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} przekształcają się jak A_1 i T_2 , co wskazuje na udział orbitali typu p w poziomie t_2 tetraedru.

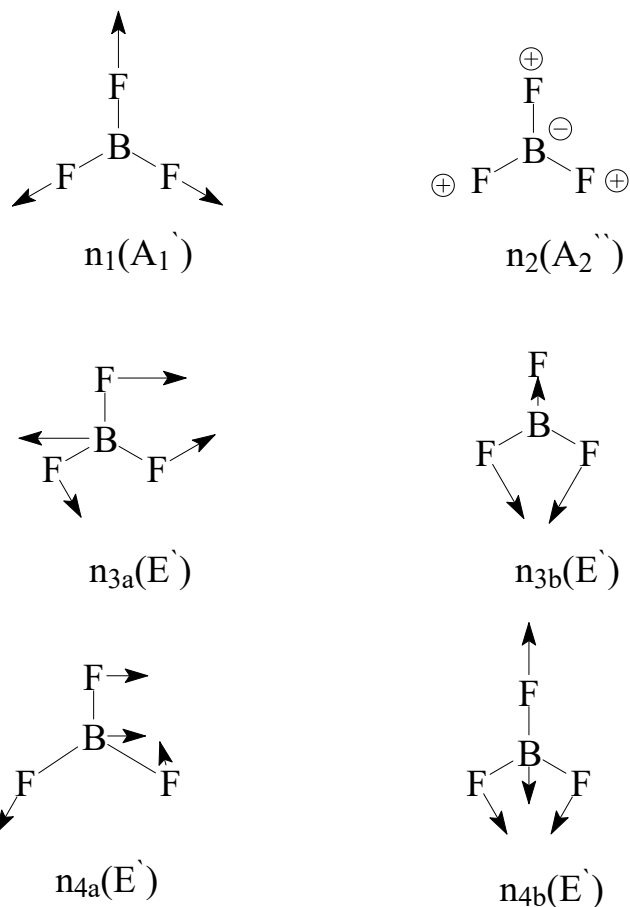
4.1. Symetria a drgania cząsteczek

Energię wewnętrzną cząsteczki możemy podzielić na trzy rodzaje: energię elektronową, rotacyjną i oscylacyjną. Zagadnienia związane ze zmianami energii elektronowej zostaną omówione w dalszej części tekstu. Stany rotacyjne cząsteczki nie wykazują zależności od symetrii i z tego powodu nie będą tutaj poruszane. Natomiast drgania cząsteczki odbywające się w każdej temperaturze powodują zmianę kątów i długości wiązań. Oczywiście, że zmiany te są okresowe, co nie powoduje wypadkowej zmiany położenia cząsteczki ani powstania dodatkowego momentu pędu. Innymi słowy oscylacje cząsteczki są drganiami wewnętrznymi, a jej ruch drgający nie jest przypadkowy. Wewnętrzne drgania cząsteczki można rozłożyć na pewną liczbę prostych oscylacji zwanych drganiami

normalnymi. Częsteczka składająca się z n atomów umieszczona w kartezjańskim układzie współrzędnych posiada $3n$ stopni swobody, ponieważ każdy z atomów może zmieniać swoje położenie względem każdej z osi układu współrzędnych niezależnie. Jednak w ramach tych stopni swobody może odbyć się jednakowy ruch wszystkich atomów (środka masy) wzdłuż tego samego kierunku, co będzie przesunięciem, a nie oscylacją. Z drugiej strony wszystkie atomy jednocześnie mogą wykonywać ruch obrotowy wokół dowolnej współrzędnej. Czyli możliwe przesunięcia i obroty cząsteczki jako całości nie są ruchami oscylacyjnymi. W związku z tym liczba stopni swobody cząsteczki koniecznych do opisu drgań wewnętrznych wynosi $3n-6$.

Istnieje jeden przypadek szczególny wśród cząsteczek, a jest nim cząsteczka liniowa. W takim przypadku obrót cząsteczki może zachodzić wokół dwóch osi prostopadłych do osi cząsteczki, natomiast obrót wokół osi przechodzącej przez jądra atomów tworzących cząsteczkę niczego nie zmienia. W takim przypadku liczba stopni swobody cząsteczki liniowej wynosi $3n-5$.

Rozpatrzmy drgania normalne czteroatomowej nieliniowej płaskiej cząsteczki jaką jest jon węglanowy, azotanowy(V) czy cząsteczka BF_3 , dla której zbiór drgań normalnych jest mało skomplikowany. Ponieważ cząsteczka jest nieliniowa to powinno ją charakteryzować 6 drgań normalnych zgodnie z podanymi wyżej liczbami swobody. Można przedstawić występujące w tym układzie drgania normalne zgodnie ze rysunkiem 4.6.



Rysunek 4.6. Rodzaje drgań normalnych cząsteczki BF_3 . Symbole $\oplus$ i $\ominus$ oznaczają drgania przed i za płaszczyznę rysunku.

Wszystkie wektory reprezentujące chwilowe przesunięcia atomów w cząsteczce można przedstawić jako wypadkową układu trzech wektorów bazy (odgórnie założonych), a każde z drgań normalnych należy do pewnej nieprzywiedlnej reprezentacji grupy tej cząsteczki. Mówiąc o wektorach bazy należy zdefiniować, w jaki sposób należy wybierać ich układ. Z wielu możliwych wyborów dwa są najistotniejsze. Pierwszy z nich polega na związaniu z każdym atomem cząsteczki układu współrzędnych kartezjańskich, przy czym atomy znajdują się w początkach związanych z nimi układów współrzędnych. W ten sposób przesunięcia atomów są wyrażane poprzez sumy wektorowe składowych przesunięć, a ten sposób przedstawienia nazywany jest rozkładem przesunięcia całkowitego na przesunięcia kartezjańskie. Podobnie można postąpić z ruchami obrotowymi. Drugim sposobem jest powiązanie drgań normalnych z wewnętrznymi współrzędnymi cząsteczki, czyli długościami wiązań i kątami między nimi. Ten sposób rozkładu drgań normalnych również można zrealizować na wiele sposobów jednak najwygodniejszym jest wybranie zmian odległości

pomiędzy połączonymi ze sobą atomami oraz tylu zmian kątów między wiązaniami ile potrzeba do jednoznacznego opisu $3n-6$ wewnętrznych wektorów przesunięć. Dla rozpatrywanej cząsteczki BF_3 należy uwzględnić zmiany trzech długości wiązań B–F, dwóch kątów F–B–F oraz jako szóstą współzrzedną zmianę ostatniego kąta F–B–F lub zmianę kąta między osią wiązania B–F a płaszczyzną cząsteczki.

Drugą istotną własnością drgań normalnych jest, jak wspomniano powyżej, transformacja drgań normalnych (lub ich par) dokładnie tak jak wymagają tego charaktery reprezentacji, do której drganie należy. Charaktery reprezentacji grupy punktowej D_{3h} , do której należy rozpatrywana cząsteczka trifluorku boru zostały podane w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Tabela charakterów grupy D_{3h} .

D_{3h}	E	$2C_3$	C_2	h	S_3	$3\sigma_v$		
A_1'		1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
A_2'		1	1	1	1	-1	R_z	
E'		-1	0	2	-1	0	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''		1	1	1	1	-1		
A_2''		1	1	-1	-1	1	z	
E''		-1		2		0	(R_z, R_y)	(xz, yz)
Γ_t	2	0	2	4	2	2		

Jak wspomniano wcześniej drgania normalne można związać z bazą oparta na układzie kartezjańskim przypisanym do każdego atomu w cząsteczce. W przypadku rozpatrywanej cząsteczki BF_3 wszystkich możliwych przesunięć „kartezjańskich” jest $3n=12$ czyli reprezentacja dla tego układu ma wymiar równy 12. Reprezentację przywiedlną generowaną poprzez dwanaście przesunięć kartezjańskich podano w ostatnim wierszu tabeli 4.4. Do rozłożenia reprezentacji przywiedlnej wykorzystać można poniższą formułę:

$$N = \frac{1}{h} \sum_x \chi_r^x \chi_i^x n^x$$

gdzie N oznacza liczbę występowania danej operacji symetrii w reprezentacji przywiedlnej; h – rząd grupy czyli liczbę operacji symetrii w grupie; χ_r – charakter klasy w reprezentacji; χ_i – charakter reprezentacji nieprzywiedlnej; n – liczba operacji symetrii w danej klasie.

W związku z tym po zastosowaniu powyższego równania do reprezentacji przywiedlnej Γ_t otrzymujemy:

	$\chi_r^x \chi_i^x n^x$						1/h	Σ	N
A ₁ '	12	0	-6	4	-4	6	0.083333	12	1
A ₂ '	12	0	6	4	-4	-6	0.083333	12	1
E'	24	0	0	8	4	0	0.083333	36	3
A ₁ ''	12	0	-6	-4	4	6	0.083333	0	0
A ₂ ''	12	0	6	-4	4	-6	0.083333	24	2
E''	24	0	0	-8	-4	0	0.083333	12	1

Czyli możemy rozłożyć naszą przywiedlną reprezentację generowaną poprzez translacje „kartezjańskie” w następujący sposób:

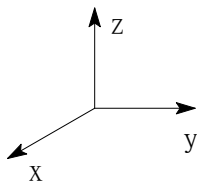
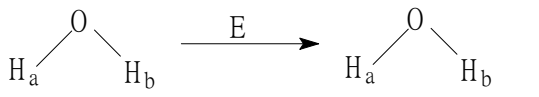
$$\Gamma_t = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

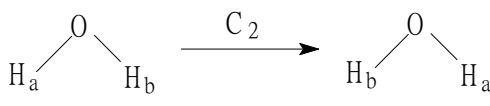
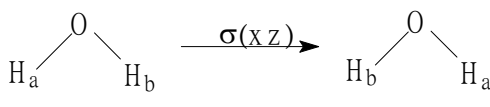
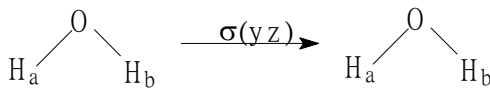
Jednak spośród 12 normalnych drgań cząsteczki tylko sześć odpowiada drganiom wewnętrznym, trzy przesunięciom cząsteczki jako całości, a trzy są obrotami całej cząsteczki. Te pozorne drgania możemy odrzucić korzystając z tabeli śladów macierzy grupy D_{3h}. Ruchy postępowe muszą należeć do tych samych reprezentacji co współrzędne kartezjańskie, czyli odrzucamy jedno drganie E' oraz A₂''. Dalej obrót wokół osi z ma symetrię A₂', a obroty wokół osi x i y tworzą razem parę zdegenerowaną o symetrii E''. W związku z tym odrzucamy drgania A₂'' i E''. Ostatecznie pozostają nam tylko drgania wewnętrzne:

$$\Gamma_w = A_1' + 2E' + A_2''$$

tak jak zostały przedstawione na rysunku 4.6.

Przeprowadźmy podobne rozważania dla cząsteczki wody należącej do punktowej grupy symetrii C_{2v}. Zobrazujmy działanie poszczególnych operacji symetrii w tej grupie na cząsteczkę wody określając teraz liczbę atomów, która nie ulega zmianie podczas działania poszczególnych operacji symetrii w tej grupie.

	Liczba atomów nie ulegających zmianie
	3

	1
	1
	3

Wyznamy teraz reprezentacj przywiedln dla tej czsteczki. W tym celu przemnoimy liczby atomw nie ulegajcych zmianie w wyniku dziaania operacji symetrii poprzez warto matematyczn związana z daną operacją symetrii dziaającą na kartezjański układ współrzędnych. Wartości tych czynników dla obrotów wokół osi symetrii wyrażają się wzorem $C_n = 1 + 2\cos(360/n)$ a dla obrotów wokół osi przemiennych $S_n = -1 + 2\cos(360/n)$. Dla operacji tożsamościowej mamy wartość 3, a dla odbicia przez środek symetrii -3 . W związku z tym reprezentacja przywiedln będzie miała postać:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Liczba atomw nie ulegajcych zmianie	3	1	1	3
Czynnik	3	-1	1	1
Γ_p	9	-1	1	3

Korzystając z podanego wcześniej wyrażenia na zredukowanie reprezentacji możemy rozpisać poszczególne wyrażenia w następujący sposób:

$$(1/h)[(\chi_r^E)(\chi_i^E)(n^E) + (\chi_r^{C_2})(\chi_i^{C_2})(n^{C_2}) + (\chi_r^{\sigma_v(xz)})(\chi_i^{\sigma_v(xz)})(n^{\sigma_v(xz)}) + (\chi_r^{\sigma_v(yz)})(\chi_i^{\sigma_v(yz)})(n^{\sigma_v(yz)})]$$

i podstawiając do wyrażenia odpowiednie wartości (χ_r) z tabeli śladów macierzy grupy C_{2v} oraz wyznaczonej powyżej reprezentacji przywiedln (χ_i) otrzymujemy: $A_1 = 3$; $A_2 = 1$; $B_1 = 2$; $B_2 = 3$. Czyli otrzymana reprezentacja przywiedln rozkłada się w sposób następujący:

$$\Gamma_p = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad \text{odejmijmy od niej translacje i rotacje}$$

$$- [\Gamma_t = A_1 + B_1 + B_2]$$

$$- [\Gamma_r = A_2 + B_1 + B_2]$$

$$\Gamma_v = 2A_1 + B_2$$

Dla czsteczki wody mamy trzy drgania normalne – dwa o symetrii A_1 i jedno o symetrii B_2 . Jak widać analiza drgań czsteczki pozwala na wyznaczenie liczby drgań

normalnych dla każdego typu symetrii charakteryzującego cząsteczkę. Jednak ten typ analizy nie pozwala na ilościowe wyznaczenie częstości tych drgań w powiązaniu z masami atomowymi, kątami i długościami wiązań występujących w danej cząsteczce.

Metoda pozwalająca na określenie częstości drgań normalnych nazywana jest metodą macierzy F i G lub też metodą Wilsona. Oczywiście jak i inne metody kwantowo-mechaniczne jest to metoda przybliżona, a zastosowanie teorii grup pozwala na uproszczenie obliczeń wynikające z symetrii cząsteczek. Podstawowa zależność we wspomnianej metodzie wyrażona jest równaniem: $|FG - E\lambda| = 0$ gdzie F , G i E są macierzami. Macierz F jest macierzą stałych siłowych i tym samym w równaniu obrazuje energie potencjalne drgań. Macierz G zawiera masy atomowe i pewne zależności przestrzenne, przez co jest odpowiednikiem energii kinetycznej. E jest macierzą jednostkową, a częstości drgań zawarte są w λ . W spektroskopii w podczerwieni częstości drgań wyrażane są najczęściej w cm^{-1} , a masy atomów w jednostkach masy atomowej, natomiast $\lambda = 5,8890 \cdot 10^{-2} \nu^2$ (ν – częstość drgania). Jak łatwo zauważyć równanie macierzowe dla cząsteczki dwuatomowej wykonującej drgania harmoniczne przyjmuje postać $f\mu^{-1} - \lambda = 0$ (f – stała siłowa; μ – masa zredukowana). Zastosowanie macierzy F i G stosunkowo łatwo rozpatrzyć na przykładzie cząsteczki wody, dla której wcześniej wyznaczone zostały drgania normalne. Zdefiniujmy dla H_2O zmiany współrzędnych wewnętrznych czyli dwu odległości O–H jako d_1 i d_2 oraz kąta H–O–H (θ) i zobaczmy, że stanowią one bazy następujących reprezentacji nieprzywiedlnych:

$$\Delta d_1, \Delta d_2 : A_1 + B_1$$

$$\Delta \theta : A_1$$

Odpowiednie działanie operatorów rzutowych związanych z operacjami symetrii A_1 i B_1 (E , C_2 , σ_v) na Δd_1 , Δd_2 oraz zauważenie, że $\Delta \theta$ jest współrzędną symetryzowaną dla A_1 prowadzi do uzyskania pełnego układu w postaci trzech współrzędnych wewnętrznych:

$$\begin{cases} S_1 = \Delta \theta \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ B_1 \quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 - \Delta d_2) \end{cases}$$

Jak widać zastosowanie współrzędnych wewnętrznych zamiast kartezjańskich do rozważań pozwala zastosować reguły wynikające z symetrii układu w sposób prosty i jednoznaczny. Energię potencjalną badanego układu możemy wyrazić, stosując wewnętrzne współrzędne symetryzowane oraz zakładając harmoniczną drgań, w postaci:

$$2V = \sum_{i,j} F_{ij} S_i S_j$$

gdzie wielkości F_{ij} oznaczają stałe siłowe w odniesieniu do zmian współrzędnych symetryzowanych S_i i S_j . Z fizycznego punktu widzenia znaczenie mają stałe siłowe związane ze zmianami współrzędnych wewnętrznych, a nie zastosowanymi w powyższym wzorze współrzędnymi symetryzowanymi lecz pozwala to na znaczne uproszczenie obliczeń, wynikające z zależności pomiędzy stałymi siłowymi związanymi z tymi dwoma rodzajami współrzędnych. Otóż, wzory na energię potencjalną przy zastosowaniu obydwu współrzędnych można zapisać w postaci macierzowej: $2V = \mathbf{s}'\mathbf{f}\mathbf{s}$ oraz $2V = \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S}$, gdzie macierze $\mathbf{s}$ i $\mathbf{S}$ są jednokolumnowymi macierzami współrzędnych, a $\mathbf{s}'$ i $\mathbf{S}'$ są macierzami jednowierszowymi (transponowanymi). Oczywistym jest, że obydwa równania muszą być sobie równe więc zależność pomiędzy stałymi siłowymi $\mathbf{f}$ i $\mathbf{F}$ można wyrazić wzorem: $\mathbf{U}\mathbf{f}\mathbf{U}' = \mathbf{F}$, gdzie $\mathbf{U}$ jest macierzą wyrażającą zależność pomiędzy współrzędnymi wewnętrznymi i współrzędnymi symetrii, mającą następującą postać dla rozpatrywanej cząsteczki wody:

$$\begin{matrix} \Delta d_1 & \Delta d_2 & \Delta \theta \\ S_1 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ S_2 \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \\ S_3 \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla macierzy $\mathbf{G}$, pamiętając, że poszczególne elementy tej macierzy zależą od mas atomowych i rozmiarów cząsteczki. W ostateczności obydwie macierze mają postać blokową:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{d\theta} & 0 \\ \sqrt{2}f_{d\theta} & f_d + f_{dd} & 0 \\ 0 & 0 & f_d - f_{dd} \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 2(\mu_H + \mu_O - \mu_O \cos \theta)/r^2 & -(\sqrt{2}\mu_O/r)\sin \theta & 0 \\ -(\sqrt{2}\mu_O/r)\sin \theta & \mu_H + \mu_O(1 + \cos \theta) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H + \mu_O(1 - \cos \theta) \end{bmatrix},$$

gdzie μ_O i μ_H oznaczają odwrotności mas atomowych tlenu i wodoru. Znając parametry budowy cząsteczki wody można podać jawną postać obydwu macierzy. Natomiast rozwiązanie polegające na określeniu częstości drgań wraz ze stałymi siłowymi jest możliwe z wykorzystaniem równań uproszczonych dzięki wykorzystaniu symetrii. Obydwie macierze mają strukturę blokową, gdzie blok 2×2 odnosi się do dwóch drgań typu A_1 , a blok

jednowymiarowy do drgania B_1 czyli istnieją dwa równania – jedno drugiego stopnia dla drgań A_1 i jedno liniowe dla drgania o symetrii B_1 .

Zastosowanie symetrii pozwala na znaczne uproszczenie obliczeń. Jednak w rzeczywistości wyznaczenie stałych siłowych na podstawie zmierzonych wartości częstości drgań napotyka trudności. Stosuje się metody przybliżone, ponieważ nie udaje się uzyskać analitycznych postaci równań. Dodatkowym zabiegiem jest stosowanie podstawienia izotopowego co pozwala na uzyskanie kolejnych równań zawierających inne częstości i kolejne elementy macierzowe g przy tych samych stałych siłowych.

4.1.1. Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych

Rozpatrywanie symetrii pozwala również na uproszczenie zagadnień kwantowo-mechanicznych. Weźmy pod uwagę podstawowe równanie falowe $\mathbf{H}\Psi_i = E\Psi_j$ i po przemnożeniu obustronnym przez Ψ_i scałkujemy je:

$$\frac{\int \Psi_i H \Psi_j dt}{\int \Psi_i \Psi_j dt} = E$$

Otrzymaną wartość można traktować jako energię oddziaływania dwóch stanów opisanych funkcjami falowymi Ψ_i i Ψ_j . Jeżeli będziemy w stanie stwierdzić czy całka w liczniku jest równa zero to znacznie uprości nam wykonanie obliczeń. Taką informację uzyskamy, jeżeli rozpatrzemy reprezentacje nieprzywiedlne, do których należą funkcje podcałkowe. Hamiltonian występujący w rozpatrywanym równaniu jako operator wyrażający energię cząsteczki nie może zmieniać znaku po podziałaniu na niego operacją symetrii. Energia nie może także zmienić wartości podczas działania operacji symetrii. W związku z tym hamiltonian należy do jednostkowej reprezentacji symetrii. Czyli symetria wyrażenia podcałkowego zależy tylko od reprezentacji zawartych w iloczynie prostym reprezentacji, według których przekształcają się funkcje falowe Ψ_i i Ψ_j . Reprezentacja jednostkowa w takim iloczynie pojawi się tylko wtedy, gdy obydwie funkcje przekształcają się według tej samej reprezentacji nieprzywiedlnej grupy punktowej danej cząsteczki.

Innym zastosowaniem teorii grup jest określenie czy przejście z jednego stanu stacjonarnego do drugiego, związane z oddaniem lub pobraniem energii jest dozwolone. Różnica energii pomiędzy tymi stanami jest równa iloczynowi stałej Plancka i liczby falowej, a natężenie promieniowania dane jest wyrażeniem:

$$I \sim \int \Psi_i \mu \Psi_j dt$$

W wyrażeniu tym μ oznacza operator przejścia. Ograniczmy się do dipolowych przejść elektrycznych, dla których operator przejścia jest funkcją współrzędnych kartezjańskich. W związku z tym natężenie energii przejścia można wyrazić w postaci trzech całek:

$$I_x \sim \int \Psi_i x \Psi_j dt$$

$$I_y \sim \int \Psi_i y \Psi_j dt$$

$$I_z \sim \int \Psi_i z \Psi_j dt$$

W takim wypadku natężenie energii przejść ze stanu i do j jest wynikiem oddziaływania z wektorem elektrycznym drgającym w kierunku x , y lub z , i dalej określenie czy przejście jest dozwolone sprowadza się do stwierdzenia czy całki (wszystkie lub niektóre) są różne od zera. Innymi słowy elektryczne przejście dipolowe jest dozwolone, jeżeli iloczyn prosty reprezentacji, do których należą funkcje falowe stanu początkowego i końcowego, zawierają reprezentacje, do których należy odpowiednio x , y lub z . W związku z tym warunkiem zachodzenia przejść podstawowych w zakresie podczerwieni jest, aby drganie normalne, które zostaje wzbudzone poprzez absorpcję promieniowania podczerwonego należało do tej samej reprezentacji co któraś ze współrzędnych kartezjańskich. Tak więc bardzo łatwo, korzystając z tabel śladów macierzy dla grup symetrii można stwierdzić, do jakich reprezentacji należą współrzędne kartezjańskie i na tej podstawie określić czy dane przejście wnosi wkład do pasma absorpcyjnego. W przypadku rozpraszania Ramana operator przejścia jest funkcją drugiego stopnia współrzędnych kartezjańskich: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz, (x^2 - y^2)$, co oznacza, że z fizycznego punktu widzenia jest on tensorem polaryzowalności cząsteczki. Innymi słowy przejście podstawowe jest aktywne w widmie Ramana gdy drganie normalne, którego ono dotyczy należy do tej samej reprezentacji, co przynajmniej jedna składowa tensora polaryzowalności cząsteczki.

Na koniec tych rozważań wróćmy do rozpatrywanej wcześniej cząsteczki BF_3 i korzystając z tabeli śladów macierzy dla grupy D_{3h} , określmy, które drgania będą aktywne w zakresie podczerwieni i Ramana. Otóż, x i y stanowią bazę reprezentacji E' , a z bazę A_2'' . Składowe tensora polaryzowalności występują dla reprezentacji A_1' , E' i E'' czyli reguły wyboru wskazują na następujące przyporządkowanie drgań:

- aktywne jedynie w podczerwieni A_1' , E''
- aktywne jedynie w widmie Ramana A_2''
- aktywne w obu widmach E' .

5. Stany energetyczne – termy

Zanim przejdziemy do omawiania dalszych zagadnień związanych z chemią koordynacyjną, a w szczególności teorii budowy związków koordynacyjnych, zatrzymajmy się na chwilę przy konfiguracji elektronowej atomu. Otóż rozpatrując atom zamkniętopowłokowy, taki jak atom helu czy berylu, stosując przybliżenie jednoelektronowe możemy bez trudu określić jego konfigurację, ponieważ istnieje tylko jeden sposób przypisania elektronów do odpowiednich orbitali spinowych (jednoelektronowych). Inaczej sytuacja wygląda w przypadku atomów otwartopowłokowych. Weźmy pod uwagę konfigurację podstawową atomu azotu N: $1s^2 2s^2 2p^3$. Na podpowłoce $2p$ mamy sześć orbitali spinowych ($2p_x\alpha$, $2p_x\beta$, $2p_y\alpha$, $2p_y\beta$, $2p_z\alpha$, $2p_z\beta$), na których mamy do rozlokowania 3 elektrony. W pierwszym przybliżeniu każdy ze sposobów rozlokowania elektronów na orbitalach p będzie miał taką samą energię czyli mamy do czynienia ze stanem zdegenerowanym. Jednak jeżeli uwzględnimy oddziaływanie elektronów ze sobą otrzymamy poziomy o różnej energii odpowiadające stanowi faktycznemu obserwowanemu na drodze eksperymentalnej. Konkretnie poziomy energetyczne charakteryzujące się określonymi wartościami liczb kwantowych noszą nazwę termów atomowych. Jak widać określonej konfiguracji elektronowej atomu może odpowiadać kilka termów różniących się energią. Charakterystyka termów czyli stanów elektronowych atomu wymaga określenia dla nich wartości własnych operatorów kwadratu momentu pędu i kwadratu spinu lub liczb kwantowych określających te wartości własne. Dla atomu wieloelektrodowego mamy zbiór liczb L , S , M_L i M_S , odpowiadających liczbom kwantowym dla atomu wodoru. Skoro tak, to jeżeli wypadkowy moment pędu wszystkich elektronów wynosi L , to odpowiadająca mu liczba M_L przyjmuje wartości od $-L$ do L , czyli stan jest zdegenerowany $(2L+1)$ krotnie. Podobnie dla spinu mamy $(2S+1)$ krotną degenerację nazywaną multipletowością. Oznaczenia termów są analogiczne jak w przypadku stanów jednoelektrodowych, i tak dla $L=0, 1, 2, 3$ itd. stosuje się symbole S , P , D , F i dalsze z pominięciem litery J . Po lewej stronie symbolu termu, u góry, podaje się jego multipletowość. Mamy jeszcze jedną wartość różnicującą termy, a jest nią całkowity moment pędu elektronów będący wektorową sumą orbitalnego i spinowego momentu pędu. Dla oznaczenia tej wartości stosuje się literę J gdy dotyczy ona wszystkich elektronów w atomie lub j gdy stosujemy ją do jednego elektronu. W związku z tym termy opisuje się za pomocą ogólnego symbolu: $^{2S+1}L_J$. Ponieważ całkowity moment

pędu jest sumą wektorową to przyjmuje on wartości w zakresie $L+S$ do $|L-S|$ czyli $2S+1$ różnych wartości, gdy $S \leq L$ lub $2L+1$ gdy $L < S$.

Dla zamkniętopowłokowych atomów stanem (termem) podstawowym jest term 1S , ponieważ dla elektronów tworzących zamkniętą powłokę (lub podpowłokę) wypadkowy orbitalny moment pędu i wypadkowy spin są zawsze równe zero. Weźmy pod uwagę atom boru mający jeden elektron na orbitalu p . Spin tego elektronu wynosi $\frac{1}{2}$, a rzut orbitalnego momentu pędu może być równy $+1, 0, -1$ w zależności od tego, który z orbitali p zajmuje elektron. Z tego wynika, że całkowity orbitalny moment pędu wynosi 1 i podstawowym stanem jest term 3P . W przypadku, gdy na orbitalu p znajdują się dwa elektrony sytuacja staje się bardziej skomplikowana. Możliwe przyporządkowanie elektronów do orbitali spinowych dla konfiguracji p^2 przedstawione zostało w tabeli 5.1.

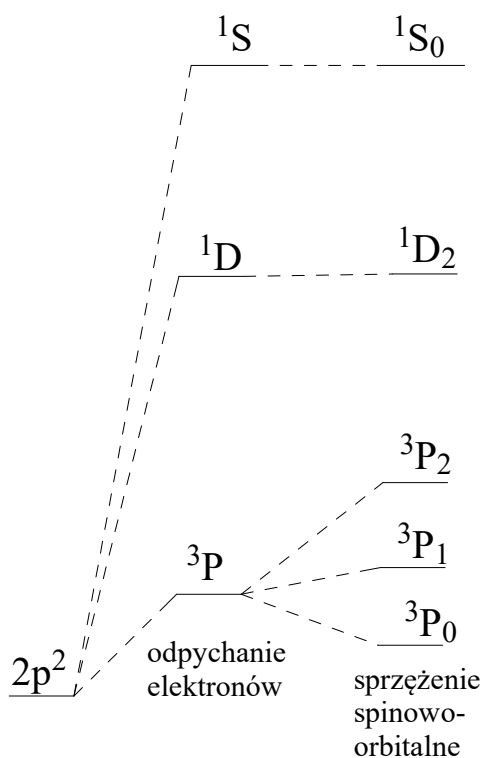
Tabela 5.1. Przyporządkowanie dwóch elektronów orbitalom spinowym dla konfiguracji p^2 .

1	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow$	$\uparrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\downarrow$	
0		$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$		$\uparrow$	$\downarrow$		$\uparrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\uparrow$		$\downarrow$
-1			$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$
L	2	0	-2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1
S	0	0	0	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	0

Biorąc pod uwagę podane wartości M_L i M_S dla poszczególnych przyporządkowań elektronów możemy dla konfiguracji p^2 określić trzy termy: 1D , 3P i 1S . Aby określić term podstawowy posługujemy się regułami Hunda, zgodnie z którymi:

- termem podstawowym jest term o największej multipletowości;
- spośród termów o największej multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości L ;
- jeżeli podpowłoka jest zapełniona elektronami mniej niż w połowie to poziomem podstawowym jest poziom o najmniejszej wartości J ; jeśli podpowłoka zapełniona jest więcej niż w połowie to jest nim term o najwyższej wartości J .

Uwzględniając powyższe możemy przedstawić schemat rozszczepiania termów dla konfiguracji p^2 tak jak na rysunku 5.1.



Rysunek 5.1. Schemat rozszczepiania termów dla konfiguracji p^2 .

W tabeli 5.2 zebrane zostały termy dla konfiguracji p^n i d^n .

Tabela 5.2. Termy atomowe dla poszczególnych konfiguracji podpowłok p i d .

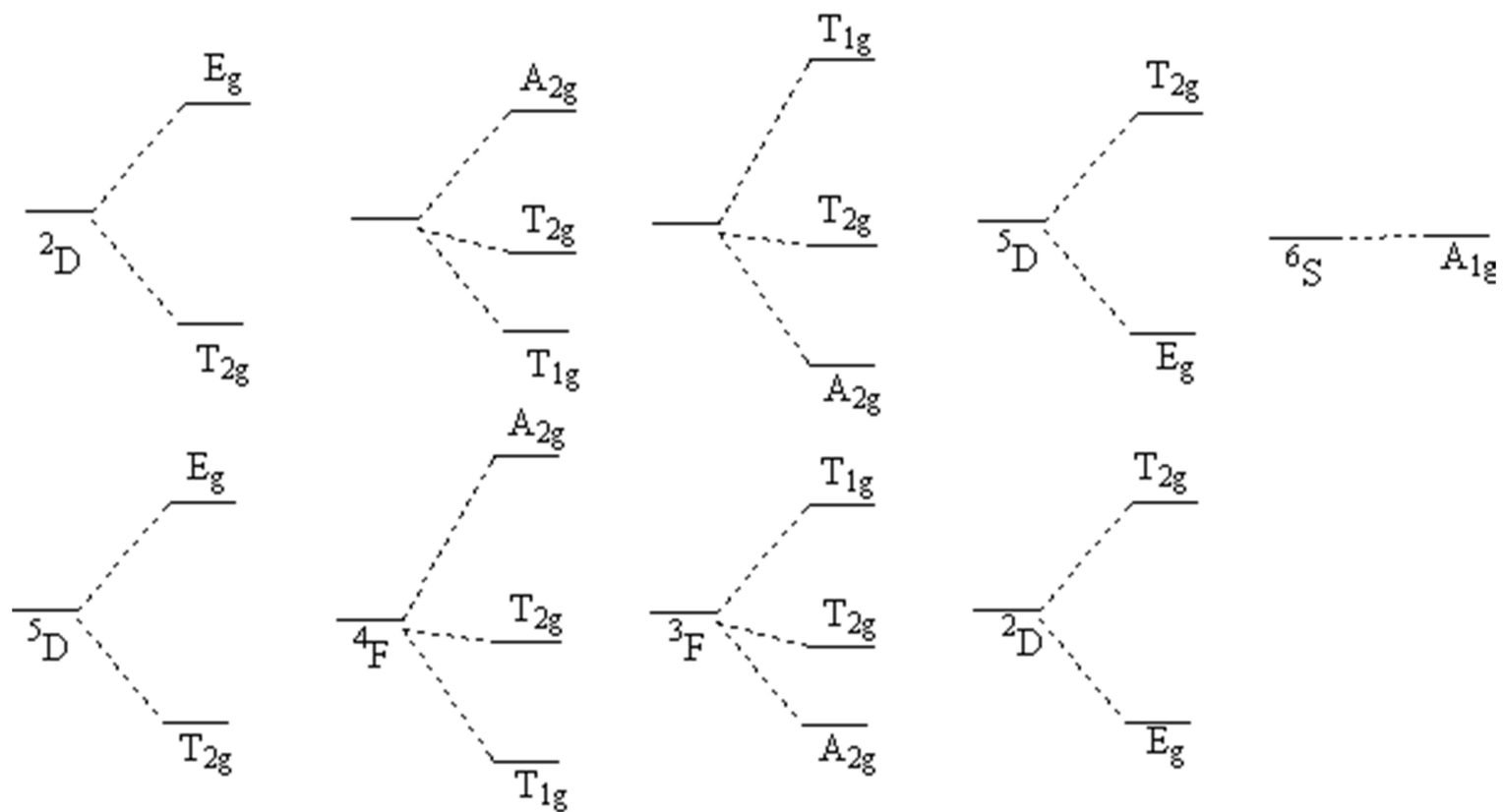
konfiguracja	Termy
p^1, p^5	2P
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

Zastosowanie teorii grup do wyznaczania termów pozwala wyznaczyć termy podstawowe dla układów dla których symetria jest niższa niż sferyczna jak ma to miejsce w przypadku cząsteczek. Sam opis matematyczny dotyczący zagadnienia odpychania elektronów na częściowo zajętych powłokach jest skomplikowany. Analogicznie do rozszczepiania termów dla konfiguracji p^2 zobrazujemy oddziaływanie elektronów dla

The diagram illustrates the energy levels for a d^2 configuration. It starts with a single d^2 level on the left. This level splits into two main branches: a higher-energy **Singlet** branch and a lower-energy **Triplet** branch. The **Singlet** branch further splits into three levels labeled $1S_0$, $1G_4$, and $1D_2$. The **Triplet** branch splits into two sub-branches: **stany spinowe** (spin states) and **termy sprzężenie orbitalne** (orbital coupling terms). The **stany spinowe** sub-branch splits into $3p$ and $3F_4$ levels. The **termy sprzężenie orbitalne** sub-branch splits into $3F$ and $3F_2$ levels. The $3F$ level further splits into $3F_3$ and $3F_2$ levels. The $3F_2$ level splits into five magnetic sublevels labeled M_J with values 2, 1, 0, -1, and -2. These sublevels are further labeled with their corresponding magnetic quantum numbers: $2g$, g , 0 , $-g$, and $-2g$. The $3F_2$ level is also labeled with **multipty sprzężenie s-l** (spin-orbit coupling multiplets). The entire diagram is labeled **pole magnetyczne** (magnetic field) at the bottom.

W związkach koordynacyjnych wykazano, że dla układów oktaedrycznych, tetraedrycznych i sześciennych termy jonu centralnego niezależnie od multipletowości rozszczepiają się na:

$$\begin{aligned} S &\rightarrow A_1 \text{ (singletowy)} \\ P &\rightarrow T_1 \text{ (tripletowy)} \\ D &\rightarrow E \text{ (doubletowy)} + T_2 \text{ (tripletowy)} \\ F &\rightarrow A_2 \text{ (singletowy)} + T_1 \text{ (tripletowy)} + T_2 \text{ (tripletowy)} \\ G &\rightarrow A_1 \text{ (singletowy)} + E \text{ (doubletowy)} + T_1 \text{ (tripletowy)} + T_2 \text{ (tripletowy)} \end{aligned}$$



Rysunek 5.3. Rozszczepianie termów podstawowych w polu ligandów rozmieszczonych oktaedrycznie.

Dla układów, w których sprzężenie Russella–Saundersa odgrywa rolę, wystarcza niewielka liczba parametrów opisujących różnice pomiędzy termami. Dla podpowłoki d opis zróżnicowania termów umożliwia zastosowanie trzech parametrów, a dla orbitali f – czterech. Mowa tu o parametrach Racah. Energię termów można więc wyrazić za pomocą całek Slatera–Condon (F_0, F_2, F_4) lub prościej za pomocą parametrów A, B i C . Związek pomiędzy tymi dwoma formalizmami jest następujący:

$$A = F_0 - 49F_4; \quad B = F_2 - 5F_4; \quad C = 35F_4$$

W związku z tym energię termów dla podpowłoki d można wyrazić poprzez parametry Racah w sposób następujący:

d^2, d^8	3F	$= A - 8B$
	3P	$= A + 7B$
	1G	$= A + 4B + 2C$
	1D	$= A - 3B + 2C$
	1S	$= A + 14B + 7C$
d^3, d^7	4F	$= 3A - 15B$
	4P	$= 3A$
	2H	$= 3A - 6B + 3C$
	2G	$= 3A - 11B + 3C$
	2F	$= 3A + 9B + 3C$
	$^2D(2)$	$= 3A + 5B + 5C \pm (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$
d^4, d^6	5D	$= 6A - 21B$
	3H	$= 6A - 17B + 4C$
	3G	$= 6A - 12B + 4C$
	3F	$= 6A - 5B + 11/2C \pm (68B^2 + 4BC + 9C^2)^{1/2}$
	3D	$= 6A - 5B + 4C$
	3P	$= 6A - 5B + 11/2C \pm 1/2 (912B^2 - 24BC + 9C^2)^{1/2}$
	1I	$= 6A - 15B + 6C$
	1G	$= 6A - 5B + 15/2C \pm 0.5(708B^2 - 12BC + 9C^2)^{1/2}$
	1F	$= 6A + 6C$
	1D	$= 6A + 9B + 15/2 C \pm 3/2(144B^2 + 8BC + C^2)^{1/2}$
	1S	$= 6A + 10B + 10C \pm 2(193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$
d^5	6S	$= 10A - 35B$
	4G	$= 10A - 25B + 5C$

	4F	$= 10A - 13B + 7C$
	4D	$= 10A - 18B + 5C$
	4P	$= 10A - 28B + 7C$
	2I	$= 10A - 24B + 8C$
	2H	$= 10A - 22B + 10C$
	2G	$= 10A - 13B + 8C$
	2G	$= 10A + 3B + 10C$
	2F	$= 10A - 9B + 8C$
	2F	$= 10A - 25B + 8C$
	2D	$= 10A - 4B + 10C$
	2D	$= 10A - 3B + 11C \pm 3(57B^2 + 2BC + C^2)^{1/2}$
	2P	$= 10A + 20B + 10C$
	2S	$= 10A - 3B + 8C$

Zapis energii termów przy użyciu parametrów Racah jest wykorzystywany nie tylko do opisu elektronów w atomach, lecz również ma odniesienie do opisu struktur elektronowych związków koordynacyjnych.

Rozszerzeniem powyższych rozważań jest rozpatrzenie stanów energetycznych nie dla izolowanych atomów, a dla cząsteczek. W przypadku atomu jego stan energetyczny określa konfiguracja elektronowa i wypadkowe: spin oraz orbitalny moment pędu, ewentualnie rozszerzone o wartość całkowitego momentu magnetycznego (J). W przypadku cząsteczki podobnie jak w atomie izolowanym mamy zdefiniowane wartości wypadkowego spinu (S , M_s), ale wypadkowy moment orbitalny nie jest dokładnie określony. Wynika to z faktu, że moment pędu jest określony, dla cząsteczek, jedynie wzdłuż osi pokrywającej się z wiązaniem pomiędzy atomami w cząsteczce. Dlatego w cząsteczce mamy określoną wartość liczby M_L przy braku możliwości określenia wartości L . Kolejną istotną różnicą pomiędzy atomem a cząsteczką jest zależność energii elektronowej cząsteczki od bezwzględnej wartości liczby M_L co nie ma miejsca w przypadku atomów. Odpowiednikiem wypadkowej liczby L charakteryzującej termy atomowe, w cząsteczkach jest liczba kwantująca składową „z” (przyjmujemy, że wiązanie pomiędzy atomami w cząsteczce leży na osi z) wypadkowego wewnętrznego momentu pędu: $\Omega = M_L + M_s$. Ostatecznie term cząsteczkowy zapiszemy w postaci: ${}^{2S+1}|M_L|_{\Omega}$

Znając konfigurację elektronową cząsteczki możemy bez trudu określić liczbę M_L , która determinuje multiplet termu. Dla oznaczenia termów cząsteczkowych stosuje się duże

litery greckie w sposób podobny do termów atomowych. I tak dla wartości $|M_L| = 0, 1, 2, 3$ mamy termy odpowiednio $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$. Rozpatrzmy następnie termy cząsteczkowe odpowiadające wiązaniom typu σ i π w cząsteczkach. Orbital cząsteczkowy typu σ tworzy się z atomowych orbitali typu s lub orbitali p_z lub w wyniku nakładania orbitali s i p_z (leżących wzdłuż osi wiązania), dla których magnetyczna liczba kwantowa wynosi 0. Orbitale π_x i π_y nie są funkcjami własnymi składowej „z” momentu pędu gdyż powstają z orbitali typu p_x i p_y . Natomiast kombinacje orbitali p_x i p_y w postaci $p_1=2^{-1/2}(p_x - ip_y)$ i $p_{-1}=2^{-1/2}(p_y - ip_x)$ mają zdefiniowane wartości momentu pędu równe $\hbar$ i $-\hbar$. Zastosowanie urojonych składowych orbitali p pozwala na określenie dla nich wartości m_l odpowiednio jako 1 i -1 i dalej bez problemu da się wyznaczyć wartość M_L jako sumę m_l . Dla przykładu określmy term dla cząsteczki H_2 . Mamy tu dwa elektrony na orbitalu σ , zatem $M_L = 0$, a sprawowanie spinów daje wartość S także równą zero, więc dla cząsteczki H_2 mamy term typu $^1\Sigma_g$ (g – określa parzystość termu względem środka symetrii). Rozpatrując cząsteczkę tlenu możemy pominąć elektrony zajmujące orbital typu σ jako niewnoszące wkładu do M_L . Podobnie dla powłoki π_{2p} obsadzonej przez 4 elektrony wkład jest zerowy. Natomiast niezerowy wkład występuje dla elektronów zajmujących antywiązące orbitale $(\pi_{2px}^*)^1(\pi_{2py}^*)^1$. Zgodnie z podanymi powyżej urojonymi składowymi tych orbitali możemy zapisać jako $(\pi_1^*_{2p})^1(\pi_{-1}^*_{2p})^1$ i określić wartości m_l jako 1 i -1 co prowadzi do wartości $M_L=0$, czyli termu typu $^3\Sigma_u$ (dwa niesparowane elektrony dają multipletowość równą 3, a brak symetryczności rozkładu elektronów termu wobec środka symetrii cząsteczki homojądrowej zaznaczona jest przez indeks u).

6. Teorie wiązania chemicznego w związkach koordynacyjnych

6.1. Teoria orbitali cząsteczkowych

Przejdźmy teraz do cząsteczek i wiązań w nich występujących ze szczególnym naciskiem na te elementy, które są istotne z punktu widzenia związków koordynacyjnych. W związkach koordynacyjnych mamy do czynienia z różnymi typami oddziaływania pomiędzy cząsteczkami, od stosunkowo słabych oddziaływań van der Walsa (związki klatratowe) do typowych wiązań kowalencyjnych. Jednak przed przystąpieniem do omawiania wiązań w związkach koordynacyjnych przyjrzyjmy się dwóm podstawowym teoriom elektronowej budowy cząsteczek.

Próba rozwiązania równania falowego, jako podstawowego opisu cząsteczki wieloelektronowej wymaga zastosowania szeregu przybliżeń, z których początkowym jest oczywiście założenie nieruchomości jąder. Generalnie wprowadzone zostały dwa różne przybliżenia. Jedno oparte na rachunkach Heitlera i Londona z roku 1927 dotyczących cząsteczki wodoru i znane jako teoria wiązań walencyjnych (BV) oraz drugie wzorowane na zasadzie rozbudowywania powłok atomowych z przypisaniem elektronom odpowiednich orbitali. Oczywiście ta druga teoria to teoria orbitali cząsteczkowych (MO). Różnica w obydwu podejściach dotyczy sposobu konstrukcji funkcji falowej. W teorii wiązań walencyjnych skupiamy się na oddzielnych atomach i zlokalizowanych orbitalach atomowych przy konstrukcji cząsteczki, a w drugiej teorii elektronom przypisuje się orbitale obejmujące całą cząsteczkę. Teoria orbitali cząsteczkowych jest nie tylko pojęciowo bardziej intuicyjna, lecz także jej aparat matematycznych jest prostszy. Podstawowe zasady teorii MO są bardzo podobne do reguł dotyczących elektronów w atomie. Elektron w cząsteczce opisany jest funkcją falową reprezentującą go w określonym obszarze cząsteczki; o kształcie i energii orbitali cząsteczkowych decydują liczby kwantowe, które je opisują i również obowiązuje zakaz Pauliego przy rozmieszczaniu elektronów na poszczególnych orbitalach cząsteczkowych. Istotną różnicę stanowi wielocentrowość orbitali cząsteczkowych w odróżnieniu od jednocentrowych orbitali atomowych. Rozpatrzenie ruchu elektronu w polu dwóch jąder atomowych pozwala zauważyć, że w momencie gdy przebywa on w pobliżu jednego z nich to oddziaływanie z drugim jądrem jest znikome. W związku z tym można go opisać funkcją falową związaną z danym jądrem atomowym i zastosować to samo przybliżenie dla drugiego jądra w cząsteczce. Innymi słowy orbital cząsteczkowy możemy skonstruować jako liniową kombinację orbitali atomowych. To przybliżenie jest duże, jednak z analizy widm rentgenowskich cząsteczek wynika, że im bardziej elektron związany jest w cząsteczce tym bardziej jego energia jest zbliżona do energii w swobodnym jonie. To wskazuje, że udział w procesie tworzenia wiązania w cząsteczce mają jedynie elektrony walencyjne. Zastosowanie do elektronów walencyjnych metody liniowej kombinacji orbitali atomowych jest znacznym przybliżeniem, ponieważ elektrony te ulegają dużemu wpływowi ruchu jąder, jak to wynika z oscylacyjnej struktury widm elektronowych. Jednak przybliżenie pozwala odnosić własności cząsteczek do własności atomów je tworzących, a z drugiej strony pozwala na łatwe zrozumienie natury orbitali cząsteczkowych i znaczne uproszczenie obliczeń.

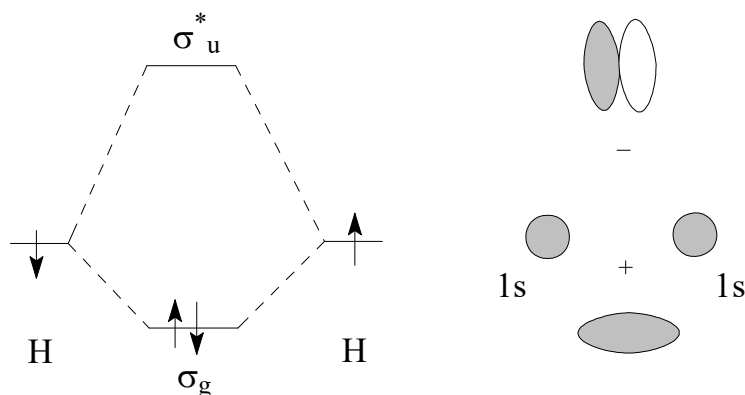
Nie wnikając w aparat matematyczny, tworzenie wiązania chemicznego w teorii orbitali cząsteczkowych zgodnie z przybliżeniem liniowej kombinacji orbitali atomowych

jest, możliwe jeżeli spełnione są następujące warunki nałożone na funkcje falowe orbitali ulegających kombinacji:

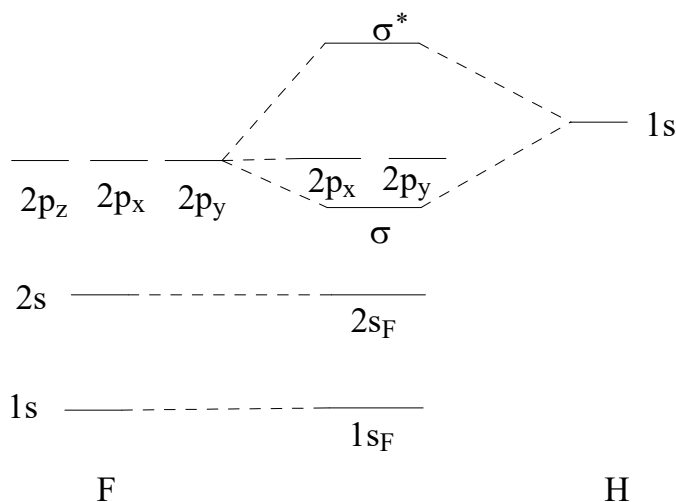
1. energie orbitali w odpowiadających im atomach poddanych kombinacji liniowej muszą być porównywalne;
2. orbitale ulegające kombinacji muszą w możliwie dużym stopniu nachodzić na siebie;
3. orbitale poddane kombinacji muszą wykazywać taką samą symetrię względem osi łączącej jądra atomowe.

Tak sformułowane warunki pozwalają na wysunięcie wniosków odnoszących się do wiązań chemicznych. Otóż, jeżeli energia orbitali tworzących wiązanie będzie prawie identyczna to powstające wiązanie będzie miało charakter kowalencyjny, a jego siła będzie wzrastać wraz ze wzrostem nakładania się tych orbitali. Jeżeli energia orbitalu jednego atomu będzie znacznie niższa niż energia drugiego orbitalu, a tym samym ich nakładanie będzie znikome, to wytworzone wiązanie będzie miało charakter jonowy, a orbital wiążący w znacznej mierze będzie orbitalem atomowym. W ostatnim przypadku, gdy różnica energetyczna pomiędzy orbitalami tworzącymi wiązanie jest stosunkowo nieduża powstaje wiązanie atomowe spolaryzowane przy większym udziale orbitalu atomowego tego atomu, którego orbitale są niżej energetyczne. Podane zależności odnoszą się do cząsteczkowego orbitalu wiążącego, a jak wygląda sytuacja w przypadku stanów niewiążących tak istotnych w chemii związków koordynacyjnych? Stan niewiążący (cząsteczkowy orbital niewiążący) pojawia się gdy różnica energetyczna pomiędzy orbitalami atomów jest duża przy jednoczesnym całkowitym obsadzeniu orbitalu atomu o niższej energii. W przypadku gdy energia orbitali wziętych do liniowej kombinacji jest zbliżona, ale jeden z nich jest obsadzony dwoma elektronami (np. wolna para elektronowa na azocie w cząsteczce amoniaku) to wiązanie jest możliwe w wyniku podziału ładunku i częściowego przeniesienia na orbital akceptora (np. BF_3). Warunkiem jest tutaj duże nakładanie się orbitali donora i akceptora. Ostatni przypadek ma miejsce bardzo często dla związków lantanowców. Mamy tutaj do czynienia z porównywalnymi energiami orbitali przy jednocześnie praktycznie zerowym ich nakładaniu. Jak wspomniano ma to często miejsce w przypadku związków metali przejściowych czego przykładem może być duża liczba paramagnetycznych związków tych pierwiastków. Zanik paramagnetyzmu związany ze sparowaniem elektronów wymagałby utworzenia połączeń metal-metal, które nie tworzą się z powodu znikomego nakładania się orbitali dwóch atomów tych pierwiastków, a dodatkowo niesparowane elektrony są ulokowane na orbitalach znajdujących się na granicy zrębu atomu.

Opierając się na teorii orbitali cząsteczkowych rozpatrzmy wzajemne oddziaływanie orbitali o tej samej energii i symetrii. Jako przykładem posłużmy się cząsteczką wodoru czyli weźmy pod uwagę dwa orbitale typu $1s$ oddziałujące ze sobą:

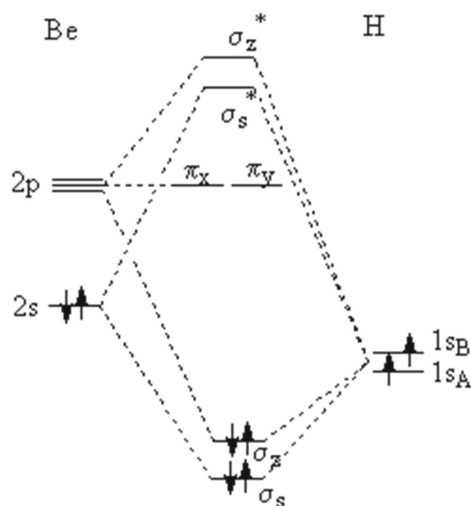


Jak widać w wyniku tego oddziaływania powstają dwa orbitale cząsteczkowe: wiążący orbital typu σ_g o energii niższej od energii orbitali atomowych $1s$ oraz antywiążący σ_u^* o energii wyższej od energii orbitali atomowych. Różnica energetyczna pomiędzy poziomem orbitali atomowych a cząsteczkowym orbitalem wiążącym jest mniejsza od różnicy energii pomiędzy poziomem orbitali atomowych a energią orbitalu antywiążącego. Wskaźniki g i u oznaczają symetrię lub bark symetrii orbitalu cząsteczkowego względem środka symetrii. Orbitale symetryczne względem osi obrotu o dowolny kąt leżący wzdłuż wiązania oznaczane są jako σ , zaś niesymetryczne względem odbicia w płaszczyźnie symetrii jako π . W przypadku cząsteczek dwuatomowych heterojądrowych tworzenie orbitali cząsteczkowych jest obwarowane zastrzeżeniami podanymi wcześniej, a odnoszącymi się do energii, symetrii i wielkości nakładania się orbitali atomowych. Jako przykład niech posłuży cząsteczka HF.

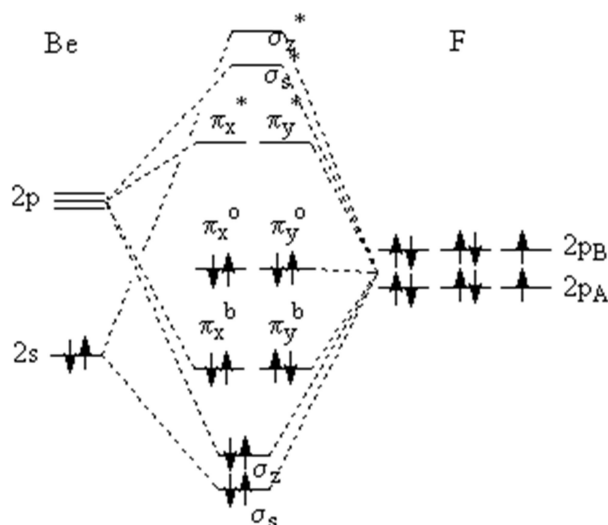


Orbitale $2p_x$ i $2p_y$ fluoru nie ulegają kombinacji z orbitalem $1s$ wodoru ze względu na położenie prostopadłe do osi łączącej jądra. Utworzenie orbitalu σ w wyniku kombinacji orbitalu p_z fluoru i orbitalu $1s$ wodoru jest możliwe ze względu na ułożenie orbitalu p_z w osi łączącej jądra.

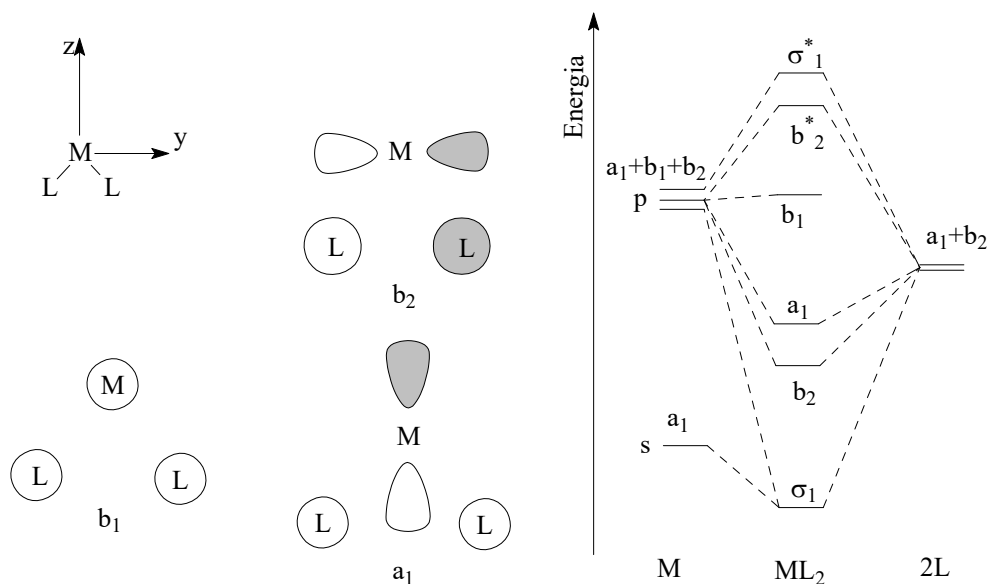
W analogiczny sposób można konstruować diagramy orbitali cząsteczkowych dla innych cząsteczek trójatomowych. Weźmy pod uwagę dwie cząsteczki BeH_2 i BeF_2 . Pierwsza z nich jest liniową cząsteczką o symetrii $D_{\infty h}$. Przyjmując oś z jako oś symetrii C_{∞} mamy nakładanie się orbitali atomu Be ($2s$ i $2p$) i wodoru. Orbitale p_x i p_y nie nakrywają się z orbitalami $1s$ wodoru ze względu na położenie prostopadłe do osi wiązania i przechodzą w niewiążące orbitale π . Cząsteczka ma środek symetrii, więc orbitale cząsteczkowe będą typu u i g. Orbital σ_s jest typu g, a σ_z typu u. Orbitale π są typu u.



W przypadku drugiej cząsteczki, czyli fluorku berylu pojawiają się wiązania π .

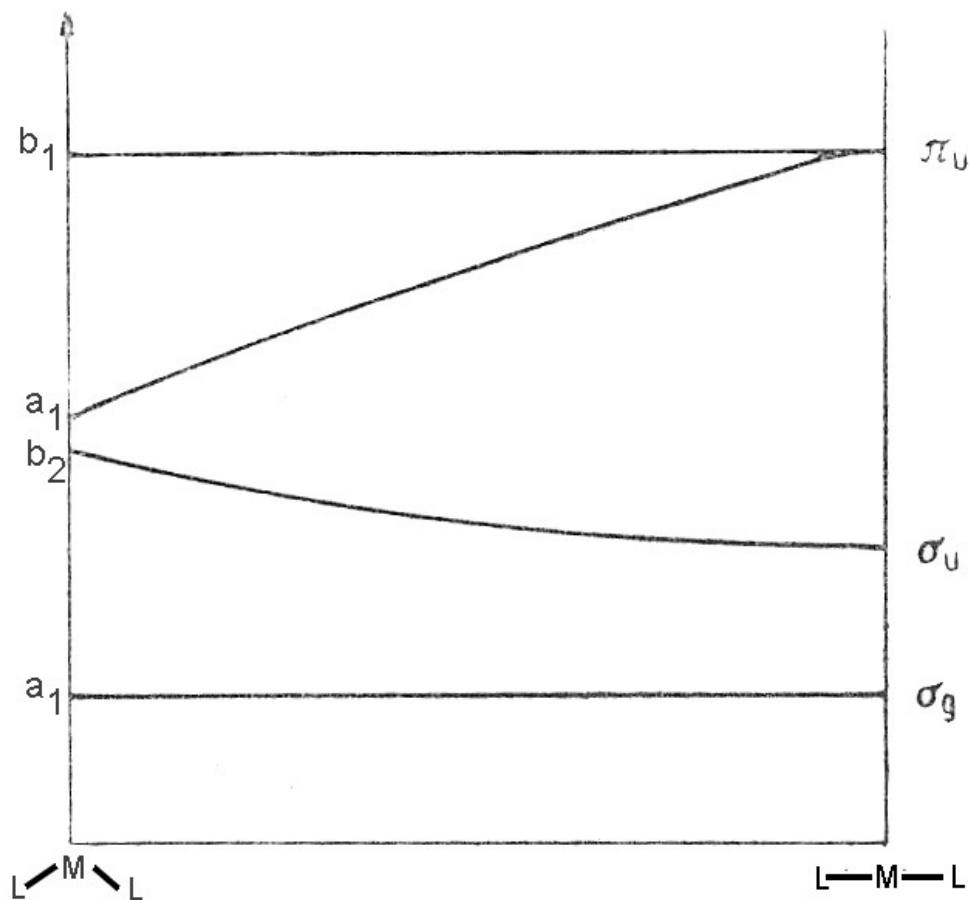


W tym związku orbitale cząsteczkowe σ tworzą się z atomowych orbitali $2s$ i $2p$ Be oraz $2p_z$ F. Kombinacja $2p_x$, $2p_y$ Be oraz $2p_x$, $2p_y$ fluoru tworzy wiązania π . Opisuąc wiązania w tej cząsteczce rozpatrywać trzeba nie dwa atomy, a trzy. Tutaj grupa trzech atomów tworzy niepodzielną całość, wokół której rozmyta jest chmura elektronowa tworząca wiązanie; powstaje trójbcentrowy orbital cząsteczkowy. Generalnie orbital trójbcentrowy może obejmować całą cząsteczkę, i tutaj opis przy użyciu metody orbitali cząsteczkowych jest bardzo adekwatny, lub też stanowić fragment większej całości. W tym drugim przypadku, istotnym dla na przykład borowodorów, metoda orbitali cząsteczkowych nie jest stosowana do rozpatrywania orbitali n -centrowych (gdzie n - oznacza liczbę atomów w cząsteczce) gdyż delokalizacja elektronów nie obejmuje całej cząsteczki, a jedynie jej fragment. Dlatego też uzyskane wyniki dla orbitali $n-k$ centrowych (gdzie $k > 0$ i $k \leq n$) nie różnią się w sposób znaczący od tych jakie uzyskano by rozpatrując całą cząsteczkę. Rozpatrzmy dla przykładu cząsteczkę tlenku azotu(IV). Mamy tu sytuację gdzie energia orbitali p atomu środkowego (N) różni się od energii orbitali p atomów skrajnych (O). To powoduje asymetrię poziomów energetycznych dla wiązania π pomiędzy azotem a tlenem wynikającą, w uproszczeniu, z różnicy energii orbitali p tlenu i azotu. W przypadku cząsteczek trójatomowych nasuwa się pytanie co powoduje, że jedne są liniowe jak BeH_2 a inne jak H_2O mają budowę kątową. Diagram orbitali cząsteczkowych dla cząsteczki typu ML_2 uwzględniający energię i symetrię orbitali atomowych i cząsteczkowych przedstawia się następująco:



Cząsteczka należy do grupy punktowej symetrii C_{2v} i są tu możliwe następujące operacje symetrii: obrót o 180° wokół osi z (oś C_2), odbicie w płaszczyźnie pionowej xz (σ_v) i odbicie w płaszczyźnie yz (σ_v). Ze względu na dużą różnicę poziomów energetycznych

orbitali $1s$ L i $2s$ M pomija się ich kombinację przyjmując, że poziom $2s$ M jest niewiążący. Orbital $2p_x$ pierwiastka M jest antysymetryczny (zmienia znak) ze względu na odbicie w płaszczyźnie yz i dlatego nie ulega kombinacji z $1s$ wodoru pozostając niewiążącym. Powstające orbitale cząsteczkowe są: symetryczne względem wszystkich operacji symetrii - typu a_1 ; antysymetryczne względem osi C_2 typu b i antysymetryczne względem płaszczyzny yz b_1 i xz b_2 . Rozważenie zmian energii orbitali cząsteczkowych wraz ze zmianą kąta w cząsteczce trójątomowej prowadzi do uzyskania następującego wykresu, zwanego, od nazwiska jego twórcy, diagramem Walsha:

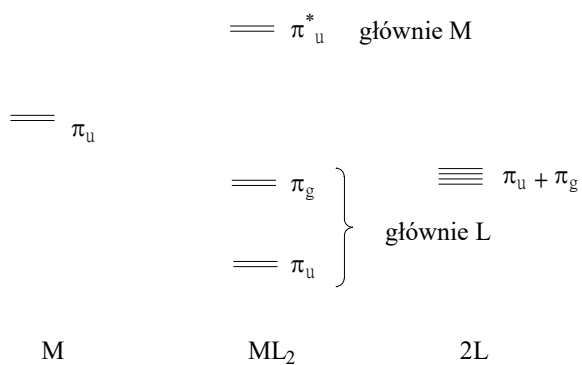


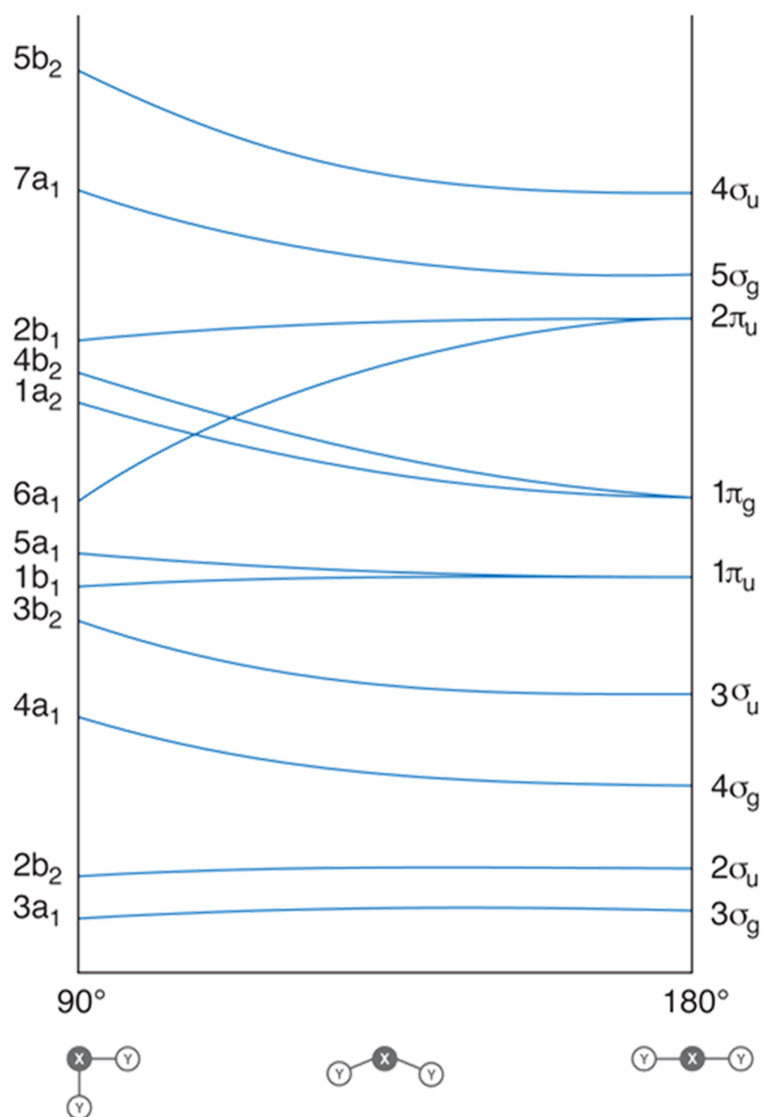
Rysunek 6.1. Diagram Walsha dla cząsteczki ML_2 z wiązaniami σ .

Z przedstawionego diagramu widać, że wraz ze zwiększaniem się kąta w cząsteczce trójątomowej energia orbitali cząsteczkowych a_1 i b_1 ulega zmniejszeniu natomiast energia orbitalu a_2 zwiększa się. Energia orbitalu b_2 nie ulega zmianie wraz ze zmianą kąta L-M-L w cząsteczce. W związku z tym cząsteczki trójątomowe mające cztery elektrony na cząsteczkowych orbitalach walencyjnych będą liniowe (BeH_2), a mające więcej elektronów walencyjnych, jak H_2O , kątowe. W przypadku wody wszystkie cztery orbitale są obsadzone, a

kąt $104,5^\circ$ jest wynikiem kompromisu pomiędzy tendencją do zwiększania kąta L-M-L przez orbitale $2a_1$ i $2b_1$, a tendencją do jego zmniejszania przez orbital $3a_1$.

Istotnym zagadnieniem jest uwzględnienie wiązań wielokrotnych, czyli wiązań typu π . W większości przypadków orbitale p atomów L mają niższą energię od orbitali p atomu M. W takim układzie dla cząsteczki liniowej (np. MgF_2) powstaje układ przedstawiony na rysunku.





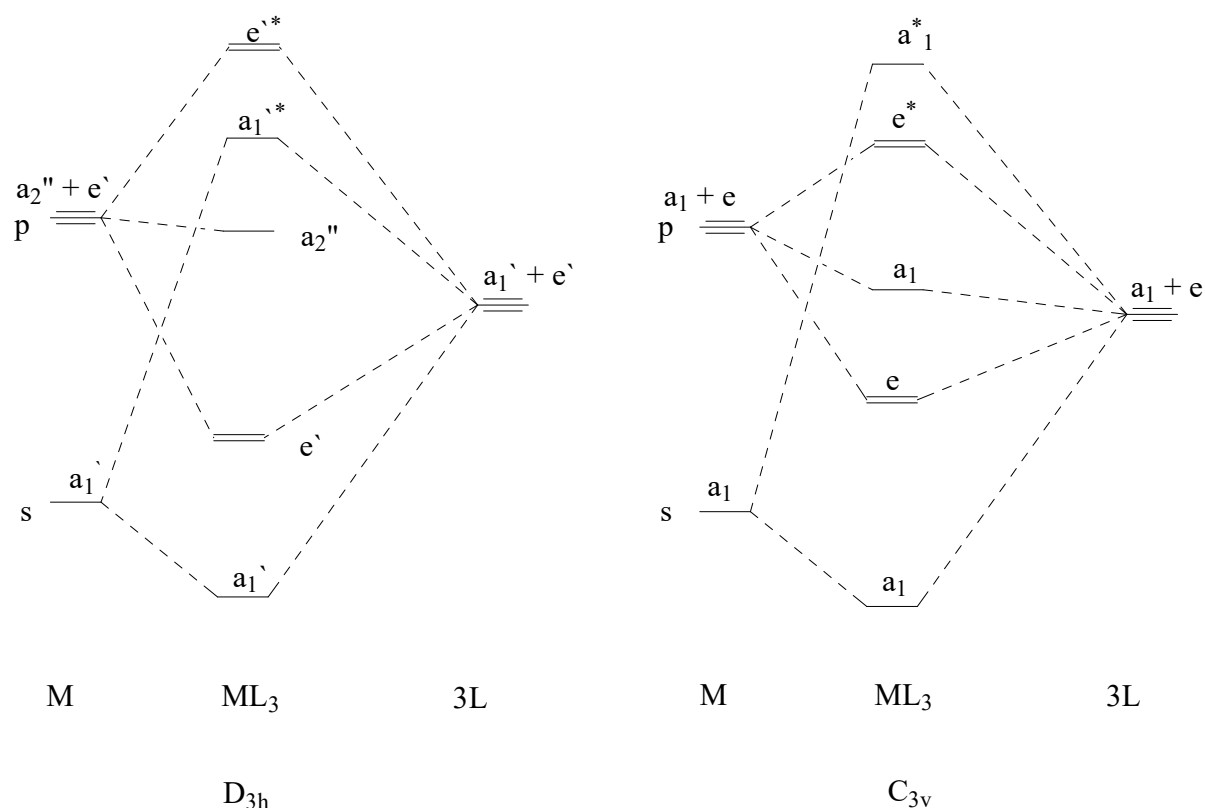
Rysunek 6.2. Diagram Walsha dla cząsteczki ML_2 z wiązaniami π .

Jak widać z rysunku 6.2. orbitale wiążące π są w przeważającej części zlokalizowane na ligandach, a niewiążące całkowicie na nich zlokalizowane. Te orbitale nieznacznie zmieniają swoją energię w trakcie zmiany geometrii cząsteczki. Geometria w głównej mierze zależy od stopnia obsadzenia orbitalu π_u^*/a_1 analogicznie do sytuacji jaka ma miejsce w przypadku cząsteczki wyłącznie z wiązaniami σ . W związku z tym oraz niższą energią orbitali wiążących i niewiążących od energii orbitalu π_u^* geometria liniowa będzie bardziej uprzywilejowana przy zapełnianiu orbitali π_u i π_g . Dopiero w momencie znalezienia się elektronów na antywiązącym orbitalu π_u^* , i uzyskaniu konfiguracji $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^4(\pi_u^*)^1$, zginanie cząsteczki stanie się uprzywilejowane ze względów energetycznych. Przykładami takich układów mogą być NO_2 i CO_2^- , które mają taką samą konfigurację elektronową i są

zgięte, gdy tymczasem CO_2 , NO_2^+ i MgF_2 mają o jeden elektron mniej i są liniowe. W trójatomowych cząsteczkach z wiązaniem π maksymalnie można umieścić 12 elektronów na orbitalach molekularnych zachowując liniową geometrię cząsteczki. Dodatkowo należy uwzględnić po $2e^-$ z orbitali $2s$ takich ligandów jak F, O czy N co powoduje wzrost maksymalnej liczby elektronów walencyjnych do 16. Układy o liczbie elektronów 17, 19 i 20 będą zgięte ponieważ orbital π_{u/b_1}^* mający energię wyższą niż π_{u/a_1}^* prawie nie ulega zmianie w trakcie zginania cząsteczki. Kolejne układy z 21 i 22 elektronami walencyjnymi są liniowe ponieważ wypełniane są tu orbitale σ^* , które ulegają silnej destabilizacji w wyniku zmiany geometrii z liniowej na zgiętą. Układy o 24 elektronach są nietrwałe ponieważ mają wypełnione wszystkie orbitale antywiązące. Najslabiej związane, a tym samym najbardziej reaktywne elektrony w tego typu cząsteczkach znajdują się na antywiązącym orbitalu π_{u/a_1}^* zlokalizowanym głównie na atomie centralnym cząsteczki. W związku z tym w reakcjach NO_2 i NO_2^- nie atom tlenu, a atom azotu będzie pełnił rolę donora.

Określanie liniowości cząsteczki na podstawie ilości elektronów walencyjnych może być złudne. W przypadku gdy orbital s atomu M w znikomym stopniu uczestniczy w tworzeniu wiązania, to rośnie udział orbitalu p_z przez co zgięcie cząsteczki staje się bardziej uprzywilejowane. Jednocześnie zmiana kąta między wiązaniami nie musi spowodować zmiany geometrii z liniowej na zgiętą lub odwrotnie przy określonej liczbie elektronów walencyjnych.

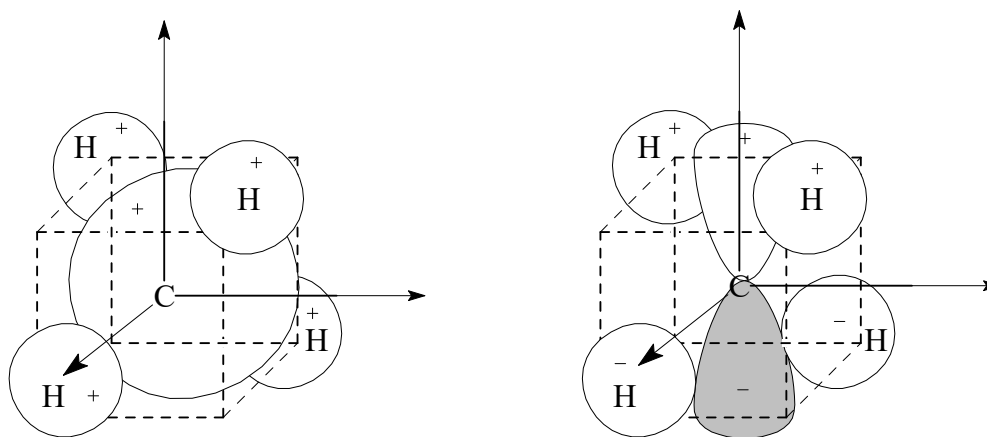
Jako kolejne rozpatrzmy cząsteczki typu ML_3 . Dla takich cząsteczek możemy oczekiwać dwóch granicznych struktur: płaskiej (D_{3h}) i piramidalnej (C_{3v}) przy założeniu tworzenia tylko wiązań typu σ z ligandami. Rozpatrując pod kątem symetrii orbitale atomu centralnego i ligandów w płaskich cząsteczkach ML_3 stwierdzamy, że orbital s atomu M przekształca się w a_1' , orbitale p_x i p_y tworzą podwójnie zdegenerowany poziom e' podczas gdy p_z przekształca się w a_2'' . Orbitale σ trzech ligandów przekształcają się w $a_1' + e'$. Jeżeli geometria cząsteczki ulegnie zmianie z płaskiej do piramidalnej poprzez wysunięcie atomu M z płaszczyzny ligandów (wzdłuż osi trójkrotnej) odpowiednie orbitale przekształcają się w: a_1 , e , a_1 , $a_1 + e$. Odpowiednie diagramy orbitali cząsteczkowych dla tych dwóch geometrii prezentuje rysunek 6.3.



Rysunek 6.3. Diagram orbitali cząsteczkowych dla cząsteczki ML_3 o geometrii płaskiej i piramidalnej.

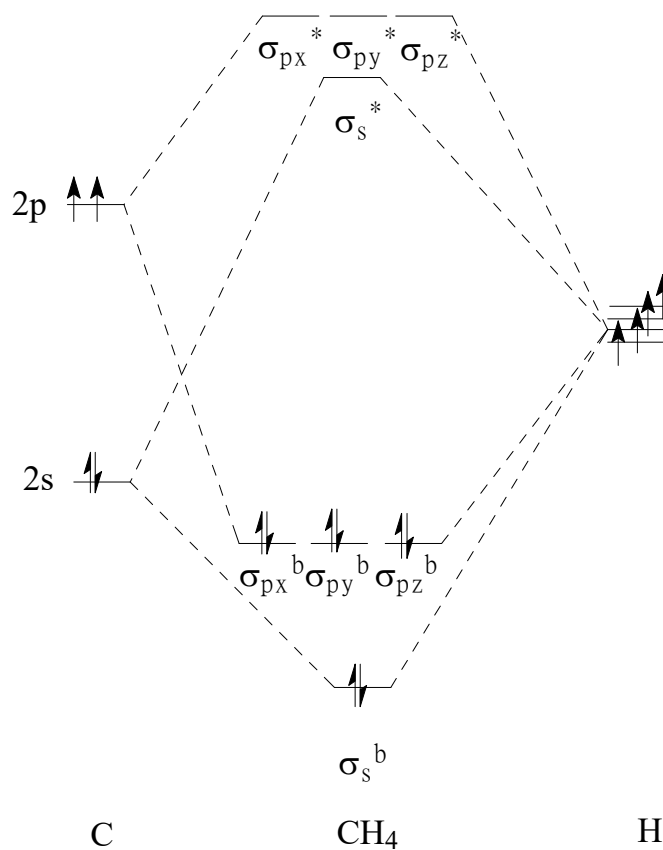
Orbital p_z w przypadku geometrii piramidalnej nie jest już orbitalem niewiążącym i może oddziaływać z orbitalem $a_1'^*$ co powoduje podwyższenie energii jednego i obniżenie energii drugiego orbitalu. W związku z czym geometria piramidalna będzie trwalsza niż płaska w przypadku gdy w tworzeniu wiązań weźmie udział nie 6 a 8 elektronów. Ponadto najwyższy z zajętych orbitali (a_1) mający charakter zarówno orbitalu p_z atomu M jak i orbitalu s , jest odsunięty od płaszczyzny wyznaczonej przez atomy L. Konsekwentnie wiele związków typu ML_3 o budowie piramidalnej stanowi donory elektronów (zasady Lewisa) dzięki obecności par elektronowych na orbitalu a_1 . W przypadku cząsteczek płaskich możemy mieć do czynienia z obecnością pustego niewiążącego orbitalu a_2'' zlokalizowanego na atomie M. Orbital ten może przyjmować parę elektronową, a cząsteczka jest kwasem Lewisa. Klasycznym przykładem takiej cząsteczki jest BF_3 . Utworzenie adduktu trifluorku boru z amoniakiem powoduje znalezienie się pary elektronowej na akceptorowym orbitalu boru, a co za tym idzie przekształcenie geometrii płaskiej w piramidalną. Geometria płaska uwzględnia udział orbitali s, p_x i p_y atomu centralnego w tworzeniu wiązań co odpowiada hybrydyzacji sp^2 . Natomiast dla geometrii piramidalnej występuje hybrydyzacja sp^3 .

