



International Year of
CHEMISTRY
2011

СТЕРЕОХИМИЯ НА ПРОСТИ СЪЕДИНЕНИЯ, ЙОНИ И КОМПЛЕКСИ ПРИ d -ЕЛЕМЕНТИТЕ И НА НЯКОИ КОМПЛЕКСИ ПРИ f -ЕЛЕМЕНТИТЕ

Елена Киркова

Резюме. Направена е емпирична класификация на структури на прости съединения, йони и комплекси при d -елементите и на някои комплекси при f -елементите с различно координационно число (к.ч.) на централния атом. Дадена е таблица с примери за тези структури, обяснени с различни видове хибридизация на атомните орбитали (ТВВ), с теорията на кристалното поле (ТКП) и с ММО (теорията на лигандното поле ТЛП), като са посочени и видовете АО при образуване на σ -връзки. Разгледани са характерни случаи при съответни координационни числа, например: при к.ч. 2 - линейната структура на оксойоните (VO_2^+ , OsO_2^{2+} , UO_2^{2+} и др.); при к.ч. 4 – двете характерни структури, тетраедрична и квадратна; при к.ч. 5 – тригонална бипирамида и квадратна пирамида; при октаедричния комплекс (к.ч. 6) е обяснен ефекта на Ян-Телер за тетрагоналната деформация на този комплекс. Разгледани са и комплекси със структура триъгълна призма; при к.ч. 8 е обърнато внимание най-вече на комплекси със структура додекаедър и квадратна антипризма. Дадени са примери и на комплекси с по-високи координационни числа – от 9 до 12.

Keywords: chemical bond, molecular orbital theory, valence bond theory, hybridization, Hund's rule, Jahn-Teller effect

Връзките между атомите в съединенията на d-елементите във висшите степени на окисление, както и в техните прости йони и комплекси, са в по-голяма или в по-малка степен ковалентни, което определя структурата им. При комплексите за степента на ковалентност се съди по делокализацията на електроните от лигандните аниони или от диполите на неутралните молекули. Тази делокализация се определя експериментално чрез различни физични методи или се намира теоретично, като се използва критерия за припокриването на орбиталите на комплексообразувателя и лигандите, а също така критерия за енергията на връзките. За да бъде обяснена стереохимията на тези съединения, йони и комплекси, се използва теорията на валентните връзки (ТВВ) – някои видове хибридизация с участието и на d-орбиталите. При електронни конфигурации d^0 -, d^5 - и d^{10} на централния атом, при които той след образуването на съединението или комплекса има сферична симетрия, може да се използва и теорията на отблъскване на валентните електронни двойки (ТОВЕД). Съществено значение при определяне структурата на комплексите при d- и f-елементите има теорията на кристалното поле (ТКП), базирана на електростатичния модел и усъвършенствана като теория на лигандното поле (ТЛП), развита на основата на метода на молекулните орбитали (ММО), т.е. на базата на ковалентния модел. ТВВ, ММО и връзката между тях, както и ТОВЕД, подробно са описани в една предишна статия на автора [1]. Затова сега ще бъдат разгледани по-подробно ТКП, респ. ТЛП. Ако например, 6 еднакви лиганда се насочат към даден комплексообразувател, най-вероятното им разположение, според принципа на минималното електростатично отблъскване, е по върховете на един октаедър, описан по осите на Декардовата координатна система [2]. В един изолиран атом или йон всички d-орбитали имат една и съща енергия, но различна координатна в пространството. При тази октаедрична ориентация на лигандите, когато са по-далеч от комплексообразувателя, те създават поле със сферична симетрия, което увеличава общо енергията на електроните на всички d-орбитали – фиг.1 (а, б). С приближаването им, обаче, електроните на $d_{x^2-y^2}$ - и d_z^2 -орбиталите, които са разположени по посоките x, y, z, изпитват по-силно отблъскване от полето на лигандите, отколкото останалите електрони на d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталите. Настъпва разцепване на d-ниво на две групи – високоенергетичен дублет (e_g) и нискоенергетичен триплет (t_{2g}) – фиг. 1 (в). Разликата между двете нива се бележи с Δ_0 и се нарича параметър на разцепването (индексът „0” означава, че параметърът на разцепването се отнася за октаедричен комплекс). Някои автори го бележат с $10D_q$ (D_q е условна единица за енергия) [3]. Тогава изменението на енергетичното ниво до e_g е равно на $6 D_q$, а до t_{2g} е равно на $4D_q$. Параметърът на разцепването се определя само експериментално чрез спектроскопски метод. Енергията се разпределя

между двете нива съгласно принципа на съхранението на центъра на тежестта. Според този принцип, производението от енергията на d-ниво до разцепването му по броя на орбиталите в него е равен на сумата от произведенията на енергиите на e_g и t_{2g} -нивата по броя на разположените в тях орбитали:

$$5E_d = 3E_{t_{2g}} + 2E_{e_g}$$

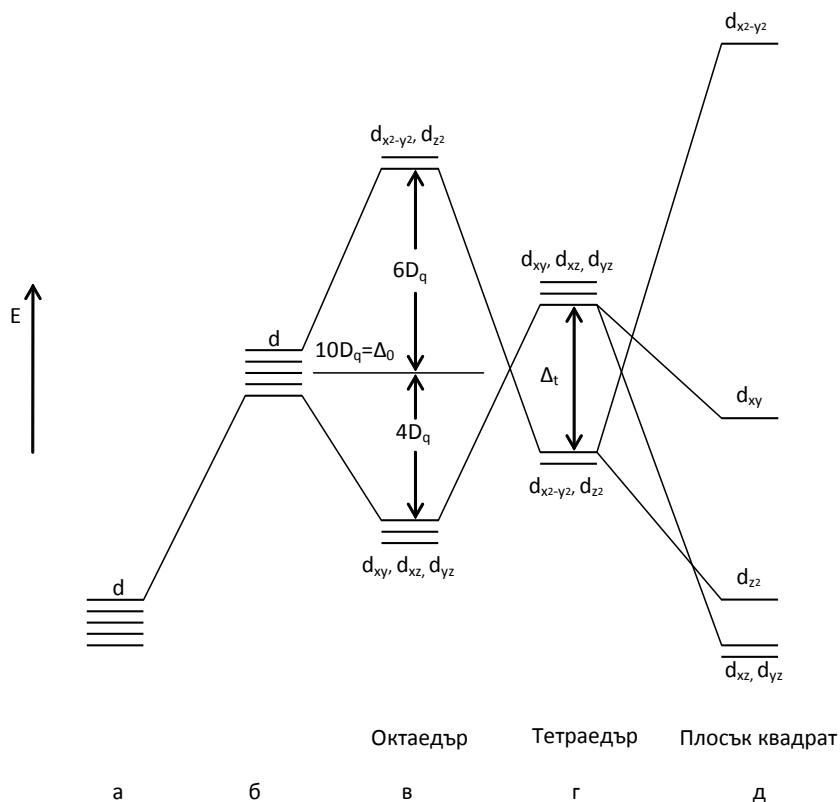
Пак по силата на този принцип, понижението на енергията, което ще получат три електрона на t_{2g} -орбиталите, е $3(-2/5\Delta_0) = -6/5\Delta_0$, а повишението на енергията на два електрона на e_g -орбиталите е $2(+3/5\Delta_0) = +6/5\Delta_0$. Понижението на енергията на един електрон, равна на $-0,4\Delta_0$, се нарича енергия на стабилизация на кристалното поле (ЕСКП). В таблица 1 е дадена тази енергия в октаедричен комплекс за някои катиони на елементите от първия преходен период при слабо и силно лигандно поле [4]. Тя се определя по уравнението:

$$\text{ЕСКП} = - [0,4n(t_{2g}) - 0,6n(e_g)] \Delta_0,$$

където n е броят на електроните, разположени съответно на t_{2g} и e_g -орбиталите.

Таблица 1. Разпределение на електроните в октаедричен комплекс за някои катиони на елементите от първия преходен период и ЕСКП в слабо и силно лигандно поле

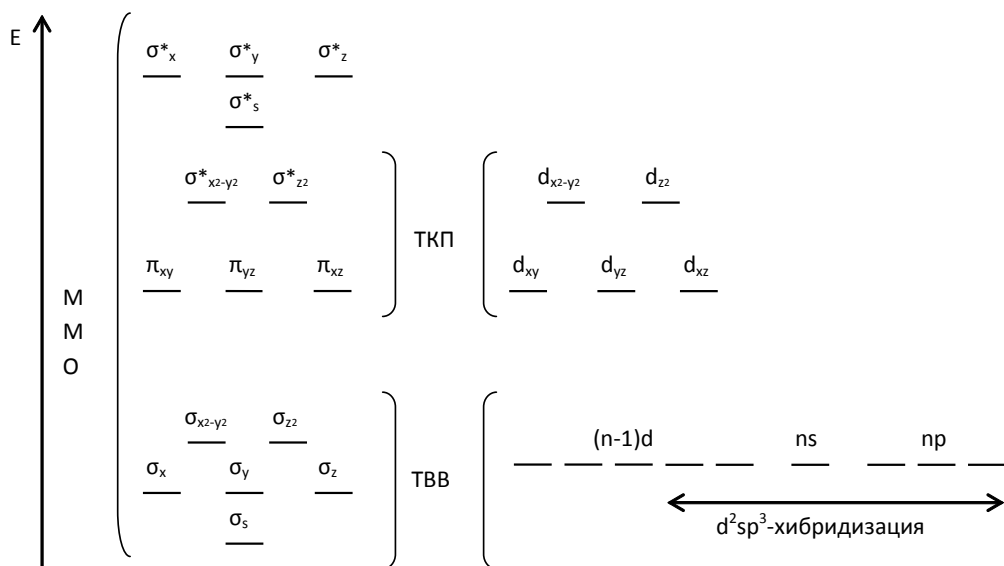
Йон	Брой d-електрони	Слабо поле (малка стойност на Δ_0)			Силно поле (голяма стойност на Δ_0)		
		t_{2g}	e_g	ЕСКП, Δ_0	t_{2g}	e_g	ЕСКП, Δ_0
Sc ³⁺	0			0			0
Ti ³⁺	1	↑		0,4	↑		0,4
V ³⁺	2	↑ ↑		0,8	↑ ↑		0,8
Cr ³⁺	3	↑ ↑ ↑		1,2	↑ ↑ ↑		1,2
Cr ²⁺	4	↑ ↑ ↑	↑	0,6	↑↓ ↑ ↑		1,6
Fe ³⁺	5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0	↑↓ ↑↓ ↑		2,0
Co ³⁺	6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	0,4	↑↓ ↑↓ ↑↓		2,4
Co ²⁺	7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	0,8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	1,8
Ni ²⁺	8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	1,2	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	1,2
Cu ²⁺	9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	0,6	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	0,6
Zn ²⁺	10	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0



Фиг. 1. Диаграма на енергетичните нива при различна ориентация на лигандите и разцепване на d -ниво: (а, б) – увеличаване на общата енергия на d -орбиталите; (в) – октаедрично, (г) – тетраедрично, (д) – квадратно разцепване

Трябва да се каже, че полученото разцепване на d -орбиталите важи за правилно октаедрично подреждане на 6 еднакви лиганда. При различни лиганди или вследствие на ефекта на Ян-Телер, който ще бъде обяснен по-нататък, октаедрите са деформирани – променят се енергетичните нива на d -орбиталите. Методът на молекулните орбитали показва образуването на връзките между комплексобразувателя и лигандите. При октаедричния комплекс, в σ -връзките участват e_g - и t_{2g} -орбиталите, а останалите - d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали образуват π -връзките или остават като несвързващи в енергетичната диаграма на комплекса. На фиг. 2 е дадено съпоставянето на ММО (ТЛП), теорията на кристалното поле (ТКП) и ТВВ при разположението на s -, p - и d -орбиталите [5]. Вижда се, че параметърът

на разцепването в ТКП съвпада с енергетичната разлика между несвързващите t_{2g} -орбитали и антисвързващите $\sigma_{x^2-y^2}^*$ и σ_z^* в ММО. Нещо повече – и в двете теории ниското енергетично ниво се определя от трите d-орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . С други думи, както ще бъде показано по-нататък, при разглеждане на октаедричните комплекси на основата само на σ -връзките може да се използва ТКП. Трябва да се каже, че всички теории са приближени и структурите се тълкуват на базата на експериментални данни [6].

