

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 5

Теория на лигандното поле. Нефелоксетичен ред.

Недостатъци на теорията на кристалното поле:

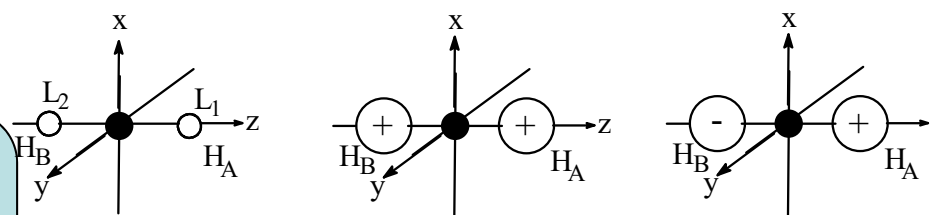
- ❖ не може да обясни ширината и високия интензитет на т. нар. *ивици на пренос на заряда*
- ❖ спектрохимичният ред не може да даде количествена корелация между заряда на лигандите и полето, което те създават (защо цианидният анион създава по-силно поле от оксалатния)

Основен недостатък е йонният модел на връзката M-L и неотчитането на строежа на лигандите.

Експеримент: електроните на комплексообразувателя са „смесени“ с тези на лигандите като по този начин е налице значителна ковалентност на връзките M-L.

Комплекси от вида ML_2

Основно правило: в ЛКАО приближение, комбинирането на АО на металния йон с тези на лигандите е възможно само тогава, когато орбиталите са с **близка енергия и еднаква симетрия.**



а) Подреждане на атомите в комплекса ML_2 ;
б) комбинация на 1s-АО на лигандите L_1 и L_2

Квантовохимични методи

M с електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^n$

L с електронна конфигурация $1s^1$

валентни електрони

Линейни комбинации от 1s-АО на водородните атоми:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^{H_A} + \phi_{1s}^{H_B})$$

симетрична

Може да се комбинира само с АО на металния йон, които се отнасят по същия начин спрямо операциите на симетрия ротация около трите пространствени оси - 2s-АО.

$$\Psi_s = a\phi_{2s}^M + b\psi_1$$

$$\Psi_a = a\phi_{2s}^M - b\psi_1$$

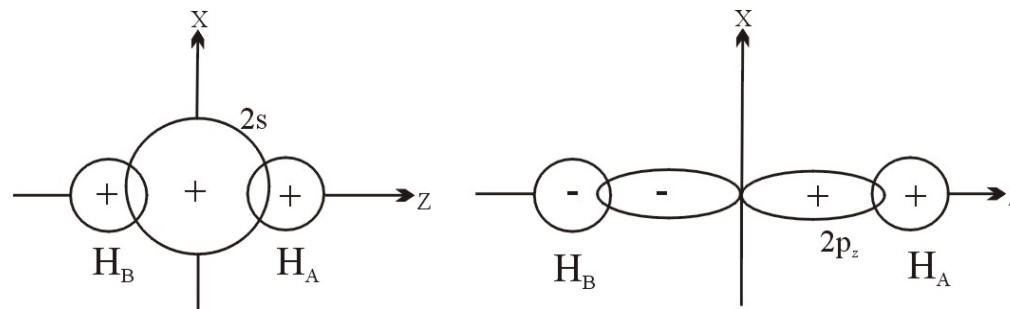
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^{H_A} - \phi_{1s}^{H_B})$$

антисиметрична

Може да се комбинира само с $2p_z$ -АО на металния йон.

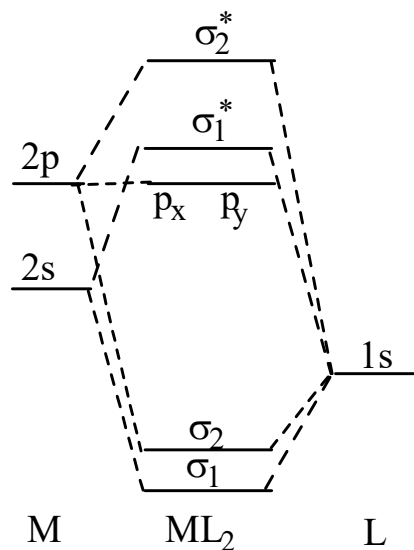
$$\Psi_s = p\phi_{2p_z}^M + q\psi_2$$

$$\Psi_a = p\phi_{2p_z}^M - q\psi_2$$



Фиг. 2. Образуване на свързващи МО между
а) 2s-АО на M и ψ_1 ; и б) $2p_z$ -АО на M и ψ_2

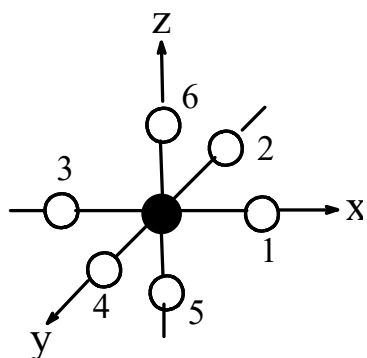
Квантовохимични методи



$2p_x$ и $2p_y$ на М лежат встрани от АО на водородните атоми и не могат да образуват МО с тях. Съответният интеграл на припокриване е равен на нула.