Jako kolejne weźmy pod uwagę pięcioatomowe i siedmioatomowe cząsteczki CH_4 oraz SF_6 , których rozpatrzenie przybliży nas do zagadnień związanych z budową związków koordynacyjnych metali przejściowych. Pierwsza jest cząsteczką o symetrii tetraedycznej (T_d), a druga oktaedrycznej (O_h). Prześledźmy konstrukcję diagramów orbitali cząsteczkowych dla tych układów. W przypadku cząsteczki metanu do utworzenia diagramu energetycznego orbitali cząsteczkowych możemy użyć atomowych orbitali $2s^2 2p^2$ atomu węgla oraz czterech orbitali $1s^1$ atomów wodoru rozmieszczonych w przeciwległych narożach sześcianu. Powstawanie pięciocentowych wiążących orbitali cząsteczkowych można przedstawić następującymi schematami:

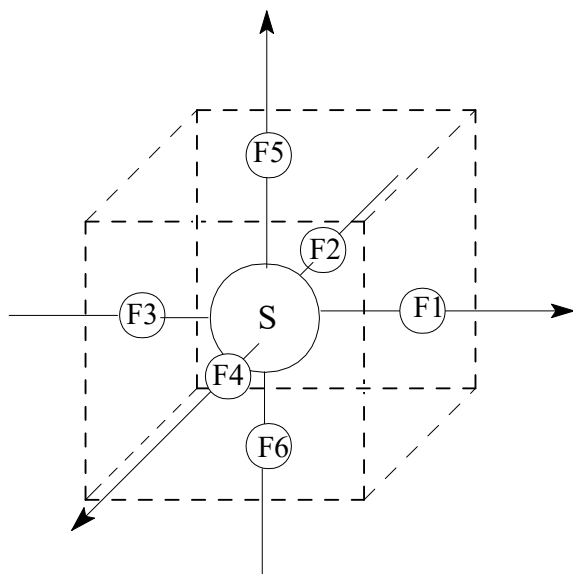


Rysunek 6.4. Nakrywanie orbitali $2s$ i $2p$ węgla z orbitalami $1s$ wodoru w cząsteczce metanu.

a diagram orbitali cząsteczkowych następująco:

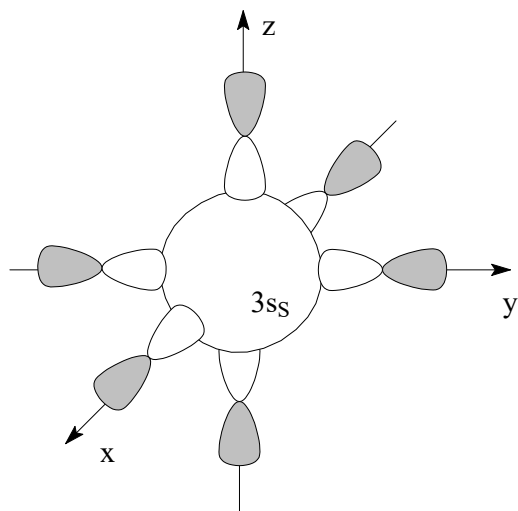


W przypadku cząsteczki SF_6 analogicznie umieścimy atom siarki w środku układu kartezjańskiego, a atomy fluoru w środkach płaszczyzn sześcianu otrzymując oktaedryczną cząsteczkę heksafluorku siarki(VI).

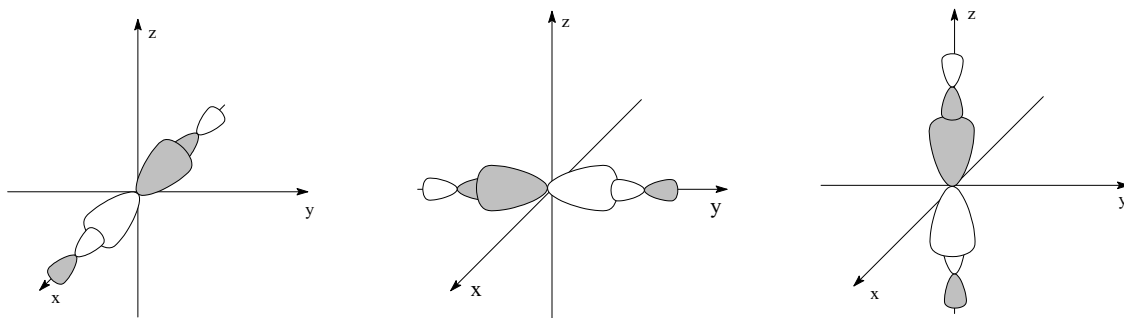


Rysunek 6.5. Struktura oktaedryczna cząsteczki SF_6 .

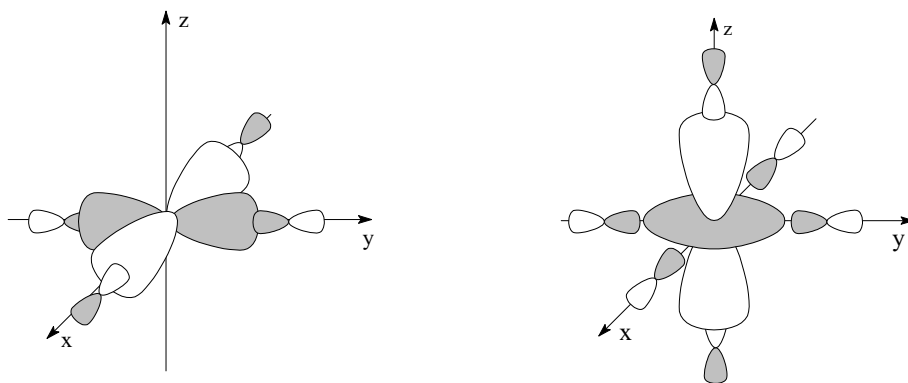
Powłoka walencyjna siarki składa się z orbitali $3s^2 3p^6 3d^0$, a tworzenie wiązań z atomami fluoru odbywa się poprzez orbitale $2p$ tego pierwiastka (orbitale $2s$ F mają za małą energię aby mogły brać udział w tworzeniu orbitali molekularnych). Uwzględniając geometrię oktaedryczną cząsteczki SF_6 można łatwo zauważyć, że orbital $3s$ siarki, jako sferyczny, w wyniku kombinacji z orbitalami p fluoru tworzy orbital cząsteczkowy o symetrii a_{1g} :



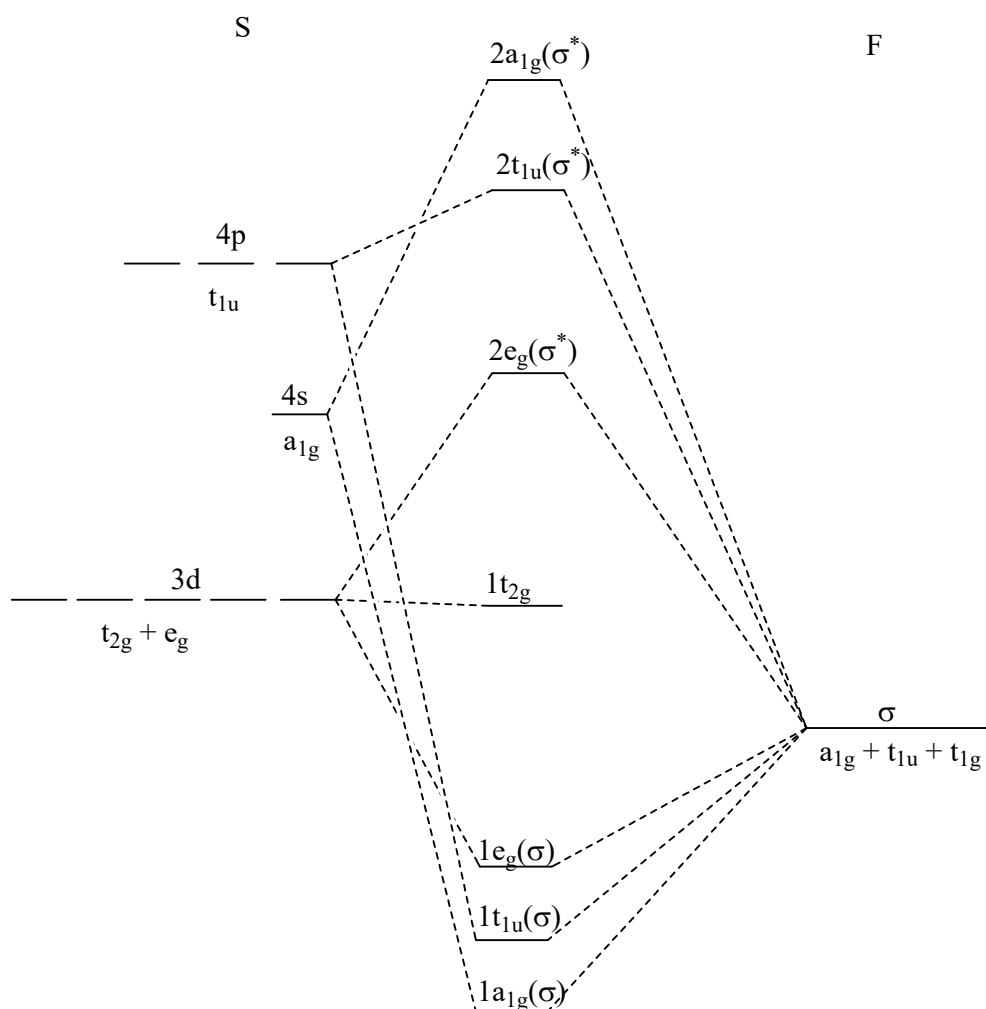
Orbitale $3p$ siarki stanowią bazę reprezentacji t w grupie O_h , a że są nieparzyste (zmieniają znak) względem odbicia w środku symetrii powstaje orbital cząsteczkowy t_{1u} w wyniku ich kombinacji z orbitalami p fluoru:



Spośród orbitali $3d$ atomu siarki trzy (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) przechodzą w niewiążące trójkrotnie zdegenerowane orbitale t_{2g} . Pozostałe dwa, leżące na osiach układu kartezjańskiego, $d_{x^2-y^2}$ oraz d_{z^2} tworzą w wyniku kombinacji z orbitalami p fluoru cząsteczkowy orbital e_g .



Schemat orbitali cząsteczkowych dla SF_6 oraz dla związków koordynacyjnych o symetrii O_h można przedstawić następująco:



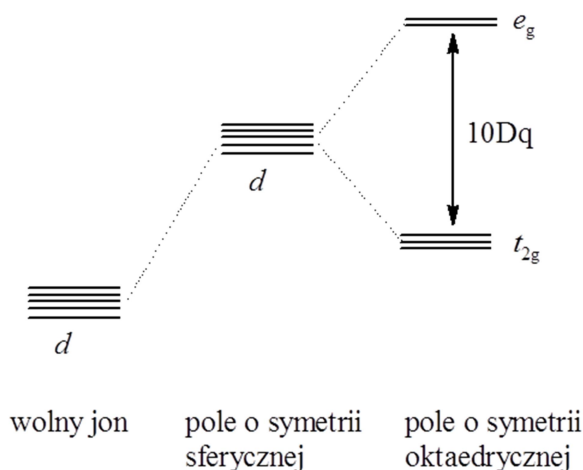
Rysunek 6.6. Diagram orbitali cząsteczkowych dla SF_6 .

6.2. Teoria pola krystalicznego (CFT)

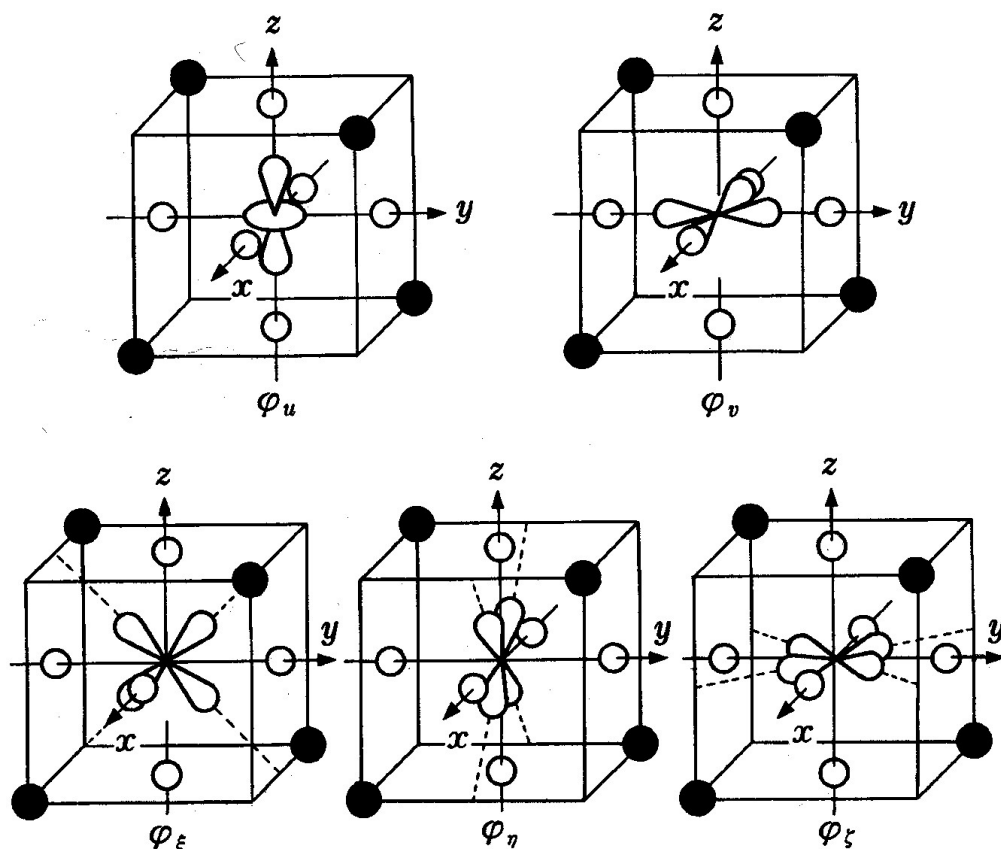
Teoria ta została ogłoszona w roku 1929 przez niemieckiego fizyka Hansa Bethe. Podał on teoretyczne podstawy opisu konfiguracji elektronów obsadzających orbitale d i f atomu centralnego, koordynowanego przez grupy ligandów o różnej symetrii. U podstaw teorii CFT leżą tezy:

- siły odpowiedzialne za występowanie wiązania koordynacyjnego i jego trwałość mają charakter elektrostatyczny;
- ligandy niezależnie od ich realnej struktury traktuje się jako ładunki punktowe lub dipole. Przestrzenny układ tych ładunków wyznacza symetrię pola elektrostatycznego działającego na jon centralny;
- konfiguracja elektronowa jonu centralnego jest określana na podstawie zasad kwantowo-mechanicznych. Stosując się do formalizmu mechaniki kwantowej określa się też właściwości związków koordynacyjnych.

Orbitale d izolowanego atomu centralnego posiadają taką samą energię, czyli poziom nd jest pięciokrotnie zdegenerowany. Gdy atom centralny (o konfiguracji d^5 lub d^{10}) znajdzie się w otoczeniu ligandów, w polu o symetrii sferycznej, energia wszystkich pięciu orbitali d ulega zwiększeniu. Zmiana symetrii pola spowodowana obecnością ligandów w związku koordynacyjnym prowadzi do zmiany degeneracji orbitali d .



Rysunek 6.7. Rozszczepienie orbitali d w polu o symetrii O_h .



Rysunek 6.8. Rozkład przestrzenny orbitali d wraz ze schematem rozłożenia ligandów w krystalicznym polu oktaedrycznym ($\circ$) i tetraedrycznym ($\bullet$).

Zmiany te są wynikiem elektrostatycznego oddziaływania ligandów z orbitalami d atomu centralnego. Zmiana degeneracji w oktaedrycznym polu krystalicznym wynika z przestrzennego ułożenia orbitali d w stosunku do ligandów (Rysunek 6.8) – dwa z nich tj. d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ są ułożone w stronę ligandów, a zatem uzyskują większą energię. Trzy pozostałe d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} są skierowane pomiędzy ligandy i ich energia ulegnie zmniejszeniu jak przedstawiono to na rysunku 6.7. Różnica poziomów energetycznych pomiędzy tymi rozszczepionymi poziomami, zgodnie z symboliką przejętą z teorii grup, e_g i t_{2g} , określana jest parametrem Δ lub $10Dq$:

$$10Dq = E(e_g) - E(t_{2g})$$

Obsadzenie elektronami orbitali na niższych energiach powoduje stabilizację energetyczną koordynowanego jonu centralnego w porównaniu z jonem izolowanym. W przypadku symetrii oktaedrycznej różnica energii pomiędzy e_g a t_{2g} nosi nazwę *Energii Stabilizacji Pola Krystalicznego* (ESPK). Energię tę można obliczyć następująco:

- przyjmujemy, że energia orbitali d w polu krystalicznym o symetrii sferycznej jest równa $E=0$;
- przyjmujemy, że wszystkie orbitale t_{2g} i e_g są wypełnione elektronami (konfiguracja d^{10});
- w takiej sytuacji mamy spełnioną zależność na rozkład energii (rozkład punktów ciężkości) $-4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10E$, gdzie E jest wyrażone w jednostkach $10Dq$ (Δ). Współczynniki po lewej stronie równania odpowiadają liczbom elektronów obsadzających orbitale e_g i t_{2g} . Definiując energię stabilizacji jako $E - E(t_{2g}) = X$ i destabilizacji jako $Y = E(e_g) - E$ oraz uwzględniając $10Dq = E(e_g) - E(t_{2g})$ otrzymujemy równania: $X = 2/5\Delta = 4Dq$; $Y = 3/5\Delta = 6Dq$

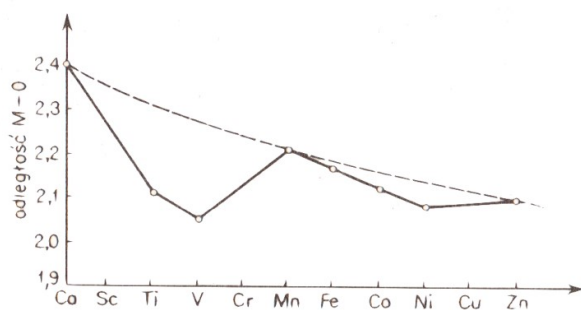
Ogólny wzór można przedstawić następująco: $E_{\text{stab}} = (4n - 6m)\Delta$, gdzie n i m oznaczają ilości elektronów na orbitalach e_g i t_{2g} . W tetraedrze rozmieszczenie orbitali d jest odmienne – zdegenerowany poziom orbitali e jest stabilizujący a t_2 destabilizujący. Jednak przyjmując Δ tetraedru jako $4/9\Delta$ oktaedru oraz uwzględniając zmianę kolejności poziomów energetycznych daje się określić ESPK.

Tabela 6.1. Wartości ESPK dla różnych konfiguracji poziomu d w polach krystalicznych o symetrii okta- i tetraedrycznej

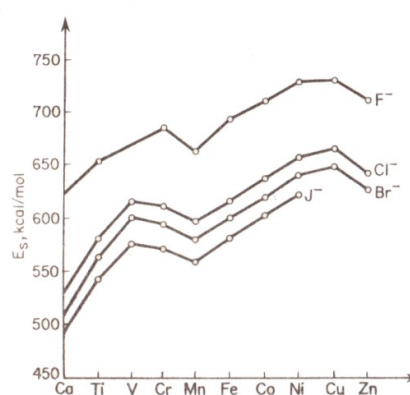
Liczba elektronów d	symetria oktaedryczna		symetria tetraedryczna	
	Słabe pole	Silne pole	Słabe pole	Silne pole
1	2	2	3	3
2	4	4	6	6
3	6	6	4	9
4	3	8	2	12
5	0	10	0	10
6	2	12	3	8
7	4	9	6	6
8	6	6	4	4
9	3	3	2	2
10	0	0	0	0

Rozpatrując zmiany energii stabilizacji w krystalicznych polach oktaedrycznych i tetraedrycznych można wyciągnąć pewne wnioski dotyczące stereochemii związków koordynacyjnych. Rozpatrując względną trwałość konfiguracji okta- i tetraedrycznej dla wysokospinowych związków koordynacyjnych metali pierwszego okresu przejściowego

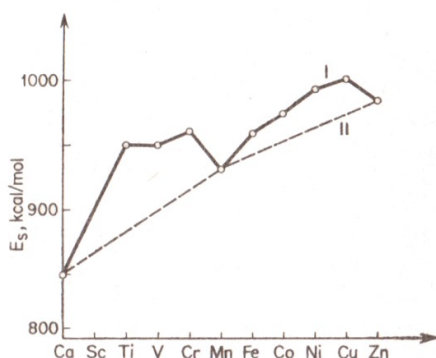
możemy spodziewać się monotonicznego wzrostu trwałości koordynacji tetraedycznej związków metali od wapnia do cynku ze względu na malejący promień jonowy. Istotnie jony $Zn(II)$ wykazują tendencję do występowania w otoczeniu tetraedycznym ($ESPK=0$), ale jeżeli przyjrzymy się danym w Tabeli 6.1 to widać, że w przypadku układów wysokospinowych (słabe pole) dla $Ni(II)$ korzystniejsza jest koordynacja oktaedryczna. Rzeczywiście jon nikiel(II) w większości związków koordynacyjnych ma otoczenie oktaedryczne, natomiast w przypadku kobaltu(II) mamy często do czynienia ze związkami o symetrii tetraedycznej wielościanu koordynacyjnego. Energia stabilizacji znajduje odzworowanie w danych eksperymentalnych takich jak ciepło hydratacji jonów oraz w zależnościach długości wiązania metal – tlen w tlenkach metali o geometrii O_h . Na rysunku 6.9 przedstawione zostały właściwości związków metali przejściowych trzeciego okresu. W zależności od liczby atomowej pierwiastków d -elektronowych (czyli pośrednio od energii pola krystalicznego).



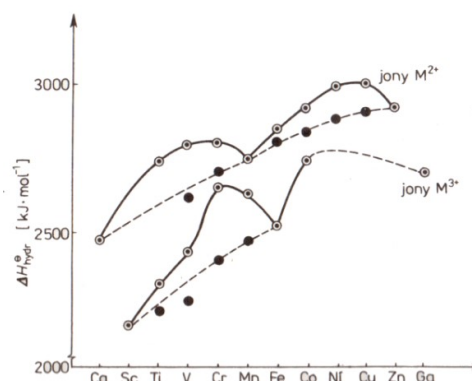
Odległość między jonami metal-tlen w tlenkach metali trzeciego okresu o koordynacji oktaedrycznej



Energia sieci soli metali 3d typu MX_2 (X =atom fluorowca)



Energia sieci tlenków metali 3d-elektronowych



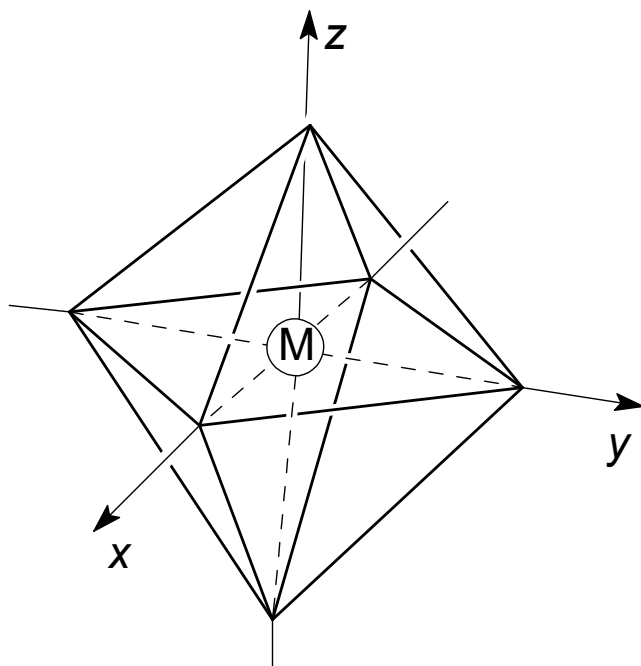
Entalpia hydratacji jonów M^{2+} i M^{3+} metali 3d-elektronowych. (· Oznacza wartości skorygowane o $ESPK$)

Rysunek 6.9. Zależność od liczby atomowej pierwiastków niektórych właściwości związków metali 3d-elektronowych.

Wielkość energii stabilizacji wpływa na nadwyżkę ciepła hydratacji jonów, która jest największa dla jonów o konfiguracji d^3 i d^8 ; największe skrócenie wiązań obserwuje się dla tych samych konfiguracji. Jednak rozpatrywanie trwałości związków koordynacyjnych jedynie w oparciu o konfigurację elektronów d jonu centralnego jest zbyt dużym uproszczeniem chociażby z tego powodu, że różne jony mają różne wartości parametru rozszczepienia. W przypadku, gdy następuje sparowanie spinów należy ten proces uwzględnić w określaniu ESPK. Weźmy pod uwagę jon Mn^{2+} w otoczeniu oktaedrycznym w silnym i słabym polu krystalicznym. W przypadku słabego pola pięć elektronów zajmuje wszystkie dostępne orbitale d manganu i zgodnie z definicją energia stabilizacji dla takiego układu wynosi 0. W przypadku silnego pola wszystkie 5 elektronów znajdzie się na poziomie t_{2g} . W związku z tym mamy dwie pary elektronowe i jeden niesparowany elektron. Wkład od pojedynczego elektronu na poziomie t_{2g} to $2/5\Delta_o$, a energia sparowania spinów obniża wartość energii stabilizacji. ESPK dla takiego układu: $5(\text{elektronów}) \times 2/5\Delta_o - 2P = 2\Delta_o - 2P$ (P – energia sparowania spinów). Rozpatrzmy jeszcze dwa jony mające odpowiednio konfiguracje d^5 i d^6 . W słabym polu mają one konfiguracje $t_{2g}^3 e_g^2$ i $t_{2g}^4 e_g^2$, a w silnym polu krystalicznym t_{2g}^5 i t_{2g}^6 . W obu przypadkach mamy do czynienia z jednakowym wzrostem energii stabilizacji pola krystalicznego. Należy jeszcze uwzględnić zmianę energii związaną ze sparowaniem spinów. Energia oddziaływania elektronów o spinach przeciwnie skierowanych może być obliczona za pomocą całki kulombowskiej, natomiast energia oddziaływania dwóch elektronów o spinach zgodnie skierowanych jest zmniejszana o wartość całki wymiany. Energia wymiany w przybliżeniu jest proporcjonalna do liczby par elektronów o zgodnie skierowanych spinach. Dla pięciu elektronów, z których trzy mają spin równy $1/2$ a dwa $-1/2$ mamy cztery pary elektronów o równych spinach (dla spinu $1/2$: pary 1–2; 1–3; 2–3, a dla $-1/2$: 4–5). Dla sześciu elektronów, takich par możemy utworzyć sześć. W związku z tym strata energii w przypadku sparowania spinów jest niższa w przypadku konfiguracji d^6 co pozwala skompensować energię słabego pola krystalicznego. Dla jonów o konfiguracji d^5 stany niskospinowe są możliwe w przypadku silnych pól krystalicznych. Rozważania te są prawdziwe dla jonów metali przejściowych czwartego okresu. Dla jonów metali z okresu piątego i szóstego związki koordynacyjne jonów o konfiguracji d^5 są niskospinowe ze względu na wyższe wartości parametru Δ .

Wracając do zależności pomiędzy zmianą degeneracji poziomu nd a symetrią lokalną związku koordynacyjnego rozważmy jako przykład związek o liczbie koordynacyjnej 4

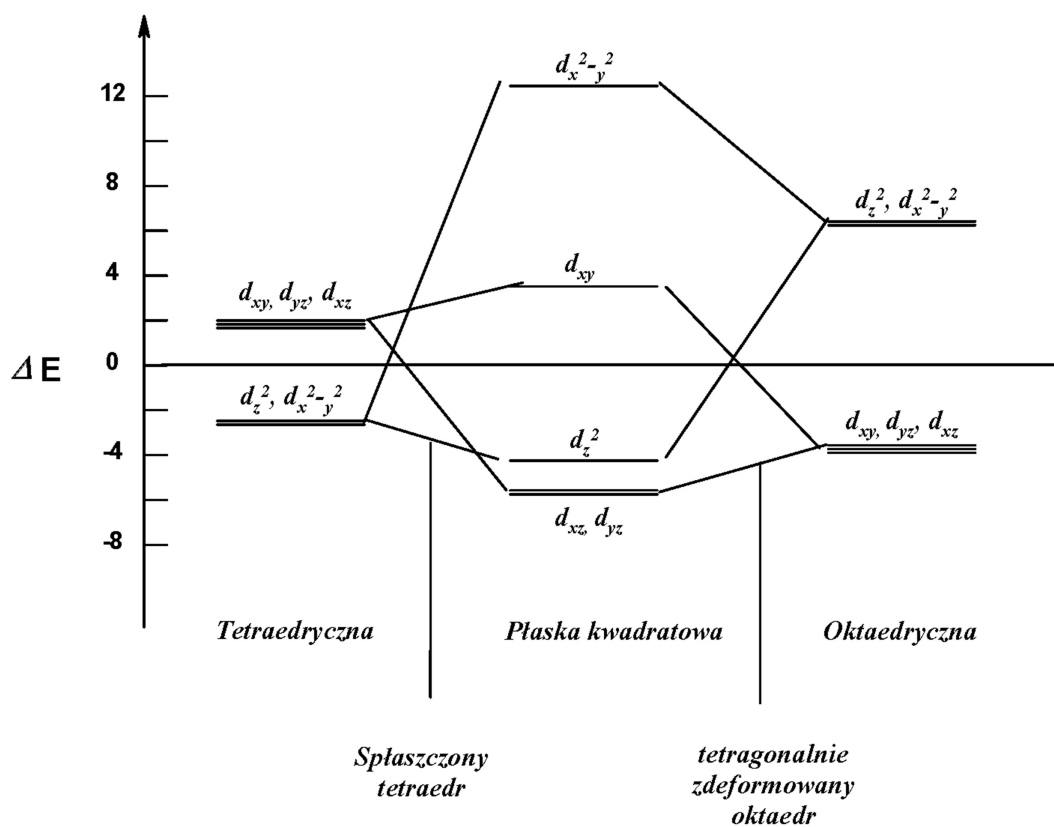
i geometrii płaskiego kwadratu. Możemy przyjąć, że związek taki powstaje przez odsunięcie dwóch ligandów, znajdujących się na osi z , w związku o symetrii oktaedrycznej do nieskończoności.



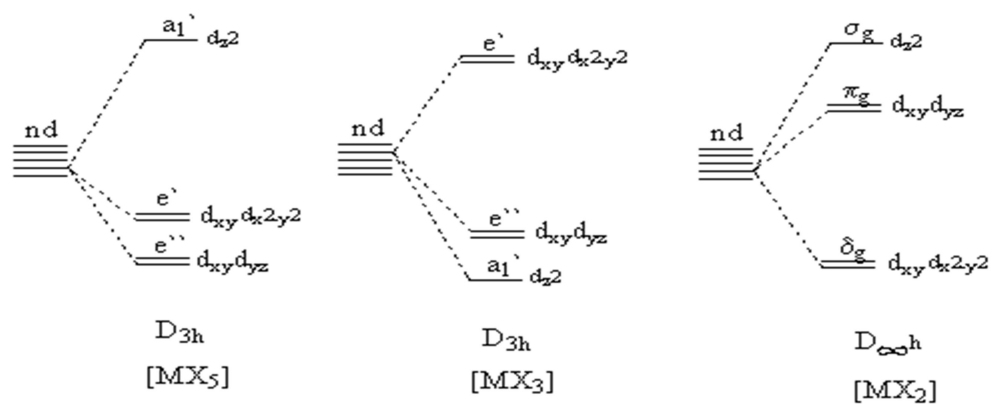
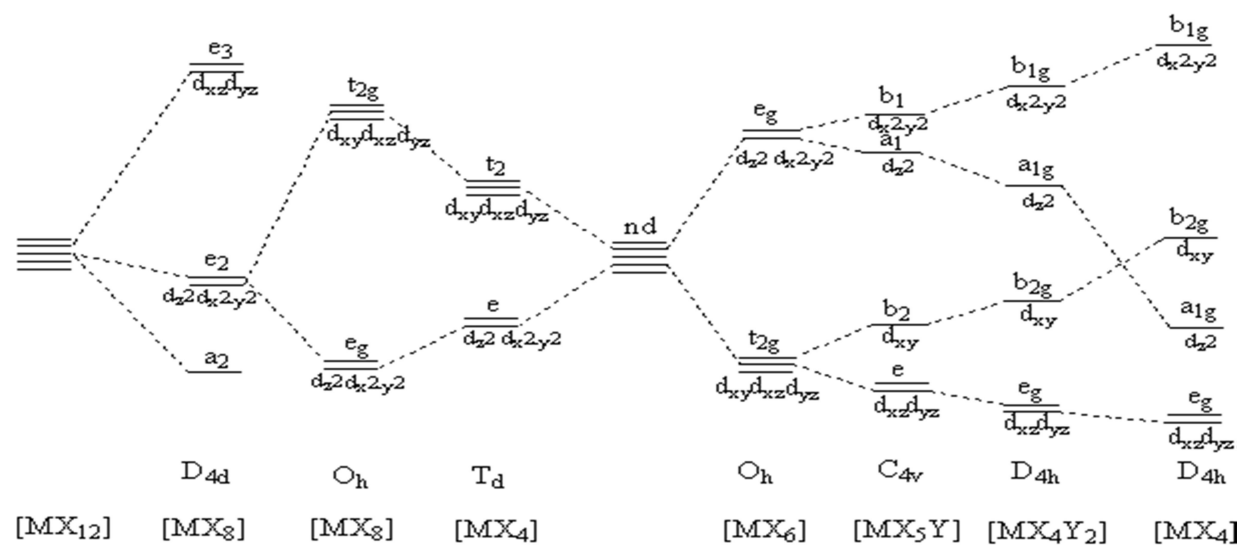
W wyniku zwiększenia odległości pomiędzy ligandami na osi z przy jednoczesnym zbliżeniu czterech ligandów w płaszczyźnie xy , aby energia układu nie uległa zmianie, następuje dalsza zmiana degeneracji poziomów energetycznych. Oddziaływanie elektronów na orbitalu d_{z^2} z ligandami zmniejsza się w porównaniu z orbitalem $d_{x^2-y^2}$. W związku z tym poziom e_g oktaedru ulega rozszczepieniu na dwa poziomy: niżej położony a_{1g} i b_{1g} o wyższej energii. Podobna sytuacja ma miejsce dla poziomu t_{2g} . Maksyma gęstości elektronowej orbitalu d_{xy} leżą w płaszczyźnie ekwatorialnej, a d_{xz} i d_{yz} w płaszczyznach aksjalnych i dodatkowo przechodzą jedne w drugie przy obrocie o kąt 90° . Czyli odsunięcie ligandów wzdłuż osi z ma jednakowy wpływ na te orbitale. Ostatecznie poziom t_{2g} oktaedru ulegnie rozszczepieniu na niżej położony dwukrotnie zdegenerowany poziom e_g oraz wyższy b_{2g} . Gdyby deformacja oktaedru polegała nie na odsuwaniu ligandów wzdłuż osi z a na ich zbliżaniu otrzymamy takie samo rozszczepienie poziomów t_{2g} i e_g z tą różnicą, że ich kolejność ulegnie odwróceniu. Czyli w przypadku skróconej bipiramidy o podstawie kwadratowej energia poziomów jest następująca: $b_{2g} < e_g < b_{1g} < a_{1g}$. Dalsza zmiana geometrii polegająca na umieszczeniu ligandów na każdej osi współrzędnych w innych odległościach (geometria koordynacyjna bipiramidy rombowej) spowoduje dalszą zmianę degeneracji poprzez rozszczepienie poziomu e_g . Symetria płaskiego kwadratu jest szczególnym

przypadkiem wydłużonej bipiramidy o podstawie kwadratowej w związku z czym schemat poziomów energetycznych jest taki sam. Jednak, ponieważ zaburzenie symetrii oktaedru w tym przypadku jest znacznie większe, to i rozszczepienie poziomów t_{2g} jest znacznie silniejsze. W niektórych przypadkach poziom a_{1g} może mieć niższą energię niż dwukrotnie zdegenerowany e_g .

Innym przykładem geometrii związków koordynacyjnych o liczbie koordynacyjnej 4 jest geometria tetraedryczna. W tym przypadku orbitale d rozszczepiają się na dwa poziomy podobnie jak w oktaedrze, przy czym poziom dwukrotnie zdegenerowany e ma niższą energię, a poziom t_2 wyższą. W tetraedrze nie występuje środek symetrii, więc symbole zdegenerowanych poziomów energetycznych nie posiadają oznaczeń g i u . Schematycznie rozszczepienie orbitali d atomu centralnego w polach krystalicznych o symetrii tetraedru, płaskiego kwadratu i oktaedru przedstawiono na rysunku 6.10. Dla związków koordynacyjnych o różnych geometriach rozszczepienie orbitali d przedstawiono schematycznie na rysunku 6.11.



Rysunek 6.10. Zależność energii pola krystalicznego dla orbitali d w zależności od geometrii związku koordynacyjnego.



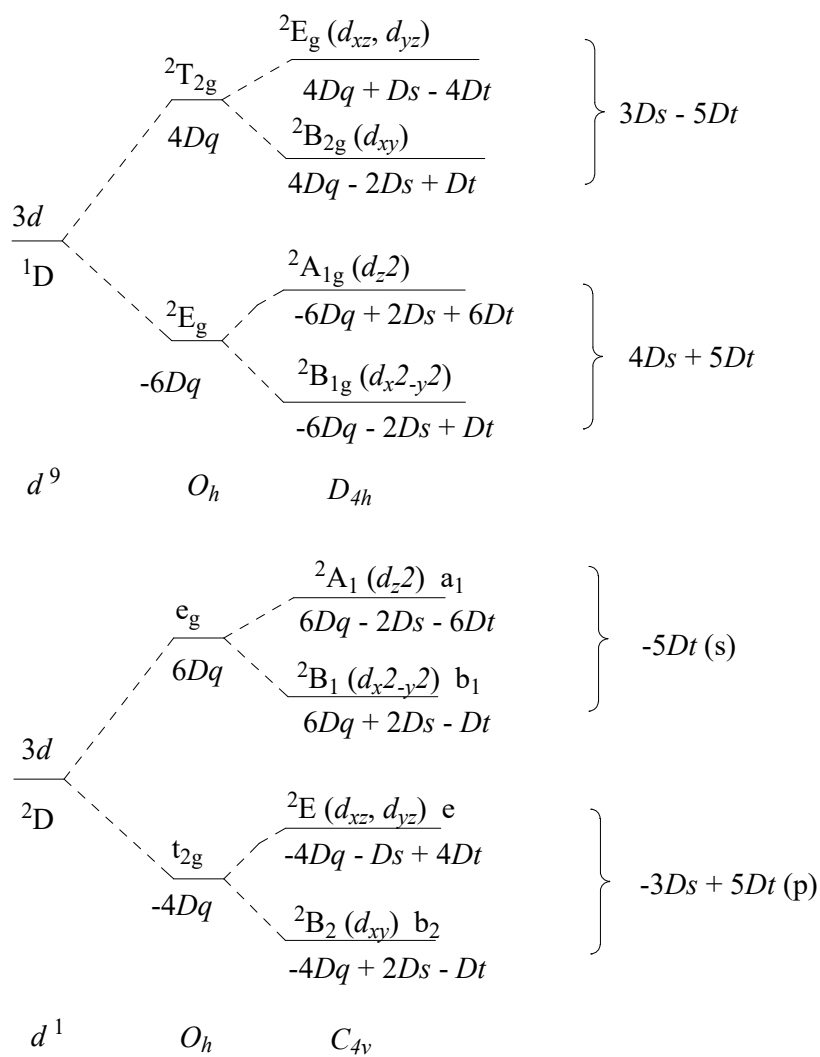
Rysunek 6.11. Schemat rozszczepienia orbitali d w polach krystalicznych o różnych geometriach.

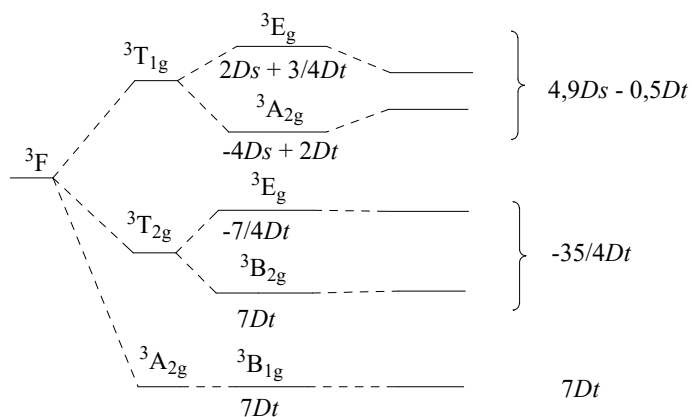
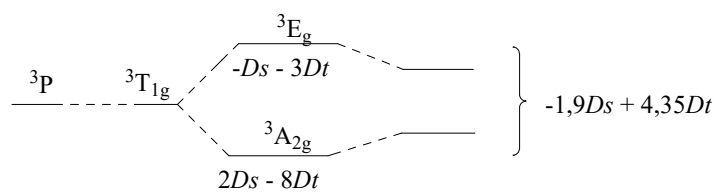
Obniżenie symetrii pola krystalicznego powoduje zmianę degeneracji (orbitale zdegenerowane składają się z coraz mniejszej liczby orbitali atomowych) i co za tym idzie konieczność wprowadzenia innych poza $10Dq$ parametrów opisujących rozszczepienie orbitali d atomu centralnego. Najprostszym sposobem obniżenia symetrii oktaedrycznej jest zaburzenie tetragonalne lub trygonalne, czyli zmiana długości wiązań metal–ligand wzdłuż osi cztero– lub trójkrotnej (C_4 lub C_3). Nie wnikając w szczegółowe rozważania matematyczne zaburzenia te są reprezentowane poprzez wprowadzenie do równania Schrödingera odpowiednich operatorów opisujących oddziaływanie jonu centralnego z wytworzonym przez ligandy krystalicznym polem tetragonalnym lub trygonalnym. W konsekwencji poza parametrem rozszczepienia Dq pojawiają się dwa dodatkowe parametry oznaczane jako Ds i Dt w polu krystalicznym tetragonalnym i $D\sigma$, $D\tau$ w polu krystalicznym trygonalnym. Parametry te charakteryzują różnice między ekwatorialnymi (podstawa wielościanu koordynacyjnego) i aksjalnymi polami krystalicznymi. W tabeli 6.2 przedstawione zostało rozszczepienie poziomów energetycznych dla geometrii oktaedrycznej i jej podgrup.

Tabela 6.2. Tabela korelacyjna dla oktaedru i jego podgrup

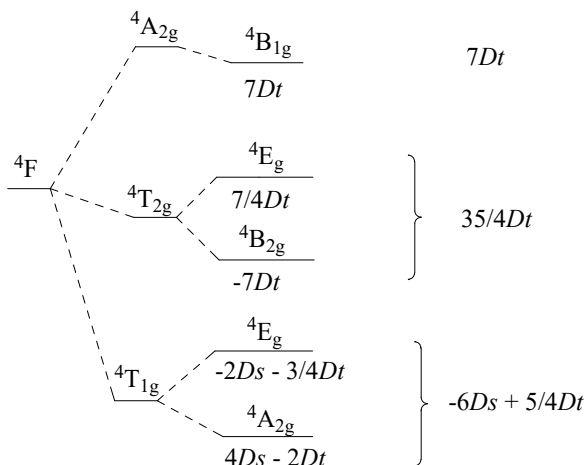
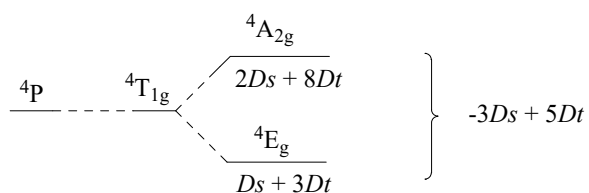
O_h	T_d	D_{4h}	D_{2d}	D_3	C_{4v}	C_{2h}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_g	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	B_1	A_2	B_1	B_g	A_2
E_g	E	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + B_1$	E	$A_1 + B_1$	$A_g + B_g$	$A_1 + A_2$
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A_g + 2B_g$	$A_2 + B_1 + B_2$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B_2 + E$	$2A_g + B_g$	$A_1 + B_1 + B_2$
A_{1u}	A_2	A_{1u}	B_1	A_1	A_2	A_u	A_2
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_1	A_2	B_2	B_u	A_1
E_u	E	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_1 + B_1$	E	$A_2 + B_2$	$A_u + B_u$	$A_1 + A_2$
T_{1u}	T_2	$A_{2u} + E_u$	$B_2 + E$	$A_2 + E$	$A_1 + E$	$A_u + 2B_u$	$A_1 + B_1 + B_2$
T_{2u}	T_1	$B_{2u} + E_u$	$A_2 + E$	$A_1 + E$	$B_1 + E$	$2A_u + B_u$	$A_2 + B_1 + B_2$

Na rysunku 6.12 przedstawione zostały rozszczepienia poziomów energetycznych orbitali d dla konfiguracji d^1 , d^9 , d^8 i d^7 w tetragonalnym polu krystalicznym z energiami termów określonymi przez parametry Ds i Dt .





d^8 O_h D_{4h} oddziaływanie konfiguracji T_{1g}



d^7 O_h D_{4h}

Rysunek 6.12 Schematy poziomów energetycznych rozszczepionych orbitali d^1 , d^9 i d^8 , d^7 w tetragonalnym polu krystalicznym.

Przedstawione powyżej schematy rozszczepienia orbitali d w tetragonalnie zaburzonym polu krystalicznym zostały wykorzystane przez Levera i McClure'a do określenia udziału wiązań σ i π w parametrze rozszczepienia $10Dq$ w oparciu o teorię pola ligandów. W oktaedrze wiązania typu σ są tworzone przez orbitale tworzące poziom e_g i tym samym reprezentują one właściwości σ -donorowe ligandów (poziom e_g jest antywiązący). Poziom t_{2g} w zależności od charakteru antywiązącego lub wiążącego odpowiada π -donorowym lub π -akceptorowym właściwościom ligandów, zatem różnicę poziomów, czyli parametr rozszczepienia można potraktować jako $\Delta = \Delta\sigma \pm \Delta\pi$, gdzie $\Delta\sigma$ oznacza efekt antywiązący orbitali e_g , a $\Delta\pi$ efekt antywiązący (znak minus) lub wiążący (znak plus) orbitali t_{2g} . Należałoby jeszcze uwzględnić charakter jonowy wiązania metal–ligand, jednak jego określenie jest trudne i udział wiązania jonowego jest uwzględniany łącznie w wiązaniach typu σ i π . Udział charakteru jonowego w wiązaniu jest skorelowany z wartością parametru nefeoauksetycznego, którego omówienie znajduje się w dalszej części tekstu.

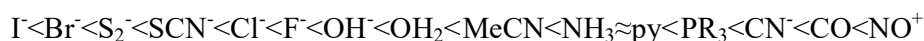
6.2.1. Związki koordynacyjne słabego i silnego pola

Pierwotnie teoria pola krystalicznego była teorią półempiryczną ze względu na to, że takie parametry jak chociażby wielkość rozszczepienia uzyskiwało się doświadczalnie i nie było możliwości ich obliczenia. Jednak jakościowe wyniki uzyskiwane na gruncie pierwotnej teorii są bardzo istotne i pozwalają na zrozumienie wielu podstawowych problemów związanych z budową związków koordynacyjnych. Większość doświadczalnych wartości $10Dq$ leży w zakresie $7000 < \Delta < 30000 \text{ cm}^{-1}$ czyli w przybliżeniu od 1 do 4 eV. Wartość parametru rozszczepienia zgodnie z teorią pola krystalicznego zależy od oddziaływań elektrostatycznych jednak pełny opis elektronowy musi uwzględniać jeszcze inne efekty, które zostaną omówione dalej.

Doświadczalnie stwierdzono, że ligandy można uporządkować w szereg według wzrastających wartości parametru rozszczepienia. Takie uporządkowanie nosi nazwę szeregu spektrochemicznego gdyż ułożono go posługując się danymi eksperymentalnymi pozyskanymi z widm związków koordynacyjnych w zakresie UV-VIS.

małe wartości $10Dq$

duże wartości $10Dq$



Właściwości π -donorowe

σ -donory

Właściwość π -akceptorowe



Analizując szereg spektrochemiczny ligandów z uwzględnieniem teorii pola krystalicznego i teorii pola ligandów możemy zauważyć, że zmiany wielkości parametru rozszczepienia są skorelowane z właściwościami σ -donorowymi, π -donorowymi lub π -akceptorowymi ligandów. Jak widać wzrost parametru $10Dq$ jest skorelowany ze zmianami właściwości ligandów od π -donorów poprzez σ -donory do π -akceptorów, dla których związki koordynacyjne uzyskują największe wartości parametru rozszczepienia. Wiąże się z tym jeszcze jeden aspekt struktury elektronowej związku. W celu wyznaczenia konfiguracji elektronowej jonu centralnego należy porównać dwa główne efekty działające w kierunkach przeciwnych, czyli efekt sparowania elektronów umożliwiające wypełnienie orbitali oraz tendencję do zachowania maksymalnej liczby niesparowanych elektronów (zgodnie z regułą Hunda). Dla związków o geometrii oktaedrycznej o konfiguracji d^4 , d^5 , d^6 i d^7 mamy dwa możliwe sposoby obsadzenia orbitali poziomu energetycznego t_{2g} i e_g , z których jeden wymaga zachowania reguły Hunda (stan wysokospinowy). Drugi polega na wypełnieniu w całości poziomu t_{2g} i dopiero potem poziomu e_g przez co osiąga się stan niskospinowy. Wybór jednej z możliwości zależy od wartości parametru $10Dq$. Jeżeli różnica energii pomiędzy zdegenerowanymi orbitalami d jest dostatecznie duża to jony centralne uzyskują niskospinowe konfiguracje elektronowe, a jeżeli zbyt niskie – wysokospinowe. Zależność pomiędzy parametrem rozszczepienia a ligandami i atomem centralnym została przez Jørgensena zdefiniowana wzorem: $10Dq \sim f_{\text{(liganda)}} \cdot g_{\text{(atomu centralnego)}}$ gdzie czynniki f i g są wartościami eksperymentalnymi. Podobnie wartość parametru B Racah można przedstawić zależnością $B \sim B_0(1-h \cdot k)$; B_0 – oznacza wartość parametru dla wolnego jonu. Przykładowe wartości parametrów występujących w zależnościach Jørgensena przedstawiają się następująco:

jon	g	k	ligand	f	h
Co^{2+}	9,3	0,15	acac	1,0	
Co^{3+}	20,8	0,35	Br	0,75	2,0
Cr^{2+}	13		CH_3COO	0,96	
Cr^{3+}	17,0	0,17	(4)Cl	-0,38	2,0
Cu^{2+}	12		(6)Cl	0,76	1,5
Fe^{2+}	10		CN	1,5	2,0
Fe^{3+}	14	0,24	NCS	1,03	
Mo^{3+}	19	0,15	en	1,27	1,4
Ni^{2+}	8,5	0,12	F	0,88	0,8

Re ⁴⁺	35		H ₂ O	1,00	
Rh ³⁺	27		NH ₃	1,2	1,2
Ti ³⁺	20,1		NO ₂	1,4	
V ²⁺	12,4	0,08	OH	0,94	
V ³⁺	20,0	0,29	ox	0,98	1,5

Jednak należy pamiętać, że podane powyżej wartości są przybliżone, a obliczone na ich podstawie wartości parametru rozszczepienia jak i *B* Racah są jedynie zgrubnym przybliżeniem. Dodatkowo wartość *g* wykazuje zależność od okresu pierwiastka to jest: $g(3d^n):g(4d^n):g(5d^n) = 1:1,45:1,75$ oraz od stopnia utlenienia: $g(+2):g(+3):g(+4) = 1:1,6:1,9$.

Konsekwentnie wielkość parametru rozszczepienia zmienia się wraz z przejściem od czwartego do piątego i szóstego okresu. Wartości $10Dq$, częściowo na skutek większych rozmiarów i silniejszej polaryzowalności, wzrastają o około 30% w szeregu $3d < 4d < 5d$. Przykładowe wartości parametru rozszczepienia dla oktaedrycznych związków koordynacyjnych typu ML_6 zostało zebrane w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Parametry rozszczepienia $10Dq$ oktaedrycznych związków koordynacyjnych metali przejściowych $[cm^{-1}] \cdot 10^3$

	Jon	Ligand								
		F	Cl ⁻	Br	H ₂ O	NH ₃	en [*]	ox [*]	acac [*]	CN ⁻
d^1	Ti ³⁺	18,9	13		20,1				16,9	22
	V ⁴⁺	20,1								
d^2	V ³⁺	16,1	12		20,0			18		24
d^3	V ²⁺		8		12,4		22			
	Cr ³⁺	14,5	13,7	13	17,4	21,6	21,9			26,6
	Mo ³⁺		19,2	14,5						
d^4	Cr ²⁺		10		13		22			
	Mn ³⁺	22	7,5	7	20			20		31
d^5	Mn ²⁺	7,8	7,5	7	8,5		10,1			30
	Fe ³⁺	14	11		14,3					35
d^6	Fe ²⁺	10			10,4					32,8
	Co ³⁺	13			20,8	22,9	23,2			34,8
	Ru ²⁺				19,8	28,1				
	Rh ³⁺		20,4	19,0	27	34	34,6			45,5

	Ir ³⁺		25.0	23.0		41,2	41			
	Pt ⁴⁺	33	29	25						
<i>d</i> ⁷	Co ²⁺	8,3	7,65	6,5	9,3	10,2	11	11		
<i>d</i> ⁸	Ni ²⁺	7,25	7,5	6,8	8,5	10,8	11,5			
<i>d</i> ⁹	Cu ²⁺				12	15	16			

*en=etylenodiamina; ox=jon szawianowy; acac=acetyloacetonian

Przykładowe wartości parametru rozszczepienia dla związków koordynacyjnych o geometrii tetraedrycznej i płaskiego kwadratu podane są w tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Wartości parametrów rozszczepienia dla związków koordynacyjnych o geometrii tetraedrycznej i płaskiego kwadratu.

	Δ_t		Δ_t
Związki o geometrii tetraedrycznej			
VCl ₄	9000	[FeCl ₄] ⁻	5000
CoCl ₄ ²⁻	3300	[FeCl ₄] ²⁻	4050
CoBr ₄ ²⁻	2900	CoCl ₂	2650
CoI ₄ ²⁻	2700	[NiCl ₄] ²⁻	4090
Związki o geometrii płaskiego kwadratu			
	Δ_1	Δ_2	Δ_3
PdCl ₄ ²⁻	19500	6200	1450
PtCl ₄ ²⁻	23450	5900	4350
Ni(CN) ₄ ²⁻	24950	9900	650

Jak widać symetria pola krystalicznego determinuje stopień i rodzaj zmiany degeneracji orbitali *d* jonu centralnego. Z drugiej strony musimy rozpatrzyć jeszcze wpływ mocy pola krystalicznego na stany energetyczne (termy) jonu centralnego. Pole krystaliczne powoduje zmianę degeneracji orbitali *d* atomu centralnego, a wielkość różnicy energetycznej pomiędzy poziomami *t*_{2g} i *e*_g dla pola krystalicznego o symetrii oktaedrycznej będzie zależała od mocy pola wytwarzanego przez ligandy. Weźmy pod uwagę wyrażenie na hamiltonian dla układu, w którym atom centralny znajdzie się w polu krystalicznym:

$$H_{CF} = H_M + V_L + H_o$$

$$H_{CF} = -\frac{h^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r) l_i \cdot s_i$$

Dla tak zdefiniowanego operatora Hamiltona możemy wyróżnić trzy graniczne stany:

- a) ligandy nie wykazują wpływu na elektrony walencyjne atomu centralnego – taka sytuacja ma miejsce w przypadku pierwiastków *f*-elektronowych. W takim przypadku wartość operatora pola potencjału ligandów V_L jest mniejsza od oddziaływania otaczających atomów, i dużo większa od czynnika Coulombowskiego:

$$V_L < \sum_i \xi_i(r) l_i \cdot s_i < \frac{e^2}{r_{ij}}$$

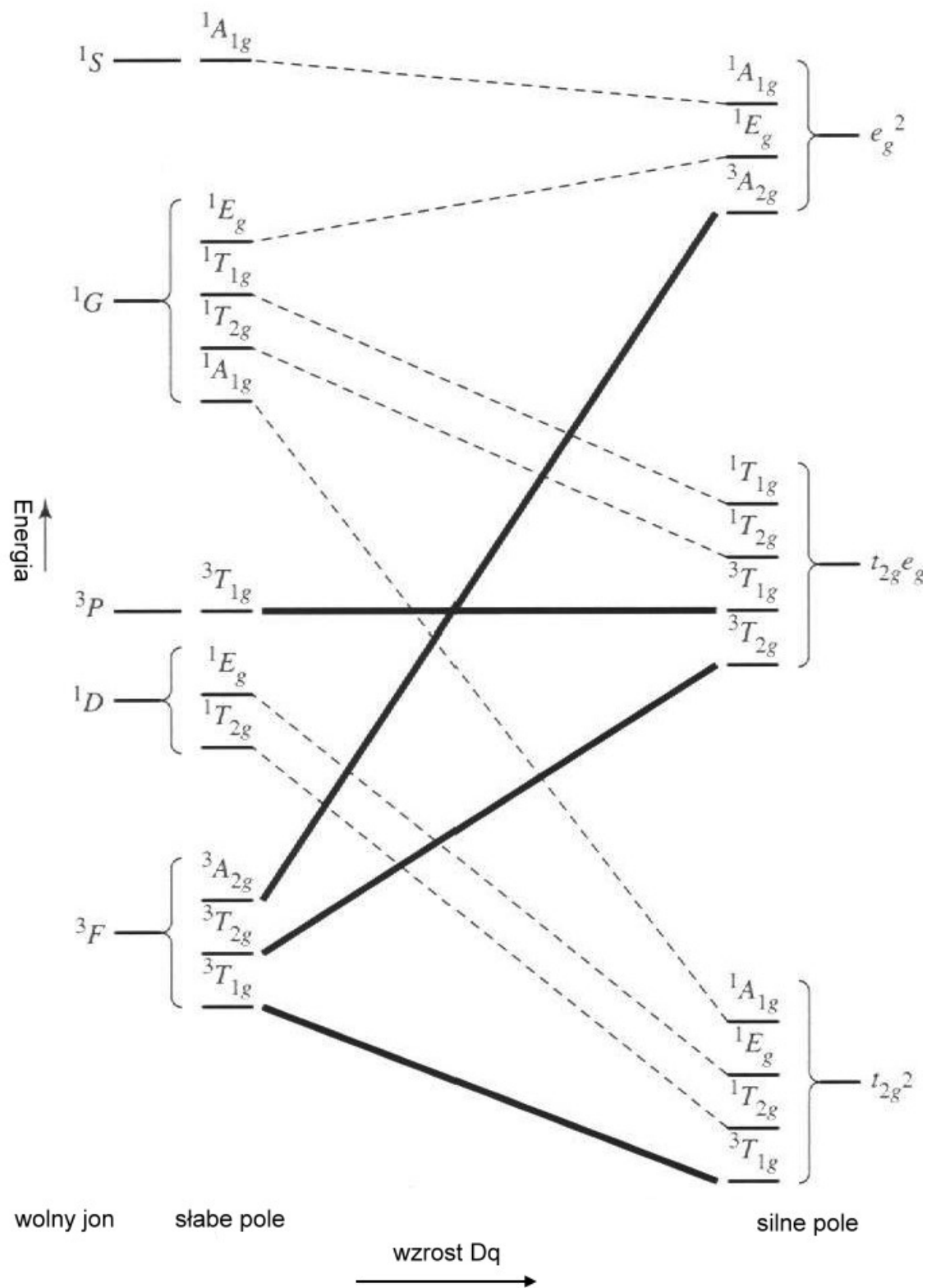
- b) ligandy wywierają niewielki wpływ na elektrony walencyjne atomu centralnego. Taka sytuacja ma miejsce dla większości związków koordynacyjnych metali *3d*-

elektronowych (przybliżenie słabego pola): $\sum_i \xi_i(r) l_i \cdot s_i < V_L < \frac{e^2}{r_{ij}};$

- c) siła pola krystalicznego jest znaczna, przewyższająca oddziaływanie kulombowskie i

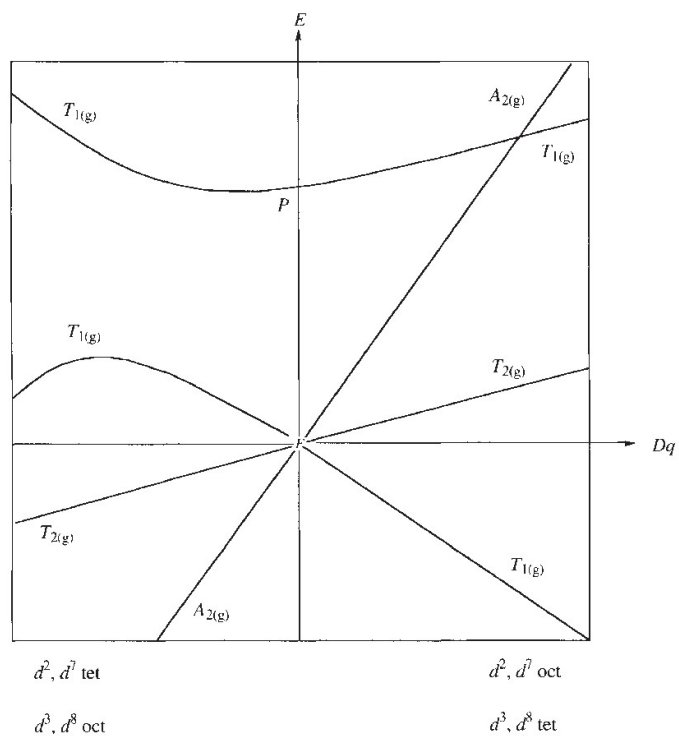
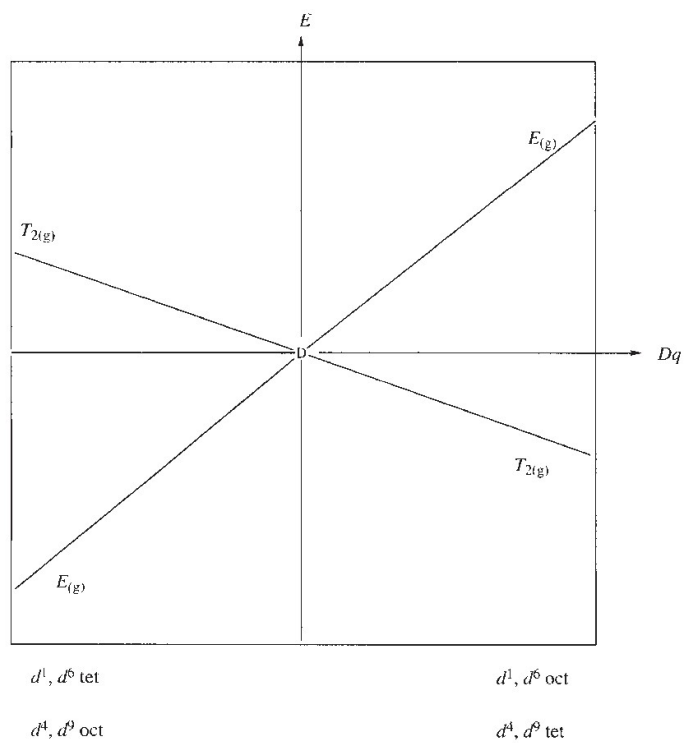
wpływ otoczenia (przybliżenie silnego pola): $\sum_i \xi_i(r) l_i \cdot s_i; \frac{e^2}{r_{ij}} < V_L$

Prześledźmy teraz wpływ siły pola krystalicznego na stany energetyczne związku koordynacyjnego o oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego i o konfiguracji powłoki walencyjnej d^2 . W polu krystalicznym o symetrii O_h termy swobodnego jonu o tej konfiguracji ulegają zmianie jak pokazano po lewej stronie na rysunku 6.13. W miarę wzrostu siły pola krystalicznego term ${}^3T_{1g}(F)$ odpowiada konfiguracji t_{2g}^2 dla silnego pola, termy ${}^3T_{2g}$ oraz ${}^3T_{1g}(P)$ odpowiadają konfiguracji $t_{2g}^1 e_g^1$. Najwyżej energetycznej konfiguracji e_g^2 odpowiada term ${}^3A_{2g}$. Rozpatrzmy jeszcze zmiany energii dwóch stanów ${}^3T_{1g}$ pochodzących od podstawowych termów 3F i 3P . Na rysunku 6.13 energia stanu ${}^3T_{1g}(P)$ nie ulega zmianie przy wzroście siły pola krystalicznego. Wynika to z faktu, że rozpatrywane energie termów są odniesione do potencjału pola krystalicznego przez co zaniedbuje się symetryczne zmiany wynikające z wzajemnego oddziaływania tych samych termów. W rzeczywistości wraz ze wzrostem mocy pola krystalicznego energia termu ${}^3T_{1g}(P)$ ulega powiększeniu o pewną wartość Dq i jednocześnie o taką samą wartość ulega obniżeniu energia termu ${}^3T_{1g}(F)$.



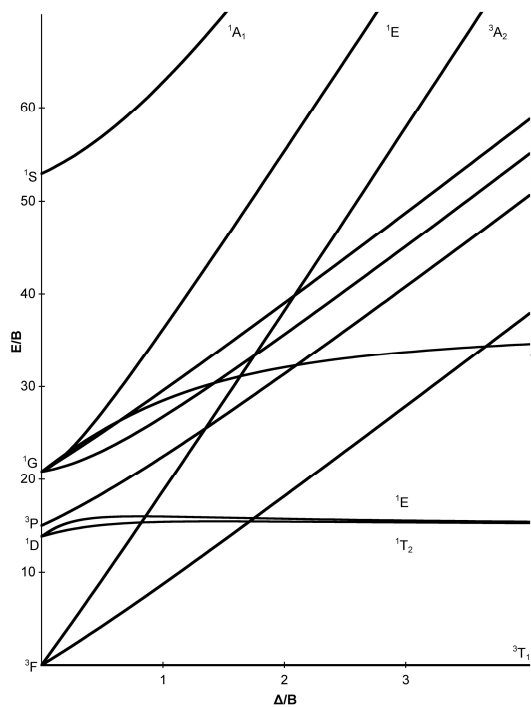
Rysunek 6.13. Diagram termów dla konfiguracji d^2 w słabym i silnym polu krystalicznym.

Zmiany energii termów w zależności od parametru rozszczepienia Dq prezentują diagramy Orgela. Na rysunku 6.14 przedstawione zostały dwa przykładowe diagramy dla termów D, P i F.

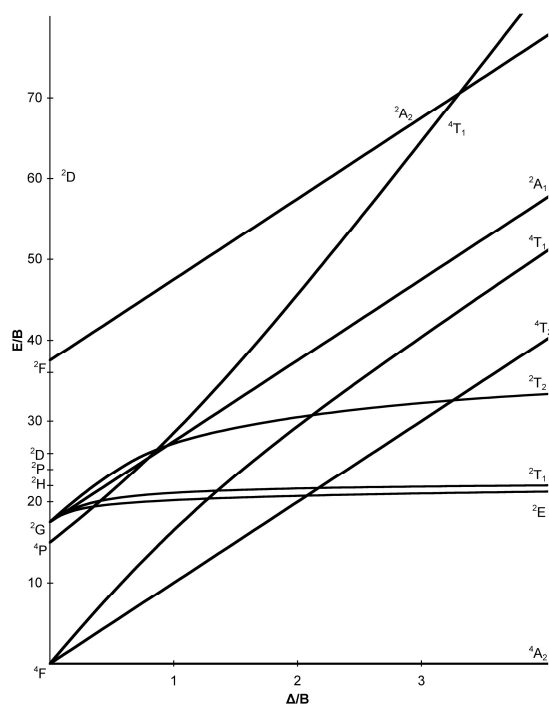


Rysunek 6.14. Diagramy Orgela dla termów D, F i P.

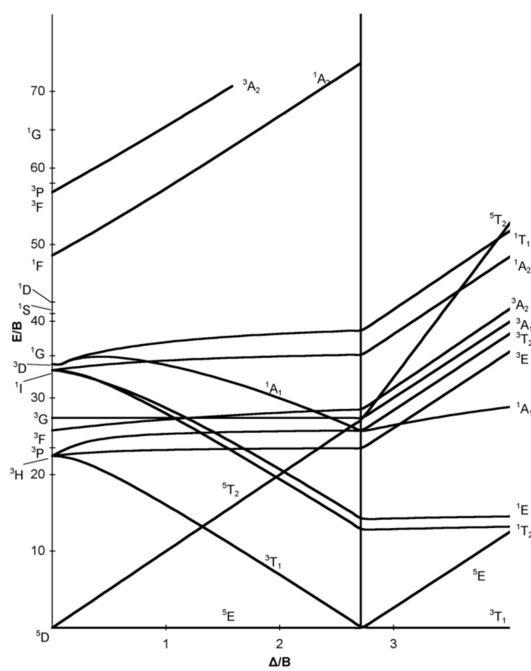
Przedstawione diagramy Orgela dla termów podstawowych D, F i P jak widać znajdują zastosowanie dla wszystkich, poza d^5 , konfiguracji jonu centralnego. Jony o konfiguracji d^1 , d^4 , d^6 czy d^9 posiadają tylko jeden term o maksymalnej multipletowości 2D lub 5D . Wynikające z nich termy $T_{2(g)}$ czy $E_{(g)}$ nie ulegają wzajemnemu oddziaływaniu i wykazują liniową zależność energii od parametru rozszczepienia Dq . Odpowiednie konfiguracje elektron-dziura są równoważne, co łącznie ze zmianą poziomów energetycznych pomiędzy symetriami O_h i T_d umożliwia konstrukcję diagramów Orgela dla równoważnych konfiguracji elektronowych oraz układów oktaedrycznych i tetraedrycznych łącznie. Różnica w nachyleniu prostych obrazujących termy $T_{2(g)}$ i $E_{(g)}$ na pierwszym z prezentowanych diagramów wynika z różnicy stopnia degeneracji tych termów. Staje się to jasne gdy weźmie się pod uwagę, że prezentowane zmiany dotyczą środka ciężkości termów. Analogiczna sytuacja ma miejsce na drugim diagramie obejmującym termy F i P. Termy $T_{1(g)}(P)$ i $T_{1(g)}(F)$ nie przecinają się zgodnie z podanym wcześniej wyjaśnieniem dotyczącym wzajemnego oddziaływania tych stanów. Jednocześnie spełniona jest tutaj reguła „nie przecinania się” stanów o tej samej symetrii i multipletowości. Jednak diagramy Orgela mają zastosowanie tylko do układów wysokospinowych. W związku z tym ograniczeniem Yukito Tanabe i Satoru Sugano w latach pięćdziesiątych zeszłego wieku zastosowali teorię pola krystalicznego łącznie z parametrami Racah do opisu widm absorpcyjnych związków kompleksowych. Istotną różnicą w ich podejściu do analizy energii stanów podstawowego i wzbudzonych atomu centralnego w związku koordynacyjnym było odniesienie energii termów do termu podstawowego, którego energię przyjęto za zerową. W ten sposób skonstruowane przez nich diagramy zależności energii termu podzielonej przez parametr B Racah (E/B) od wartości ilorazu parametru rozszczepienia Dq i parametru B umożliwiają znacznie dokładniejszą analizę widm elektronowych związków koordynacyjnych niż z wykorzystaniem diagramów Orgela. Zastosowanie przy konstrukcji diagramów parametru B Racah jest istotne ze względu na jego odniesienie do opisu oddziaływania pojedynczych elektronów d w odróżnieniu od parametru A , którego sens fizyczny opisuje całkowity uśredniony wkład oddziaływania elektronów między sobą. Parametr C jako zależny tylko od wartości całki F_4 Slatery–Condon, również nie jest na tyle ogólny, aby móc go zastosować przy konstrukcji tego typu diagramów. Diagramy Tanabe-Sugano zostały przedstawione na rysunku .



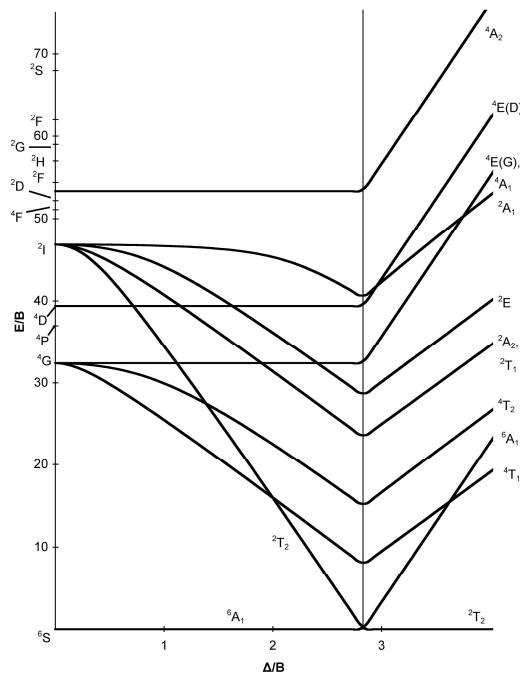
d^2



d^3



d^4



d^5

Na tych diagramach poza termami o najwyższej multipletowości zamieszczone zostały, inaczej niż na diagramach Orgela, termy o niższej multipletowości. Jest to istotne z punktu widzenia analizy przejść elektronowych w związkach koordynacyjnych. To, że linie obrazujące energie termów nie są liniami prostymi wynika z wzajemnego oddziaływania termów o różnych multipletowościach w stanach wzbudzonych. Ponadto na diagramach dla konfiguracji d^4 , d^5 , d^6 i d^7 znajdują się równoległe do osi y linie przy pewnych wartościach ilorazu Dq/B . Ich obecność wynika z nieciągłości przebiegu energii stanów wzbudzonych pojawiającej się gdy wartość energii sparowania spinów równa jest wartości parametru rozszczepienia Dq . Związki, dla których wartości Dq/B są mniejsze, są wysokospinowymi związkami koordynacyjnymi, a te „leżące na prawo” od wartości zaznaczonej na diagramach są niskospinowe. W związku z tym nie ma możliwości, aby związki koordynacyjne o konfiguracji atomu centralnego d^2 , d^3 i d^8 były niskospinowe. W tym miejscu należy zaznaczyć istotne ograniczenie omawianych diagramów. Otóż są one spełnione dla związków koordynacyjnych o geometrii oktaedrycznej. Oktaedryczne związki koordynacyjne metali d -elektronowych o ośmiu elektronach d są wysokospinowe, np. Ni(II), ale już związki palladu są diamagnetyczne, co wynika z faktu, że mają one geometrię płaskiego kwadratu. Zmiana geometrii w tym przypadku ma zdecydowany wpływ na właściwości magnetyczne i strukturę elektronową tych związków. Diagramy Tanabe-Sugano nie obejmują konfiguracji d^1 , d^9 i d^{10} . Dla ostatniej z wymienionych brak jest oczywiście przejść elektronowych $d \rightarrow d$. Dla konfiguracji d^1 i d^9 termem podstawowym jest term 2D , który w krystalicznym polu oktaedrycznym przekształca się w termy $^2T_{2g}$ i 2E_g . W związku z tym pojedynczy elektron znajdujący się na poziomie t_{2g} (konfiguracja d^1) w wyniku absorpcji promieniowania ulega wzbudzeniu na poziom e_g (2E_g), a różnica energii odpowiada parametrowi rozszczepienia pola krystalicznego. W takim wypadku konstrukcja diagramu jest trywialna. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku konfiguracji d^9 przy czym następuje zamiana kolejności termów $^2T_{2g}$ i 2E_g w stosunku do układu d^1 . Pozostaje jeszcze kwestia konstrukcji diagramów Tanabe-Sugano dla związków koordynacyjnych o konfiguracji tetraedrycznej. Ponieważ wartość parametru rozszczepienia ($10Dq$) w związkach o geometrii tetraedrycznej wynosi w przybliżeniu $4/9\Delta$ oktaedru czyli związki koordynacyjne o symetrii tetraedrycznej są wysokospinowe, a do analizy ich absorpcyjnych widm elektronowych wystarczają diagramy Orgela.

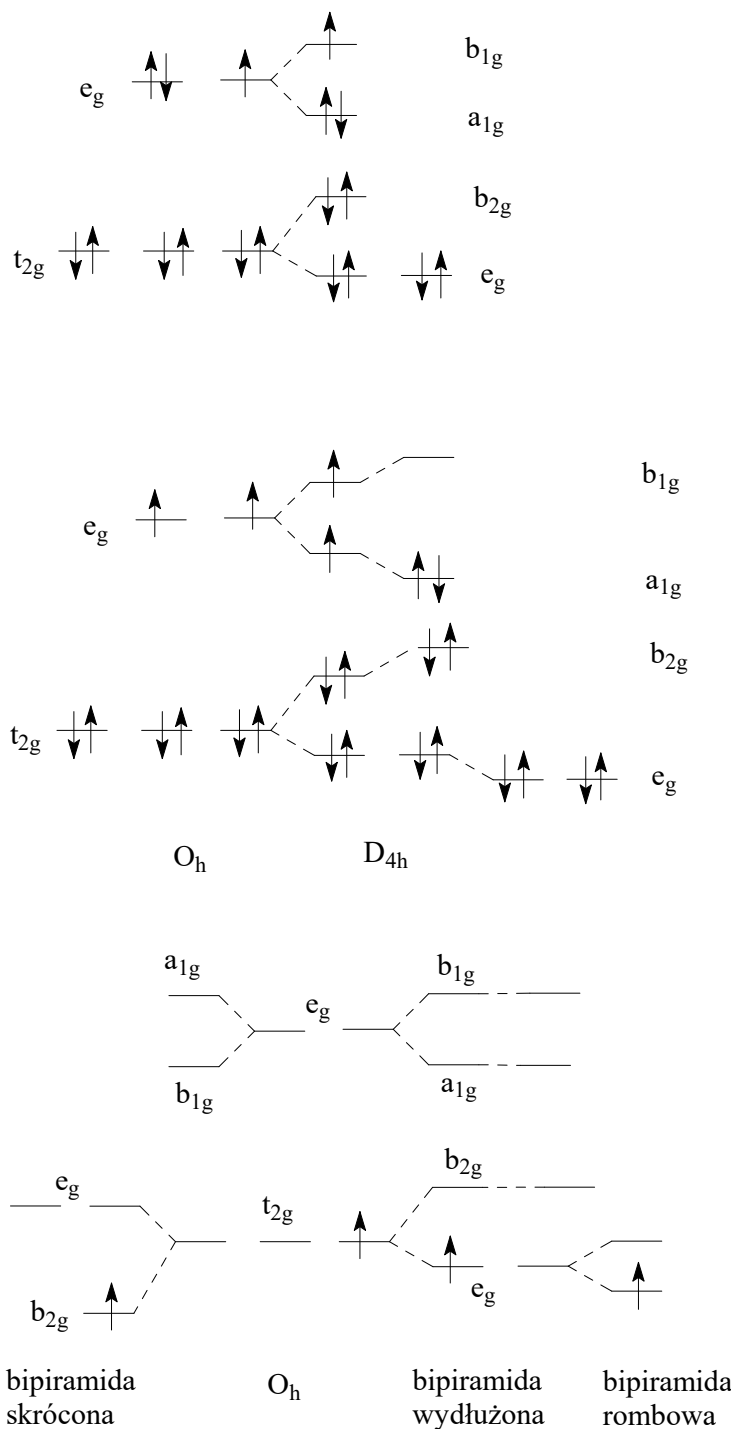
Podsumowując w polach krystalicznych o wysokiej symetrii takich jak oktaedryczne czy tetraedryczne obsadzenie elektronów na orbitalach d jonu centralnego nie tylko jest wynikiem ich wzajemnego oddziaływania ale również zmiany degeneracji tychże orbitali

przez pole krystaliczne. To prowadzi do powstania większej ilości stanów energetycznych (termów) niż w przypadku izolowanego jonu. Wzajemne relacje pomiędzy energią oddziaływania wzajemnego elektronów i energią pola krystalicznego prowadzą do powstania układów wysoko- i niskospinowych determinowanych przez siłę pola krystalicznego. Rozpatrzenie wpływów silnych i słabych pól krystalicznych na energię termów, zobrazowane na diagramach Tanabe–Sugano, pozwala na analizę widm UV-Vis związków koordynacyjnych oraz na jakościowe przewidywanie ilości i intensywności przejść elektronowych w obrębie jonu centralnego (przejścia $d \rightarrow d$).