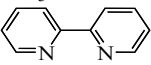


Фиг. 2. Съпоставяне на ММО (ТЛП), ТКП и ТВВ за разпределението на s, p и d-орбитали в октаедричан комплекс

При получаване на даден комплекс, най-напред се запълват нискостоящите орбитали по втория принцип на термодинамиката и придобиват допълнителна енергия. Ако електроните заемат високоенергетични орбитали, губят енергия. При изграждането на енергетичните нива, освен тенденцията за заемане на нискоенергетичните орбитали, се намесва и тенденцията за разпределение на електроните по правилото на Хунд. Сдвояването на електроните изисква енергия. Ако спечелената енергия при разцепването е по-голяма и може да компенсира загубата на енергия при получаването на двойки електрони, тогава те заемат нискостоящите орбитали. Това става при по-голяма стойност на ЕСКП. Ако разцепването е малко, електроните се разпределят по правилото на Хунд. Комплексите, които

имат същият брой несдвоени електрони, както в свободните йони, се наричат „високоспинови”; тези, при които броят на несдвоените електрони е по-малък от този на свободните йони – „нискоспинови”. Двата вида комплекси се различават по магнитните си свойства.

При тетраедрично обкръжение на лигандите, електроните на d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталите изпитват по-голямо електростатично отблъскване, отколкото електроните на $d_{x^2-y^2}$ - и d_z -орбиталите. Затова, при разцепването всеки електрон на e_g -орбиталите има с $3/5 \Delta_t$ по-ниска енергия и всеки електрон на t_{2g} -орбиталите – с $2/5 \Delta_t$ по-висока енергия от основното енергетично ниво – фиг. 1 (г). Параметърът на разцепване Δ_t е по-малък от този при октаедричното разцепване, защото лигандите са по-малко и не са разположени по посока на основните d-орбитали; Δ_t е около $4/9$ (40 – 50%) от стойността на Δ_o при еднакъв комплексообразувател и при еднакви йони или диполи като лиганди, намиращи се на еднакво разстояние от централния атом [7]. При 4-лигандно обкръжение се наблюдава още един вид разцепване, за което ще стане дума по-нататък.

Степента на разцепване при двата случая зависи от различни фактори: заряда и размера на йона на метала. По-голям заряд поляризира по-силно лигандите, което води до увеличаване параметъра на разцепването. Например, Δ_o за $[V(H_2O)_6]^{3+}$ е 18000 cm^{-1} , а на $[V(H_2O)_6]^{2+}$ – 11800 cm^{-1} . При s-елементите, при два еднакво заредени йона (Li^+ , Na^+), по-малкият оказва по-силно поляризиращо действие на лигандите. Това, обаче, не е така при преходните метали. При комплексите от втория преходен период, параметърът на разцепване се увеличава с 30 – 40% от този на първия преходен период, а на третия – с още 30 – 40%. Например, за комплексите $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, стойностите на Δ_o са съответно 22000, 34100 и 40000 cm^{-1} . Това се обяснява с различните радиално-разпределителни функции на вероятността за намиране на електроните на 3d-, 4d- и 5d-орбиталите [4]. По отношение на лигандите, разцепването зависи от тяхната природа и те се подреждат в следния спектروхимичен ред: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < SCN^- < NH_3 < NCS^-$ (изотиоцианатен) $< (H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)$ етилендиамин (en) $<$  бипиридин (byp) $< C_6H_5^-$ (phen) $< NO_2^- < CN^- < NO < CO$. По отношение на централните йони, този ред е следният: $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} > Ir^{3+} < Pt^{4+}$. Теорията на лигандното поле обяснява спектروхимичния ред на лигандите с химичните връзки, които се създават между тях и комплексообразувателя. Флуорът се намира в началото на реда, макар че е най-електроотрицателният елемент, защото ядрото му здраво

задържа електроните, които действат на металния йон. Водната молекула е пред амонячната, защото амонякът има една неподелена електронна двойка, която по-насочено се фокусира към дадена d-орбитала. Най-силно разцепват d-орбиталите CN^- , NO и CO, защото образуват допълнителни π^* -дативни връзки с електрони на d-орбитали на централния атом. Това става по следния начин [8]: в един октаедричен комплекс свободните π^* -орбитали на CN^- , NO и CO имат близка форма и еднаква симетрия с d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталите. Това прави възможно тяхното припокриване, при което се получават допълнителни π (d , π^*) свързващи и антисвързващи орбитали (фиг. 3) [9]. По този начин се увеличава енергетичната разлика между несвързващите π_{xy} -, π_{xz} - и π_{yz} -орбитали и антисвързващите $\sigma_{x^2-y^2}^*$ и σ_z^* (вж. фиг. 2), респективно параметърът на разцепването. Всичките t_{2g} -електрони се подреждат в допълнително получените π^{cv} -орбитали, което усилва стабилността на връзките в комплекса. Ако орбиталите на лигандите са запълнени с електрони, каквито са тези на халогенидните и на други йони и молекули, тогава те са донори на свободни d-орбитали при централния атом и влиянието им върху параметъра на разцепването е обратно – Δ_0 намалява.

За пространствената структура на комплексите трябва да се има предвид и взаимното отблъскване на лигандите и стремежа (особено при по-тежките елементи) към полимеризация, която променя координационното число. Отблъскването е по-съществено, когато лигандите са силно електроотрицателни или много големи по размер. Стеричният фактор е от значение при малки стойности на ЕСКП, т.е. в слабо поле или при комплекси от първия преходен период. При следващите 4d-или 5d-периода отблъскването играе по-малка роля [5]. Взаимното отблъскване зависи и от размера на лигандите. Така например, Mn^{2+} и Fe^{3+} (d^5 -конфигурация) с по-малките по размер F^- дават октаедрични комплекси, а с по-големите Cl^- тетраедрични.

В таблица 2 са дадени структурите на прости молекули, йони и комплекси на d-елементите и на някои комплекси на f-елементите с различни координационни числа. Трябва да се каже, че над 90% от комплексите на d-елементите са на основата на координационни числа 4 и 6. Ще бъдат разгледани някои примери от посочените структури.

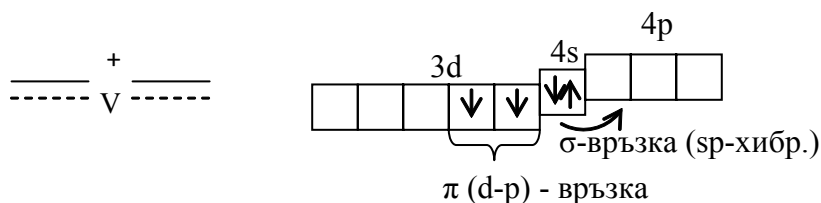
Таблица 2. Видове структури на прости молекули, йони и комплекси при d-елементите и на някои комплекси при f-елементите с различно координационно число на централния атом [6,7,10]

Координационно число	Хибризация на орбиталите	Видове орбитали за σ-връзки	Структура	Примери
2	sp	s, p _z	Линейна	[M(CN) ₂] ⁻ , M = Ag, Au [M(NH ₃) ₂] ⁺ , M = Ag, Au, Cu [CuCl ₂] ⁻ LAuX, X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ L = As(C ₆ H ₅) ₃ , P(CH ₃) ₃ и др. VO ₂ ⁺ , MoO ₂ ²⁺ , PaO ₂ ⁺ , UO ₂ ²⁺ , NpO ₂ ³⁺
	ds	d _z ² , s	Линейна	HgX ₂ , X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ Hg(CN) ₂
3	dsp	dz ² , s, p _z	Плоска триъгълна	AuX ₃ , X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻
	sp ²	s, p _x , p _y	Плоска триъгълна	[Cu(CN) ₂] ⁻ , [HgI ₃] ⁻ , {[Cu(SPM ₃)]Cl} ₃ , {Cu[SAs(C ₆ H ₅) ₃]} ⁺ , {Cu[SC(NH ₂) ₂] ₃ } ⁺
4	sp ³	s, p _x , p _y , p _z	Тетраедър	MX ₄ , M = Ti, Zr, Hf X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ [MX ₄] ²⁻ , M = Zn, Cd, Hg X = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ Ni(CO) ₄ [ML ₄] ²⁺ , M = Zn, Cd, Hg L = H ₂ O, NH ₃ [MX ₄] ²⁻ , M = Fe, Ni X = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ [CoX ₄] ²⁻ , X = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , OH ⁻ [CuCl ₄] ²⁻ , [CuBr ₄] ²⁻ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ VO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , RuO ₄ , OsO ₄
	d ³ s	d _{xy} , d _{xz} , d _{yz} , s	Тетраедър	VO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , RuO ₄ , OsO ₄
	dsp ²	d _{x²-y²} , s, p _x , p _y	Плоско-квадратна	[MX ₄] ²⁻ , M = Pd, Pt X = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ [AuX ₄] ⁻ , X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ , [PtCl ₂ (NH ₃) ₂] [Ni(CN) ₄] ²⁻
5	dsp ³	d _z ² , s, p _x , p _y , p _z	Тригонална бипирамида	NbI ₅ , TaI ₅ , [CdCl ₅] ³⁻ [Fe(CN) ₅] ²⁻ , [CuCl ₅] ³⁻ , [CuBr ₅] ³⁻ , Fe(CO) ₅
		d _{x²-y²} , s, p _x , p _y , p _z	Квадратна пирамида	[VO(acac) ₂], [VONCS] ₄] ²⁻ , [TiOCl ₄] ²⁻ , [Ni(OAsMe ₃) ₃] ²⁺ , [MnCl ₅] ³⁻ , [Ni(CN) ₅] ³⁻ и др.