Фиг. 3. МО на комплекса ML_2 . Орбиталите p_x и p_y са несвързващи

Комплекси от вида ML_6



М е метален йон от първа Б група на ПС с електронна конфигурация

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s 4p$. ← валентни електрони

L е O^{2-} с електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$

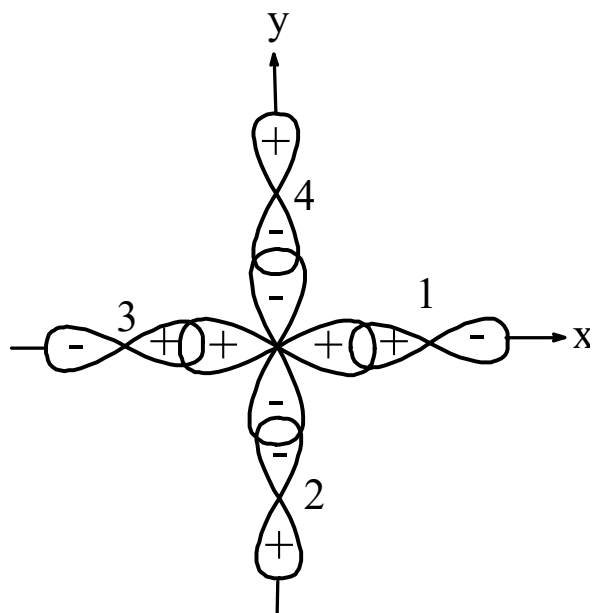
Само 4s-АО на М притежава сферична симетрия и се комбинира с всички АО на лигандите, насочени към нея.

Фиг. 4. Октаедричен комплекс ML_6

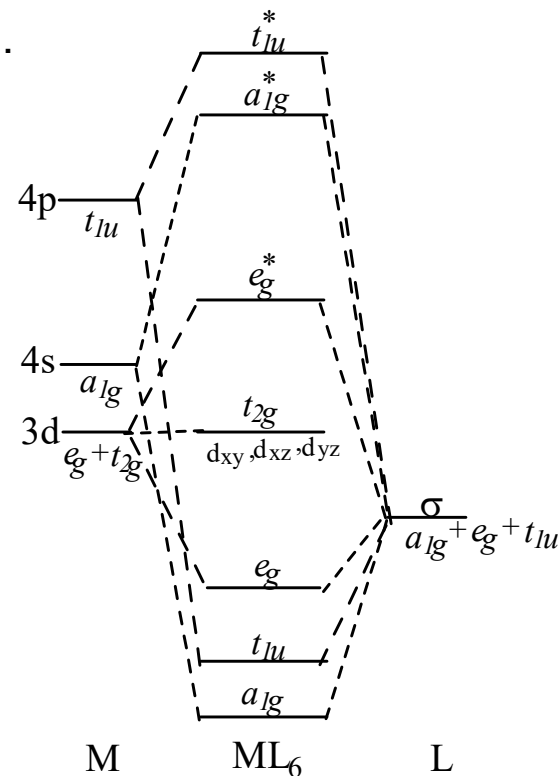
Квантовохимични методи

$3d_{z^2}$ -АО на металния йон се комбинира с АО на лигандите, които са насочени с положителните си части към нея по оста z и с отрицателните си части по осите x и y.

$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ са насочени встрани от осите x, y и z и поради тази причина не могат да се комбинират със σ -АО на лигандите.



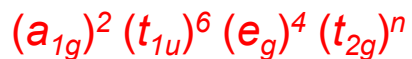
Фиг. 5. Припокриване на $3d_{x^2-y^2}$ -АО на металния йон с 2p-АО на четирите лиганда, разположени в равнината xy