6.3. Efekt Jahna-Tellera

Czysto elektrostatyczne pole krystaliczne wywołuje poza wspomnianym wcześniej sprzężeniem spinowo-orbitalnym jeszcze jeden, niezwykle istotny z punktu widzenia teorii pola krystalicznego, skutek zwany efektem Jahna-Tellera. W roku 1937 Jahn i Teller udowodnili twierdzenie zgodnie, z którym „każdy nieliniowy układ cząsteczkowy, w którym występuje degeneracja orbitali będzie nietrwały i będzie ulegał zaburzeniu tworząc układ o niższej energii i niższej symetrii dzięki zmniejszeniu krotności degeneracji poziomów energetycznych”. Innymi słowy każdy związek koordynacyjny o oktaedrycznej geometrii wielościany koordynacyjnego, o zdegenerowanych orbitalach będzie się odkształcał w taki sposób aby uzyskać trwalszy stan o niższej energii. Dla zilustrowania tego zjawiska rozpatrzmy oktaedryczny związek miedzi(II). W takim przypadku sześć elektronów d_{Cu} zajmuje poziom t_{2g} , a na poziomie e_g znajdują się pozostałe trzy elektrony. Zgodnie z twierdzeniem Jahna-Tellera układ taki jest nietrwały i ulega deformacji. W związku z tym odsunmy ligandy wzdłuż osi z i jednocześnie przybliżmy znajdujące się w płaszczyźnie ekwatorialnej analogicznie jak zostało to przedstawione powyżej przy konstrukcji rozszczepienia zdegenerowanych orbitali d dla geometrii płaskiego kwadratu. Różnica polega na tym, że ligandów aksjalnych nie usuwamy do nieskończoności, a pozostajemy przy geometrii wydłużonej bipyramidy o podstawie kwadratowej. Degeneracja orbitali tworzących poziomy t_{2g} i e_g oczywiście zostaje częściowo zmieniona przy obniżeniu symetrii z O_h do D_{4h} . Jednak energia elektronów zajmujących poziom t_{2g} w oktaedrze, a poziomy e_g i b_{2g} w piramidzie o podstawie kwadratu nie uległa zmianie przy deformacji, gdyż wypadkowa energia poziomów rozszczepionych jest równa energii stanu całkowicie zdegenerowanego dla poziomów w pełni obsadzonych elektronami (tzw. reguła środka ciężkości). Natomiast poziom e_g w rozpatrywanym przypadku nie jest zapełniony całkowicie gdyż znajdują się na

nim tylko trzy elektrony. W wyniku zmiany degeneracji tego poziomu otrzymujemy dwa poziomy równo oddalone od poziomu e_g , ale na niższej energetycznym a_{1g} znajdują się dwa elektrony, a wyżej energetyczny b_{1g} jest obsadzony tylko jednym elektronem. Dla sześciokoordynacyjnych związków o konfiguracji d^9 geometria bipyramidy o podstawie kwadratowej jest korzystniejsza energetycznie niż geometria oktaedryczna.



Rysunek 6.16. Obsadzenie poziomów energetycznych w związkach koordynacyjnych jonów centralnych o konfiguracji d^9 , d^8 i d^1 .

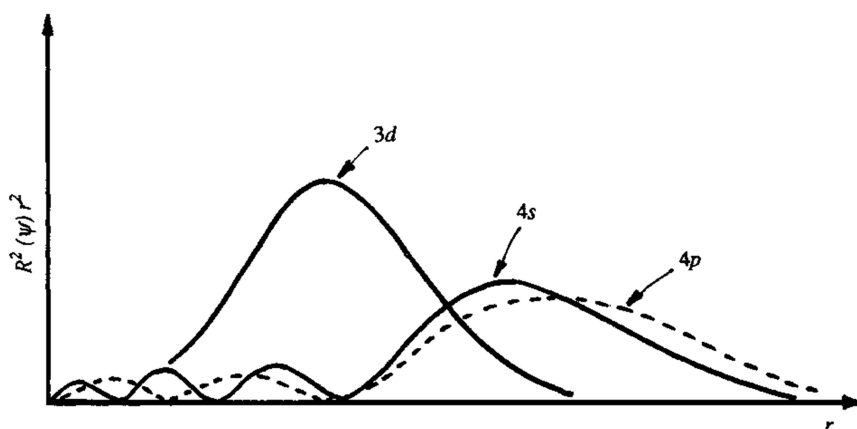
Twierdzenie Jahna-Tellera ma charakter ogólny i nie pozwala na przewidywanie wielkości odkształcenia wielościanu. Jednak w przypadku gdy efekt ten jest związany z degeneracją antywiązących orbitali e_g jest on większy niż gdy niepełne obsadzenie występuje na orbitalach t_{2g} . W przypadku niepełnego obsadzenia poziomu t_{2g} deformacja wielościanu powoduje wzrost charakteru wiążącego orbitali tego poziomu związany z dostarczaniem gęstości elektronowej przez ligandy (oddziaływanie $d\pi-p\pi$). Efekt Jahna-Tellera nie występuje dla związków koordynacyjnych metali f -elektronowych, gdyż orbitale f są praktycznie niewiążące, i pomimo ich degeneracji nie ma takich zmian geometrii, które mogłyby doprowadzić do zmiany stopnia degeneracji.

Opisane powyżej odkształcenie wielościanów w związkach metali d -elektronowych jest na tyle duże, że można je ściśle określić na przykład metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej, o takim efekcie mówi się jako o statycznym efekcie Jahna-Tellera. W przypadku, gdy odkształcenie wielościanu jest małe, porównywalne z energią drgań oscylacyjnych cząsteczki, nie następuje trwałe odkształcenie wielościanu. W takim przypadku mówi się o dynamicznym efekcie Jahna-Tellera. Efekt dynamiczny jest trudny do zarejestrowania. Poza tymi dwoma rodzajami występuje jeszcze efekt Jahna-Tellera drugiego rzędu polegający na hybrydyzacji orbitali po odkształceniu układu i zmianie jego symetrii. Przykładem może być rozpatrywana wcześniej hybrydyzacja orbitali s i p w cząsteczce trójątomowej. Dla liniowej cząsteczki typu AB_2 orbitale s i p atomu centralnego przekształcają się w σ_g i π_u , a po zgięciu cząsteczki obydwa mają symetrię typu a_1 co umożliwia ich hybrydyzację.

7. Powłoka walencyjna jonów centralnych związków koordynacyjnych

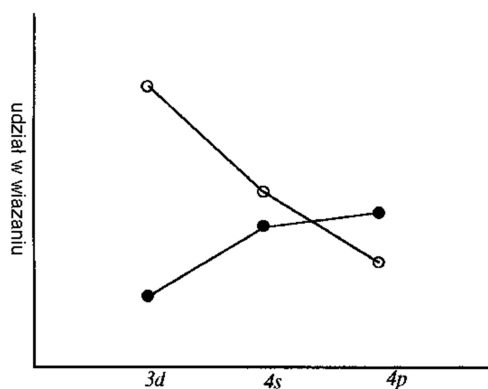
Rozpatrzenie, które elektrony należą do powłoki walencyjnej jonów centralnych związków koordynacyjnych nie jest wbrew pozorom tak oczywiste jak mogłoby się wydawać. Jest to jeden z powodów zawodzenia teorii wiązań walencyjnych przy wyjaśnianiu budowy i właściwości tych związków. Rozpatrywanie powłok walencyjnych rozpoczniemy od zdefiniowania dwóch rodzajów związków koordynacyjnych. Pierwszy rodzaj tzw. związki typu Wernera to związki koordynacyjne, w których występują wyłącznie wiązania typu σ pomiędzy ligandem i jonom centralnym. Związki koordynacyjne, w których występują

wiązania π oraz wiązania zwrotne (redonorowe) są drugim rodzajem związków koordynacyjnych. Dla związków pierwszego rodzaju radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$, $4s$ i $4p$ przedstawione zostały na rysunku 7.1.



Rysunek 7.1. Radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$, $4s$ i $4p$.

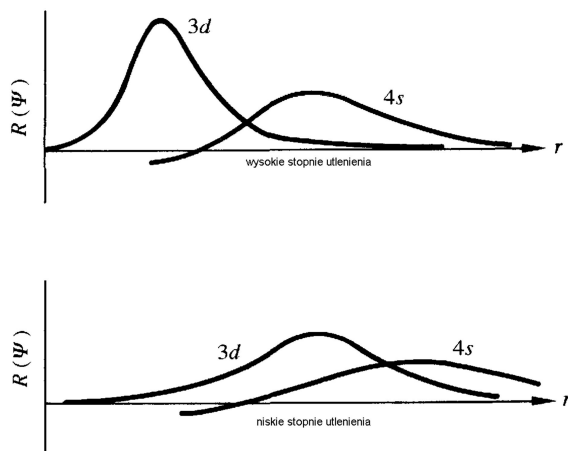
Jak widać orbital $3d$ jest w znacznym stopniu „ukryty” w zrębie atomowym jonu centralnego, a co za tym idzie jego nakładanie z orbitalami ligandów powinno być stosunkowo małe. Aby jednak móc oszacować to oddziaływanie rozpatrzmy energię orbitali ligandów i orbitali powłoki walencyjnej atomu centralnego. Dla jonów centralnych o wysokich stopniach utlenienia szereg orbitali ligandów i atomu centralnego względem wzrastającej energii jest następujący: σ -donorowe orbitale ligandów < metal $3d$ < metal $4s$ < metal $4p$. W związku z tym powinniśmy oczekiwać dużego oddziaływania orbitali ligandów z orbitalami $3d$ atomu centralnego ze względu na równowagę udziału energetycznego orbitalu atomu centralnego w wiązaniu koordynacyjnym z udziałem gęstości elektronowej tego orbitalu w wiązaniu. Jednak jeśli weźmiemy pod uwagę wielkości nakładania się orbitali ligandów i atomu centralnego otrzymamy następujący szereg $4p \geq 4s > 3d$ co zostało zobrazowane na rysunku 7.2.



Rysunek 7.2. Udział orbitali atomu centralnego pod względem energii ($\circ$) i wzajemnego nakładania ($\bullet$) w wiązaniach w związkach koordynacyjnych metali na wysokich stopniach utlenienia.

Takie podejście do oddziaływania ligandów z atomem centralnym w związku koordynacyjnym faworyzuje oddziaływanie orbitalu $4s$ z orbitalami ligandów przy tworzeniu wiązań metal-ligand. Orbital typu s jest sferyczny, czyli wpływ na geometrię kompleksu mają jedynie oddziaływania wzajemne ligandów. W ten sposób geometrię związków koordynacyjnych rozpatruje się w oparciu o teorię VSEPR, a dokładniej o model Keperta. W modelu tym struktura elektronowa atomu centralnego nie ma wpływu na geometrię związku koordynacyjnego, która jest uzależniona od wzajemnego oddziaływania ligandów. Mimo prostoty takiego podejścia budowa geometryczna znacznej liczby związków koordynacyjnych może być wyjaśniona przy zastosowaniu tego modelu.

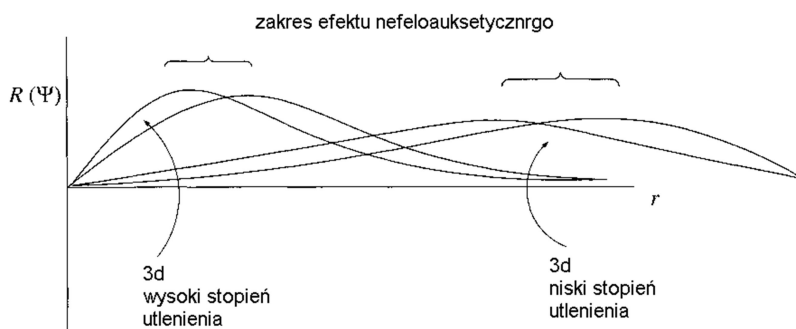
Zaprezentowane na rysunku 7.3 radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$, $4s$ i $4p$ są właściwe dla swobodnego jonu lub związku koordynacyjnego, w którym jon centralny znajduje się na wysokim stopniu utlenienia. Dla związków koordynacyjnych, w którym jony centralne są na niskich stopniach utlenienia, a ligandy wykazują właściwości π -akceptorowe (jak CO) radialne części funkcji falowych pokazano na dolnym wykresie na rysunku 7.3.



Rysunek 7.3. Radialne części funkcji falowych dla orbitali $3d$ i $4s$ dla wysokich i niskich stopni utlenienia jonów centralnych.

Jak widać dla jonów centralnych o niskich stopniach utlenienia orbitale $3d$ nie są już ekranowane poprzez zrab atomowy, a praktycznie ich udział w tworzeniu wiązań z orbitalami ligandów jest taki jak orbitali $4s$ i $4p$. O ile dla związków koordynacyjnych metali o wysokich stopniach utlenienia (klasyczne związki koordynacyjne) obecność niesparowanych elektronów nie wpływa na ich trwałość, o tyle związki koordynacyjne jonów metali d -elektronowych na niskich stopniach utlenienia są z reguły diamagnetyczne. Dla tych układów reguła 18-elektronów jest dość ściśle spełniona. Kolejnym aspektem, na który należy zwrócić

uwagę jest różnica w wiązaniach z jakimi mamy do czynienia w związkach koordynacyjnych metali o wysokich i niskich stopniach utlenienia. Można oczekiwać, że wskazane powyżej różnice są uzależnione od ligandów, a dokładniej od ich właściwości donorowo-akceptorowych czyli rozkładu gęstości elektronowej i zmiany radialnych części funkcji falowych orbitali walencyjnych w związkach koordynacyjnych w odniesieniu do swobodnych jonów. Jednak efekt nefeloauksetyczny dla obydwu układów (wysoki lub niski stopień utlenienia) jest podobny, gdyż dostarczenie ładunku ze strony liganda odbywa się na orbitalach typu $4s$ lub $4p$, które charakteryzują się większą zdolnością „penetracji” powłoki walencyjnej. Na rysunku 7.4 zaznaczono efekt nefeloauksetyczny dla związków metali $3d$ -elektronowych o wysokich i niskich stopniach utlenienia, i jak widać to zmiana stopnia utlenienia ma znaczący wpływ na wartość radialnych części funkcji falowych orbitali $3d$, a nie ligandy, których oddziaływanie obrazuje efekt nefeloauksetyczny.



Rysunek 7.4. Nefeloauksetyczne poszerzenie radialnych części funkcji falowych orbitali $3d$ w odniesieniu dla różnych stopni utlenienia atomu centralnego.

Należy tutaj jeszcze rozważyć elektrony podpowłoki f . Tak lantanowce jak i aktynowce oczywiście zawierają częściowo zapełnione te podpowłoki i można oczekiwać, że elektrony te będą uczestniczyć w tworzeniu wiązań chemicznych. Uważa się, że orbitale $4f$ lantanowców są na tyle małe, że ich nakładanie się z orbitalami ligandów jest znikome. W przypadku aktynowców sytuację komplikuje fakt, że poziomy energetycznie orbitale $4f$, $6d$, $7s$ i $7p$ są bardzo zbliżone. Rejestrowane absorpcyjne widma elektronowe związków metali f -elektronowych wykazują intensywne pasma przejść $f \rightarrow d$ i bardzo mało intensywne i wąskie pasma przejść $f \rightarrow f$. Dodatkowo pasma tych przejść niemal zupełnie nie podlegają wpływom otoczenia chemicznego, czyli zmiana ligandów ma znikomy wpływ na ich położenie i intensywność. Wartość parametru nefeloauksetycznego dla lantanowców jest od 2,5 do 10 razy mniejsza w porównaniu do wartości dla jonów metali $3d$ -elektronowych. Orbitale $5f$ aktynowców w większym stopniu niż $4f$ lantanowców uczestniczą w wiązaniach

chemicznych. Dla aktywnowców pasma absorpcyjne na widmach elektronowych są szersze i znacznie intensywniejsze niż w przypadku lantanowców.

Samo oszacowanie efektu nefeloauksetycznego w przypadku związków koordynacyjnych nie jest trudne. Analizując absorpcyjne widma elektronowe związku koordynacyjnego możemy wyznaczyć wartość parametru rozczepienia $10Dq$ oraz wyliczyć wartość parametru B Racah. Jak ustalono wartość tego parametru dla związku koordynacyjnego jest zawsze mniejsza niż dla izolowanego jonu centralnego. Innymi słowy zmniejszenie odpychania pomiędzy elektronami w związku wywołuje efekt rozprzestrzeniania się gęstości elektronowej. Jest tutaj pewna niekonsekwencja, na którą należy zwrócić uwagę. Otóż parametr Racah zastosowany do omawiania odpychania elektronowego został wprowadzony w oparciu o sferyczną symetrię pola krystalicznego, a tymczasem w związku koordynacyjnym symetria ta jest niższa. Takie podejście zakłada uśrednienie efektów odpychania elektronowego na orbitalach t_{2g} i e_g , które zachowują się odmiennie przy tworzeniu wiązań chemicznych w związku koordynacyjnym. Jednak z analizy widm elektronowych związków koordynacyjnych praktycznie nigdy nie mamy możliwości obliczenia wszystkich parametrów charakteryzujących odpychanie elektronowe ze względu na brak dostatecznej ilości pasm absorpcyjnych. Jednak wyznaczenie parametru B i znajomość jego wartości dla jonu swobodnego B_0 pozwala wyznaczyć wartość $\beta = B/B_0$ czyli parametr nefeloauksetyczny. Efekt nefeloauksetyczny, podobnie jak parametr rozczepienia, da się rozłożyć na czynniki związane z ligandem i atomem centralnym:

$$(1 - \beta) = k(\text{liganda})h(\text{atomu centralnego})$$

i podobnie jak w przypadku szeregu spektrochemicznego można ułożyć szereg nefeloauksetyczny ligandów.



Szereg wiąże się ze zmniejszeniem elektroujemności i wzrostem właściwości redukujących, jak również z większym nakładaniem się orbitali ligandów z orbitalami metalu. Szereg nefeloauksetyczny ligandów różni się od szeregu spektrochemicznego. W przypadku atomów centralnych obydwa szeregi są zbliżone, przy czym efekt nefeloauksetyczny nie wykazuje znaczących zmian przy przejściu od metali $3d$ do $5d$, ale wzrasta ze wzrostem stopnia utlenienia atomu centralnego.

Efekt nefeloauksetyczny związany jest z dwoma zjawiskami występującymi w związku koordynacyjnym. Pierwsze może być wyjaśnione przez teorię pola krystalicznego, a drugi w oparciu o kowalencyjność. Pierwsze związane jest z przeniesieniem ładunku ujemnego z ligandów na atom centralny jak i z ujemnym potencjałem ligandów

zmniejszającym efektywny ładunek atomu centralnego. Mniejszy ładunek efektywny atomu centralnego powoduje zmniejszenie przyciągania elektronów d i w konsekwencji osłabienie odpychania między nimi (mogą zająć większą przestrzeń). Kowalencyjność natomiast jest ograniczona symetrią związku koordynacyjnego i ma związek z utworzeniem orbitali cząsteczkowych, z orbitali d , (poziomu t_{2g} i e_g) i rozszerzeniem się tych orbitali na ligandy, co znowu w konsekwencji prowadzi do osłabienia odpychania między elektronami. Ponieważ orbitale składowe poziomów t_{2g} i e_g tworzą orbitale cząsteczkowe w różny sposób, należy oczekiwać różnych efektów nefeloauksetycznych dla tych poziomów. Te różne efekty nefeloauksetyczne znalazły odzwierciedlenie w różnych wartościach parametru nefeloauksetycznego. Otóż średni parametr nefeloauksetyczny oznaczany jest jako β_{35} , a efekty związane z elektronami na poziomach t_{2g} i e_g odpowiednio β_{55} i β_{33} . Wartość parametru β pozwala z definicji na oszacowanie efektu przeniesienia elektronów jonu centralnego na akceptorowe orbitale ligandów. Wraz ze wzrostem kowalencyjności wiązania maleje wartość parametru β . Jak wspomniano powyżej wyznaczenie parametru nefeloauksetycznego jest możliwe na podstawie analizy przejść elektronowych widocznych na widmach UV-Vis związków koordynacyjnych. Istnieje jeszcze jedna możliwość. W związku koordynacyjnym poza oddziaływaniem elektronów d metalu z elektronami ligandów prowadzącym do zmiany degeneracji orbitali nd atomu centralnego oraz oddziaływaniem wzajemnym elektronów jonu centralnego różnicującym energie termów odpowiadającą danej konfiguracji elektronowej (d^n), występuje również sprzężenie spinowo-orbitalne. Sprzężenie Russela-Sandersa odpowiada za dalsze zmniejszanie zwyrodnienia termów. Podobnie jak w przypadku obniżenia wartości parametrów B i C Racah jonu swobodnego przy tworzeniu związku koordynacyjnego, tak też zmianie ulega stała oddziaływania spinowo-orbitalnego. Wartość tej stałej dla jonu metalu skoordynowanego przez ligandy jest niższa niż w przypadku swobodnego jonu. W związku z tym znając wartości stałych sprzężenia dla związku koordynacyjnego i swobodnego jonu możemy wyznaczyć średnią wartość parametru β_{35} , lub też wyznaczając wartość parametru nefeloauksetycznego możemy oszacować wartość sprzężenia spinowo-orbitalnego dla danego jonu centralnego w związku koordynacyjnym. Wartości parametrów B i C dla swobodnych jonów izolowanych zostały wyznaczone, a niektóre z nich zebrano w tabeli 7.1 łącznie z wartościami sprzężenia spinowo-orbitalnego.

Tabela 7.1. Wartości parametrów B i C [cm^{-1}] oraz stałe sprzężenia spinowo-orbitalnego (ξ)

M^{n+}		Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Mn	Tc	Re	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag	Au
0	B	560	250	280	580	300	350	790	455	370	720		850	805			800	600		1025					
	C	1840	1980		2270	2390	1290	2520	1770	1900	3090		1190	3510			4170	3240		4230					
	ξ	110	335	1310	160	475	1660	220	550	2090	240	650	2290	390	880		520	970		600	1410	4050	820		4900
1+	B	680	450	440	660	260	480	710	440		870			870	470		880	670		1040			1220		
	C	2480	1770	1530	2420	1990	1840	2790	1990		3130			3640	1810		3830	2310					4750		
	ξ	88	340		136	490		222	670		254	660		356	890		456	1210		603	1320	3370	828	1830	5090
2+	B	720	540		770	530		830			960			1060			1120	620		1080	830	600	1240		
	C	2630	1640		2860	2100		3430			3330			3900			4370	4000		4830	2620		4660		
	ξ	121			170			230			300			400			515			630			830	1849	
3+	B				860	600		1030	610		1140						1100	720	660						
	C				4170	1370		3850			3680														
	ξ	155	500		210	670		275	820		355			460			580			715			890		

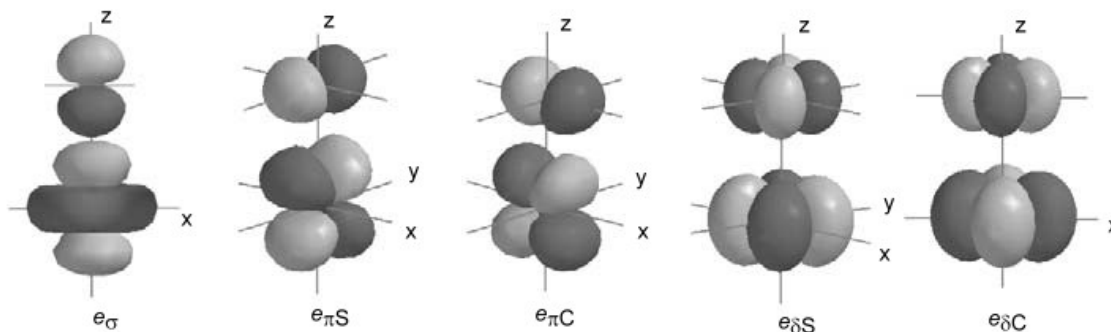
8. Teoria pola ligandów

W teorii pola krystalicznego rozpatruje się jedynie ładunki punktowe zastępujące ligandy oraz ich wpływ na energie elektronów podpowłoki d . Przyjmuje się, że ładunki oddziałują jedynie elektrostatycznie, a zaniedbanie innych form oddziaływań atom centralny-ligand (jak choćby wiązań kowalencyjnych) powoduje, że teoria pola krystalicznego napotyka trudności przy opisie związków koordynacyjnych. Przykładowo wartość parametru rozszczepienia obliczona przy uwzględnieniu tylko oddziaływań jonowych jest za mała w stosunku do eksperymentalnie wyznaczonej. Uwzględnienie oddziaływania pomiędzy orbitalami atomu centralnego a orbitalami ligandów pozwala na uzyskanie wyników zbliżonych do wartości eksperymentalnych, a tak rozszerzona teoria nosi nazwę teorii pola ligandów i trudno znaleźć granicę oddzielającą ją od teorii orbitali cząsteczkowych. Prostota i poglądowość teorii pola krystalicznego jest jej niezaprzeczalnym atutem, a połączenie tej teorii z teorią orbitali cząsteczkowych i uwzględnienie koncepcji energii stabilizacji w polu krystalicznym pozwala na adekwatny opis struktury elektronowej i właściwości związków koordynacyjnych. Podstawowe założenia i wynikające z nich właściwości zostały przedstawione wcześniej. Na uwagę zasługują pewne aspekty teorii pola ligandów, które zostały omówione poniżej.

8.1. Model nakrywania kąowego (AOM)

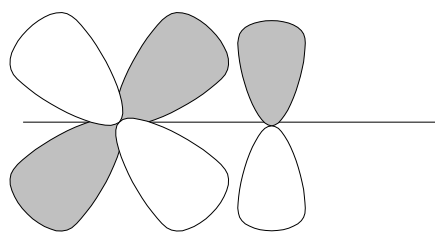
Ta koncepcja jest rozwinięciem teorii pola krystalicznego i teorii pola ligandów. Pewne elementy tego modelu przypominają teorię VSEPR, co nie jest dziwne, jako że wykorzystywany opis wiązań w związku koordynacyjnym można zastosować do związków pierwiastków grup głównych. Podstawowe założenie tego modelu opiera się na stwierdzeniu, że siła wiązania utworzonego przez orbitale dwóch atomów jest proporcjonalna do współczynnika nakładania się orbitali tworzących wiązanie. W przypadku związków koordynacyjnych w tworzeniu wiązania metal-ligand udział biorą orbitale d metalu i walencyjne orbitale p ligandów. W wyniku nakładania się tych orbitali atomowych powstają cząsteczkowe orbitale σ ($d_z^2 - p_z$) i π ($d_{zx} - p_x$; $d_{yz} - p_y$). Powoduje to pojawienie się przynajmniej trzech parametrów (izotropowych) opisujących udziały tych orbitali w wiązaniu koordynacyjnym, czyli e_σ , $e_{\pi S}$ i $e_{\pi C}$. Poza wiązaniami σ i π mamy do czynienia również z wiązaniami typu δ , które jednak są słabsze i zazwyczaj ich udział jest zawarty w podanych

trzech parametrach. Wskazane oddziaływania zostały schematycznie zaprezentowane na rysunku 8.1.

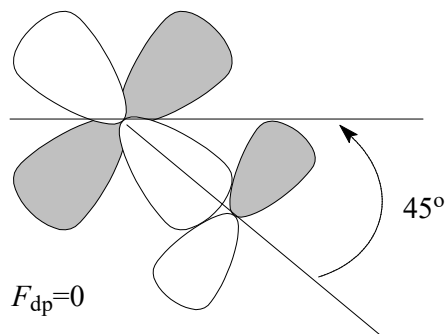


Rysunek 8.1. Kształt orbitali atomowych odpowiadające parametrom e_σ , $e_{\pi S}$ i $e_{\pi C}$ wiązania metal–ligand w modelu AOM.

Jednak należy uwzględnić jeszcze istotny czynnik, jakim jest kąt pod jakim następuje oddziaływanie pomiędzy orbitalami d metalu oraz s i p ligandów. Podstawowym wskaźnikiem siły tworzącego się wiązania M–L jest wartość całki nakładania wzajemnego orbitali M i L, którą zgodnie z formalizmem mechaniki kwantowej zapisuje się jako: $S_{ML} = \int \psi_M \psi_L d\tau$. Orbitale atomowe ψ_M i ψ_L można rozłożyć na czynnik kątowy i radialny. Pomijając oddziaływanie dwóch orbitali typu s , które nie wykazują kierunkowości, każde inne oddziaływanie dwóch orbitali można opisać za pomocą całki nakrywania, na której wartość mają wpływ funkcje kątowe. W takim razie całkę nakrywania możemy rozpatrzeć w postaci iloczynu dwóch czynników: zależnego od funkcji radialnych nakładających się orbitali (czyli od odległości pomiędzy atomami tworzącymi wiązanie i liczb kwantowych opisujących odpowiednie orbitale) oraz zależnego od funkcji kątowych, które same nie zależą od odległości pomiędzy atomami (orbitalami), pomiędzy którymi powstaje wiązanie. W związku z tym możemy wyrażenie na całkę nakrywania zapisać jako $S_{ML} = S_\lambda F_{ab}$ gdzie λ oznacza rodzaj wiązania (σ , π , δ) a F_{ab} jest czynnikiem uzależnionym od kąta pomiędzy orbitalami biorącymi udział w wiązaniu. Jak istotne jest rozpatrzenie kąta pod jakim następuje nakładanie się orbitali atomowych widać na poniższym schemacie:



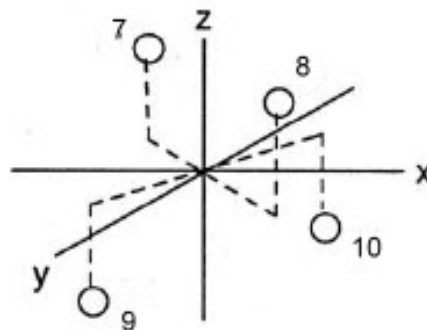
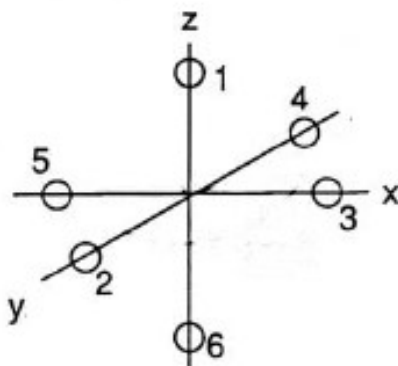
$$F_{dp}=1$$



$$F_{dp}=0$$

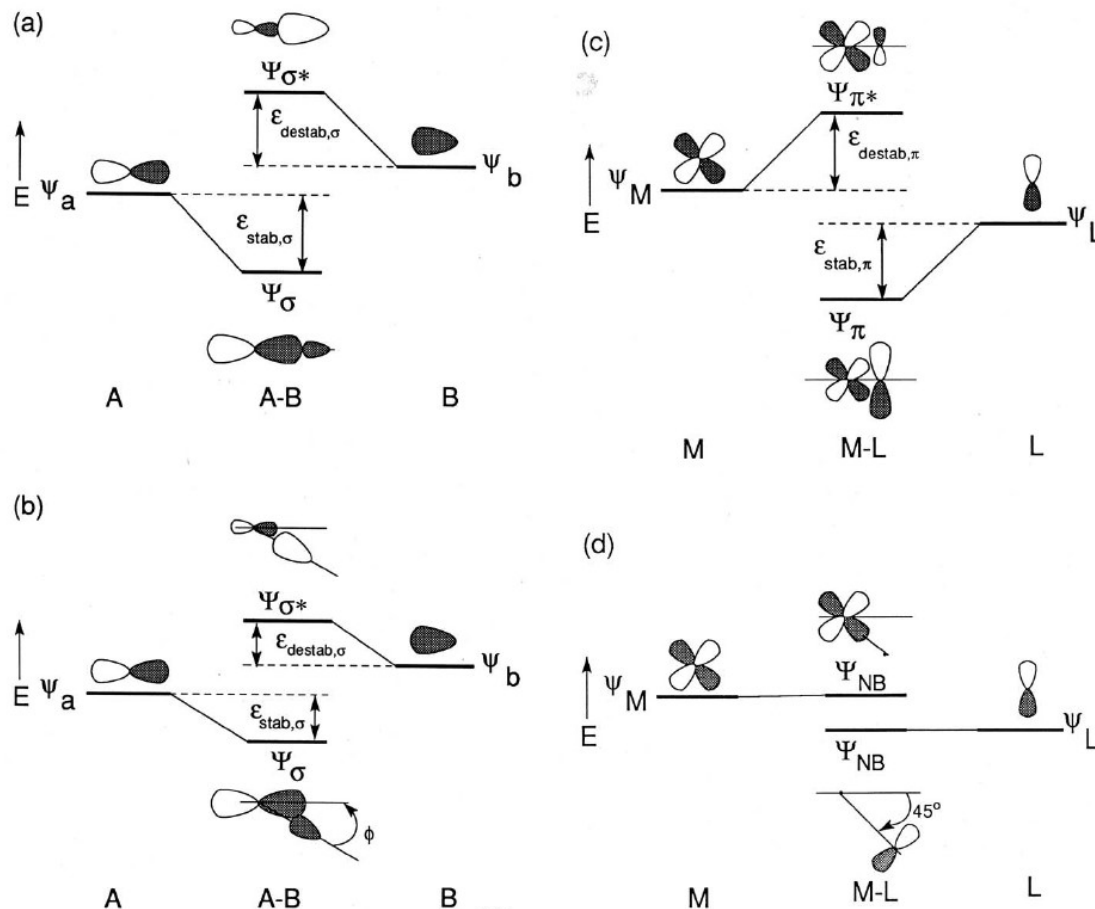
Zgodnie z tym możemy wartości czynnika F (właściwie jego kwadratu) obliczyć dla konkretnych geometrii związków koordynacyjnych. Przykładowo dla oktaedru i tetraedru wartości te przedstawione zostały w tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Wartości kwadratu czynnika nakrywania kąowego dla wiązań σ i π w oktaedrze (ML_6) i tetraedrze (ML_4).



L	p_x	p_y	p_z	d_z^2	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}
σ								
1	0	0	1	1	0	0	0	0
2	0	1	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	1	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	0	1	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	1	0	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	0	0	0	1	0	0	0	0
7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
9	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
10	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
π								
1				0	0	1	1	0
2				0	0	1	0	1
3				0	0	0	1	1
4				0	0	1	0	1
5				0	0	0	1	1
6				0	0	1	1	0
7				$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
8				$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
9				$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
10				$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$

W wyniku nakładania się dwóch orbitali atomowych powstają dwa orbitale cząsteczkowe wiążący i antywiążący. Uwzględnienie kąta, pod jakim zachodzi oddziaływanie orbitali atomowych wpływa na wartość energii stabilizacji i destabilizacji powstałych orbitali cząsteczkowych tak jak zostało to przedstawione na poniższym, schemacie:



W przypadku wiązania σ zmiana kąta nakładania się orbitali atomowych powoduje zmiany energii stabilizacji i destabilizacji odpowiednio orbitali wiążących i antywiążących. W przypadku wiązań typu π odpowiednia geometria orbitali d i p prowadzi do zerowej wartości całki nakładania i w efekcie energie tych orbitali nie ulegają zmianie w cząsteczce związku, czyli powstają cząsteczkowe orbitale niewiążące (część (d) powyższego schematu). Powyższe rozważania można wyrazić następującym równaniem:

$$e_{stab/destab\ \sigma/\pi} = \pm(F^2 e_{\sigma/\pi} - (F^2)^2 f_{\sigma/\pi})$$

Parametry $e_{\sigma/\pi}$ i $f_{\sigma/\pi}$ są proporcjonalne odpowiednio do F^2 i F^4 i reprezentują wzajemne oddziaływanie orbitali atomowych. Ponadto parametry te są zależne od różnic w energii orbitali atomowych tworzących orbitale cząsteczkowe oraz rodzaju atomów, pomiędzy którymi powstaje wiązanie.

Aparat matematyczny metody AOM, w rzeczywistości bardziej złożony niż poglądowe jego przedstawienie, dzięki uwzględnieniu czynników geometrycznych oddziaływania orbitali atomu centralnego z orbitalami ligandów, dobrze opisuje układy o symetriach niższych niż oktaedryczna czy tetraedryczna. Obniżenie symetrii związku koordynacyjnego powoduje dalsze rozszczepienie trójkrotnie i dwukrotnie zdegenerowanych poziomów t_2 i e . W związku z tym do opisu takiego stanu nie wystarcza tylko parametr rozszczepienia $10Dq$.

Rozpatrzmy dwa związki koordynacyjne, oktaedryczny ML_6 i tetragonalnie zaburzony oktaedr $trans-MA_4B_2$ o symetrii D_{4h} . Przykładem związku oktaedrycznego może być związek chromu(III) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. W otoczeniu oktaedrycznym poziom d chromu ulega rozszczepieniu na t_{2g} i e_g , a ich różnica energetyczna wynosi $10Dq$. Zgodnie z modelem AOM wkład liganda NH_3 ulokowanego na osi x do orbitalu $d_{x^2-y^2}$ wynosi $3e_\sigma/4$, do d_z^2 wynosi $e_\sigma/4$ i pewien wkład wynosi e_π ($e_{\pi S}$ i $e_{\pi C}$) do orbitali d_{xy} i d_{xz} . Ponieważ ligand NH_3 (jak i alifatyczne aminy), nie ma możliwości tworzenia wiązań typu π , więc wielkość parametru rozszczepienia zdefiniowana jako: $10Dq = 3e_\sigma + 4e_\pi$ ogranicza się tylko do udziału wiązań σ i można ją przedstawić jako $10Dq/3$. Dla związku koordynacyjnego $Cr(III)$ wyznaczenie parametru rozszczepienia jest o tyle łatwe, że energia pierwszego dozwolonego przejścia elektronowego $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ odpowiada wartości parametru $10Dq$ i w konsekwencji wartość e_σ można obliczyć na podstawie położenia pierwszego (najniżej energetycznego) pasma na widmie elektronowym. Dla tetragonalnie zaburzonych związków koordynacyjnych typu: $trans-ML_4A_2$ o symetrii D_{4h} i $[MA_5B]$ o symetrii C_{4v} rozszczepienie poziomu d opisują trzy niezależne parametry Dq , Ds i Dt ($D\sigma$, $D\tau$ w trygonalnie zaburzonym oktaedrze) oraz odpowiednio cztery parametry e_σ i e_π w modelu AOM, jak zostało to przedstawione na rysunku 8.2. Mimo wzrostu liczby parametrów opisujących strukturę elektronową takich związków koordynacyjnych można je wszystkie wyznaczyć na drodze analizy widm elektronowych. Energię orbitali d w związkach koordynacyjnych o symetrii C_{4v} i D_{4h} można przedstawić następująco, rozpatrując ligandy będące σ -donorami:

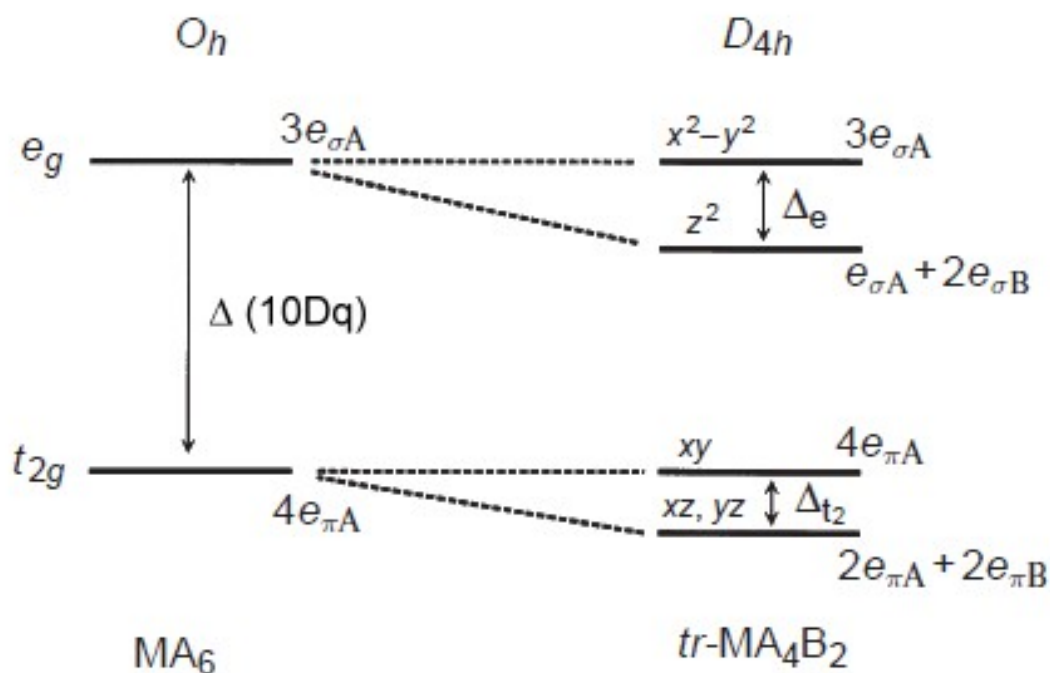
	$[MA_5B]$	$trans-MA_4B_2$
E $a_1 (d_z^2)$	$2e_{\sigma A} + e_{\sigma B}$	$e_{\sigma A} + 2e_{\sigma B}$
E $b_1 (d_{x^2-y^2})$	$3e_{\sigma A}$	$3e_{\sigma A}$
E $b_2 (d_{xy})$	$4e_{\pi A}$	$4e_{\pi A}$
E $e (d_{yz}, d_{xz})$	$3e_{\pi A} + e_{\pi B}$	$2e_{\pi A} + 2e_{\pi B}$

Teraz można określić parametry Ds i Dt jako $E(a_1) - E(b_1) = -e_{\sigma A} + e_{\sigma B} = -4Ds - 5Dt$ oraz $E(b_{2g}) - E(e_g) = e_{\pi A} - e_{\pi B} = 3Ds - 5Dt$. Z równań tych łatwo wyprowadzić zależności opisujące parametry rozszczepienia:

$$Ds = 1/7 (e_{\sigma A} + e_{\pi A} - e_{\sigma B} - e_{\pi B})$$

$$Dt = 1/35 (3e_{\sigma A} - 4e_{\pi A} - 3e_{\sigma B} + 4e_{\pi B})$$

Przy dalszym obniżaniu symetrii cząsteczki w metodzie AOM pojawia się więcej parametrów koniecznych do opisu rozszczepienia orbitali d atomu centralnego co w konsekwencji prowadzi do niemożności ich określenia na podstawie danych eksperymentalnych.



Rysunek 8.2. Model AOM: energie orbitali d w oktaedrycznych $[MA_6]$ i tetragonalnych $trans-[MA_4B_2]$ związkach koordynacyjnych.

Mimo ograniczeń metoda ta dobrze się sprawdza przy opisie układów o wyższej symetrii. Przykładem może być analiza fotochemicznego podstawienia ligandów w związkach koordynacyjnych. Zgodnie z regułami rządzącymi tym procesem ligand opuszczający sferę koordynacji jest ulokowany na osi układu kartezjańskiego, wzdłuż której siła pola ligandów jest najmniejsza, i jednocześnie ligand ten w szeregu elektrochemicznym zajmuje najsilniejszą pozycję wśród wszystkich ligandów obecnych w sferze koordynacyjnej. Jeżeli rozpatrzmy związek chromu(III) o symetrii D_{4h} , czyli $[Cr(L_{eq})_4(L_{ax})_2]$, gdzie L_{eq} i L_{ax} oznaczają odpowiednio ligandy w pozycjach ekwatorialnych i aksjalnych, to energie wiązań

M–L możemy przedstawić jako: $E(L_{eq}) = 2e_{\sigma}^{eq} + 2e_{\pi}^{eq}$ oraz $E(L_{ax}) = 2e_{\sigma}^{ax} + 2e_{\pi}^{ax}$. Zgodnie z termodynamiką tego procesu wymianie będzie ulegał najsłabiej związany ligand. W przypadku gdy mamy do czynienia z procesem fotochemicznym rolę odgrywają stany podstawowy i wzbudzony cząsteczki związku, których energie możemy wyrazić poprzez parametry rozszczepienia. Dla rozpatrywanego związku koordynacyjnego chromu(III) można zapisać pochłonięcie energii jako przejście pomiędzy stanami ${}^4B_{2g}$ i 4E_g :

$$E({}^4B_{2g}) - E({}^4E_g) = 2(e_{\pi}^{ax} + e_{\pi}^{eq}) - 3/2(e_{\sigma}^{ax} + e_{\sigma}^{eq}) = 1/2(10Dq^{eq} - 10Dq^{ax})$$

Wyrażenia na zmiany (obniżenie) energii wiązań M–L w pozycjach aksjalnych i ekwatorialnych są następujące:

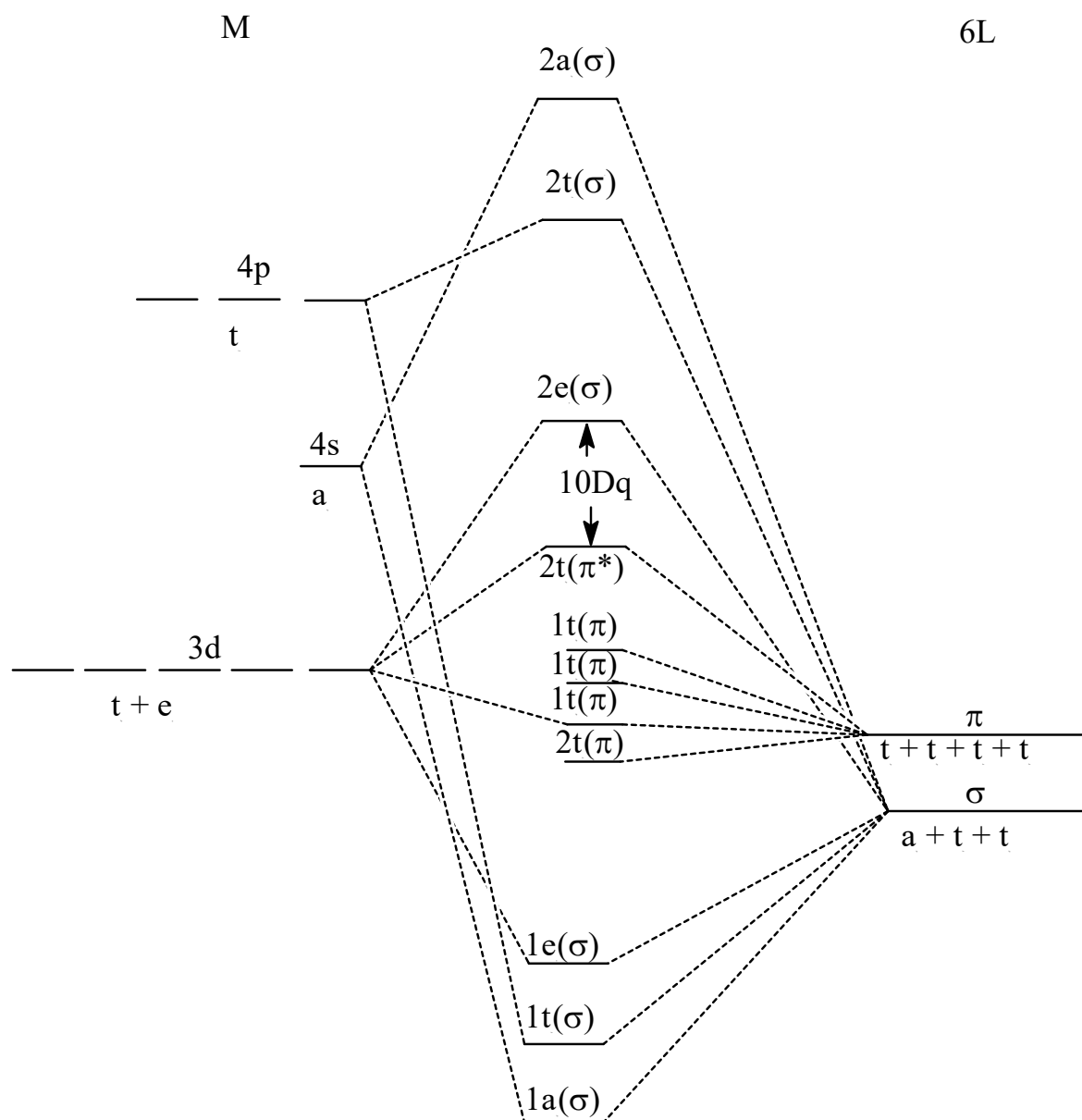
$$E(M-L_{eq}) - E^*(M-L_{eq}) = 1/8(3e_{\sigma}^{eq} + 4e_{\pi}^{eq}) = 5/4Dq^{eq}$$

$$E(M-L_{ax}) - E^*(M-L_{ax}) = 1/4(3e_{\sigma}^{ax} + 4e_{\pi}^{ax}) = 5/2Dq^{eq}$$

co pokazuje, że w wyniku wzbudzenia wiązanie Cr–L_{ax} absorbuje około dwa razy więcej energii niż wiązanie ekwatorialne. W ten sposób pierwszą z podanych wyżej reguł można przedstawić w następujący sposób: jeśli wartości rozszczepienia $10Dq$ spełniają zależność $10Dq^{ax} > 10Dq^{eq}$ tylko wiązania metal–ligand w pozycjach ekwatorialnych ulegają osłabieniu, w przeciwnym przypadku $10Dq^{ax} < 10Dq^{eq}$ wiązania w pozycjach aksjalnych są około dwa razy bardziej osłabiane niż w pozycjach ekwatorialnych. Drugą regułę można rozumieć jako zależność wielkości zmiany długości wiązań metal–ligand zachodzącą podczas wzbudzenia cząsteczki związku koordynacyjnego, od wartości parametru rozszczepienia $10Dq$.

9. Orbitale cząsteczkowe w związkach koordynacyjnych

Do tej pory rozpatrywaliśmy głównie związki koordynacyjne, w których ligandy były tylko σ -donorami. Zobaczmy teraz wpływ właściwości donorowo-akceptorowych ligandów na diagramy poziomów energetycznych cząsteczek związków koordynacyjnych o geometrii oktaedrycznej.

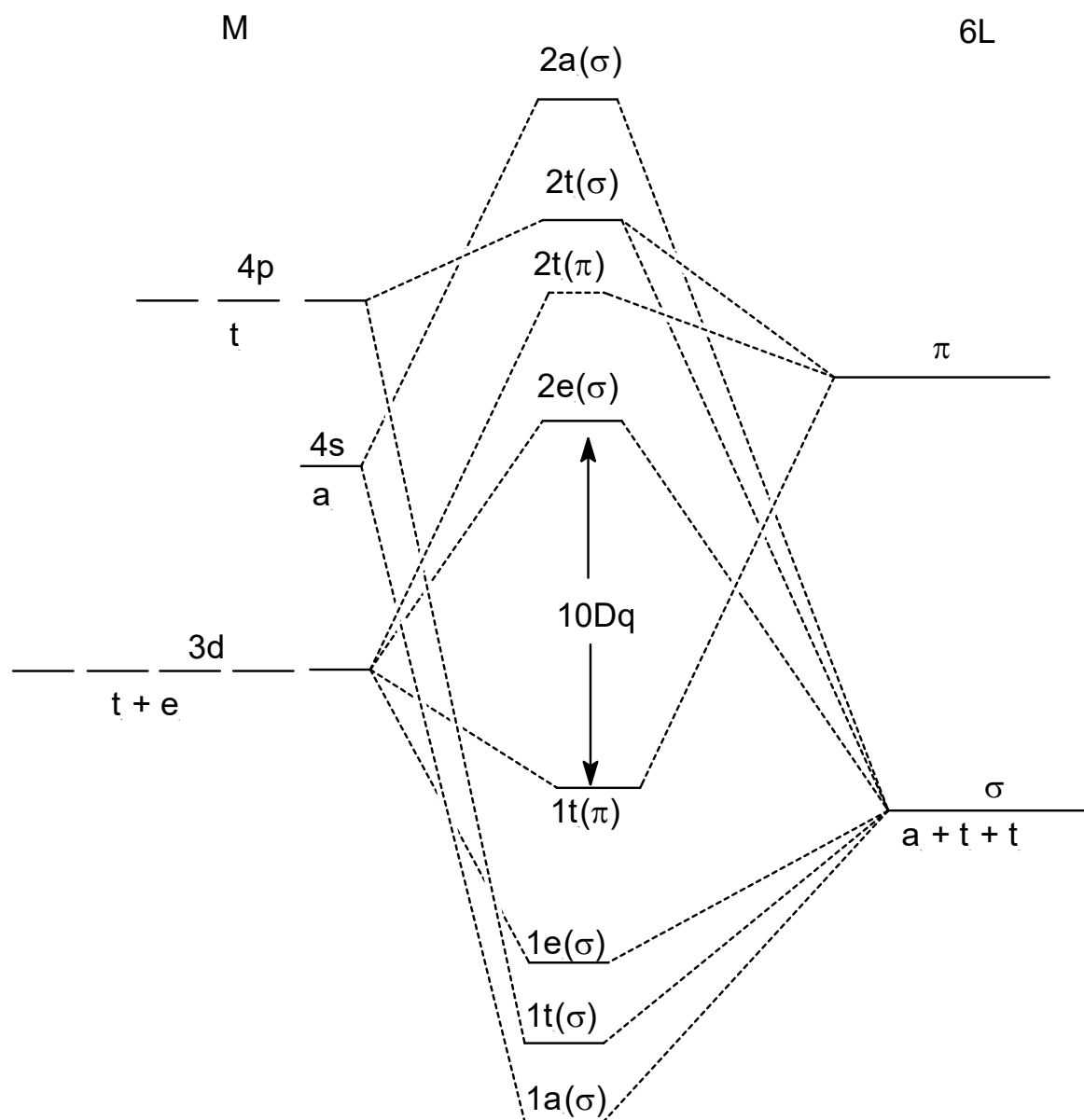


Rysunek 9.1. Diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego o geometrii oktaedrycznej z ligandami σ - i π -donorowymi.

W przypadku ligandów będących π -donorami wypełnione orbitale p ligandów oznaczają się jako t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} oraz t_{2u} . Poza utworzeniem wiązań π w związku koordynacyjnym, istotnym jest wypełnienie poziomu t_{2g} atomu centralnego (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) poprzez donorowe elektrony liganda. Jednocześnie następuje obniżenie energii antywiążącego orbitalu $2t_{2g}^*$, a co za tym idzie parametr rozszczepienia jest mniejszy niż w przypadku, w którym mamy do czynienia jedynie z wiązaniami σ . Jak widać na rysunku 9.1 donorowe orbitale p ligandów są

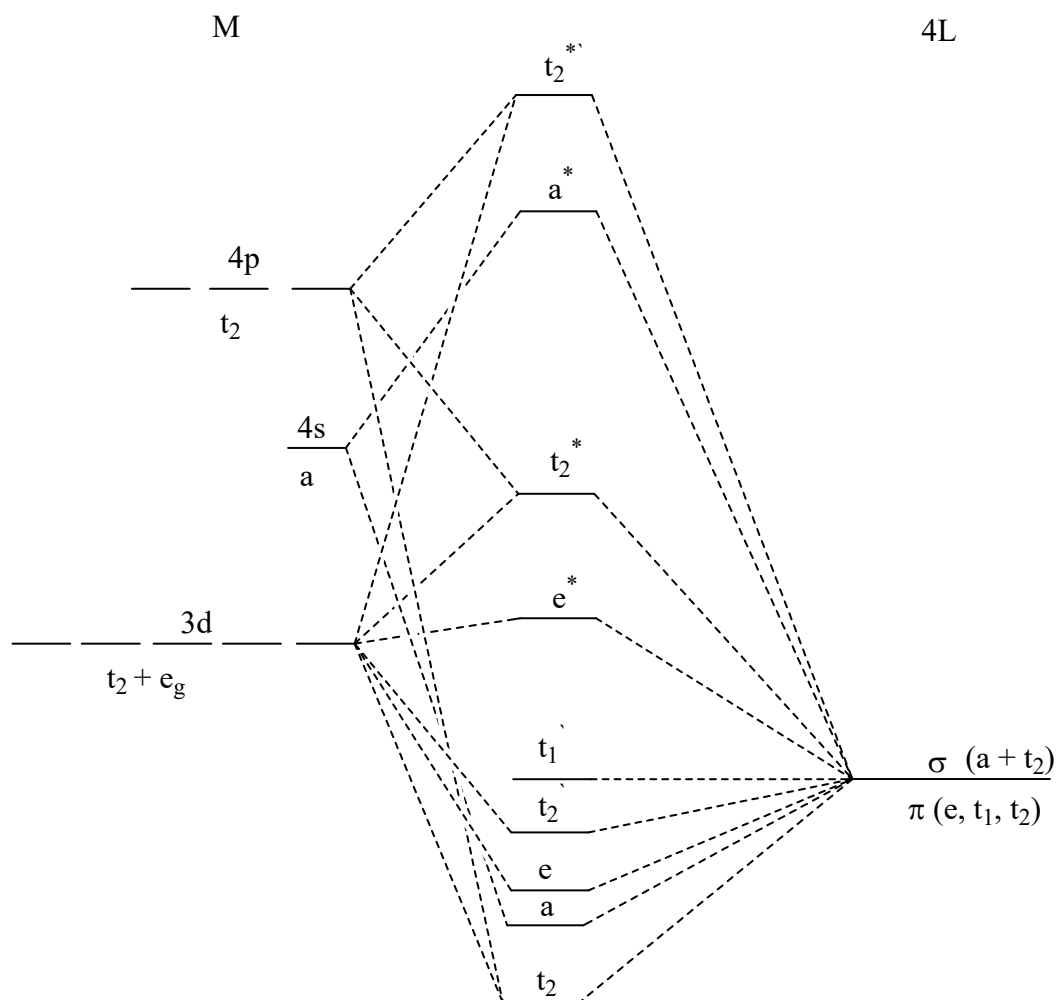
energetycznie zbliżone do orbitali σ co dodatkowo sprzyja ich oddziaływaniu z atomem centralnym.

W przypadku związków koordynacyjnych z ligandami π -akceptorowymi, jak fosfiny czy tlenek węgla, puste, antywiążące orbitale π ligandów przyjmują elektrony atomu centralnego, przez co energia poziom t_{2g} ulega obniżeniu, a parametr rozszczepienia rośnie (rysunek 9.2).



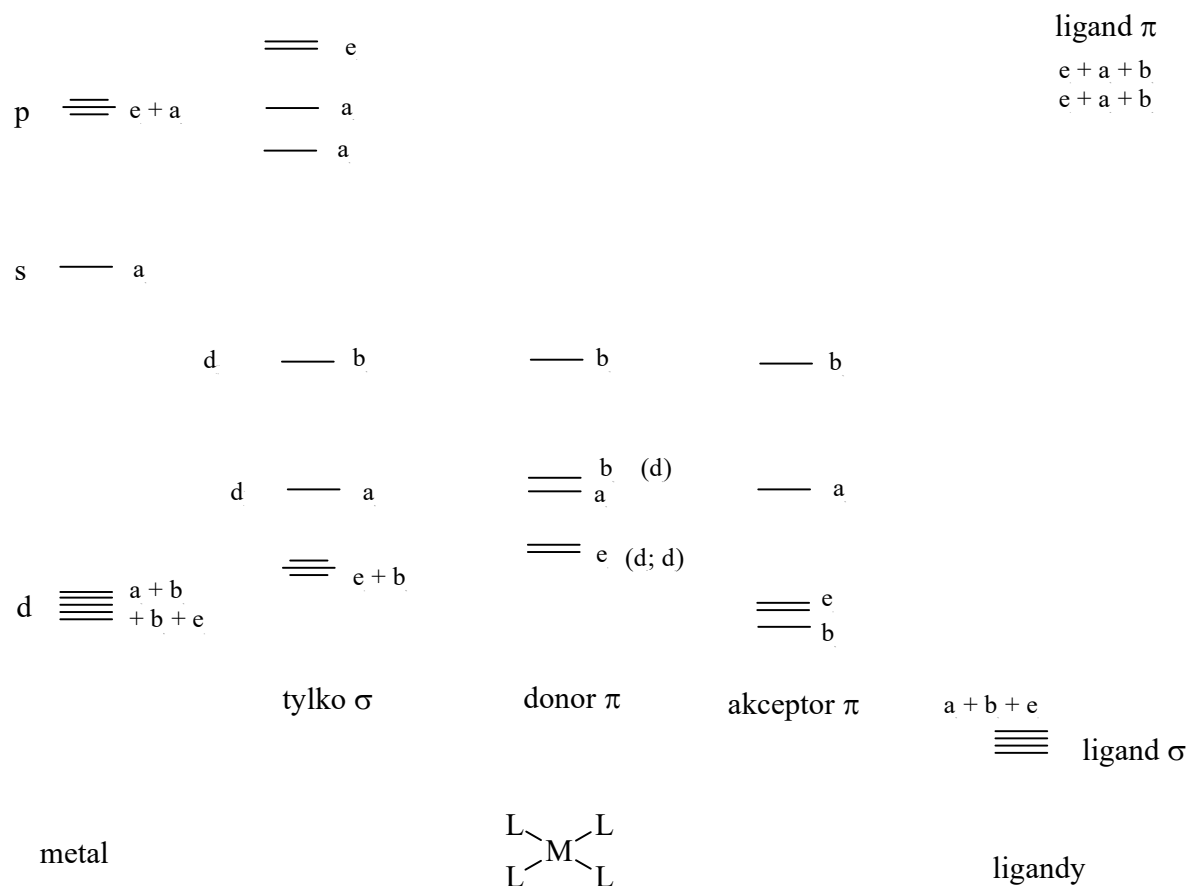
Rysunek 9.2. Diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego o geometrii oktaedrycznej z ligandami π -akceptorowymi.

Dla cząsteczek związku koordynacyjnego o geometrii tetraedycznej, w których występują wiązania π diagram orbitali cząsteczkowych został przedstawiony na rysunku 9.3.



Rysunek 9.3. Diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego o geometrii T_d w którym występują wiązania π .

Rozpatrując wpływ wiązań π na rozkład orbitali cząsteczkowych związku o geometrii płaskiego kwadratu można stwierdzić, że ligandy π -akceptorowe obniżają energie niewiążących orbitali e_g i b_{2g} (wiązania σ), a ligandy π -donorowe będą energie tych orbitali zwiększać. Oczywiście wpływ ten silniej zaznacza się w przypadku orbitali d_{xy} (b_{2g}) niż d_{xz} i d_{yz} ze względu na większe nakładanie orbitali metalu i ligandów. Oddziaływanie π nie ma praktycznie wpływu na charakter orbitalu b_{1g} . Uproszczony diagram dla omawianego przypadku przedstawiony został na rysunku 9.4.



Rysunek 9.4. Diagram poziomów energetycznych orbitali d cząsteczki związku koordynacyjnego o geometrii płaskiego kwadratu.

Zawsze w orbitalach cząsteczkowych związków koordynacyjnych istnieje pewien udział orbitali ligandów, związany z „rozmyciem” orbitali d metalu, skutkiem czego jest zmniejszenie odpychania się elektronów. Im większa jest kowalencyjność wiązania tym większy jest efekt delokalizacji gęstości elektronowej, który w postaci empirycznego równania, został przedstawiony przy omawianiu efektu nefelauksetycznego

Przedstawione powyżej zagadnienia dotyczą związków koordynacyjnych o identycznych ligandach. Większość związków koordynacyjnych ma jednak więcej niż jeden rodzaj ligandów w sferze koordynacji. Czy w związku z tym uwagi te, zwłaszcza dotyczące symetrii, można stosować do realnych układów? Istotnym pojęciem jest tutaj mikrosymetria. Otóż jeżeli poziomy t_{2g} i e_g w polu ligandów o symetrii oktaedrycznej są rozszczepione to wartość rozszczepienia wewnątrz tych podpoziomów (wynikająca z symetrii niższej niż oktaedryczna) jest stosunkowo mała. Innymi słowy lokalna symetria cząsteczki związku o liczbie koordynacji 6 jest oktaedryczna, i takie przybliżenie umożliwia nam łączenie poziomów e_g z wiązaniem σ , a t_{2g} z wiązaniem π . Takie podejście jest niezwykle użyteczne

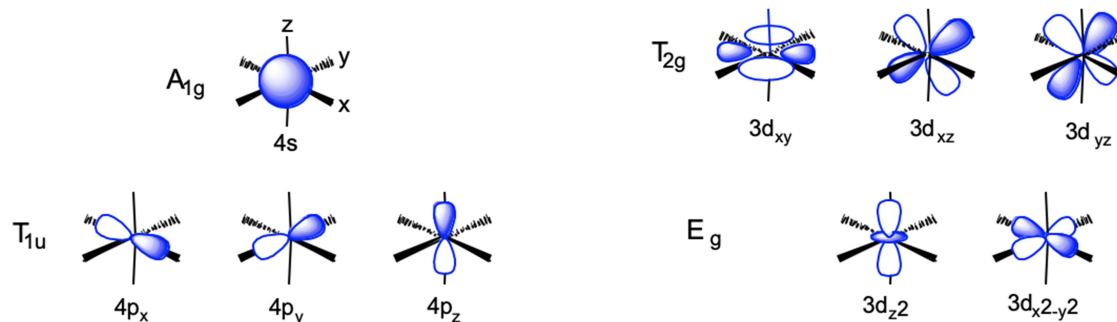
przy jakościowym rozpatrywaniu problemów, ostrożność należy zachować przy interpretacji widm elektronowych. Natomiast rozpatrywanie właściwości magnetycznych związków koordynacyjnych wymaga rozważenia struktury elektronowej związku w sposób całościowy. W kolejnych podrozdziałach omówiono konstrukcję diagramów orbitali cząsteczkowych związków koordynacyjnych. Zagadnienie zostało przedstawione w sposób opisowy, pozwalający na zrozumienie toku postępowania w oparciu o omówione wcześniej tematy z zakresu symetrii i teorii grup.

9.1. Konstrukcja diagramów orbitali cząsteczkowych

Teoria pola ligandów jest zasadniczo teorią orbitali cząsteczkowych zastosowaną do związków koordynacyjnych, na gruncie której jest możliwe wyjaśnienie wiązania kowalencyjnego w związkach koordynacyjnych, jak również analiza widm elektronowych związków koordynacyjnych. Ponadto teoria umożliwia wyjaśnienie stabilności związków koordynacyjnych, w szczególności daje podstawy teoretyczne do reguły 18-elektronów łącznie z wyjaśnieniem występowania odstępstw od tej empirycznej reguły. Podobnie jak w teorii orbitali cząsteczkowych, stosujemy tutaj liniową kombinację orbitali atomowych opartą na symetrii przy konstruowaniu orbitali cząsteczkowych związków koordynacyjnych. Jednak podejście to jest nieco zmodyfikowane. W pierwszym kroku określamy grupę punktową cząsteczki i przypisujemy osie układu współrzędnych w sposób najbardziej użyteczny. W drugim kroku określamy orbitale walencyjne, zwane także orbitalami granicznymi metalu. Na przykład, dla metalu przejściowego z czwartego okresu rozważymy orbitale $4s$, $4p$ i $3d$ jako graniczne. Następnie określamy symetrię tych orbitali. Możemy to zrobić posługując się tabelami charakterów odpowiedniej grupy punktowej. W kolejnym kroku wybieramy orbitale ligandów o najwyższej energii, które są odpowiednie do utworzenia wiązania σ . W przypadku ligandów, które są cząsteczkami lub jonami wieloatomowymi, są to orbitale HOMO o symetrii odpowiedniej do utworzenia wiązania σ . W przypadku prostych jonów, takich jak ligandy halogenowe, są to najwyższe zajęte orbitale atomowe. Następnie grupujemy wybrane orbitale ligandów w celu utworzenia odpowiednich orbitali (LGO – grupa orbitali ligandów) i określamy ich typy symetrii. Aby to zrobić, określamy reprezentację i doprowadzamy ją do reprezentacji nieredukowalnej. To daje nam typy symetrii orbitali grup ligandów. Następnie łączymy orbitale graniczne metalu i orbitale ligandów o tym samym typie symetrii, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe. Mając skonstruowane wszystkie orbitale cząsteczkowe odpowiednie do utworzenia wiązania σ możemy narysować diagram orbitali cząsteczkowych

obejmujący wiązania σ w związku koordynacyjnym. Następnie szukamy orbitali ligandów, które są odpowiednie do utworzenia wiązania π z metalem. Określamy typy symetrii grup orbitali ligandów. Orbitale ligandów i orbitale metalu o tej samej symetrii łączymy, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe, które reprezentują wiązanie π w cząsteczce. Orbitale te wprowadzamy do diagramu orbitali cząsteczkowych związku. Na koniec sprawdzamy, czy istnieją orbitale ligandów odpowiednie do utworzenia wiązania δ z metalem. Jeśli tak, tworzymy dla nich również grupę orbitali ligandów, określamy ich typy symetrii i łączymy orbitale ligandów i orbitale metalu o tej samej symetrii, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe. W ostatnim kroku dodajemy je do diagramu orbitali cząsteczkowych.

Zastosujemy teorię pola ligandów do oktaedrycznego kompleksu metalu przejściowego czwartego okresu. Zgodnie z regułami musimy najpierw określić grupę punktową i zdefiniować układ współrzędnych; grupa punktowa to oczywiście O_h .



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Rysunek 9.5. Kontury orbitali atomu metalu oraz tabela charakterów grupy punktowej O_h .

Układ współrzędnych zdefiniujemy tak, aby ligandy leżały na osiach x , y i z . Graniczne (walencyjne) orbitale metalu to $4s$, $4p$ i $3d$, musimy zatem określić ich symetrię. W tym celu wykorzystamy tabelę charakterów grupy O_h . Orbital s jest oczywiście sferycznie symetryczny, w tabeli charakterów ten typ symetrii zawsze znajduje się na pierwszej pozycji, a w grupie O_h odpowiada mu symetria A_{1g} . Zobaczmy jakiego rodzaju symetria opisuje orbitale $4p$. Symbole x , y i z znajdują się w nawiasie przy nieprzywiedlonej reprezentacji typu symetrii T_{1u} . Oznacza to, że trzy orbitale $4p$ są potrójnie zdegenerowane i mają symetrię typu

T_{1u}. Na koniec musimy określić typy symetrii orbitali 3d. Znajdujemy xy, xz i yz przy nieprzywiedlnej reprezentacji T_{2g}. Zatem te orbitale mają symetrię typu T_{2g}. Dalej znajdujemy 2z²-x²-y² i x²-y² przy reprezentacji E_g, zatem orbitale d_{z2} i d_{x2-y2} są zdegenerowane i mają typ symetrii E_g. Wyrażenie 2z²-x²-y² matematycznie opisuje stożek, a orbital d_{z2} ma węzeł w wierzchołku stożka, zatem znaleźliśmy wszystkie typy symetrii orbitali granicznych atomu centralnego.

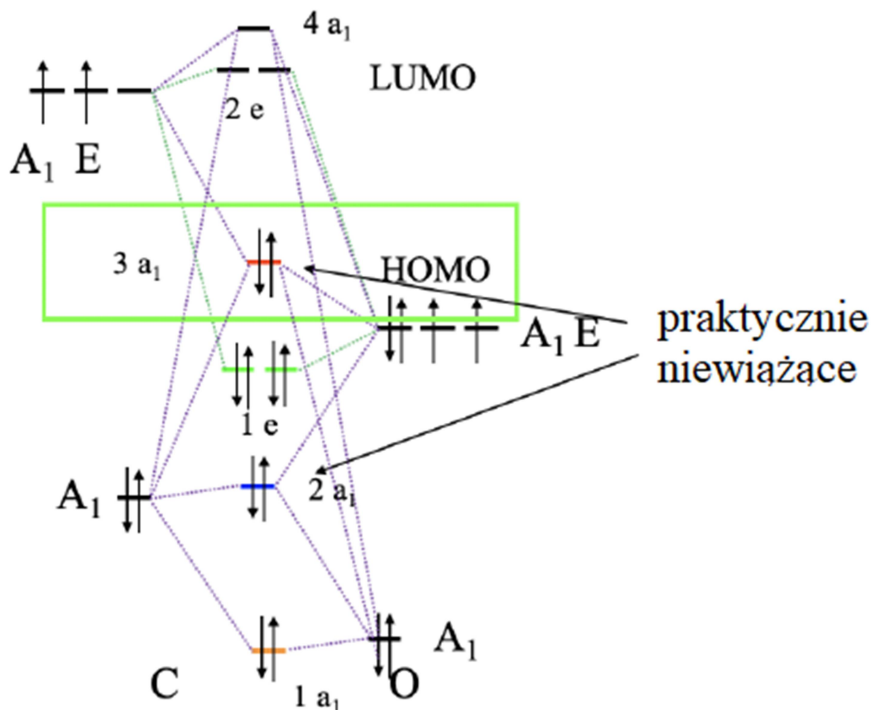
Następnie musimy rozpatrzyć ligand i znaleźć najwyższy zajęty orbital cząsteczkowy lub atomowy zdolny do utworzenia wiązania σ. Oczywiście zależy to od rodzaju liganda. Jako przykład weźmy pod uwagę tlenek węgla(II), czyli ligand karbonylowy CO. Aby określić jego poziom HOMO odpowiedni do utworzenia wiązania σ z metalem, najpierw będziemy musieli skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych tlenku węgla(II). Cząsteczka CO jest liniową, polarną cząsteczką należącą do grupy punktowej C_{∞v}.

C _{4v}	E	2C ₄	C ₂	2σ _v	2σ _d		
A ₁	1	1	1	1	1	z	x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	1	-1	-1	R _z	
B ₁	1	-1	1	1	-1		x ² - y ²
B ₂	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)

Rysunek 9.6. Tabela charakterów grupy punktowej C_{4v}.

Tablica charakterów grupy punktowej C_{∞v} jest kłopotliwa w użyciu ze względu na nieskończoną krotność osi głównej i nieskończoną liczbę płaszczyzn symetrii. Dlatego zamiast tego użyjemy podgrupy C_{4v}. Podgrupa grupy to grupa, która powstaje, gdy usuniemy pewne elementy symetrii z grupy nadrzędnej. Przy tym działaniu należy zachować ostrożność aby nie przeoczyć degeneracji orbitali cząsteczkowych, co może zajść, gdy zbyttno zmniejszymy symetrię. Grupa punktowa C_{4v} to grupa punktowa o najniższej symetrii, jaką możemy wybrać bez przeoczenia degeneracji. Zasadniczo jest to spowodowane tym, że orbitale atomowe C i O mają na powłoce walencyjnej tylko orbitale 2s i 2p, a orbitale 2p prostopadłe do osi wiązania C–O przy obrocie o 90° przekształcają się wzajemnie w siebie. Takie przekształcenie wymaga osi obrotu rzędu czwartego. Gdybyśmy wybrali grupę punktową C_{2v}, która ma niższą symetrię, nadal bylibyśmy w stanie skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych, ale nie bylibyśmy w stanie wykazać degeneracji orbitali 2p_x i 2p_y. W

celu określenia typów symetrii orbitali walencyjnych C i O posługujemy się tabelą charakterów grupy C_{4v} . Łatwo stwierdzić, że orbitale $2s$ i $2p_z$ mają symetrię typu A_1 , a orbitale $2p_x$ i $2p_y$ są zdegenerowane i mają symetrię typu E. Teraz możemy połączyć orbitale atomowe, tworząc orbitale cząsteczkowe.

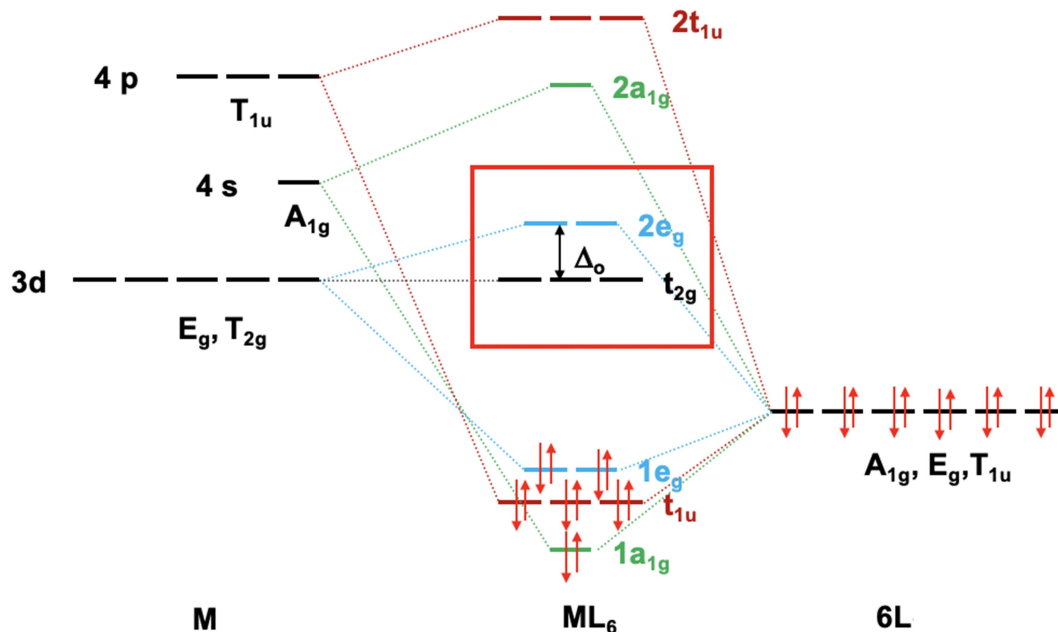


Rysunek 9.7. Diagram orbitali cząsteczkowych CO.

Aby skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych, musimy wziąć pod uwagę, że O jest znacznie bardziej elektroujemny niż C, a zatem orbital $2s$ O ma mniejszą energię niż $2s$ węgla. Orbitale $2p$ O mają niższą energię niż $2p$ węgla. Po określeniu symetrii łączymy orbitale o tym samym typie symetrii tworząc diagram orbitali cząsteczkowych. Skonstruowany diagram wypełniamy elektronami. Cztery elektrony pochodzą od węgla a sześć od tlenu, co daje w sumie dziesięć elektronów. Oznacza to, że orbitale cząsteczkowe $1a_1$, $2a_1$, $1e_1$ i $3a_1$ są wypełnione. Zatem HOMO jest umiejscowiony na poziomie $3a_1$, który ze względu na symetrię może tworzyć wiązanie σ z metalem.

W następnym kroku musimy zgrupować sześć orbitali HOMO tlenku węgla, aby utworzyć orbitale grupy ligandów i określić ich typy symetrii. Odbywa się to poprzez najpierw określenie przywiedlniej reprezentacji orbitali, a następnie określenie liczby nieprzywiedlnych reprezentacji danego typu za pomocą procedury redukcyjnej teorii grup. Nie wnikając w szczegóły uzyskujemy jeden orbital o symetrii a_{1g} , dwa dwukrotnie zdegenerowane orbitale ligandów o symetrii e_g , i trzy trójkrotnie zdegenerowane orbitale

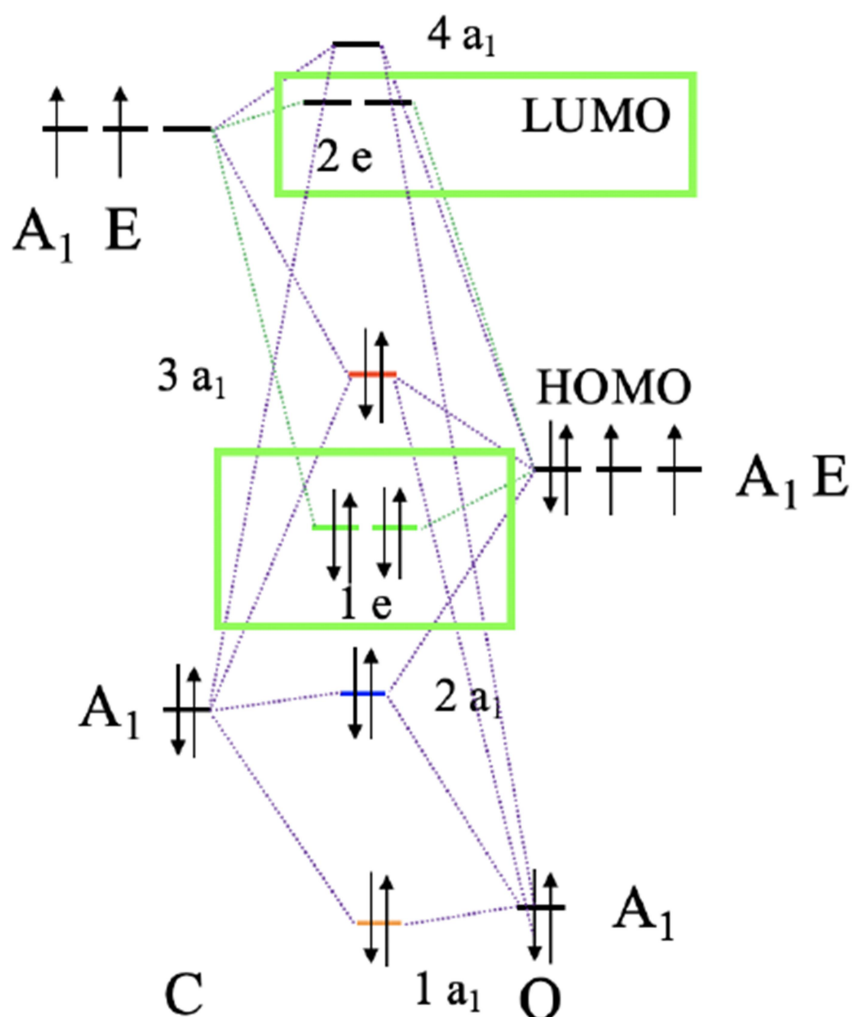
ligandów o symetrii t_{1u} . Orbital a_{1g} jest całkowicie symetryczny. Orbitale t_{1u} mają jeden węzeł, a e_g dwa węzły. Znając typy symetrii orbitali granicznych atomu centralnego (metal) i orbitale grupy ligandów możemy skonstruować jakościowy diagram cząsteczki ML_6 o oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego.



Rysunek 9.8. Diagram orbitali cząsteczkowych dla kompleksu oktaedrycznego metalu przejściowego z IV okresu (tylko wiązanie σ).