6	Високо-спинов sp^3d^2	$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	Октаедър	$d^0 - [Sc(H_2O)_6]^{3+}, [ScF_6]^{3-}, [TiF_6]^{2-}, [NbF_6]^{-}, [TaF_6]^{-}$ $d^1 - [TiF_6]^{3+}, [Ti(H_2O)_6]^{3+}$ $d^2 - [V(H_2O)_6]^{3+}$ $d^3 - [CrL_6]^{3+}, L = H_2O, NH_3, [MnF_6]^{2-}, [CrX_6]^{3-}, X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, OH^-$ $d^4 - [Mn(H_2O)_6]^{3+}, [Cr(H_2O)_6]^{2+}$ $d^5 - [Mn(H_2O)_6]^{2+}, [Fe(H_2O)_6]^{3+}, [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ $d^6 - [Fe(H_2O)_6]^{2+}, [CoF_6]^{3-}, [OsX_6]^{2-}, X = F^-, Cl^-, Br^-$ $d^7 - [Co(H_2O)_6]^{2+}$ $d^8 - [NiL_6]^{2+}, L = H_2O, NH_3$ $d^9 - [Cu(H_2O)_6]^{2+}, [Cu(NO_2)_6]^{4-}$ $d^{10} - [ML_6]^{2+}, M = Zn, Cd, L = H_2O, NH_3$
	Ниско-спинов d^2sp^3	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	Октаедър	$d^4 - [Mn(CN)_6]^{3-}, [Cr(CN)_6]^{4-}$ $d^5 - [Fe(CN)_6]^{3-}, [Mn(CN)_6]^{4-}, [MnX_6]^{4-}, X = F^-, Cl^-$ $d^6 - [Mo(CO)_6], [Fe(CN)_6]^{4-}, [CoL_6]^{3+}, L = H_2O, NH_3, [Co(C_2O_4)_3]^{3-}, [MX_6]^{3-}, M = Co, Rh, Ir, X = F^-, Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-$ $[PtX_6]^{2-}, X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$
	d^2sp^3	$d_{xz}, d_{yz}, s, p_x, p_y, p_z$	Тригонална призма	$[Zr(CH_3)_6]^{2-}, [Hf(CH_3)_6]^{2-}, [Yb(acac)_3H_2O]$ и др.
7	d^3sp^3	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, sp^3 + D$	Пентагонална бипирамида	$[ZrF_7]^{3-}, [HfF_7]^{3-}, [V(CN)_6]^{4-}, ReF_7, OsF_7, [UO_2F_5]^{3-}, [UO_2(NCS)_3]^{3-}$
	$d^2sp^3 + D$	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, sp^3 + D$	Октаедър с допълнителна връзка	$[NbOF_6]^{3-}, [W(CO)_4Br_3]^{-}$
	$d^2sp^3 + D$	$d_{xy}, d_{xz}, sp^3 + D$	Тригонална призма с допълнителен връх	$[NbF_7]^{2-}, [TaF_7]^{2-}, [ThF_7]^{3-}$
8	d^4sp^3	$d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, sp^3$	Додекаедър	$[Zr(Hf)F_8]^{4-}, [ThF_8]^{4-}, [Zr(C_2O_4)_4]^{4-} - (d^0)$ $[Cr(O_2)_4]^{3-} - (d^1), [Mo(W)(CN)_8]^{4-} - (d^2)$
		$d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, sp^3$	Квадратна антипризма	$[Nb(Ta)F_8]^{3-}, [CeF_8]^{4-}, [PaF_8]^{3-} - (d^0), [ReF_8]^{2-} - (d^1), [UF_8]^{4-} - (d^2), [M(acac)_4], M = Zr, Ce, Th - (d^0)$ $[Pr(acac)_3, 2H_2O] - (d^2)$
9	$d^2sp^3 + 3D$	$d_{xz}, d_{yz}, sp^3 + 3D$	Триъгълна призма с 3 допълнителни връзки	$[TcH_9]^{2-}, [ReH_9]^{2-}, [Nd(H_2O)_9]^{3+}, [Yb(NO_3)_3(dmsO)_3]$
10	$d^4sp^3 + 2D$	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, sp^3 + 2D$	Квадратна антипризма с 2 допълнителни връзки	$La(NO_3)_3(dmsO)_4, Th(ox)_4(H_2O)_2]^{4-}$
11			Икоситетраедър без един връх	$[Th(NO_3)_4, 3H_2O]$
12			Икоситетраедър	$[Pr(naph)_6]^{3+}, [Ce(NO_3)_6]^{2-}$

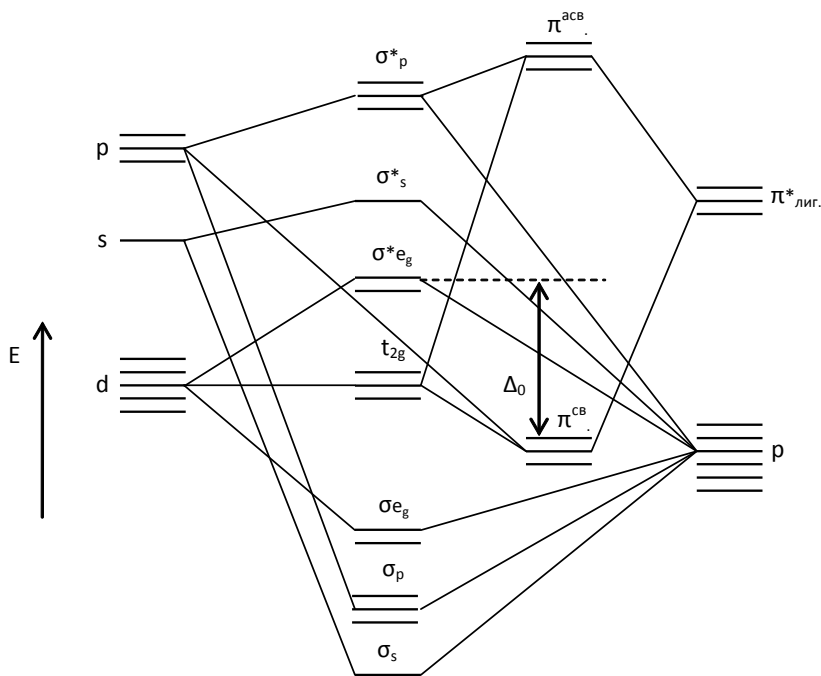
Координационно число 2

Координационно число 2 се наблюдава при йони с конфигурация на централния атом d^{10} и d^0 . В първия случай, това са йоните Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} . Най-известни са линейните структури на цианидните йони на Ag^+ и Au^+ - $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. При тях двойките електрони на цианидните йони заемат свободните sp -хибридни орбитали. Линейна структура има $[\text{AgCl}_2]^-$, който се получава при разтваряне на AgCl в разтвор, съдържащ Cl^- . Такава е и структурата на меднохлоридния комплекс $[\text{CuCl}_2]^-$, но не и на цианидния, който е полимер с променливо координационно число. При златните халогениди се наблюдава линейна структура при някои адукти със състав LAuX , където X е халогенен елемент, а L е неутрална Люисова основа – донор на електронна двойка (например, трифениларсин AsPh_3 , триметилфосфин PMe_3 и др.) [11]. Линейна структура с координация на централния атом d^0 имат някои оксойони като ванадиловият (VO^{2+}), молибдениловият (MoO_2^{2+}), протактиниловият (PaO_2^{3+}), нептуниловият (NpO_2^{3+}), ураниловият (UO_2^{2+}) йони. При тях металният йон има формално тази конфигурация, защото всичките валентни електрони взимат участие в образуването на химичната връзка. Например:

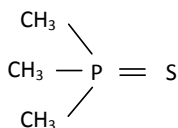


С двата електрона на sp -хибридните орбитали и единичните електрони (например на p_z -орбиталите) на двата кислородни атома, се получават две σ -връзки; d -орбиталите с единичните електрони при ванадия се припокриват с вторите едноелектронни (например p_y) орбитали на кислородните атоми и се образуват две π ($d-p$)-връзки [4]. По същия начин става образуването на двойните връзки и при другите посочени оксойони, като се взима под внимание и техния заряд. Има обаче и оксойони, при които след образуването на двойните връзки на $d(f)$ -орбиталите остават несвързани електрони, като например: OsO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} и др. Според ТВВ те биха променили линейната структура, както например при тетраедрите на p -елементите [1]. Опитът показва, че и тези йони имат линейна конфигурация. Това се обяснява с ММО: на енергетичната диаграма за π -връзките на посочените йони, несвързаните електрони остават на орбитали, далеч от валентната зона и не влияят на структурата на йоните. Случаят ще бъде обяснен по-нататък.

Линейна структура с d_z^2 -хибридизация имат халогенидите на живака - HgX_2 ($X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), при които химичните връзки са ковалентни. Те се разтварят почти изцяло като молекули HgX_2 . Смята се, че d_z^2 -хибридизацията при тях се осъществява по следния начин: енергетичната разлика между 6s и 5d-орбиталите при $\text{Hg} = 5,3 \text{ eV}$ е по-малка от тази при $\text{Zn} (9,7 \text{ eV})$ и $\text{Cd} (10,0 \text{ eV})$, поради лантаноидното свиване и релативистичния ефект при живачния атом. При него и при други тежки d-елементи, зареденият d^{10} -облак сравнително лесно се деформира. Ако два лиганда се приближат в противоположна посока на оста z, плътността на заряда на деформирания облак в плоскостта xy се увеличава, а се намалява по оста z. Това благоприятства смесването на $5d_z^2$ - и 6s-орбиталите и образуването на две хибридни d_z^2 -орбитали [4, 10]. С частично участие на d_z^2 -орбиталата при получаването на Ag^+ и Au^+ линейни комплекси, някои автори [11] обясняват тяхната голяма стабилност.



