

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, У.Л. Куш

## Розв'язок прикладних проблем комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у октаедричному оточенні лігандів на основі теорії кристалічного поля

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [tatar\\_ch@inbox.ru](mailto:tatar_ch@inbox.ru)*

Описано застосування теорії кристалічного поля до комплексних сполук d-первнів у октаедричному оточенні лігандів. Поле лігандів викликає розщеплення d-орбіталей, яке характеризується енергією розщеплення  $\Delta_0$ . Наведено спектрохімічний ряд лігандів та приклади високоспінових і низькоспінових комплексних сполук залежно від сили електростатичного кристалічного поля. Описано спотворені октаедричні комплекси із ефектом Яна-Теллера. У залежності від електронної структури центрального йону і положення ліганду в спектрохімічному ряду показано розрахунок зменшення енергії у результаті утворення комплексу, який називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП). Наведено розподіл електронів на орбіталях  $e_g$  та  $t_{2g}$  комплексуютьоворювачів з різними електронними конфігураціями (від  $d^1$  до  $d^{10}$ ), приклади комплексуютьоворювачів, значення енергій орбіталей та енергій стабілізації кристалічним полем для високоспінових та низькоспінових октаедричних комплексів.

**Ключові слова:** кристалічне поле, ліганд, енергія розщеплення, центральний атом, d-орбіталь, спектрохімічний ряд, тетраедричний комплекс, октаедричний комплекс, низькоспіновий комплекс, високоспіновий комплекс.

*Стаття поступила до редакції 23.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Теорія кристалічного поля (ТКП) відноситься до квантової теорії, яка розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках з позицій електростатичної взаємодії (йонного зв'язку) між комплексуютьоворювачем і лігандом. У цій теорії враховується вплив електростатичного поля лігандів на енергетичний стан електронів комплексуютьоворювача. Найкраще цю теорію застосовувати до сполук d-первнів, оскільки вона є найбільш простою і дозволяє пояснити парамагнітні властивості комплексів перехідних металів, магнітний момент яких зв'язаний з неспареними електронами на розщепленому в кристалічному полі d-підрівні, та оптичні властивості, які пов'язані з тим, що лінії у спектрах поглинання зумовлені електронними переходами [1-3].

Теорія кристалічного поля прийшла на зміну теорії валентних зв'язків у 40-х роках ХХ століття, хоча була розроблена американським фізиком Хансом Бете ще у 1929 р. та пізніше доповнена Дж. Ван-Флеком, Х. Хартманом, К. Бальхаузенем, Л. Оргелом та іншими вченими. Спочатку ТКП була прикладена для пояснення властивостей кристалічних речовин, тому й отримала таку назву.

Однак, вона виявилася придатною і для будь-яких систем з геометрично правильно розміщеними частинками, які електростатично взаємодіють між собою [4-6].

У ТКП передбачається, що електрони лігандів не беруть участі в утворенні ковалентного зв'язку з d-орбіталями, а взаємодія між центральним йоном і лігандами вважається чисто йонною. У цьому підході модель вибрана така, що розмір і електронна будова лігандів не беруться до уваги, а ліганди розглядаються як точкові негативні заряди або диполі, які розміщені у просторі так, щоби мінімально відштовхуватися від центрального атома. На відміну від теорії валентних зв'язків, у ТКП прийнято, що електронні орбіталі центрального атома відштовхуються від негативних зарядів ліганду і розміщуються у просторі так, щоби їх взаємодія була мінімальною.

Основний квантово-механічний ефект дії електростатичного поля лігандів на катіон перехідного металу з частково заповненими d-, f-рівнями – ефект Штарка, який полягає в розщепленні атомних термів. Розщеплення характеризується кількістю утворених рівнів (термів) і відстанями між ними (величинами розщеплення). Ці характеристики залежать як від властивостей центрального атома, так

і від параметрів електростатичного поля лігандів.

До властивостей йону перехідного металу, які визначають різновид розщеплення, належать: порядковий номер, заряд і електронна конфігурація (кількість d- чи f-електронів). Параметрами електростатичного поля лігандів, які визначають різновид розщеплення, виступають: заряд чи величина дипольних моментів, координаційне число і симетрія дипольного поліедра. Останні два параметри визначаються як властивостями лігандів, так і властивостями центрального атома.