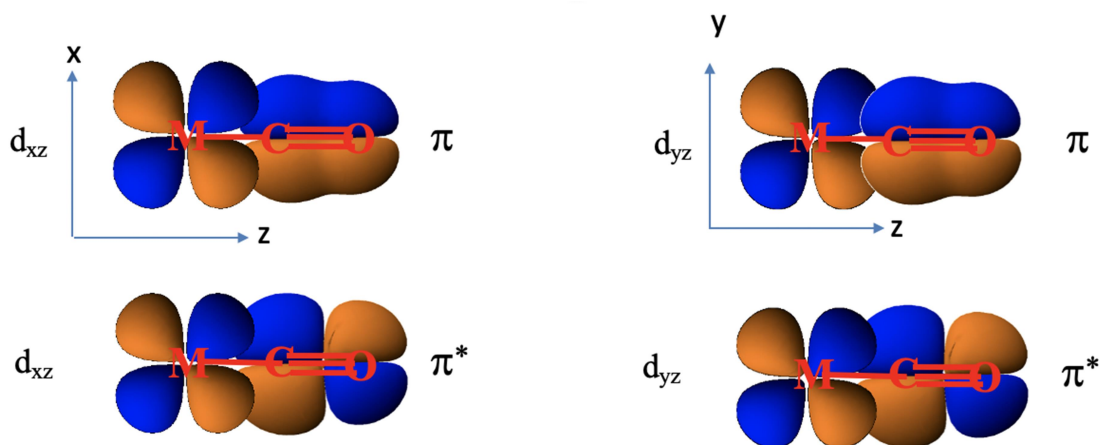
Dla metalu przejściowego czwartego okresu kolejność energii poziomów jest następująca $3d < 4s < 4p$. Rozsądne jest założenie, że orbitale grupy ligandów mają mniej więcej taką samą energię jak orbitale $3d$ metalu. Następnie możemy przypisać orbitalom ich wcześniej określone typy symetrii i połączyć orbitale o tych samych typach symetrii w celu utworzenia orbitali cząsteczkowych. Możemy zacząć od orbitali o symetrii typu A_1 . Orbital $4s$ ma ten typ symetrii. Również jeden orbital grupy ligandów jest tego typu. Dlatego spodziewalibyśmy się jednego wiążącego i jednego antywiążącego orbitalu cząsteczkowego; oznaczmy je odpowiednio $1a_{1g}$ i $2a_{1g}$. Następnie rozważmy orbitale o symetrii E_g . Istnieją dwa orbitale d metalu i dwa orbitale grupy ligandów o tej symetrii. Dlatego tworzymy dwa dwukrotnie zdegenerowane wiążące i dwa dwukrotnie zdegenerowane antywiążące poziomy, odpowiednio $1e_g$ i $2e_g$. Istnieją trzy orbitale $4p$ metalu o symetrii T_{1u} , które możemy połączyć z orbitalami ligandów o tej samej symetrii. Otrzymujemy trójkrotnie zdegenerowane orbitale wiążące i antywiążące o symetrii t_{1u} . Wreszcie pozostają orbitale metalu T_{2g} , ale brak jest orbitali ligandów o tej samej symetrii, dlatego orbitale T_{2g} pozostają niewiążące.

Mamy już diagram orbitali cząsteczkowych, ale nadal musimy wypełnić go elektronami. Traktujemy wiązanie metal-ligand jako donorowo-akceptorowe, przy czym pary elektronów są pochodzą z HOMO liganda. Oznacza to, że mamy do rozważenia ogółem $6 \times 2 = 12$ elektronów. Teraz wszystko zależy od tego, jaki mamy jon metalu. Załóżmy, że mamy jon metalu d^0 . Oznacza to, że w sumie mamy 12 elektronów, które lokalizujemy na orbitalach $1a_{1g}$, t_{1u} i $1e_g$. Teraz założmy, że mamy jonu metalu o konfiguracji d^{10} . Wtedy zajmowane są orbitale t_{2g} i $2e_g$. Orbitale t_{2g} to niewiążące orbitale d_{xz} , d_{xy} i d_{yz} metalu. Orbitale $2e_g$ to orbitale cząsteczkowe, w których dominują orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$. Możemy zatem powiedzieć, że orbitale t_{2g} i $2e_g$ są orbitalami d poddanymi wpływowi oktaedrycznego pola ligandów. Ze względu na obecność pola ligandów energie orbitali d metalu rozszczepiają się, a różnica w ich energii jest energią rozszczepienia oktaedrycznego pola ligandów Δ . Widać tutaj analogię do teorii pola krystalicznego.



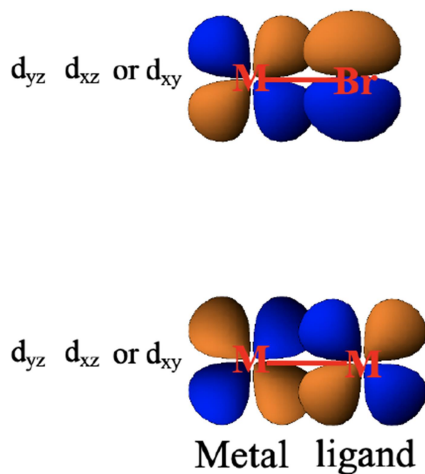
Rysunek 9.9. Diagram orbitali cząsteczkowych CO z zaznaczeniem (kolor zielony) orbitali mogących tworzyć wiązania π z metalem

Rozważmy wiązanie π w kompleksie oktaedrycznym. Musimy w tym celu znaleźć orbitale liganda mające odpowiednią symetrię, i energię, do utworzenia wiązania π z metalem. Dalej rozważamy ligand karbonylowy, dlatego musimy ponownie przyjrzeć się diagramowi orbitali cząsteczkowych CO i sprawdzić, czy istnieją orbitale molekularne odpowiednie do utworzenia wiązania π . W cząsteczce CO orbitale $1e$ i $2e$ są orbitalami wiążącymi i antywiązącymi π , co wynika z ich konstrukcji opartej na orbitalach $2p_x$ i $2p_y$. Każdy ligand ma dwa orbitale $1e$ i dwa $2e$, co daje w sumie cztery orbitale. Te orbitale są energetycznie zbliżone do HOMO, zatem można przypuszczać, że ich energie odpowiadają energii orbitali d jonu centralnego. Orbitale $1e$ to wiążące orbitale π , a $2e$ to orbitale antywiązące π^* .

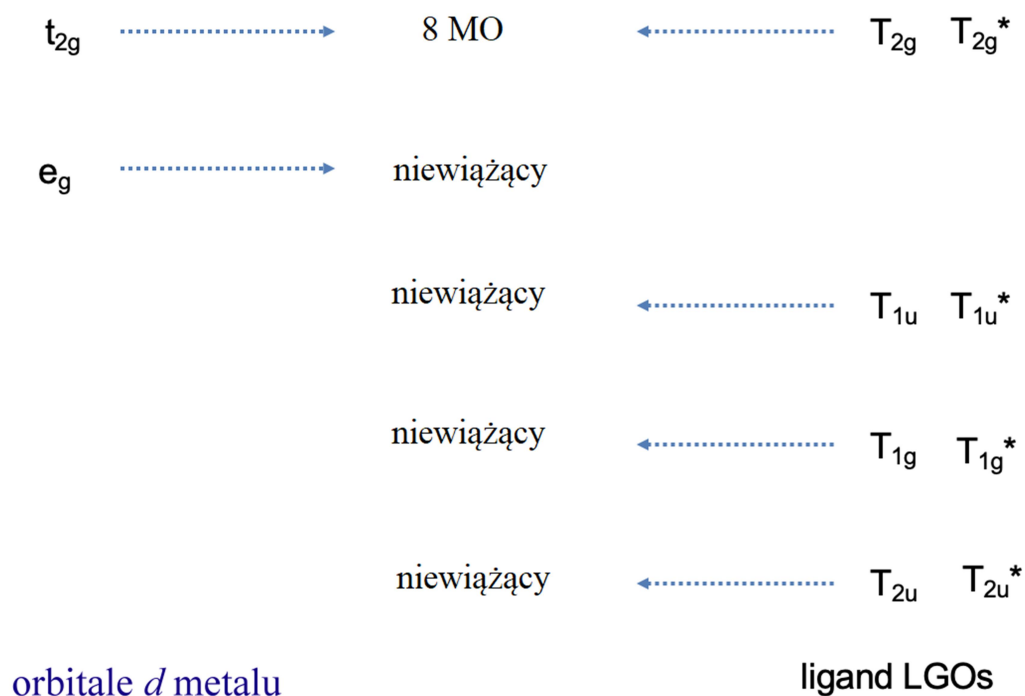


Rysunek 9.10. Wiązanie π w oktaedrycznym kompleksie karbonylowym metalu przejściowego z 4 okresu

Grupujemy dwanaście orbitali wiążących (6 ligandów po jednym, dwukrotnie zdegenerowanym poziomie $1e$), aby utworzyć jeden zestaw orbitali ligandów, i grupujemy dwanaście orbitali antywiązących, aby utworzyć drugi zestaw orbitali ligandów. Określamy typy symetrii każdego zbioru znajdując, że dwanaście orbitali wiążących ligandów ma symetrię T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} i T_{2u} . Dwanaście orbitali antywiązących ligandów ma te same typy symetrii.



Rysunek 9.11. Inne możliwości tworzenia wiązań π

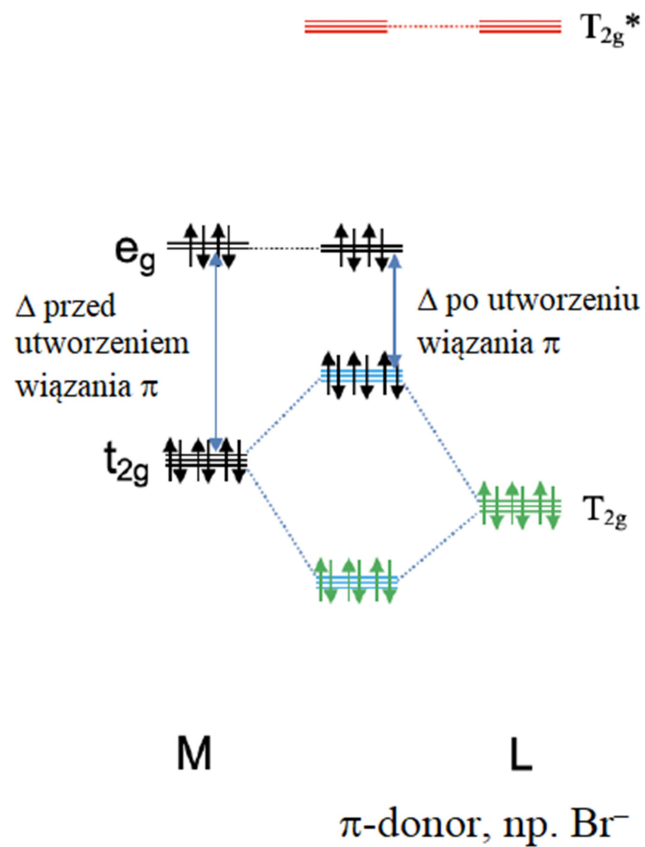


Rysunek 9.12. MO wiążące π dla oktaedrycznego kompleksu metalu przejściowego z czwartego okresu

Teraz, gdy określiliśmy typy symetrii orbitali grup ligandów dostępnych do wiązania π , musimy wybrać te orbitale grup ligandów, które mają odpowiednią symetrię, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe z orbitalami d metalu w oktaedrycznym polu ligandów. Są to poziomy $2e_g$ i t_{2g} . Orbitale ligandów mają odpowiednio symetrię T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} i T_{2u} . Oznacza to, że możemy połączyć orbitale metalu t_{2g} i orbitale ligandów o symetrii T_{2g} , aby utworzyć orbitale

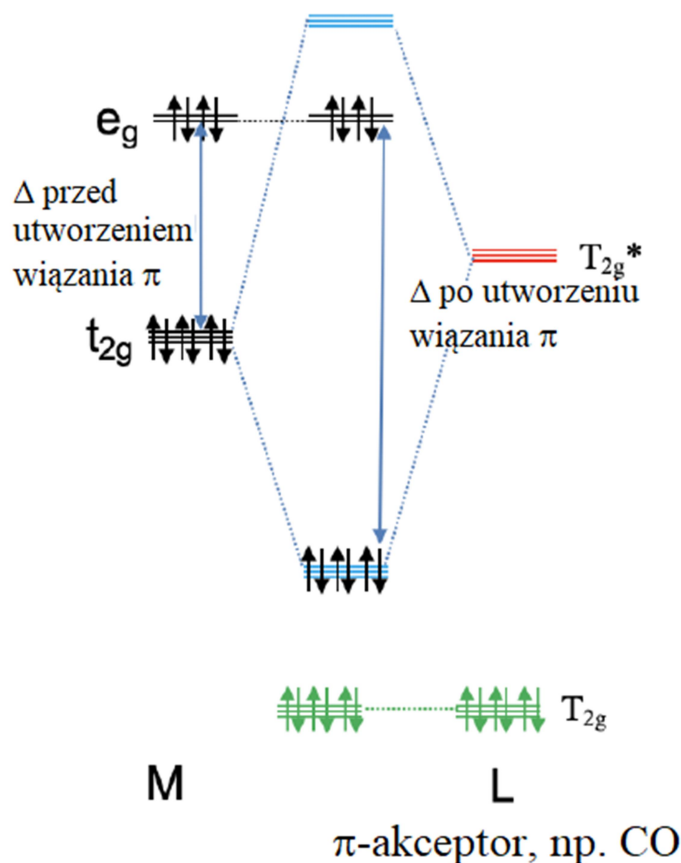
cząsteczkowe. Orbitale e_g metalu i orbitale ligandów o symetrii T_{1g} , T_{1u} i T_{2u} pozostają niewiążące. Trzy wiążące orbitale T_{2g} ligandów utworzą sześć orbitali cząsteczkowych z trzema orbitalami t_{2g} metalu. Musimy wziąć pod uwagę, że istnieją również trzy antywiążące orbitale ligandów o symetrii T_{2g}^* , powstające z antywiążących orbitali π . One również mogą oddziaływać z orbitalami t_{2g} metalu. Orbitale o symetrii T_{1u}^* , T_{1g}^* i T_{2u}^* są niewiążące.

Przeanalizujmy dwa skrajne przypadki oddziaływania poziomu t_{2g} metalu z orbitalami ligandów o symetrii T_{2g} i T_{2g}^* . W pierwszym przypadku orbitale T_{2g} ligandów mają energię zbliżoną do energii orbitali t_{2g} metalu, a T_{2g}^* ligandów mają energię znacznie wyższą niż poziom t_{2g} metalu. W tym przypadku możemy pominąć oddziaływanie kowalencyjne między orbitalami T_{2g}^* ligandów i poziomem t_{2g} metalu, a orbitale T_{2g}^* pozostają niewiążące. Bierzemy pod uwagę tylko oddziaływanie między T_{2g} ligandów i t_{2g} metalu w celu utworzenia trzech wiążących i trzech antywiążących orbitali cząsteczkowych o symetrii t_{2g} . Teraz rozważmy elektrony. Orbitale T_{2g} ligandów są wypełnione, dlatego należy wziąć pod uwagę łącznie sześć elektronów. Te sześć elektronów trafiłoby do trzech wiążących orbitali cząsteczkowych t_{2g} . Dalej możemy mieć do dziesięciu elektronów d metalu. Sześć z nich trafi na orbitale t_{2g} zlokalizowane na metalu, a pozostałe cztery na orbitale e_g . Po utworzeniu wiązania π , elektrony atomu centralnego t_{2g} pozostaną niewiążące. Zatem wiązania π obniżają energię elektronów ligandów, ale zwiększają energię elektronów metalu. Stabilizacja netto energii elektronów, będzie zależeć od tego, ile mamy elektronów d . Tak długo, jak będzie mniej niż sześć elektronów d , będziemy obserwować stabilizację, jeśli będzie ich więcej, nastąpi ogólna destabilizacja. Możemy również zapytać, jaki wpływ ma wiązanie π na wielkość rozszczepienia Δ , i łatwo się zorientować, że wiązanie π zmniejsza wielkość parametru Δ .



Rysunek 9.13. Wpływ liganda π -donorowego na Δ na przykładzie jonu d^{10} .

Ligand, który posiada orbitale T_{2g} o energii zbliżonej do energii orbitali t_{2g} metalu, a orbitale T_{2g}^* o znacznie większej energii niż orbitale t_{2g} metalu ligandem π -donorowym π lub π -donorem.



Rysunek 9.14. Wpływ liganda π -akceptorowego, np. CO, na Δ

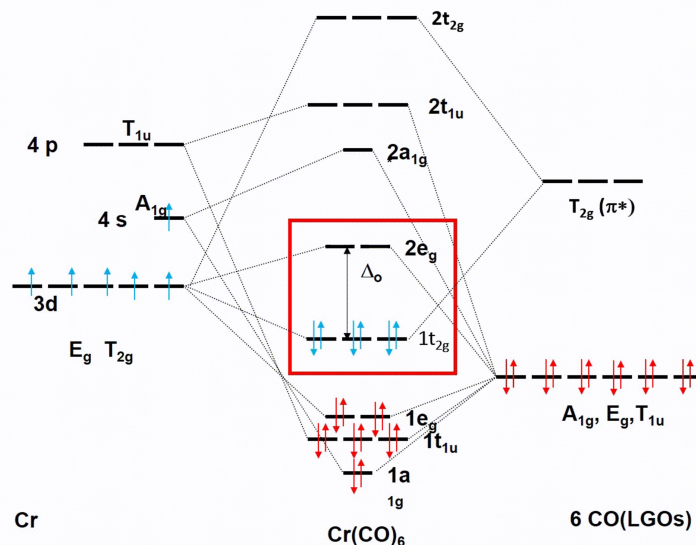
Rozważmy teraz odwrotny przypadek, w którym orbitale antywiążące T_{2g}^* ligandów mają energię zbliżoną do energii poziomu t_{2g} metalu, a orbitale wiążące T_{2g} ligandów są na tyle nisko energetyczne aby znacząco oddziaływać z orbitalami t_{2g} . Oznacza to, że orbitale T_{2g} pozostają praktycznie niewiążące. Orbitale ligandów T_{2g}^* i orbitale t_{2g} metalu tworzą potrójnie zdegenerowane orbitale cząsteczkowe wiążące i odpowiadające im orbitale cząsteczkowe antywiążące. Orbitale ligandów T_{2g}^* są pozbawione elektronów, więc na wiążące orbitale cząsteczkowe o symetrii t_{2g} można wprowadzić do sześciu elektronów d metalu. Wszelkie pozostałe elektrony podpowłoki d metalu zostają zlokalizowane na poziomie e_g . Widzimy, że w przeciwieństwie do poprzedniego przypadku, możemy obniżyć energię elektronów d metalu w wyniku utworzenia wiązania π . Ponieważ elektrony wiążące t_{2g} są współdzielone między metalem a ligandem, gęstość elektronowa zostaje przeniesiona od metalu do ligandów. Dlatego ligand, który głównie wykorzystuje swoje antywiążące orbitale T_{2g}^* do tworzenia wiązania π , nazywany jest ligandem π -akceptorowym, przyjmuje

on gęstość elektronową d od metalu. Przykładem liganda π -akceptorowego jest ligand karbonylowy.

Omówiliśmy dwa skrajne przypadki, jednak istnieje spektrum ligandów o właściwościach od silnie π -donorowych do silnie π -akceptorowych. Możliwe jest również, że efekty π -donorowe i π -akceptorowe znoszą się wzajemnie. Dzieje się tak, gdy orbitale T_{2g} i T_{2g}^* ligandów znajdują się na skali energii w przybliżeniu w równej odległości od orbitali t_{2g} metalu. Niektóre ligandy w ogóle nie mają orbitali zdolnych do tworzenia wiązania π .

Wpływ wiązania π na parametr rozszczepienia Δ obrazuje szereg spektrochemiczny ligandów. Ponieważ ligandy π -akceptorowe zwiększają Δ , kompleksy metali z takimi ligandami absorbują światło o krótszej długości fali i wyższej energii. Ligandy π -donorowe zmniejszają wartość Δ , a tym samym kompleksy z nimi pochłaniają światło o niższej energii. Zmiany wielkości parametru rozszczepienia w polu ligandów są skorelowane z właściwościami magnetycznymi związków koordynacyjnych. Zgodnie z teorią pola ligandów π -akceptory tworzą kompleksy o niskim spinie, a π -donory tworzą kompleksy o wysokim spinie.

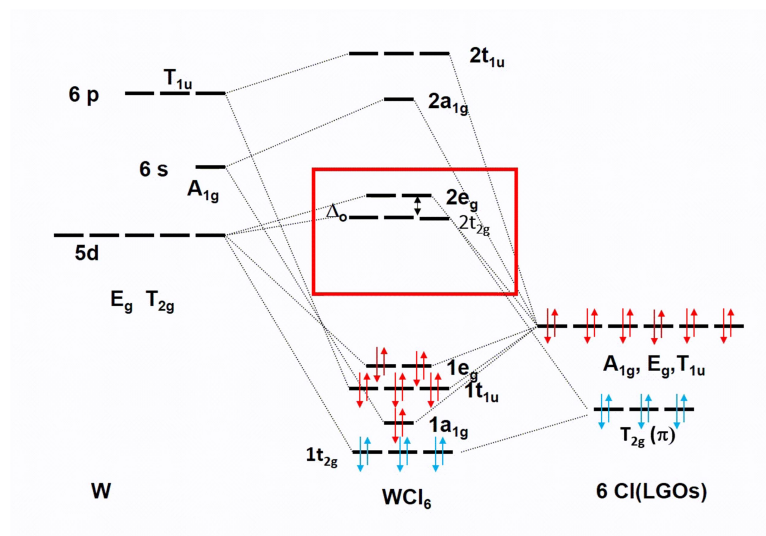
Inną cechą teorii pola ligandów jest to, że może ona wyjaśnić regułę 18 elektronów oraz wyjątki od tej reguły. Na przykład oktaedryczny kompleks heksakarbonylochromu jest kompleksem 18-elektronowym. Skonstruujmy jakościowy molekularny diagram orbitalny i zobaczmy, czy diagram MO potwierdza stabilność kompleksu. Diagram MO uwzględniający tylko oddziaływania σ przedstawiono wyżej. Widzimy, że wszystkie dwanaście elektronów ligandów znajduje się w wiążących orbitalach cząsteczkowych $1a_1$, $1t_u$ i $1e_g$. Ponadto chrom ma sześć elektronów walencyjnych. Te elektrony pozostają niewiążące, gdy rozważa się tylko wiązania σ . Jednak sytuacja ulega zmianie, gdy weźmiemy pod uwagę wiązania π . Ligand CO jest silnym ligandem π -akceptorowym, dlatego w wiązaniu rozważamy tylko orbitale ligandów T_{2g}^* o symetrii π . Znajdują się one energetycznie powyżej orbitali ligandów tworzących wiązania σ . Orbitale d metalu, o symetrii T_{2g} , tworzą trzy wiążące cząsteczkowe orbitale t_{2g} i trzy antywiążące. Ponieważ możemy wprowadzić elektrony d metalu na wiążące orbitale cząsteczkowe, stan elektronów d zmienia się z niewiążącego na wiążący. Widzimy teraz, że wszystkie 18 elektronów znajduje się na wiążących orbitalach cząsteczkowych. Kiedy wszystkie elektrony w cząsteczce znajdują się na orbitalach cząsteczkowych wiążących cząsteczka związku jest stabilna. To wyjaśnia, dlaczego kompleksy 18-elektronowe są stabilne.



Rysunek 9.15. Jakościowy diagram MO oktaedrycznego kompleksu heksakarbonylchrom(0) z uwzględnieniem wiązania π .

Teraz skonstruujemy diagram orbitali cząsteczkowych dla WCl_6 . To nie jest kompleks 18-elektronowy, ma tylko dwanaście elektronów pochodzących z sześciu ligandów chlorowych. Wolfram jest na +6 stopniu utlenienia, i nie posiada elektronów na podpowłoce d . Zobaczmy jak teoria pola ligandów może wyjaśnić ten wyjątek od reguły 18 elektronów. Zaczniemy ponownie od diagramu MO z uwzględnieniem tylko wiązania σ . Dwanaście elektronów ligandów umieszczamy na orbitalach wiążących $1a_{1g}$, $1t_u$ i $1e_g$. Niewiążące orbitale t_{2g} i antywiążące orbitale $2e_g$ pozostają puste z powodu braku elektronów d metalu. Widzimy, że wszystkie wiążące orbitale cząsteczkowe są wypełnione, a wszystkie pozostałe puste, co wyjaśnia stabilność cząsteczki, a tym samym wyjątek od reguły 18 elektronów. Rozważmy teraz dodatkowo wiązanie π . Ligand chlorowy jest typowym donorem π , który wykorzystuje elektrony $3p$, z orbitali o symetrii odpowiedniej do utworzenia wiązania π . Z tego powodu rozważamy tylko orbitale T_{1g} grupy ligandów. Te orbitale są wypełnione elektronami, ponieważ anion chlorkowy ma pełną podpowłokę $3p$. Interakcja LGO T_{2g} z orbitalami t_{2g} metalu tworzy wiążący t_{2g} i antywiążący t_{2g}^* orbital cząsteczkowy. Elektrony π ligandów mają teraz mniejszą energię niż w przypadku gdy wiązanie π z metalem nie istnieje. Z tego powodu wiązanie π dodatkowo ustabilizowało kompleks. W pewnym sensie możemy teraz stwierdzić, że mamy kompleks 18-elektronowy, ponieważ kiedy dodamy 6 elektronów π do 12 elektronów σ , otrzymamy w sumie 18 elektronów wiążących. Te dodatkowe 6 elektronów nie są uwzględniane w zliczaniu elektronów, ponieważ procedura zliczania

elektronów traktuje wiązanie W–Cl jako pojedyncze i bierze pod uwagę tylko oddziaływanie σ między W i Cl.



Rysunek 9.16. Jakościowy diagram orbitali cząsteczkowych WCl_6 z uwzględnieniem wiązania π .

9.2. Kompleksy tetraedryczne

Rozważmy związek o tetraedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego. Grupa punktowa dla tetraedru to T_d i potrzebujemy tabeli charakterów tej grupy punktowej.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1			$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	-1			
E	2	-1	2	0			$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1		(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1		(x, y, z)	(xy, yz, xz)
Γ_σ	4	1	0	0		$A_1 + T_2$	
Γ_π	8	-1	0	0		$E + T_1 + T_2$	

Rysunek 9.17. Tabela charakterów grupy T_d .

Wybieramy układ współrzędnych wpisując czworościan w sześcián i wstawiając w co drugi wierzchołek sześciánu ligand. Osie współrzędnych przebiegają prostopadle do ścian sześciánu.

Teraz musimy określić typy symetrii orbitali granicznych metalu. W przypadku czwartego okresu orbitalami walencyjnymi są $3d$, $4s$ i $4p$. Orbital $4s$ jest pełnosymetryny typu A_1 . Znajdujemy litery x , y i z w nawiasach w nieprzywiedlnej reprezentacji typu T_2 , a to oznacza, że orbitale $4p$ są potrójnie zdegenerowane i mają typ symetrii T_2 . Orbitale $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ i

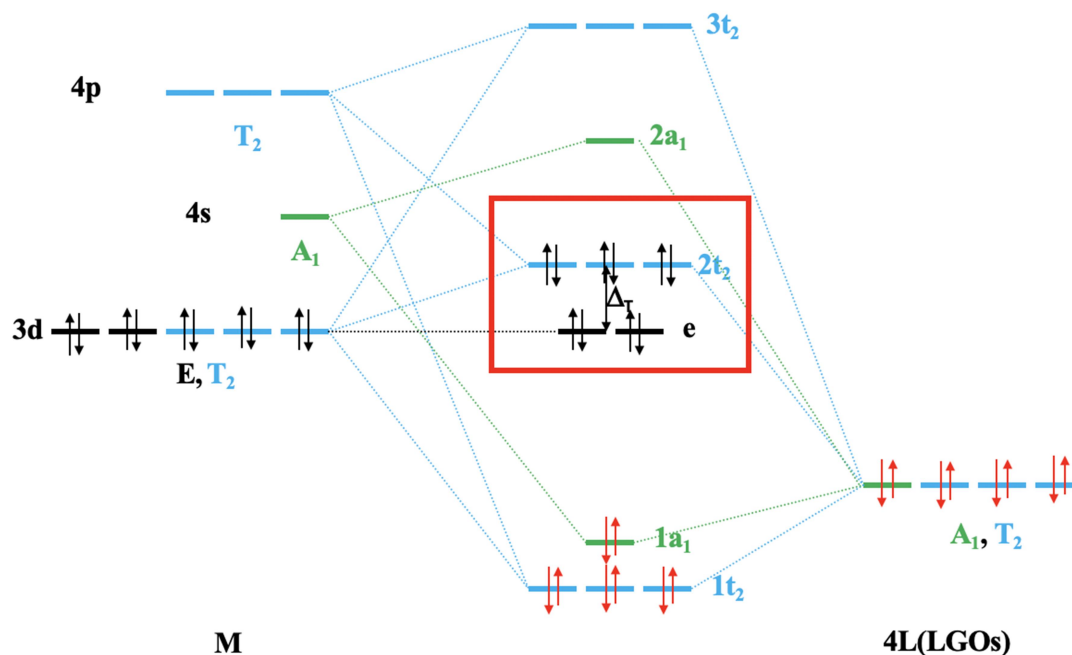
$3d_{xz}$ znajdują się w tej samej reprezentacji, są również potrójnie zdegenerowane i też mają symetrię T_2 . Orbitale $3d_{x^2-y^2}$ i $3d_{z^2}$ mają symetrię typu E zgodnie z tabelą charakterów dla tej grupy punktowej.

4s	A_1
4p	T_2
$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$	T_2
$3d_{x^2-y^2} \quad 3d_{z^2}$	E

Rysunek 9.18. Orbitale metalu w polu o symetrii tetraedrycznej

Teraz zajmiemy się ligandami. Ponieważ najpierw musimy rozważyć wiązanie σ , należy znaleźć HOMO liganda odpowiednie do utworzenia wiązania σ . Wybierzemy ligand karbonylowy jako przykładowy, w tym przypadku HOMO ligandów CO powinny być w stanie uczestniczyć w wiązaniach σ z metalem. W rzeczywistości nie jest to od razu oczywiste. Gdybyśmy wybrali ten sam układ współrzędnych metalu i ligandów, to oś wiązania CO, którą zdefiniowaliśmy jako oś z, nie wskazywałaby na metal i żadne nakładanie typu σ z orbitalami metalu nie mogłoby zajść. Dlatego musimy nadać każdemu ligandowi inny układ współrzędnych z osiami z skierowanymi w stronę metalu, jak na powyższym schemacie. Dopiero wtedy cząsteczka CO byłaby zorientowana tak, aby utworzyć wiązanie σ z metalem. Generalnie, konstruując MO, ligandy powinny być zawsze zorientowane w taki sposób aby umożliwić maksymalne nakładanie orbitali.

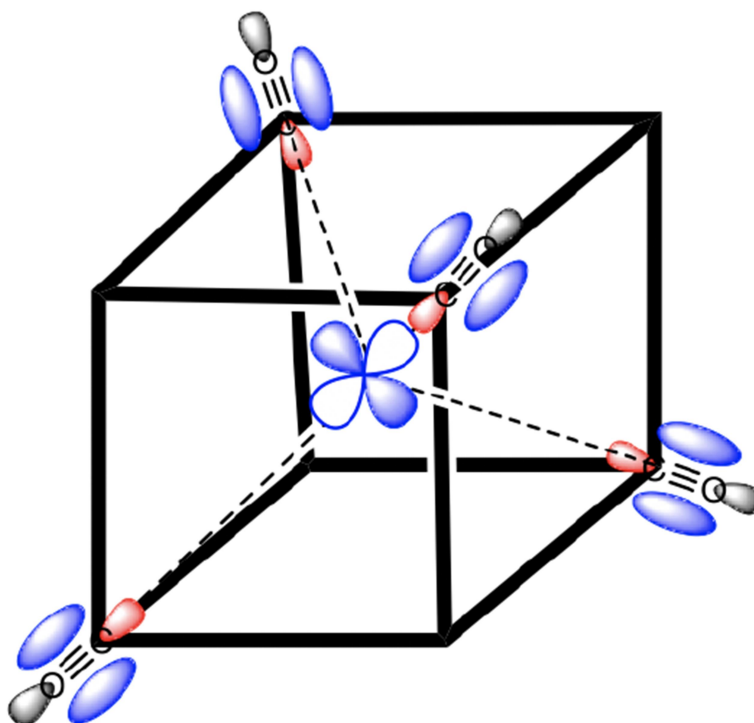
Ponieważ mamy cztery ligandy, będziemy mieć cztery orbitale HOMO ligandów, które grupujemy i określamy typ symetrii znajdując, że orbitale HOMO czterech ligandów rozkładają się na dwie grupy: A_1 i T_2 .



Rysunek 9.19. Diagram MO odzwierciedlający wiązanie σ w tetraedrycznym kompleksie metalu przejściowego czwartego okresu

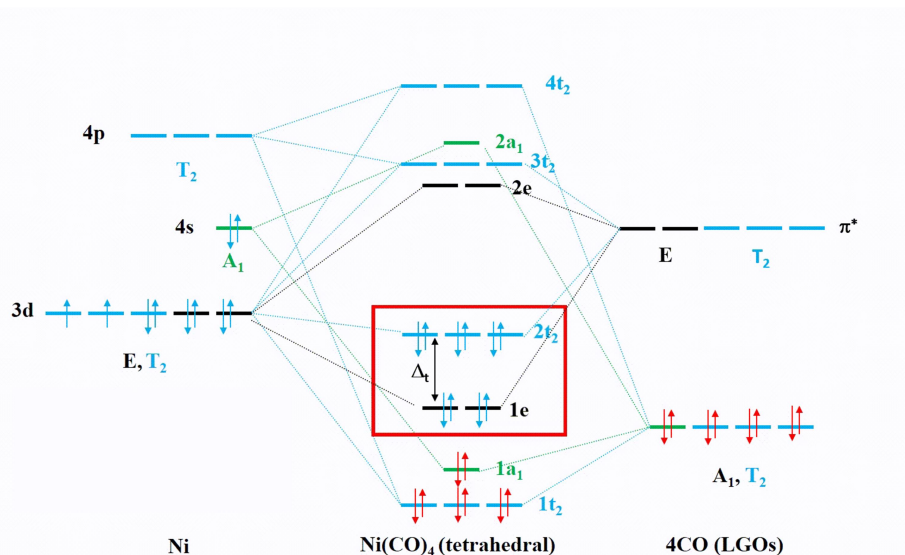
Możemy teraz skonstruować molekularny diagram orbitalny dla wiązania σ . Orbital $4s$ i jeden z orbitali grupy ligandów mają symetrię A_1 , co po połączeniu daje wiążący orbital $1a_1$ i orbital antywiązący $2a_1$. Orbitale $4p$ i trzy orbitale d metalu mają typ symetrii T_2 , tak jak trzy orbitale grupy ligandów. Daje to w sumie dziewięć orbitali, co oznacza, że musimy skonstruować dziewięć orbitali cząsteczkowych o symetrii t_2 . Z powodu trójkrotnej degeneracji tych orbitali muszą istnieć trzy zestawy potrójnie zdegenerowanych orbitali cząsteczkowych. Możemy założyć, że jedna ich grupa będzie wiążąca, jedna w przybliżeniu niewiążąca, a jedna antywiążąca. Możemy je nazwać odpowiednio $1t_2$, $2t_2$ i $3t_2$. $2t_2$ ma właściwie charakter antywiązący. Pozostały nam orbitale metalu o symetrii e , które ze względu na symetrię nie oddziałują z orbitalami ligandów pozostając niewiążące. Pozostaje umiejscowienie elektronami orbitali cząsteczkowych. Orbitale HOMO ligandów są zapełnione, co daje $4 \times 2 = 8$ elektronów. Elektrony te lokalizują się na $1t_2$ i $1a_1$ co pokazuje istnienie czterech wiązań σ metal-ligand. Wszystkie elektrony d metalu, których może być do dziesięciu, musiałyby znaleźć się na orbitalu e i/lub t_2 . Poziom e w tetraedrze to niewiążące orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$, a poziom $2t_2$ jest słabo antywiązący o silnie zaznaczonym charakterze orbitali d metalu (d_{xy} , d_{yz} i d_{xz}). Możemy zatem powiedzieć, że poziomy e i $2t_2$ są orbitalami metalu w tetraedrycznym polu ligandów. Różnica energii między orbitalami e i $2t_2$ to energia stabilizacji pola ligandów tetraedru Δ_t .

9.3. Wiązania π w kompleksie tetraedrycznym



Rysunek 9.20. Wiązania π w kompleksie tetraedrycznym

Najpierw musimy zdecydować, czy istnieją orbitale ligandów, które są zorientowane tak, aby nakładały się na orbitale atomu metalu na sposób π . Widzimy, że żaden orbital liganda nie zachodzi na orbital d metalu dokładnie w sposób umożliwiający powstanie wiązania π , jednak orbitale e typu π metalu i $2e$ typu π^* ligandów nakładają się na siebie umożliwiając powstanie oddziaływania typu π . Z tego powodu możemy określić to oddziaływanie jako wiązanie π . Musimy jednak wziąć pod uwagę, że ze względu na mniejsze nakładanie się orbitali, wiązanie π w kompleksach tetraedrycznych jest słabsze niż w związkach o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym. Ponieważ rozpatrujemy związek z CO jako ligandem, orbitale o symetrii π będzie cztery na każdy ligand, a zatem w sumie $4 \times 4 = 16$. Spośród nich będzie osiem orbitali wiążących e_π i osiem antywiązących e_π^* . Grupujemy orbitale wiążące i antywiązące, aby utworzyć dwa zestawy po osiem orbitali, i określamy ich symetrie. W każdej grupie orbitali ligandów mamy dwa orbitale typu E, trzy orbitale typu T_1 i trzy orbitale typu T_2 .



Rysunek 9.21. Diagram MO tetraedycznego kompleksu metalu przejściowego IV okresu (z ligandem π -akceptorowym)

Ponieważ znamy teraz symetrię orbitali grupy ligandów, możemy połączyć je z orbitalami metalu o tej samej symetrii w tetraedycznym polu ligandów, tworząc orbitale cząsteczkowe typu π . Zrobmy to na przykładzie tetrakarbonylku niklu(0). Użyjemy diagramu MO układu z wiązaniami σ jako punktu wyjścia i zmodyfikować go tak, aby uwzględnił wiązanie π . Dodając do diagramu nowe orbitale grupy ligandów bierzemy pod uwagę tylko e o symetrii E i T_2 pomijając T_1 ponieważ żaden orbital metalu nie ma symetrii t_1 . Następnie musimy wziąć pod uwagę, że ligand CO jest silnym ligandem π -akceptorowym. Oznacza to, że należy brać pod uwagę tylko orbitale antywiązące π^* ligandów (LUMO cząsteczki CO).

Teraz łączymy orbitale typu π grupy ligandów i orbitale d metalu o tej samej symetrii, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe typu π . Możemy połączyć orbitale ligandów typu e z niewiążącymi orbitalami typu e (d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$) metalu, tworząc parę wiążących MO i parę antywiążących orbitali o symetrii e, która oznaczamy odpowiednio 1e i 2e. Teraz musimy zastanowić się nad wpływem orbitali typu π grupy ligandów czyli T_2 . Najpierw musimy zdać sobie sprawę, że mamy już trzy zestawy potrójnie zdegenerowanych orbitali cząsteczkowych t_2 powstałych w wyniku oddziaływania σ . Teraz oddziaływanie orbitali T_2 grupy ligandów z orbitalami cząsteczkowymi t_2 typu σ musi stworzyć inny zestaw potrójnie zdegenerowanych orbitali, tak aby całkowita liczba orbitali o symetrii t_2 pozostała taka sama. Oddziaływanie zachodzi głównie między cząsteczkowym $2t_2$ i T_2 grupy ligandów, ponieważ energia poziomu $2t_2$ jest zbliżona do energii orbitali T_2 ligandów. Prowadzi to do obniżenia energii $2t_2$, w

wyniku czego wcześniej słabo antywiązące orbitale stają się słabo wiążącymi. Dodatkowo powstają słabo antywiązące orbitale t_2 . Możemy je nazwać $3t_2$. Dawny orbital antywiązący $3t_2$ oznaczmy jako $4t_2$. Aby się upewnić czy poprawnie skonstruowaliśmy cząsteczkowe poziomy o symetrii t_2 sprawdzamy, czy liczba orbitali T_2 grupy ligandów, w tym σ i π , plus liczba orbitali T_2 metalu równa się liczbie orbitali cząsteczkowych t_2 . Suma orbitali T_2 metalu plus liczba orbitali o symetrii T_2 grupy ligandów wynosi $6 + 6 = 12$. Liczba cząsteczkowych orbitali t_2 wynosi 4×3 , czyli również 12.

Pozostaje wypełnienie poziomów elektronami. Orbitale π grupy ligandów, jako LUMO, są puste, a zatem ligand nie wnosi żadnych elektronów do wiązania π . Nikiel jest na zerowym stopniu utlenienia, a zatem wnosi 10 elektronów. Konfiguracja elektronowa atomu Ni(0) to $3d^8 4s^2$. Poziomy $1t_1$ i $1a_1$ są już zajęte elektronami ligandów co wynika z wiązania σ . Zatem elektrony metalu znaleźć się na orbitalach cząsteczkowych $2e$ i $2t_2$. Zarówno orbitale e , jak i $2t_2$ są wiążące, a zatem możemy stwierdzić, że elektrony d metalu doznały stabilizacji w wyniku π -akceptorowych właściwości liganda. Widzimy tutaj analogię do oktaedrycznego pola ligandów. Podobnie jak w oktaedrycznym polu ligandów, ligandy π -akceptorowe mają tendencję do obniżania energii elektronów d metalu. Podobnie parametr rozszczepienia Δ_t rośnie w tetraedrycznym polu ligandów π -akceptorowych. Jednak wzrost jest znacznie mniejszy w porównaniu z polem oktaedrycznym. Dzieje się tak dlatego, że w oktaedrycznym polu ligandów energia poziomu e_g nie zmienia się w wyniku oddziaływania π -akceptorowego, a jedynie energia orbitali t_{2g} ulega obniżeniu. W przypadku tetraedrycznego pola ligandów obniża się zarówno energia orbitali e , jak i t_2 , przy czym energia poziomu e ulega tylko nieznacznie większemu obniżeniu niż energia orbitali t_2 . Fakt ten może również służyć jako dodatkowe wyjaśnienie, dlaczego kompleksy tetraedryczne nigdy nie tworzą kompleksów niskospinowych, nawet z ligandami o silnie zaznaczonych właściwościach π -akceptorowych. Wpływ liganda na wartość Δ_t jest zbyt mały, ponieważ zarówno energia orbitali e , jak i t_2 ulega obniżeniu.



140

elektronów. Mamy tylko 8 elektronów, ale wszystkie wiążące orbitale cząsteczkowe są wypełnione elektronami, a wszystkie pozostałe są puste. Gdyby atom Ti miał elektrony d , musiałby znaleźć się na orbitalach $2e$ i $3t_2$, które są antywiążące, co zdestabilizowałoby cząsteczkę związku. Ogólnie ligandy będące donorami π zwiększają energię elektronów d metalu i jest to kolejna analogia do oktaedrycznego pola ligandów. Zastanówmy się jaki jest wpływ liganda π -donorowego na wartość parametru rozszczepienia Δ_t . Energie orbitali granicznych metalu, e i t_2 , wzrosły, ale energia poziomy e wzrosła bardziej niż poziom t_2 . Oznacza to, że Δ_t ogólnie zmalało, czyli ligandy π -donorowe prowadzą do zmniejszenia parametru rozszczepienia.

9.4. Kwadratowy planarny kompleks metalu przejściowego z czwartego okresu

Jako ostatni przykład omówimy teraz molekularny diagram orbitalny kwadratowego kompleksu płaskiego. Będzie to najbardziej skomplikowany diagram MO, jaki omówimy. Większa złożoność wynika z niższej symetrii związku, który należy do grupy punktowej D_{4h} , natomiast kompleksy tetraedryczne i oktaedryczne należą do grup punktowych o wysokiej symetrii T_d i O_h .

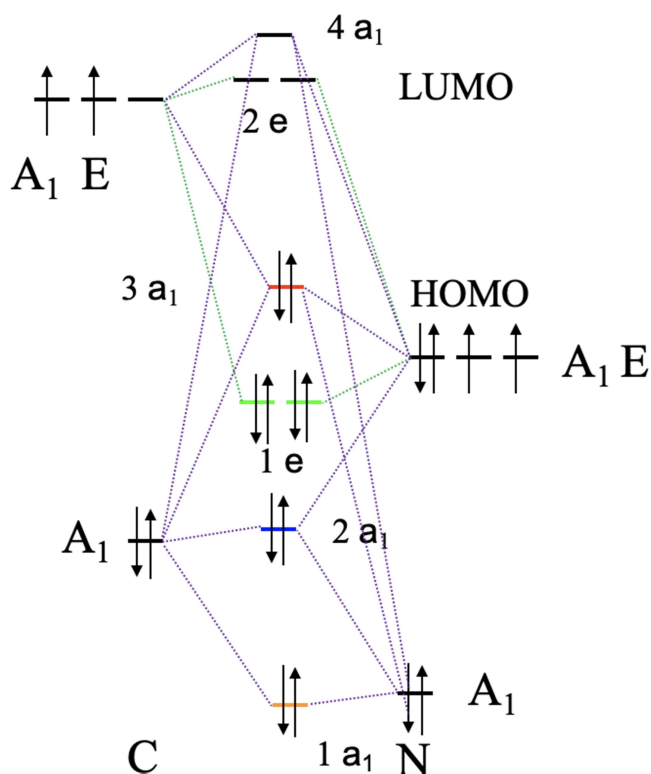
D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linear functions, rotations	quadratic functions
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z	-
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	x^2-y^2
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	(x, y)	-

4s	A_{1g}
4p _z	A_{2u}
4p _x 4p _y	E_u
3d _{xy}	B_{2g}
3d _{xz} 3d _{yz}	E_g
3d _{z2}	A_{1g}
3d _{x2-y2}	B_{1g}

Rysunek 9.23. Tabela charakterów dla grupy punktowej D_{4h} i symetria orbitali metalu.

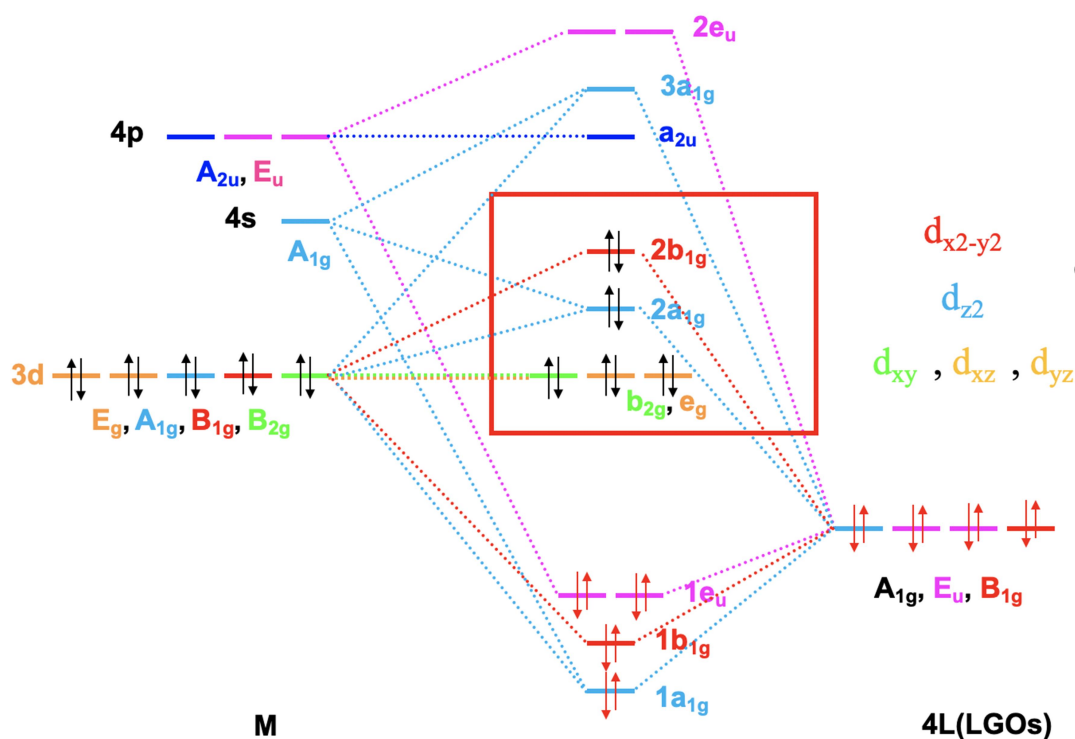
Niższa symetria prowadzi do większego zniesienia degeneracji orbitali cząsteczkowych. Na początek zdefiniujmy osie układu współrzędnych. Rozsądnie byłoby zdefiniować płaszczyznę xy jako płaszczyznę cząsteczki ze współrzędnymi x i y przechodzącymi przez wiązania. Oś z byłaby prostopadła do płaszczyzny cząsteczki.

Zakładając, że mamy kompleks metalu przejściowego czwartego okresu, orbitale $3d$, $4s$ i $4p$ są orbitalami granicznymi. Tabela charakterów grupy punktowej D_{4h} pokazuje, że symetria orbitalu $4s$ to A_{1g} , orbitali $4p$ to A_{2u} dla orbitalu $4p_z$ i e_u dla orbitali $4p_x$ i $4p_y$. Orbitale d mają typy symetrii A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} i E_g odpowiednio dla $3d_{z^2}$, $d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ i $3d_{xz}$, $3d_{yz}$.



Rysunek 9.24. Diagram orbitali cząsteczkowych jonu CN^- .

W kolejnym kroku określamy poziomy HOMO ligandów zdolne tworzyć wiązania σ . Nie istnieją kwadratowe planarne kompleksy karbonylowe, dlatego zamiast CO użyjemy liganda cyjanowego. Ligand cyjanowy jest izoelektronowy z ligandem karbonylowym, ale ponieważ azot ma o jeden elektron mniej niż O, musimy dodać jeden elektron do liganda cyjanowego tworząc anion CN^- . Liczba, symetria i kolejność energii MO dla CN^- i CO są takie same. Dlatego ligand cyjanowy ma orbitale HOMO odpowiednie do utworzenia wiązania σ i możemy je użyć do budowy wiązań cząsteczkowych σ . Każdy ligand ma jedno HOMO, dlatego mamy w sumie cztery HOMO, które wykazują symetrię: $\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_u + B_{1g}$. mamy zatem orbital grupy ligandów o symetrii A_{1g} , dwa o symetrii E_u i jeden o symetrii B_{1g} .

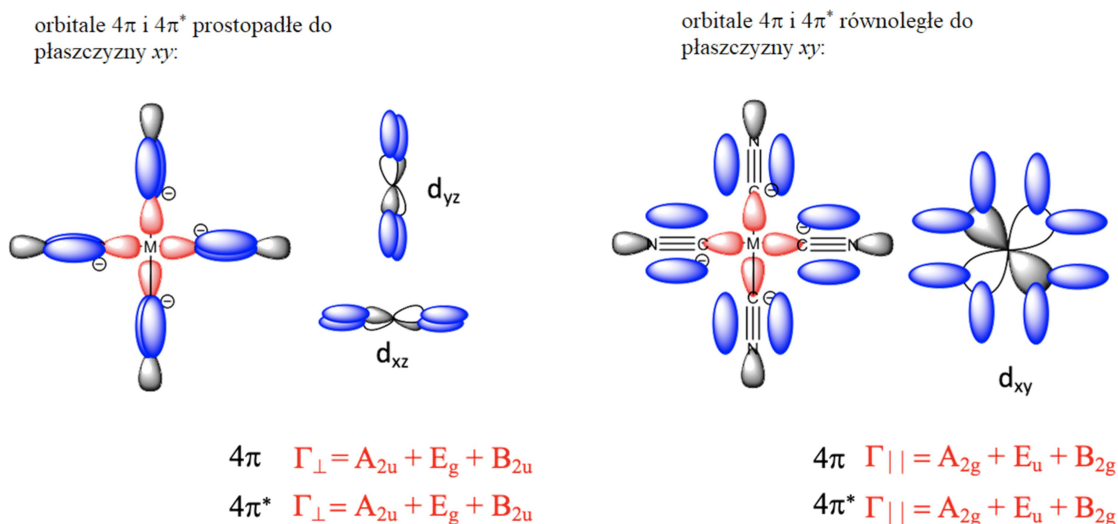


Rysunek 9.25. Diagram MO dla kwadratowego płaskiego kompleksu metali przejściowych czwartego okresu (wiązańia σ)

Mamy teraz wszystkie informacje niezbędne do skonstruowania diagramu orbitali cząsteczkowych dla związku z wiązaniami σ . Orbitale $4s$ i $3d_{z^2}$ mają typ symetrii A_{1g} , taki sam jak jeden z orbitali grupy ligandów. Otrzymamy zatem trzy orbitale cząsteczkowe tego typu symetrii, jeden wiążący, jeden niewiążący i jeden antywiążący, oznaczmy je odpowiednio $1a_{1g}$, $2a_{1g}$ i $3a_{1g}$. Symetrię B_{1g} mają orbital $3d_{x^2-y^2}$ i jeden z orbitali grupy ligandów, a zatem ich kombinacja utworzy cząsteczkowy orbital wiążący i antywiążący. Orbitale $4p_x$ i $4p_y$ mają symetrię E_u , jak pozostałe dwa orbitale grupy ligandów. W wyniku kombinacji otrzymujemy dwa dwukrotnie zdegenerowane wiążące i dwa antywiążące orbitale cząsteczkowe o symetrii e_u . Pozostały nam orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} o symetrii odpowiednio B_{2g} i E_g . Ponadto mamy orbital p_z metalu o symetrii a_{2u} . Te orbitale metalu nie mają odpowiedników co do symetrii wśród orbitali grupy ligandów. Dlatego pozostają jako niewiążące na diagramie MO. Wypełnijmy elektronami orbitale cząsteczkowe. Orbitale HOMO ligandów są zajęte przez elektrony, a ponieważ mamy cztery ligandy, musimy wziąć pod uwagę osiem elektronów. Elektrony te będą wypełniać orbitale cząsteczkowe $1a_{1g}$, $1b_{1g}$ i $1e_u$. Wszystkie te orbitale są wiążące. Zatem teoria pola ligandów jest w stanie wyjaśnić cztery wiązania i kwadratowy płaski kształt cząsteczki. Pora na elektrony jonu centralnego. Możemy mieć do dziesięciu elektronów d , w zależności od jonu metalu, a te dziesięć

elektronów zajmie niewiążące orbitale b_{2g} i e_g oraz niewiążący orbital $2a_{1g}$ i antywiążący $2b_{1g}$. Te orbitale możemy rozpatrywać jako orbitale metalu w kwadratowym płaskim polu ligandów. Orbital b_{2g} to d_{xy} w kwadratowym planarnym polu ligandów, e_g to d_{xz} i d_{yz} , poziom $2a_{1g}$ to d_{z^2} , a $2b_{1g}$ to $d_{x^2-y^2}$. W teorii pola krystalicznego największą energię miał orbital $d_{x^2-y^2}$. Orbital d_{z^2} miał mniejszą energię niż d_{xy} , który nie był zdegenerowany z orbitalami d_{xz} i d_{yz} . Różnica wynika z faktu, że w teorii pola ligandów orbital d_{xy} jest uważany za niewiążący, w ogóle nie oddziałujący z ligandami, podczas gdy w teorii pola krystalicznego zakłada się silne odpychanie elektrostatyczne między d_{xy} a ligandami, ponieważ orbital d_{xy} znajduje się w płaszczyźnie cząsteczki.

Przyjrzyjmy się teraz wiązaniu π w kwadratowym płaskim kompleksie metalu przejściowego. Dla liganda CN^- orbitale, które mają odpowiednią symetrię, aby nakładać się z orbitalami metalu tworząc wiązanie π to orbitale $1e$ i $2e$ (π i π^*) na diagramie MO dla CO. Ponieważ mamy cztery ligandy, w sumie mamy osiem orbitali π i osiem π^* . Teraz musimy wziąć pod uwagę, że cztery z orbitali π znajdują się w płaszczyźnie xy , podczas gdy pozostałe cztery znajdują się powyżej i poniżej płaszczyzny xy . Te pierwsze nazywamy orbitalami równoległymi, a drugie prostopadłymi, ponieważ są zorientowane odpowiednio równolegle i prostopadle do płaszczyzny xy . Musimy je rozróżnić, ponieważ mają inną symetrię i inaczej nakładają się z orbitalami d metalu.



Analogicznie zachowują się orbitale antywiążące. Zgrupujemy orbitale, aby utworzyć cztery zestawy orbitali ligandów $\pi_{\perp}$, $\pi_{||}$, $\pi^*_{\perp}$ i $\pi^*_{||}$. Naszym następnym zadaniem jest określenie typów symetrii tych orbitali. Zarówno $\pi_{\perp}$, jak i $\pi^*_{\perp}$ zawierają jeden orbital o symetrii A_{2u} , dwa E_g i jeden B_{2u} ; $\pi_{||}$ i $\pi^*_{||}$ przekształcają się jako jeden A_{2g} , dwa E_u i jeden B_{2g} .

Teraz musimy wprowadzić orbitale cząsteczkowe π do diagramu uwzględniającego jedynie wiązania σ . Po pierwsze, musimy rozważyć, które z orbitali π ligandów mają odpowiednią symetrię do kombinacji z orbitalami d metalu.

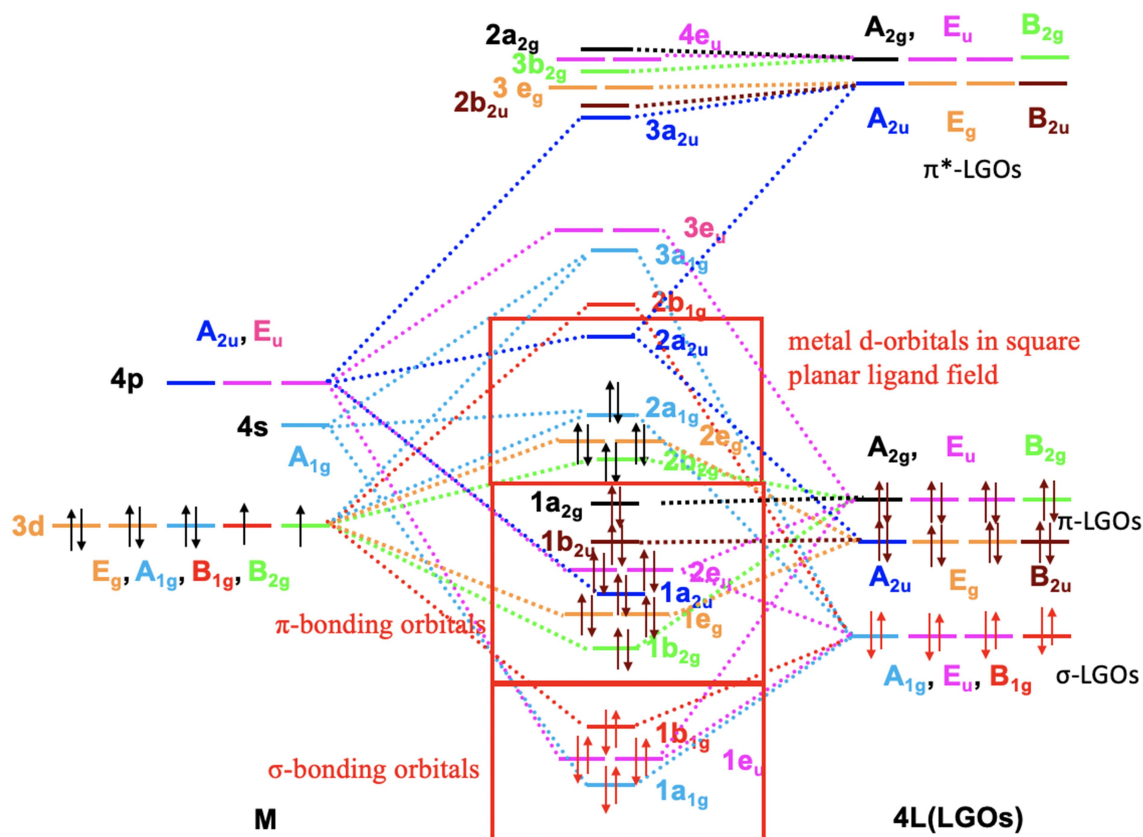
	$3d_{xy}$	B_{2g}	B_{2g}	
	$3d_{xz}$ $3d_{yz}$	E_g		E_g
$4s$	$3d_{z^2}$	A_{1g}		
	$3d_{x^2-y^2}$	B_{1g}		
	$4p_x$ $4p_y$	E_u	E_u	
			A_{2g}	
	$4p_z$	A_{2u}		A_{2u}
				B_{2u}
	metal	ligand: równoległe	prostopadłe	

Rysunek 9.26. Typy symetrii orbitali granicznych metalu, oraz orbitali ligandów zdolnych do tworzenia wiązań π

Widzimy, że wśród orbitali ligandów leżących w płaszczyźnie xy tylko A_{1g} i B_{1g} , a wśród prostopadłych do płaszczyzny xy tylko orbitale E_g mają odpowiednią symetrię. Dlatego bierzemy pod uwagę tylko A_{1g} , B_{1g} i E_g grupy ligandów. W celu uzyskania właściwego diagramu dla kwadratowego kompleksu z ligandami cyjanowymi, konieczne jest rozważenie oddziaływania orbitali $4s$ i $4p$ z orbitalami π ligandów. Orbital $4s$ przekształca się jako A_{1g} , a $4p$ jako A_{2u} i E_u .

Skonstruujmy teraz diagram MO dla kompleksu o symetrii D_{4h} z ligandami cyjanowymi, biorąc pod uwagę zarówno wiązania σ , jak i π na przykładzie anionu kompleksowego $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ze względu na złożoność diagramu nie będziemy modyfikować diagramu MO dla wiązania σ , jak to zrobiliśmy wcześniej, ale skonstruujemy kompletny diagram od podstaw. W przypadku kompleksu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ orbitale σ grupy ligandów są energetycznie umiejscowione poniżej orbitali d niklu, orbitale π ligandów mają mniej więcej taką samą energię jak orbitale d , a antywiązące orbitale π^* ligandów mają energię znacznie wyższą niż orbitale $4p$ niklu. Widzimy, że jest tylko jeden orbital σ ligandów, o symetrii A_{1g} , może kombinować z $4s$ i $3d_{z^2}$, które również mają ten sam typ symetrii. Prowadzi to do

utworzenia poziomów wiążącego, nie wiążącego i antywiążącego a_{1g} , które możemy oznaczyć odpowiednio $1a_{1g}$, $2a_{1g}$ i $3a_{1g}$. Następnie weźmy pod uwagę orbitale B_{2g} . Jest jeden orbital d o takiej symetrii, i dwa orbitale grupy ligandów (LGO). Oddziaływanie zachodzi praktycznie tylko z wiążącym orbitalem B_{2g} ligandów ponieważ energie d_{xy} i orbitalu wiążącego ligandów są podobne. Prowadzi to do cząsteczkowego orbitalu wiążącego i antywiążącego typu π o symetrii B_{2g} . Energia antywiążącego orbitalu o symetrii B_{2g} ligandów jest zbyt duża aby w znaczący sposób oddziaływać z orbitalem d_{xy} metalu. Dlatego pozostaje na diagramie z niemal niezmienioną energią. Przejdźmy teraz do orbitali B_{1g} . Mamy orbital $d_{x^2-y^2}$ o symetrii B_{1g} i orbital σ ligandów o symetrii B_{1g} . Daje to wiążący i antywiążący orbital cząsteczkowy o symetrii B_{1g} . Dalej rozpatrujemy orbitale E_g . Istnieją dwa orbitale d , dwa π i dwa π^* ligandów o tej symetrii. Ponownie, π^* ligandów mają zbyt dużą energię, tak że oddziaływanie występuje głównie między d_{xz} , d_{yz} metalu a π ligandów. Prowadzi to do pary wiążących i pary antywiążących orbitali cząsteczkowych; π^* ligandów pozostawiamy z niezmienioną energią. Orbitale $4p$ metalu mają typy symetrii, których jeszcze nie rozważaliśmy: A_{2u} i E_u . Zaczniemy od orbitali E_u . Istnieją dwa orbitale σ , dwa π i dwa π^* ligandów o symetrii E_u . Ogólnie mamy cztery pary orbitali o tej symetrii i spodziewamy się czterech par orbitali cząsteczkowych o symetrii E_u . Możemy przyjąć, że będą to poziomy wiążący, słabo wiążący, słabo antywiążący i silnie antywiążący. Możemy je nazwać odpowiednio $1e_u$, $2e_u$, $3e_u$ i $4e_u$. $4e_u$ ma prawie wyłącznie charakter antywiążącego orbitalu π^* - E_u ligandów ze względu na energię. Przejdźmy teraz do orbitali A_{2u} : istnieją orbitale π i π^* ligandów o symetrii A_{2u} , które mogą kombinować z orbitalami $4p$ o symetrii A_{2u} . Prowadzi to ogólnie do trzech MO A_{2u} , jednego wiążącego, jednego w przybliżeniu niewiążącego i jednego antywiążącego wiązaniu. Wykorzystaliśmy wszystkie orbitale d metalu. Zauważamy, że nadal istnieją pewne niewykorzystane orbitale ligandów, są to π i π^* o symetrii A_{2g} oraz B_{2u} , pozostają one niewiążące.



Rysunek 9.27. Diagram OM kompleksu płaskokwadratowego z ligandami cyjanowymi z uwzględnieniem wiązania π .

Teraz musimy wypełnić diagram elektronami. Po pierwsze, należy wziąć pod uwagę elektrony σ . W sumie jest osiem elektronów pochodzących z czterech zajętych orbitali σ ligandów. Umieszczamy je na orbitalach cząsteczkowych o najniższej energii, czyli $1a_1$, $1e_u$ i $1b_1$. W ten sposób mamy cztery wiązania σ w cząsteczce kompleksu (blok wiązań σ). Następnie musimy rozważyć elektrony π ligandów. W sumie jest osiem takich orbitali zawierających 16 elektronów. Umieszczamy je na diagramie na kolejnych orbitalach $1b_{2g}$, $1e_g$, $1a_{2u}$, $2e_u$, $1b_{2u}$ i $1a_{2g}$. Orbitale te są albo wiążące, albo niewiążące, a zatem ogólnie elektrony π liganda ulegają stabilizacji dzięki oddziaływaniom π metal–ligand. Pozostają nam elektrony d metalu. Konfiguracja jonu Ni^{2+} to d^8 , te elektrony trafiają na orbitale $2b_{2g}$, $2e_g$ i $2a_{1g}$, które są albo niewiążące, albo antywiążące. Oznacza to, że elektrony metalu są ogólnie zdestabilizowane. Takie zachowanie jest zgodne z charakterem liganda cyjanowego będącym donorem π . Wyjaśnia to również fakt, że płaskokwadratowe kompleksy są najczęściej 16– a nie 18–elektronowe. Gdybyśmy mieli jeszcze dwa elektrony, musiałyby one znaleźć się na znacznie wyżej energetycznym orbitalu $2a_{2u}$. Różnica energii między orbitalami $2a_{2u}$ i $2a_{1g}$ jest znacznie większa niż między orbitalami $1a_{1g}$, $2b_{2g}$ i $2e_g$. Ogólnie rzecz biorąc, możemy

nazwać orbitale $2a_u$, $2a_{1g}$, $2e_g$ i $2b_g$ rozszczepionymi orbitalami d w kwadratowym płaskim polu ligandów. W takim polu ligandów mamy trzy parametry rozszczepienia Δ . Δ_3 to różnica energii między orbitali $2b_{2g}$ i $2e_g$, Δ_2 to różnica energii między orbitali $2e_g$ i $2a_{1g}$, a Δ_1 to różnica energii między orbitali $2a_{1g}$ i $2a_{2u}$. Δ_1 jest znacznie większe niż pozostałe dwa. Jest również prawie zawsze większa niż energia sparowania spinów, dlatego kompleksy w płaskokwadratowe są prawie zawsze kompleksami niskospinowymi. Ogólnie widzimy, że diagram MO może stać się bardzo złożony, nawet dla stosunkowo prostej cząsteczki o stosunkowo wysokiej symetrii.

9.5. Widma elektronowe związków koordynacyjnych metali przejściowych

Związki koordynacyjne metali przejściowych bardzo często są barwne, czyli absorbują światło z zakresu widzialnego. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego z zakresu bliskiej podczerwieni, widzialnego i ultrafioletu powoduje zmianę stanu elektronowego cząsteczki absorbującej. W przypadku związku koordynacyjnego metalu przejściowego pasma pojawiające się na absorpcyjnym widmie elektronowym w zakresie widzialnym są związane ze zmianą konfiguracji elektronowej (wzbudzeniem) atomu centralnego. Widma elektronowe zazwyczaj bada się w zakresie od 200 do 1100 nm (od bliskiego nadfioletu do bliskiej podczerwieni). W przypadku związków koordynacyjnych niektórych metali przejściowych istotne przejścia elektronowe występują przy dłuższych falach. Obszar ten obejmuje przejścia pomiędzy poziomami słabo wiążącymi i słabo antywiązącymi, wiążącymi i niewiążącymi oraz niewiążącymi i antywiązącymi. I tak mamy przejścia pomiędzy rozszczepionymi w polu krystalicznym (polu ligandów) poziomami d atomu centralnego, przejścia związane z przeniesieniem ładunku odpowiednio od ligandów do metalu i od atomu centralnego do ligandów. Najwyżej energetyczne przejścia elektronowe odpowiadają przejściom w obrębie ligandów, na przykład przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ w obszarze wiązań wielokrotnych ligandów. W zakresie wyższych energii, odpowiadających długościom fal poniżej 180 nm, związki koordynacyjne są nieprzezroczyste ze względu na przejścia elektronowe pomiędzy silnie wiążącymi i silnie antywiązącymi poziomami cząsteczki związku. Z drugiej strony przy niskich energiach, czyli w zakresie bliskiej podczerwieni (powyżej 1100 nm) przejścia elektronowe są przesłanianie przez drgania cząsteczek.

Analizując absorpcyjne widma elektronowe związków koordynacyjnych możemy wnioskować o charakterze danego pasma nie tylko na podstawie położenia jego maksimum

(zakres widziany czy ultrafiolet), lecz także na podstawie intensywności pasma. „Moc” przejścia elektronowego możemy ocenić na podstawie wartości molowego współczynnika absorpcji (ε) występującego w równaniu opisującym ten proces: $A = \varepsilon c \cdot l$, gdzie c oznacza stężenie, l długość drogi optycznej. Wartość ε jest na tyle istotna, że efekty związane z przejściem elektronowym można oszacować następująco:

elektryczne przejścia dipolowe ($\Delta l = \pm 1$)	10^5
sprężenia wibronowe (nieadiabatyczne)	10^2
sprężenia spinowo-rbitalne ($\Delta S \neq 0$)	< 1

Zgodnie z zagadnieniami dotyczącymi między innymi reguł wyboru możemy określić natężenie przejścia jako proporcjonalne do wielkości prawdopodobieństwa przejścia wyrażonego poprzez $\left| \int \Psi_{wzb} \mu \Psi_{podst} dt \right|^2$. W związku z tym symetria funkcji opisujących stan wzbudzony i podstawowy oraz symetria operatora przejścia (μ) mogą wskazywać na to czy jego natężenie będzie zerowe czy też różne od zera. Operator przejścia jest funkcją współrzędnych x , y , z i odpowiada reprezentacji nieprzywiedlnej t_{1u} w geometrii oktaedrycznej i reprezentacji p w geometrii kulistej. Biorąc pod uwagę teorię pola krystalicznego jedynym rodzajem przejść elektronowych, na które zwraca się uwagę są przejścia pomiędzy rozszczepionymi orbitalami d atomu centralnego. Szerzej widma w zakresie UV-Vis rozpatruje się w teorii pola ligandów.

Rozpatrzmy przejście elektronowe w oktaedrycznym polu ligandów dla związku koordynacyjnego o konfiguracji atomu centralnego d^1 . W takim wypadku prawdopodobieństwo przejścia jest równe zero, gdyż funkcje wzbudzona (ψ^*) i podstawowa (ψ) mają symetrie typu g . Operator μ ma symetrię typu u , więc $g \times u \times g' = u$, co pokazuje, że przejście to jest zabronione. Mimo tego związki metali 3d-elektronowych jak $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ są barwne. Promieniowanie elektromagnetyczne nie tylko powoduje wzbudzenie elektronów, równocześnie wzbudzone są oscylacje cząsteczki, które zmieniają symetrię funkcji wzbudzonej z g na u . Teraz funkcja podcałkowa nie jest równa zero, i moment przejścia nie jest zerowy. Sprężenie elektronowe i wibracyjne (oddziaływanie pomiędzy przejściem elektronowym a drganiem cząsteczki) prowadzące do pozornego naruszenia reguł wyboru, zwane jest sprężeniem wibronowym. Ten rodzaj przejścia elektronowego jest obwarowany warunkiem, zgodnie z którym orbitale biorące w nim udział muszą podlegać wzajemnym wpływom. Innymi słowy nie mogą być one całkowicie niewiążące; muszą zawierać pewien „dodatek” orbitali ligandów. Niesie to ze sobą pewną kolejną cechę obserwowaną na widmach UV-Vis związków koordynacyjnych. Otóż pasma te są poszerzone w stosunku do

ostrych linii na widmach atomowych. Te ostatnie ściśle spełniają zasadę $\Delta l = \pm 1$, a ponadto widma elektronowe lantanowców potwierdzają tę regułę, gdyż orbitale $4f$ są praktycznie niewiążące i przejścia $f \rightarrow f$ są mniej intensywne i zdecydowanie węższe niż $d \rightarrow d$. Poza wspomnianą regułą wyboru istnieje kolejna, znacznie bardziej rygorystyczna. Otóż zmiana spinu wyrażona poprzez $\Delta S = 0$ jest przestrzegana bardziej konsekwentnie, gdyż nie istnieje sprzężenie wibronowe, które naruszałoby tę regułę. Jeśli przypatrzymy się diagramom Tanabe-Sugano to dla wyskospinowych związków koordynacyjnych o konfiguracji atomu centralnego d^5 nie można oczekiwać przejść typu $t_{2g} \rightarrow e_g$ w polach krystalicznych o symetrii oktaedrycznej. Jednak związki te, jak na przykład sole Mn^{2+} , wykazują bladą różową zabarwienie. Innymi słowy przejścia $d \rightarrow d$ w takich związkach są obserwowane, a ich obecność wynika ze sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy atomową liczbą kwantową L , a atomową liczbą S ; jeżeli takie sprzężenie zachodzi, (sprzężenie Russella-Sandersa) to reguła zabraniająca zmiany spinu ($\Delta S = 0$) nie musi być spełniona. Pojęcie sprzężenia Russella-Sandersa zostało omówione wcześniej jednak warto przeanalizować jego wpływ na widma elektronowe dla lepszego zrozumienia braku ścisłego przestrzegania reguły zabraniającej przejść elektronowych w obrębie podpowłoki. Otóż, funkcje falowe jak zakłada się w pierwszym przybliżeniu są typu orbitalnego lub spinowego. Tu istotny jest spójnik „lub”. W rzeczywistości mamy do czynienia z oddziaływaniem spinowo-orbitalnym powodowanym przez sprzężenie magnetyczne, które łączy orbitalne i spinowe momenty magnetyczne elektronów. W rzeczywistości oznacza to, że magnetyzm sprzęga spinowy i orbitalny moment pędu, co skutkuje tym, że żadna funkcja spinowa i orbitalna nie są stałe w czasie. Inaczej mówiąc sprzężenie to powoduje zatrzymanie spinu pojedynczego elektronu i momentu orbitalnego do czasu aż nie ustabilizuje się moment orbitalny elektronów jako całości. Oddziaływanie Russella-Sandersa wskazuje na konieczność rozpatrywania całkowitego momentu magnetycznego jako wartości stałej. Dla pojedynczego elektronu możemy to zapisać jako: $j = l + s$, a dla grupy elektronów: $J = L + S$. W związku z oddziaływaniem elektronów oznaczenie termu, na przykład 3F wskazuje nie tylko na stałą spinową i orbitalną ($S = 1$; $L = 3$), lecz również na występowanie zestawu termów o różnej multipletowości. W związku z tym term 3F możemy opisać jako mieszaninę termów o różnej multipletowości, czyli przykładowo w postaci $^3X = ^3X + a^1Y$; $^4Q = ^4Q + b^2Y$ itd. Współczynniki a i b zależą od efektywności sprzężenia, a parametrem określającym tę efektywność jest wartość stałej λ (ζ dla pojedynczego elektronu). Jeżeli wartość parametru λ jest bliska zeru to zarazem współczynniki a i b również zmierzają do zera. Wartości parametru sprzężenia spinowo-

orbitalnego dla wybranych jonów centralnych podane zostały w tabeli 7.1. Porównując te wartości z wielkościami rozszczepienia w polu krystalicznym dla jonów centralnych pierwszego i następnych szeregów metali przejściowych widać, że wartości stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego są małe w porównaniu do efektów odpychania elektronów czy pola krystalicznego. Mimo to nie są one równe zero, a wyrażenie na moment przejścia pomiędzy termami o różnej multipletowości, uwzględniając mieszanie momentów orbitalnego i spinowego, można zapisać następująco:

$$\langle ^3X' | er | ^1W \rangle = \langle ^3X + a^1Y | er | ^1W + a^3Z \rangle = \langle ^3X | er | ^1W \rangle + ab \langle ^1Y | er | ^3Z \rangle + a \langle ^1Y | er | ^1W \rangle + b \langle ^3X | er | ^3Z \rangle$$

Pierwsze dwa termy są oczywiście równe zero ze względu na spinową regułę wyboru. Jednak dwa ostatnie nie zerują się i dlatego przejścia spinowo wzbronione są obserwowane. Jednak, ze względu na małą wartość sprzężenia spinowo-orbitalnego dla jonów centralnych czwartego okresu przejścia spinowo zabronione są mało intensywne.

Kolejne reguły rządzące przejściami elektronowymi zabraniają przejść typu $d \rightarrow d$, które jednak obserwujemy w przypadku związków koordynacyjnych metali przejściowych. Łamanie reguły Laporte'a, zabraniającej przejść typu $g \rightarrow g$ i $u \rightarrow u$ zostało wcześniej wspomniane dla związków koordynacyjnych o geometrii tetraedrycznej. Oczywiście dla symetrii T_d brak jest środka symetrii, co powinno prowadzić do bardzo intensywnych przejść związanych z wpływem pola krystalicznego. Co prawda przejścia typu $d \rightarrow d$ w związkach o geometrii tetraedrycznej są znacznie intensywniejsze w porównaniu do obserwowanych w przypadku cząsteczek związków koordynacyjnych o geometrii oktaedrycznej, jednak ich intensywność jest znacznie niższa niż przejść całkowicie dozwolonych. Fakt ten tłumaczy się następująco: pomimo, że w cząsteczkach o geometrii tetraedrycznej brak jest środka symetrii to orbitale d pozostają centrosymetryczne, co w połączeniu z parzystością operatora momentu przejścia nakłada ograniczenia związane tak z symetrią jak i momentem orbitalnym ($\Delta l = \pm 1$). Mimo to brak środka symetrii powoduje, że orbitale p oraz d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} tworzą term T_2 , co wskazuje na udział orbitali typu p w poziomie t_2 związków o geometrii tetraedru, a co za tym idzie wyrażenie na moment przejścia zawiera nie czyste orbitale d lecz hybrydę zawierającą również pewien udział orbitali typu p . Możemy zapisać, posługując się notacją wprowadzoną przy mieszaniu momentów spinowego z orbitalnym wyrażenie na moment przejścia jako:

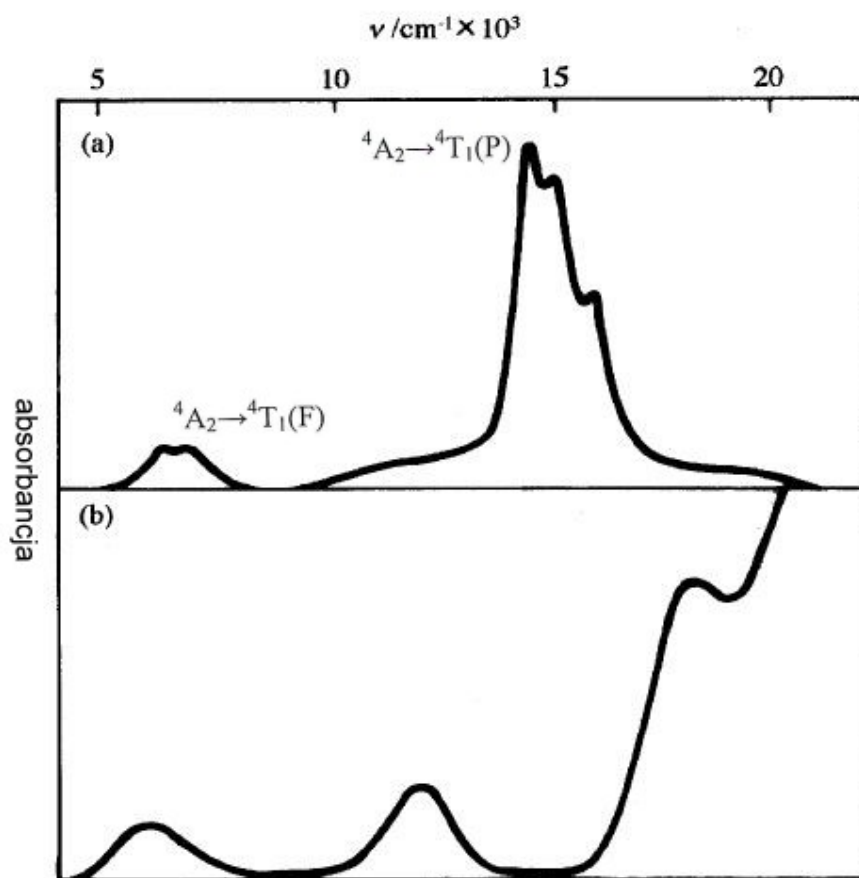
$$\langle ^1d' | er | ^1d_1 \rangle = \langle d + cp | er | d_1 + c_1 p_1 \rangle = \langle d | er | d_1 \rangle + cc_1 \langle p | er | p_1 \rangle + c \langle p | er | d_1 \rangle + c_1 \langle d | er | p_1 \rangle$$

Analogicznie jak poprzednio dwa pierwsze wyrażenia są równe zero, na mocy reguły Laporte'a, natomiast dwa ostatnie opisują przejścia dozwolone ze względu na symetrię i regułę orbitalną. Współczynniki mieszania c i c_1 nie są zerowe dla związków

koordynacyjnych nie posiadających środka symetrii. Ponieważ intensywność przejść $d \rightarrow d$ jest znacznie niższa niż przejść spinowo dozwolonych to można wnioskować, że udział orbitali typu p w przejściach elektronowych jest niewielki. Należy nadmienić, że rozpatrywane orbitale p wskazują na wpływ ligandów na pole krystaliczne.