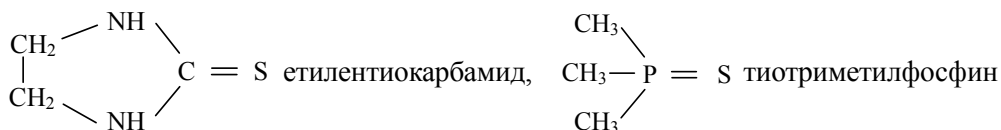
Фиг. 3. Енергетична диаграма на МО на октаедричен комплекс с допълнителни МО между свободните π^* -орбитали на лигандите и запълнените с електрони несвързващи t_{2g} -орбитали на комплексообразователя, които допълнителни МО понижават t_{2g} -ниво и увеличават Δ_0



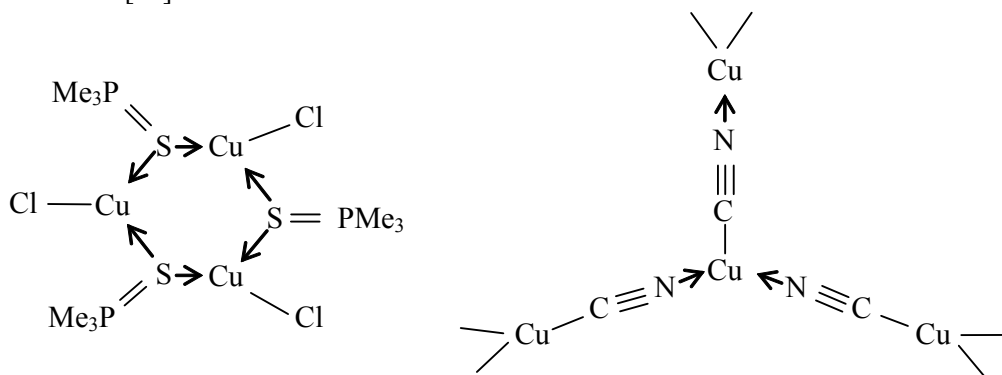
Координационно число 3

Плоска тримерна структура имат златните трихалогениди AuX_3 ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) [8]. Трийодидът не се получава поради силното редукиционно действие на I^- , който лесно отдава един електрон. Същото се отнася и до липсата на квадратния $[\text{AuI}_4]$ комплекс.

Комплекси с координационно число 3 са много малко, предимно при метални йони с конфигурация d^{10} като Ag^+ , Au^+ , Cu^+ с големи по размер лиганди, съдържащи P, S и други атоми като донори на електронни двойки, например:



и други Люисови основи. Причината за установяване на к.ч. 3 е по-скоро стерична, защото лигандите са толкова обемисти, че около всеки метален атом могат да се разположат не повече от 3 лиганда. Триъгълното обкръжение на лигандите в съединението $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)]\text{Cl}$ се осъществява с образуване на тример, в който всеки меден атом има плоска тригонална структура [4]. Координационно число 3 има и Cu^+ в комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, който образува полимерни вериги от цианидните йони [11].



Като пример за трикоординатно обкръжение се сочат още живачният йодиден анион $[\text{HgI}_3]^-$, както и комплексните йони на Cu^+ с тииокарбамид $\{\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\}^+$ и тиотрифениларсин $\{\text{Cu}[\text{SAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\}^+$ [12].

Координационно число 4

Някои молекули и прости йони при d-елементите с координационно число 4 имат тетраедрична структура. Комплексите, обаче, могат да бъдат и квадратни. Двете структури с к.ч. 4 ще бъдат разгледани последователно.

Тетраедрична структура [6,7]

Стабилна тетраедрична структура е характерна за съединения и прости йони при конфигурация на металния йон d^0 , d^5 и d^{10} , при които ЕСКП = 0, т.е. те съответстват на стабилните тетраедри при p-елементите [1]. Например, d^0 -конфигурация имат металните атоми на халогенидите на елементите от IVB група – Ti, Zr, Hf; на кислородсъдържащите аниони VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др.; с d^5 -конфигурация – $[FeCl_4]^-$ и с d^{10} -конфигурация – $Ni(CO)_4$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и др. (вж. табл. 2). Поради слабото тетраедрично разцепване, нискоспинови комплекси не са известни. Не са познати и комплекси с конфигурация на централния атом d^3 и d^4 , както и с лиганди, които силно разцепват d-орбиталите. Случаите при $Ni(CO)_4$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ се обясняват с това, че CO и CN^- само спомагат двата s-електрона при Ni-атом и единият при Cu-ия да преминат към съответните d-орбитали, при което се осъществява конфигурацията d^{10} . Като изключим конфигурациите d^3 и d^4 , с останалите се получават тетраедрични комплекси с d-елементи предимно от първия преходен период, например: VCl_4 , MnO_4^{2-} , RuO_4^- (перрутинат) – d^1 ; FeO_4^{2-} , RuO_4^{2-} – d^2 ; $[FeBr_4]^{2-}$ – d^6 ; $[CoCl_4]^{2-}$ – d^7 ; $[NiCl_4]^{2-}$ – d^8 $[CuCl_4]^{2-}$ – d^9 (сплеснат) и аналогичните на тях комплекси (вж. табл. 2). Най-стабилни от тях са тези с конфигурации d^2 и d^7 . В първия случай нискостоящите e_g -орбитали са запълнени наполовина, а при втория – e_g са изградени с две двойки електрони, а t_{2g} – с три единични, с паралелни спинове. С конфигурация d^2 са фератният FeO_4^{2-} и рутенатният RuO_4^{2-} аниони, които не са деформирани и по своите свойства приличат на VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и MnO_4^- йони. Известно е, че FeO_4^{2-} е изоморфен на SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} йони. С конфигурация на централния атом d^7 са комплексите на Co^{2+} с различни лиганди. Това са най-стабилните кобалтови тетраедрични комплекси. Останалите са малко или много деформирани поради ефекта на Ян-Телер. Прави впечатление, че липсват флуоридни анионни комплекси, което се обяснява по следния начин: малката стойност на ЕСКП при останалите халогенидни тетраедри се допълва с донорно-акцепторни връзки между двойките електрони на d-орбиталите и свободните d-орбитали на Cl, Br и I. При флуорните атоми няма d-орбитали, затова аналогични флуоридни комплекси не се получават.

За кислородните аниони VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и за оксидните молекули RuO_4 и OsO_4 някои автори смятат, че тетраедричната им структура се осъществява на основата на sp^3 -хибридизация, приемайки за централния атом конфигурация d^0 [7].

В такъв случай тя може да се обясни и с ТОВЕД, както при аналогични йони на р-елементите [1]. Други автори пък смятат, че тетраедрите на тези йони и молекули се получават на основата на d^3s -хибридизация [6,10]. Тя би могла да стане, обаче, ако се приеме хибридизация на четирите орбитали с електронни двойки на тях [1]. Тези двойки за d-орбиталите се получават с допълнителните заряди на съответните аниони. И при двата случая трудно могат да се обяснят двойните връзки. Като се има предвид ковалентния характер на връзките в тези прости йони и молекули, нека да видим как изглежда според ММО енергетичната им диаграма със σ - и π -връзки – фиг. 4 [5]. В нея участват 21 орбитали (9 на металния атом и 12 на четирите кислородни атома) и 24 електрона, включително зарядните. От атомните орбитали се получават 21 МО – 4σ и $4\sigma^*$, 5π и $5\pi^*$. Остават още $3\pi^n$ несвързващи орбитали. Всичките 24 електрона се разполагат на свързващите и несвързващите орбитали и определят стабилността на анионите и молекулите. Вижда се, че четирите σ -връзки, които определят тетраедричната структура и са разположени както σ -връзките в енергетичната диаграма на метана, са изградени с участието на s-орбиталата, трите p_x , p_y , p_z и трите d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбитали на централния атом. В π -връзките участват всичките d-орбитали, които се припокриват с р-орбиталите на кислородните атоми. Несвързващите орбитали са от кислородните атоми. Тълкуването на тази енергетична диаграма е сложно и не е в рамките на настоящото качествено разглеждане на този проблем. Трябва да се каже само, че при оксиди и оксидни йони на р-елементите, π -връзките, в зависимост от начина на тяхното получаване – (d-p), (p-p) или чрез HV-връзки, променят порядъка на двойните връзки и той е по-малък от 2 [1]. За съжаление, няма данни за порядъка на връзките при разглежданите аниони и молекули. Като се има предвид по-големия брой на π - от σ -връзките, може да се предположи, че порядъкът на двойните връзки при кислородсъдържащите аниони на d-елементите ще е по-голям от този при съответните аниони на р-елементите.

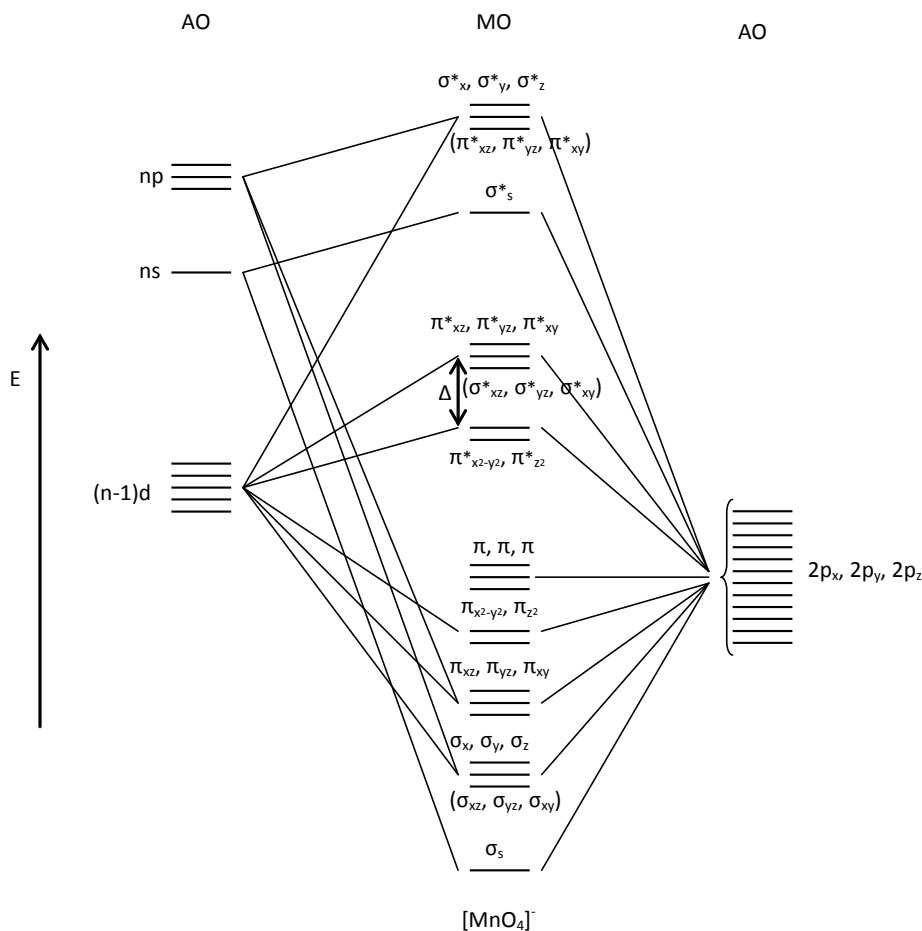
Квадратна структура

Получаването на плоскоквадратни комплекси се обяснява с допълнително разцепване на t_{2g} и e_g -орбиталите, както е показано на Фиг. 1(д). Това става под действието на силно разцепващи лиганди като NO, CO, CN-, органични молекули или йони и др. Те са разположени в плоскостта xy и силно отблъскват $d_{x^2-y^2}$ -орбиталата. Нейното ниво става значително по-високо от това на останалите орбитали. Следва по енергия орбиталата d_{xy} , защото нейните части лежат в плоскостта на лигандите. С най-ниска енергия остават изродените d_{xz} , d_{yz} -орбитали. По-висока енергия от тях има d_z^2 -орбиталата, защото отрицателната ѝ част, разположена в