За допомогою ТКП можна пояснювати спектроскопічні та магнітні властивості комплексних сполук, а також прогнозувати ці властивості: якщо d-орбіталі комплексоутворювача повністю заповнені електронами і перехід електронів у межах одного d-підрівня неможливий, то такі комплекси безбарвні та діаманітні, наприклад, комплекси Купруму(I), Цинку(II), Аргентуму(I) [1, 5, 7].

Мета даного дослідження полягала в тому, щоби описати можливості теорії кристалічного поля по відношенню до комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у октаедричному оточенні лігандів, розглянути зміну енергії п'яти вироджених d-орбіталей в оточенні точкових зарядів лігандів в залежності від значення енергії розщеплення, пояснити утворення геометрично деформованих октаедричних комплексів з ефектом Яна-Теллера та навести значення і приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем для низькоспінових та високоспінових октаедричних комплексів.

## I. Розщеплення у кристалічному електростатичному полі

Відомо, що вільний йон металу-комплексоутворювача складається з позитивно

зарядженого ядра, яке оточене негативно зарядженими електронами. І хоча між йоном металу і лігандами існує електростатична притягальна сила, по мірі зближення лігандів і йону d-первня електрони d-орбіталей будуть відштовхуватися точковими зарядами (лігандами). Це створює дестабілізуючу дію на електрони металу. Валентні електрони йонів d-первнів першого перехідного ряду займають 3d-атомні орбіталі. Якщо електростатичне кристалічне поле було б сферичне, то всі 3d-електрони йону металу дестабілізувалися би у рівній мірі. Якщо ж поле октаедричне, то спостерігається розщеплення у кристалічному полі рівнів енергій d-орбіталей, яке зображено на рис. 1 [8].

У міру наближення ліганду до йону металу, електрони ліганду стають ближче до одних d-орбіталей, ніж до інших, викликаючи втрату виродженості. Електрони d-орбіталей і лігандів відштовхуються один від одного як заряди з однаковими знаками. Таким чином, енергія тих d-електронів, які розташовані близько до лігандів, стає вищою, ніж тих, які віддалені від лігандів, що призводить до розщеплення рівнів енергії d-орбіталей. Різниця в енергіях орбіталей після розщеплення носить назву енергії розщеплення d-орбіталей кристалічним полем ( $\Delta$ ) (далі – енергія розщеплення). Вона виражається в одиницях Dq (міра сили електростатичного кристалічного поля), причому  $\Delta E = E_1 - E_2 = 10Dq = \Delta$ .

Значення  $\Delta$  зазвичай визначають спектроскопічним шляхом і вимірюють в  $\text{см}^{-1}$ . Величина енергії розщеплення визначає властивості комплексних сполук та залежить від наступних чинників [4, 9]:

- *ступеня оксидації металу-комплексоутворювача*: чим вищий ступінь оксидації, тим сильніша електростатична взаємодія з лігандами і тим вища енергія розщеплення; при збільшенні

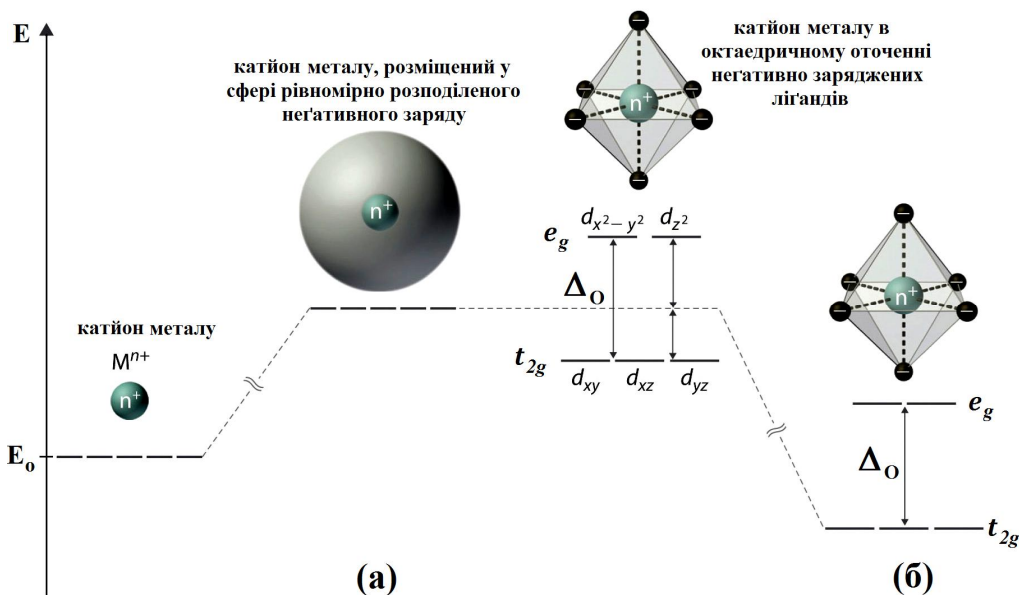


Рис. 1. Зміна енергії електронів, які займають 3d-атомні орбіталі йону металу, коли йон металу опиняється у сферичному (а) та октаедричному (б) електростатичних кристалічних полях