Dla związków koordynacyjnych o geometrii oktaedrycznej lub płaskiego kwadratu, posiadających środek symetrii, reguła Laporta musi być spełniona w sposób restrykcyjny. Dlatego przejścia w obrębie orbitali d nie powinny być obserwowane. Dla tych przypadków wyjaśnienie ich występowania jest inne. Otóż cząsteczka związku koordynacyjnego, jak i każdego innego, drga. Część drgań powoduje odkształcenia znoszące środek symetrii w wyniku zmian długości wiązań metal-ligand, a w konsekwencji możliwe staje się mieszanie orbitali typu d i p , i przejścia w polu krystalicznym mogą występować (wspomniane powyżej sprzężenia wibronowe). Należy jeszcze uwzględnić szybkość drgań zmieniających symetrię cząsteczki, gdyż zmiany długości wiązań są naprzemienne (skrócenie-wydłużenie) to znaczy drganie umożliwiające mieszanie orbitali typu $d_z + p_z$ może być poprzedzone procesem odwrotnym $d_z - p_z$. Jednak czas w jakim następuje zmiana długości wiązania wynosi około 10^{-13} sekundy, czyli jest znacznie dłuższy od czasu wzbudzenia elektronowego (10^{-18} s). Dodatkowo podczas rejestrowania widma absorpcyjnego wzbudzeniu ulega nie pojedyncza cząsteczka lecz stosunkowo duży ich zbiór, co pozwala na rejestrowanie całego zakresu drgań. Z drugiej strony naruszenie reguły parzystości w przypadku związków koordynacyjnych wykazujących środek symetrii, jako zależne od drgań cząsteczki, czyli jest uzależnione od czynnika dynamicznego, co odróżnia je od cząsteczek o symetrii tetraedrycznej, i dlatego intensywność pasm $d \rightarrow d$ jest około sto razy niższa.

W niektórych przypadkach pasmo $d \rightarrow d$ jest znacznie intensywniejsze niż wskazują na to przedstawione powyżej rozważania dotyczące reguł wyboru. Taka sytuacja występuje przykładowo dla $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ jak to przedstawiono na rysunku 9.28.

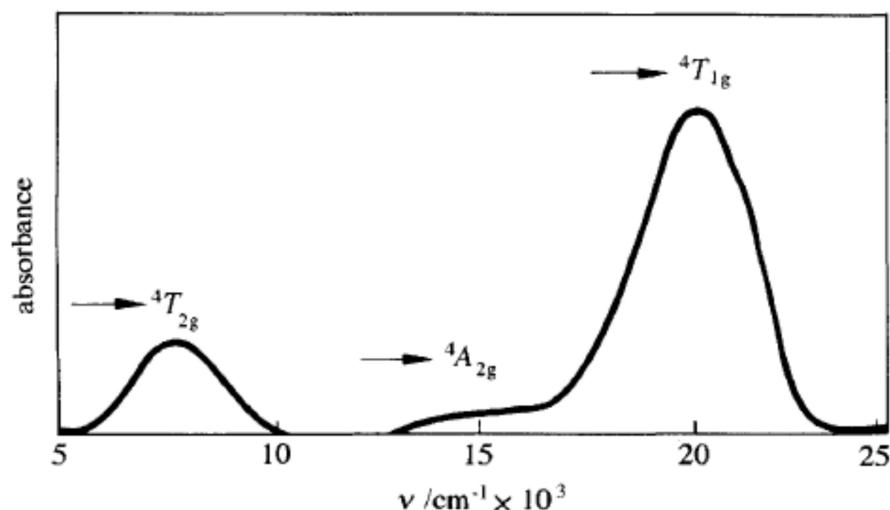


Rysunek 9.28. Widmo UV-Vis $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (a) oraz „zapożyczanie” intensywności od pasma wynikającego z przeniesienia ładunku (b)

Kobalt w tetrachlorokobaltanie(II) ma konfigurację d^7 i w związku z tym oczekiwane są trzy przejścia spinowo dozwolone ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ oraz ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ obserwowane przy długościach fal odpowiednio 3500, 7000 i 14000 cm^{-1} czyli w zakresie bliskiej podczerwieni (2857, 1429 nm) i światła widzialnego (714 nm). Złożony charakter pasma przy 14000 cm^{-1} wynika ze sprzężenia spinowo-orbitalnego odgrywającego rolę dla termu ${}^4T_1(P)$ i pojawiających się tutaj przejść spinowo zabronionych pomiędzy termem kwartetowym 4A_2 i dubletowym 2G . Istotną sprawą jest intensywność przejść spinowo zabronionych, która jest jak widać z rysunku porównywalna z intensywnością przejść dozwolonych regułą spinową. Inne przejścia spinowo zabronione mają zgodnie z oczekiwaniem bardzo niską intensywność. Wyjaśnienie takiego stanu rzeczy opiera się na sprzężeniu spinowo-orbitalnym i podanym wyżej wyrażeniu na moment przejścia pomiędzy termami o różnej multipletowości, uwzględniającym mieszanie momentów orbitalnego i spinowego. Stopień oddziaływania termów o różnej multipletowości jest proporcjonalny do wielkości sprzężenia Russela-Sandersa, która dla metali przejściowych 3d jest stosunkowo

niewielka. Z drugiej strony jest również odwrotnie proporcjonalna do różnicy energii pomiędzy oddziaływującymi termami. W przypadku jonu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ termy kwartetowy i dubletowy mają bardzo zbliżone energie. W związku z tym sprzężenie spinowo-orbitalne powoduje bardzo duże wymieszanie stanów kwartetowego i dubletowego przez co spinowo wzbronione przejścia uzyskują znaczną intensywność. Tak więc charakter obserwowanych przejść elektronowych można opisać jako połączenie spinowo dozwolonego ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ oraz spinowo zabronionego przejścia typu ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{X}({}^2\text{G})$. Dolny fragment rysunku 9.28 przedstawia sytuację w której pasmo $d \rightarrow d$ występuje blisko (na skali energii) spinowo dozwolonych przejść przeniesienia ładunku. W tym przypadku obydwa przejścia mogą ze sobą oddziaływać powodując znaczny wzrost intensywności pasma $d \rightarrow d$ kosztem pasma przeniesienia ładunku. Ponieważ pasma wynikające z przeniesienia ładunku są bardzo intensywne, to nawet niewielkie oddziaływanie pasm przeniesienia ładunku z pasmami odpowiadającymi przejściom w polu krystalicznym powoduje znaczny wzrost intensywności przejść $d \rightarrow d$.

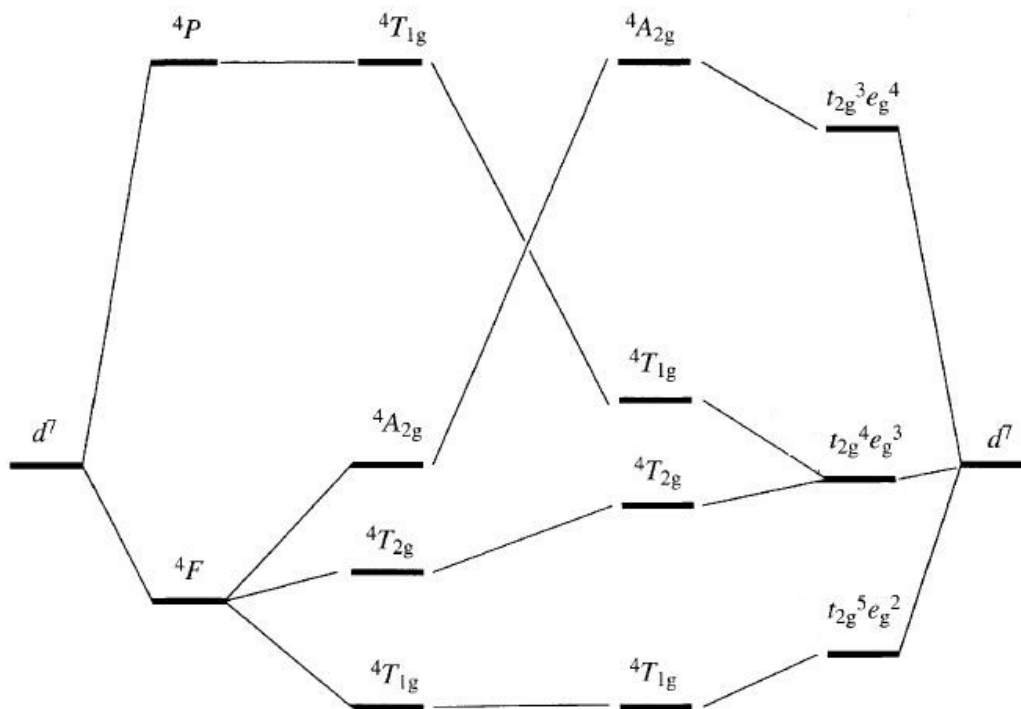
W przypadku związków koordynacyjnych kobaltu, jak również w przypadku innych metali, mamy czasami do czynienia z sytuacją odwrotną do przedstawionej powyżej. Otóż przejścia spinowo dozwolone wykazują znacznie niższą intensywność niż oczekiwana. Taką sytuację spotyka się często w przypadku związków kobaltu(II) o geometrii oktaedrycznej jak pokazano na rysunku 9.29.



Rysunek 9.29. Widmo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ wykazujące niską intensywność pasma ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$

Dla trzech spinowo dozwolonych przejść ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ i ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ pasmo odpowiadające przejściu pomiędzy termami ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ i ${}^4\text{A}_{2g}$ wykazuje bardzo niską intensywność. Wyjaśnienie takiego stanu wymaga przeanalizowania diagramu Tanabe-

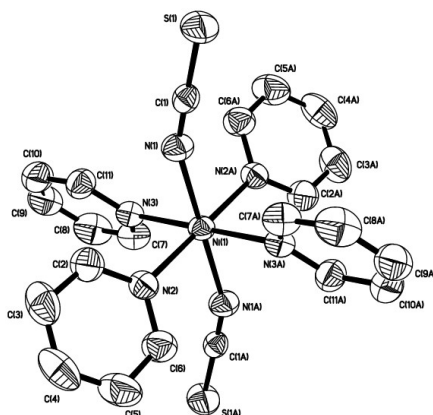
Sugano dla konfiguracji d^7 , a szczególnie rozpatrzeniu w jaki sposób termy: ${}^4T_{1g}(F)$ w słabym polu krystalicznym korelują z konfiguracją $t_{2g}^5e_g^2$ w silnym polu ligandów, ${}^4T_{2g}(F)$ i ${}^4T_{1g}(P)$ z $t_{2g}^4e_g^3$ oraz ${}^4A_{2g}$ z konfiguracją $t_{2g}^3e_g^4$. Na rysunku 9.30. przedstawiono diagram korelacyjny termów kwartetowych dla konfiguracji d^7 .



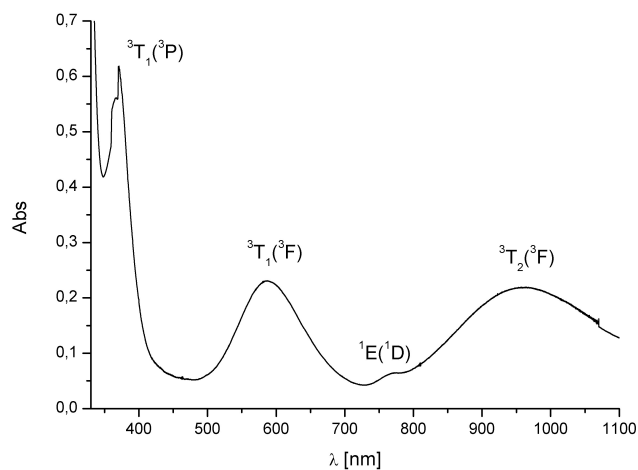
Rysunek 9.30. Diagram korelacyjny termów kwartetowych dla konfiguracji d^7 .

W silnym polu krystalicznym przejścia ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ i ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ związane są ze wzbudzeniem jednego elektronu z poziomu t_{2g} na e_g natomiast przejściu pomiędzy termami ${}^4T_{1g}(F)$ i ${}^4A_{2g}$ odpowiada wzbudzenie dwóch elektronów pomiędzy poziomami t_{2g} i e_g . Ponieważ wzbudzenie dwóch elektronów jest mniej prawdopodobne niż przejście jednoelektronowe to i intensywność tego pasma jest znacznie niższa. Oczywiście, że w rzeczywistości przejście ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ nie jest czystym przypadkiem wzbudzenia dwuelektronowego, a w związku z tym pasma te są obserwowane.

Istnieje jeszcze jeden aspekt widm elektronowych związków koordynacyjnych, na który warto zwrócić uwagę. Nie jest on co prawda związany bezpośrednio z omówionymi powyżej przypadkami jednak często obserwowany na widmach związków koordynacyjnych niklu(II). Jako przykład rozpatrzmy tiocyjanianowy związek niklu(II) z pirydyną o strukturze:

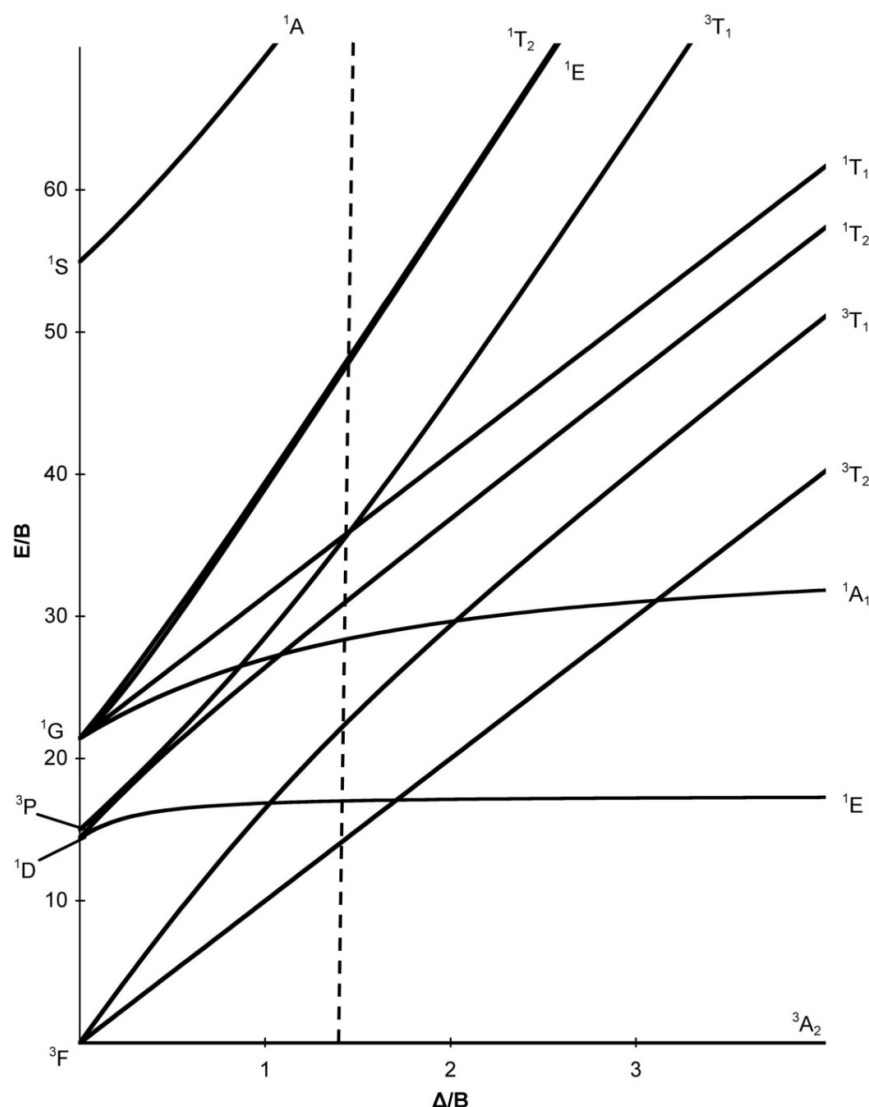


Symetria lokalna jonu centralnego może być opisana jako D_{4h} , czyli niższa niż oktaedryczna. Widma elektronowe tego związku wykazuje obecność mało intensywnego pasma w zakresie dłuższych fal, jak przedstawiono na rysunku 9.31.



Rysunek 9.31. Widmo elektronowe roztworu $[Ni(NCS)(py)_4]$.

Identyfikacja pasma z maksimum przy około 750 nm jest stosunkowo prosta przy uwzględnieniu diagramu Tanabe-Sugano dla konfiguracji d^8 .



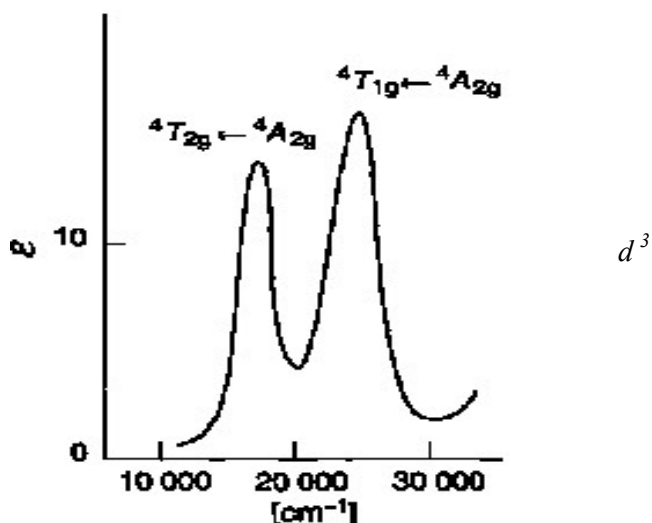
Rysunek 9.32. Diagram Tanabe-Sugano dla konfiguracji d^8 z zaznaczoną wartością Dq/B dla $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_4]$.

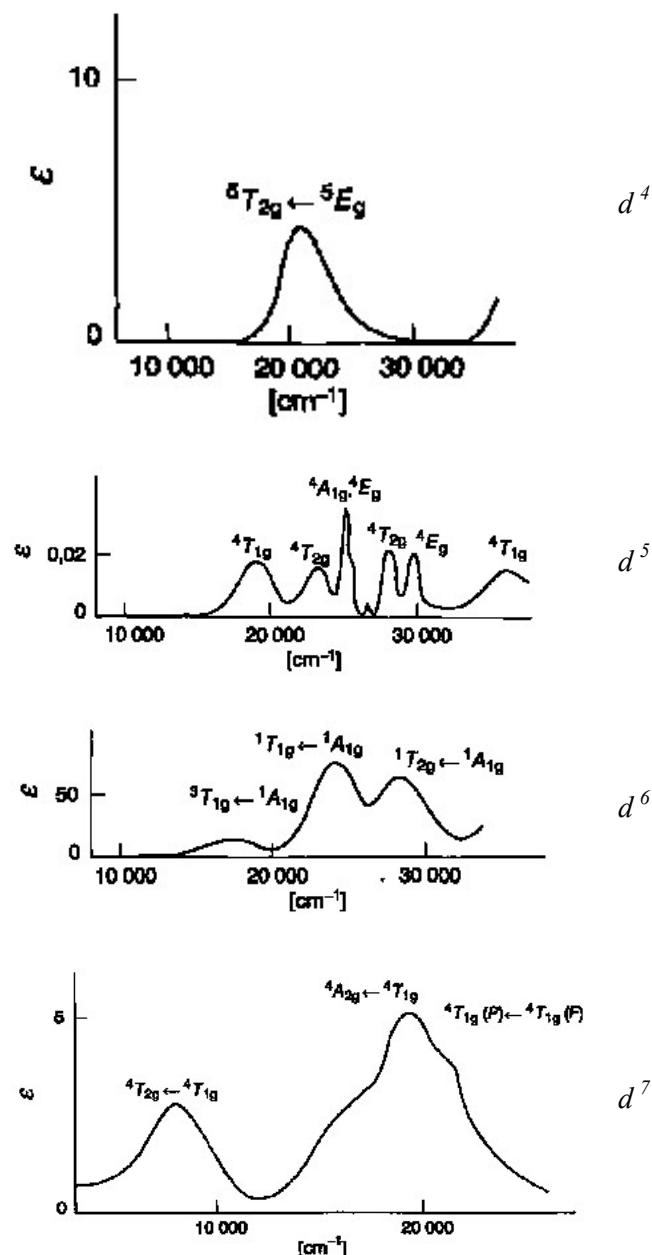
Jak widać na rysunku 9.32 w zakresie energii odpowiadającej wyznaczonemu stosunkowi Dq/B pomiędzy termami ${}^3T_{2g}$ i ${}^3T_{1g}$, wywodzącymi się z termu 3F w oktaedrze, znajduje się singletowy term 1E_g . Ponieważ jest on niżej energetyczny niż term ${}^3T_{1g}$ dlatego na widmie elektronowym obserwuje się dodatkowe pasmo związane z przejściem ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$. Intensywność tego pasma jest niska, co jest zrozumiałe gdyż w jego wyniku następuje zmiana spinu, a tym samym przejście to jest zabronione dość rygorystycznie przestrzeganą regułą wyboru $\Delta S = 0$.

Rejestrując absorpcyjne widma elektronowe w różnych temperaturach, można zauważyć występowanie przesunięcia maksimum w kierunku wyższych energii, przy

jednoczesnym obniżaniu szerokości połówkowej pasma w trakcie obniżania temperatury. Jest to zrozumiałe biorąc pod uwagę rozkład stanów oscylacyjnych cząsteczek. W wyniku wzbudzenia elektronowego cząsteczka przechodzi ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego, ale w przypadku cząsteczek o wyższych stanach oscylacyjnych niż podstawowy wymagana do wzbudzenia energia promieniowania elektromagnetycznego jest niższa, niż w przypadku cząsteczek znajdujących się w oscylacyjnym stanie podstawowym. I odwrotnie w niskich temperaturach „liczba” cząsteczek na wyższych stanach oscylacyjnych jest niższa i energia wzbudzenia elektronowego jest wyższa, dlatego maksimum na widmie absorpcyjnym przesuwają się w kierunku fal krótszych. Ogólna reguła, mówi że intensywność pasm $d \rightarrow d$ w związkach mających środek symetrii obniża się podczas zmniejszania temperatury, w której prowadzony jest pomiar. Natomiast zjawisko to nie występuje w przypadku związków koordynacyjnych nie posiadających środka symetrii.

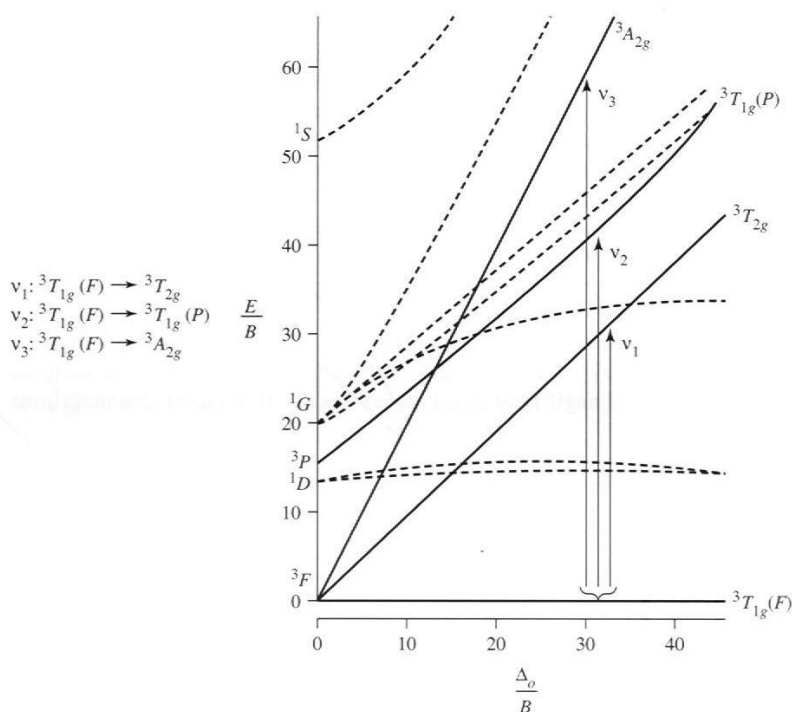
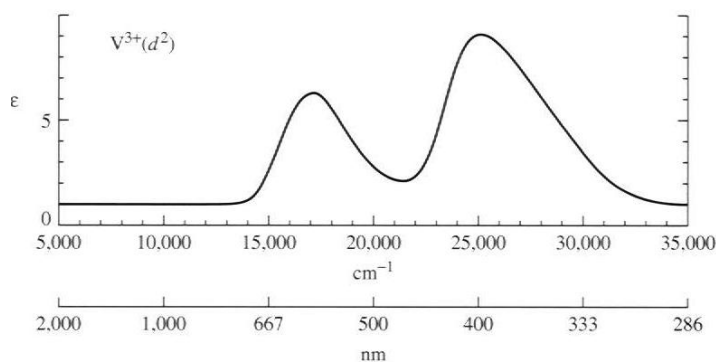
Przykładowe widma związków koordynacyjnych $[M(H_2O)_6]^{n+}$ o geometrii oktaedrycznej metali 3d elektronowych, w zakresie przejść $d \rightarrow d$, zostały przedstawione na rysunku 9.33.





Rysunek 9.33. Pasma przejść $d \rightarrow d$ w oktaedrycznych związkach koordynacyjnych $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ metali 3d-elektronowych

Rozpatrzmy teraz widmo elektronowe jonu V^{3+} o konfiguracji d^2 i przeanalizujemy je pod kątem przejść w polu krystalicznym, czyli pasm $d \rightarrow d$ uwzględniając diagram Tanabe-Sugano. Możemy spodziewać się, analogicznego widma jak dla konfiguracji d^8 (należy uwzględnić inwersję termów). Na rysunku 9.34. zaprezentowany jest fragment elektronowego widma absorpcyjnego dla tego układu (widoczne są dwa pasma absorpcyjne).



Rysunek 9.34. Widmo UV-Vis dla jonu V^{3+} w oktaedrycznym polu krystalicznym.

Zgodnie z diagramem Tanabe-Sugano oczekujemy trzech przejść elektronowych pomiędzy termami wynikającymi z konfiguracji d^2 jonu V^{3+} . Jednak na widmie obserwujemy dwa pasma w zakresie widzialnym. Trzecie pasmo odpowiadające przejściu ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ jest na tyle wysoko energetyczne, że znajduje się w zakresie ultrafioletowym widma i pokrywa się z pasmami związanymi z przeniesieniem ładunku.

Energie termów w oktaedrycznym polu ligandów można określić za pomocą parametrów Racah i parametru rozszczepienia $10Dq$ (Δ) jak zostało to przedstawione w tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Energie terów dla konfiguracji d^n jonu centralnego w polu ligandów o geometrii oktaedrycznej.

d^n	konfiguracja	Term	Energia termu
d^2	t_2^2	3T_1	$7,5B - 3Dq - 0,5(225B^2 + 100Dq^2 + 180Dq)^{1/2}$
		1E	$-8Dq + 9B + 2C - 6B^2/10Dq$
		1T_2	$-8Dq + 9B + 2C - 12B^2/10Dq$
		1A_2	$-8Dq + 18B + 5C - 108B^2/10Dq$
	$t_2^1e^1$	3T_2	$2Dq$
		3T_1	$7,5B - 3Dq + 0,5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
	e^2	3A_2	$12Dq$
d^3	t_2^3	4A_2	$-12Dq$
		2E	$-12Dq + 9B + 8C - 50B^2/10Dq$
		2T_1	$-12Dq + 9B + 3C - 24B^2/10Dq$
		2T_2	$-12Dq + 15B + 5C - 176B^2/10Dq$
	$t_2^2e^1$	4T_2	$-2Dq$
		4T_1	$7,5B + 3Dq + 12(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$
	$t_2^1e^2$	4T_1	$7,5B + 3Dq - 12(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$
d^4	t_2^4	3T_1	$-16Dq + 6B + 5C - 64B^2/10Dq$
		1E	$-16Dq + 12B + 7C - 82B^2/10Dq$
		1T_2	$-16Dq + 12B + 7C - 208B^2/10Dq$
		1A_1	$-16Dq + 21B + 10C - 436B^2/10Dq$
	$t_2^3e^1$	5E	$-6Dq$
	$t_2^2e^2$	5T_2	$4Dq$
d^5	t_2^5	2T_2	$-20Dq + 15B + 10C - 140B^2/10Dq$
	$t_2^4e^1$	4T_1	$-10Dq + 18B + 6C - 26B^2/10Dq$
		4T_2	$-10Dq + 18B + 6C - 38B^2/10Dq$
	$t_2^3e^2$	6A_1	0
		4A_1	$10B + 5C$
		4E	$10B + 5C$
		4T_2	$13B + 5C$
		4E	$17B + 5C$
		4T_1	$19B + 7C$
		4A_2	$22B + 7C$

d^6	t_2^6	1A_1	$-24Dq + 5B + 8C - 120B^2/10Dq$
	$t_2^5e^1$	3T_1	$-14Dq + 5B + 5C - 70B^2/10Dq$
		3T_2	$-14Dq + 13B + 5C - 106B^2/10Dq$
		1T_1	$-14Dq + 5B + 7C - 34B^2/10Dq$
		1T_2	$-14Dq + 21B + 7C - 118B^2/10Dq$
$t_2^4e^2$	5T_2	$-4Dq$	
$t_2^3e^3$	5E	$6Dq$	
d^7	$t_2^6e^1$	2E	$-18Dq + 7B + 4C - 60B^2/10Dq$
	$t_2^5e^2$	4T_1	$7,5B - 3Dq - 0,5(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$
	$t_2^4e^3$	4T_2	$2Dq$
		4T_1	$7,5B - 3Dq + (225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$
$t_2^3e^4$	4A_2	$12Dq$	
d^8	$t_2^6e^2$	3A_2	$-12Dq$
		1E	$-12Dq + 8B + 2C - 6B^2/10Dq$
		1A_1	$-12Dq + 16B + 4C - 108B^2/10Dq$
	$t_2^5e^3$	3T_2	$-2Dq$
		3T_1	$7,5B + 3Dq - 0,5(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$
		1T_2	$-2Dq + 8B + 2C - 12B^2/10Dq$
		1T_1	$-2Dq + 12B + 2C$
	$t_2^4e^4$	3T_1	$7,5B + 8Dq + 0,5(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$

Ponieważ określenie położenia trzeciego pasma $d \rightarrow d$ dla jonu V^{3+} bezpośrednio z widma w zakresie UV-Vis jest z reguły niemożliwe, napotykamy na pewną trudność w określeniu parametru rozszczepienia $10Dq$. O ile w przypadku konfiguracji d^8 wartość parametru rozszczepienia w oktaedrycznym polu krystalicznym odpowiada maksimum pierwszego pasma absorpcyjnego, to dla konfiguracji d^2 sposób postępowania musi być z konieczności inny. Biorąc pod uwagę przedstawione w tabeli 9.1 wyrażenia na energie termów łatwo zauważyć, że najniższe energetyczne pasmo w przypadku konfiguracji d^2 , będące różnicą energii termów 3T_2 i 3T_1 nie jest równe $10Dq$. Aby wyznaczyć wartość parametru rozszczepienia należy znać położenia maksimów pasm pierwszego i trzeciego ponieważ różnica liczb falowych tych położenia odpowiada wartości parametru $10Dq$. Jednak trzecie pasmo występujące w zakresie wyższych energii pokrywa się z bardzo intensywnym pasmem przeniesienia ładunku. W związku z tym wykorzystuje się metodę graficzną

posługując się wykresem zależności stosunku energii przejść pierwszego i drugiego pasma w funkcji $10Dq/B$. Posługując się wyrażeniami z tabeli 9.1 można przedstawić stosunek energii pasm pierwszego do drugiego w sposób następujący:

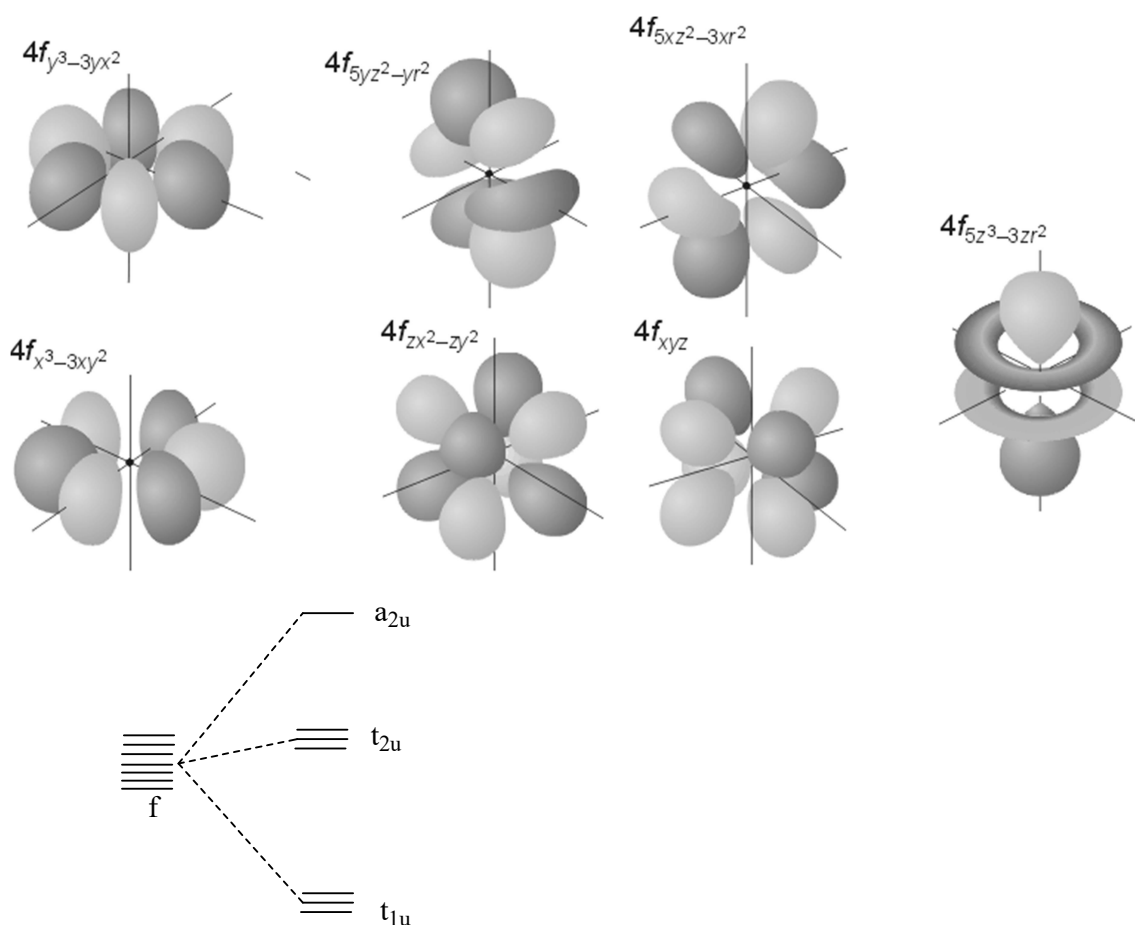
$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\Delta/B - 15 + \sqrt{(225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B)}}{2\sqrt{(225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B)}}$$

Znając stosunek ν_1/ν_2 (wyznaczony doświadczalnie) możemy z wykresu odczytać wartość Δ/B i podstawić do równania na energię pasma otrzymując wartość parametru B Racah, a tym samym określić wartość parametru rozszczepienia.

9.6. Układy f -elektronowe

Kończąc rozważania dotyczące absorpcyjnych widm elektronowych związków koordynacyjnych należy jeszcze omówić związki metali f -elektronowych. Wyżej wspomniano, że przejścia $f \rightarrow f$ są mniej intensywne i zdecydowanie węższe niż $d \rightarrow d$ gdyż orbitale $4f$ są praktycznie niewiążące, a ich oddziaływanie z ligandami jest znikome. Pewien obrazowy pogląd można przedstawić rozkładając operator Hamiltona opisujący poziomy energetyczne w związkach koordynacyjnych metali d - i f -elektronowych na trzy czynniki związane odpowiednio z polem ligandów H_{LF} , oddziaływaniem pomiędzy elektronami (H_{ER}) i sprzężeniem spinowo-orbitalnym (H_{LS}). W takim przypadku ogólnie możemy zapisać wyrażenie na hamiltonian w postaci: $H = H_{LF} + H_{ER} + H_{LS}$ oraz oszacować wpływ poszczególnych czynników dla różnych układów. Dla pierwszego i drugiego szeregu metali przejściowych czyli pierwiastków $3d$ i $4d$ -elektronowych udział czynników związanych z polem ligandów i wzajemnym oddziaływaniem elektronów jest porównywalny i wyższy od wpływu sprzężenia Russela-Sandersa, co można zapisać następująco: $H_{LF} \approx H_{ER} > H_{LS}$. Dla pierwiastków $5d$ -elektronowych wszystkie trzy czynniki mają zbliżony wpływ na energię termów w związku koordynacyjnym ($H_{LF} \approx H_{ER} \approx H_{LS}$). W przypadku lantanowców człon związany ze wzajemnym oddziaływaniem elektronów ma decydujące znaczenie: $H_{ER} > H_{LS} > H_{LF}$. W przypadku związków koordynacyjnych aktynowców mamy sytuację analogiczną do związków lantanowców jednak wartości poszczególnych udziałów są zbliżone do siebie ($H_{ER} \geq H_{LS} \geq H_{LF}$).

Zgodnie ze schematem rozszczepienia orbitali f pokazanym na rysunku 9.35, możemy je opisać stosując dwa parametry, zamiast jednego ($10Dq$) jak to miało miejsce w przypadku orbitali d , w polu krystalicznym o symetrii oktaedrycznej,



Rysunek 9.35. Rozszczepienie orbitali f w polu o symetrii O_h .

Poziom t_{1u} tworzą orbitale $f_{z(5z^2-r^2)}$, $f_{x(5x^2-r^2)}$, $f_{y(5y^2-r^2)}$, t_{2u} : $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(y^2-z^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$, a poziom a_{2u} zawiera orbital f_{xyz} . Energie tych poziomów wynoszą odpowiednio $6Dq + 20Fr$, $-2Dq - 36Fr$ oraz $-12Dq + 48Fr$. Obniżenie symetrii powoduje dalszą zmianę degeneracji orbitali f , a tym samym pojawienie się szeregu dodatkowych parametrów.

Termy podstawowe w przypadku izolowanych jonów metali f -elektronowych są następujące: $f^1, f^{13} - {}^2F_{5/2,7/2}$; $f^2, f^{12} - {}^3H_{4,6}$; $f^3, f^{11} - {}^4I_{9/2,15/2}$; $f^4, f^{10} - {}^5I_{4,8}$, $f^5, f^9 - {}^6H_{5/2,15/2}$; $f^6, f^8 - {}^7F_{0,6}$; $f^7 - {}^8S_{7/2}$. Stałe sprzężenia spinowo-orbitalnego dla jonów lantanowców na +3 stopniu utlenienia oraz wybranych jonów aktynowców zebrane zostały w tabeli 9.2.

Tabela 9.2. Wartości stałych sprzężenia spinowo-orbitalnego dla jonów lantanowców na +3 stopniu utlenienia oraz wybranych aktynowców.

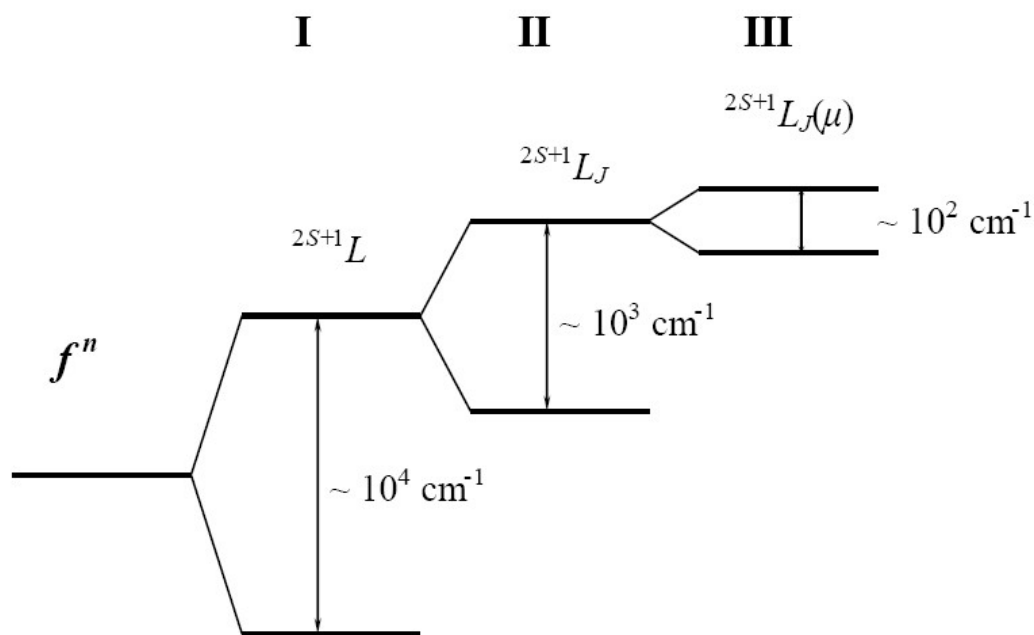
	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
ζ_{4f}	644	730	844	1070	1200	1320	1583	1705	1900	2163	2393	2656	2883

$5f^2$	$5f^3$			$5f^4$		$5f^6$	
--------	--------	--	--	--------	--	--------	--

U^{4+}	U^{3+}	Np^{4+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{4+}	Am^{3+}	Cm^{4+}
1640	1670	2100	2000	2300	2820	2550	3040

Porównując dane z powyższych tabel z wartościami stałych sprzężenia dla jonów d -elektronowych łatwo zauważyć, że dla lantanowców i aktynowców wartości te są znacznie większe.

Ponieważ oddziaływanie elektronów $(n-1)f$ (ekranowanych przez elektrony zajmujące orbitale ns i np) z ligandami jest słabe, to wpływ pola krystalicznego można traktować jako zaburzenie przy rozpatrywaniu poziomów energetycznych jonów metali f -elektronowych. Rozszczepienie poziomu $4f$ przedstawione zostało na rysunku 9.36 z uwzględnieniem takich czynników jak oddziaływanie kulombowskie, spinowo-orbitalne i pochodzące ze strony pola ligandów.



Rysunek 9.36. Rozszczepienie poziomu f wynikające z oddziaływaniami sił kulombowskich pomiędzy elektronami(I), sprzężenia spinowo-orbitalnego (II) i pola ligandów (III).

Jednak wzajemne oddziaływanie elektronów $(n-1)f$ i nd jest na tyle duże, że jego wpływ, powodujący znaczne zwiększenie parametru rozszczepienia, należy uwzględnić przy rozpatrywaniu zmiany degeneracji podpowłoki nd . Przykładowo dla jonu Ce^{3+} w tetragonalnym polu krystalicznym wartość parametru $10Dq$ dla orbitali d można oszacować na około $30\,000 \text{ cm}^{-1}$.

Przejścia elektronowe w obrębie podpowłoki f są oczywiście zabronione regułą Laporta jednak oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z elektronami jonu centralnego nie ogranicza się do składowej związanej z oddziaływaniem z dipolem elektrycznym (zabronionym regułą parzystości) ale obejmuje również zmiany dipola magnetycznego i kwadrupola elektrycznego. Te dwa ostatnie oddziaływania są dozwolone regułą parzystości. Nie wnikając w szczegółowe rozważania modeli wyjaśniających zadziwiająco dużą liczbę pasm na widmach lantanowców możemy wskazać dwa z nich jako najbardziej pogładowe. Modele te zakładają zniesienie zakazu wynikającego z reguły Laporta poprzez wymieszanie stanów elektronowych wynikających z konfiguracji elektronów $(n-1)f$ ze stanami pochodzącymi z poziomu nd . Postuluje się dwa mechanizmy powodujące mieszanie tych termów. W tzw. „modelu statycznym” jest ono wynikiem oddziaływania potencjału pola krystalicznego, a „model dynamiczny” zakłada wpływ drgań sieci krystalicznej o odpowiedniej parzystości na możliwość oddziaływania termów. Wzajemne oddziaływanie poziomów $(n-1)f$ i nd ma jeszcze jedną istotną konsekwencję związaną ze stanami spinowymi. Dla konfiguracji f^9 mamy możliwe dwa stany wzbudzone różniące się multipletowością jak pokazano na poniższym schemacie.

	4f	5d	
Stan niskospinowy	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$\downarrow \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---}$	S=5/2
Stan wyskospinowy	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$\uparrow \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---}$	S=7/2
Stan podstawowy	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---}$	S=5/2

Różnice energetyczne pomiędzy stanami nisko- i wyskospinowymi dla jonów lantanowców na +3 stopniu utlenienia są zależne od rodzaju pierwiastka, ale największe wartości osiągają dla konfiguracji f^8 . Przykładowo: Tb³⁺ ($4f^8$) 7990 cm⁻¹; Dy³⁺ ($4f^9$) 7380 cm⁻¹; Ho³⁺ ($4f^{10}$) 3460 cm⁻¹; Er³⁺ ($4f^{11}$) 3330 cm⁻¹; Tm³⁺ ($4f^{12}$) 2070 cm⁻¹; Yb³⁺ ($4f^{13}$) 1500 cm⁻¹; Lu³⁺ ($4f^{14}$) 800 cm⁻¹.

Mimo, że wpływ pola ligandów na elektrony f jest niewielki (większy jest dla aktynowców niż dla lantanowców) to istnieje grupa przejść elektronowych wykazująca zdecydowanie silną zależność od konfiguracji sfery koordynacyjnej. Przejścia tego typu spełniają następujące reguły wyboru $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ i $|\Delta J| \leq 2$, a ich przykłady podano poniżej.

Jon	Przejście elektronowe	Długość fali [cm^{-1}] ([nm])
Nd^{3+}	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	17300 (586)
Sm^{3+}	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{1/2}; ^4\text{F}_{3/2}$	6400 (1562)
Eu^{3+}	$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$	18700 (535)
	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	21500 (465)
	$^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$	16300 (613)
Dy^{3+}	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	7700 (1299)
Ho^{3+}	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$	22100 (451)
	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_6$	27700 (361)
Er^{3+}	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	19200 (521)
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	26400 (378)

Pomimo że, rozszczepienie pasm pochodzące od pola ligandów jest trudne do zarejestrowania dla jonów metali *f*-elektronowych to oszacowano efekt nefeloauksetyczny dla tych jonów wynoszący około 4% co w porównaniu z 10-40% w przypadku jonów metali 3*d*-elektronowych jasno pokazuje znikomy wpływ pola ligandów na elektrony *f*. Istotnym zjawiskiem w przypadku lantanowców jest ich zdolność do luminescencji związana z dezaktywacją stanów wzbudzonych, przebiegającą często przez długożyjące stany pośrednie. Jednym z powodów utrudnionej, a przez to długotrwałej dezaktywacji stanów wzbudzonych jest różna multipletowość blisko leżących termów. Przykładem może być jon Pr^{3+} gdzie dezaktywacja stanu wzbudzonego ^3P może zachodzić bezpośrednio do podstawowego stanu ^3H lub przebiegać przez długożyjący pośredni stan singletowy ^1D .

Zjawisko luminescencji dotyczy nie tylko związków koordynacyjnych metali *f*-elektronowych. Jest ono obserwowane również w przypadku *d*-elektronowych metali przejściowych, a stany emisyjne związków koordynacyjnych zostały zebrane w klasy związane z charakterem wzbudzenia. Pierwszą grupę stanowią zjawiska emisyjne związane z przejściami $d \rightarrow d$ i $f \rightarrow f$ czyli zachodzącymi w obrębie metalu (jonu) centralnego, powodowane wzbudzeniem w obrębie pola ligandów. Druga, bardzo szeroko reprezentowana, grupa związana jest z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda (MLCT). Luminescencja tego typu jest obserwowana najczęściej dla niskospinowych związków koordynacyjnych metali o konfiguracjach d^6 , d^8 i d^{10} z ligandami posiadającymi niskoenergetyczne orbitale akceptorowe π^* . Kolejny typ przejść elektronowych związanych z promienistą dezaktywacją stanu wzbudzonego czyli przeniesienie ładunku od liganda do metalu (LMCT). Jest to proces najczęściej obserwowany w przypadku związków metali na wyższych stopniach utlenienia z silnymi σ -donorowymi ligandami takimi jak fluorowce, amidki, imidki czy karbaniony.

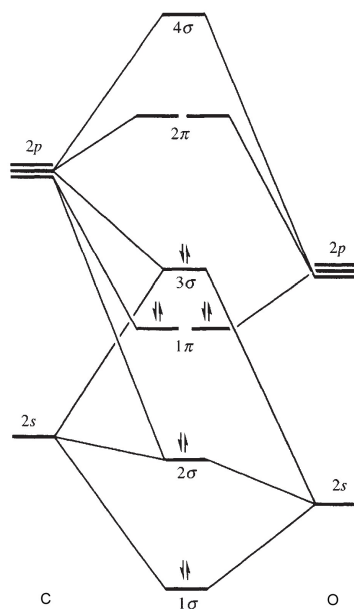
Związki takie wykazują stosunkowo niskoenergetyczne przejścia LMCT, które są jednak często związane z dysocjacją liganda. Ten typ luminescencji jest obserwowany przykładowo dla cyklopentadienylowych i imidowych związków koordynacyjnych skandu(III) i talu(V). Kolejną grupę luminescencyjnych związków stanowią bimetaliczne związki koordynacyjne. Emisja jest obserwowana dla dwujądrowych związków koordynacyjnych o konfiguracji atomów centralnych $d^{10}-d^{10}$, d^8-d^8 , d^7-d^7 i d^4-d^4 . Interesującym zjawiskiem jest wzrost rzędu wiązania metal-metal w stanie wzbudzonym. Przykładem mogą być związki platyny(II), w których rząd wiązania $Pt^{(II)}-Pt^{(II)}$ w stanie podstawowym wynosi zero (układ d^{10} ; konfiguracja stanu podstawowego $(\sigma_{dz}^*)^2(\sigma_{pz})^0$) czyli wiązanie de facto nie występuje, a w stanie wzbudzonym wzrasta do $\frac{1}{2}$ (konfiguracja $(\sigma_{dz}^*)^1(\sigma_{pz})^1$). Ostatnią grupę stanowią zjawiska emisji związane ze wzbudzeniem zachodzącym w obrębie i pomiędzy ligandami. Na emisję związaną ze wzbudzonymi stanami zlokalizowanymi w ligandach ma wpływ obecność jonu metalu. Często wzbudzone stany emisyjne liganda nie odpowiadają pod względem energii stanom wzbudzonym związku koordynacyjnego, co powoduje wygaszenie emisji przez bezpromieniste przejścia na niżej energetyczne stany zlokalizowane na metalu lub procesy przeniesienia ładunku. W przypadku słabego oddziaływania elektronowego liganda z jonem centralnym lub gdy jon centralny nie wykazuje niskoenergetycznych stanów wzbudzonych np. związki koordynacyjne glinu(III) lub cynku(II) fluorescencja ligandów wynikająca z singletowych stanów wzbudzonych jest obserwowana. Związki koordynacyjne metali czwartego i piątego okresu przez większe oddziaływanie z ligandami (oddziaływanie spinowo-orbitalne; efekt nefelauksetyczny) zwiększają intensywność fluorescencji ligandów.

10. Związki koordynacyjne zawierające ligandy

diazotowe, nitrozowe, karbonylowe i π -kompleksy

10.1. Efekt synergiczny

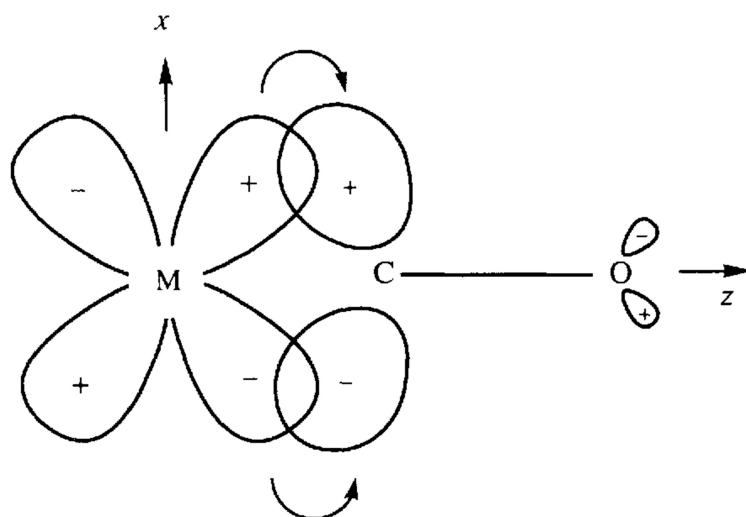
Wśród związków koordynacyjnych, te zawierające karbonylki metali odgrywają znaczącą rolę nie tylko ze względu na ich aspekty aplikacyjne, lecz także z punktu widzenia tworzenia wiązania tlenek węgla-metal. Diagram orbitali cząsteczkowych dla tlenku węgla przedstawiony został na rysunku 10.1.



Rysunek 10.1. Diagram orbitali cząsteczkowych dla CO.

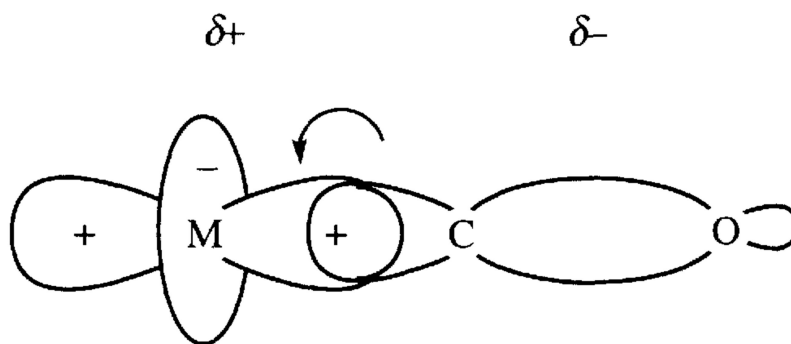
Tlenek węgla nie wykazuje typowych właściwości kwasowo-zasadowych, nie tworzy połączeń z BF_3 czy metalami alkalicznymi jak sód czy potas. Jednocześnie istnieje liczna grupa jego związków z metalami *d*-elektronowymi.

Rozważmy strukturę elektronową cząsteczki CO. Orbital HOMO jest zlokalizowany na atomie węgla i na nim umieszczona jest para elektronowa 3σ . Gęstość elektronowa na orbitalu 1π (HOMO-1) jest przesunięta w kierunku atomu tlenu ze względu na jego większą elektroujemność. Związki karbonyłowe są charakterystyczne dla metali na niskich stopniach utlenienia co wskazuje na zaangażowanie w tworzenie wiązań metal-karbonyl antywiązących „pustych” czyli akceptorowych orbitali $1\pi^*$, zlokalizowanych na atomie węgla. Zgodnie z tym możemy przedstawić za Dewarem-Chattem-Duncansonem tworzenie wiązania metal-karbonyl w sposób następujący:



Rysunek 10.2. Przesunięcie gęstości elektronowej z zajętych orbitali d na orbital $1\pi^*$ tlenku węgla.

Jak widać na rysunku 10.2 gęstość elektronowa zlokalizowana na orbitalach $d\pi$ atomu centralnego (d_{xz} , d_{xy}) jest przenoszona na antywiązący orbital $1\pi^*$ tlenku węgla. W ten sposób cząsteczka CO uzyskuje ładunek ujemny. Tworzeniu wiązania σ towarzyszy proces związany z odwrotnym przesunięciem ładunku z orbitalu 3σ tlenku węgla na akceptorowy orbital d_z^2 jonu centralnego.

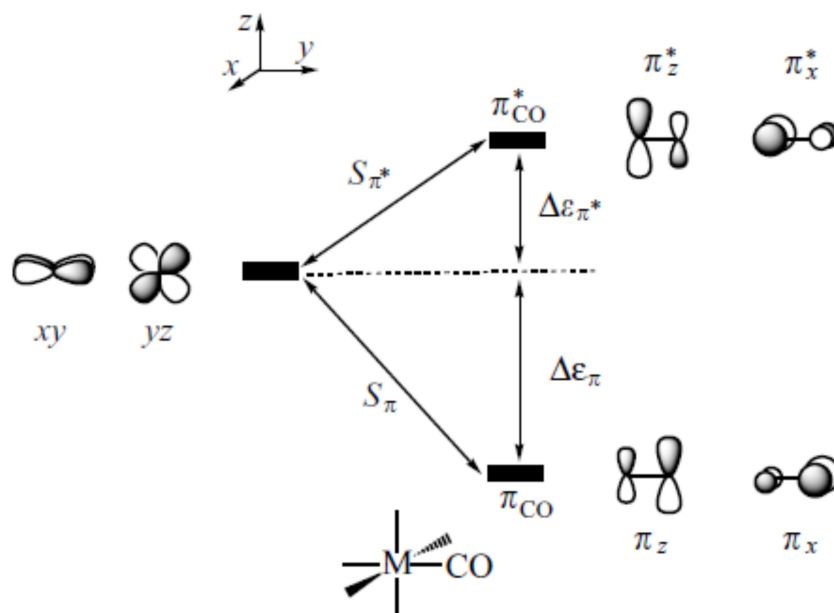


Rysunek 10.3. Tworzenie wiązania σ metal-tlenek węgla.

Utworzenie wiązania metal – tlenek węgla w karbonylku metalu jest procesem, w którym przeniesienie gęstości elektronowej ze strony metalu do CO jest skorelowane z odwrotnym przekazaniem gęstości elektronowej przy tworzeniu wiązania σ . Własności σ -donorowe grupy karbonylowej są wzmacniane przez kwasowość CO wynikającą z własności orbitali $1\pi^*$. Takie podejście do tworzenia wiązania metal-CO wyjaśnia dlaczego karbonylki są tworzone przez jony centralne na niskich stopniach utlenienia. Gdy metal nie posiada

elektronów, które mogą podlegać przeniesieniu na akceptorowe orbitale tlenku węgla, nie jest możliwe utworzenie wiązania π , a tym samym synergia z wiązaniem σ .

Rozpatrzmy jeszcze jeden aspekt związany z ligandem karbonylowym i jego oddziaływaniami z atomem centralnym. Otóż w oktaedrycznych karbonylkach orbitale d_{xz} i d_{yz} atomu centralnego mogą oddziaływać z wiążącym i antywiązącym orbitalem π tlenku węgla (1π i 2π); odpowiednio π_x i π_x^* z d_{xy} oraz π_z i π_z^* z d_{yz} jak przedstawiono na poniższym schemacie.

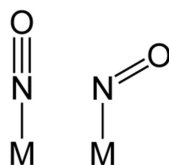


Porównanie siły oddziaływania $d \rightarrow \pi$ oraz $d \rightarrow \pi^*$ powinno umożliwić określenie czy ligand karbonylowy w danym związku koordynacyjnym zachowuje się jako π -donor czy π -akceptor. Ponieważ wzajemne oddziaływania metal-CO są synergiczne to całkowita siła wiązania jest związana jednocześnie z obniżeniem energii orbitali i zwiększeniem różnicy energetycznej pomiędzy poziomem wiążącym a antywiązącym. Jednak samo porównanie wartości $\Delta\epsilon_\pi$ i $\Delta\epsilon_{\pi^*}$ nie jest jednoznaczne gdyż energia orbitali d zależy od rodzaju metalu. Biorąc pod uwagę tylko kryterium energetyczne, oddziaływanie atomu centralnego z antywiązącymi orbitalami π^* tlenku węgla jest silniejsze niż $d \rightarrow \pi$ dla metali przejściowych od skandu do manganu co sugeruje, że w tych karbonylkach ligand zachowuje się jako π -akceptor. Jednak w przypadku takich metali jak Co, Ni oraz Cu obniżenie energii poziomu π_{CO} jest stosunkowo małe. Uwzględnienie wielkości energii pomiędzy orbitalami wiążącym i antywiązącym CO oraz uwzględnienie polaryzacji orbitali π_{CO} i π_{CO}^* , wpływającej na ich

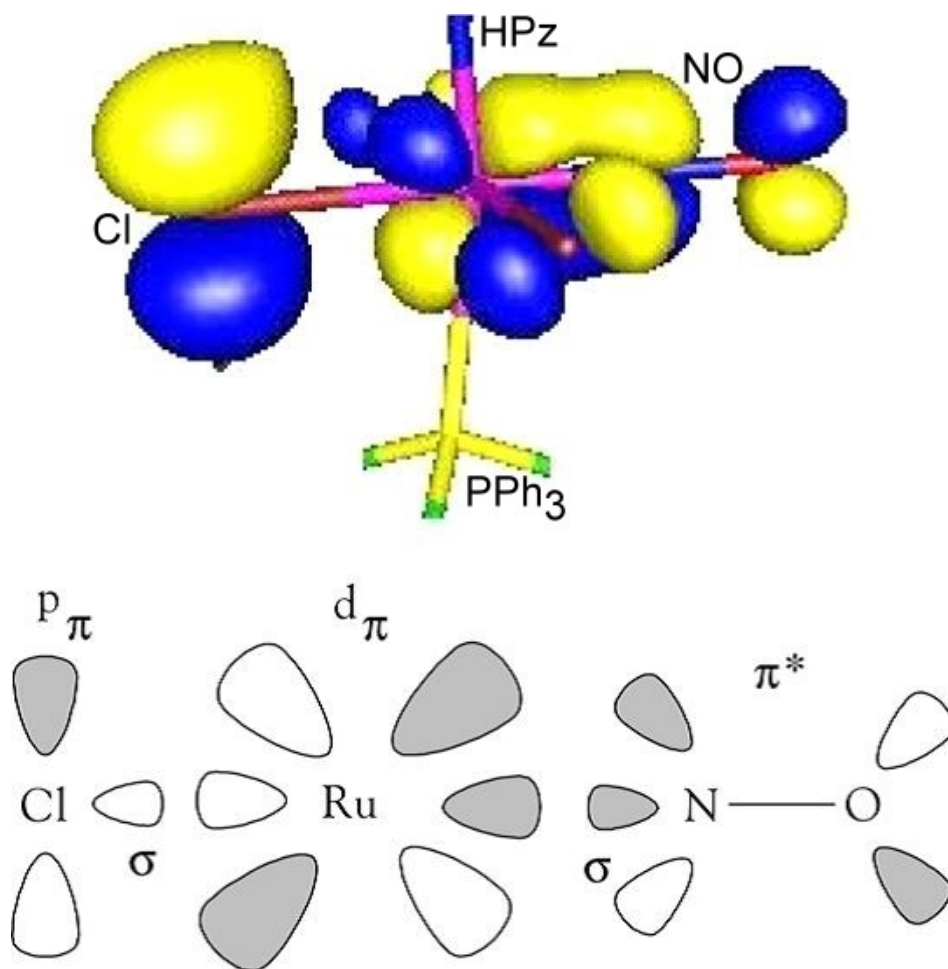
nakładanie się z orbitalami d atomu centralnego pozwala stwierdzić że, preferencje π -akceptorowe liganda karbonylowego występują dla karbonylków metali w szeregu Sc-Mn, a preferencje π -donorowe dla metali od żelaza do miedzi. W przypadku karbonylków miedzi obydwa czynniki czyli nakładanie orbitali metalu z orbitalami tlenu węgla ($d \rightarrow \pi^*$) oraz czynnik energetyczny ($d \rightarrow \pi$) posiadają bardzo zbliżony wkład w tworzenie wiązania metal-karbonyl. Podobna sytuacja, to znaczy występowanie niskoenergetycznych orbitali d atomu centralnego, jest charakterystyczna dla metali przejściowych czwartego i następnych okresów.

Takie przedstawienie wiązania M-CO wymaga jego rozpatrzenia jako układu obejmującego orbitale d atomu metalu i jednocześnie orbitale wiążące i antywiązące π tlenu węgla. Bardzo często ligand karbonylowy jest traktowany w sposób uproszczony przez uwzględnienie jedynie antywiązących orbitali $\pi^* \text{CO}$. W takim ujęciu para elektronowa zlokalizowana na atomie węgla odpowiada za σ -donorowe właściwości cząsteczki CO, a dwa puste orbitale π^* są związane z silnymi elektronoakceptorowymi właściwościami liganda karbonylowego.

Podobna sytuacja występuje w koordynacyjnych związkach nitrozylowych gdyż ligand NO jest izoelektronowy z tlenkiem węgla. Wiązania pomiędzy grupą nitrozylową i jonem rutenu(II) w $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{HPz})(\text{PPh}_3)_3]$ zostało przedstawione na rysunku 10.4. Ligand nitrozylowy jest donorem dwóch elektronów, a poprzez oddziaływanie synergiczne akceptuje elektrony od metalu. Skoordynowany ligand NO może przybierać dwie formy, liniową i zgiętą.

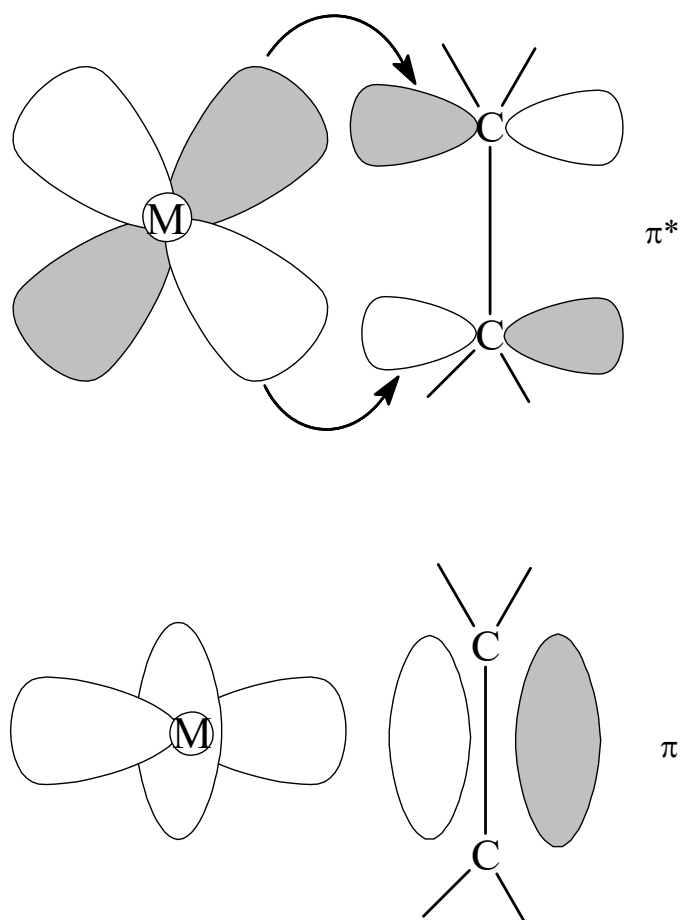


W formie liniowej jest on opisywany jako anion NO^- . Geometria liganda nitrozylowego jest uzależniona od siły oddziaływania zwrotnego w związku koordynacyjnym. Jeżeli atom centralny zawiera większą od 6 liczbę elektronów π , ligand NO przyjmuje w związkach o oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego formę zgiętą. Geometrię liganda nitrozylowego można określić na podstawie położenia pasm w zakresie podczerwieni. Liniowa geometria układu M-NO absorbuje w zakresie $1525\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy zgięta forma grupy nitrozylowej charakteryzuje się pasmami absorpcyjnymi w zakresie $1650\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, co ma związek z krotnością wiązań w ligandzie nitrozylowym.



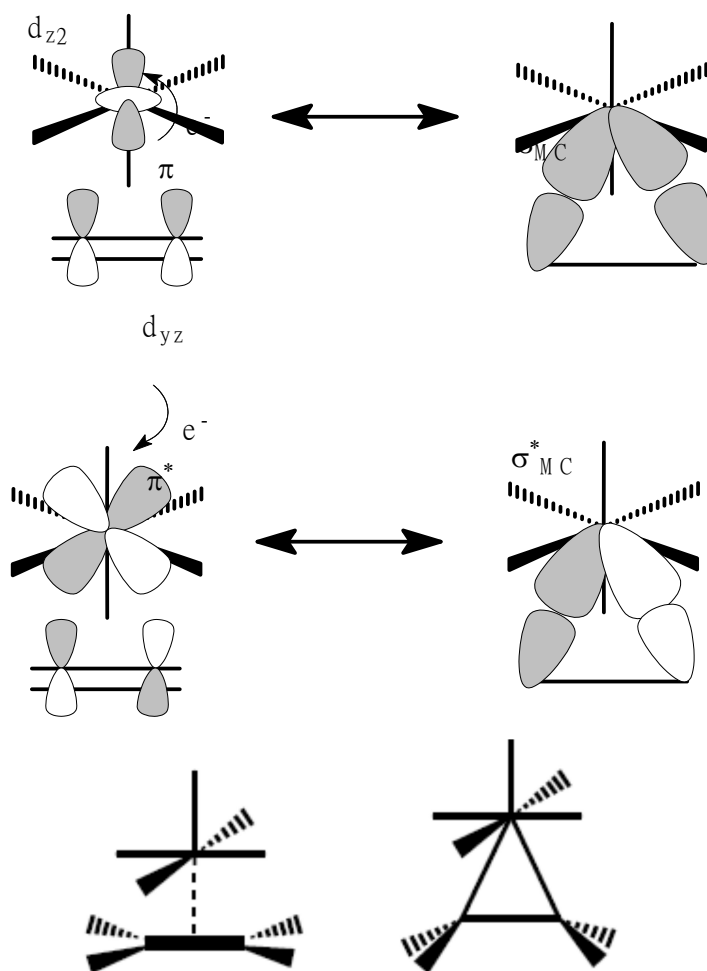
Rysunek 10.4. Oddziaływanie zwrotne w $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{HPz})(\text{PPh}_3)_3]$.

Zbliżony model tworzenia wiązań występuje w przypadku związków koordynacyjnych z ligandem etylenowym, na przykład soli Zeisa $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Tutaj też następuje oddziaływanie pomiędzy zajętymi orbitalami typu π cząsteczki etylenu i akceptorowymi orbitalami d metalu połączone z przesunięciem gęstości elektronowej od metalu na antywiązące, akceptorowe orbitale π^* C_2H_4 .



Rysunek 10.5. Oddziaływanie zwrotne w koordynacyjnych związkach z ligandem alkenowym.

W przypadku związków koordynacyjnych z ligandem etylenowym występuje pewna nieokreśloność charakteru związku. Otóż, przesunięcie ładunku orbitalu π układu C=C na akceptorowy orbital d_{z^2} metalu powoduje obniżenie gęstości elektronowej wiązania węgiel-węgiel, osłabienie wiązania i konsekwentnie wzrost jego długości. Ponadto oddziaływanie zwrotne $d_{yz} \rightarrow \pi^*$ zwiększa gęstość elektronową na antywiązącym orbitalu π alkenu co również osłabia wiązanie C=C. Dodatkowo obydwa te oddziaływania mają charakter wiążący. Pojawia się w związku z tym dylemat czy alken występuje tutaj jako cząsteczkowy etylen, czy też należy ten układ rozpatrywać jako cyklometaloetan z wiązaniem pojedynczym węgiel-węgiel i podwójnym wiązaniem metal-węgiel? Należy zatem rozważyć formy mezomeryczne układu. Omawiany proces możemy przedstawić następującym schematem:



Opis stopnia utlenienia jonu centralnego w układzie metal-etylen jest też niejednoznaczny, gdyż w przypadku formy cyklicznej stopień utlenienia metalu jest wyższy od 2. Badania strukturalne związków koordynacyjnych z ligandem etylenowym również nie prowadzą do jednoznacznego określenia, która z form mezomerycznych jest dominująca. Długości wiązań C-C w tych związkach wynoszą około 1,43 Å i mają pośrednią wartość pomiędzy długością wiązania pojedynczego (1,54 Å) a podwójnego (1,32 Å). Również geometria układu M-CH₂ nie jest płaska, lecz piramidalna. Dodatkowym czynnikiem, który ma wpływ na geometrię układu są inne ligandy występujące w cząsteczce związku. Im silniejsze jest oddziaływanie pomiędzy jonem centralnym a układem etylenowym tym struktura związku bardziej zbliża się do metalocyklopropanu, i jednocześnie im słabsze oddziaływanie metal-etylen tym bardziej układ przypomina formę mezomeryczną, w której ligand etylenowy występuje jako cząsteczkowy C₂H₄. Innymi słowy układ metal-etylen mogą opisywać obydwie przedstawione powyżej formy.

Związki trójwartościowego fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu, a także dwutlenek siarki i związki selenu mogą tworzyć kompleksy z metalami przejściowymi. Donory te są silnymi zasadami Lewisa i tworzą kompleksy z kwasami Lewisa, takimi jak związki BR_3 , bez udziału orbitali d . Atomy donorowe mają jednak takie puste orbitale $d\pi$ i mogą tworzyć wiązania zwrotne.

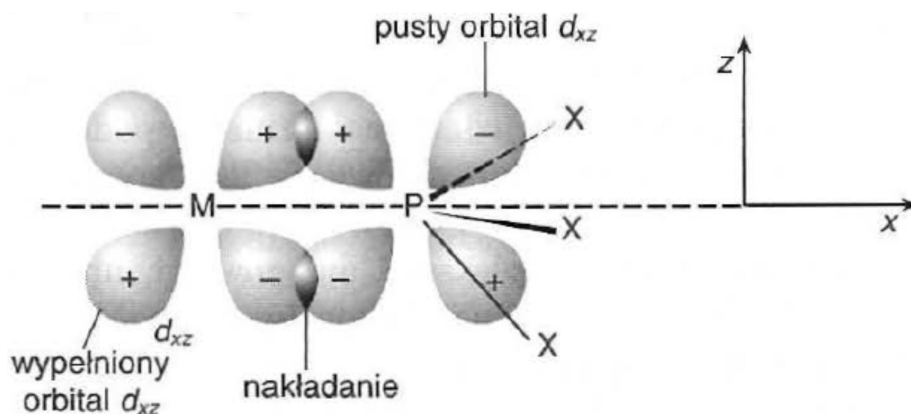
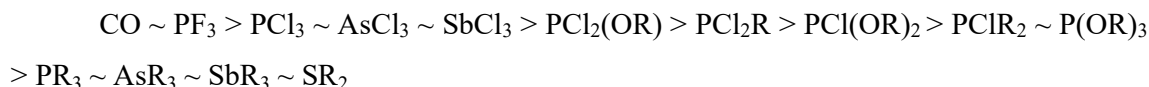


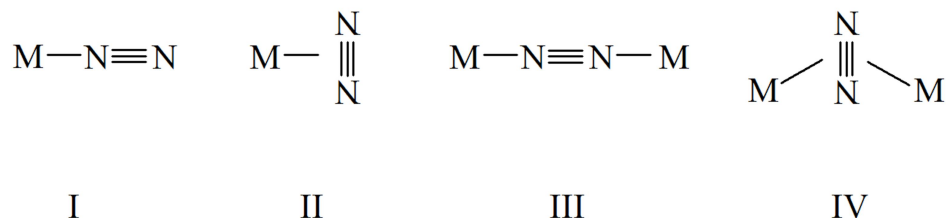
Diagram przedstawiający utworzenie wiązania zwrotnego π przez wypełniony orbital d metalu i pusty orbital $3d$ fosforu w ligandzie PX_3 ; za oś wiązania M–P przyjęto oś z . Podobne nakładanie się orbitali występuje w płaszczyźnie yz z udziałem orbitalu d_{yz} .

Opierając się na danych dotyczących widm w podczerwieni dla szeregu ligandów grup 15 i 16, można uszeregować ligandy donorowe według malejącej siły π -donorowej:

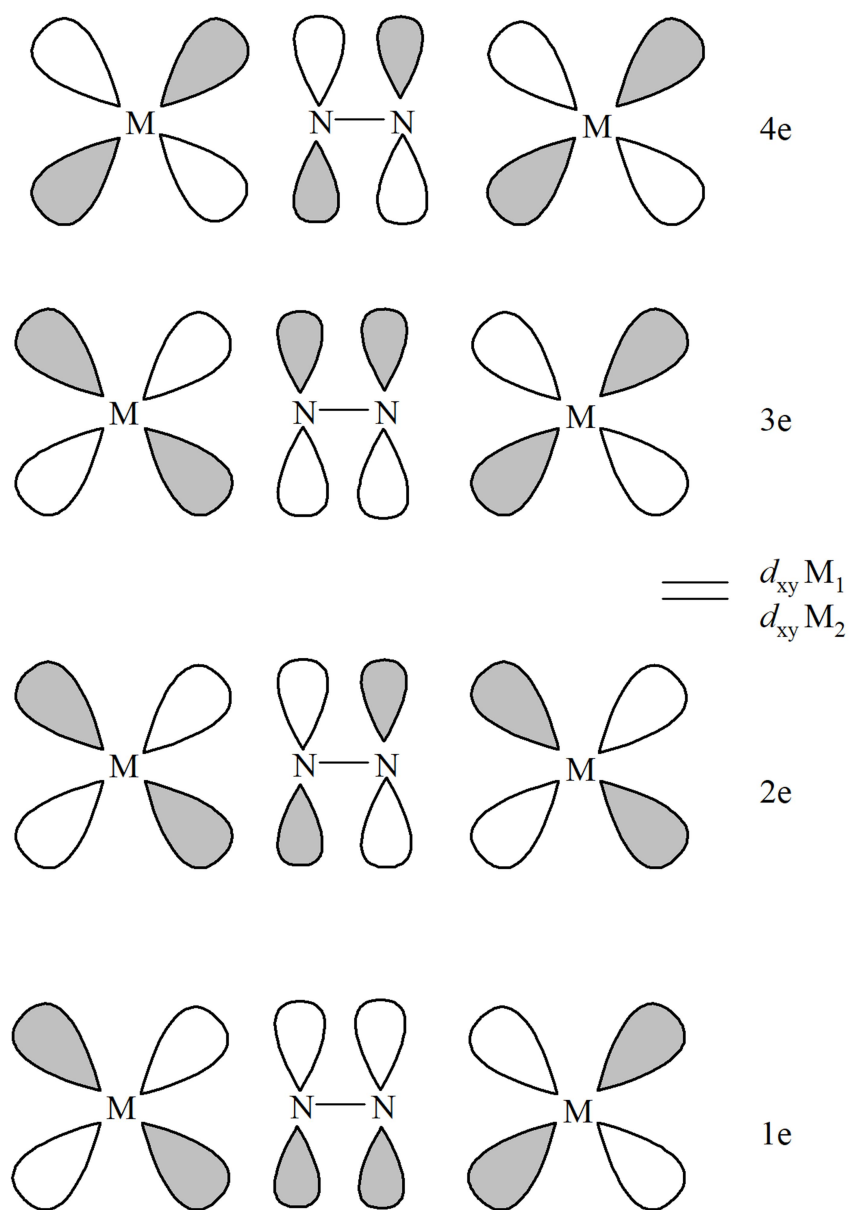


10.2. Kompleksy diazotowe

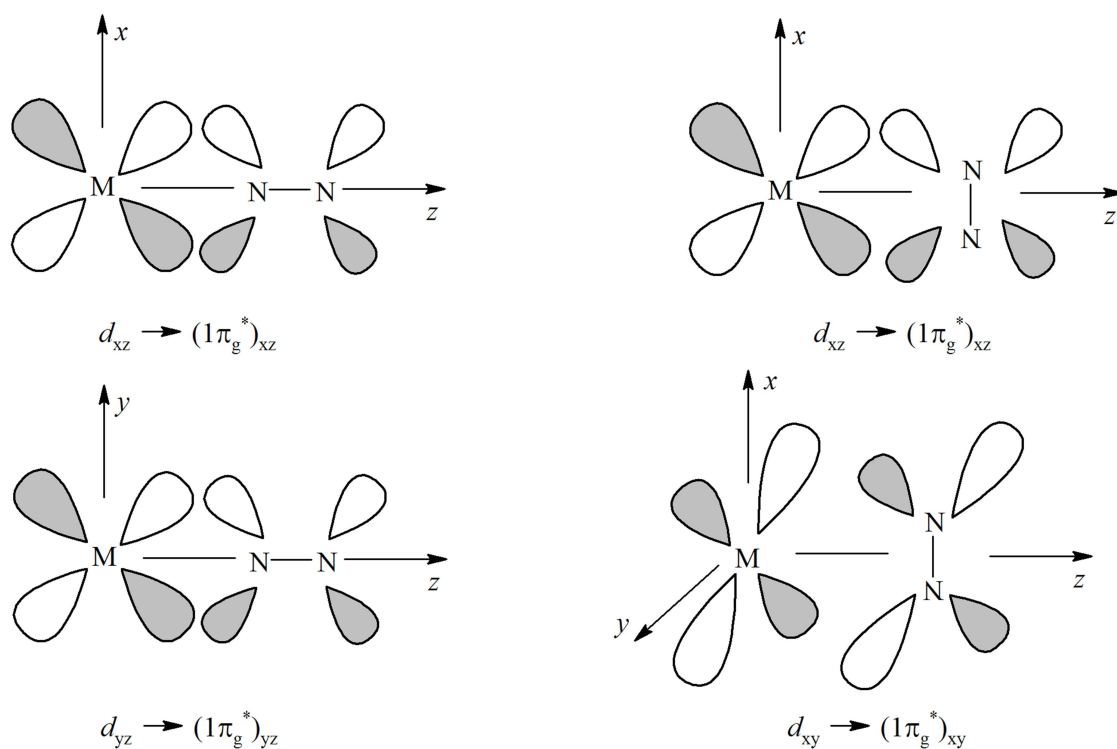
Azot cząsteczkowy, co wynika z jego budowy elektronowej, jest bierny chemicznie. jedynym metalem reagującym z azotem jest lit, ale w wyniku reakcji tworzą się azotki, w których wiązanie w cząsteczce N_2 ulega zerwaniu. Cząsteczka diazotu jest izoelektronowa z cząsteczką tlenku węgla, ale nie tworzy analogów heksakarbonylków. Natomiast znane są związki niektórych metali przejściowych zawierające w sferze koordynacyjnej cząsteczki N_2 . Co odróżnia je od karbonylków to fakt, że w sferze koordynacyjnej metalu poza ligandem diazotowym występują ligandy fosfinowe. Pośród możliwych typów koordynacji N_2 eksperymentalnie potwierdzono cztery rodzaje:



Większość związków koordynacyjnych ligandem diazotowym ma budowę liniową I i III, z kątami wiązań $M-N\equiv N$ bliskimi 180° . Wiązania pomiędzy cząsteczką N_2 a atomem metalu odbywa się z udziałem donorowych elektronów diazotu i akceptorowych orbitali atomu centralnego ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$). Oczywiście ma tutaj też miejsce oddziaływanie zwrotne pomiędzy donorowymi orbitalami $d\pi$ metalu i jednym z akceptorowych orbitali antywiązących π^* N_2 . Rząd wiązania $M-N_2$ jest, w większości tego typu związków, większy od jedności. W wyniku przeniesienia gęstości elektronowej od metalu do cząsteczki diazotu rząd wiązania, a tym samym i odległość pomiędzy atomami azotu ulega zwiększeniu w porównaniu do swobodnej cząsteczki N_2 , chociaż zmiany długości wiązania $N-N$ nie są duże. Osłabienie siły wiązania w skoordynowanej cząsteczce diazotu przejawia się przesunięciem częstości drgań walencyjnych ν_{N-N} z 2331 cm^{-1} dla diazotu do wartości od 1800 do 2100 cm^{-1} . Można oczekiwać, że w przypadku dwurdzeniowych związków koordynacyjnych, w których cząsteczka diazotu jest koordynowana do dwóch atomów centralnych, wydłużenie wiązania $N-N$ będzie większe niż w przypadku jednordzeniowych związków. Jednak długość wiązania azot – azot w skoordynowanej terminalnie cząsteczce diazotu jest tylko nieznacznie krótsze od wartości jakie występują w przypadku koordynacji mostkowej. Z drugiej strony wydłużenie wiązania jest uzależnione od rodzaju ligandów występujących w sferze koordynacyjnej i od metalu centralnego, do którego koordynowany jest diazot.