плоскостта xy , се отблъсква по-силно от полето на лигандите. Смята се, че при силно лигандно поле, нивата d_z^2 , d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} са достатъчно близки. Най-напред те се запълват с единични електрони, а след това се образуват двойките електрони. Орбиталата $d_{x^2-y^2}$ остава свободна. Това се случва при електронни конфигурации на комплексообразователя d^7 и d^8 , които са характерни за този вид комплекси. При тези конфигурации ЕСКП има голяма стойност, защото нискостоящите орбитали са запълнени с електрони. При равни условия параметърът на разцепване на d -ниво то намалява по следната последователност:

$$\begin{array}{ccccc} \text{плосък квадрат} & > & \text{октаедър} & > & \text{тетраедър} \\ 1,3 \Delta_0 & & \Delta_0 & & 0,45\Delta_0 \end{array}$$

В процеса на реакцията, централният атом образува планарно-квадратни връзки с лигандите, които могат да се опишат с dsp^3 -хибридизация. Това става на основата на свободната $d_{x^2-y^2}$ -орбитала. Плоскоквадратните комплекси са характерни за тежките d -елементи – Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} (d^8 -конфигурации), с различни лиганди – халогениди, CN^- , SCN^- и др. Планарна структура има и комплекса $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, както и неутралния комплекс $[PtCl_2(NH_3)_2]$. Никелът също има d^8 -конфигурация и образува с CN^- много стабилния квадратен комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ($K_{\text{стаб.}} = 10^{30}$). За стабилността има значение и π^* -дативната връзка. Квадратна структура налагат и големи по обем органични лиганди, които съдържат цикъл от 4 атома – донори на електронни двойки, като например: диметилглиоксим с Ni^{2+} [8] и порфирин с Fe^{2+} [7]. Енергетичната разлика между тетраедричната и квадратната структури в някои случаи е малка и при тях са познати и двата вида комплекси или при дадени условия преминават от един вид в друг. Например, в $Cs_2[CuBr_4]$ комплексът $[CuBr_4]^{2-}$ е тетраедричен, а в $(NH_3)_2[CuCl_4]$ $-[CuCl_4]^{2-}$ е квадратен [3]. Както видяхме, Ni^{2+} с големи халогенидни йони (Cl^- , Br^- , I^-), които създават слабо лигандно поле, образуват тетраедрични комплекси, а с CN^- и органични лиганди, които създават силно поле – плоскоквадратни. Двата вида се различават по магнитните си свойства – тетраедричните са парамагнитни (два несдвоени електрона), а квадратните – диамагнитни. С лиганди, които създават поле със средна сила (H_2O , NH_3), Ni^{2+} образува октаедрични комплекси [3,13].

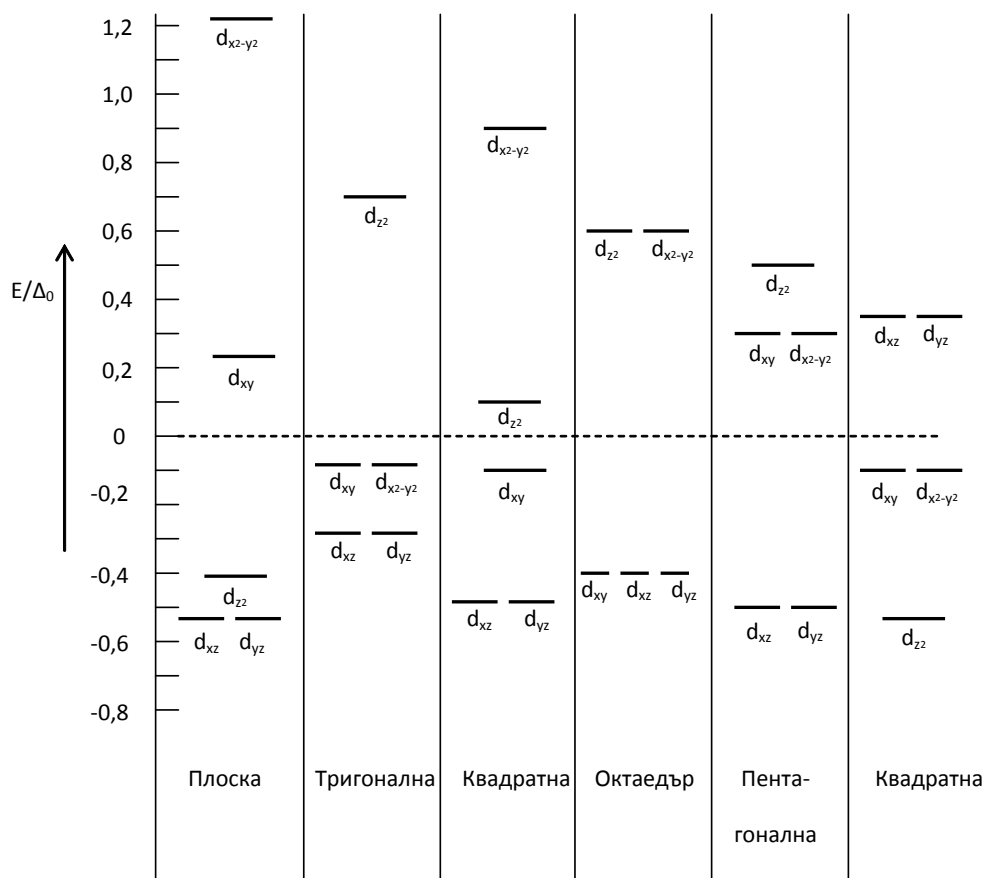


Фиг. 4. Енергетична диаграма на МО при тетраедричен анион (MnO_4^-) със σ - и π -връзки

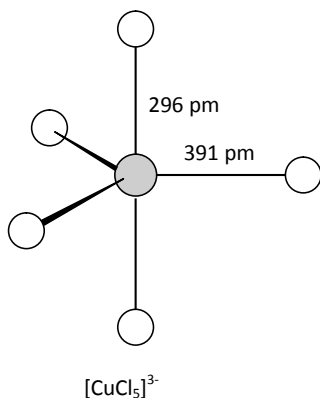
Координационно число 5

Петкоординираното обкръжение е познато в две възможни структури – тригонална бипирамида (ТБП) и квадратна пирамида (КП). При р-елементите опитът показва, че всички прости AX_5 -съединения имат структура ТБП [1]. При d-елементите, обаче, поради близостта на вътрешните $(n-1)$ d-орбитали с ns - и np -орбиталите, те участват в образуването на връзки и могат да се получат двата вида структури на

основата на dsp^3 -хибридизация. При ТБП участва d_z^2 , а при КП - $d_{x^2-y^2}$ -орбиталата. Разцепването на d -орбиталите при двата случая е различно. На фиг. 5 е дадено това и други разцепвания на различни структури [6]. Вижда се, че при по-голямо разцепване, съотв. по-голяма стойност на ЕСКП, се получава структура КП, а при по-малка стойност – ТБП. Такава е и структурата при ЕСКП = 0 (d^{10} -конфигурацията) и тя е аналогична на структурата ТБП при съединенията на r -елементите [1]. Без да се спираме по-подробно на този въпрос, ще се ограничим само да посочим някои примери с тези структури.



Фиг. 5. Разцепване на d -орбитали при различно обкръжение на лиганди около централния атом



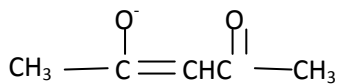
Фиг. 6. Структура на $[\text{CuCl}_5]^{3-}$

Структура тригонална бипирамида

Структура ТБП имат мономерите NbI_5 и TaI_5 . Останалите пентахалогениди на тези елементи са димерни или полимерни образувания [8]. Други примери са $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ (d^{10}), $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ (d^5), $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ и $[\text{CuBr}_5]^{3-}$ (d^9), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (d^8) и др. При медните халогениди екваториалните връзки са по-дълги от аксиалните, защото в d_z^2 -орбиталата, насочена по посока на аксиалните лиганди, има един електрон – фиг. 6. И действително, в $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ (d^{10}) комплекс двата вида връзки са почти еднакви. Тези големи аниони съществуват в кристалната решетка благодарение на големи катиони, например: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ [8], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CdCl}_5]$ [13].

Структура квадратна пирамида

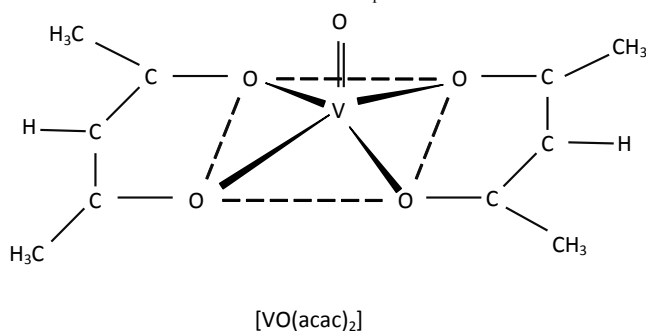
Един от първите примери с такава структура е съединението между ванадиловия катион VO^{2+} и ацетилацетонатния анион



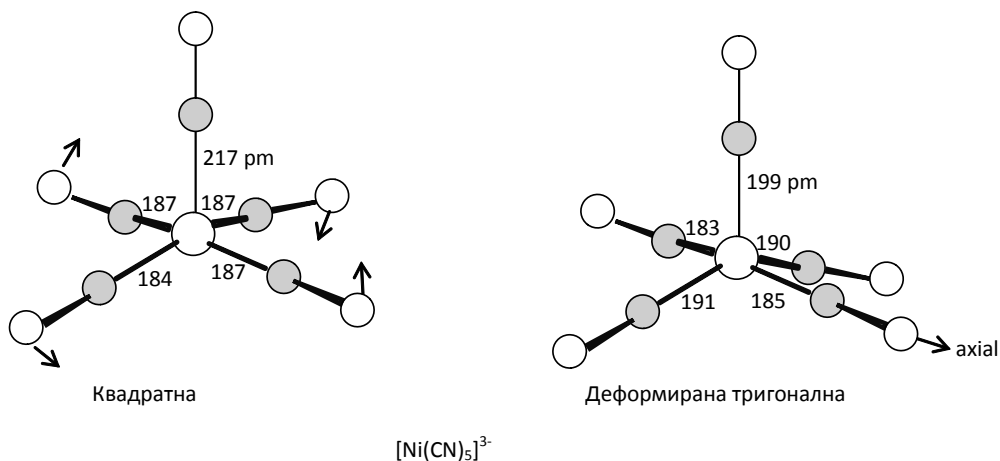
- $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ [3,7]. Двата бидентатни лиганда образуват основата на пирамидата, а кислородният атом заема върха (фиг. 7) [9]. Други примери са ванадиловият тетраизотиоцианатен анион $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ и титаниловият тетрахлориден комплекс $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$ [4]. Структура КП е характерна и за комплекси с големи неутрални молекули като триметилфосфина $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, трифенилфосфина $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ и съответните арсини или техните оксиди – окситриметиларсин, окситрифенилфосфин и т. н. При първия случай донори са фосфорните и арсеновите атоми, а при втория – кислородните със своите електронни двойки, например $[\text{Ni}(\text{OAsMe}_3)_5]^{2+}$. Квадратна пирамидал-