заряду від +2 до +3 для більшості 3d-первнів енергія розщеплення зростає приблизно у 1,5 рази;

- розташування лігандів у просторі навколо йону металу та їх числа;

- природи лігандів, які оточують йони металу: чим сильніший ефект від лігандів, тим більша різниця між високим і низьким рівнем енергії; у спектрохімічному ряді лігандів  $\Delta$  зростає зліва направо;

- електронної будови центрального йону: енергія розщеплення у комплексах 4d-первнів приблизно на 50 %, а в комплексах 5d-первнів приблизно на 75 % вища, ніж у відповідних комплексах 3d-первнів. Це пояснюється різною протяжністю орбіталей у просторі;

- зростає вниз за групою.

Комплекси йонів металів з координаційними числами (к.ч.) 4 та 6 є найбільш важливим класом комплексів [10]. Вони включають в себе переважно більшість комплексів, які існують в розчині і майже всі біологічно важливі комплекси. К.ч. = 4 зустрічається для величезного числа сполук. Тетраедричні комплекси із просторовою групою симетрії  $T_d$  (рис. 2, а) утворюються тоді, коли центральний атом невеликий, а ліганди – великі (наприклад,  $Cl^-$ ,  $Vg^-$ ,  $I^-$ ).

Інший тип чотирикоординованого комплексу, коли чотири ліганди оточують центральний метал в плоскочватратному розташуванні; в цьому випадку вони описуються просторовою групою симетрії  $D_{4h}$  (рис. 2, б).

Шестикоординовані комплекси є найбільш поширеним розташування для комплексів металів і знайдені для координаційних сполук s-, p-, d-, і f-металів. Майже всі шестикоординовані комплекси із просторовою групою симетрії  $O_h$  восьмигранні, якщо розглядати ліганди як точки (рис. 2, в).

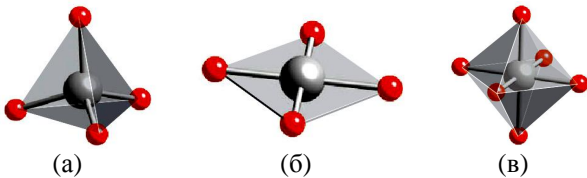


Рис. 2. Тетраедричний ( $T_d$ ) (а), плоскочватратний ( $D_{4h}$ ) (б) та октаедричний ( $O_h$ ) (в) комплекси

## II. Октаедричні комплекси

Правдиву октаедричну будову мають такі комплекси, у яких d-орбіталі йона-комплексоутворювача симетрично заповнені відносно октаедричного поля лігандів, оскільки всі шість лігандів відштовхуються з однаковою електростатичною силою. Симетричними конфігураціями є:

- $d^0$  (наприклад,  $Ti^{4+}$  у  $[TiF_6]^{2-}$ );
- $d^3$  (наприклад,  $Cr^{3+}$  у  $[Cr(C_2O_4)]^{3-}$ );
- $(t_{2g})^3(e_g)^2$  – високоспінова конфігурація  $d^5$  (наприклад,  $Mn^{2+}$  у  $[MnF_6]^{4-}$  і  $Fe^{3+}$  у  $[FeF_6]^{3-}$ );

- $(t_{2g})^6(e_g)^0$  – низькоспінова конфігурація  $d^6$  (наприклад,  $Fe^{2+}$  у  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  і  $Co^{3+}$  у  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ).

При утворенні октаедричного комплексу d-орбіталі по різному взаємодіють з лігандами (рис. 3) [11].

Орбіталі  $d_z^2$  і  $d_{x^2-y^2}$  (рис. 3) направлені вздовж осей координат і найсильніше відштовхуються від лігандів, що спричиняє підвищення їх енергії. Ці дві орбіталі отримали назву  *$e_g$ -орбіталей\**. Решта три d-орбіталі, які орієнтовані між осями координат, менше взаємодіють з лігандами, електрони, які на них розташовані, є більш стійкими і енергія цих трьох орбіталей понижена. Ці орбіталі називають  *$t_{2g}$ -орбіталями*.