Rysunek 10.6. Wiązanie metal–diazot w dwurdzeniowych związkach koordynacyjnych



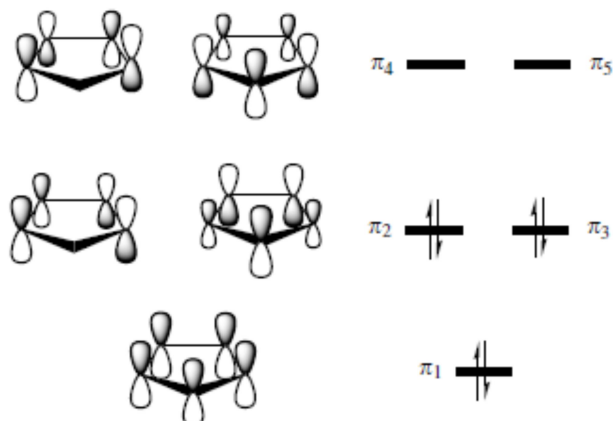
Rysunek 10.7. Wiązanie π metal-diazot w przypadku koordynacji liniowej i bocznej cząsteczki diazotu.

Utworzenie wiązań π pomiędzy metalem i skoordynowaną cząsteczką diazotu powoduje przeniesienie gęstości elektronowej na N_2 a tym samym wytworzenie efektywnego, ujemnego, ładunku na tym ligandzie. Z tego powodu diazotowe związki koordynacyjne zachowują się jak zasady Lewisa. Ligand diazotowy w takich związkach może ulegać protonowaniu, co często prowadzi do eliminacji liganda diazotowego. Fosfinowe związki koordynacyjne wolframu(0) zawierające w sferze koordynacyjnej dwie cząsteczki diazotu reagują z roztworem kwasu siarkowego(VI) w roztworze metanolowym, w temperaturze pokojowej, z wydzielaniem amoniaku. Czynnikiem redukującym w takim układzie jest atom wolframu, który utlenia się do +6 stopnia.

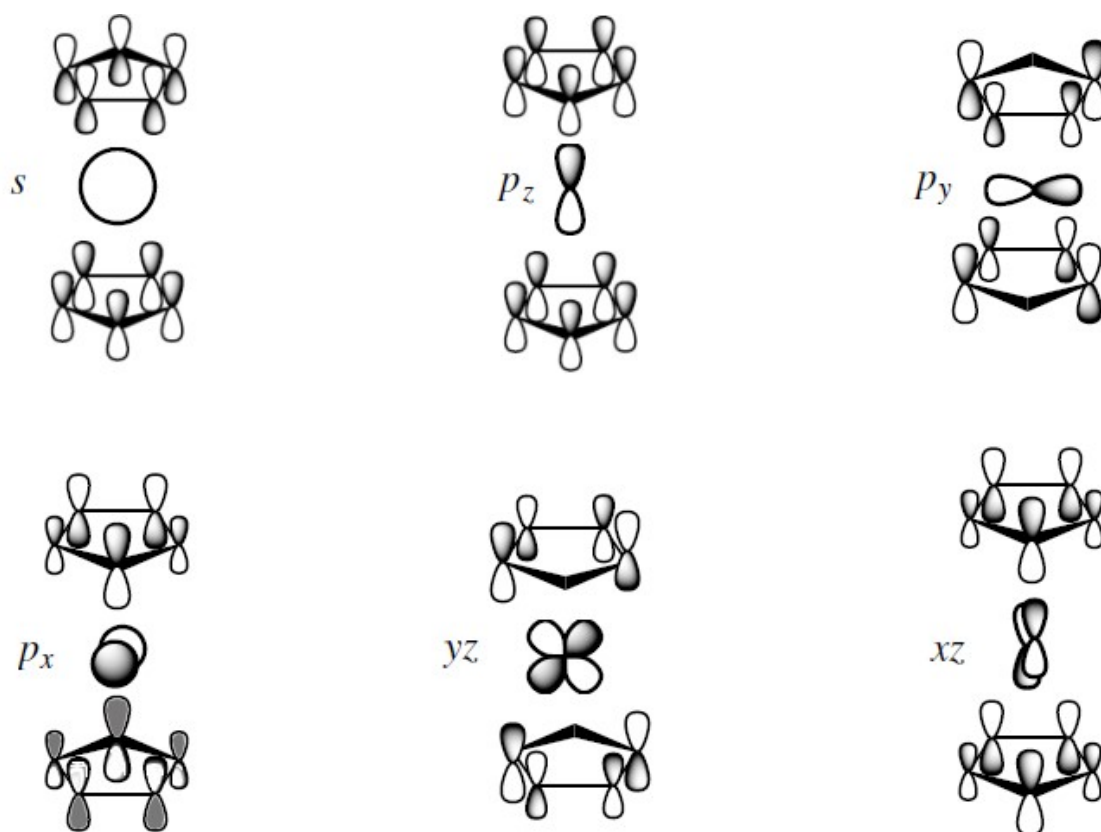
10.3. Arenowe związki koordynacyjne

Rozpatrzmy związek koordynacyjny metalu, w którym ligandem jest związek charakteryzujący się sprzężonym układem wiązań π czyli arenowy związek koordynacyjny. Najczęściej przytaczanym przykładem (ze względu na prostotę i pogładowość) są związki metali z cyklopentadienem będącym ligandem. Weźmy pod uwagę pierścień cyklopentadienylowy i wzajemny rozkład orbitali p atomów węgla dla anionu

cyklopentadienylowego i rozpatrzmy go analogicznie do przedstawionego powyżej oddziaływania metalu z etylenem.

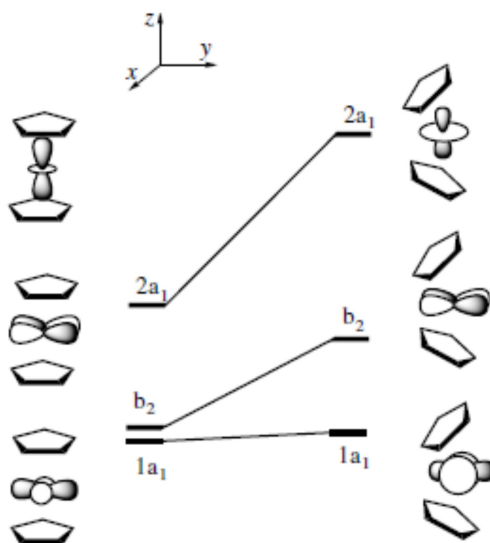


Z pięciu orbitali π przedstawionych na schemacie, trzy są obsadzone, w związku z czym ligand cyklopentadienylowy możemy traktować jako trójfunkcyjny. Na początek przyjrzyjmy się cyklopentadienylowemu związkowi koordynacyjnemu żelaza czyli ferocenowi (Cp_2Fe), w którym ligandy Cp są równoległe względem siebie. Obsadzone orbitale π dwóch ligandów Cp dają w wyniku kombinacji sześć obsadzonych orbitali cząsteczkowych zdelokalizowanych na obydwu ligandach Cp. Jak łatwo zauważyć, ze względu na symetrię orbital $\pi_1^{(+)}$ może tworzyć kombinację z orbitalem s atomu centralnego, a $\pi_1^{(-)}$ z orbitalem p_z . Kolejne orbitale, tworzące poziom e_1 , mają symetrię zgodną z orbitalami p_y ($\pi_2^{(+)}$) i p_x ($\pi_3^{(+)}$), a $\pi_2^{(-)}$ i $\pi_3^{(-)}$ z d_{yz} oraz d_{xz} . Tym sposobem powstaje sześć wiążących orbitali cząsteczkowych, charakteryzujących sześć wiązań w cząsteczce związku o geometrii oktaedrycznej, jak przedstawiono to na poniższym schemacie:



Trzy pozostałe orbitale *d* atomu centralnego czyli d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ oraz d_z^2 to niewiążące orbitale cząsteczkowe, przy czym orbitale d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ przez oddziaływanie z poziomem e_2 (π_4 i π_5) cyklopentadienu uzyskują niższą energię niż orbital d_z^2 ; tym samym ulega zmianie degeneracja poziomu t_{2g} oktaedru.

Jednak nie wszystkie cyklopentadienylowe związki koordynacyjne mają równoległe ustawienie pierścieni Cp. W przypadku związków koordynacyjnych typu Cp_2ML_n (gdzie $n=1,3$), ligandy Cp są ustawione kątowo w stosunku do siebie. Dodatkowo jeżeli ligand Cp jest trójkoordynacyjny to liczba koordynacyjna jonu centralnego wynosi 7 lub 9 w zależności od liczby ligandów L. Obniżenie symetrii z oktaedrycznej do C_{2v} powoduje, że orbitale $d_{x^2-y^2}$ i d_z^2 uzyskują symetrię typu a_1 , a orbital d_{xy} b_2 . Orbital o symetrii b_2 jest destabilizowany ze względu na słabsze oddziaływanie z pustymi orbitalami *p* cyklopentadienu. Podobnej destabilizacji należy oczekiwać dla orbitalu a_1 ($d_{x^2-y^2}$) ale ze względu na symetrię może on oddziaływać z orbitalem d_z^2 ($2a_1$), którego energia ulega znacznemu podwyższeniu. Jednocześnie wzajemne oddziaływanie tych orbitali powoduje polaryzację orbitalu $d_{x^2-y^2}$ wzdłuż osi *x*, a orbitalu d_z^2 w płaszczyźnie *xy*.

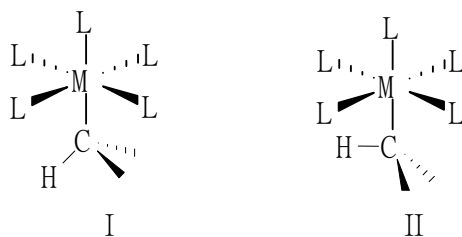


Rysunek 10.8. Energia orbitali *d* atomu centralnego w związkach koordynacyjnych o liniowym i kątowym ułożeniu ligandów cyklopentadienylowych.

10.4. Oddziaływania agostyczne

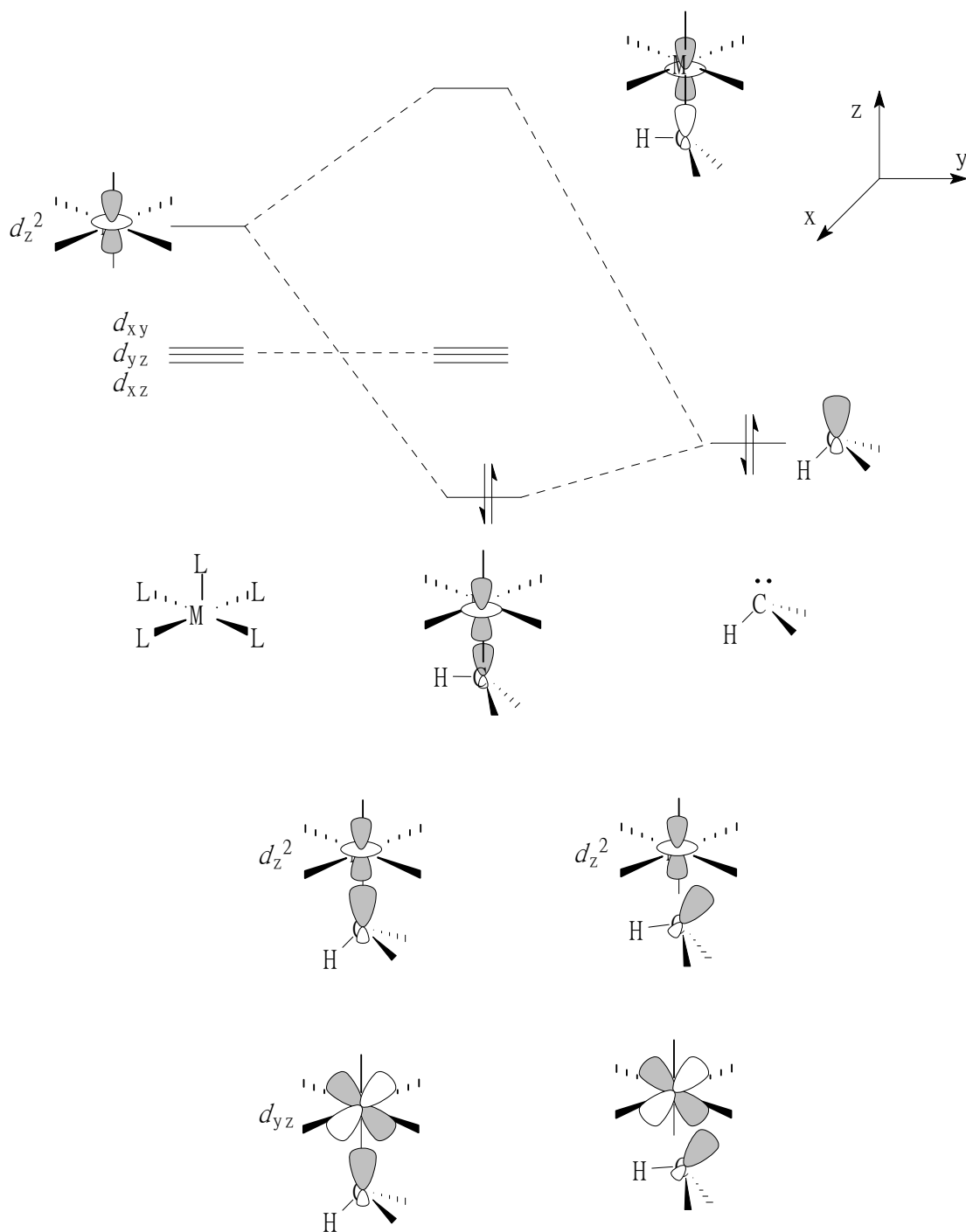
W metaloorganicznych związkach koordynacyjnych (zawierających wiązania metal-węgiel) mogą wystąpić swoiste oddziaływania zmieniające geometrię cząsteczki związku w sposób znacznie odbiegający od oczekiwanej. Jako pierwsze weźmy pod uwagę karbenowe związki – $[L_nM=CR]$ – w których spodziewana jest płaska, trójkątna geometria wokół atomu węgla z kątami M-C-H i M-C-R bliskimi 120° . Jednak dla znacznej liczby rzeczywistych związków wartość kąta M-C-H jest bliska 80° przy wzroście wartości kąta M-C-R do 160 – 170° . Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku związków alkilowych $[L_nM-CH_3]$ gdzie wartość kąta M-C-H₁ zamiast oczekiwanego 109° zbliżona jest do kąta prostego (90°). W rzeczywistych układach obserwowane jest zjawisko, które można opisać jako obrót fragmentu alkilowego pozwalający na zbliżenie wodoru do metalu. Ponieważ występowanie takiej deformacji jest obserwowane dla związków koordynacyjnych wykazujących deficyt elektronowy jego wyjaśnienia upatruje się w dążeniu atomu centralnego do skompletowania powłoki walencyjnej, przez oddziaływanie z wiązaniem C-H liganda. Oddziaływanie, które powoduje włączenie wiązania C-H liganda do wewnętrznej sfery koordynacyjnej metalu (atomu centralnego) to oddziaływanie agostyczne. Termin został wprowadzony przez M. Brookkharta i M. L. H. Greena w ich pracy z 1983 roku dotyczącej tego typu oddziaływań w związkach metaloorganicznych.

Oddziaływanie agostyczne ma wpływ na strukturę elektronową związku koordynacyjnego, więc proces ten zostanie omówiony na przykładzie najprostszego liganda metylowego. Weźmy pod uwagę dwie formy związku:



w pierwszej kąt wiązania M-C-H wynosi 109° , czyli brak jest oddziaływania agostycznego, a w drugiej wartość tego kąta jest zbliżona do 90° . W celu opisu struktury elektronowej obydwu form związku rozłożmy go na dwa fragmenty. Pierwszy z nich zawiera metal i pięć ligandów (przyjmijmy dla uproszczenia, że są to ligandy wodorkowe), a drugi obejmuje anion CH_3^- . Donorowa para elektronowa na anionie metylowym zlokalizowana jest na orbitalu HOMO i możemy ją potraktować jako niewiążącą. Ponadto takie ujęcie pozwala na rozpatrywanie jedynie tego poziomu, gdyż niżej leżące orbitale nie biorą znaczącego udziału w wiązaniu M-CH₃. Układ obejmujący metal ma geometrię piramidy z atomem centralnym umieszczonym w jej podstawie i dla konfiguracji metalu d^0 orbitale d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} mają charakter niewiążący, a jedynym jaki oddziałuje z ligandem metylenowym jest antywiążący orbital d_z^2 . W takim razie uproszczony diagram orbitali cząsteczkowych dla tego związku koordynacyjnego można przedstawić w sposób pokazany na rysunku 10.7. Jak widać oddziaływanie σ -donorowe wolnej pary elektronowej liganda CH₃ w przypadku braku wiązania agnostycznego jest największe z orbitalem d_z^2 atomu centralnego, gdyż obydwa orbitale są ułożone na osi z. Ponadto obsadzony jest tylko orbital wiążący zlokalizowany głównie na ligandzie a utworzone wiązanie to $\sigma_{\text{M-C}}$. Dlaczego więc następuje odkształcenie geometrii związku prowadzące do wytworzenia oddziaływania agnostycznego, skoro jego brak wydaje się być uprzywilejowany ze względów energetycznych?

Jeżeli dokonamy obrotu grupy metylowej względem lokalnej osi C_3 to tym samym zmniejszy się nakładanie donorowego orbitalu σ_{CH_3} z d_z^2 metalu i układ ulegnie destabilizacji. Czyli występowanie oddziaływania agnostycznego nie powinno być obserwowane. Jednak pojawia się w tym przypadku istotny czynnik wpływający na stabilizację układu w postaci niezerowego nakładania pary elektronowej liganda metylowego z orbitalem d_{yz} .



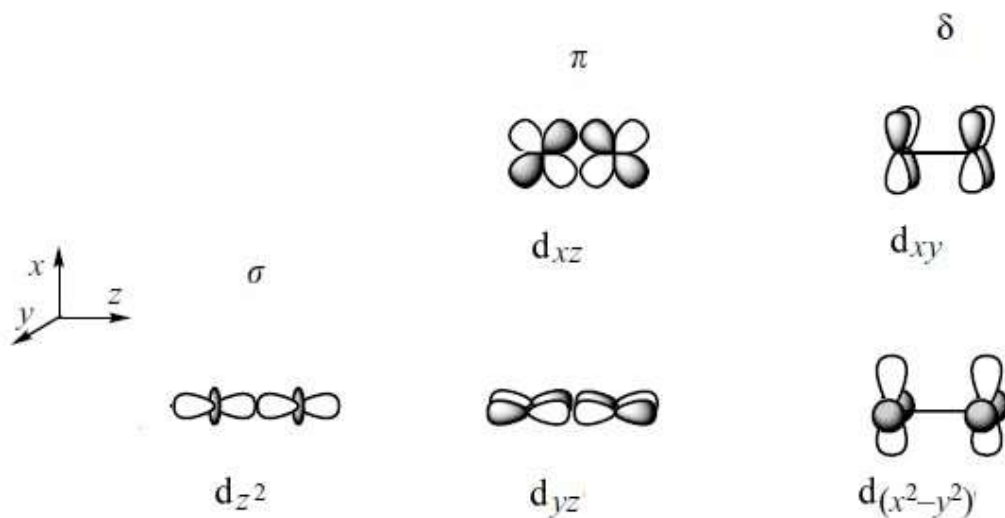
Rysunek 10.9. Uproszczony schemat orbitali cząsteczkowych dla $[L_5MCH_3]$.

Jak widać rozpatrywanie oddziaływania agnostycznego prowadzi do dwóch wzajemnie przeciwnych czynników, jednego wskazującego na uprzywilejowaną energetycznie geometrię, w której ono nie występuje i drugiego wskazującego na geometrię, w której ono występuje. To dlatego geometria, w której występuje oddziaływanie agostyczne jest bardziej uprzywilejowana co wynika z przedstawionego na rysunku 10.9

diagramu orbitali cząsteczkowych. Otóż różnica energii pomiędzy donorową parą elektronową liganda CH_3 a niewiążącym orbitalem d_{yz} jest znacznie większa od różnicy energii σCH_3 i d_z^2 , a elektronowy czynnik stabilizujący wzrasta gdy maleje różnica energetyczna pomiędzy oddziałującymi orbitalami. Do tego dochodzi jeszcze wkład związany z oddziaływaniem wiążącego orbitalu C–H, który ze względu na symetrię może również ulegać kombinacji z orbitalem d_{yz} . Transfer energii z wiązania C–H na akceptorowy orbital metalu tworzy słabe wiązanie M–H jednocześnie osłabiając wiązanie węgiel-wodór. Występowanie oddziaływania agostycznego jest więc możliwe pod warunkiem obecności niskoenergetycznego akceptorowego orbitalu atomu centralnego, który umożliwia stabilizację zniekształconej geometrii. Ten energetyczny warunek ogranicza możliwość wystąpienia oddziaływania agostycznego w zależności od rodzaju ligandów zajmujących wewnętrzną sferę koordynacyjną wraz z ligandem metylowym. Przykładowo oddziaływanie agostyczne występuje w $[\text{TiCl}_3(\text{dmpe})\text{CH}_3]$ gdzie $\text{dmpe} = 1,2\text{-(dimetylfosfino)etan}$, a brak takiego oddziaływania w związku koordynacyjnym pozbawionym liganda fosfinowego. Obecność fosfiny w sferze koordynacji powoduje znaczne obniżenie energii orbitali d atomu centralnego umożliwiając wystąpienie opisanego powyżej procesu. Nadmienić zatem należy, że nie tylko ligandy metylowe mogą tworzyć oddziaływania agostyczne, jednakże dla tych ligandów oddziaływania te występują najczęściej. Postuluje się występowanie oddziaływania agostycznego w $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, w którym szóste miejsce koordynacyjne jonu rutenu(II) zajmuje jeden z atomów wodoru pierścienia fenyłowego liganda trifenylfosfinowego.

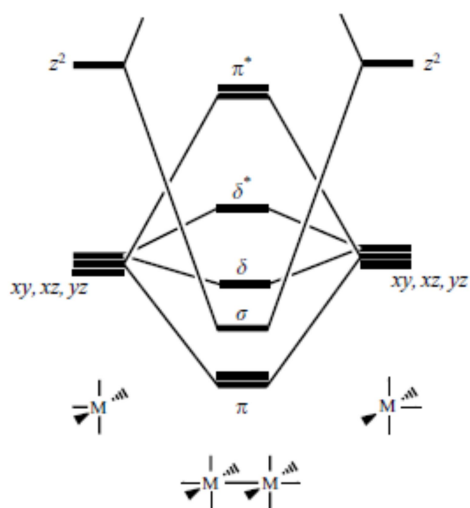
11. Koordynacyjne związki dwujądrowe

W chemii organicznej pomiędzy atomami węgla możemy wyróżnić trzy rodzaje wiązań: pojedyncze σ , podwójne σ i π oraz potrójne σ i 2π . W przypadku dwujądrowych związków koordynacyjnych, gdzie możemy spodziewać się wystąpienia wiązania metal-metal, należy uwzględnić obecność orbitali d , co prowadzi do pojawienia się nowego typu wiązania. Rozpatrzmy więc wzajemne nakładanie orbitali d dwóch atomów centralnych na początek pomijając wpływ ligandów. Oczywiście, wzajemne oddziaływanie dwóch orbitali atomowych prowadzi do pojawienia się cząsteczkowego orbitalu wiążącego i antywiążącego, ale na schemacie poniższym przedstawiony został jedynie orbital wiążący.



Jak widać wiązanie σ tworzy się w wyniku oddziaływania orbitali d_{z^2} natomiast dwa wiązania π powstają przez kombinację orbitali d_{xz} i d_{yz} . Pojawia się trzeci typ wiązania, wiązanie δ , posiadające dwie płaszczyzny węzłowe, powstające w wyniku kombinacji orbitali d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$. Biorąc pod uwagę wielkości nakładania poszczególnych orbitali można stwierdzić, że najsilniejszym jest wiązanie σ , potem π , a wiązanie typu δ jest najsłabsze. Szacunkowo wartość całki nakładania dla tego wiązania wynosi około $\frac{1}{4}$ wartości dla wiązania π .

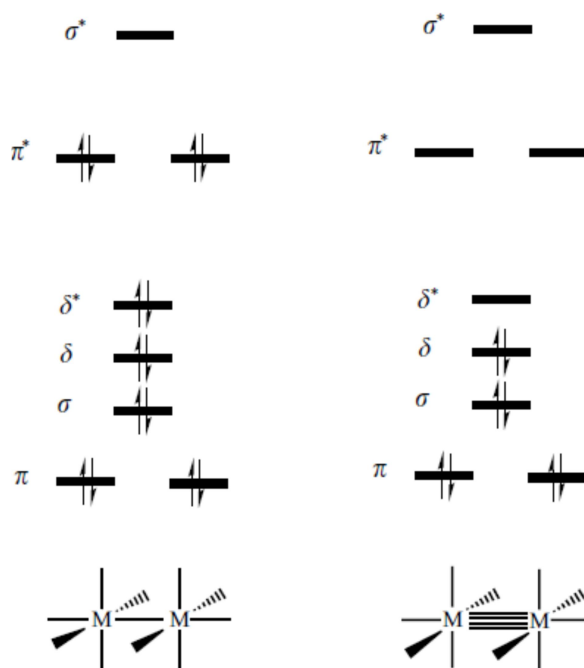
Biorąc pod uwagę powyższe można skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych dla dwujądrowego związku koordynacyjnego typu $[M_2L_{10}]$, dla każdego jądra koordynującego ligandy $[ML_5]$ rozpatrując cztery najniższe energetyczne orbitale d .



Rysunek 11.1. Diagram orbitali cząsteczkowych dla $[M_2L_{10}]$ obrazujący oddziaływanie fragmentów $[ML_5]$.

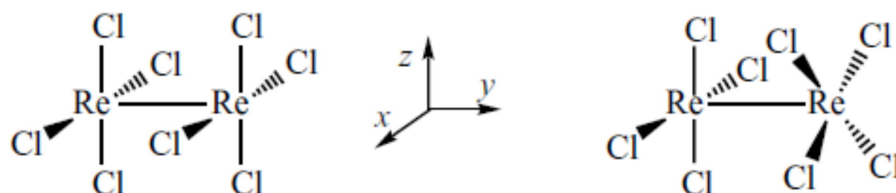
Ponieważ na rysunku 11.1 poziom t_{2g} (orbitale d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) jest potrójnie zdegenerowany to kolejność orbitali π i δ jest niejednoznaczna. Dodatkowo trudno też jednoznacznie określić położenie orbitalu σ ; jego lokalizacja pomiędzy orbitalami π i δ wynika z założenia stosunkowo niedużej różnicy energii pomiędzy orbitalami obydwu fragmentów $[ML_5]$.

Kolejnym zagadnieniem jest liczba i rodzaj wiązań występujących pomiędzy atomami centralnymi, które są uzależnione od konfiguracji atomów centralnych. Jako przykład weźmy karbonylek renu(0) – $[Re_2(CO)_{10}]$ – w którym atom centralny fragmentu $[Re(CO)_5]$ ma konfigurację d^7 . W związku z tym 14 elektronów uzyskuje konfigurację: $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$ czyli wiązania π i δ w tym układzie nie występują (zerowy rząd wiązań) i pomiędzy atomami centralnymi Re-Re istnieje pojedyncze wiązanie typu σ . Jednocześnie jasno widać, że aby zwiększył się rząd wiązania, a co za tym idzie pojawiły się wiązania π i δ liczba elektronów d atomów centralnych musi być mniejsza. Sytuacja taka pojawia się w przypadku $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$, gdzie ren na +3 stopniu utlenienia ma konfigurację d^4 . W tym wypadku obsadzenie orbitali cząsteczkowych dimeru przyjmuje postać $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2$; pojawienie się wiązań π i δ przejawia się w skróceniu odległości pomiędzy atomami renu, która to odległość w przypadku dodekakarbonylku wynosi 3.04 Å, a $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$ tylko 2.22 Å.

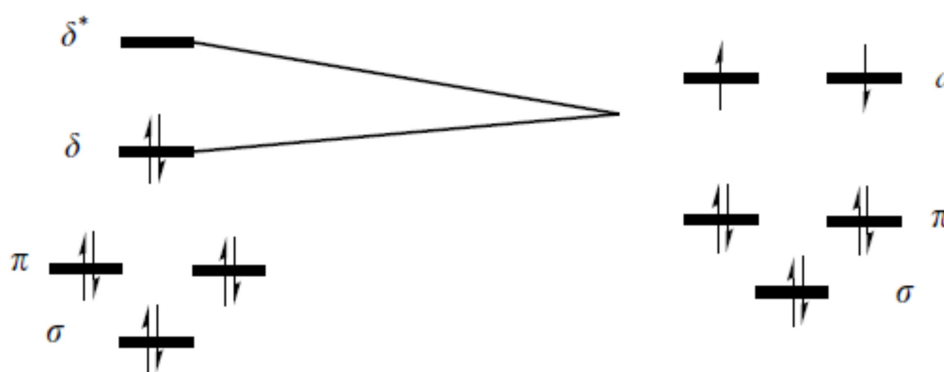


Rysunek 11.2. Uproszczony diagram orbitali cząsteczkowych dla $[Re_2(CO)_{10}]$ i $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$.

Istnienie wiązań poczwórnych w związkach koordynacyjnych po raz pierwszy zostało zaproponowane w roku 1965 przez Cottona w celu wyjaśnienia właściwości $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Odległość pomiędzy centrami metalicznymi w tym anionie wynosi 2.24 Å, czyli jest bardzo bliska tej wyznaczonej dla podanego powyżej $[\text{Re}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Rozpatrując związek chlorkowy możemy założyć dwie prawdopodobne konformacje:



naprzeciwnoległą i naprzemianoległą. Układ ten możemy rozbić na dwa fragmenty typu $[\text{ReCl}_4]^-$ o geometrii płaskiego kwadratu. W takim wypadku orbital σ będzie niżej energetyczny niż orbital π w konfiguracji podanej powyżej dla związku z wiązaniami metal-metal (orbital d_z^2 przy geometrii płaskiego kwadratu jest niewiążący). Podobnie jak wyżej, ren ma konfigurację elektronową d^4 , a związek w stanie podstawowym posiada konfigurację $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$. Tak wygląda sytuacja dla konformacji naprzeciwnoległej. W przypadku konformacji naprzemianoległej, w której jeden fragment jest obrócony w stosunku do drugiego o kąt 45° wzdłuż osi z , pojawia się znacząca różnica w oddziaływaniu odpowiedzialnym za powstawanie wiązania δ . Otóż orbitale d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ obydwu fragmentów mają inną symetrię przez co ich nakładanie zostaje ograniczone i pojawia się poziom niewiążący obejmujący dwa orbitale d .



Konformacja naprzeciwnoległa

Konformacja naprzemianoległa

Powoduje to również pojawienie się dwóch niesparowanych elektronów, co musiałoby skutkować paramagnetyzmem rozpatrywanego związku koordynacyjnego. Jednak $[\text{ReCl}_4]^-$ jest diamagnetyczny, więc związek w stanie podstawowym występuje w konformacji

naprzeciwległej. Jednak wzbudzenie elektronowe w tym układzie łączy się ze zmianą konformacji z naprzeciwległej do naprzemianległej, gdyż w pierwszym stanie tripletowym wiązanie poczwórne przestaje istnieć.

12. Reakcje związków koordynacyjnych

Poprzednie rozdziały zawierają omówienie zagadnień związanych ze strukturami elektronowymi związków koordynacyjnych. Należy teraz skrótowo omówić wpływ budowy elektronowej związku koordynacyjnego na jego zachowanie się w reakcjach chemicznych. Z punktu widzenia tego fragmentu chemii nie jest konieczne szczegółowe rozważanie problemów związanych z kinetyką jak i mechanizmami reakcji jak ma to miejsce dla związków organicznych. Reakcje z udziałem związków nieorganicznych, jak i znacznej liczby związków koordynacyjnych, są reakcjami szybkimi, a powstające produkty charakteryzują się trwałością termodynamiczną w odróżnieniu od związków organicznych gdzie często dominuje trwałość kinetyczna. Rozpatrując reakcje związków koordynacyjnych warto zwrócić uwagę na znaczącą rolę entropii aktywacji w teorii stanu przejściowego. Jak wiadomo stała szybkości reakcji może być przedstawiona równaniem: $k = x \frac{RT}{Nh} e^{-E_a/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$

gdzie x – oznacza współczynnik przejścia, którego wartość przyjmowana jest za 1 gdyż trudno wyznaczyć jego prawdziwą wartość; R/N stała Boltzmanna; E_a energia aktywacji Arrheniusa; $\Delta S^\ddagger$ entropia aktywacji; h stała Plancka. Entalpię aktywacji reakcji zachodzącej w roztworze można wyrazić jako różnicę energii aktywacji i iloczynu stałej Boltzmanna i temperatury. Natomiast entropia jest różnicą entropii substratów i entropii stanu przejściowego. W związku z tym można oczekiwać, że entropia tworzenia stanu przejściowego będzie niższa od entropii samego stanu przejściowego, gdyż w trakcie tworzenia stanu przejściowego następuje łączenie się dwóch cząsteczek substratów, a po jego utworzeniu dysocjacja. Dokładne rozpatrzenie tego procesu jednak zmusza do uwzględnienia procesów solwatacji, które mogą mieć decydujący wpływ na entropię aktywacji. Zwłaszcza procesy solwatacji są istotne przy silnej polaryzacji stanu przejściowego gdyż wtedy cząsteczki rozpuszczalnika są silniej przyciągane przez kompleks przejściowy i strata entropii układu staje się znaczna. Na poparcie tych wywodów można wskazać reakcję pomiędzy $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ i metanolem, która zachodzi 30 000 razy szybciej niż analogiczna reakcja izoelektronowego i izostrukuralnego $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+$. W obydwu reakcjach wartości entalpii

aktywacji reakcji są zbliżone, a różnice w szybkości są związane z różnicami w entropii aktywacji tych reakcji.

Przejdźmy jednak do omówienia kilku typów reakcji rozpatrując ich mechanizmy w oparciu o zmiany w strukturze elektronowej substratów i produktów. Przyjrzyjmy się reakcjom przebiegającym ze zmianami zachodzącymi w sferze koordynacyjnej. Generalnie reakcje dotyczące związków koordynacyjnych można podzielić na kilka typów:

- a) Reakcje ze zmianą w sferze koordynacyjnej
 - Reakcje eliminacji – zmniejszenie liczby koordynacyjnej
 - Reakcje przyłączenia – zwiększenie liczby koordynacyjnej
 - Reakcje podstawienia (substytucji) – wymiana ligandów
 - Zmiana konformacji – zmiana geometrii bez zrywania i powstawania wiązań metal-ligand
 - Zmiana rozmieszczenia ligandów (konfiguracji) – izomeryzacja typu *cis-trans*
 - Reakcje pomiędzy ligandami.
- b) Reakcje przeniesienia elektronu
 - Redukcja lub utlenienie bez zmiany w sferze koordynacyjnej
 - Redukcja lub utlenienie ze zmianą w sferze koordynacyjnej.

Podział taki jest sztuczny, a rzeczywiste reakcje można jednocześnie zakwalifikować do więcej niż jednego typu. Zanim przejdziemy do rozpatrywania reakcji zachodzących w związkach koordynacyjnych zatrzymajmy się jeszcze nad problemami związanymi z ich trwałością i stereochemią a wynikającymi z występowania wolnych par elektronowych.

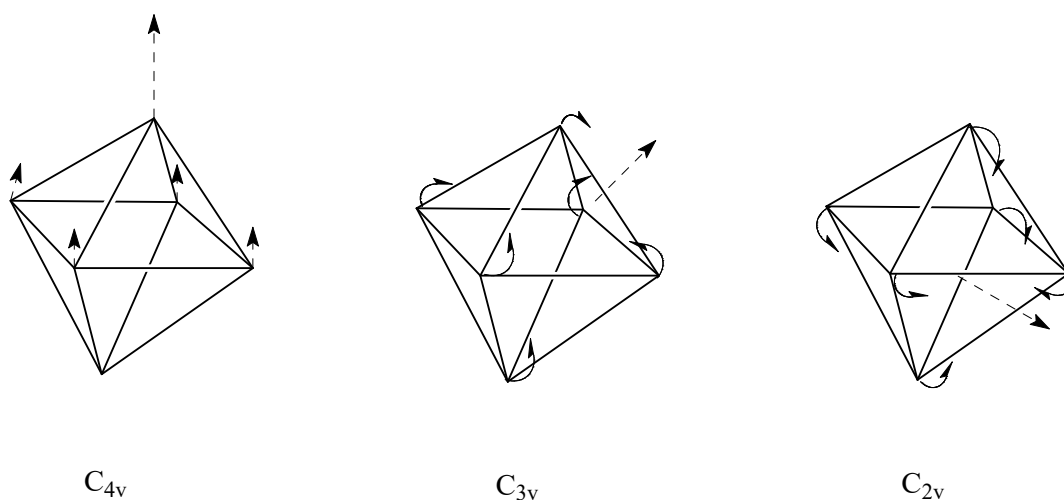
12.1. Wolne pary elektronowe a stereochemia i trwałość związków koordynacyjnych

Temat wpływu wolnych par elektronowych na stereochemię związków koordynacyjnych został częściowo omówiony w paragrafie 2.2. W tym miejscu rozważymy wpływ wolnej pary elektronowej na stany energetyczne związku koordynacyjnego, uwzględniając zaburzenie wywołane przez parę elektronową, które może, lecz nie musi prowadzić do obniżenia symetrii układu. Rozważenie tego problemu najlepiej oprzeć na omówionym wcześniej efekcie Jahna-Tellera, a konkretnie na jego formie związanej ze sprzężeniem wibronowym pomiędzy zdegenerowanymi i niezdegenerowanymi poziomami

indukowanymi przez odpowiednie drgania cząsteczki. W tym miejscu koniecznym staje się ujęcie matematyczne oparte na teorii grup dające wgląd w rozpatrywany problem. Otóż jeżeli mamy dwa stany cząsteczki podstawowy i pierwszy stan wzbudzony reprezentowane przez dwie nieprzywiedlne reprezentacje to ich iloczyn prosty generuje pewne drgania wibronowe, które mogą prowadzić do zaburzeń geometrii związku koordynacyjnego. Jeżeli teraz nałożymy na ten stan obecność wolnej pary elektronowej zlokalizowanej na orbitalu s (o symetrii sfery) cząsteczki w stanie podstawowym to drgania wibronowe też muszą charakteryzować się symetrią E . Symetria stanu podstawowego, końcowego stanu o zaburzonej geometrii, drgań aktywnych prowadzących do zaburzenia geometrii oraz stanu wzbudzonego dla związków koordynacyjnych o liczbie koordynacji od 3 do 6 wyraża się w sposób następujący:

LK	stan podstawowy	stan zaburzony	drgania aktywne	stan wzbudzony
3	D_{3h} (płaski trójkąt)	C_{3v}	a_2''	A_2''
4	T_d	C_{2v} (C_{3v})	t_2 (2x)	T_2
5	D_{3h} (piramida trygonalna)	$C_{2v} \approx C_{4v}$	e' (3x)	E'
6 lub 8	O_h	C_{4v} , C_{2v} (C_{3v})	t_{1u} (2x)	T_{1u}

Dla związku o geometrii oktaedrycznej trzy drgania o symetrii t_{1u} zostały przedstawione na poniższym schemacie:



Z przedstawionych drgań jedno powoduje całkowite usunięcie jednego liganda i uzyskanie geometrii C_{4v} , a drugie dwóch ligandów i uzyskanie symetrii płaskiego kwadratu C_{2v} . W wyniku zaburzenia geometrii następuje mieszanie orbitalu s z orbitalem p i pojawienie się hybrydy typu $s^{2-q}p^q$, co obniżając gęstość elektronową wolnej pary, powoduje skrócenie wiązań w cząsteczce. Z drugiej strony jeżeli wolna para elektronowa jest zlokalizowana na

orbitalu p_z to zaburzenie geometrii skutkuje wydłużeniem wiązań. Istotnym spostrzeżeniem wynikającym z analizy procesu zaburzenia geometrii jest stwierdzenie korelacji pomiędzy twardością cząsteczki związku koordynacyjnego zaburzonej, a energią sprzężenia wibronowego i odpychaniem elektronowym reprezentowanym przez parametr C Racah. Ujęcie problemu uwzględniające czynnik orbitalny w oddziaływaniu wolnej pary elektronowej na geometrię cząsteczki wskazuje, że wpływ wolnych par elektronowych na geometrię związków koordynacyjnych jest mniejszy niż wynika to z teorii VSEPR.

Pierwszy stan wzbudzony, można przedstawić w postaci prostego zapisu macierzowego $\begin{vmatrix} E_g - E_e & N \\ N & E_g - E_e \end{vmatrix}$, w którym elementy niediagonalne N uwzględniają sprzężenie wibronowe oraz jego wpływ na geometrię układu. Nie wnikając w dokładne rozpatrywanie wyrażeń na energię stanów podstawowego, wzbudzonego i zaburzonego można powiązać twardość (η), definiowaną jako połowa różnicy energii jonizacji i powinowactwa elektronowego [$\eta = \frac{1}{2}(I-A)$] z udziałem sprzężenia wibronowego reprezentowanego przez elementy niediagonalne macierzy stanu układu uzyskując $\eta \approx N^m + C$.

Podsumowując można stwierdzić, że:

1. Efekt wolnej pary elektronowej w związkach koordynacyjnych wynika z nakładania się orbitali związanych z hybrydyzacją $s-p$, a nie z odpychania par elektronowych na powłoce walencyjnej. Wolne pary elektronowe w związkach koordynacyjnych są zlokalizowane na antywiązących orbitalach molekularnych w dużej mierze zlokalizowanych na ligandach, a nie na atomie centralnym.
2. Uwzględnienie sprzężenia wibronowego pozwala na wyjaśnienie zjawiska deformacji struktury związku koordynacyjnego i obniżenia symetrii.
3. Uwzględnienie twardości cząsteczki (η) pozwala na pewne przewidywanie co do trwałości jej struktury w stanie podstawowym; wraz ze wzrostem liczby koordynacji i ładunku związek staje się coraz bardziej „miękki”, a przez to bardziej stabilny. „Twardsze” cząsteczki są bardziej podatne na procesy obniżania symetrii.
4. Cząsteczki związków o wyższych liczbach koordynacji i wysokich symetriach w stanie podstawowym są mniej trwałe i mniej odporne na zewnętrzne czynniki zaburzające np. wymianę ligandów.

Dwa końcowe wnioski są szczególnie istotne z punktu widzenia reaktywności związków koordynacyjnych.

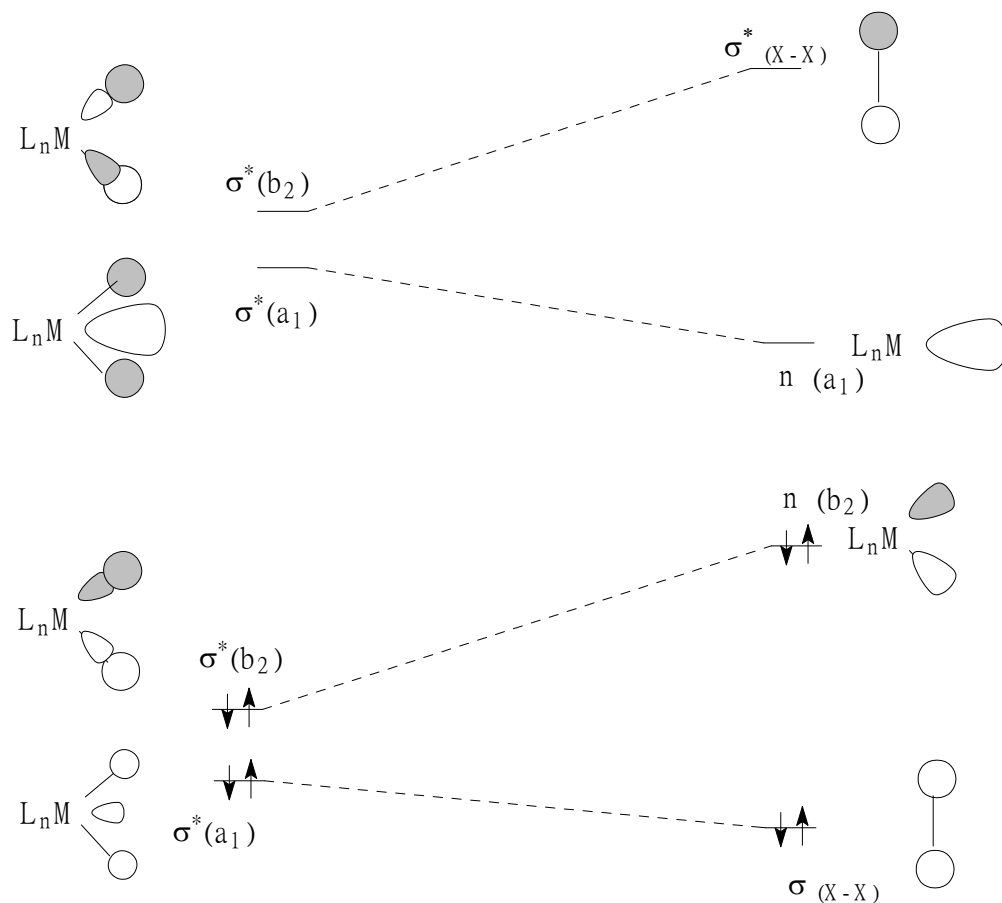
12.2. Reakcje eliminacji liganda

Jako pierwsze rozpatrzmy reakcje eliminacji w wyniku których następuje zmniejszenie liczby koordynacyjnej, czyli reakcje, które można w ogólny sposób zapisać równaniem: $ML_n \rightarrow ML_n + L$. Takiej reakcji może towarzyszyć redukcja atomu centralnego, zwłaszcza gdy ligandem opuszczającym sferę koordynacji jest ligand wodorkowy, halogenowy czy alkilowy. W takich wypadkach konfiguracja atomu centralnego d^n ulega zmianie na d^{n+2} czyli atom centralny jest redukowany; proces odwrotny utleniającego przyłączania wiąże się z utlenieniem atomu centralnego. Należy mieć na uwadze, że problem reaktywności jest bardziej złożony od ujęcia strukturalnego, jednak procesy jakim podlegają związki koordynacyjne w reakcjach chemicznych są powiązane ze zmianami w strukturze elektronowej, a co za tym idzie tworzeniem i zrywaniem wiązań oraz trwałością substratów i produktów. Rozważenie tylko struktur elektronowych nie pozwala na wyciągnięcie ostatecznych wniosków co do drogi, możliwości zajścia i wydajności danej reakcji jednak daje pewien istotny wgląd w mechanizm reakcji pozwalając jednocześnie na pewne uwagi na temat prawdopodobieństwa jej zajścia.

Zanalizujmy prosty model reakcji heterolitycznej eliminacji ligandów X_2 ze sfery koordynacyjnej związku o ogólnym wzorze L_nMX_2 czyli reakcję, którą przedstawia równanie: $L_nMX_2 \rightarrow L_nM + X-X$. W proces reorganizacji wiązań zaangażowane są cztery elektrony: po dwa związane ze zrywaniem wiązań $M-X$ i dwa w powstawanie wiązania $X-X$ w produkcie reakcji oraz dwa elektrony pozostające na atomie centralnym (redukcja metalu). Rozważenie struktury elektronowej możemy więc ograniczyć do następujących orbitali cząsteczkowych: w substracie dwa wiążące orbitale cząsteczkowe opisujące wiązania $M-X$, które zostają zerwane i dwa odpowiadające im orbitale antywiązące. W produktach reakcji orbitale wiążący i antywiązący opisujące wiązanie $X-X$ oraz odpowiednio dwa niewiązące orbitale pozostałe na atomie centralnym po opuszczeniu sfery koordynacyjnej przez ligandy X_2 . Ponieważ te dwa orbitale niewiązące są obsadzone przez dwa elektrony spodziewamy się układu rodnikowego (układ o niesparowanych elektronach). Jest to zgodne z założonym wcześniej heterolitycznym rozpadem wiązania $M-X$, a ponadto reakcje redukcji i eliminacji są w niektórych przypadkach znacznie bardziej prawdopodobne niż dysocjacja homolityczna. W tych specyficznych przypadkach homolitycznego rozpadu usunięcie substancji nie będącej rodnikiem jest trudne i wymaga najczęściej aktywacji termicznej lub fotochemicznej.

W przypadku rozpatrywanej reakcji, biorąc pod uwagę omówione wcześniej struktury elektronowe związków koordynacyjnych, orbitale wiążące σ są głównie zlokalizowane na

ligandach w odróżnieniu od antywiązących orbitali σ^* zlokalizowanych na metalu. Nie rozpatrujemy dokładnie jaki charakter mają te orbitale zwłaszcza, że obejmują one cząsteczkę jako całość. Bardziej istotną cechą jest symetria i brak symetrii odpowiednio sumy (a_1) i różnicy (b_2) orbitali cząsteczkowych. Możemy to przedstawić schematycznie w sposób następujący:



Porównanie względnych energii po stronie produktów i substratów pozwala zauważyć, że wiązanie X-X jest silniejsze niż M-X. Dodatkowo widzimy, że niesymetryczny orbital niewiązący ma niższą energię niż jego symetryczny odpowiednik, a taki przypadek ma miejsce gdy ten pierwszy ma charakter spolaryzowanego orbitalu d , a drugi wykazuje charakter orbitalu hybrydowego sp . W odwrotnym przypadku ma miejsce korelacja pomiędzy konfiguracją stanu podstawowego a podwójnie wzbudzoną konfiguracją produktów, co jest przykładem reakcji zabronionej symetrią. Silna destabilizacja orbitalu niesymetrycznego związana z zerwaniem wiązań M-X odpowiada energii aktywacji tej reakcji. Jednocześnie energia orbitalu symetrycznego (a_1) jest obniżona w wyniku zerwania wiązań. Korelacja orbitalu niesymetrycznego (b_2), głównie zlokalizowanego na ligandach, z niesymetrycznym

orbitalem niewiążącym, zlokalizowanym na metalu w formalnym sensie oddaje proces redukcji, w wyniku którego metal uzyskuje dwa dodatkowe elektrony.

Przykładem tego typu reakcji może być uwolnienie dwóch ligandów alkilowych ze sfery koordynacyjnej difosfinowego związku palladu $[(dppe)Pd(CH_3)_2]$ o konfiguracji d^8 , w wyniku której powstaje $[(dppe)Pd]$ o konfiguracji d^{10} i etylen C_2H_4 . Diagram korelacyjny orbitali cząsteczkowych w przypadku tej reakcji, zakładając zachodzenie procesu w sposób nie łamiący najwyższej możliwej symetrii układu, czyli symetrii C_{2v} , jest zbliżony do przedstawionego na powyższym schemacie.

Badania reakcji redukcji i eliminacji ligandów pokazują, że proces taki jest łatwiejszy (niżej energetyczny) dla związków koordynacyjnych niklu niż izoelektronowych z nimi związków palladu. Wyjaśnienie jest stosunkowo proste i opiera się na wspomnianym powyżej powiązaniu energii aktywacji reakcji z energią destabilizacji poziomu b_2 . W przypadku substratu poziom ten jest zlokalizowany głównie na ligandach opuszczających sferę koordynacyjną, a po stronie produktu głównie na orbitalach d metalu. W takim wypadku przechodząc od palladu do niklu (od poziomu $4d$ do $3d$) następuje dość znaczące obniżenie energii orbitali d , które stabilizuje poziom b_2 w stosunkowo niewielkim stopniu po stronie substratu ale znacząco po stronie produktów. Tym samym destabilizacja poziomu b_2 w przypadku związku niklu jest mniejsza niż palladu, a co za tym idzie energia aktywacji takiej reakcji dla związków koordynacyjnych niklu jest niższa.

12.3. Reakcje podstawienia (wymiany)

Reakcje podstawienia ligandów w związkach koordynacyjnych są jednymi z częściej obserwowanych procesów w chemii związków koordynacyjnych. Wymiana ligandów w sferze koordynacyjnej może być rozpatrywana w oparciu o dwa mechanizmy analogicznie do mechanizmów reakcji zachodzących w związkach organicznych. Jeden z nich związany jest ze zwiększeniem liczby koordynacyjnej związku, a drugi z obniżeniem liczby koordynacyjnej jako etapem ograniczającym szybkość wymiany ligandów. Obydwa mechanizmy różnią się co do kolejności tworzenia i zrywania wiązań koordynacyjnych na etapie przejściowym, a badania kinetyczne nie zawsze dają jednoznaczną odpowiedź, który z wymienionych mechanizmów odgrywa główną rolę w reakcji wymiany ligandów. Ponadto należy pamiętać, że kinetyczna stabilność nie musi odpowiadać stabilności termodynamicznej, która może prowadzić do szybkich przemian związku koordynacyjnego.

Oprócz dwóch podanych powyżej mechanizmów reakcji wymiany ligandów można jeszcze wyróżnić jeden będący poniekąd ich połączeniem. Otóż reakcja może zachodzić w ten sposób, że tworzenie i rozrywanie wiązań zachodzi ze zbliżoną szybkością co implikuje wzajemny wpływ obydwu procesów. Jest to tak zwany mechanizm wzajemnej wymiany, w którym wyróżnia się etap asocjacyjny gdzie zbliżanie się liganda wchodzącego do sfery koordynacyjnej nieznacznie poprzedza osłabienie (zerwanie) wiązania metal-ligand opuszczający, oraz drugi etap dysocjacyjny, gdzie osłabienie wiązania M–L poprzedza zbliżanie się liganda wchodzącego do sfery koordynacyjnej. Istotnym spostrzeżeniem wynikającym z takiego mechanizmu reakcji podstawienia ligandów jest stwierdzenie, że w mechanizmie dysocjacyjnym charakter liganda wchodzącego do sfery koordynacyjnej nie ma wpływu na szybkość reakcji. Przyjrzenie się kinetycznej stabilności związków koordynacyjnych pozwala na powiązanie energii stabilizacji pola krystalicznego z trwałością związku. Rozpatrując mechanizmy asocjacyjny i dysocjacyjny jako etapy limitujące reakcję wymiany ligandów widzimy, że dla związków o geometrii oktaedrycznej etapem przejściowym są odpowiednio przejściowe związki siedmio- i pięciokoordynacyjne. Pięciokoordynacyjne związki koordynacyjne mogą występować w dwóch geometriach, płaskiego kwadratu lub bipiramidy trygonalnej. Należy jeszcze zaznaczyć, że zmiany energii stabilizacji pola krystalicznego dla związku przejściowego daje się określić przez wartość pola ligandów, która nie ulega zmianie przy przechodzeniu od związku wyjściowego do formy przejściowej. Założenie to jest dobrze spełnione, ponieważ zmiana geometrii dla związku przejściowego jest związana ze zmianami długości wiązań i siły oddziaływania ligandów z atomem centralnym. Zmiany energii stabilizacji pola krystalicznego przy przechodzeniu od substratu do związku przejściowego zostały określone jako energia aktywacji pola ligandów. W efekcie stwierdzono, że przy obniżeniu energii aktywacji pola ligandów przy przechodzeniu od substratu do związku przejściowego pojawia się dodatkowy wkład do energii aktywacji reakcji podstawienia, a tym samym związek staje się stabilny. Biorąc pod uwagę empiryczną zależność energii aktywacji reakcji podstawienia od wartości energii stabilizacji pola krystalicznego można stwierdzić, że związki koordynacyjne o geometrii oktaedrycznej posiadające atomy centralne o konfiguracji d^3 i niskospinowej d^6 będą stabilne kinetycznie, gdyż dla tych konfiguracji energia stabilizacji pola krystalicznego jest najwyższa.

Ponieważ w przypadku związków koordynacyjnych atomy centralne są w zasadzie elektrofilowe (pomijając niektóre związki na niskich stopniach utlenienia), a reakcje wymiany ligandów mają charakter nukleofilowy to można w ogólny sposób określić rodzaj

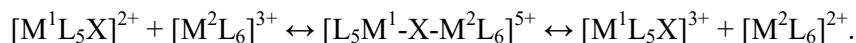
mechanizmu zachodzącej reakcji podstawienia. Otóż w przypadku związków koordynacyjnych jonów metali na wyższych stopniach utlenienia preferowany jest mechanizm asocjacyjny, natomiast w przypadku związków o geometrii tetraedrycznej metali o konfiguracji d^{10} mechanizm dysocjacyjny jest bardziej uprzywilejowany. Podobnie, w przypadku cząsteczek o geometrii oktaedrycznej mechanizm dysocjacyjny jest bardziej prawdopodobny. Jednak dla związków koordynacyjnych o liczbach koordynacyjnych większych od 6 prawdopodobnie rolę odgrywa mechanizm asocjacyjny analogicznie do związków o małych liczbach koordynacyjnych. Brak jest jednoznacznych dowodów na zdecydowany udział jednego z mechanizmów w przypadku podstawienia ligandów w przypadku związków pięciokoordynacyjnych jednak przypuszcza się, że mechanizm dysocjacyjny jest w tych przypadkach bardziej prawdopodobny.

12.4. Reakcje przeniesienia elektronów

Przedstawione powyżej reakcje eliminacji, stanowią przykłady reakcji, w których przeniesienie elektronów może mieć miejsce, i jako takie są reakcjami redoks. Jednak ich związek z procesem przeniesienia elektronu ma występuje z reguły w sytuacji gdy wiązania w związku koordynacyjnym mają w znacznym stopniu charakter jonowy. W pozostałych przypadkach mamy do czynienia ze zmianami w rozkładzie gęstości elektronowej. Takie ujęcie reakcji redoks prowadzi do wyodrębnienia dwóch typów reakcji, w których następuje przeniesienie elektronu. Z jednej strony wyróżnia się reakcje zewnątrzferowe, w których przeniesienie elektronu odbywa się pomiędzy dwoma odrębnymi cząsteczkami ulegającymi reakcji redoks na przykład według schematu:



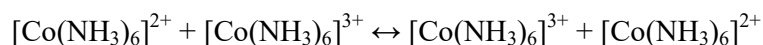
W przypadku reakcji wewnątrzferowej następuje utworzenie połączenia pomiędzy utleniaczem i reduktorem. Innymi słowy sfery koordynacyjne obu związków oddziałują ze sobą poprzez mostkujący ligand. Przykładowy proces można przedstawić w sposób następujący:



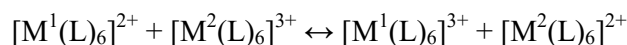
W rzeczywistych reakcjach redukcji i utleniania związków koordynacyjnych wskazanie mechanizmu wewnątrz- czy zewnątrzferowego jest trudne gdyż obydwa rodzaje mogą zachodzić z podobnym prawdopodobieństwem, lub mogą występować jednocześnie. Mimo to można stwierdzić, że w układach gdzie brak jest ligandów mostkujących wykazujących niską energię zmiany geometrii lub elektronowej, ewentualnie układów

odpornych na procesy substytucji ligandów, prawdopodobieństwo mechanizmu zewnątrzsferowego jest większe niż w przypadku związków koordynacyjnych łatwo ulegających reakcjom podstawienia. Ligandami mostkującymi w przypadku mechanizmu wewnątrzsferowego mogą być proste ligandy fluorowcowe, hydroksylowe lub tlenowe, amidowe czy też tiocyjanianowe. Rolę mostkującą dobrze pełnią organiczne ligandy takie jak pirazyna czy 4,4'-bipirydył, w których rozmieszczenie atomów donorowych predestynuje je do tworzenia koordynacyjnych związków dwujądrowych.

Rozpatrując reakcje przebiegające według mechanizmu zewnątrzsferowego widzimy, że cząsteczki tak utleniacza jak i reduktora pozostają na zewnątrz sfery koordynacyjnej drugiego reagenta. W związku z brakiem bezpośredniego oddziaływania przeniesienie elektronu w reakcji redoks odbywa się poprzez barierę potencjału występującą pomiędzy formą utlenioną i zredukowaną. W takim układzie przenoszony elektron w bardzo niewielkim stopniu bierze udział w tworzeniu wiązania pomiędzy obydwoima formami cząsteczki ulegającej reakcji redoks, jednak zmiana konfiguracji elektronowej ma wpływ na energię reagujących cząsteczek. Rozpatrzmy ten proces w oparciu o reakcję pomiędzy dwoma formami związku koordynacyjnego kobaltu na +2 i +3 stopniu utlenienia:



Jest to specyficzny przykład reakcji, której ogólny schemat można przedstawić równaniem:

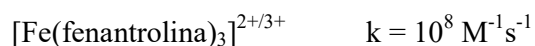


a jej specyfika przejawia się przykładowo w zerowej wartości zmiany potencjału standardowego ($\Delta G = 0$) jak również jednostkowej wartości stałej równowagi ($\log K = 0$).

Wiadomym jest, że atom centralny na wyższym stopniu utlenienia ma mniejszy promień jonowy niż w przypadku niższych stopniu utlenienia (wzrost liczby elektronów) w związku z czym, wracając do reakcji związków kobaltu, wiązanie Co(II)–N jest dłuższe niż Co(III)–N. Jeżeli teraz następuje proces przeniesienia elektronu z Co(II) na Co(III), który zachodzi bardzo szybko, to obydwie cząsteczki biorące udział w reakcji redoks znajdują się w stanie wzbudzonym. Przeniesienie elektronu, podlegające regule Francka-Condon, jest znacznie szybsze niż procesy relaksacyjne, które muszą zajść aby geometria tak formy zredukowanej jak i utlenionej znalazły się w stanie podstawowym. Procesy wydłużania wiązań Co–N w formie która uległa redukcji jak i skracania wiązań w formie utlenionej są procesami, które przebiegają ze zmianą energii układu (egzoenergetyczne). Jednak reakcja ta przebiega bez zmiany energii swobodnej w związku z czym sam transfer elektronu musi być poprzedzony wytworzeniem dodatkowej energii oscylacyjnej cząsteczek pomiędzy którymi następuje przeniesienie elektronu w procesie redoks. Odkształcenie geometrii utleniacza i

reduktora do pośredniej pomiędzy geometriami przed i po reakcji wymaga energii aktywacji, związanej z energią oscylacyjną, określanej jako bariera Francka-Condon.

Teoria Marcusa i Husha pozwala obliczać energię aktywacji reakcji redoks zachodzących według mechanizmu zewnątrzsferowego przez uwzględnienie procesów przemieszczania ligandów, odpychania lub przyciągania reagujących cząsteczek, solwatacji jak również całkowitej energii swobodnej reakcji. Rozważenie poszczególnych czynników pozwala przewidywać przebieg reakcji oraz wyjaśnić zmiany szybkości reakcji dla różnych układów. Przykładowo, weźmy pod uwagę stałe szybkości reakcji redoks związków koordynacyjnych żelaza:



w których związek $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ jest wysokospinowy, a związki koordynacyjne $[\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3]^{2+/3+}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ są niskospinowe. W przypadku związków niskospinowych utlenienie związane jest ze zmianą konfiguracji z t_{2g}^6 dla Fe^{2+} na t_{2g}^5 w przypadku Fe^{3+} . Ponieważ orbitale d tworzące poziom t_{2g} w cząsteczce o geometrii oktaedrycznej są skierowane pomiędzy ligandy (mają charakter niewiązący) to zmiana ich obsadzenia będzie miała niewielki wpływ na geometrię cząsteczki ze względu na stosunkowo niewielkie nakrywanie z orbitalami ligandów. W związku z tym i zmiana długości wiązań metal-ligand przy utlenieniu czy redukcji, w takim przypadku będzie stosunkowo niewielka, a co za tym idzie i wielkość bariery Francka-Condon będzie nieznaczną. W przypadku wysokospinowego $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ mamy konfigurację $t_{2g}^4 e_g^2$ dla Fe^{2+} przechodzącą w $t_{2g}^3 e_g^3$ dla Fe^{3+} . Tutaj zmiana również dotyczy poziomu t_{2g} , ale znaczna wartość stałej szybkości reakcji związku z fenantroliną, zwłaszcza w porównaniu ze związkiem zawierającym cząsteczki wody, wynika z obecności wiązań π^* fenantroliny zaangażowanych w proces przenoszenia elektronu. Tak samo ligand CN^- też posiada akceptorowe wiązania π^* jednak ich energia jest wyższa niż w przypadku fenantroliny, a tym samym ich oddziaływanie z orbitalami d żelaza jest mniejsze. Zmiana konfiguracji elektronowej poziomu e_g^* w związku o geometrii oktaedrycznej będzie wymagała pokonania większej bariery energetycznej ze względu na większe oddziaływanie orbitali tworzących poziom e_g z ligandami. Taka sytuacja występuje w przypadku związków koordynacyjnych kobaltu w reakcji przedstawionej powyżej. Mamy tu do czynienia ze zmianą stanu spinowego podczas redukcji Co^{3+} do Co^{2+} . Wysoka energia aktywacji procesu redukcji jest z jednej strony związana ze znacznymi różnicami w geometrii związku na +3 i +2 stopniu utlenienia. W przypadku związku Co^{3+}

długość wiązania Co–N wynosi 1,93 Å, a w związku Co^{2+} 2,11 Å. Z drugiej strony związek koordynacyjny kobaltu na +3 stopniu utlenienia jest niskospinowy (o konfiguracji t_{2g}^6), a na +2 wysokospinowy (o konfiguracji jonu $\text{Co}^{2+} t_{2g}^5 e_g^2$). Z tych powodów stała szybkości reakcji $\text{Co}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ w przypadku $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ wynosi tylko $10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Z drugiej strony $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ulega redukcji ze znacznie większą szybkością ($k = 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), pomimo że również tutaj następuje zmiana stanu spinowego. Jednak woda jako ligand powoduje znacznie mniejsze rozszczepienie poziomów orbitali d niż amoniak i jednocześnie zmiana długości wiązań w obydwu formach $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ jest mniejsza niż w przypadku analogu zawierającego amoniak.

W reakcjach przebiegających według mechanizmu wewnątrzsferowego następuje, jak wspomniano wcześniej, utworzenie dwujądrowego związku przejściowego. Można ten proces rozpatrzyć w oparciu o reakcję pomiędzy $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ i $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ z utworzeniem przejściowego połączenia z mostkiem chlorkowym $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-Cl})\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. Jeżeli w tworzonej formie przejściowej nie nastąpi przeniesienie elektronu, to związek ten ulegnie rozpadowi z odtworzeniem substratów. Proces ten można powiązać z trwałością związków koordynacyjnych o konfiguracji d^6 i d^3 i labilnością układów o innych konfiguracjach elektronowych atomu centralnego. Ponieważ fragment koordynacyjny zawierający chrom ma konfigurację d^4 metalu jest więc mniej trwały niż konfiguracja d^6 kobaltu, w związku z czym wiązanie Cr–Cl łatwiej ulegnie zerwaniu. Jednak przeniesienie elektronu powoduje uzyskanie konfiguracji d^3 przez chrom i d^7 przez kobalt w $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-Cl})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. W takim wypadku większa trwałość fragmentu koordynacyjnego zawierającego chrom zapobiega zerwaniu wiązania Cr–Cl, a podatne na zerwanie staje się wiązanie Co–Cl. W związku z tym ostatecznie mamy do czynienia z procesem, który można zapisać równaniem reakcji:



W tej reakcji następuje zmiana sfer koordynacyjnych (przeniesienie liganda mostkującego z jednego związku do drugiego), co nie jest etapem koniecznym w reakcjach redoks przebiegających według mechanizmu zewnątrzsferowego.

13. Własności magnetyczne związków koordynacyjnych

Jedną z właściwości związków koordynacyjnych metali przejściowych związaną z obecnością niesparowanych elektronów jest ich magnetyzm. Paramagnetyzm jonów metali wynika z obecności orbitalnego i spinowego momentu magnetycznego niesparowanych elektronów. Koordynowanie jonu metalu powoduje częściowe wygaszenie momentu

orbitalnego przez co własności paramagnetyczne związku koordynacyjnego w przybliżeniu są zależne od momentu spinowego niesparowanych elektronów. W związku z tym pomiar podatności magnetycznej związku koordynacyjnego w pierwszej kolejności pozwala określić ilość niesparowanych elektronów, a tym samym jego stan spinowy.

Jeżeli dana substancja znajdzie się w polu magnetycznym o natężeniu H to pojawia się indukcja magnetyczna B wyrażona wzorem:

$$B = H + 4\pi I$$

gdzie czynnik $4\pi I$ jest związany bezpośrednio z właściwościami substancji umieszczonej w polu magnetycznym, I oznacza w szczególności moment magnetyczny na jednostkę objętości substancji. Podzielenie tego równania przez H prowadzi do zależności:

$$P = 1 + 4\pi\kappa$$

gdzie P oraz κ oznaczają odpowiednio przenikalność i podatność magnetyczną na jednostkę objętości substancji niezależne od rozmiaru próbki. W praktyce bardziej wygodnym jest posługiwanie się podatnością wyrażaną na jednostkę masy (gram) niż jednostkę objętości:

$\chi = \frac{\kappa}{d}$, gdzie d oznacza gęstość substancji. Można oczywiście wyrazić podatność w formie podatności molowej przez przemnożenie podatności gramowej przez masę molową substancji ($\chi_M = \chi \cdot \text{masa molowa}$).

Wyrażenie na przenikalność magnetyczną, podane powyżej, prowadzi do fundamentalnego podziału substancji. Otóż jeżeli wartość przenikalności P jest mniejsza od jedności, czyli $P < 1$, a tym samym I , κ i χ są ujemne, mamy do czynienia z substancją diamagnetyczną. Mówiąc obrazowo, substancja diamagnetyczna w magnetycznym polu niejednorodnym zajmuje miejsce o najniższym natężeniu pola magnetycznego. Dla substancji diamagnetycznych wyznaczone eksperymentalnie wartości podatności magnetycznych charakteryzują się bardzo małymi wielkościami ze znakiem ujemnym. Dodatkowo praktycznie nie wykazują zależności od siły pola magnetycznego i temperatury. O substancjach, dla których wartość przenikalności jest większa od jedności, a moment magnetyczny i podatność przyjmują dodatnie wartości mówimy jako o paramagnetykach. Eksperymentalne wartości podatności magnetycznej są z reguły większe niż w przypadku diamagnetyków (oczywiście chodzi o wartości bezwzględne), a dodatkowo występuje zależność od siły pola magnetycznego i temperatury. W obrębie substancji paramagnetycznych mamy jeszcze dwie podgrupy, czyli substancje wykazujące ferromagnetyzm i antyferromagnetyzm. Te dwa zjawiska są związane nie z pojedynczymi

cząsteczkami, a z oddziaływaniem centrów paramagnetycznych w całym kryształ. Wartości podatności magnetycznej dla tego typu związków są bardzo wysokie, jednak tego typu oddziaływań nie należy oczekiwać w przypadku związków koordynacyjnych, chociaż niektóre tlenki czy fluorki wykazują cechy ferro- lub antyferromagnetyczne. Z drugiej strony zjawisko porządkowania momentów magnetycznych w związkach koordynacyjnych jest spotykane.

W przypadku paramagnetyzmu występuje zależność podatności magnetycznej od temperatury, którą wyraża prawo Curie-Weissa:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta}$$

gdzie Θ jest wielkością stałą o wymiarze temperatury. Jak widać, jeżeli prawo Curie-Weissa jest spełnione to wykres zależności odwrotności podatności magnetycznej od temperatury jest linią prostą odcinającą na osi temperatury wartość $-\Theta$. Dodatkowym elementem, który należy uwzględnić przy rozpatrywaniu paramagnetyzmu związków koordynacyjnych jest udział diamagnetycznych ligandów w podatności magnetycznej próbki. W takim przypadku wartość podatności magnetycznej można wyrazić wzorem: $\chi_{mol} = \chi_M - \sum \chi_L$. Wartości diamagnetyzmu różnych jonów zostały zebrane w tabeli 13.1.

Tabela 13.1. Molowa podatność magnetyczna wybranych ligandów [10^{-6} /mol].

kation		Anion	
Li ⁺	-1,0	F ⁻	-9,1
Na ⁺	-6,8	Cl ⁻	-23,4
K ⁺	-14,9	Br ⁻	-34,6
Rb ⁺	-22,5	I ⁻	-50,6
Cs ⁺	-35,0	CN ⁻	-13,0
NH ₄ ⁺	-13,3	NCS ⁻	-31,0
Mg ₂ ⁺	-5,0	CO ₃ ²⁻	-28,0
Ca ₂ ⁺	-10,4	ClO ₄ ⁻	-32,0
Zn ₂ ⁺	-15,0	NO ₂ ⁻	-10,0
Hg ₂ ⁺	-40,0	NO ₃ ⁻	-18,9
		OH ⁻	-12,0
		O ²⁻	-7,0
		SO ₄ ²⁻	-40,1
		HSO ₄ ⁻	-35,0
ligandy obojętne i aniony organiczne			
H ₂ O	-13	NH ₃	-18
CO	-10	C ₂ H ₄	-15
etylenodiamina	-46	pirydyna	-49
fenantrolina	-128	bipirydył	-105
CH ₃ COO ⁻	-30	mocznik	-34
C ₂ O ₄ ²⁻ (szczawian)	-25	tiomocznik	-42
C ₅ H ₅ ⁻ cyklopentadienyl	-65	acetyloacetonian	-52

Zakładając addytywność przyczynków diamagnetycznych należy pamiętać, że ich wartość nie musi być stała, niezależna od rodzaju związku chemicznego, i może ulegać zmianie. Jest to zrozumiałe biorąc pod uwagę choćby taki czynnik jak polaryzowalność jonów, zmieniająca się w zależności od otoczenia, co wpływa na udział diamagnetyzmu w podatności magnetycznej próbki. Jednak pewne średnie wartości dają się określić i zostały one zebrane w tabeli.

Poprawkę diamagnetyczną można obliczyć z zależności Pascala: $\chi_{mol}^{dia} = n_A \chi_A + \sum \lambda$ w którym n_A oznacza liczbę atomów lub jonów, χ_A ich podatność magnetyczną (stałą Pascala), a $\sum \lambda$ sumę poprawek strukturalnych takich jak np. rola wiązań. Wartości stałych Pascala zebrane zostały w tabeli 13.2.

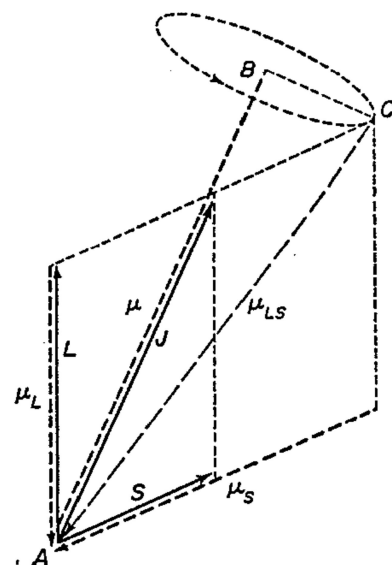
Tabela 13.2. Wartości stałych Pascala χ_A i λ [$\times 10^{-6}$ /gatom]

H	-2,93	F	-6,3
C	-6,00	Cl	-20,1
N	-5,57	Br	-30,6
N (w pierścieniu)	-4,61	I	-44,6
N (amid)	-1,54	S	-15,0
N (diamid, imid)	-2,11	P	-26,3
O	-4,61	As(III)	-20,9
O (keton)	+1,73	As(V)	-43,0
O ₂ (kwas karboksylowy)	-7,95	Sb(III)	-74,0
λ			
C (pierścień benzenowy)	-0,24	C $\equiv$ C	+0,8
C (na złączeniu dwóch pierścieni)	-3,07	C=N	+8,15
C-Cl	+3,10	C $\equiv$ N	+0,8
C-Br	+4,10	C=N-R	+8,20
C=C (wiązanie)	+5,5	N=N	+1,8
C=C-C=C	+10,0	N=O	+1,7

Podane w tabeli wartości zostały wyznaczone eksperymentalnie i stanowią średnie z wielu pomiarów.

Przed określeniem magnetyzmu związków koordynacyjnych niezbędne jest przypomnienie podstawowych zagadnień związanych z właściwościami magnetycznymi

atomów i jonów poczynając od swobodnego elektronu. Rozpatrując pojedynczy elektron, w uproszczonym modelu (poruszający się po orbicie kołowej) łatwo zauważyć, że musi mu towarzyszyć pewne pole magnetyczne prostopadłe do płaszczyzny ruchu elektronu. Wartość momentu magnetycznego elektronu w takim ujęciu można wyrazić w postaci: $\mu = \frac{e\omega r^2}{2c}$, gdzie e – ładunek elektronu; ω prędkość kątowna, r promień orbity. W ujęciu mechaniki kwantowej licznik powyższego wyrażenia jest związany z orbitalną liczbą kwantową, w związku z czym możemy zapisać: $\mu = \beta\sqrt{l(l+1)}$ gdzie $\beta = \frac{eh}{4\pi mc}$ to magneton Bohra, wartość stała równa $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ ($9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg}\cdot\text{Oe}^{-1}$). Ponieważ elektron posiada, poza momentem orbitalnym, spin (moment kątowy) zatem moment magnetyczny elektronu jest również zależny od jego spinu: $\mu = g\beta\sqrt{s(s+1)}$. Jak wiadomo momenty orbitalne i spinowe ulegają sprzężeniu, które powoduje pojawienie się wartości wypadkowej J (liczby kwantowej J w przypadku atomów wieloelektronowych), a tym samym wypadkowy moment magnetyczny nie jest zgodny tylko z momentem kątowym. Sytuacja ta jest zilustrowana na rysunku 13.1. Jak widać sprzężenie Russela-Sandersa (LS) powoduje pojawienie się momentu zależnego od wypadkowej wartości J , ale szybka precesja wektorów momentów orbitalnego i spinowego wokół wektora J wpływa na wartość wypadkowego momentu magnetycznego w ten sposób, że jego wartość odpowiada długości odcinka AC na rysunku 13.1, a nie długości wektora μ_J .