на структура имат още $[\text{MnCl}_5]^{3-}$ (d^5), $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (d^8). Енергетичната разлика между двете структури е малка и те могат да се превръщат една в друга. На фиг. 8 е дадено превръщане на никеловия пентацианиден комплекс от КП в ТБП. Тази конверсия става само с леко преместване на връзките по посока на стрелките. При електронна конфигурация d^8 , когато и в двете структури четирите нискостоящи орбитали са запълнени с електронни двойки, двете форми могат да съществуват в една и съща кристална решетка. Такъв е случаят с $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ в съединението $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

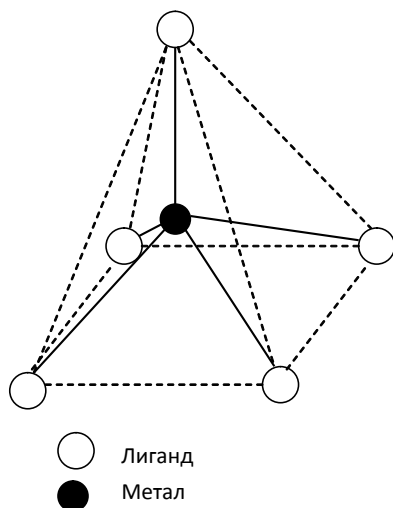
При всички квадратни пирамиди металният атом се намира над основата (фиг. 9) [9]. Това се дължи на репулсивното действие на електронната двойка при хибридираната $d_{x^2-y^2}$ -орбитала. За комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ разстоянието на Ni^{2+} до основата е 34 pm. При тези случаи ъгълът $L_{\text{осн.}} - \text{M} - L_{\text{върх}}$ е по-голям от 90° .



Фиг. 7. Структура на ванадилацетилацетонат $[\text{VO}(\text{acac})_2]$



Фиг. 8. Конверсия на двете структури КП и ТБП при $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$



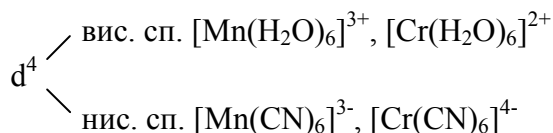
Фиг. 9. Квадратна пирамида при к.ч. 5

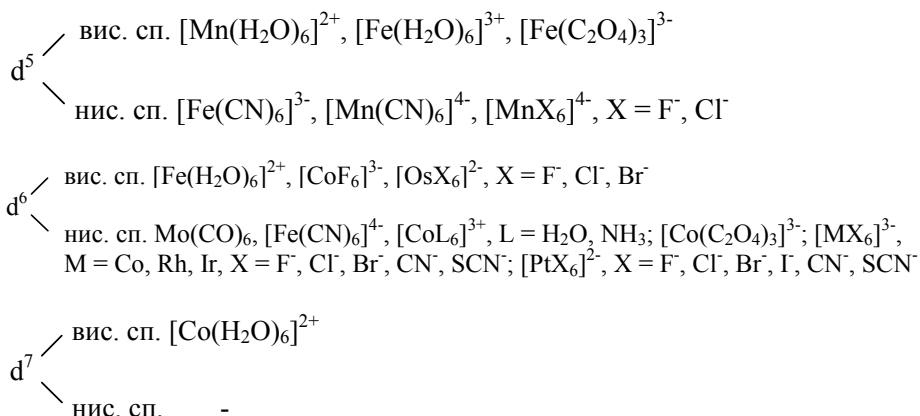
Координационно число 6

Най-много и най-добре изучени комплекси са тези с координационно число 6. Известни са няколко геометрични структури, от които октаедричната е най-разпространена. В някои случаи тя е деформирана от състава и структурата на лигандите и от ефекта на Ян-Телер. Тук е мястото да обясним този ефект или както още е известен – теорема на Ян-Телер [11]. Същността на този ефект е следната: едно високоспиново октаедрично обкръжение с електронна конфигурация на централния атом, например d^4 , представлява нестабилна система, защото орбиталите d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ са изродени (имат еднаква енергия) и един електрон може да заеме която и да е от тях. За да премине системата в стабилно състояние, трябва да се премахне (да се снесе) израждането на двете орбитали. Това става под действието на полето на лигандите с разцепване на енергетичното ниво, като $d_{x^2-y^2}$ -орбиталата става с по-висока енергия от тази на d_z^2 -орбиталата - фиг. 10 (а) [13]. Тогава електронът заема по-нискостоящата d_z^2 -орбитала. С разцепването на e_g -нивото настъпва, макар и по-слабо, разцепване и на t_{2g} енергетичното ниво. Тези орбитали, в които участва z -компонентата (d_{xz} , d_{yz}) заемат по-нискостоящо положение. Ако единичният електрон кацне на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталата, тогава тази орбитала става нискостояща, както и орбиталата d_{xy} в t_{2g} -нивото - фиг. 10 (б). В зависимост от това, на коя от двете орбитали (d_z^2 или $d_{x^2-y^2}$) се намира единичният електрон, деформацията е различна. Ако

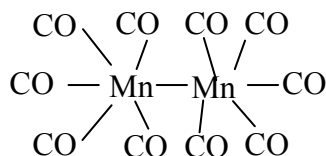
той заема d_z^2 -орбиталата, то двата лиганда, намиращи се по посока на тази орбитала, изпитват по-силно отблъскване, вследствие на което се получава деформация на октаедъра с две по-дълги и четири по-къси връзки. Когато единичният електрон е на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталата, четирите връзки имат по-голяма дължина, отколкото останалите две. Първият случай се среща по-често, защото единият електрон действа на две връзки, а при вторият – на четири. И в двата случая комплексът претърпява тетрагонална деформация [3,13], като получените структури са стабилни, по-малко симетрични и с по-ниска енергия. При екстремалния случай на тетрагонална деформация, когато двата лиганда по оста z напълно се отделят от централния атом, се образува плоско-квадратна координация. Или тази координация не е нов тип, а определен случай на тетраедрична деформация на октаедричен комплекс [11]. Това става при d^8 -конфигурация на централния атом и лиганди, които създават силно поле, разположени в края на спектрохимичния ред. При преходните 5d-елементи, обаче, при които параметърът на разцепването е много по-голям от този на 3d-елементите, плоскоквадратни комплекси се образуват и с лиганди от началото на спектрохимичния ред, т.е. с халогенидните йони, както виждаме при случаите с координационно число 4.

Високоспинови октаедрични комплекси се срещат при електронни конфигурации на централния атом от d^0 до d^{10} включително [6]. При конфигурации d^1 , d^2 и d^3 , подреждането на електроните става на t_{2g} -орбиталите с паралелни спинове. При конфигурации d^8 , d^9 и d^{10} , t_{2g} -орбиталите са запълнени с шест електрона с антипаралелни спинове, а на e_g -орбиталите има съответно два единични, двойка + единичен и две двойки електрони (вж. таблица 1). За двата случая това са единствените възможни подреждания, еднакви с тези при свободните централни атоми и получените октаедрични комплекси са високоспинови, например: d^0 - $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $[\text{NbF}_6]^-$, $[\text{TaF}_6]^-$; d^1 - TcF_6 , $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; d^2 - $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; d^3 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{CrX}_6]^{3-}$, $[\text{MnF}_6]^{2-}$; d^8 - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; d^9 - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$; d^{10} - $[\text{ML}_6]^{2+}$, $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$. При останалите конфигурации са възможни два вида подреждания на електроните в t_{2g} - и e_g -орбиталите, дадени в таблица 1, които определят двата вида комплекси - високоспинови и нискоспинови, разграничени по техните магнитни свойства, например:

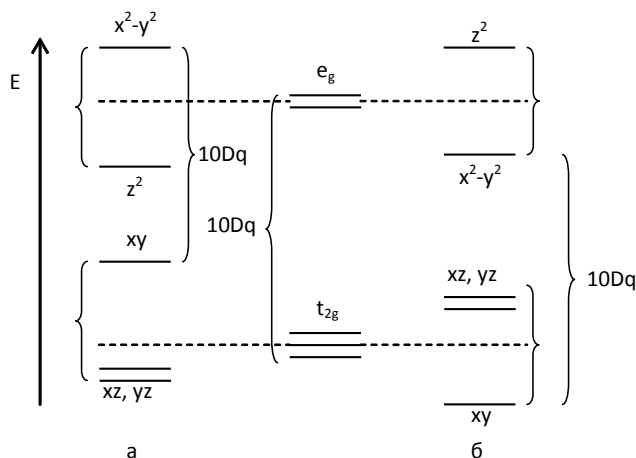




Няма нискоспиновни октаедрични комплекси с конфигурация на централния атом d^7 и d^8 , защото при големи стойности на Δ_0 (лигандите CN^- , CO), единичните електрони при d^7 -конфигурацията дават М-М връзка и образуват димери, например:



В случаите на d^8 , настъпва допълнително разцепване, което води до образуване на плоскостни комплекси, за които, както видяхме, е характерна d^8 -конфигурацията.