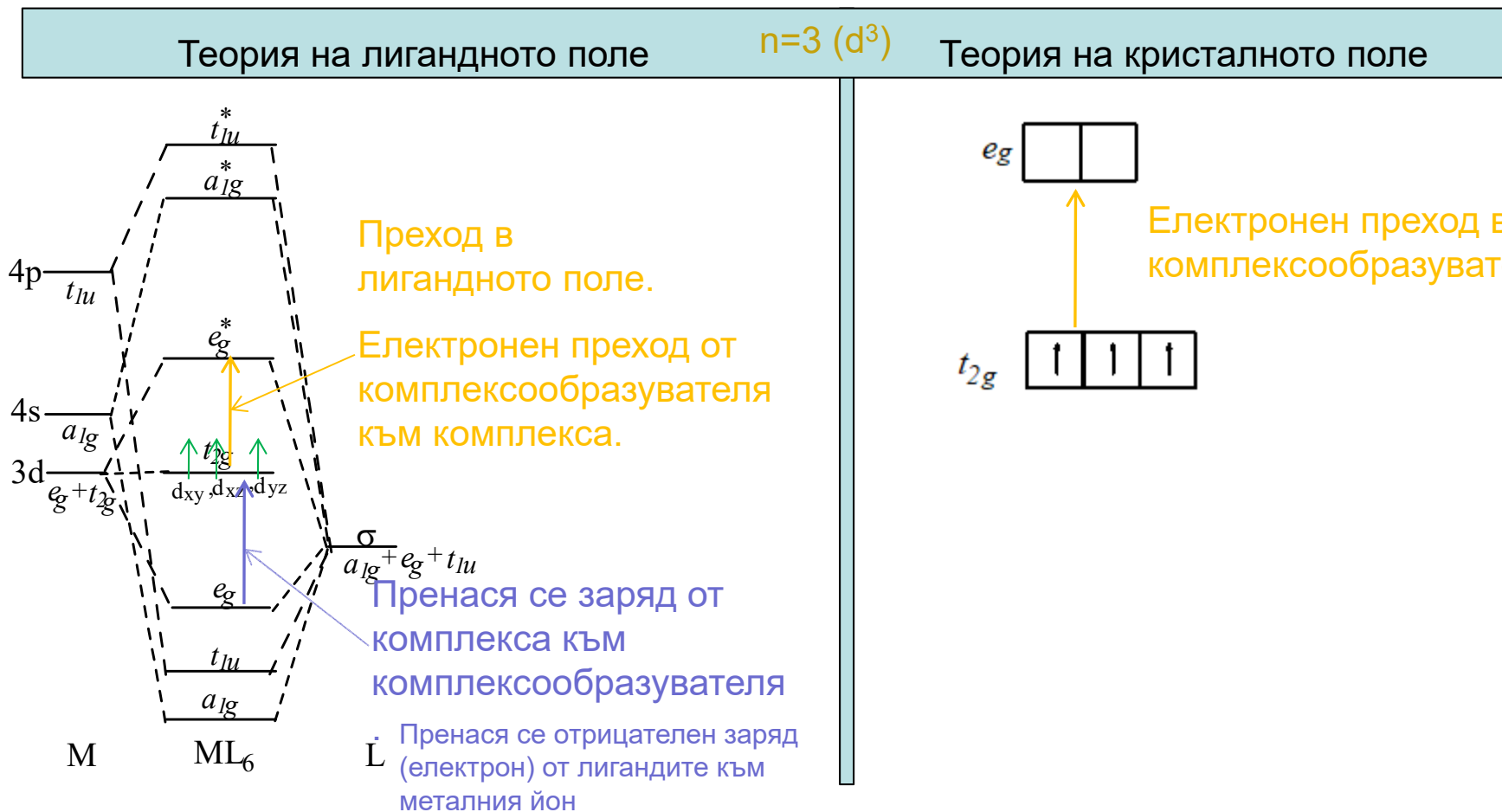
Фиг. 6. Диаграма на σ -МО на октаедричния комплекс ML_6 . Означенията a_{1g} , e_g , t_{2g} и t_{1u} показват поведението на орбиталите при операциите на симетрия от точковата група O_h

Квантовохимични методи

Електронната конфигурация на октаедричния комплекс ML_6 :

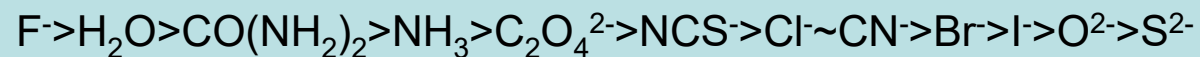


- 12 електрона (по два електрона от всички шест лиганда) от L
- n електрона от металния йон върху MO



Квантовохимични методи

Лигандите се разполагат в ред, отразяващ „разширяването“ на АО на металния йон при комплексообразуването.



нефелоксетичен (от гръцки разширяване на облака) ред

Мярка за ковалентността на връзката M-L: $\beta = \frac{B'}{B}$

B' - параметър на Рака на M в състава на координационното съединение

B – параметър на Рака на M в свободния метален йон

β е толкова по-малка от единица, колкото по-силен е ковалентният характер на връзката M-L.