Rysunek 13.1. Wpływ sprzężenia Russela-Sandersa na wypadkowy moment magnetyczny.

Jednak szybkość precesji jest tak duża, że dostatecznym przybliżeniem jest przyjęcie wartości długości promienia BC na rysunku za równą zero, a tym samym wyrażenie na moment magnetyczny przybiera postać: $\mu = g\beta\sqrt{J(J+1)}$. Czynniki g , czyli czynniki Landégo lub żyromagnetyczne wynikają z relatywistycznej mechaniki kwantowej, i w ogólności można go łączyć z różnicami w rozkładzie masy i ładunku w elektronie. Wartość tego czynnika nie wynosi dokładnie 2 ze względu na oddziaływanie elektronu z próżnią („cząstkami wirtualnymi”), a jest równa w przybliżeniu $g = 2.0023$. Wartość czynnika g w swobodnym atomie jest uzależniona od liczb spinowej i orbitalnej, co przy uwzględnieniu sprzężenia spinowo-orbitalnego można wyrazić równaniem: $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$. W

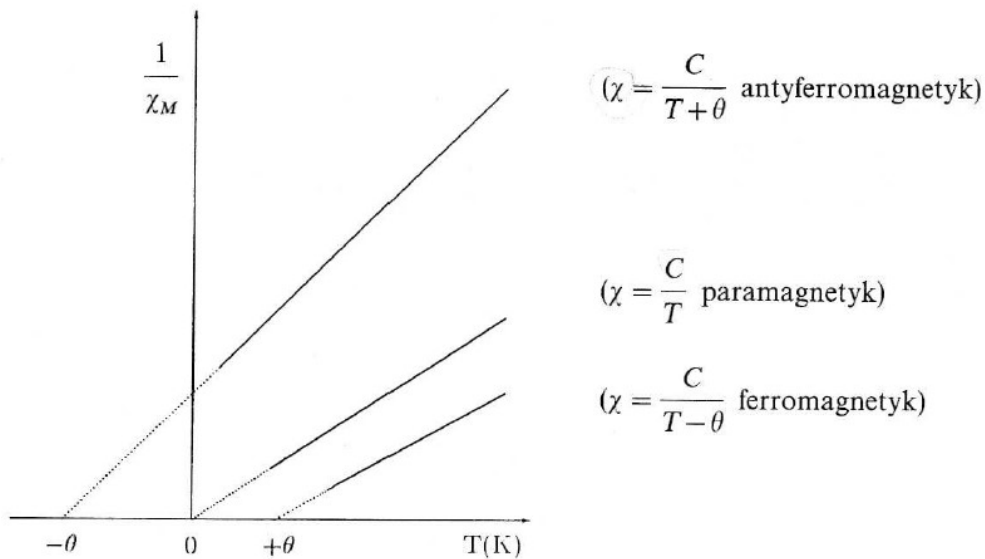
związku z tym energię pojedynczego elektron znajdującego się w polu magnetycznym można wyrazić równaniem: $E = m_j g \mu_B H$, w którym m_j jest liczbą kwantową przyjmującą wartości $J, J-1, \dots, -J$. Takie ujęcie energii jednoznacznie implikuje fakt pojawienia się dwóch poziomów energetycznych. Otóż spin wypadkowy pojedynczego elektronu wynosi jak wiadomo $S = 1/2$, liczba m_j ma wartości równe $\pm 1/2$, a $g = 2$ gdy pominiemy wkład orbitalny, stąd wartości energii można wyrazić wzorem: $E = \pm \mu_B H$. Jak widać w polu magnetycznym pojawiają się dwa poziomy energii elektronu: niższy $-1/2 + \mu_B$ i wyższy $1/2 - \mu_B$; różnica energii pomiędzy nimi wynosi $h\nu = 2\mu_B H$.

W takim układzie w stanie równowagi obsadzenie obydwu poziomów można wyrazić równaniami odpowiednio dla stanu o niższej energii: $\frac{N_1}{N} = \frac{e^{\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$ i wyższej energii: $\frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$. Wartość β jest zależna od temperatury i wynosi $\beta = \frac{1}{kT}$ gdzie k oznacza stałą Boltzmanna. Rzut momentu magnetycznego na kierunek pola ma znak ujemny dla poziomu o wyższej energii i dodatni dla poziomu o niższej energii. W takim razie wypadkowe namagnesowanie próbki zawierającej N atomów w jednostce objętości wyraża się wzorem:

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N\mu g h x. \text{ Wartość } x \text{ w tym wyrażeniu równa jest } x = \frac{\mu H}{kT}.$$

Jak do tej pory uwzględnialiśmy tylko moment spinowy, teraz należy uwzględnić jeszcze drugi czynnik jakim jest moment orbitalny, który powoduje pojawienie się $2J + 1$ poziomów energii. Uwzględnienie momentu orbitalnego prowadzi do następującego wzoru na namagnesowanie: $M = NgJ\mu_B B_j(x)$, w którym $x = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$, a B_j jest funkcją Brillouina

wyrażoną wzorem: $B_J = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctgh} \left[\frac{(2J+1)x}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh} \left(\frac{x}{2J} \right)$. Opierając się na własnościach funkcji tangens i cotangens hiperboliczny, w szczególności przyjmowania przez nie wartości zbliżonych odpowiednio do wartości argumentu w przypadku tangensa i granicy ciągu ($\operatorname{ctgh} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$) dla cotangensa i znacznie mniejszych od jedności wartości x , oraz wiedząc, że podatność magnetyczna jest ilorazem namagnesowania i pola magnetycznego możemy zapisać: $\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\rho^2\mu_B^2}{3kT}$. W wyrażeniu tym ρ oznacza efektywną liczbę magnetonów Bohra wyrażoną zależnością: $\rho = g\sqrt{J(J+1)}$. Jednocześnie możemy podać zależność na stałą Curie powiązaną z efektywnym momentem magnetycznym: $C = \frac{N\rho^2\mu_B^2}{3k}$. W ten sposób doszliśmy do podanej powyżej zależności opisującej prawo Curie-Weissa. Zgodnie ze wzorem $\chi_{mol} = \frac{C}{T-\Theta}$ podatność magnetyczna jest zależna od temperatury, a wartość stałej Weissa Θ daje się wyznaczyć graficznie z wykresu zależności $1/\chi$ od temperatury.



Rysunek 13.2. Zależność temperaturowa odwrotności podatności magnetycznej od temperatury [K].

Ponieważ podatność magnetyczna jest zależna od temperatury, a jednocześnie momenty spinowe i orbitalne powodują zniesienie degeneracji stanów to ich obsadzenie również będzie zależne od temperatury. Innymi słowy możemy wyróżnić trzy stany, w

których odpowiednio pojawiają się multiplety o wartości rozszczepienia znacznie większej od wartości kT , małym w stosunku do kT i porównywalnej z kT (stan pośredni).

W przypadku gdy energie $h\nu$ pomiędzy rozszczepionymi multipletami znacznie przewyższają czynnik temperaturowy (kT) oczywistym jest, że obsadzenie stanu o najniższej energii będzie znaczące. W takim przypadku własności magnetyczne zależą jedynie od liczby kwantowej J . Sytuacja taka mam miejsce w przypadku pierwiastków f -elektronowych. W tabeli przedstawione zostały wartości obliczonego na podstawie równania zależnego od liczby kwantowej J i wyznaczonego momentu magnetycznego dla jonów lantanowców.

Tabela 13.3. Własności magnetyczne jonów lantanowców.

Konfiguracja f^n	M^{3+}	term podstawowy	μ_{obl}	μ_{exp} (temperatura pokojowa)
0	La	1S_0	0	diamagnetyk
1	Ce	$^2F_{5/2}$	2,54	2,3 – 2,5
2	Pr	3H_4	3,58	3,4 – 3,6
3	Nd	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5 – 3,6
4	Pm	5I_4	2,68	–
5	Sm	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5 – 1,6
6	Eu	7F_0	0	3,4 – 3,6
7	Gd	$^8S_{7/2}$	7,92	7,8 – 8,0
8	Tb	7F_6	9,72	9,4 – 9,6
9	Dy	$^6H_{15/2}$	10,63	10,4 – 10,5
10	Ho	5I_8	10,60	10,3 – 10,5
11	Er	$^4I_{15/2}$	9,57	9,4 – 9,6
12	Tm	3H_6	7,63	7,1 – 7,4
13	Yb	$^2S_{7/2}$	4,50	4,4 – 4,9
14	Lu	1F_0	0	diamagnetyk

Jak widać z danych zawartych w tabeli 13.3 uwzględnienie jedynie stanu podstawowego daje bardzo dobrą zgodność obliczonych momentów magnetycznych z wartościami eksperymentalnymi dla wszystkich pierwiastków poza samarem i europem. W przypadku tych dwóch lantanowców niezbędnym jest uwzględnienie większej liczby stanów gdyż w ich przypadku różnica energetyczna pomiędzy podstawowym a wyższymi multipletami jest porównywalna z kT .

W sytuacji gdy wartość rozszczepienia multipletów jest mała w stosunku do czynnika temperaturowego, sprzężenie spinowo-orbitalne (LS) jest małe w porównaniu do oddziaływań

L i S z polem magnetycznym, a wzór na podatność magnetyczną przyjmuje postać:

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)].$$

Najbardziej skomplikowaną jest sytuacja gdy energia rozszczepienia multipletów jest porównywalne co do wartości z czynnikiem temperaturowym. Oczywiście jest, że tutaj obsadzone są nie tylko multiplety o najniższej energii i należy uwzględnić przy obliczaniu podatności magnetycznej stopień obsadzenia wszystkich multipletów w zależności od temperatury. Wzór na podatność magnetyczną jest funkcją liczby J i temperatury:

$$\chi = \frac{N}{3kT} \left[\frac{\sum g^2 \mu_B^2 J(J+1)(2J+1) e^{\frac{-E}{kT}}}{\sum (2J+1) e^{\frac{-E}{kT}}} \right].$$
 Prawo Curie w takim przypadku nie jest spełnione.

Sytuacja tego rodzaju ma miejsce w przypadku jonów metali d -elektronowych, w których sprzężenie spinowo-orbitalne jest „zaburzeniem” pola krystalicznego. Innymi słowy wpływ ligandów na elektrony d jest bardzo duży. Następuje w takim układzie „zamrożenie” momentu orbitalnego, a moment spinowy ma decydujący wpływ na właściwości magnetyczne. Opis kwantowo-mechaniczny takich układów został opracowany przez van Vlecka. Pomijając dość złożony aparat matematyczny możemy stwierdzić, że w rozpatrywanym przypadku pojawiają się dwa człony związane z paramagnetyzmem. Pierwszy z nich określa paramagnetyzm zależny od temperatury, a drugi wynikający z indukowanego magnetyzmu jest od temperatury niezależny. Odnosząc się do rysunku 13.1 możemy czynnik niezależny od temperatury powiązać z odcinkiem BC i określić go jako moment magnetyczny prostopadły do wektora J .

Przyjrzyjmy się teraz właściwościom magnetycznym jonów metali d -elektronowych. W tabeli 13.4 zebrane zostały wyznaczone eksperymentalnie oraz obliczone wartości podatności magnetycznej dla jonów o różnych konfiguracjach podpowłoki d .

Tabela 13.4. Eksperymentalne i obliczone wartości podatności magnetycznej jonów metali $3d$ -elektronowych.

jon	Term podstawowy	$\sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$	$g\sqrt{J(J+1)}$	$\sqrt{4S(S+1)}$	Eksp.
Ti ³⁺	² D _{3/2}	3,00	1,55	1,73	1,7 – 1,8
Ti ²⁺ , V ³⁺	³ F ₂	4,47	1,63	2,83	2,7 – 2,9
V ²⁺ , Cr ³⁺	⁴ F _{3/2}	5,20	0,70	3,87	3,7 – 3,9
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	⁵ D ₀	5,48	0	4,90	4,8 – 4,9
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	⁶ S _{5/2}	5,92	5,92	5,92	5,7 – 6,0

Fe ²⁺ , Co ³⁺	⁵ D ₄	5,48	6,71	4,90	5,0 – 5,6
Co ²⁺	⁴ F _{9/2}	5,20	6,63	3,87	4,3 – 5,2
Ni ²⁺	³ F ₄	4,47	5,59	2,83	2,9 – 3,5
Cu ²⁺	² D _{5/2}	3,00	3,55	1,73	1,8 – 2,1

Dane zawarte w tabeli pokazują, że uwzględnienie jedynie spinu daje wyniki o dobrej zgodności z eksperymentem zwłaszcza dla lżejszych pierwiastków. Jednak dane te dotyczą swobodnych jonów, a jak wiadomo na właściwości magnetyczne związków koordynacyjnych ma wpływ geometria całego układu. Ilość niesparowanych elektronów w związku koordynacyjnym można powiązać z symetrią wokół atomu centralnego zgodnie z następującą, uproszczoną zależnością związaną z hybrydyzacją:

d^n	$n =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$O_h\ sp^3d^2$		1	2	3	4	5	4	3	2	1
$O_h\ d^2sp^3$		1	2	3	2	1	0	1	0	1
$T_d\ sp^3$		1	2	3	4	5	4	3	2	1
Płaski kwadrat dsp^2		1	2	3	4	3	2	1	0	1

Uwzględnienie teorii pola krystalicznego pozwala na przewidywanie, w których przypadkach czynnik orbitalny będzie odgrywał rolę w wypadkowym magnetyzmie związku. Jak wiadomo rozszczepienie orbitali d atomu centralnego w polach krystalicznych o symetrii oktaedrycznej czy tetraedrycznej prowadzi do pojawienia się dwóch poziomów odpowiednio trój- i dwukrotnie zdegenerowanych. Elektrony obsadzające poziom $t_{2(g)}$ czy $e_{(g)}$ w różnym stopniu oddziałują z ligandami, co ma wpływ na udział momentu orbitalnego w momencie magnetycznym związku. Już sama zmiana degeneracji ma istotny wpływ na udział momentu orbitalnego. W przypadku orbitali d musimy powiązać moment orbitalny z „przekształceniem” jednego orbitalu w drugi poprzez operacje symetrii. W związku z tym orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} mogą przekształcać się pomiędzy sobą poprzez obrót wokół odpowiedniej osi o kąt 90°. Podobnie d_{xy} przekształcony wokół osi z o kąt 45° przekształca się w $d_{x^2-y^2}$. Sytuacja taka ma oczywiście miejsce w przypadku swobodnego jonu, a w związku koordynacyjnym o określonej symetrii (np. O_h) właśnie obniżenie degeneracji powoduje zahamowanie procesu zamiany orbitali d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$, a poziom $e_{(g)}$ tworzony jest przez orbitale, które nie mają możliwości wzajemnej zamiany ze względu na symetrię, i co za tym idzie nie mają wpływu na orbitalny moment magnetyczny. Nie bez znaczenia jest też wielkość parametru rozszczepienia, która jest skorelowana z występowaniem układów nisko- i wysokospinowych. Biorąc pod uwagę powyższe uwagi można określić, że dla niskospinowych związków oktaedrycznych udział momentu orbitalnego występuje dla

konfiguracji t_{2g}^4 i t_{2g}^5 , a dla t_{2g}^6 i $t_{2g}^6 e_g^1$ spodziewamy się jego braku. Dla wysokospinowych związków oktaedrycznych moment orbitalny odgrywa rolę dla konfiguracji t_{2g}^1 i t_{2g}^2 i dla $t_{2g}^4 e_g^2$ i $t_{2g}^5 e_g^2$. Natomiast w momencie magnetycznym wysokospinowych cząsteczek o geometrii oktaedrycznej i konfiguracjach: t_{2g}^3 , $t_{2g}^3 e_g^1$, $t_{2g}^3 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^2$ i $t_{2g}^6 e_g^3$ wkład momentu orbitalnego jest zerowy. Dla związków tetraedrycznych nie występują konfiguracje niskospinowe (parametr rozszczepienia tetraedru to $4/9\Delta_o$) i biorąc pod uwagę zmianę poziomów t_2 i e można oczekiwać, że dla konfiguracji $e^2 t_2^1$, $e^2 t_2^2$ oraz $e^4 t_2^4$, $e^4 t_2^5$ moment orbitalny będzie widoczny w magnetyzmie cząsteczki, a dla e^1 , e^2 , $e^2 t_2^1$, $e^2 t_2^3$, $e^2 t_2^1$, $e^3 t_2^3$ i $e^4 t_2^3$ nie będzie odgrywał żadnej roli.

Oczywistym jest, że rozpatrując konfiguracje elektronowe atomu centralnego w związkach koordynacyjnych powinniśmy posługiwać się termami zamiast orbitalami d . Jak wiadomo termy mogą wzajemnie oddziaływać, co znajduje swoje odbicie we wpływie orbitalnego momentu pędu na moment magnetyczny cząsteczki. W takim wypadku wartość momentu magnetycznego można powiązać z momentem uwzględniającym tylko spin (μ_s) oraz parametrem rozszczepienia $10Dq$, wzorem: $\mu = \mu_s (1 - \alpha \frac{\lambda}{10D_q})$, w którym λ oznacza

wartość sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy oddziałującymi termami (α natomiast przyjmuje różne wartości w zależności do rodzaju termu, odpowiednio 2 dla termów typu E, 4 dla A). Istotnym jest, że wartość λ ma związek ze stałą sprzężenia-spinowo orbitalnego pojedynczego elektronu w danym atomie centralnym, co można wyrazić jako: $\lambda = \pm \frac{\xi}{2S}$.

Wyrażenie to jest spełnione dla związków koordynacyjnych z ligandami silnego pola, dla których wartość S określa dość dokładnie term podstawowy układu.

W tabeli 13.5 zebrano wartości stałych sprzężenia spinowo-orbitalnego dla jonów metali $3d$ oraz odpowiednie wartości λ dla słabych i silnych pól krystalicznych.

Tabela 13.5. Stałe sprzężenia spinowo-orbitalnego dla jonów metali $3d$.

Jon	ζ	d^n	O _h słabe pole		O _h silne pole		T _d (słabe pole)	
			term	λ	term	λ	term	λ
Ti ³⁺	155	1	² T _{2g}	+155	² T _{2g}	+155	² E	+155
V ³⁺	210	2	² T _{1g}	+105	² T _{1g}	+105	³ A ₂	+105
V ²⁺	170	3	⁴ A _{2g}	+57	⁴ A _{2g}	+57	⁴ T ₁	+57
Cr ³⁺	275	3	⁴ A _{2g}	+92	⁴ A _{2g}	+92	⁴ T ₁	+92
Cr ²⁺	230	4	⁵ E _g	+58	³ T _{1g}	-115	⁵ T ₂	+58

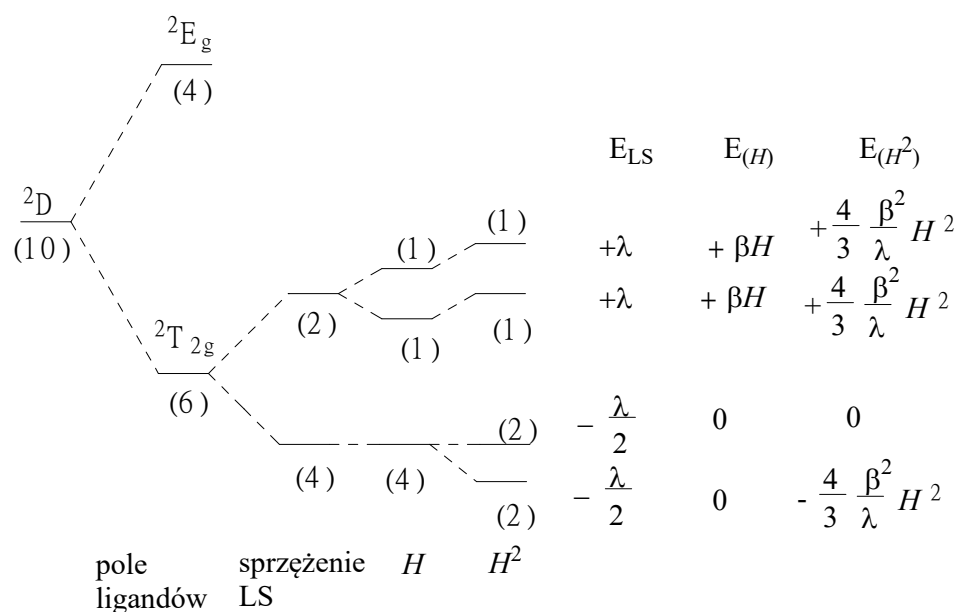
Mn ³⁺	355	4	⁵ E _g	+89	³ T _{1g}	-178	⁶ A ₁	–
Mn ²⁺	300	5	⁶ A _{1g}	–	² T _{2g}	-300	⁶ A ₁	–
Fe ³⁺	460	5	⁶ A _{1g}	–	² T _{2g}	-460	⁶ A ₁	–
Fe ²⁺	400	6	⁵ T _{2g}	-100	¹ A _{1g}	–	⁵ E	-100
Co ³⁺	580	6	⁵ T _{2g}	-145	¹ A _{1g}	–	⁴ A ₂	-172
Co ²⁺	515	7	⁴ T _{1g}	-172	² E _g	-515	⁴ A ₂	-238
Ni ³⁺	715	7	⁴ T _{1g}	-238	² E _g	-715	⁴ A ₂	-238
Ni ²⁺	630	8	³ A _{2g}	-315	³ A _{2g}	-315	³ T ₁	-315
Cu ²⁺	830	9	² E _g	-830	² E _g	-830	² T ₂	-830

Sytuacja staje się bardziej skomplikowana przy uwzględnieniu sprzężenia spinowo-orbitalnego dla termów typu T. Weźmy pod uwagę konfigurację d^1 i odpowiadający jej term podstawowy swobodnego jonu w polu oktaedrycznym czyli 2D . Całkowity stopień degeneracji tego termu wynosi 10, przy uwzględnieniu sprzężeń spinowego i orbitalnego $(2S+1)(2L+1)$. Pole oktaedryczne powoduje zmianę degeneracji i utworzenie dwóch poziomów 2E_g i ${}^2T_{2g}$. Degeneracja niżej energetycznego poziomu jest następnie zmieniana przez sprzężenie spinowo-orbitalne, efekt Zeemana pierwszego rzędu, zewnętrzne pole magnetyczne (pomiar podatności wykonywany jest w polu magnetycznym) i ostatecznie przez efekt Zeemana drugiego rzędu. Uwzględnienie tych oddziaływań prowadzi do wzorów podanych poniżej:

konfiguracja	λ	term	$\mu^2 =$ $(x = \frac{\lambda}{kT})$
Słabe pole			
d^1 (okatedr)	$+\zeta$	2T_2	$\frac{8 + (3x - 8)e^{\left(\frac{3x}{2}\right)}}{x \left[2 + e^{\left(\frac{3x}{2}\right)} \right]}$
d^9 (tetraedr)	$-\zeta$		
d^2 (okatedr)	$+\frac{\zeta}{2}$	3T_1	$\frac{3 \left[0,625x + 6,8 + (0,125x + 4,09)e^{-3x} - 10,89e^{\left(\frac{9x}{2}\right)} \right]}{x \left[5 + 3e^{-3x} + 3e^{\frac{9x}{2}} \right]}$
d^8 (tetraedr)	$+\frac{\zeta}{2}$		
d^6 (okatedr)	$-\frac{\zeta}{4}$	3T_2	$\frac{3 \left[28x + 9,33 + (22,5x + 4,17)e^{-3x} + (24,5x - 13,5)e^{-5x} \right]}{x \left[7 + 5e^{-3x} + 3e^{-5x} \right]}$

d^4 (tetraedr)	$+\frac{\zeta}{4}$		
d^7 (okatedr)	$-\frac{\zeta}{3}$	4T_1	$\frac{3\left[3,15x+3,92+(2,84x+2,13)e^{-\frac{15x}{4}}+(4,7x-6,5)e^{-6x}\right]}{x\left[3+5e^{-\frac{15x}{4}}+3e^{-6x}\right]}$
d^3 (tetraedr)	$+\frac{\zeta}{3}$		
Silne pole			
d^1 (okatedr)	$+\zeta$	2T_2	$\frac{8+(3x-8)e^{\left(-\frac{3x}{2}\right)}}{x\left[2+e^{\left(\frac{3x}{2}\right)}\right]}$
d^5 (oktaedr)	$-\zeta$		
d^2 (okatedr)	$+\frac{\zeta}{2}$	3T_1	$\frac{3\left[5x+15+(x+9)e^{-2x}-24e^{-3x}\right]}{2x\left[5+3e^{-2x}+e^{-3x}\right]}$
d^4 (oktaedr)	$+\frac{\zeta}{2}$		

Zastanówmy się teraz chwilę na wpływem efektu Zeemana na właściwości magnetyczne. Wspomniano powyżej o efekcie pierwszego- i drugiego rzędu. Jak wiadomo, zewnętrzne pole magnetyczne powoduje zniesienie degeneracji poziomów energetycznych proporcjonalnie do natężenia pola magnetycznego. Jest to efekt Zeemana pierwszego rzędu, a symetryczne rozszczepienie poziomów energetycznych odpowiada orientacji jonów w zewnętrznym polu i oczywiście orientacji samego pola. Innymi słowy efekt pierwszego rzędu zmienia degenerację poziomów nie zmieniając średniej energii poziomu zdegenerowanego czyli następuje rozszczepienie „symetryczne” względem energii poziomu wyjściowego. Natomiast zmiana energii, proporcjonalna do kwadratu natężenia pola magnetycznego, powoduje zaburzenie energii stanu podstawowego poprzez mieszanie termów podstawowego i wyższych. Obniżenie energii stanu podstawowego jest proporcjonalne do H^2 . Schemat poniższy przedstawia wpływ poszczególnych czynników na degenerację poziomów energetycznych w przypadku jonu o konfiguracji d^1 łącznie z wartościami energii poszczególnych poziomów.



Obsadzenie rozszczepionych poziomów energetycznych jest uzależnione od temperatury. Jednak należy mieć na uwadze, że wpływ czynnika temperaturowego będzie zależny od energii rozkładu termów. Dla przykładu weźmy dwa jony lantanowców. Z jednej strony jon europu(III) o konfiguracji f^6 , dla którego term podstawowy 7F_0 jest niżej energetyczny od tripletowego stanu 7F_1 przy czym różnica energii wynosi tylko około 0.03 eV co odpowiada przesunięciu pasm na widmach absorpcyjnych o 250 cm^{-1} . W takim wypadku tylko w niskich temperaturach decydującą rolę odgrywa niezależny od temperatury efekt Zeemana drugiego rzędu, w temperaturach wyższych obsadzenie stanu 7F_1 ma istotny wpływ na właściwości magnetyczne jonu Eu^{3+} . Inaczej sytuacja wygląda dla jonu Sm^{3+} o konfiguracji f^5 . W tym wypadku pierwszy wzbudzony stan ${}^6H_{7/2}$ ma energię wyższą o 0.12 eV (1000 cm^{-1}) od podstawowego termu ${}^6H_{5/2}$. W takim wypadku efekt Zeemana drugiego rzędu nie wykazuje zależności od obsadzenia stanów wzbudzonych pojawiających się wraz ze wzrostem temperatury. Paramagnetyzm takiego jonu jest określany jako niezależny od temperatury paramagnetyzm van Vlecka. Sytuacja taka występuje w przypadku związków koordynacyjnych metali przejściowych, dla których rozszczepienie w polu ligandów jest z reguły na tyle silne, że wpływ temperatury na właściwości magnetyczne jonów jest widoczny dopiero w stosunkowo wysokich temperaturach, gdzie właściwości paramagnetyczne są stosunkowo niewielkie. Jednak należy mieć na uwadze fakt, że taki stan jest zależny również od rodzaju termu podstawowego.

Siła pola ligandów może być mniejsza niż inne oddziaływania, i w takim przypadku można traktować atom centralny związku koordynacyjnego jak wolny jon. Przypadek taki

(dużych rozszczepień multipletów) występuje dla jonów lantanowców. Pole ligandów może być silniejsze niż oddziaływanie spinowo-orbitalne, ale słabsze od innego rodzaju oddziaływań i wtedy mamy do czynienia ze słabym polem ligandów. Kolejny rodzaj pola można wyróżnić gdy jego siła jest większa od sprzężenia orbitalnego i spinowo-orbitalnego ale mniejsza niż oddziaływanie spinowe. W tym pośrednim polu ligandów reguła Hunda mówiąca o uprzywilejowaniu najwyższej multipletowości układu zostaje złamana, a multipletowość układu „rozgranicza się” na odrębne poziomy t_{2g} i e_g (oktaedr). Ostatni przypadek, silnego pola gdy wszystkie inne oddziaływania są słabsze niż pole ligandów charakteryzuje się złamaniem pierwszej reguły Hunda i stany ze sparowanymi elektronami mają niższą energię niż stany o niesparowanych spinach. Zmiany energii termów w zależności od siły pola dobrze przedstawiają diagramy Tanabe-Sugano i jak można zauważyć dla konfiguracji d^4 , d^5 , d^6 i d^7 przy pewnej sile pola ligandów następuje sparowanie spinów.

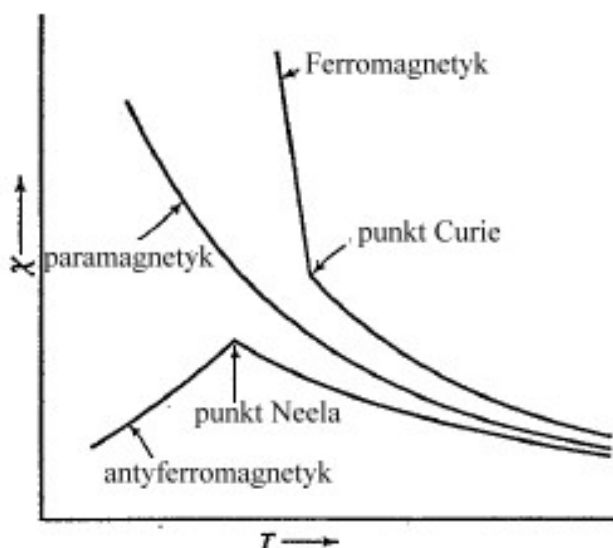
Weźmy jeszcze pod uwagę jony metali przejściowych czwartego i piątego okresu czyli pierwiastków $4d$ i $5d$ -elektronowych. W przypadku związków koordynacyjnych tych metali częściej niż dla związków koordynacyjnych jonów $3d$ -elektronowych spotyka się układy diamagnetyczne. Z jednej strony można powiązać ten fakt z większym oddziaływaniem orbitali d atomu centralnego z ligandami (większy efekt nefeloauksetyczny). Ponadto dla pierwiastków drugiego i trzeciego okresu wartości stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego są znacznie większe niż w przypadku pierwiastków $3d$ -elektronowych. W tabeli 13.6 zebrano przykładowe wartości stałych sprzężenia dla jonów swobodnych (ζ) oraz związków koordynacyjnych (λ) wybranych jonów $4d$ i $5d$ -elektronowych.

Tabela 13.6. Wartości stałych sprzężenia spinowo-orbitalnego [cm^{-1}] dla swobodnych jonów oraz związków koordynacyjnych oktaedrycznych metali $4d$ i $5d$ -elektronowych.

konfiguracja	jon	ζ	Term podstawowy	λ
$4d^2$	Mo(IV)	850	$^3T_{1g}$	+425
$4d^3$	Mo(III)	800	$^4A_{2g}$	+267
$4d^4$	Ru(IV)	1400	$^3T_{1g}$	-700
$4d^5$	Ru(III)	1250	$^3T_{2g}$	-1250
	Rh(IV)	1700		-1700
$5d^2$	W(IV)	2300	$^3T_{1g}$	+1150
	Re(V)	3700		+1850
$5d^3$	W(III)	1800	$^4A_{2g}$	+600
	Re(IV)	3300		+1100

$5d^4$	Re(III)	2500	$^3T_{1g}$	-1250
	Os(IV)	4000		-2000
	Ir(V)	5000		-2750
$5d^5$	Os(III)	3000	$^3T_{2g}$	-3000
	Ir(IV)	5000		-5000

Do tej pory rozważaliśmy układy, w których własności magnetyczne odpowiadały izolowanym centrom paramagnetycznym. Taka sytuacja jest częsta w przypadku związków koordynacyjnych gdyż diamagnetyczne ligandy otaczające jony centralne rzeczywiście powodują brak wzajemnych oddziaływań magnetycznych w próbce. Ale istnieją układy koordynacyjne, w których momenty magnetyczne poszczególnych centrów oddziałują ze sobą czy to za sprawą odpowiednio krótkich odległości pomiędzy nimi w sieci krystalicznej, czy też dzięki przenoszeniu oddziaływań poprzez odpowiednie ligandy. Zaniedbując orbitalny moment magnetyczny jonów, oddziaływanie to można opisać wyrażeniem: $\Delta E = 2JS_iS_k$, w którym J oznacza stałą sprzężenia wymiany i nie odpowiada kwantowej liczbie J . Dodatnia wartość J oznacza, że spiny oddziałujących centrów paramagnetycznych są ustawione w tym samym kierunku, a ujemna wskazuje na sparowanie spinów. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z ferromagnetyzmem, a w drugim z antyferromagnetyzmem. Obydwa typy oddziaływań, ferromagnetyczne i antyferromagnetyczne, wykazują odpowiednią zależność temperaturową jak to zostało przedstawione na rysunku 13.3.



Rysunek 13.3. Zmiany podatności magnetycznej w zależności od temperatury dla różnych substancji magnetycznych.

Antyferromagnetyzm jest dość częstym zjawiskiem spotykanym w przypadku związków koordynacyjnych. Weźmy pod uwagę układ bimetaliczny, dwujądrowy związek

koordynacyjny, w którym obydwa jony centralne są paramagnetyczne. Każdy z jonów centralnych posiada spinowy moment magnetyczny (S), a całkowity moment magnetyczny związku to S' . Całkowity moment S' przyjmuje wartości od 0 do $2S$, czyli $2S + 1$ wartości. Każda z tych wartości definiuje odrębny poziom energetyczny, z których każdy wykazuje multipletowość równą $2S' + 1$, i posiada energię wyrażoną wzorem $J[S'(S' + 1)]$, gdzie J oznacza stałą sprzężenia. (często wartość stałej J jest definiowana jako wartość podwojona i wtedy energia jest wyrażana wzorem $\frac{1}{2}J[S'(S' + 1)]$) Ujemna wartość stałej J oznacza, że mamy do czynienia z oddziaływaniem antyferromagnetycznym. Poziom podstawowy definiowany jest przez $S' = 0$, a najwyżej energetyczny poziom $S' = 2S$. W przypadku ferromagnetyzmu, gdzie spiny są równoległe poziom podstawowy to $S' = 2S$. Rozkład poziomów energetycznych układu antyferromagnetycznego przedstawiony jest na rysunku 13.4.

	S'	multipletowość $2S'+1$	energia $J(S'(S'+1))$
—	$2S$	$4S+1$	$J[2S(2S+1)]$
—	2	5	$6J$
—	1	3	$2J$
—	0	1	0

Rysunek 13.4. Multipletowość i energie poziomów w dwujądrowych związkach koordynacyjnych z oddziaływaniem antyferromagnetycznym.

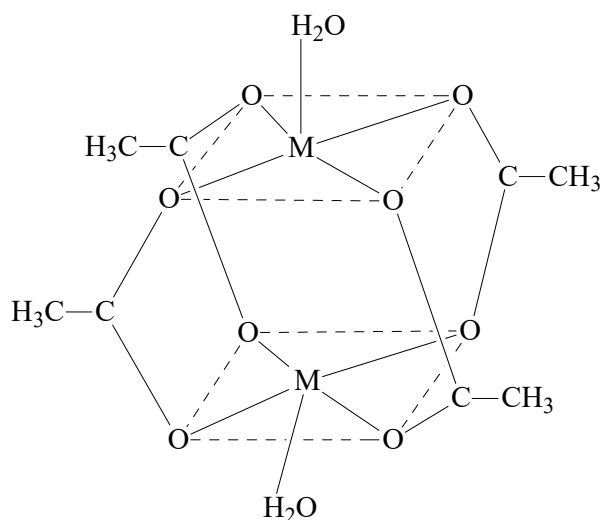
Podatność magnetyczna takiego układu jest opisywana równaniem van Vlecka, przy czym rozkład multipletów na skali energii jest porównywalny z wartością czynnika temperaturowego kT . Odpowiednie równanie ma postać

$$\chi_M = \frac{N \sum \left(\frac{E_{i(1)}^2}{kT} - 2E_{i(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_{i(0)}}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_{i(0)}}{kT}\right)}. \quad \text{Efekt Zeemana pierwszego rzędu powoduje}$$

rozszerzenie poziomu na $2S'+1$ poziomów o energiach w zakresie od $-g\beta HS'$ do $+g\beta HS'$, a

tym samym czynnikiem $\frac{E_{i(1)}^2}{kT}$ można wyrazić za pomocą $\frac{g^2 \beta^2}{kT} [S'^2 + (S' + 1)^2 + \dots + 0 \dots + (-S')^2]$.

W przypadku gdy cząsteczka składa się z dwóch różnych centrów paramagnetycznych, wtedy wzory się komplikują przez konieczność określenia wartości S' z szeregu $S_i - S_k$ do $S_i + S_k$. Wartość czynnika g , który dla momentu czysto spinowego wynosi 2, jest zależna od wkładu momentu orbitalnego. Jeżeli następuje mieszanie termów podstawowego z wyższymi, czynnik g będzie niezależny od temperatury, ale nadal jego wartość będzie różna od 2. Przykładami związków, w których mamy do czynienia z wzajemnym oddziaływaniem centrów paramagnetycznych są octany miedzi(II) i chromu(II) o ogólnym wzorze $[M_2(CH_3COO)_4]$, w których jony octanowe są ligandami mostkowymi jak to przedstawiono na poniższym schemacie.



W tych octanach (uwodnionych lub bezwodnych) następuje wzajemne oddziaływanie atomów centralnych, w przypadku octanu miedzi(II) poprzez orbitale $d_{x^2-y^2}$, a w octanie chromu(II) również poprzez d_{xz} , d_{yz} i d_{z^2} .

Chemia wybranych pierwiastków przejściowych

14. Pierwiastki przejściowe czwartego okresu

Metale przejściowe czwartego okresu są twarde, trudno topliwe, elektrododatnie, dobrze przewodzą ciepło i elektryczność. Wyjątek stanowi miedź, metal miękki i ciągliwy, dość szlachetny, zajmujący drugie miejsce (po srebrze) jako przewodnik ciepła i elektryczności. Niektóre właściwości tych metali zestawiono w tabeli. Mangan i żelazo są atakowane dość łatwo przez tlen z powietrza, lecz inne metale są na ogół niereaktywne w temperaturze pokojowej. W wyniku ogrzewania wszystkie reagują z fluorowcami, siarką i innymi niemetalami. Węgliki, azotki i borki są zwykle związkami niestechiometrycznymi, międzywęzłowymi, twardymi i trudno topliwymi.

	Temp. topn. [° C]	Właściwości	Gęstość [g·cm ⁻³]	Rozpuszczalność w kwasach
Ti	1668	Twardy, odporny na korozję	4,51	Gorący HCl, HF
V	1890	Twardy, odporny na korozję	6,11	HNO ₃ , HF, stęż. H ₂ SO ₄
Cr	1875	Twardy, odporny na korozję	7,19	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Mn	1244	Biały, kruchy, reaktywny	7,18	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Fe	1537	Z połyskiem reaktywny	7,87	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Co	1493	Twardy, niebieskawy	8,90	Powolne rozpuszczalnie w rozcieńczonym HCl
Ni	1453	Bardzo odporny na korozję	8,91	Rozcieńczone HCl, H ₂ SO ₄
Cu	1083	Miękki, ciągliwy, czerwony	8,94	HNO ₃ , gorący stężony H ₂ SO ₄

Możemy stwierdzić, że z wyjątkiem miedzi, dla której są znane dwuskładnikowe związki i kompleksy miedzi(I) oraz jonu Cu⁺, chemia formalnych stopni utlenienia 1, 0, -1 i -2 dotyczy wyłącznie:

- ligandów π -akceptorowych, takich jak CO, NO, PR₃, CN⁻, 2,2'-bipirydyna itp.;
- związków metaloorganicznych, w których alkeny, alkiny lub cząsteczki aromatyczne, np. benzen, są związane z metalem.

Związki dwuskładnikowe na +2 stopniu utlenienia są zwykle jonowe. Tlenki metali są zasadowe; mają one strukturę NaCl, lecz są często niestechiometryczne, zwłaszcza w przypadku Ti, V i Fe. Akwajony, [M(H₂O)₆]²⁺, z wyjątkiem nieznanego jonu Ti²⁺, są dobrze

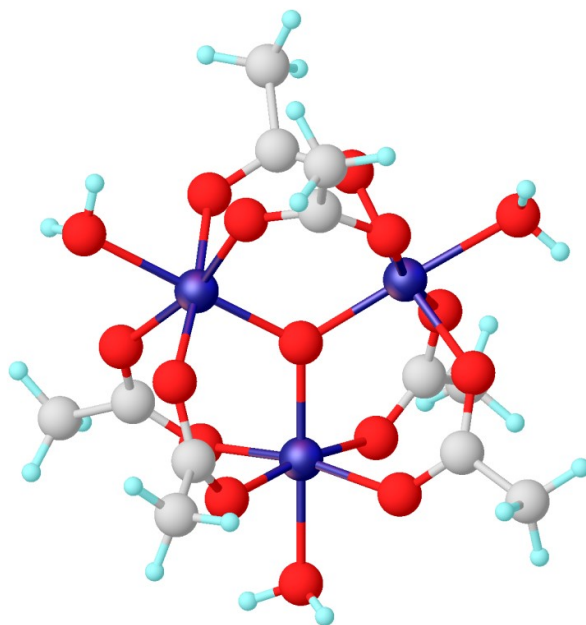
zdefiniowane w roztworze i substancjach krystalicznych. Należy zauważyć., że jony V^{2+} , Cr^{2+} i Fe^{2+} są utleniane przez powietrze w roztworze kwaśnym. Akwajony można otrzymać przez rozpuszczenie metali, tlenków, węglanów itp. w kwasach, a także przez elektrolityczną redukcję soli M^{3+} . Uwodnione sole z niekompleksującymi anionami zawierają zwykle $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Pewne hydraty halogenków nie zawierają jednak akwajonów. Na przykład $VCl_2 \cdot 4H_2O$ to *trans*- $VCl_2(H_2O)_4$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ jest polimerem z jednostkami *cis*- $MnCl_2(H_2O)_4$; diakwakompleksy Mn, Fe, Co, Ni i Cu mają liniową strukturę polimeryczną, stanowiącą łańcuch połączonych krawędziami oktaedrów *trans*- $[MCl_4(H_2O)_2]$. $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ zawiera jednostki *trans*- $FeCl_2(H_2O)_4$.

Cząsteczki wody w kompleksie $[M(H_2O)_6]^{2+}$ mogą być usuwane przez takie ligandy, jak NH_3 , en, $EDTA^{4-}$, CN^- , acac itp. Powstające kompleksy mogą być kationowe, obojętne lub anionowe, zależnie od ładunku ligandów. Dla kompleksów Mn^{2+} stałe trwałości w roztworze wodnym są małe w porównaniu ze stałymi innych jonów ze względu na brak energii stabilizacji w polu ligandów w przypadku jonu d^5 . W kompleksach jony są zwykle oktaedryczne, lecz w przypadku jonów Cu^{2+} i Cr^{2+} dwie cząsteczki H_2O w położeniach *trans* są znacznie bardziej oddalone od metalu niż pozostałe cztery cząsteczki w położeniach ekwatorialnych, ze względu na efekt Jahn–Tellera. W przypadku Mn kompleks $[Mn(EDTA)H_2O]$ jest siedmiokoordynacyjny. Z jonami halogenkowymi, SCN^- i niektórymi innymi ligandami mogą powstawać tetraedryczne kompleksy MX_4^{2-} i MX_2L_2 , przy czym tendencja do ich tworzenia jest najsilniejsza w przypadku Co, Ni i Cu. W wyniku dodania OH^- do roztworów M^{2+} powstają wodorotlenki; niektóre z nich można otrzymać w postaci krystalicznej. $Fe(OH)_2$ i $Ni(OH)_2$ mają strukturę brucytu, $Mg(OH)_2$. Po dodaniu HCO_3^- wytrącają się węglany Mn, Fe, Co, Ni i Cu.

Na stopniu utlenienia +3 wszystkie pierwiastki przejściowe tworzą przynajmniej niektóre związki, w przypadku Cu jednak znanych jest tylko niewiele kompleksów, nieodpornych na działanie wody. Fluorki (MF_3) i tlenki (M_2O_3) są na ogół jonowe, lecz chlorki, bromki i jodki (jeżeli są znane), a także siarczki i podobne związki mają znaczny charakter kowalencyjny. Pierwiastki od Ti do Co tworzą oktaedryczne jony, $[M(H_2O)_6]^{3+}$. Jony Co^{3+} i Mn^{3+} są bardzo łatwo redukowane przez wodę. Jony Ti^{3+} i V^{3+} są utleniane przez powietrze. W roztworze wodnym w celu zapobieżenia hydrolizie konieczne jest zakwaszenie roztworu. W wyniku dodania OH^- do roztworów wodnych nie powstają prawdziwe wodorotlenki, lecz uwodnione tlenki. W dość stężonych roztworach halogenków powstają zwykle kompleksy typu $[MCl(H_2O)_5]^{2+}$, $[MCl_2(H_2O)_4]^+$ itp., a krystaliczne chlorki V, Fe i Cr

są typu *trans*-[VCl₂(H₂O)₄]⁺Cl⁻·2H₂O. Ałuny, np. CsTi(SO₄)₂·12H₂O lub KV(SO₄)₂·12H₂O, zawierają jon heksaakwa podobnie jak pewne hydraty, np. Fe(ClO₄)₃·10H₂O.

Istnieją liczne kompleksy M^{III}, anionowe, kationowe lub obojętne, zwykle oktaedryczne. W przypadku Cr³⁺ i Co³⁺ zwłaszcza znane są setki kompleksów, nie ulegających reakcji podstawienia. Typowe kompleksy oktaedryczne to [TiF₆]³⁻, [V(CN)₆]³⁻, [Cr(acac)₃] i [Co(NH₃)₆]³⁺. Halogenki, MX₃, działają jak kwasy Lewisa i tworzą kompleksy, np. [VX₃(NMe₃)₂] i [CrCl₃(THF)₃], a także cząstki jonowe [VCl₄]⁻, [CrCl₄]⁻ itp. Charakterystyczne dla jonów M³⁺ jest tworzenie zasadowych karboksylanów, zawierających atom O w środku trójkąta utworzonego przez atomy metalu.



Rysunek 14.1. Octan chromu(III)

Są one połączone przez karboksylanowe grupy mostkowe, a szósta pozycja koordynacyjna jest zajęta przez cząsteczkę wody lub inny ligand. Wykazano, że jednostka zawierająca w środku tlen występuje w karboksylanach V, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Rh i Ir.

Stopień utlenienia +4 jest najważniejszym stopniem utlenienia tytanu, którego chemia jest chemią TiO₂, TiCl₄ i związków pochodnych. Chociaż istnieją takie związki jak VCl₄, chemia V⁴⁺ jest głównie chemią oksowanadu(IV) lub jonu wanadylowego VO²⁺. Jon ten zachowuje się jak jon M²⁺ i tworzy wiele kompleksów, które mogą być kationowe, obojętne lub anionowe, zależnie od ligandu. Pozostałe pierwiastki nie występują zbyt często na +4 stopniu utlenienia; wyjątek stanowią fluorki, jony fluorokompleksowe, oksoaniony i nieliczne

kompleksy. Dla niewielu pierwiastków, zwłaszcza dla Cr, znane są związki tetraedryczne zawierające grupy $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$ i $-\text{CR}_3$, np. $\text{Cr}(\text{OCH}_3)_4$ i $\text{Cr}(\text{1-norbomyl})_4$.

Stopnie utlenienia V i wyższe występują w przypadku V, Cr, Mn i Fe we fluorkach, fluorokompleksach i oksoanionach, np. CrF_5 , KMnO_4 i K_2FeO_4 , wszystkie te związki są silnymi utleniaczami.

14.1. Tytan

Tytan ma strukturę elektronową powłoki walencyjnej $3d^2 4s^2$. Energia usunięcia czterech elektronów jest tak duża, że jon Ti^{4+} nie może istnieć, a związki tytanu(IV) są kowalencyjne. Istnieją pewne podobieństwa między Ti^{IV} i Sn^{IV} , a ich promienie są zbliżone. TiO_2 (rutyl) jest izomorficzny z kasyterytem SnO_2 i podobnie żółknie po ogrzaniu. Czerochlorek tytanu jest, podobnie jak SnCl_4 , dającą się destylować cieczą, która łatwo ulega hydrolizie pod działaniem wody, zachowuje się jak kwas Lewisa i tworzy addukty z cząsteczkami donorowymi. Bromek i jodek, które tworzą krystaliczne sieci cząsteczkowe są także izomorficzne z odpowiednimi halogenkami pierwiastków grupy 14.

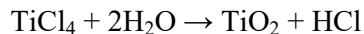
Tytan jest dość rozpowszechniony w skorupie ziemskiej (0,6%). Jego główne rudy to ilmenit (FeTiO_3) i rutil, jedna z kilku odmian krystalicznych TiO_2 . Nie jest możliwe otrzymanie metalu przez redukcję TiO_2 węglem, powstaje bowiem bardzo trwały węglik. Stosuje się dość kosztowną metodę Krolla. Na ilmenit lub rutil działa się w temperaturze czerwonego żaru węglem i chlorem otrzymując TiCl_4 , który poddaje się destylacji frakcyjnej w celu uwolnienia od takich zanieczyszczeń, jak FeCl_3 . Następnie redukuje się TiCl_4 stopionym magnezem w temp. ok. 800°C w atmosferze argonu; otrzymując Ti jako gąbczastą masę, z której usuwa się nadmiar Mg i MgCl_2 przez odparowanie w temp. 1000°C . Gąbkę można następnie stopić w łuku elektrycznym i odlać w bloki; konieczne jest zastosowanie atmosfery Ar lub He, gdyż gorący tytan łatwo reaguje z N_2 i O_2 .

Tytan jest lżejszy niż inne metale o podobnych właściwościach mechanicznych i cieplnych, a także niezwykle odporny na korozję. Stosuje się go przy budowie turbin, samolotów i statków, a także w przemyśle chemicznym. Nie ulega działaniu rozcieńczonych kwasów i zasad. Rozpuszcza się w gorącym HCl , tworząc chlorokompleksy Ti^{3+} , a także w HF lub $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, tworząc fluorokompleksy. Z gorącym HNO_3 tytan tworzy uwodniony tlenek.

Struktury przestrzenne związków tytanu na różnych stopniach utlenienia są następujące: Ti^{+2} , Ti^{+3} oktaedryczna dla większości związków i w roztworach, Ti^{4+} tetraedryczna w $TiCl_4$, oktaedryczna w TiO_2 i kompleksach Ti^{IV} .

14.1.1. Dwuskładnikowe związki tytanu

Czterochlorek tytanu, bezbarwna. ciecz (temp. wrz. $136^{\circ}C$), ma ostry zapach i ulega energicznej, chociaż nie gwałtownej, hydrolizie pod działaniem wody:



W przypadku niedoboru wody lub po dodaniu $TiCl_4$ do wodnego roztworu HCl powstają produkty częściowej hydrolizy.

Dwutlenek tytanu tworzy trzy odmiany krystaliczne - rutil, anataz i brukit - wszystkie występujące w przyrodzie. TiO_2 , stosowany w dużych ilościach jako biały pigment farb, otrzymuje się przez utlenienie w fazie gazowej (pary) $TiCl_4$ tlenem. Osady otrzymane w wyniku dodania OH^- do roztworów Ti^{IV} należy uważać za uwodniony TiO_2 , nie zaś prawdziwy wodorotlenek. Substancja ta jest amfoteryczna i rozpuszcza się w stężonym roztworze $NaOH$.

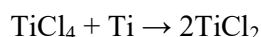
14.1.2. Kompleksy tytanu(IV)

Brak jest pewnego dowodu istnienia akwajonu Ti^{4+} . W wodnych roztworach Ti^{4+} występują tylko oksocząsteczki; można wytrącić zasadowe oksosole lub uwodnione tlenki. Te związki mają takie wzory jak $TiOSO_4 \cdot H_2O$ i $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$, i tworzą łańcuchy lub pierścienie, $(Ti-O-Ti-O)_x$. Roztwory otrzymane przez rozpuszczenie metalu lub jego uwodnionego tlenku w wodnym roztworze HF zawierają jony fluorokompleksowe, głównie $[TiF_6]^{2-}$, które można wyodrębnić jako krystaliczne sole. W wodnym roztworze HCl , $TiCl_4$ tworzy żółte kompleksowe oksoaniony, lecz z roztworów nasyconych gazowym HCl można otrzymać sole jonu $[TiCl_6]^{2-}$. Halogenki tworzą związki typu, TiX_4L i TiX_4L_2 , substancje krystaliczne, często rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Związki te są zawsze oktaedryczne. Związki $[TiCl_4(OPCl_3)]_2$ i $[TiCl_4(MeCOOEt)]_2$ są dimerami, z dwoma mostkami chlorowymi, natomiast w przypadku $[TiCl_4(OPCl_3)]_2$ występuje koordynacja oktaedryczna z grupami *cis*- $OPCl_3$. Jedną z najbardziej charakterystycznych reakcji wodnych roztworów Ti jest pojawienie się intensywnie pomarańczowego zabarwienia po dodaniu H_2O_2 . Poniżej $pH = 1$ główną cząstką w roztworze jest $[Ti(O_2)(OH)(H_2O)]^+$.

14.1.3. Chemia tytanu(III), d^1 , i tytanu(II), d^2

Chlorek tytanu(III) (TiCl_3) tworzy kilka odmian krystalicznych. Fioletową odmianę α otrzymuje się przez redukcję wodorem par TiCl_4 w temp. 500-1200°C. W wyniku redukcji TiCl_4 przez alkilogliny w obojętnych chemicznie rozpuszczalnikach powstaje brunatna odmiana β , która przekształca się w odmianę α w temp. 250-300°C. Odmiana ta ma sieć warstwową zawierającą grupy TiCl_6 . $\beta\text{-TiCl}_3$ jest włóknisty i zawiera pojedyncze łańcuchy oktaedrów TiCl_6 połączonych krawędziami.

Syntezę chlorku tytanu(II) przeprowadza się w wysokiej temperaturze:



lub



Wodne roztwory jonu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ otrzymuje się, redukując roztwory Ti^{IV} elektrolitycznie lub cynkiem. Fioletowe roztwory redukują O_2 , należy więc pracować z nimi w atmosferze N_2 lub H_2 . Roztwory Ti^{3+} stosuje się jako szybko działające, łagodne reduktory. W roztworach zakwaszonych główną cząstką jest $[\text{TiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Nie istnieje chemia wodnych roztworów Ti^{2+} ze względu na jego łatwe utlenianie się, w środowiskach niewodnych można jednak otrzymać nieliczne kompleksy tytanu(II), np. $[\text{TiCl}_4]^{2-}$.

14.2. Wanad

Wanad jest rozpowszechniony w przyrodzie, jego zawartość w eksploatowanych rudach jest jednak na ogół niewielka. Występuje w ropie naftowej ze złóż w Wenezueli i jest odzyskiwany jako V_2O_5 z pyłów piecowych po spaleniu. Bardzo czysty wanad jest trudno otrzymać, ponieważ, podobnie jak tytan, łatwo reaguje z O_2 , N_2 i C w wysokich temperaturach występujących w procesach metalurgicznych. Wanad jest stosowany przede wszystkim jako dodatek stopowy do stali i żeliwa, którym nadaje plastyczność; ze względu na to wytwarza się go głównie w postaci stopu z żelazem, ferrowanadu. Metaliczny wanad nie jest atakowany przez powietrze, alkalia lub kwasy nieutleniające (z wyjątkiem HF) w temperaturze pokojowej. Rozpuszcza się w HNO_3 , stężonym H_2SO_4 i wodzie królewskiej.

Budowa geometryczna cząsteczek najważniejszych klas związków wanadu jest następująca: V^{2+} i V^{3+} – oktaedryczna; V^{4+} – tetraedryczna jak w przypadku VCl_4 , piramida tetragonalna w $\text{O}=\text{V}(\text{acac})_2$; V^{5+} – oktaedryczna jak np. w $[\text{VO}(\text{ox})_2]^{3-}$.

14.2.1. Związki binarne (dwuskładnikowe)

Spośród związków halogenowych na najwyższym stopniu utlenienia znany jest tylko VF_5 . Jest to bezbarwna ciecz (temp. wrz. 48°C) o dużej lepkości, zbudowana z łańcuchów oktaedrów VF_6 połączonych mostkami *cis*-V–F–V. W stanie pary VF_5 jest monomerem.

Czterochlorek wanadu otrzymuje się z pierwiastków lub z CCl_4 i V_2O_5 w temperaturze czerwonego żaru. Jest to ciemnoczerwony olej (temp. wrz. 154°C), który pod działaniem wody ulega gwałtownej hydrolizie, tworząc roztwory chlorku oksowanadu(IV). Łatwo dysocjuje tracąc chlor, powoli podczas przechowywania i szybko w temperaturze wrzenia, tworząc fioletowy VCl_3 . Ten ostatni związek może ulegać rozkładowi do bladezielonego, trwałego VCl_2 .

Tlenek wanadu(V), V_2O_5 , powstaje np. podczas dodania rozcieńczonego H_2SO_4 do roztworów wanadanu amonowego wytrącając się w postaci ceglastoczerwonego osadu. Jest to tlenek kwasowy, który rozpuszcza się w roztworze NaOH , tworząc bezbarwne roztwory zawierające jony ortowanadanowe, $[\text{VO}_4]^{3-}$. Po zakwaszeniu przebiega szereg reakcji, w których powstają hydroksoaniony i palianiony. W roztworach silnie kwaśnych powstaje jon dioksowanadowy(V), VO_2^+ .

Oksoaniony VO_2^+ i VO^{2+} tworzą liczne związki kompleksowe. Grupa VO_2^+ jest kątowna. Przykładami kompleksów są *cis*- $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^-$, *cis*- $[\text{VO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ i *cis*- $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$. Dla dioksozwiązków metali nie zawierających elektronów *d* konfiguracja *cis* jest uprzywilejowana w stosunku do konfiguracji *trans*, która występuje w niektórych innych dioksozwiązkach metali, np. $[\text{RuO}_2]^{2+}$, gdyż silnie π -donorowe ligandy O wykorzystują po jednym orbitalu $d\pi$ (d_{xz} , d_{yz}) i mają udział w trzecim orbitalu (d_{xy}), podczas gdy w konfiguracji *trans* miałyby udział w dwóch orbitalach $d\pi$, a jeden byłby nie wykorzystany. Związki oksowanadowe(IV), czyli wanadyłowe, należą do najtrwalszych i najważniejszych związków wanadu, a jednostka VO zostaje zachowana w różnych reakcjach chemicznych. Roztwory V^{3+} ulegają utlenieniu w powietrzu, natomiast V^{3+} jest łatwo redukowany przez łagodne reduktory, przy czym powstaje niebieski jon oksowanadowy(IV), $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. W wyniku dodania zasady do $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ powstaje żółty uwodniony tlenek $\text{VO}(\text{OH})_2$, który rozpuszcza się w kwasach tworząc kation.

Związki oksowanadowe(IV) są zwykle niebieskozielone. mogą to być związki pięciokoordynacyjne o strukturze piramidy tetragonalnej lub związki sześciokoordynacyjne o zdeformowanej strukturze oktaedrycznej. Przykłady tych związków to $[\text{VO}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ i $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Wiązanie VO jest krótkie (1,56 - 1,59 Å), wiązania VO można

więc traktować jako wielokrotne, przy czym składowa π jest uwarunkowana przeniesieniem elektronów $O(p\pi) \rightarrow V(d\pi)$. Wszystkie kompleksy pięciokoordynacyjne, jako niewysyczone, przyłączają bardzo łatwo szósty ligand, stając się kompleksami oktaedrycznymi.

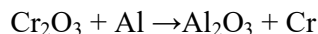
W wyniku elektrolitycznej lub chemicznej redukcji kwaśnych roztworów wanadanów lub V^{4+} powstają roztwory V^{3+} , które bardzo łatwo ulegają ponownemu utlenieniu do VO^{2+} . W wyniku dodania OH^- wytrąca się uwodniony tlenek V_2O_3 . W wyniku redukcji roztworów V^{3+} cynkiem w kwasie otrzymuje się fioletowe, wrażliwe na działanie powietrza roztwory $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Są one utleniane przez wodę z wydzielaniem wodoru. Sól $VSO_4 \cdot 6H_2O$ otrzymuje się w postaci fioletowych kryształów po dodaniu etanolu do zredukowanych roztworów siarczanu(VI). Ze względu na swą konfigurację d^3 jon $[V(H_2O)_6]^{2+}$ jest, podobnie jak $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, bierny kinetycznie, a jego reakcje podstawienia są stosunkowo powolne.

14.3. Chrom

Główną rudą chromu jest chromit, $FeCr_2O_4$, który jest spinelem zawierającym Cr^{III} w położeniach oktaedrycznych i Fe^{II} w położeniach tetraedrycznych. Gdy chodzi o otrzymanie czystego chromu, na chromit działa się stopionym $NaOH$ i O_2 , przekształcając Cr^{3+} w CrO_4^{2-} . Stop rozpuszcza się w wodzie i wytrąca dwuchromian sodu, który następnie poddaje się redukcji



Tlenek redukuje się np. glinem



Chrom jest odporny na korozję, stosuje się go do galwanicznego wytwarzania powłok ochronnych. Rozpuszcza się dość łatwo w HCl , H_2SO_4 i $HClO_4$, ulega jednak pasywacji pod wpływem HNO_3 . Chrom na stopniach utlenienia 2+ i 3+ tworzy związki o geometrii oktaedrycznej, na wyższych stopniach utleniania tetraedryczne.

14.3.1. Związki dwuskładnikowe

Bezwodne halogenki Cr^{2+} otrzymuje się przez działanie HCl , HBr lub I_2 na metal w temp. 600-700°C lub przez redukcję trójhalegenków wodorem w temp. 500-600°C. $CrCl_2$ rozpuszcza się w wodzie tworząc niebieski roztwór jonu Cr^{2+} . Czerwonofioletowy chlorek chromu(III), $CrCl_3$, otrzymuje się przez działanie $SOCl_2$ na uwodniony chlorek. Chlorek chromu(III) tworzy addukty z donorowymi ligandami. Fioletowy tetrahydrofuranian, *fac*- $[CrCl_3(THF)_3]$, który krystalizuje z roztworu utworzonego w wyniku działania niewielkiej

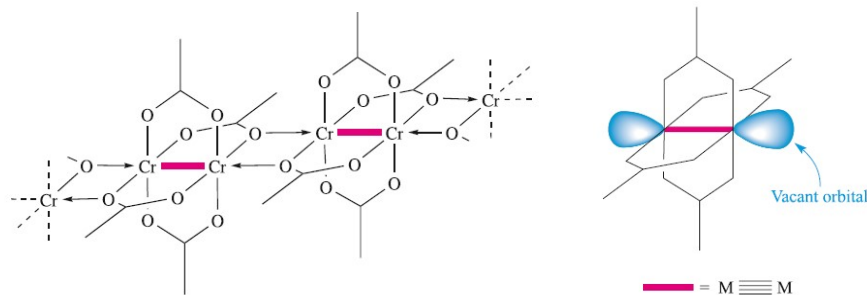
ilości cynku na CrCl_3 w THF, jest szczególnie przydatny do otrzymywania innych związków chromu, np. karbonylków lub związków metaloorganicznych.

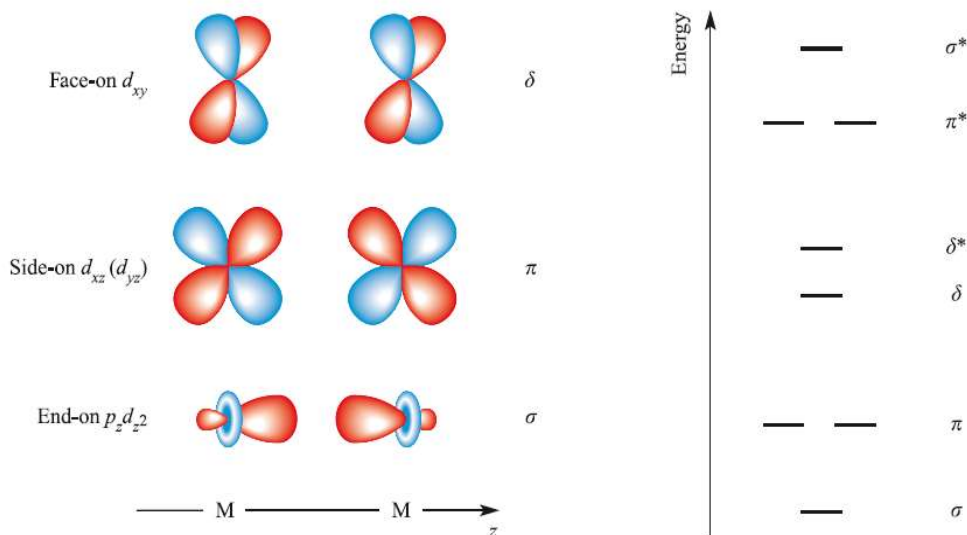
Zielony $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (struktura. korundu) powstaje w wyniku spalania chromu w tlenie, rozkładu termicznego CrO_3 lub prażenia uwodnionego tlenku, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ten ostatni związek, zwany powszechnie, wodorotlenkiem chromu, chociaż zawartość w nim wody jest zmienna, wytrąca się po dodaniu OH^- do roztworów soli Cr^{3+} . Uwodniony tlenek jest amfoteryczny; rozpuszcza się łatwo w kwasie, tworząc $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, i w stężonych alkaliach tworząc chromiany(III). Tlenek chromu i chrom, osadzone na innych tlenkach, są ważnymi katalizatorami wielu różnych reakcji.

Tlenek chromu(VI), CrO_3 , otrzymuje się jako pomarańczowoczerwony osad w wyniku dodania kwasu siarkowego(VI) do roztworów $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Jest termicznie nietrwały powyżej temperatury topnienia. (197°C), traci tlen tworząc Cr_2O_3 . CrO_3 jest rozpuszczalny w wodzie i silnie trujący. Reakcja CrO_3 z substancjami organicznymi przebiega energicznie, jest stosowany w chemii organicznej jako utleniacz, zwykle w postaci roztworu w kwasie octowym.

14.3.2. Chemia Cr^{2+} (d^4)

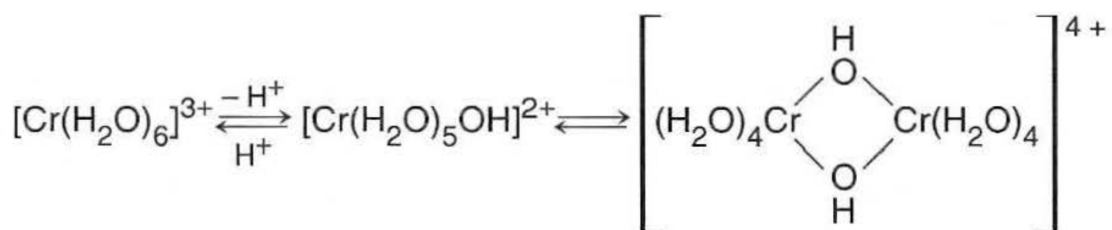
Roztwory wodne niebieskiego jonu chromu(II) można najdogodniej otrzymać, rozpuszczając chrom metaliczny w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Roztwory muszą być zabezpieczone przed działaniem powietrza; nawet gdy tak jest, rozkładają się z szybkością zależną od kwasowości i obecnych anionów, redukując wodę z wydzieleniem wodoru. Octan chromu(II), $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, wytrąca się jako czerwona substancja w wyniku dodania roztworu Cr^{2+} do roztworu octanu sodu. Krótkie wiązanie $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,36 Å) i diamagnetyzm są uwarunkowane istnieniem poczwórnego wiązania $\text{Cr}-\text{Cr}$, złożonego z jednej składowej σ , dwóch składowych π i jednej składowej δ .





14.3.3. Chemia Cr^{3+} (d^3)

Istnieje wiele kompleksów chromu(III), które, z nielicznymi wyjątkami, są sześciokoordynacyjne. Ich główną cechą jest względna bierność kinetyczna w roztworach wodnych. Heksaakwajon, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, występuje w licznych solach, np. w fioletowym hydracie, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, i ałunach, $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Chlorek tworzy trzy izomery, a pozostałe to ciemnozielony *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i bładozielony $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jest kwasowy, a hydroksojon kondensuje, tworząc dimeryczne, mostkowe cząsteczki.



W wyniku dalszego dodawania zasady, powstają rozpuszczalne cząstki polimeryczne o dużej masie cząsteczkowej i ostatecznie ciemnozielone żele uwodnionego tlenku.

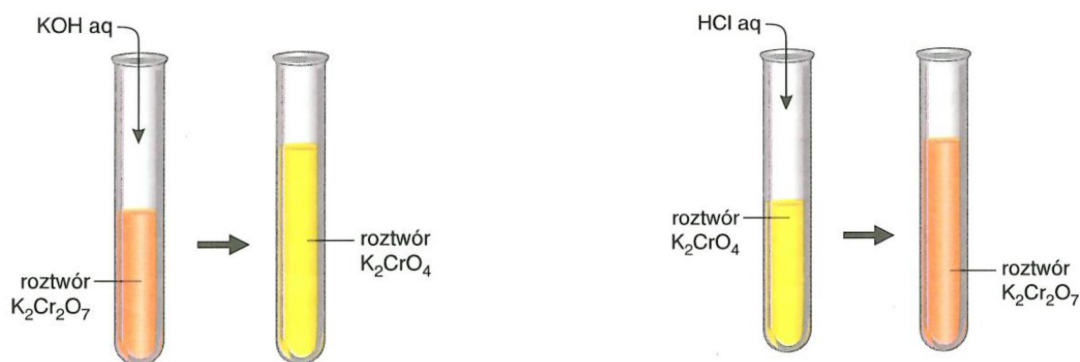
Najliczniejsze są kompleksy z NH_3 . Dostarczają one przykładów zasadniczo wszystkich rodzajów izomerii możliwych w kompleksach oktaedrycznych. Oprócz kompleksów jednordzeniowych, np. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, istnieje wiele kompleksów wielordzeniowych, w których dwa, a niekiedy więcej atomów metalu jest połączonych mostkami utworzonymi przez grupy OH lub, rzadziej, tlen w liniowej grupie $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$. Przykładem może być $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

14.3.4. Chemia Cr^{4+} (d^2) i chromu(V) (d^1)

Na tych stopniach utlenienia występuje niewiele związków chromu. Zielony jon Cr^{3+} utlenia się pod działaniem powietrza do purpurowego, rozpuszczalnego w węglowodorach związku Cr^{4+} . Alkoholany można otrzymać z *fac*- $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$; przykładem jest ciemnoniebieski $\text{Cr}(\text{OCMe}_3)_4$.

14.3.5. Chemia Cr^{6+} (d^0)

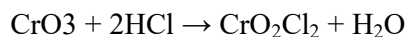
W roztworach zasadowych o pH wyższym niż 6 trójtlenek chromu tworzy tetraedryczny żółty jon chromianowy, CrO_4^{2-} . Przy pH między 2 a 6 istnieje stan równowagi między HCrO_4^- a pomarańczowoczerwonym jonem dwuchromianowym $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Przy pH niższym niż 1 główną cząstką jest H_2CrO_4 .



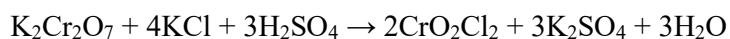
Równowagi zależne od pH są dość labilne i w wyniku dodania kationów tworzących nierozpuszczalne chromiany, np. Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ wytrącają się chromiany, nie zaś dwuchromiany. Kwaśne roztwory dwuchromianu są silnymi utleniaczami, natomiast w roztworze alkalicznym jon chromianowy jest znacznie słabszym utleniaczem.

Chrom(VI) nie tworzy obszernego i złożonego szeregu polikwasów i polianionów, charakterystycznych dla nieco mniej kwaśnych tlenków V^{V} , Mo^{VI} i W^{VI} . Jest to, być może, związane z faktem, że w przypadku mniejszego jonu chromu wiązanie $\text{Cr}-\text{O}$ ma w większym stopniu charakter wiązania wielokrotnego, $\text{Cr}=\text{O}$.

Chlorek chromylu, CrO_2Cl_2 , jest ciemnoczerwoną cieczą, powstającą w wyniku działania HCl na tlenek chromu(VI):



lub ogrzewania dwuchromianu z halogenkiem litowca w stężonym kwasie siarkowym(VI):

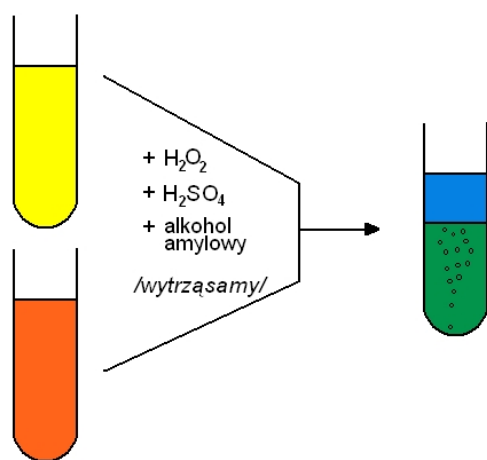


Związek ten jest dość trwały, lecz światłoczuły, energicznie utlenia substancje organiczne, a pod działaniem wody ulega hydrolizie do CrO_4^{2-} i HCl .

Podobnie jak inne metale przejściowe, zwłaszcza Ti, V, Nb, Ta, Mo i W, chrom tworzy peroksokompleksy na wyższych stopniach utlenienia. Wszystkie one są w większym lub mniejszym stopniu nietrwałe, zarówno w roztworze jak i poza nim, i rozkładają się powoli z wydzielaniem O_2 . W wyniku działania H_2O_2 na kwaśne roztwory dwuchromianu pojawia się niebieskie zabarwienie:



Niebieski związek rozkłada się dość łatwo tworząc Cr^{3+} , można go jednak wyekstrahować do eteru (alkoholu amylowego), w którym jest trwalszy.



W wyniku działania 30% H_2O_2 na alkaliczne roztwory chromianów powstają czerwono-brunatne nadtlenochromiany, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{CrO}_8$, paramagnetyczne związki zawierające jeden niesparowany elektron.

14.4. Mangan

Najwyższy stopień utlenienia manganu odpowiada ogólnej liczbie elektronów $3d$ i $4s$, występuje jednak tylko w tlenowych związkach MO_4^{2-} , Mn_2O_7 i MnO_3F . Związki te wykazują pewne podobieństwo do odpowiednich związków fluorowców. Mangan jest dość rozpowszechniony w przyrodzie i występuje w postaci licznych minerałów stanowiących głównie tlenki, uwodnione tlenki i węglany. Ze związków tych lub z Mn_3O_4 powstającego przez ich prażenie otrzymuje się metal przez redukcję glinem. Mangan jest dość elektrododatni i łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach nieutleniających. Mangan na stopniach utlenienia +2, +3 i +4 tworzy związki oktaedryczne, a na +6 i +7 tetraedryczne.

14.4.1. Chemia manganu(II), d^5

Sole manganu(II) są przeważnie rozpuszczalne w wodzie. W wyniku dodania OH^- do roztworów Mn^{2+} powstaje biały galaretowaty wodorotlenek, szybko ciemniejący w powietrzu wskutek utlenienia. W wyniku dodania SH^- powstaje uwodniony MnS , który w powietrzu także utlenia się brunatniejąc; podczas gotowania w nieobecności powietrza cielistoróżowy MnS przekształca się w zieloną odmianę krystaliczną. Siarczan(VI) manganu(II), MnSO_4 , jest bardzo trwały i może być stosowany do oznaczania Mn, można go bowiem otrzymać przez odparowanie roztworów w kwasie siarkowym(VI) do suchości. Fosforan(V) i węglan manganu są trudno rozpuszczalne. Stałe równowagi tworzenia kompleksów manganu(II) są stosunkowo małe, gdyż energia stabilizacji jonu Mn^{2+} w polu ligandów jest zerowa. Stałe tworzenia halegenokompleksów manganu(II) są w roztworach wodnych bardzo małe, ale z etanolu lub kwasu octowego można wyodrębnić sole anionów kompleksowych: oktaedrycznego MnX_3^- , tetraedrycznego (zielonożółty) lub polimerycznego (różowy) $[\text{MnX}_4]^{2-}$ czy oktaedrycznego jonu znanego z soli sodowych lub potasowych $[\text{MnX}_6]^{4-}$. Tylko bardzo silne pola ligandów powodują sparowanie spinów, jak w jonach $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, które zawierają tylko jeden niesparowany elektron.

14.4.2. Chemia manganu(III), d^4

W wyniku ogrzewania tlenku lub wodorotlenku manganu(II) w temp. 1000°C powstają czarne kryształy Mn_3O_4 . Jest to spinel $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4$. Utleniając się w powietrzu, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ tworzy uwodniony tlenek, produktem jego suszenia jest $\text{MnO}(\text{OH})$.

Jon manganu(III) można otrzymać, utleniając roztwory Mn^{2+} elektrolitycznie lub za pomocą nadtlenodwusiarczanu(VI), a także przez redukcję MnO_4^- . Nie można go otrzymać w dużych stężeniach, jest bowiem redukowany przez wodę. Jon ten wykazuje również silną tendencję do ulegania hydrolizie i dysproporcjonowaniu w roztworze słabo kwaśnym:



14.4.3. Chemia manganu(IV), d^3 , i manganu(V), d^2

Najpospolitszym związkiem Mn^{IV} jest dwutlenek manganu, substancja o barwie od szarej do czarnej, występująca w przyrodzie jako braunsztyn, czyli piroluzyt. MnO_2 , otrzymany w wyniku działania tlenu na mangan w wysokiej temperaturze, ma strukturę rutylu występującą w wielu innych tlenkach MO_2 , np. tlenkach Ru, Mo, W, Re, Os, Ir i Rh. MnO_2 otrzymany przez ogrzewanie $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w powietrzu, jest związkiem

niestechiometrycznym. Uwodnioną formę MnO_2 otrzymuje się przez redukcję KMnO_4 w roztworze zasadowym.

Tlenek manganu(IV) jest odporny na działanie większości kwasów w normalnej temperaturze; w wyniku ogrzania rozpuszcza się, nie tworząc jednak jonów Mn^{IV} w roztworze; działa utleniająco w sposób zależny od kwasu; w wyniku reakcji MnO_2 z HCl wydziela się chlor:



W reakcji z kwasem siarkowym(VI) w temp. 110°C wydziela się tlen i powstaje wodorosiarczan(VI) Mn(III) . Uwodniony tlenek manganu(IV) jest stosowany w chemii organicznej do utleniania alkoholi i innych związków.

Związki Mn(V) są mało poznane z wyjątkiem jasnoniebieskich manganianów(V), MnO_4^{3-} , powstających w wyniku redukcji manganianu(VII) nadmiarem siarczynu(IV).

14.4.4. Chemia manganu(VI), d^1 , i manganu(VII), d^0

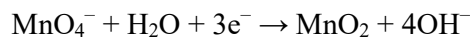
Mangan(VI) jest znany jedynie jako ciemnozielony jon manganianowy, MnO_4^{2-} . Powstaje on w wyniku utlenienia MnO_2 w stopionym KOH za pomocą KNO_3 lub tlenu atmosferycznego. Jon manganianowy(VI) jest trwały tylko w roztworach silnie zasadowych. W roztworach kwaśnych, obojętnych lub słabo zasadowych łatwo dysproporcjonuje zgodnie z równaniem:



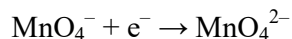
Mangan(VII) jest najlepiej znany pod postacią soli jonu manganianowego(VII) (nadmanganianowego). KMnO_4 otrzymuje się przez elektrolityczne utlenienie zasadowego roztworu K_2MnO_4 . Wodne roztwory MnO_4^- można otrzymać przez utlenienie roztworów jonu Mn^{2+} silnymi utleniaczami, np. PbO_2 lub NaBiO_3 . Jon ma barwę intensywnie fioletową, a sole krystaliczne są niemal czarne. Roztwory manganianu(VII) są nietrwałe; w roztworze kwaśnym rozkładają się powoli, lecz z dostrzegalną szybkością:



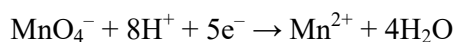
W roztworze zasadowym manganian(VII) jest silnym utleniaczem:



W roztworach silnie zasadowych w przypadku nadmiaru MnO_4^- powstaje jon manganianowy(VI):



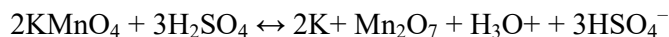
W roztworze kwaśnym manganian(VII) jest redukowany do Mn^{2+} przez nadmiar reduktora:



ponieważ jednak MnO_4^- utlenia Mn^{2+}



produktem w obecności nadmiaru manganianu(VII) jest MnO_2 . W wyniku dodania KMnO_4 do stężonego H_2SO_4



powstaje niebezpieczna (wybuchowa) oleista ciecz, Mn_2O_7 .