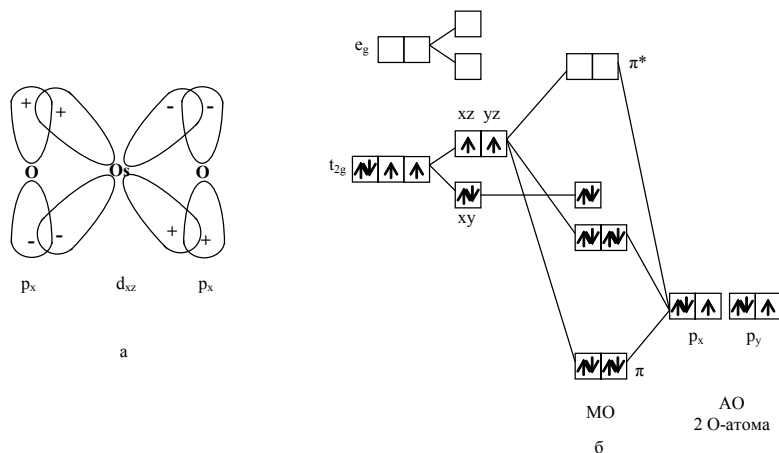
Фиг. 10. Енергетична диаграма на d-нивовете при тетрагонална деформация на октаедрично поле: (а) при по-дълги връзки по оста z ; (б) при по-къси връзки по тази ос

Правилни октаедрични комплекси, т.е. с най-симетрично разположение на електронната плътност, са високоспиновите с електронна конфигурация на централния атом d^0 , d^3 , d^5 , d^8 , d^{10} и нискоспиновите – с конфигурация d^6 [5]. Известно е, че най-многобройни и стабилни октаедрични комплекси имат Cr^{3+} (d^3) Co^{3+} (d^6). Изучавайки ги, Вернер създава на тяхна основа координационната теория и дефинира основните понятия при комплексообразуването [13]. При останалите d -конфигурации се наблюдава по-голяма или по-малка деформация. При високоспиновите комплекси най-голяма е деформацията, когато eg -орбиталите са неравномерно запълнени с електрони (d^4 и d^9), защото те силно взаимодействат с насочените към тях лиганди. При неравномерно запълване на t_{2g} -орбиталите, ефектът на деформация е значително по-слаб, защото те не взаимодействат така силно с лигандите.

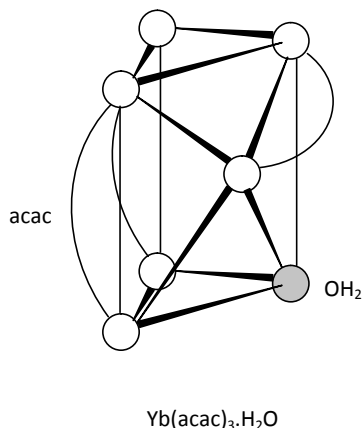
Деформация на октаедри става и при различни лиганди. Да вземем за пример комплексите с оксойоните OsO_2^{2+} , UO_2^{2+} и др. Двата кислородни атома в тези йони са аксиални лиганди в комплекса с по-къси (двойни) връзки от екваториалните на четирите лиганда, които могат да бъдат халогенидни йони, OH^- , CN^- , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$ и др. Или в случая се наблюдава тетрагонална деформация на октаедъра, при която разцепването на орбиталите става, както е показано на фиг. 10 (б). С тази енергетична диаграма на тетрагонална деформация на октаедричния комплекс ще се опитаме да обясним образуването на π -връзките в оксойоните OsO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} и др., както и тяхната линейна структура, независимо от това, че в $d(f)$ -орбиталите остават неподелени електронни двойки. За пример служи OsO_2^{2+} с два несвързващи електрона. След образуването на σ -връзките при припокриване на sp -хибридните орбитали при Os -атом с p_z -орбиталите на двата кислородни атома, на фиг. 11 (б) е дадена енергетичната диаграма само за образуването на π -връзките [12]. Четирите електрона на d -орбиталите на Os се разпределят в разцепеното t_{2g} -ниво, както е показано на фигурата; d_{xz} d_{yz} -орбиталите се припокриват със съответните p_x и p_y -орбитали на двата кислородни атома – фиг. 11 (а) и от тези общо 6 атомни орбитали се образуват 6 молекулни орбитали – 2 свързващи, 2 несвързващи и 2 антисвързващи. Всички електрони на припокриващите се орбитали заемат свързващите и несвързващите МО. Свързващите образуват делокализираните π -връзки. Електронната плътност при несвързващата МО също е делокализирана между атомите. Дълбоко в атома на осмия остава с два електрона непроменената d_{xy} -орбитала. Отдалечени от валентната зона, тези електрони не влияят на линейната структура на OsO_2^{2+} . По същия начин се обяснява линейната структура на актиноиловите оксойони, при които неподелените електрони остават дълбоко в f -орбитала и не влияят на тяхната структура.

От другите геометрични структури с к.ч. 6 ще се спрем само на тригоналната призма. За пръв път такава структура е намерена в решетката на MoS_2 , изградена

от редуващи се слоеве SMoSSMoS. Такъв тип структура имат много съединения от вида AB_2 . При отделни молекули и йони тя се среща рядко – само при някои по-тежки преходни метали, свързани с големи сложни лиганди, които чрез свои атоми създават връзки лиганд-лиганд. Такива атоми са серните, например в лиганда дифенилетилендитиол $(HS)PhC \equiv CPh(SH)$ в съединението $[Mo(S_2C_2Ph_2)]$ [6]. Един сравнително по-прост модел е молекулата на акваитербиевия ацетилацетонат $[Yb(acac)_3 \cdot H_2O]$ – фиг. 12. В последно време са синтезирани хексаметилатни комплекси на Zn и Hf със структура триъгълна призма – $[Zr(CH_3)_6]$, $[Hf(CH_3)_6]$ [11].



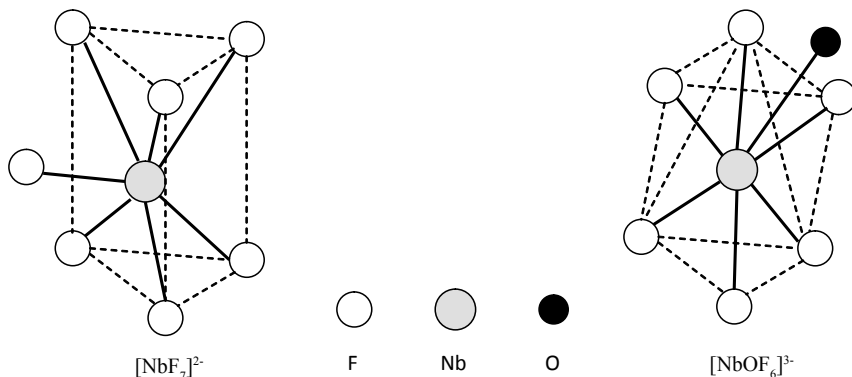
Фиг. 11. Образуване на π -връзки в OsO_2^{2+} : (а) припокриване на p_x - и p_y -орбиталите на кислородните атоми и d_{xz} - и d_{yz} -орбиталите при метала; (б) π -МО при енергетичната диаграма на OsO_2^{2+}



Фиг. 12. Триъгълна призма около Yb, образувана от донорните атоми на ацетилацетон (acac); дъгите свързват позициите на тези атоми

Координационно число 7

Възможни са три идеализирани структури с к.ч. 7 – пентагонална бипирамида (ПБП), октаедър с допълнителен връх към една от триъгълните стени (ОД) и тригонална призма с допълнителна връзка срещу една от квадратните стени (ТПД). Координация ПБП имат: $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{HfF}_7]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$, ReF_7 , OsF_7 , $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UO}_2(\text{NCS})_5]^{3-}$ (уранилов пентаизотиоцианатен анион) и др. Координация ОД – $[\text{NbOF}_6]^{3-}$, карбонилхалогенидни съединения на Мо и W, например $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ и др. Със структура ТПД са: $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{ThF}_7]^{3-}$ и др. На фиг. 13 са дадени структурите на ниобиевия хептафлуорид $[\text{NbF}_7]^{2-}$ (ТПД) и ниобиевия хексафлуорид $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ (ОД) [8]. Всички комплекси с к.ч. 7 са много нестабилни, независимо от допълнителната енергия при свързването на седмия лиганд, защото се увеличава репулсивното действие на големия брой лиганди при малката стойност на стабилизация на енергията на кристалното поле.

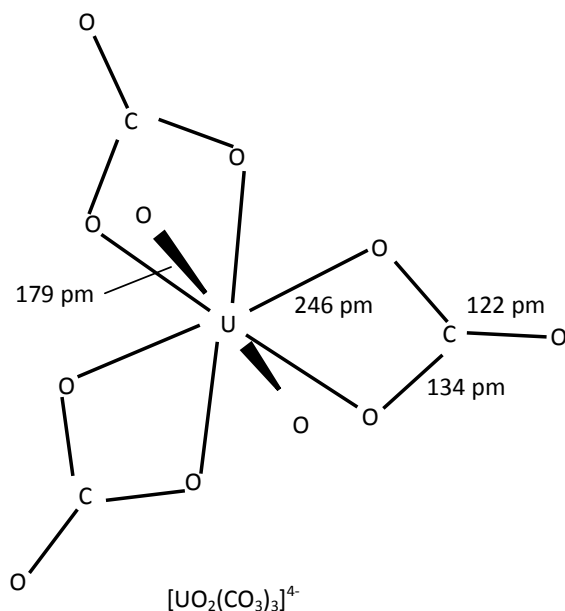


Фиг. 13. Структура на комплексните йони $[\text{NbF}_7]^{2-}$ (а) и $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ (б)

Координационно число 8

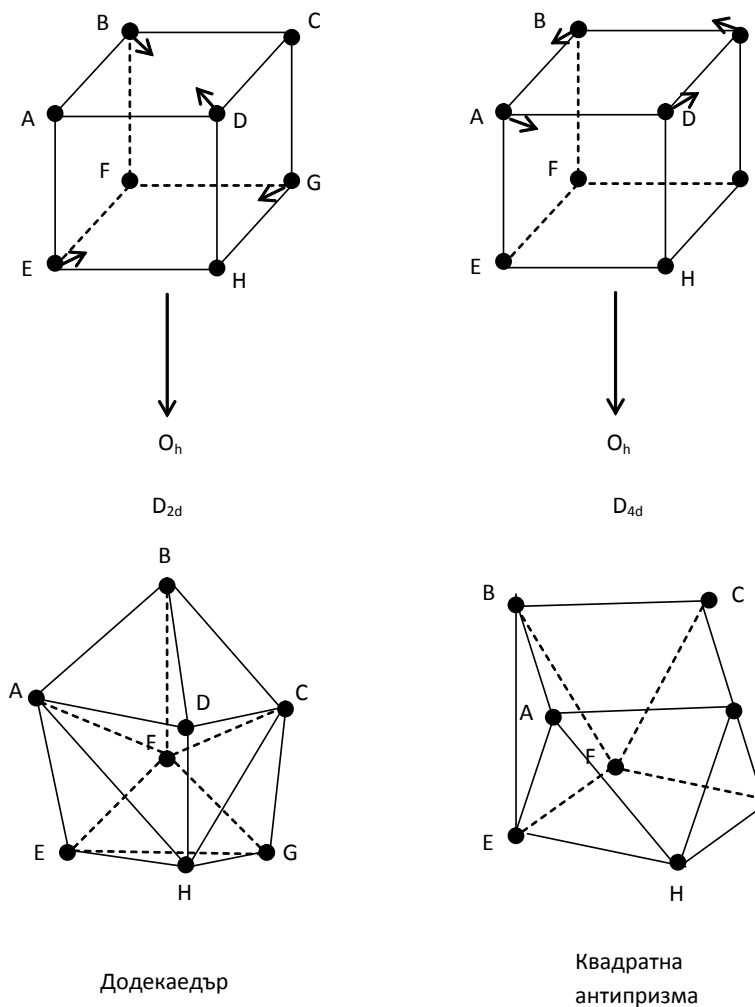
След комплексите с к.ч. 4 и 6, най-много са тези с к.ч. 8. Те се образуват с големи централни атоми и малки лиганди като F^- , CN^- , които предопределят по-малка репулсация между лигандите и по-малко стерични затруднения. Необходимо е и d-електроните да са по-малко на брой, за да се избегне репулсацията им с електроните на лигандите. Зарядът на комплексообразователя трябва да е по-висок. Всичко това показва, че такива комплекси се образуват с 4d- и 5d-елементи, както и с лантаноидите и актиноидите със заряд на централния атом +3 и по-висок и с електронна конфигурация d^0 , d^1 , d^2 [4]. Осемте лиганда могат да образуват четири вида структури: куб, хексагонална бипирамида, додекаедър и квадратна антипризма. Първите две структури се срещат рядко и са наблюдавани при комплекси на

урана – кубична при урановия октаизотиоцианатен анион $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$, свързан с голям по обем катион, като например етиламин $[\text{NEt}_4]^+$ и хексагонална бипирамида при ураниловия нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и карбонаткомплексния анион $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ - фиг. 14 [8]. По-често се срещат структурите додекаедър и квадратна антипризма. Те се образуват при деформиране на куба, както е показано на фиг. 15 [13].