Таким чином, у результаті взаємодії d-орбіталей комплексоутворювача з лігандами відбувається їх енергетичне розщеплення в кристалічному електростатичному полі. Енергію розщеплення (параметр розщеплення) октаедричного комплексу позначимо  $\Delta_o$  і дамо їй оцінку шляхом вимірювання енергії, яка поглинається під час збудження одного електрону при переході з рівня  $t_{2g}$  на рівень  $e_g$ . Перший набір d-орбіталей йону металу –  $t_{2g}$  – є *трикратно виродженим* і складається з орбіталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , а другий –  $e_g$  – *двократно вироджений* і складається з орбіталей  $d_{x^2-y^2}$  та  $d_z^2$ . Різницю енергій між орбіталями  $e_g$  та  $t_{2g}$  позначимо  $\Delta_o$  (вимовляється «дельта октаедричне») [12]. Співвідношення між параметрами розщеплення наведено на рис. 4.

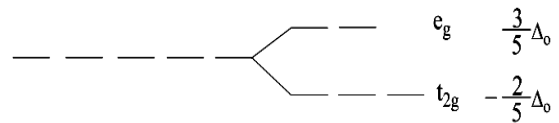
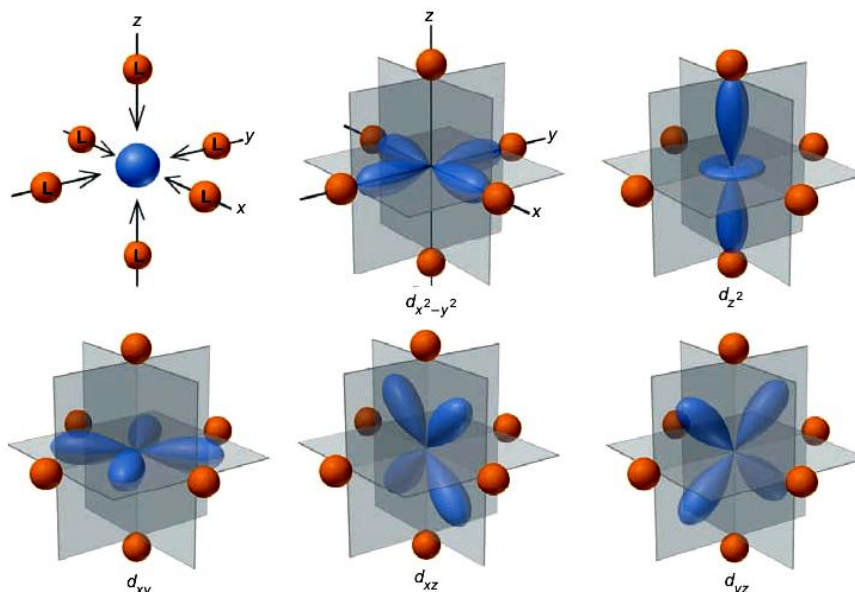


Рис. 4. Схема розщеплення d-підрівня в октаедричних комплексах.

## III. Ліганди сильного та слабого поля. Спектрохімічний ряд

Від величини енергії розщеплення залежить більшість властивостей комплексів. Якщо ця енергія невелика, як наприклад, у комплексі  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ , то розподіл п'яти d-електронів  $Mn^{2+}$  за орбіталями  $t_{2g}$  і  $e_g$  здійснюється за правилом Гунда. Справа в тому, що спарювання електронів потребує витрат енергії, оскільки воно призводить до збільшення сил відштовхування між електронами, які знаходяться на одній орбіталі. Тому, якщо енергія розщеплення ( $\Delta$ ) менша за енергію спарювання, то заповнення орбіталей відбувається за правилом Гунда, оскільки при цьому досягається зменшення енергії (енергія

\* Індекс g (gerade нім. «парний»); символ g означає центральносиметричне розташування лігандів. Термін «gerade» описує поведінку хвильової функції під час операції інверсії. Слід зазначити, що в іноземній літературі орбіталі позначають  $t_{2g}$  і  $e_g$ , але в українській науковій літературі орбіталі позначають  $d_e$  і  $d_v$  відповідно.