14.5. Żelazo

Poczynając od tego pierwiastka, nie występuje stan utlenienia równy ogólnej liczbie elektronów walencyjnych wynoszącej w tym przypadku osiem. Najwyższy stopień utlenienia, VI, występuje rzadko. Nawet stopień utlenienia +3 istotny w przypadku chromu, traci częściowo znaczenie na rzecz stopnia utlenienia +2. Pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej, żelazo zajmuje drugie miejsce, po glinie, jako metal, a czwarte jako pierwiastek. Przyjmuje się, że jądro ziemi składa się głównie z żelaza i niklu. Główne rudy żelaza to Fe_2O_3 (hematyt), Fe_3O_4 (magnetyt), $\text{FeO}(\text{OH})$ (limonit) i FeCO_3 (syderyt).

Czyste żelazo jest dość reaktywne. W wilgotnym powietrzu utlenia się dość szybko tworząc uwodniony tlenek żelaza(III), rdzę, która nie chroni żelaza, gdyż odłupuje się odsłaniając świeżą powierzchnię metalu. Silnie rozdrobnione żelazo jest piroforyczne. Żelazo rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonych kwasach mineralnych. W kwasach nieutleniających i w nieobecności powietrza otrzymuje się Fe^{+2} . W przypadku obecności powietrza i zastosowania ciepłego, rozcieńczonego HNO_3 część żelaza przechodzi w Fe^{3+} . W środowiskach bardzo silnie utleniających, takich jak stężony HNO_3 lub kwasy zawierające dwuchromian, żelazo ulega pasywacji. Nie zawierająca powietrza woda i rozcieńczone, wolne od powietrza roztwory OH^- działają na żelazo słabo, lecz jest ono atakowane przez gorący, stężony roztwór NaOH . Żelazo tworzy głównie związki o strukturze oktaedrycznej.

14.5.1. Związki dwuskładnikowe

W wyniku dodania jonów OH^- do roztworów Fe^{2+} powstaje białozielony wodorotlenek, który ulega bardzo łatwo utlenieniu przez powietrze tworząc czerwono-brunatny uwodniony tlenek żelaza(III). $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wodorotlenek o strukturze $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jest w pewnym stopniu amfoteryczny. Podobnie jak żelazo rozpuszcza się w

gorącym stężonym roztworze NaOH; z roztworów tych można otrzymać niebieskie kryształy $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_6]$.

Tlenek żelaza(II), FeO, można otrzymać jako czarny piroforyczny proszek przez spalenie szczawianu żelaza(II); jest to związek niestechiometryczny $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, zawierający pewną ilość Fe^{3+} . W wyniku dodania OH^- do roztworów żelaza(III) powstaje czerwono-brunatna, galaretowata masa, zwana powszechnie wodorotlenkiem żelaza(III); należałoby ją jednak określić raczej jako uwodniony tlenek żelaza, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ma on kilka odmian, $\text{FeO}(\text{OH})$, występuje w mineralu lepidokrokie i można ją otrzymać przez wysokotemperaturową hydrolizę chlorku żelaza(III). W wyniku ogrzewania do temp. 200°C uwodnione tlenki tworzą czerwono-brunatny $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, występujący w przyrodzie jako minerał hematyt. Ma on strukturę korundu z heksagonalną zwartą siecią jonów O^{2-} i jonami Fe^{3+} w lukach oktaedrycznych. Czarny, krystaliczny tlenek, Fe_3O_4 , mieszany tlenek $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, występuje w przyrodzie jako magnetyt. Można go otrzymać przez spalenie Fe_2O_3 powyżej temp. 1400°C .

Chlorki są stosowane jako substancje wyjściowe do syntezy innych związków żelaza. Bezwodny chlorek żelaza(II) można otrzymać przepuszczając gazowy HCl nad ogrzanym proszkiem żelaza, redukując FeCl_3 za pomocą stałego Fe w tetrahydrofuranie lub ogrzewając FeCl_3 w chlorobenzenie pod chłodnicą zwrotną. Jest to substancja bladozielona, niemal biała.

Chlorek żelaza(III) otrzymuje się przez działanie chloru na ogrzane żelazo jako niemal czarne, czerwono-brunatne kryształy. W fazie gazowej występuje w postaci dimerów, Fe_2Cl_6 , natomiast w sieci krystalicznej jony Fe^{III} zajmują dwie trzecie luk oktaedrycznych w kolejnych warstwach jonów Cl^- . Chlorek żelaza(III) dość łatwo hydrolizuje w wilgotnym powietrzu. Rozpuszcza się w eterze i innych rozpuszczalnikach polarnych. Ferryty, np. MnFe_2O_4 , mieszane tlenki metali, są ważnymi materiałami stosowanymi do wyrobu taśm magnetycznych.

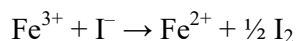
14.5.2. Chemia żelaza(II), d^6

Jon żelaza(II), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tworzy wiele krystalicznych soli. Sól Mohra, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{SO}_4$, jest odporna na działanie powietrza i nie traci wody; stosuje się ją powszechnie do sporządzania roztworów wzorcowych Fe^{2+} w analizie objętościowej, i jako substancję wzorcową w pomiarach magnetycznych. W odróżnieniu od tego sól $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wystawiona na działanie powietrza traci powoli wodę i przybiera barwę brunatno-żółtą. W wyniku dodania HCO_3^- lub SH^- do wodnych roztworów Fe^{2+} wytrąca się odpowiednio FeCO_3 i FeS . Jon Fe^{2+} jest w roztworze kwaśnym utleniany przez tlen atmosferyczny do Fe^{3+} .

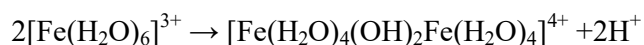
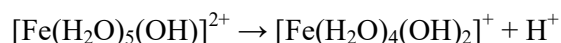
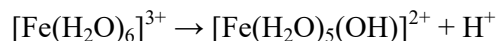
Kompleksy oktaedryczne są ogólnie paramagnetyczne i potrzebne są bardzo silne pola ligandów aby spowodować sparowanie spinów. Diamagnetycznymi jonami kompleksowymi są $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$. Powstawanie czerwonych kompleksów 2,2'-bipirydyny i 1,10-fenantroliny wykorzystuje się jako próbę na Fe^{2+} .

14.5.3. Chemia żelaza(III), d^5

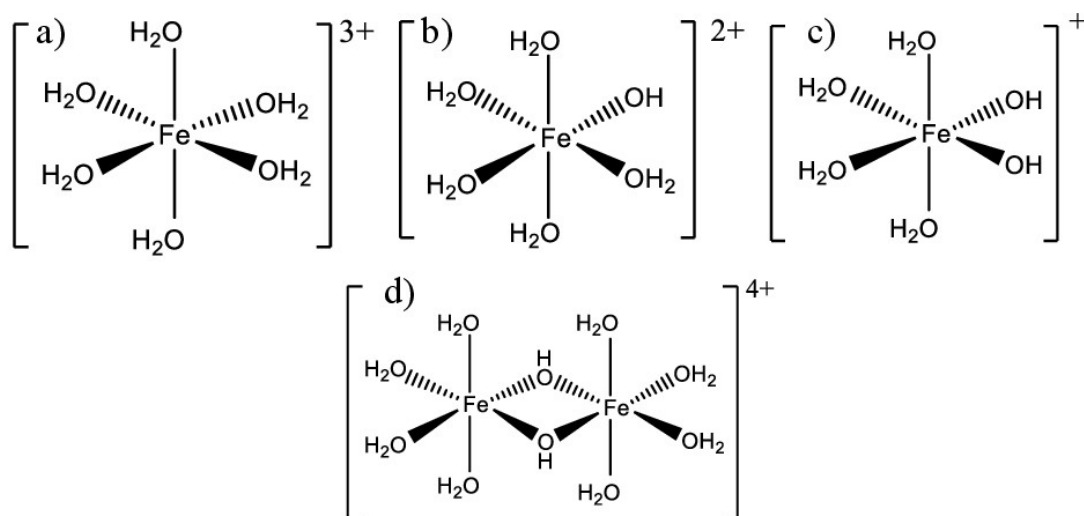
Żelazo(III) występuje w krystalicznych solach z większością anionów z wyjątkiem anionów jodkowych, wykazujących właściwości redukujące:



Sole zawierające jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mają barwę od bladoróżowej do prawie białej, natomiast akwajon jest bladopurpurowy. Jeżeli roztwory Fe^{3+} nie są dostatecznie kwaśne następuje hydroliza i roztwory są zwykle żółte w wyniku powstawania hydroksokompleksów. Początkowe etapy hydrolizy są następujące:

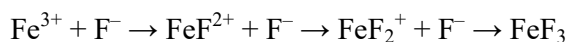


Struktury tych związków można przedstawić następująco:



Z wartości stałych równowagi wynika, że nawet przy $\text{pH} = 2$ hydroliza jest znaczna. Aby otrzymać roztwory zawierające np. ok. 99% $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pH musi być zbliżone do zera. Gdy pH wzrośnie do ok. 2-3, powstają kompleksy znacznie bardziej skondensowane od dwurdzeniowych, równowaga ustala się powoli i wkrótce tworzą się koloidalne żele. Ostatecznie wytrąca się uwodniony Fe_2O_3 .

Jon żelaza(III) wykazuje silne powinowactwo do F^-



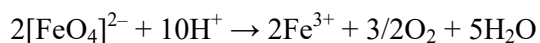
W bardzo stężonym roztworze HCl powstaje tetraedryczny jon FeCl_4^- i można wyodrębnić jego sole o dużych kationach. Kompleksy zawierające SCN^- są intensywnie czerwone, co wykorzystuje się jako czułą, jakościową i ilościową, próbę na jon żelazowy(III); $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ i/lub $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ można wyekstrahować do eteru. W fazie stałej istnieją jony $[\text{FeF}_6]^{3-}$ lecz w roztworach występują tylko cząstki o mniejszej liczbie jonów F^- .

Jon heksacyjanożelazianowy(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, jest, w odróżnieniu od jonu heksacyjanożelazianowego(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, trujący, gdyż jony CN^- dysocjują, natomiast $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nie jest labilny. Powinowactwo Fe^{3+} do NH_3 i amin jest małe, z wyjątkiem chelatów, takich jak EDTA^{4-} , 2,2' -bipirydyna i 1,10-fenantrolina, które wytwarzają pola ligandów dostatecznie silne by spowodować sparowanie spinów i tworzyć dość trwałe jony, które można wyodrębnić z dużymi anionami.

14.5.4. Chemia żelaza(IV), d^4 , i żelaza(VI), d^3

Żelazo na +4 stopniu utlenienia tworzy nieliczne związki, a związki na +5 stopniu utlenienia są nietrwałe.

Najbardziej znanym związkiem żelaza(VI) jest oksoanion, $[\text{FeO}_4]^{2-}$, otrzymywany przez utlenianie chlorem zawiesin $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w stężonym roztworze NaOH lub przez stapianie proszku Fe z KNO_3 . Czerwonopurpurowy jon jest paramagnetyczny zawiera bowiem dwa niesparowane elektrony. Sole Na i K są dobrze rozpuszczalne, lecz sól Ba można wytrącić. $[\text{FeO}_4]^{2-}$ jest stosunkowo trwały w roztworze zasadowym, rozkłada się jednak w roztworze obojętnym i kwaśnym, zgodnie z równaniem:



Jon ten jest jeszcze silniejszym utleniaczem niż MnO_4^- i utlenia NH_3 do N_2 , Cr^{II} do CrO_4^{2-} , a także pierwszorzędowe aminy i alkohole do aldehydów.

14.6. Kobalt

Zmniejszona trwałość wysokich stopni utlenienia i zwiększona trwałość II stopnia utlenienia w stosunku do III stopnia utlenienia, występująca w szeregu pierwiastków: Ti, V, Cr, Mn i Fe, jest charakterystyczna również dla kobaltu. Znanych jest tylko niewiele związków kobaltu na najwyższym, IV, stopniu utlenienia. Kobalt(III) jest stosunkowo nietrwały w prostych związkach, bardzo liczne i trwałe są natomiast kompleksy niskospinowe, zwłaszcza w przypadku dużego udziału atomów donorowych (zwykle N) w

polu ligandów. Istnieją także liczne kompleksy Co^{I} i Co^0 . Stopień utlenienia +1 jest lepiej znany dla kobaltu niż dla jakiegokolwiek innego pierwiastka metali przejściowych czwartego okresu z wyjątkiem miedzi. Wszystkie kompleksy Co^+ zawierają ligandy π -akceptorowe. Na zerowym stopniu utlenienia tworzy karbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Kobalt występuje w przyrodzie zawsze w połączeniu z niklem, a także z arsenem. Główne źródło kobaltu to pozostałość procesu przeróbki arsenowych rud Ni, Cu i Pb. Kobalt jest niezbyt reaktywny, rozpuszcza się jednak powoli w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Związki kobaltu(II) są okta- lub tetraedryczne, a kobaltu(III) oktaedryczne.

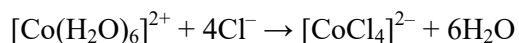
14.6.1. Chemia kobaltu(II), d^7

W wyniku rozpuszczenia kobaltu albo jego wodorotlenku, lub węglanu w rozcieńczonych kwasach powstaje różowy akwajon, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, który tworzy wiele uwodnionych soli. Gdy doda się OH^- do Co^{2+} powstaje wodorotlenek, który może być niebieski lub różowy zależnie od warunków; jest on słabo amfoteryczny i rozpuszcza się w stężonym roztworze OH^- , tworząc niebieski roztwór zawierający jon $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Najpospolitsze kompleksy Co^{2+} mogą być oktaedryczne lub tetraedryczne. Te dwa typy kompleksów tylko nieznacznie różnią się trwałością, i jeżeli zawierają ten sam ligand, mogą pozostawać w stanie równowagi. Gdy np. ligandem jest woda występuje małe stężenie jonu tetraedrycznego:



W wyniku dodania nadmiaru jonów Cl^- do różowych roztworów akwajonów powstaje niebieski kompleks tetraedryczny:

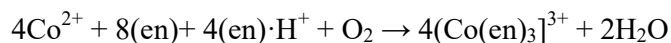
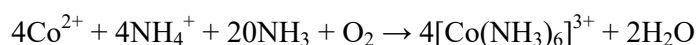


Kompleksy tetraedryczne, $[\text{CoX}_4]^{2-}$, są tworzone przez jony halogenkowe, pseudohalogenkowe i jony OH^- . Kobalt(II) tworzy kompleksy tetraedryczne znacznie łatwiej niż inne jony metali przejściowych. Jest to związane z energią stabilizacji układu d^7 . Prawdą jest, że dla jonu o konfiguracji d^7 układowi oktaedrycznemu bardziej sprzyja energia stabilizacji niż symetrii tetraedrycznej. Jednak efekt ten jest mniejszy niż w przypadku jakiegokolwiek innej konfiguracji podpowłoki d . Stwierdzenie to jest prawdziwe tylko wówczas, gdy porównuje się dwa jony metali, nie umożliwia jednak oceny bezwzględnych trwałości konfiguracji dla konkretnego jonu.

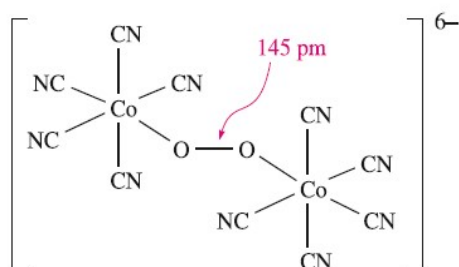
14.6.2. Chemia kobaltu(III), d^6

Pod nieobecność czynników kompleksujących utlenienie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jest bardzo niekorzystne termodynamicznie i jon Co^{3+} jest redukowany przez wodę. Gdy jednak utlenia się kwaśne roztwory $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, elektrolitycznie lub za pomocą O_3 , powstaje akwajon, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pozostający w stanie równowagi z $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. W temperaturze 0°C okres półtrwania tych diamagnetycznych jonów wynosi około miesiąca. W obecności czynników kompleksujących, np. NH_3 , trwałość Co^{3+} znacznie wzrasta. W obecności jonów OH^- wodorotlenek kobaltu(II) jest łatwo utleniany przez tlen atmosferyczny do czarnego uwodnionego tlenku.

Jon Co^{3+} wykazuje szczególne powinowactwo do ligandów N-donorowych, takich jak NH_3 , en, EDTA, NCS^- itp.; odpowiednie kompleksy są bardzo liczne. Ogólnie ulegają one stosunkowo wolno reakcjom wymiany ligandów, podobnie jak kompleksy Cr^{3+} i Rh^{3+} . Ze względu na to były, od czasów Wernera i Jørgensena, przedmiotem rozległych badań. Znaczna część naszej wiedzy dotyczącej izomerii, mechanizmów reakcji i ogólnych właściwości kompleksów oktaedrycznych jest oparta na badaniach kompleksów Co^{3+} . Wszystkie znane kompleksy Co^{3+} są oktaedryczne. Kompleksy kobaltu(III) otrzymuje się w wyniku utlenienia Co^{2+} w roztworze w obecności ligandów. Stosuje się tlen lub nadtlenek wodoru i katalizator. Przykładowo:



Utlenianie tlenem z powietrza $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ w wodnym roztworze cyjankowym daje możliwość otrzymania diamagnetycznego $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{O}-\text{OCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{6-}$ zawierającego jon O_2^{2-} , jego dalsze utlenianie bromem prowadzi do $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{O}-\text{OCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ zawierającego jon O_2^- .



14.7. Nikiel

Również dla niklu charakterystyczna jest zmniejszona trwałość wyższych stopni utlenienia; normalnie występuje tylko Ni^{II} , istnieją także nieliczne związki zawierające formalnie Ni^{III} i Ni^{IV} . Chemia niklu jest stosunkowo prosta jeżeli chodzi o stopnie utlenienia, skomplikowana natomiast ze względu na wielką różnorodność liczb koordynacyjnych i struktur. Nikiel występuje w przyrodzie w połączeniu z arsenem, antymonem i siarką, np. jako milleryt (NiS) i gamieryt - krzemian magnezowo-niklowy o zmiennym składzie. W meteorytach znaleziono nikiel w postaci stopu z żelazem. Przez prażenie rud niklu w powietrzu otrzymuje się NiO , który redukuje się do niklu węglem. Surowy nikiel oczyszcza się zwykle elektrolitycznie, lecz pewne ilości niklu o dużej czystości otrzymuje się metodą karbonylkową. Tlenek węgla reaguje z zanieczyszczonym niklem w temp. 50°C i pod normalnym ciśnieniem tworząc lotny $\text{Ni}(\text{CO})_4$, z którego przez rozkład termiczny w temp. 200°C otrzymuje się metal o czystości od 99,90 do 99,99%. Lity nikiel jest odporny na działanie powietrza i wody w normalnych temperaturach, stosuje się go więc często do galwanicznego wytwarzania powłok ochronnych. Roztwarza się łatwo w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Nikiel i stopy o dużej zawartości niklu są stosowane przy pracach z fluorem i działającymi korodująco fluorkami. Silnie rozdrobniony nikiel reaguje z powietrzem i może być piroforyczny. Nikiel w takiej postaci pochłania duże ilości wodoru; specjalne formy Ni , np. nikiel Raneya, są stosowane w katalitycznych procesach redukcji.

14.7.1. Chemia niklu(II), d^8

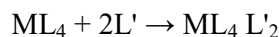
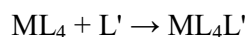
Nikiel(II) tworzy znaczną liczbę kompleksów o liczbach koordynacyjnych 6, 5 i 4, tworzących wszystkie główne typy struktur, a mianowicie strukturę oktaedryczną, bipiramidy trygonalnej, piramidy tetragonalnej, tetraedryczną i kwadratową. Charakterystyczne jest, że między tymi strukturami występują często skomplikowane stany równowagi, zależne na ogół od temperatury, a niekiedy od stężenia.

Najpospolitszym kompleksem sześciokoordynacyjnym jest zielony akwajon, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, który powstaje w wyniku rozpuszczenia w kwasach Ni , NiCO_3 itp. i tworzy sole, np. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cząsteczki wody w akwajonie mogą być łatwo wymieniane zwłaszcza przez aminy, w wyniku czego powstają kompleksy, np. *trans*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. Te aminakompleksy są zwykle niebieskie lub purpurowe wskutek przesunięć w pasmach absorpcyjnych uwarunkowanych zastąpieniem H_2O przez silniejsze ligandy.

Większość kompleksów czterokoordynacyjnych ma strukturę kwadratową. Jest to konsekwencja konfiguracji d^8 , gdyż płaski zespół ligandów powoduje, że jeden z orbitali d ($d_{x^2-y^2}$) ma szczególnie wysoką energię, a osiem elektronów może obsadzić cztery pozostałe orbitale d , i wspomniany silnie antywiążący orbital pozostaje pusty. Z drugiej strony, w przypadku koordynacji oktaedrycznej obsadzenie orbitali antywiążących jest konieczne. W przypadku pokrewnych układów d^8 Pd^{II} i Pt^{II} czynnik ten staje się tak istotny, że nie powstają w ogóle kompleksy tetraedryczne. Płaskie kompleksy Ni^{2+} są więc zawsze diamagnetyczne. Są one często czerwone, żółte lub brunatne wskutek obecności pasma absorpcyjnego o średnim natężeniu w zakresie 450 - 600 nm. Kompleksy tetraedryczne są mniej liczne niż kompleksy płaskie i są wszystkie paramagnetyczne. Są one typu $[NiX_4]^{2-}$, $[NiX_3L]^-$, $[NiL_2X_2]$ i $[Ni(L-L)_2]$, gdzie X oznacza fluorowec, L - obojętny ligand, np. R_3P lub R_3PO , a L-L - dwukleszczowy ligand jednoujemny. Kompleksy pięciokoordynacyjne mają zwykle strukturę bipiramidy trygonalnej, niektóre jednak strukturę piramidy tetragonalnej. Wiele z nich zawiera ligandy czterokleszczowe.

Główne przemiany strukturalne i konformacyjne, którym ulegają kompleksy niklu(II), są następujące:

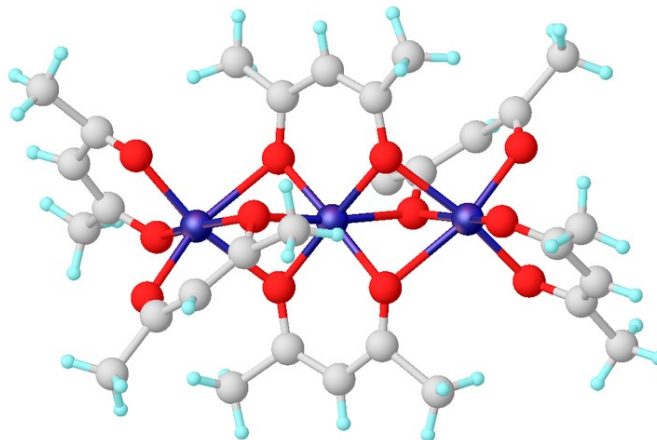
– powstawanie kompleksów pięcio- i sześciokoordynacyjnych jest wynikiem przyłączenia ligandów do kompleksów kwadratowych. Dla dowolnego kompleksu kwadratowego, NiL_4 , muszą w zasadzie występować następujące równowagi z dodatkowymi ligandami, L' :



Gdy $L = L' = CN^-$ powstają tylko kompleksy pięciokoordynacyjne; lecz w układach, w których L' jest dobrym donorem, takim jak pirydyna, H_2O , C_2H_5OH itp., równowagi są silnie przesunięte w stronę kompleksów sześciokoordynacyjnych. Mają one strukturę *trans* i konfigurację wysokospinową; wiele z nich można wyodrębnić jako czyste związki.

– możliwe są równowagi monomer-polimer. Kompleksy czterokoordynacyjne mogą ulegać asocjacji lub polimeryzacji, tworząc kompleksy pięcio- lub sześciokoordynacyjne. W niektórych przypadkach asocjacja jest bardzo silna i monomery czterokoordynacyjne występują tylko w wysokich temperaturach. W innych przypadkach, w temperaturze pokojowej ustala się zależna od temperatury i stężenia równowaga między czerwonymi, diamagnetycznymi monomerami i zielonymi lub niebieskimi, paramagnetycznymi polimerami. Przykładem tego jest acetyloacetonian niklu. W wyniku uwspólnienia niektórych atomów tlenu każdy atom niklu osiąga koordynację oktaedryczną. Trimer taki jest bardzo

trwały i wykrywalne ilości monomeru występują tylko w temperaturach ok. 200°C w nie koordynującym rozpuszczalniku. Kompleks ten ulega jednak łatwo rozszczepieniu przez takie donory, jak H₂O lub pirydyna, tworząc monomery sześciokoordynacyjne.



Rysunek 14.2. Bis-acetyloacetonian niklu(II)

Jeżeli grupy metylowe acetyloacetonianu zostaną zastąpione przez bardzo duże grupy C(CH₃)₃, trimeryzacja jest całkowicie zahamowana i powstaje płaski monomer.

– możliwe są równowagi między kompleksami kwadratowymi i tetraedrycznymi, a także izomeria. W roztworze występuje równowaga między formami: tetraedryczną i kwadratową kompleksów typu NiL₂X₂, gdzie L oznacza alkiloarylofosfinę. W pewnych przypadkach możliwe jest wyodrębnienie dwóch odmian związku - jednej żółtej lub czerwonej i diamagnetycznej oraz drugiej zielonej lub niebieskiej z dwoma niesparowanymi elektronami. Istnieje nawet związek, Ni[(C₆H₅CH₂)(C₆H₅)₂P]₂Br₂, w przypadku którego obydwa kompleksy: tetraedryczny i kwadratowy występują w tej samej substancji krystalicznej.

14.7.2. Wyższe stopnie utlenienia niklu

W wyniku działania Br₂ na alkaliczne roztwory Ni²⁺ powstaje czarny uwodniony tlenek, NiO(OH). Istnieje kilka kompleksów niklu(III); w wyniku utlenienia [NiX₂(PR₃)₂] odpowiednim fluorowcem powstaje [NiX₃(PRO)₂]. Jeszcze rzadsze są kompleksy niklu (IV), a kompleksy z ditiolenem, które formalnie można uważać za kompleksy zawierające Ni⁴⁺ i ligandy S₂CR₂²⁻, należy traktować jako kompleksy Ni(II).

14.8. Miedź

Miedź zawiera pojedynczy elektron *s* poza wypełnioną podpowłoką *3d*. Wypełniona podpowłoka *d* znacznie mniej efektywnie ekranuje elektron *s* od ładunku jądra, pierwszy potencjał jonizacji miedzi jest więc wyższy niż potencjały litowców. Ponieważ elektrony podpowłoki *d* uczestniczą również w wiązaniu metalicznym, ciepło sublimacji i temperatura topnienia miedzi są także znacznie wyższe niż w przypadku litowców. Czynniki te warunkują większą szlachetność miedzi. Związki miedzi są więc bardziej kowalencyjne i mają większe energie sieciowe; nie kompensuje tego nieco mniejszy promień Cu^+ , równy 0,93 Å (dla Na^+ wynosi on 0,95 Å, a dla K^+ – 1,31 Å). Drugi i trzeci potencjał jonizacji Cu jest znacznie niższy niż w przypadku litowców, co częściowo tłumaczy fakt, że miedź ma charakter metalu przejściowego.

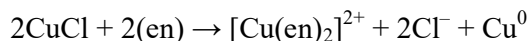
Zawartość miedzi w skorupie ziemskiej nie jest duża (55 ppm), lecz jest ona szeroko rozpowszechniona w przyrodzie w postaci siarczków, arsenków, chlorków i węglanów. Najpospolitszym minerałem miedzi jest chalkopiryt, CuFeS_2 . Miedź otrzymuje się przez prażenie utleniające i wytapianie, a następnie wydzielanie elektrolityczne z roztworów siarczanu(VI). Miedź jest składnikiem stopów, np. mosiądzu; miesza się w każdym stosunku ze złotem. Ulega bardzo powolnemu utlenieniu powierzchniowemu w wilgotnym powietrzu, pokrywając się zieloną powłoką hydroksowęglanu i hydroksosiarczanu(VI) (pod działaniem atmosferycznego SO_2). Miedź łatwo roztwarza się w kwasie azotowym(V) i kwasie siarkowym(VI) w obecności tlenu. Jest również rozpuszczalna w roztworach KCN i amoniaku w obecności tlenu. Miedź na +1 stopniu utlenienia tworzy głównie związki o geometrii tetraedrycznej, na +2 kwadratowe lub zdeformowane oktaedry, przy czym deformacja wynika z efektu Jahn-Tellera.

14.8.1. Chemia miedzi(I), d^{10}

Związki miedzi(I) są diamagnetyczne i bezbarwne, jeżeli pominie się przypadki, gdy barwa jest związana z anionem lub pasmami przeniesienia ładunku. Jedyne związki miedzi(I) odporne na działanie wody to związki bardzo trudno rozpuszczalne, np. CuCl lub CuCN . Nieodporność na działanie wody jest uwarunkowana częściowo większą energią sieciową i energią solwatacji oraz większymi stałymi tworzenia kompleksów jonu Cu^{2+} ; jonowe pochodne Cu^+ są więc nietrwałe. Równowaga



ulega łatwo przesunięciu w każdym kierunku. Cu^{2+} reaguje więc z CN^- , I_2 i Me_2S , tworząc związki Cu^+ . Stopień utlenienia Cu^{2+} jest preferowany przez aniony, które nie mogą tworzyć wiązań kowalencyjnych lub grup mostkowych, np. ClO_4^- i SO_4^{2-} , albo przez czynniki kompleksujące wykazujące większe powinowactwo do Cu(II) . Etylenodiamina reaguje więc z chlorkiem miedzi(I) w wodnym roztworze chlorku potasu zgodnie z równaniem:



Reakcja jest też uwarunkowana chelatowym charakterem liganda etylenodiaminowego.

Dobrą ilustracją wpływu rozpuszczalnika na względne trwałości jonów Cu^{I} i Cu^{II} jest działanie acetonitrylu. Cu^{I} jest bardzo skutecznie solwatowana przez CH_3CN , a halogenki Cu^{I} są stosunkowo dobrze rozpuszczalne (np. rozpuszczalność Cu^{I} wynosi 35 g/kg CH_3CN) w porównaniu ze słabą rozpuszczalnością w H_2O . Cu^{I} jest trwalsza niż Cu^{II} w CH_3CN , a Cu^{II} w tym rozpuszczalniku stanowi stosunkowo silny utleniacz.

Dwuskładnikowe związki miedzi(I)

Tlenek i siarczek miedzi(I) są trwalsze niż odpowiednie związki miedzi(II) w wysokich temperaturach. Cu_2O otrzymuje się jako żółty proszek przez kontrolowaną redukcję alkalicznego roztworu soli miedzi(II) hydrazyną, lub w postaci czerwonych kryształów, przez rozkład termiczny CuO . Siarczek miedzi(I), Cu_2S , jest czarną krystaliczną substancją, otrzymywaną przez ogrzewanie miedzi z siarką w nieobecności powietrza; jest to jednak związek niestechiometryczny.

Chlorek i bromek miedzi(I) otrzymuje się przez gotowanie kwaśnego roztworu soli miedzi(II) z nadmiarem miedzi; po rozcieńczeniu wytrąca się biały CuCl lub bladożółty CuBr . W wyniku dodania I^- do roztworu Cu^{2+} powstaje osad, który szybko i ilościowo rozkłada się do CuI i jodu. Związek CuF nie jest znany.

Halogenki miedzi(I) mają strukturę blendy cynkowej (tetraedrycznie skoordynowany jon Cu^+), są nierozpuszczalne w wodzie, ich rozpuszczalność jednak wzrasta po dodaniu nadmiaru jonów halogenkowych w wyniku utworzenia kompleksów, np. $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ i $[\text{CuCl}_4]^{3-}$. Najpospolitsze są halogenkowe i amoniakalne kompleksy Cu^{I} , mające zwykle strukturę tetraedryczną. Nawet w przypadku kompleksów o składzie K_2CuCl_3 występuje koordynacja tetraedryczna, zawierają one bowiem łańcuchy uwspólniające jony halogenkowe.

14.8.2. Chemia miedzi(II), d^9

Większość związków Cu^{I} ulega dość łatwo utlenieniu do Cu^{II} , lecz dalsze utlenienie do Cu^{III} jest trudne. Istnieje dobrze poznana chemia roztworów wodnych Cu^{2+} i wielka liczba soli Cu^{2+} z różnymi anionami. a także wiele związków koordynacyjnych miedzi(II).

Dwuskładnikowe związki miedzi(II)

Czarny, krystaliczny CuO otrzymuje się przez pirolizę azotanu(V) lub innych soli; tlenek CuO powyżej temp. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ rozkłada się do Cu_2O . Wodorotlenek miedzi(II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, powstaje jako obfity niebieski osad w wyniku dodania NaOH do roztworów Cu^{2+} ; ogrzewanie uwodnionego osadu powoduje jego dehydratację i przemianę w tlenek miedzi(II). Wodorotlenek miedzi(II) łatwo roztwarza się w mocnych kwasach, a także w stężonym roztworze NaOH , tworząc ciemnoniebieskie aniony typu $[\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}]^{2+}$. W roztworach amoniakalnych powstaje ciemnoniebieski kompleks tetraaminamiedzi(II).

Do pospolitych halogenków miedzi(II) należą żółty chlorek i prawie czarny bromek o strukturach złożonych z nieskończonych, równoległych łańcuchów kwadratowych jednostek CuX_4 uwspólniających krawędzie. Łańcuchy są ułożone w taki sposób, że wokół każdego atomu miedzi powstaje wydłużony tetragonalnie oktaedr utworzony przez atomy fluorowca tego samego i sąsiednich łańcuchów.

CuCl_2 i CuBr_2 są dobrze rozpuszczalne w wodzie, z której można wykrystalizować hydraty, a także w rozpuszczalnikach donorowych, takich jak aceton, alkohol i pirydyna.

W wyniku rozpuszczenia miedzi, jej wodorotlenku, węglanu itp. w kwasach powstaje niebieskozielony akwajon, któremu można przypisać wzór $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dwie cząsteczki H_2O są bardziej oddalone od atomu metalu niż pozostałe cztery. Spośród licznych krystalicznych hydratów najlepiej znany jest niebieski siarczan(VI), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Można go odvodnić, otrzymując prawie białą substancję bezwodną. Dodawanie ligandów do roztworów wodnych prowadzi do powstawania kompleksów w wyniku stopniowego rugowania cząsteczek wody. Gdy np. ligandem jest NH_3 powstają kompleksy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$... $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, lecz wprowadzenie piątej i szóstej cząsteczki NH_3 jest trudne. Szóstą cząsteczkę można wprowadzić tylko w ciekłym amoniaku. Takie nietypowe zachowanie jest związane z efektem Jahn-Tellera. Podobnie, w przypadku etylenodiaminy stwierdzono, że $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ powstają łatwo, natomiast $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ powstaje tylko przy niezwykle dużych stężeniach etylenodiaminy.

15. Metale przejściowe piątego i szóstego okresu

Niektóre ważne właściwości tych pierwiastków odróżniające je od pierwiastków przejściowych czwartego okresu są następujące:

- promienie cięższych metali lub jonów są większe niż dla pierwiastków przejściowych czwartego okresu. Ze względu na kontrakcję lantanowców promienie pierwiastków piątego okresu tylko nieznacznie różnią się od promieni pierwiastków czwartego okresu mimo wzrostu liczby atomowej i ogólnej liczby elektronów;

- wyższe stopnie utlenienia są znacznie trwalsze niż dla pierwiastków poprzedniego okresu. Oksoaniony $[\text{MO}_4]^{n-}$ Mo, W, Te, Re, Ru i Os trudniej ulegają redukcji niż oksoaniony Cr, Mn i Fe. Niektóre związki, np. WCl_6 , ReF_7 , RuO_4 i PtF_6 nie mają odpowiedników w czwartym okresie. Dla pierwiastków grup 4 do 6 najtrwalsze są najwyższe stopnie utlenienia;

- Stopień utlenienia +2 ma stosunkowo małe znaczenie z wyjątkiem Ru, Pd i Pt. Jest on istotny dla molibdenu, występuje jednak w innej formie (Mo_2^{4+}) niż w przypadku chromu (Cr^{2+}). Podobnie stopień utlenienia +3 jest stosunkowo mało istotny z wyjątkiem Rh, Ir, Ru i Re;

- w przypadku pierwiastków przejściowych czwartego okresu wiązanie M–M występuje tylko w karbonylkach metali i ich pochodnych oraz w dwurdzeniowych kompleksach chromu. Cięższe pierwiastki wykazują większą tendencję do tworzenia wiązań metal-metal;

- istnieją związki dwurdzeniowe, np. $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$, $\text{M} = \text{Mo}$, Rh i Ru, przypominające kompleksy chromu. Znane są jednak także dwurdzeniowe halogenki Mo, Te, Re i Os, np. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, zawierające wielokrotne wiązania M–M;

- istnieją halogenki Nb, Ta, Mo, W i Re stanowiące związki klastrkowe, np. $[\text{Ti}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ i $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Znane są także klastery $[\text{Au}_{11}]^{3+}$;

- cięższe pierwiastki wykazują tendencję do tworzenia związków niskospinowych. Jony o parzystej liczbie elektronów są często diamagnetyczne. Nawet gdy liczba elektronów d jest nieparzysta, często występuje tylko jeden niesparowany elektron. Prosta interpretacja momentów magnetycznych, możliwa zwykle dla paramagnetycznych pierwiastków przejściowych czwartego okresu, często zawodzi ze względu na komplikacje uwarunkowane sprzężeniem spinowo-orbitalnym. Sparowanie spinów można przypisać większej rozciągłości przestrzennej orbitali $4d$ i $5d$. Podwójne obsadzenie orbitalu powoduje słabsze odpychanie między elektronami niż na mniejszych orbitalach $3d$. Ogólnie trudniejsza jest interpretacja

elektronowych widm absorpcyjnych. Dany zespół ligandów powoduje rozszczepienie orbitali w kolejności $5d > 4d > 3d$;

– w przypadku zwłaszcza pierwszych pierwiastków przejściowych czwartego i piątego okresu wyższe liczby koordynacyjne (7 i 8) występują częściej niż dla pierwiastków okresu czwartego. Dla pierwiastków grupy platyny jednak maksymalna liczba koordynacyjna, z małymi wyjątkami, wynosi 6.

15.1. Cyrkon i hafn

Atomowe i jonowe promienie cyrkonu i hafnu są praktycznie identyczne. Właściwości chemiczne tych pierwiastków są więc bardzo zbliżone. Na ogół występują tylko różnice np. w rozpuszczalności lub lotności związków. Istotne różnice między omawianymi pierwiastkami, a tytanem są następujące. Tworzą one niewiele związków na stopniu utlenienia niższym niż IV. Jony czterododatnie mają duży ładunek, nie występuje częściowo zajęta podpowłoka d , co mogłoby być przyczyną preferencji stereochemicznych. Jony są stosunkowo duże (0,74, 0,75 Å), w związkach i kompleksach mają więc zwykle liczby koordynacyjne 7 i 8, nie zaś 6 i tworzą różne wielościany koordynacyjne, zwłaszcza z ligandami O i F. Istnieją np.: ZrF_6^{2-} oktaedr w Li_2ZrF_6 i $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ZrF_7^{3-} - bipyramida pentagonalna w Na_3ZrF_7 ; $\text{Zr}_2\text{F}_{12}^{4-}$ bipyramidy pentagonalne uwspólniające krawędź w $\text{K}_2\text{CuZr}_2\text{F}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ZrF_8^{4-} antypryzmat kwadratowy w $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{F}_{14}^{6-}$ antypryzmaty kwadratowe uwspólniające krawędź w $\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Chociaż istnieją nieliczne związki, w szczególności halogenki, cyrkonu(III), ten stopień utlenienia ma znacznie mniejsze znaczenie niż w przypadku tytanu.

Cyrkon występuje w przyrodzie w postaci baddeleitu, odmiany ZrO_2 , i cyrkonu, ZrSiO_4 . Hafn występuje zawsze w minerałach cyrkonowych jako domieszka. Rozdzielenie tych pierwiastków jest trudne, dobre wyniki daje jednak ekstrakcja rozpuszczalnikowa i wymiana jonowa. Metale są podobne do tytanu zarówno fizycznie (są twarde, wytrzymałe i przypominają wyglądem nierdzewną stal), jak i chemicznie (ulegają łatwo tylko działaniu HF, tworząc fluorokompleksy).

Ze względu na podobieństwo chemiczne cyrkonu i hafnu ograniczymy się do omówienia związków cyrkonu.

15.1.1. Związki cyrkonu(IV), d^0

Tlenek ZrO_2 otrzymuje się przez ogrzewanie uwodnionego tlenku, który wytrąca się w wyniku dodania OH^- do roztworów Zr^{4+} . ZrO_2 jest wybitnie ogniotrwały (temp. topn.

2700°C) i odporny chemicznie. Stosuje się go do wyrobu tygli, wykładania pieców itp. Czterochlorek cyrkonu, $ZrCl_4$, otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków lub działania Cl_2 na mieszaninę ZrO_2 i C. Jest tetraedryczny w fazie gazowej, lecz w stanie krystalicznym występują łańcuchy oktaedrów $ZrCl_6$. Podobnie jak $TiCl_4$, chlorek cyrkonu(IV) jest kwasem Lewisa i tworzy addukty z takimi donorami, jak Cl^- , POCh, etery itp. Pod działaniem wody ulega tylko częściowej hydrolizie w temperaturze pokojowej, tworząc trwałe tlenochlorek, $ZrOCl_2$.

ZrO_2 jest bardziej zasadowy niż TiO_2 i praktycznie nierozpuszczalny w nadmiarze zasady. Chemia roztworów wodnych cyrkonu jest obszerniejsza ze względu na mniejszą tendencję jego soli do ulegania całkowitej hydrolizie. Wątpliwe jest jednak czy nawet w roztworach silnie kwaśnych istnieją akwajony Zr^{4+} . Związek $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, krystalizujący z rozcieńczonych roztworów HCl, zawiera jon $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. Podobnie jak Ce^{4+} i inne jony czterododatnie, cyrkon tworzy jodan(V) rozpuszczalny w HNO_3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). W dość stężonych roztworach HF występują tylko jony $[ZrF_6]^{2-}$. Sole krystalizujące z tych roztworów mogą zawierać $[ZrF_7]^{3-}$, $[ZrF_8]^{4-}$ i dwurdzeniowe aniony wymienione powyżej.

15.2. Niob i tantal

Niob i tantal są metalami, tworzą jednak związki na piątym stopniu utlenienia, podobne do związków typowych niemetalu. Chemia kationów niobu i tantalu jest bardzo uboga, pierwiastki te tworzą jednak liczne kompleksy anionowe, na ogół siedmio- i ośmiokoordynacyjne. Na swych niższych stopniach utlenienia tworzą wiele klasterów zawierających wiązania metal-metal. Jedynie niob tworzy związki na niższych stopniach utlenienia w roztworze wodnym. Minerale kolumbit i tantalit mają ogólny skład $(Fe/Mn)(Nb/Ta)_2O_6$, przy czym stosunki zawartości (FeMn) i (Nb/Ta) są zmienne. Niob otrzymuje się także z pirochloru, mieszanego niobianu wapniowo-sodowego. Rozdzielanie i otrzymywanie niobu i tantalu jest skomplikowane. Obydwa metale są srebrzystoszare, trudno topliwe i odporne na działanie kwasów. Roztwarzają się energicznie w mieszaninie HNO_3 -HF, bardzo powoli natomiast w stopionym NaOH.

15.2.1. Chemia niobu i tantalu(V), d^0

Tlenki, M_2O_5 , stanowią białe proszki o dużej gęstości, otrzymywane zwykle przez spalanie innych związków Nb i Ta w powietrzu. W wyniku dodania OH^- do roztworów halogenków powstają galaretowate uwodnione tlenki. Tlenki są słabo atakowane przez kwasy

(z wyjątkiem HF), lecz rozpuszczają się w stopionym NaHSO_4 lub NaOH . W wyniku stapiania z alkaliami powstają oksoaniony, trwałe w roztworze wodnym tylko przy wysokim pH.

Pięciofluorki są lotnymi białymi substancjami, otrzymywanymi w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków. Mają strukturę tetrameryczną charakterystyczną również dla innych pięciofluorków. Pięcioclorki stanowią żółte substancje, otrzymywane w wyniku bezpośredniej reakcji pierwiastków. Ulegają hydrolizie do uwodnionych tlenków. W postaci krystalicznej i w rozpuszczalnikach, np. CCl_4 , są dimeryczne. W wyniku ogrzewania obydwie halogenki odrywają tlen od donorów tworząc tlenochlorki, MOCl_3 . Pięciocllorek niobu, $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, tworzy w wyniku redukcji przez aminy, kompleksy Nb^{4+} , np. $\text{NbCl}_4(\text{py})_2$. Halogenki są kwasami Lewisa; tworzą addukty z obojętnymi donorami i kompleksowe aniony z jonami halogenkowymi. Roztwory fluorków zawierają jony $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, $[\text{NbF}_6]^-$ oraz $[\text{TaF}_6]^-$ i $[\text{TaF}_7]^{2-}$. Z roztworów tych można otrzymać sole o różnej stechiometrii: $[\text{NbOF}_6]^{3-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$ i $[\text{TaF}_8]^{3-}$.

15.2.2. Niższe stopnie utlenienia

Niob i tantal tworzą czterohalogenki, które tworzą związki koordynacyjne z obojętnymi ligandami fosfinowymi. Na trzecim stopniu utlenienia pierwiastki tworzą jednordzeniowe kompleksy oktaedryczne, a także bardzo trwałe kompleksy dwurdzeniowe, zawierające podwójne wiązania metal-metal.

15.3. Molibden i wolfram

Molibden i wolfram nie przypominają pod względem chemicznym chromu; wyjątek stanowią związki z ligandami π -akceptorowymi. Związki na +2 stopniu utlenienia nie są dobrze zbadane z wyjątkiem związków zawierających poczwórnice związane jednostki Mo_2^{4+} . Duża trwałość Cr^{3+} w kompleksach nie ma odpowiednika w chemii Mo i W. W przypadku molibdenu i wolframu związki na wyższych stopniach utlenienia są liczniejsze i bardziej odporne na redukcję. Molibden i wolfram tworzą związki na różnych stopniach utlenienia, i o bardzo różnorodnych strukturach przestrzennych; należą do pierwiastków przejściowych o szczególnie skomplikowanej chemii. Molibden występuje w przyrodzie głównie w postaci molibdenitu, MoS_2 , wolfram natomiast prawie wyłącznie w postaci wolframianów, takich jak CaWO_4 (szelit) i $\text{Fe}(\text{Mn})\text{WO}_4$ (wolframit). Molibdenit praży się otrzymując tlenek, MoO_3 . Rudy wolframu stapia się z sodą, otrzymany produkt rozpuszcza w wodzie i wytrąca WO_3 za

pomocą kwasów. Tlenki Mo i W redukuje się wodorem otrzymując metale w postaci szarych proszków. Ulegają one łatwo działaniu tylko mieszanin HF/HNO₃ oraz utlenieniu w wyniku stopienia z alkaliami (Na₂O₂ lub KNO₃–NaOH).

Obydwa metale są stosowane głównie jako składniki stali stopowej; nawet małe ich dodatki znacznie zwiększają twardość i wytrzymałość stali. Stale szybko tnące, stosowane do wyrobu narzędzi skrawających, twardych nawet w temperaturze czerwonego żaru, zawierają wolfram i chrom. Z wolframu wykonuje się także włókna do żarówek elektrycznych. W wyniku bezpośredniej reakcji molibdenu i wolframu z borem, węglem, azotem lub krzemem w wysokiej temperaturze powstają twarde, trudno topliwe i odporne chemicznie związki międzywęzłowe. Węglik wolframu jest stosowany jako materiał na ostrza narzędzi skrawających itp.

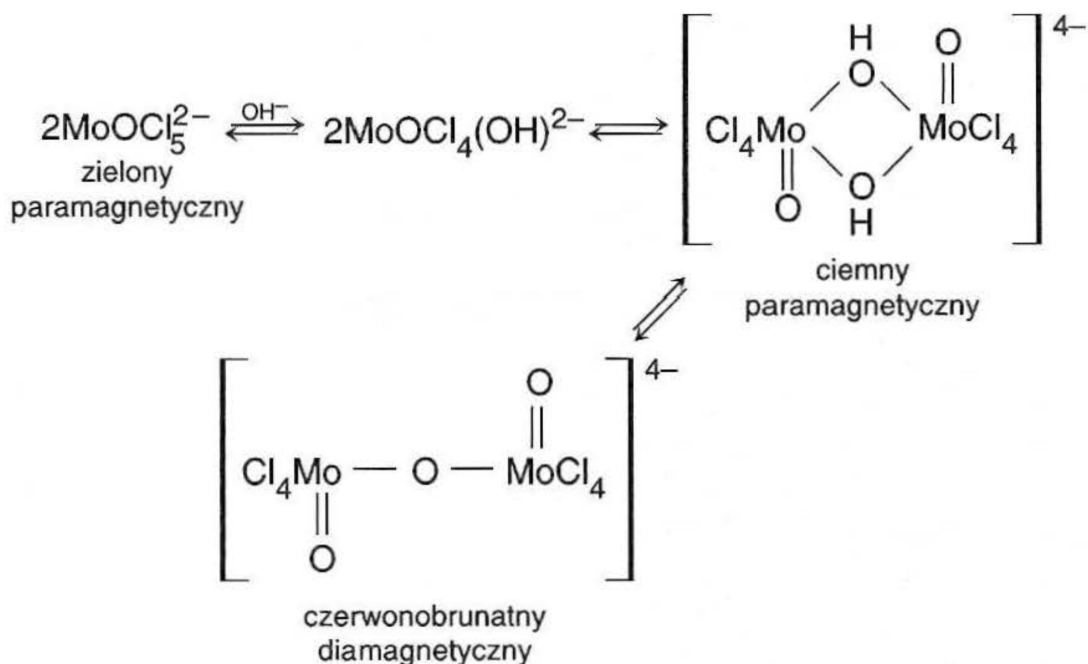
15.3.1. Związki molibdenu i wolframu

Trójtlenki otrzymuje się przez ogrzewanie metalu lub jego związków w powietrzu, MoO₃ jest biały, a WO₃ żółty. Tlenki te nie ulegają działaniu kwasów z wyjątkiem HF, lecz rozpuszczają się w zasadach, tworząc molibdeniany lub wolframiany. Rozpuszczalne w wodzie sole litowców i sole amonowe zawierają tetraedryczne jony MoO₄²⁻ i WO₄²⁻. Większość innych kationów tworzy sole nierozpuszczalne. Gdy roztwory molibdenianów lub wolframianów są słabo kwaśne, następuje kondensacja z utworzeniem skomplikowanych polianionów. W roztworach bardziej kwaśnych powstają uwodnione tlenki, MoO₃·2H₂O (żółty) i WO₃·2H₂O (biały). W odróżnieniu od chromianów stanowiących silne utleniacze aniony Mo i W wywierają słabe działanie utleniające.

W wyniku reakcji molibdenu lub wolframu z fluorem powstają bezbarwne sześćfluorki, MoF₆ (temp. wrz. 35°C) i WF₆ (temp. wrz. 17°C). Obydwa fluorki ulegają łatwo hydrolizie. Produktem chlorowania gorącego Mo jest ciemnoczerwona substancja będąca dimerycznym pięciochlorkiem Mo₂Cl₁₀. W wyniku chlorowania gorącego wolframu powstaje niebieskoczarny, monomeryczny sześciochlorek, WCl₆, rozpuszczalny w CS₂, CCl₄, alkoholu i eterze.

W wyniku reakcji Mo(CO)₆ z kwasami karboksylowymi powstają dimery, Mo₂(CO₂R)₄, które mają taką samą strukturę jak Cr₂(O₂CR)₄. W wyniku reakcji Cr₂(O₂CR)₄ z HCl powstaje tylko Cr²⁺, wiązanie Mo-Mo jest jednak znacznie silniejsze i zostaje zachowane w chlorokompleksach z poczwórnymi wiązaniami Mo-Mo. Najłatwiej dostępnym kompleksem wykorzystywanym do syntezy innych kompleksów jest szmaragdowy jon [MoOCl₅]²⁻. Otrzymuje się go przez redukcję [MoO₄]²⁻ w roztworach HCl lub przez

rozpuszczenie $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ w stężonym roztworze wodnym HCl . Można wyodrębnić sole paramagnetyczne, np. $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$. Po dodaniu do kwaśnych roztworów chloromolibdenianów NaOH występują równowagi z udziałem cząstek dimerycznych:



15.4. Technet i ren

Technet i ren różnią się znacznie od manganu. Nie istnieje odpowiednik $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ i znane są tylko nieliczne kompleksy tych pierwiastków na +2 stopniu utlenienia. Chemia renu i technetu na dowolnym stopniu utlenienia, jak i w kompleksach jest tylko w małym stopniu chemią kationów. Obydwa pierwiastki tworzą liczne związki na stopniach utlenienia IV i V, przede wszystkim oksozwiązki na stopniu utlenienia V. Oksoaniony MO_4^- są znacznie słabszymi utleniaczami niż manganiany(VII). Tworzenie klastrów i wiązań metal-metal jest charakterystyczne dla chemii na II i IV stopniu utlenienia.

Ren odzyskuje się z pyłów piecowych procesu prażenia rud MoS_2 i pozostałości procesu wytapiania miedzi z niektórych rud. Otrzymuje się go na ogół w roztworze jako jon nadrenianowy ReO_4^- . Po zatażeniu roztworu wytrąca się przez dodanie KCl trudno rozpuszczalną sól, KReO_4 . Wszystkie izotopy technetu są promieniotwórcze. ^{99}Tc (okres półtrwania $2,12 \cdot 10^5$ lat) odzyskuje się w ilościach kilogramowych z produktów rozszczepienia uranu. Ilość ^{99}Tc na Ziemi jest, być może, większa od ilości renu. Wolne

metale otrzymuje się przez redukcję wodorem tlenków lub związków typu $(\text{NH}_4)\text{MO}_4$. Są one bardzo trudno topliwe i niereaktywne w temperaturze pokojowej. Spalają się w tlenie, tworząc lotne tlenki, M_2O_7 . Tlenki te rozpuszczają się w ciepłym wodnym roztworze Br_2 lub gorącym HNO_3 , tworząc oksokwasy. Ren rozpuszcza się w 30-procentowym H_2O_2 . Ren jest stosowany głównie w postaci stopu Pt-Re osadzonego na tlenku glinu, jako katalizator procesu reformowania ropy naftowej. Promieniotwórczy technet stosuje się do radiograficznego badania wątroby, serca i innych narządów.

15.4.1. Związki renu

Przyjmujemy, że związki technetu są podobne do związków renu. Żółty lotny tlenek, Re_2O_7 , jest bardzo higroskopijny i rozpuszcza się w wodzie, z roztworu można przez odparowanie otrzymać hydrat tlenku, $\text{O}_3\text{ReOReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$. W roztworze NaOH powstaje jon nadrenianowy, ReO_4^- . W wyniku nasycenia roztworów ReO_4^- , w HCl lub H_2SO_4 , siarkowodorem powstaje czarny siarczek renu, Re_2S_7 . Metodę tę stosuje się do odzyskiwania renu z odpadów produkcyjnych. Jedyne halogenki renu na stopniach utlenienia VI i VII to lotne fluorki ReF_6 i ReF_7 . W wyniku chlorowania renu w temp. ok. 550°C powstaje czerwono-brunatny $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$. Jest to dimer, podobnie jak $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ lub $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$. W wyniku ogrzewania rozkłada się tworząc klastrony trójdychlorek renu. Jednostki Re_3Cl_9 łączą się przez uwspólnienie atomów Cl, tworząc polimer. Jednostki te są bardzo trwałe, zostają zachowane w fazie gazowej w temp. 600°C i stanowią podstawę znacznej części chemii Re^{III} .

Podobnie jak wolfram i molibden, ren tworzy związki tlenowe przede wszystkim na V, a także VII stopniu utlenienia. Sole jonu renianowego(VII), ReO_4^- , wykazują podobną rozpuszczalność jak chlorany(VII), lecz sole TcO_4^- są lepiej rozpuszczalne. Jony renianowe(VII) są trwałe w wodzie, i są słabym i utleniaczami. W roztworze HCl jon ReO_4^- jest redukowany częściowo do jonu $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$, który tworzy trwałe sole, np. K_2ReCl_6 , a częściowo do jonu $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, który jest izoelektronowy z jonem $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4+}$ i zawiera poczwórne wiązanie między atomami metalu.

Oksokompleksy renu są liczne, podobnie jak w przypadku molibdenu. $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ rozpuszcza się w stężonym roztworze wodnym HCl tworząc $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$. Oksokompleksy mogą zawierać grupy $\text{Re}=\text{O}$, $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ i grupy *trans* $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ (w przypadku Mo^{VI} występują dioksogrupy *cis*) oraz liniową grupę $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$. Istnieje obszerna chemia związków oksorenu(V) zawierających ligandy fosfinowe. Kompleksy $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ otrzymuje się w wyniku działania ReO_4^- na PR_3 w etanolu zawierającym HCl. Jon halogenkowy (lub inny

ligand), znajdujący się po przeciwnej stronie niż wiązanie $R=O$, jest labilny; w etanolu np. zostaje szybko podstawiony i powstaje $ReOCl_2(OEt)(PR_3)_2$.

16. Platynowce

Ruten, osm, rod, iryd, pallad i platyna to sześć najcięższych pierwiastków w grupach 8, 9 i 10, określanych potocznie jako platynowce. Są to pierwiastki rzadkie. Najbardziej rozpowszechniona w przyrodzie jest platyna, której zawartość w skorupie ziemskiej wynosi $10^{-6}\%$ (zawartość innych platynowców ok. $10^{-7}\%$). Platynowce występują w stanie rodzimym, często jako stopy, np. osmoiryd, a także jako domieszki w arsenkowych i siarczkowych rudach innych metali. Platynowce występują zwykle wspólnie i towarzyszą takim metalom jak nikiel, miedź, srebro i złoto. Platynowce są metalami szarobiałymi. Otrzymano je najpierw jako proszki przez ogrzewanie takich soli jak $(NH_4)_2PtCl_6$. Niemal wszystkie związki tych pierwiastków rozkładają się, w wyniku ogrzewania, do metalu. Osm ulega jednak łatwo utlenieniu przez powietrze do bardzo lotnego tlenku OsO_4 , a ruten tworzy RuO_2 , konieczna jest więc redukcja wodorem w celu odzyskania metali. Często stosowana metoda otrzymywania platynowców polega na działaniu cynkiem na ich roztwory w kwasach.

Platynowce są. bierne chemicznie, zwłaszcza w postaci litych. Ruten i osm ulegają najłatwiej utleniającemu stapianiu z alkaliem, rod i iryd działaniu $HCl + NaClO_3$ w temp. $125-150^\circ C$, a pallad i platyna działaniu stężonego $HCl + Cl_2$ lub wody królewskiej. Metale w postaci siatki lub folii, a zwłaszcza na nośnikach, takich jak tlenek glinu lub węgiel aktywny, które nasyca się solami metali i redukuje *in situ*, są szeroko stosowane jako katalizatory w przemyśle. Pallad i rod są stosowane w homogenicznych syntezach katalitycznych. W dopalaczach (katalizatory) spalin samochodowych stosuje się katalizator z metalicznej platyny. Platyna i jej stopy są używane w stykach elektrycznych. Pallad i platyna wykazują zdolność pochłaniania dużych ilości cząsteczkowego wodoru, a pallad jest stosowany do oczyszczania wodoru przez dyfuzję, gdyż szczególnie dobrze rozpuszcza wodór.

Pod względem chemicznym platynowce wykazują pewne cechy wspólne, występują jednak między nimi znaczne różnice, uwarunkowane różnicami trwałości poszczególnych stopni utlenienia, różną strukturą przestrzenną związków itp. Platynowce wykazują małe podobieństwo do żelaza, kobaltu i niklu, jeżeli pominąć pewne związki z ligandami π -akceptorowymi, np. CO , i stechiometrię związków.

Halogenki, tlenki, siarczki i fosforki platynowców nie mają większego znaczenia. Chemia roztworów wodnych jest prawie wyłącznie chemią związków kompleksowych.

Akwajony Ru^{II} , Ru^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pd^{II} i Pt^{II} istnieją w roztworach niekompleksujących anionów, mianowicie ClO_4^- , BF_4^- , *p*-toluenosulfonianu, lecz nie mają na ogół znaczenia. Bardzo liczne jony kompleksowe, głównie z halogenkami lub azotowymi ligandami donorowymi, są rozpuszczalne w wodzie. Dla wielu tych kompleksów przeprowadzono badania dotyczące reakcji wymiany i kinetyki, interesując się: a) efektami *trans*, zwłaszcza w przypadku kwadratowych kompleksów Pt^{II} , b) różnicami w mechanizmach podstawienia między jonami szeregów metali przejściowych i c) niezwykle szybkimi procesami przeniesienia elektronu w przypadku kompleksowych jonów metali ciężkich.

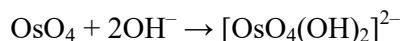
Platynowce, z wyjątkiem palladu i platyny, tworzą dwuskładnikowe karbonylki, w większości wielordzeniowe. Dla palladu i platyny znane są podstawione karbonylki wielordzeniowe, a wszystkie platynowce tworzą halogenokarbonylki i wiele kompleksów karbonylkowych zawierających inne ligandy. Dla rutenu typowe są kompleksy nitrozyłowe (NO), zwłaszcza w roztworach zawierających kwas azotowy(V). Istnieje obszerna chemia kompleksów z trzeciorzędowymi fosfinami i fosforanami, a w mniejszym stopniu z R_3As i R_2S . Niektóre z nich stanowią użyteczne katalizatory homogeniczne. Wszystkie platynowce tworzą mieszane kompleksy fosfinowo-karbonyłowe, halogenkowe i wodorkowe przynajmniej na jednym stopniu utlenienia. Platynowce wykazują silną tendencję do tworzenia wiązań z węglem, zwłaszcza w alkenach i alkinach. Tylko w nielicznych związkach, np. $\text{OsH}_4(\text{PR}_3)$ i $\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2$, liczba koordynacyjna jest większa niż 6. Kompleksy na stopniach utlenienia III i IV są w większości oktaedryczne. Rh^{I} , Ir^{I} , Pd^{II} i Pt^{II} tworzą zwykle kompleksy kwadratowe lub pięciokoordynacyjne. Ruten i osm tworzą na +2 stopniu utlenienia kompleksy pięcio- lub sześciokoordynacyjne.

16.1. Ruten i osm

Pomarańczowożółty RuO_4 (temp. topn. 25°C) powstaje w wyniku utlenienia kwaśnych roztworów zawierających ruten, przez MnO_4^- , Cl_2 lub gorący HClO_4 . Można go oddestylować z roztworu lub odpędzić w strumieniu gazu. Łatwiej można otrzymać bezbarwny OsO_4 (temp. topn. 40°C) gdyż dostatecznie silnym utleniaczem jest w tym przypadku HNO_3 . W procesie oddzielania rutenu i osmu od innych platynowców oddestylowuje się najpierw OsO_4 , a następnie RuO_4 . RuO_4 zbiera się w stężonych roztworach HCl , w których ulega redukcji do mieszaniny chlorokompleksów Ru^{III} i Ru^{IV} . Odparowany produkt znajduje się w handlu jako $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, najpospolitsza substancja wyjściowa do syntez związków rutenu. Czterotlenki rutenu i osmu są zbudowane z cząsteczek

tetraedrycznych. Związki te ekstrahuje się z roztworów wodnych czterochlorkiem węgla. Obydwa stanowią silne utleniacze. OsO₄ jest stosowany w chemii organicznej, utlenia bowiem alkeny do *cis*-dioli. Jest szczególnie niebezpieczny dla oczu, praca z nim wymaga więc zachowania ostrożności. RuO₄ jest znacznie bardziej reaktywny i może reagować energiczniej z materią organiczną; jest bardzo toksyczny.

W wyniku rozpuszczenia OsO₄ w zasadzie powstaje bezbarwny oksoanion:



który może ulegać redukcji do [OsO₂(OH)₂]²⁻.

Znacznie mniej trwałe oksorutenian, [RuO₄]²⁻, otrzymuje się go przez stapianie związków Ru z Na₂O₂ i rozpuszczanie produktu stapiania w wodzie. Różnica w stechiometrii może być uwarunkowana większą zdolnością anionu 5*d* do powiększania swej powłoki koordynacyjnej. W wyniku redukcji RuO₄ przez HCl w obecności KCl powstaje K₄[Ru₂OCl₁₀] w postaci czerwonych kryształów. Ten oksokompleks Ru^{IV} (*d*⁴) jest diamagnetyczny, gdyż elektrony ulegają sparowaniu na orbitalu cząsteczkowym rozciągającym się nad liniowym mostkiem Ru–O–Ru. Handlowy, RuCl₃·3H₂O, ulega w wyniku odparowania z HCl redukcji do chlorokompleksów rutenu(III). Stosując duże stężenia. Cl⁻ można otrzymać jon [RuCl₅]³⁻.

Istnieje obszerna chemia kompleksów rutenu z ligandami azotowymi. Grupa [Ru(NH₃)₅]²⁺ tworzy kompleksy z CO, MC, N₂O, SO₂, a jej kompleks diazotowy był pierwszym otrzymanym kompleksem zawierającym skoordynowaną cząsteczkę N₂.

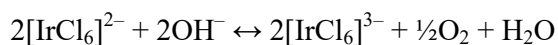
Ruten i osm tworzą kompleksy oktaedryczne ML₅NO, zawierające grupę M-NO. Zależnie od charakteru L, kompleksy te mogą być kationowe, anionowe lub obojętne. Grupa MNO może zostać zachowana mimo różnych przemian chemicznych takich kompleksów. Roztwory rutenu, które zostały kiedykolwiek poddane działaniu HNO₃, mogą zawierać i zwykle zawierają, ligandy nitrozyłowe, które trudno usunąć. Pierwiastki te tworzą szeroką gamę kompleksów z fosfinami.

16.1.1. Rod i iryd

Istnieje wiele diamagnetycznych, biernych kinetycznie kompleksów tych pierwiastków, przypominających kompleksy Co³⁺. W odróżnieniu jednak od Co³⁺, rod(III) i iryd(III) łatwo tworzą oktaedryczne halogenokompleksy, np. [RhCl₅(H₂O)]²⁻ i [IrCl₆]³⁻. Ponadto, w wyniku redukcji kompleksów trójwartościowych nie powstają kompleksy dwuwartościowe; tworzy je tylko w specjalnych warunkach rod. Gdy ligandami są fluorowce, aminy lub woda, wówczas w wyniku redukcji powstaje metal lub, w kontrolowanych

warunkach kompleks wodorkowy, np. $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}]\text{SO}_4$; gdy obecne są ligandy π -akceptorowe, następuje redukcja do Rh^{I} lub Ir^{I} , albo do hydrydokompleksów irydu(III). Przez stopienie Rh z NaCl w Cl_2 , a następnie rozpuszczenie otrzymanego produktu w wodzie i krystalizację otrzymuje się $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$. W wyniku dodania OH^- powstaje uwodniony tlenek, Rh_2O_3 . Przez rozpuszczenie go w rozcieńczonym roztworze HClO_4 otrzymuje się $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, którego żółte sole można wykrystalizować. Po rozpuszczeniu Rh_2O_3 w HCl i odparowaniu roztworu otrzymuje się czerwoną, rozpuszczalną substancję, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Jest to stosowany zwykle materiał wyjściowy do syntezy związków rod. Rozpuszcza się w alkoholach, a także w wodzie. W wyniku działania jonów Ag^+ na świeże roztwory nie wytrąca się AgCl, lecz podczas gotowania czerwono-brunatna barwa roztworów przekształca się w żółtą barwę $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Bardzo trudne jest utlenienie Rh^{3+} i znane są tylko nieliczne związki Rh^{IV} . Oktaedryczne kompleksy Ir^{4+} są trwałe; zawierają one niesparowany elektron (t_{2g}^5). Heksachloroirydany otrzymuje się przez ogrzewanie w chlorze mieszaniny Ir + NaCl. Czarna sól Na_2IrCl_6 jest dobrze rozpuszczalna w wodzie; tak zwany kwas chloroirydowy jest solą oksoniową, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Substancje te są używane do otrzymywania innych związków irydu. Ciemny czerwono-brunatny jon $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ ulega szybkiej i ilościowej redukcji w stężonym roztworze OH^- , tworząc żółtozielony $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$



Znane są nieliczne związki rod(II) (d^7); głównie są to diamagnetyczne dwurdzeniowe karboksylany o strukturze mostkowej. Końcowe położenia mogą być zajęte przez cząsteczki rozpuszczalnika; kompleksy z donorami tlenowymi są zielone lub niebieskie, lecz z π -akceptorami, np. PPh_3 , są pomarańczowo-czerwone.

Kompleksy rod(I) i irydu(I) (d^8) są związkami o geometrii kwadratowej lub związkami pięciokoordynacyjnymi; są diamagnetyczne i zawierają ligandy π -akceptorowe. Kompleksy Rh^{III} są znacznie mniej trwałe. Hydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)rod(I) jest żółtą substancją krystaliczną o strukturze bipiramidy z ekwatorialnymi grupami fosfinowymi; jest stosowany głównie jako katalizator reakcji hydroformylowania alkenów. Chlorotris(trifenylfosfina)rod(I), $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, czerwono-fioletowa substancja krystaliczna, powstaje w wyniku redukcji etanolowych roztworów $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ za pomocą nadmiaru PPh_3 . Jest stosowany jako katalizator reakcji uwodorniania alkenów i innych związków nienasyconych.

16.2. Pallad i platyna

Chlorek palladu, PdCl_2 , otrzymuje się przez chlorowanie metalicznego palladu. Powyżej temp. 550°C powstaje nietrwała odmiana α , natomiast poniżej 550°C odmiana β . Istnieją również odmiany α i β chlorku platyny, PtCl_2 . Chlorek platyny(IV), PtCl_4 , otrzymuje się jako czerwono-brunatne kryształy przez ogrzewanie kwasu chloroplatynowego, H_2PtCl_6 , w chlorze. Związek ten rozpuszcza się w wodzie i kwasie solnym. Analogiczny chlorek Pd^{IV} nie istnieje.

16.2.1. Związki palladu(II) i platyny(II), d^8

Jon palladu(II), Pd^{2+} , występuje w PdF_2 i jest paramagnetyczny. Akwajon, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ma jednak sparowane spiny, wszystkie kompleksy Pd i Pt są diamagnetyczne. Brunatne, rozpuszczające się w powietrzu sole, typu $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$, można otrzymać, rozpuszczając pallad w HNO_3 lub PdO w HClO_4 . Pallad(II) i platyna(II) tworzą kompleksy kwadratowe lub pięciokoordynacyjne o wzorach ML_4^{2+} , ML_5^{2+} , ML_3X^+ , *cis*- i *trans*- ML_2X_2 , MX_4^- oraz ML_3X_2 , gdzie L oznacza obojętny ligand, a X - jednowartościowy jon. Kompleksy palladu są mniej trwałe termodynamicznie i kinetycznie niż odpowiadające im kompleksy Pt^{II} . Pod innymi względami kompleksy Pd^{II} i Pt^{II} są podobne. Dzięki swej bierności kinetycznej kompleksy Pt^{II} (a także Pt^{IV}) odegrały bardzo ważną rolę w rozwoju chemii koordynacyjnej. Pallad(II) i platyna(II) wykazują powinowactwo do ligandów NH_3 , halogenów, CN^- , trzeciorzędowych fosfin i siarczków R_2S , natomiast słabsze powinowactwo do ligandów tlenowych i F^- . Sole chloroanionów, $[\text{MCl}_4]^{2-}$, są często wykorzystywane jako źródło innych związków. Żółtawy jon $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ powstaje w wyniku rozpuszczenia PdCl_2 w HCl ; czerwony jon $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ otrzymuje się przez redukcję $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ kwasem szczawiowym.

Kompleksy pięciokoordynacyjne odgrywają rolę w procesach podstawiania i izomeryzacji kwadratowych kompleksów Pd^{II} i Pt^{II} przebiegających według mechanizmu asocjacyjnego.

16.2.2. Związki palladu(IV) i platyny(IV), d^6

Istnieje niewiele kompleksów Pd^{IV} ; kompleks azotanowy(V) powstaje w wyniku rozpuszczenia palladu w stężonym HNO_3 . Platyna(IV) tworzy jednak wiele trwałych termicznie i biernych kinetycznie kompleksów oktaedrycznych, od kationowych, takich jak $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, do anionowych, np. $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Najważniejsze są heksachloroplatyniany sodu i potasu, stanowiące substancje wyjściowe do syntezy innych związków. Kwas

chloroplatynowy, HPtCl_6 , powstaje w postaci pomarańczowych kryształów po odparowaniu roztworu platyny w wodzie królewskiej lub w HCl nasyconym chlorem.

16.2.3. Związki palladu(0) i platyny(0), d^{10}

Wszystkie te kompleksy zawierają ligandy π -akceptorowe, głównie trzeciorzędowe fosfiny. Kompleks $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ otrzymuje się w wyniku redukcji K_2PdCl_4 lub K_2PtCl_4 przez N_2H_4 w etanolu zawierającym PPh_3 . Kompleksy te łatwo ulegają reakcjom addycji oksydacyjnej, w których następuje uwolnienie dwóch cząsteczek PPh_3 .

16.3. Srebro i złoto

Mimo analogicznych struktur elektronowych (jeden elektron s poza wypełnioną podpowłoką d) i wysokich potencjałów jonizacji Ag , Au i Cu wykazują tylko niewiele cech wspólnych. Są one następujące:

1. Metale te mają taką samą sieć krystaliczną regularną płasko centrowaną.
2. Cu_2O i Ag_2O mają taką samą strukturę przestrzennie centrowaną, w której atom metalu ma dwóch bliskich sąsiadów O , a każdy atom O jest tetraedrycznie otoczony przez cztery atomy metalu.
3. Chociaż stałe trwałości halogenokompleksów wielu metali maleją w kolejności: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, miedź(I) i srebro(I) należą do grupy jonów metali szlachetniejszych, dla których kolejność ta jest odwrotna.
4. Cu^{I} i Ag^{I} (w a mniejszym stopniu Au^{I}) tworzą podobne typy kompleksów, np. $[\text{MCl}_2]^-$, $[\text{Et}_3\text{AsMI}_4]$ i K_2MCl_3 .
5. Pewne kompleksy Cu^{II} i Ag^{II} są izomorficzne, a Ag^{III} , Au^{III} i Cu^{III} tworzą podobne kompleksy.

Jedynym trwałym kationem, oprócz jonów kompleksowych, jest Ag^+ . Jon Au^+ jest bardzo nietrwały i ulega dysproporcjonowaniu:



Złoto(III) jest z reguły skompleksowane we wszystkich roztworach, zwykle jako cząsteczka anionowa, np. $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. Inne stopnie utlenienia, Ag^{II} , Ag^{III} i Au^{I} , są nieodporne na działanie wody albo występują tylko w związkach nierozpuszczalnych lub kompleksach.

Srebro i złoto występują w przyrodzie w stanie rodzimym, w postaci siarczków i arsenków, a także jako AgCl . Srebro otrzymuje się jako produkt uboczny podczas przeróbki

innych rud, np. rud ołowiu, platynowców, a zwłaszcza miedzi. Złoto i srebro ekstrahuje się przez działanie roztworami cyjanków w obecności powietrza, w wyniku czego powstają cyjanokompleksy $[M(CN)_2]^-$. Z kompleksów tych wydziela się metale przez dodanie cynku, a następnie poddaje je rafinacji elektrolitycznej.

Srebro jest metalem białym, błyszczącym i ciągliwym (temp. topn. 961°C), stanowiącym najlepszy znany przewodnik elektryczności i ciepła. Jest mniej reaktywne niż miedź, łatwiej jednak reaguje z siarką i siarkowodorem, które powodują szybkie czernienie powierzchni srebra. Srebro rozтворя się w kwasach utleniających i w roztworach cyjanków w obecności tlenu lub nadtlenku wodoru.

Złoto jest metalem miękkim i żółtym (temp. topn. 1063°C), oznaczającym się większą ciągliwością i kowalnością niż jakikolwiek inny metal. Jest niereaktywne, nie ulega działaniu tlenu i siarki, reaguje jednak łatwo z fluorowcami lub z roztworami zawierającymi, lub wydzielającymi chlor, takimi jak woda królewska. Rozpuszcza się w roztworach cyjanków w obecności powietrza lub nadtlenku wodoru z utworzeniem $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Zarówno srebro, jak i złoto, tworzą wiele użytecznych stopów.

16.3.1. Związki srebra(I), d^{10}

Jon srebra(I), Ag^+ , jest niewątpliwie solwatowany w roztworze wodnym, lecz akwajon nie występuje w solach, bowiem praktycznie wszystkie są bezwodne. AgNO_3 , AgClO_3 i AgClO_4 są rozpuszczalne w wodzie, natomiast Ag_2SO_4 i AgO_2CCH_3 są trudno rozpuszczalne. Sole oksoanionów są jonowe. Chociaż halogenki AgCl i AgBr mają strukturę NaCl , wydaje się, że oddziaływania $\text{Ag}^+\cdots\text{X}$ mają w znacznym stopniu charakter kowalencyjny. W wyniku dodania NaOH do roztworów Ag^+ powstaje ciemnobrunatny tlenek, który trudno jest uwolnić od jonów alkalicznych. Jest zasadowy, a jego wodne zawiesiny są alkaliczne. Roztwory te pochłaniają CO_2 z powietrza, tworząc Ag_2CO_3 . Tlenek srebra rozkłada się powyżej ok. 160°C i jest redukowany do metalu przez wodór. Reakcja rozpuszczalnych w wodzie halogenków z zawiesiną chlorku srebra jest dogodną metodą otrzymywania wodorotlenków, gdyż halogenki srebra są nierozpuszczalne.

W wyniku działania siarkowodoru na roztwory Ag^+ powstaje czarny siarczek srebra Ag_2S . Na przedmiotach srebrnych powstaje często powłoka Ag_2S ; ulega on łatwo redukcji, stykając się z glinem w rozcieńczonym roztworze Na_2CO_3 . Fluorek srebra wykazuje unikalną, dla soli tego metalu, zdolność tworzenia hydratów, np. $\text{AgF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Inne halogenki są wytrącane w wyniku dodania X^- do roztworów Ag^+ ; intensywność ich barwy i nierozpuszczalność w wodzie zwiększa się w kolejności: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Chlorek srebra można

otrzymać w postaci dość wytrzymałych blaszek, przepuszczających znaczną część promieniowania podczerwonego i stosowanych w fotometrii. Chlorek i bromek srebra są światłoczułe i były przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich znaczenie w fotografii.

Z ligandami jednokleszczowymi srebro tworzy kompleksowe jony, AgL^+ , AgL_2^+ , AgL_3^+ i Ag_4^+ . Największe znaczenie ma liniowy jon AgL_2^+ . Ligandy chelatujące nie mogą tworzyć prostych jonów, tworzą kompleksy wielordzeniowe. Najpospolitsze są kompleksy typu $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$, powstające w wyniku rozpuszczenia chlorku srebra w wodzie amoniakalnej oraz $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ i $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$. Halogenki srebra rozpuszczają się także w roztworach zawierających nadmiar jonów halogenkowych i jonów Ag^+ .

16.3.2. Związki srebra(II), d^9 , i srebra(III), d^8

Fluorek srebra(II) jest brunatną substancją, powstającą w wyniku ogrzewania srebra we fluorze; jest to użyteczny środek fluorujący. Produktem ogrzewania Ag_2O w roztworze alkalicznym jest czarny tlenek $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$. Zarówno Ag^{II} , jak i Ag^{III} występują w kompleksach z odpowiednimi ligandami; zwykle stosowana metoda ich otrzymywania polega na utlenianiu Ag^+ w obecności ligandu. Przez utlenienie za pomocą $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ w obecności pirydyny otrzymuje się czerwony jon $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$, natomiast w alkalicznym roztworze jodanu(V) powstaje jon $[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$.

16.3.3. Związki złota

Tlenek złota, Au_2O , ulega rozkładowi na złoto i tlen w temp. 150°C . W wyniku chlorowania złota w temp. 200°C powstaje chlorek złota(III), Au_2Cl_6 , w postaci czerwonych kryształów; produktem jego ogrzewania do temp. 160°C jest chlorek złota(I), AuCl .

Jon dicyjanozłocianowy, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, powstaje łatwo w wyniku rozpuszczenia złota w roztworach cyjanku w obecności powietrza lub H_2O_2 . Produktami reakcji Au_2Cl_6 z trzeciorzędowymi fosfinami w eterze są kompleksy złota(I), R_3PAuCl ; jon chlorkowy można zastąpić jodkiem lub rodankiem. W wyniku redukcji tych kompleksów przez NaBH_4 powstają klasterowe związki złota o składzie $\text{Au}_{11}\text{X}_3(\text{PR}_3)_7$.

Alkilosiarczki złota, $[\text{Au}(\text{SR})]_n$, i podobne związki otrzymywane z siarkowanych terpenów, są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i stanowią prawdopodobnie także związki klasterowe. Są stosowane do dekorowania artykułów ceramicznych i szklanych, na których po wypaleniu pozostaje warstwa złota.

Złoto(III), d^8 , jest izoelektronowe z Pt^{II} , jego kompleksy są więc kwadratowe. W wyniku rozpuszczania Au w wodzie królewskiej, lub Au_2Cl_6 w HCl, powstaje roztwór, po którego odparowaniu pozostają żółte kryształy $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$. Jon tetrachlorozłocianowy(III) bardzo łatwo hydrolizuje do $[AuCl_3OH]^-$. Z rozcieńczonych roztworów HCl można skutecznie wyekstrahować Au^{III} do octanu etylu lub eteru etylowego.