Фиг. 14. Структура на ураниловия карбонатен комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$

Към първата група спадат: $[\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_8]^{4-}$, $[\text{ThF}_8]^{4-}$, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{4-}$ с конфигурация на централния атом (d^0). Деформирана додекаедрична структура има аниона на пероксоединенията на Cr(V) с обща формула $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ [8], с конфигурация на централния атом (d^1) и $[\text{Mo}(\text{W})(\text{CN})_8]^{4-}$ - (d^2).



Фиг. 15. Схема за образуване на додекаедър (а) и квадратна антипризма (б) при деформация на кубична структура

Повечето 8-флуоридни комплекси имат структура квадратна антипризма, например: $[\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_8]^{3-}$, $[\text{CeF}_8]^{4-}$, $[\text{PaF}_8]^{3-}$ с конфигурация на централния атом (d^0); $[\text{ReF}_8]^{2-}$ - (d^1); $[\text{UF}_8]^{4-}$ - (d^2) и др. Тя е характерна за комплекси с големи лиганди

$[M(acac)_4]$, $M = Zr, Ce, Th - (d^0)$, $[Pr(acac)_3 \cdot 2H_2O] - (d^2)$. Енергетичната разлика между различните 8-координирани структури е малка и в зависимост от катиона или други условия един комплекс може да има една или друга структура. Молибденовият октацианиден анион $[Mo(CN)_8]^{4-}$ с голям катион има додекаедрична структура, а с малкия Na^+ - квадратна антипризма. Същото се отнася и за $[U(NCS)_8]^{4-}$, който с Cs^+ променя структурата си от куб в квадратна антипризма.

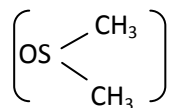
От фиг. 5 се вижда, че в енергетичната диаграма на квадратната антипризма една d-орбитала е разположена значително по-ниско от останалите четири. Аналогични са и енергетичните диаграми на другите структури. Тази най-нискостояща d-орбитала се заема от електроните 1 и 2, а останалите остават свободни за образуването на комплекса. Структурите, представени чрез хибридизация на орбиталите, са следните:

$$\begin{aligned} \text{куб} &- fd^3sp^3 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \\ \text{хексагонална бипирамида} &- fd^3sp^3 (d_{x^2-y^2}, dz^2, d_{xy}) \\ \text{додекаедър} &- d^4sp^3 (dz^2, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \\ \text{квадратна антипризма} &- d^4sp^3 (d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \end{aligned}$$

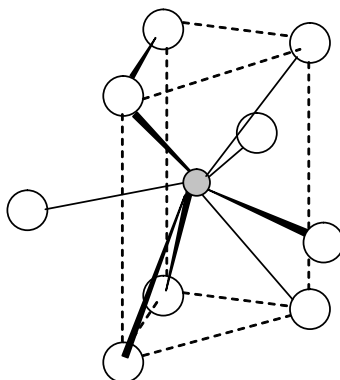
При конфигурация на централния атом (d^0), хибридизацията на квадратната антипризма може да е на основата на петте d-орбитали (d^5p^3) [13], както е при комплекса $[XeF_8]^{2-}$ [1]. В комплексите с участие на лантаноидите и актиноидите, при последните две групи участват също f-орбитали, които са близки по енергия на съответните d-орбитали.

Координационни числа 9 – 12

Комплекси с к.ч. 9 при d-елементите са получени само при хидридите на Re и Tc с малките по размер водородни лиганди - $[Re(Tc)H_9]^{2-}$. Тяхната структура е триъгълна призма с допълнителни три върха срещу всяка от трите правоъгълни стени – фиг. 16 [6]. Всички други комплекси с това и следващите координационни числа са на лантаноидите и актиноидите и то с елементите в началото на тези редове, които имат по-големи атомни радиуси. Примери: к.ч. 9 – с посочената структура са акванеодимовият комплекс $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, който се съдържа в съединението не-одимов трибромат $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и итербиевият тринитротридиметилсулфокид $[Yb(NO_3)_3(dmsO)_3]$, dmsO

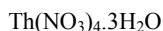
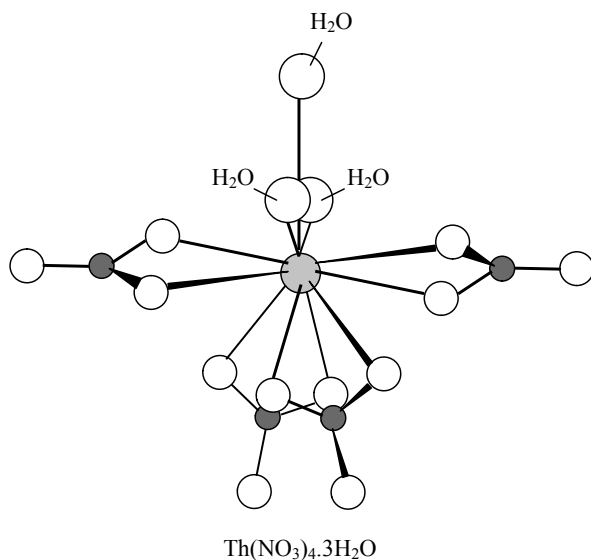


(Диметилсулфоксидът е монодентатен лиганд).



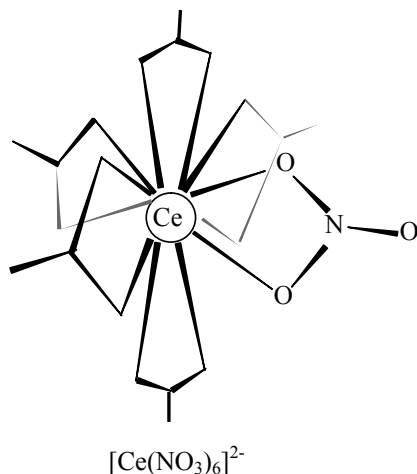
Фиг. 16. Структура на $[\text{ReH}_9]^{2-}$ йон

Структурата с к.ч. 10 е квадратна антипризма с две допълнителни връзки, а пример е лантанов тринитротетрадиметилсулфоксид $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{dmsO})_4$. Лантанът, който има по-голям атомен радиус от Yb, координира още една група диметил-сулфоксид. Четири лиганда dmsO образуват едната страна на квадратната антипризма, а бидентатните нитратни групи свързват върховете на втората квадратна стена с двата върха на допълнителните връзки. Друг пример е $[\text{Th}(\text{ox})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$.

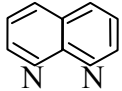


Фиг. 17. Структура на $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$

Структура с к.ч. 11 има съединението $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ – фиг. 17 [9].



Фиг. 18. Структура на $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ в амониевия хексанитроцерат $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Структурата с к.ч. 12 е икоситетраедър (кубооктаедър) [3,12]. Примери: празеодимовият хексанафтиридинов комплекс $[\text{Pr}(\text{naph})_6]^{3+}$ ($\text{naph} =$  1-8

naphthyridine), $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ в амониевия хексанитроцерат $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ – фиг. 18 и др.

Заклучение

Както е известно, единна количествена теория, способна да даде точно описание на връзките на атомите в молекулите, йоните и комплексите и да предвиди свойствата на тези многоатомни образувания, не съществува. Различните приближени теории само помагат да се ориентираме в голямото количество експериментални данни, да се направят някои обобщения и изводи, полезни за изясняване на връзката структура – свойства на молекулите и комплексите. Бъдещото развитие на този проблем ще зависи от усъвършенстването и сближаването на двете основни теории за състава, електронния строеж и пространствената структура на химичните индивиди – теорията на валентните връзки и методът на молекулните орбитали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киркова, Е. Стереохимия на някои прости молекули и йони при р-елементите. *Химия*, 20, 96-129 (2011).
2. Киркова, Е. *Обща химия*. Унив. изд. „Св. Климент Охридски”, София, 2001.
3. Дуков, И.Л., М.А. Петрова, А.С. Захариев. *Въведение в химията на координативните съединения*. Е Принт, София, 2008.
4. Картмелл, Э.Г., В.А. Фоулс. *Валентность и строение молекул*. Химия, Москва, 1979.
5. Ахметов, Н.С. *Общая и неорганическая химия*. Высшая школа, Москва, 1988.
6. Sharpe, A.G. *Inorganic Chemistry*. Longman, London, 1986.
7. Douglas, B.E., D.H. McDaniel, J.J. Alexander. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1994.
8. Киркова, Е. *Химия на елементите и техните съединения*. Унив. изд. „Св. Климент Охридски”, София, 2007.
9. Mackay, K.M., R.A. Mackay, W. Henderson. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. Nelson Thornes Ltd, Cheltenham, 2002.
10. Орел, Л. *Введение в химию переходных металлов*. Мир, Москва, 1964.
11. Shriver, D.F., P.W. Atkins. *Chimie inorganique*. University Press, Oxford, 2006.
12. Greenwood, N.N., A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Pergamon, Oxford, 1984.
13. Хьюи, Д. *Неорганическая химия*. Химия, Москва, 1987.

STEREOCHEMISTRY OF SIMPLE COMPOUNDS, IONS AND COMPLEXES OF d-ELEMENTS AND SOME COMPLEXES OF f-ELEMENTS

Elena Kirkova

Abstracts. The article provides an empirical classification of structures of simple compounds, ions and complexes of d-elements and some complexes of f-elements with different coordination numbers in respect to the central atom. Many typical examples of such structures are given. These examples are recommended to be used in teaching practice.

✉ **Prof. Dr. Elena Kirkova, DSc**
Department of Inorganic Chemistry,
University of Sofia,
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, BULGARIA