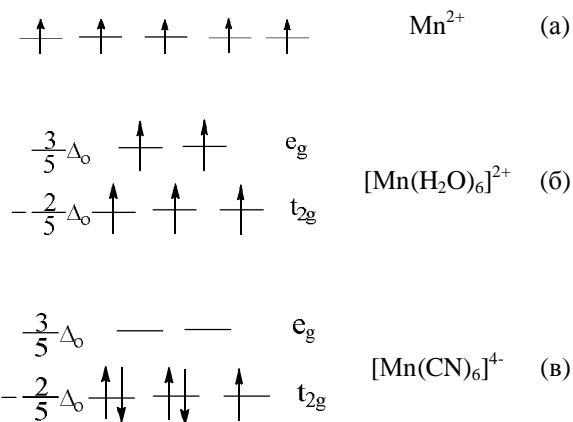


**Рис. 3.** П'ять d-орбіталей в октаедричному електростатичному полі лігандів (розташування ліганда впливає на електростатичну силу відштовхування електронів на п'яти d-орбіталях металу; йон металу оточений лігандами вздовж трьох осей октаедра).

**Таблиця 1**

Спектрохімічний ряд лігандів

Ліганди сильного кристалічного поля	CO, CN <sup>-</sup>
Ліганди середнього кристалічного поля	(H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ) > NH <sub>3</sub> > NCS > H <sub>2</sub> O
Ліганди слабого кристалічного поля	O <sup>2-</sup> > C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > OH <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > SCN <sup>-</sup> > S <sup>2-</sup> > Br <sup>-</sup> > I <sup>-</sup>



**Рис. 5.** Схема розташування d-електронів для вільного йону Mn<sup>2+</sup> (а) та йону Mn<sup>2+</sup> у слабкому (б) та сильному (в) електростатичних полях лігандів.

розщеплення і енергія спарювання додатні, тому здійснюється процес, який потребує менших витрат енергії). Якщо енергія розщеплення більша за енергію спарювання електронів, то електрони спочатку повністю заповнюють t<sub>2g</sub>-орбіталі, утворюючи електронні пари, а потім відбувається заповнення вищих за енергією e<sub>g</sub>-орбіталей. Відповідно у цьому випадку орбіталі t<sub>2g</sub> і e<sub>g</sub> поведуть себе як незалежні енергетичні рівні, в кожному з яких виконується правило Гунда. Прикладом може слугувати комплекс [Mn(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. У першому випадку комплекс називається високоспіновим, а у другому – низькоспіновим. До такого ж висновку приходять

теорія валентних зв'язків, але на іншій основі – гібридизації орбіталей комплексоутворювача (рис. 5) [12].

У високоспіновому комплексі [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (рис. 5,б) d-електрони розміщуються по всіх п'яти орбіталях і залишається п'ять неспарених спінів. Група CN<sup>-</sup> викликає настільки велике розщеплення d-рівнів електростатичним кристалічним полем, що електронам легше розміститися у спін-спареному стані на трьох нижніх орбіталях. За [11] у низькоспіновому комплексі [Mn(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (рис. 5,в) немає неспарених електронів.

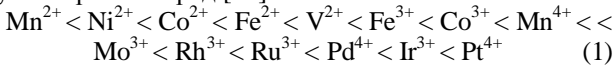
Для йонів металів з такими конфігураціями електрони можуть розташовуватися на п'яти d-орбіталях двома способами, тобто утворювати високоспіновий або низькоспіновий комплекс. Розглянемо конфігурацію d<sup>4</sup>. Якщо значення Δ<sub>0</sub> відносно невелике то високоспінова конфігурація t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup> може виявитися більш енергетично вигідною, ніж низькоспінова конфігурація t<sub>2g</sub><sup>4</sup>, у якій існує значне електростатичне відштовхування між спареними електронами однієї і тієї ж t<sub>2g</sub>-орбіталі. Яку конфігурацію прийме йон металу (високо- чи низькоспінову) залежить від відносних значень енергій спарювання спінів електронів і енергій розщеплення (Δ<sub>0</sub>).

Теорія кристалічного поля дає можливість величину енергії розщеплення пояснити силою лігандів, тобто силою їх електростатичного поля, і дозволяє розмістити їх за зменшенням цього параметра у мінорантний ряд, який носить назву спектрохімічного ряду лігандів (табл. 1).

Ліганди сильного кристалічного поля викликають сильніше розщеплення орбіталей і сприяють утворенню низькоспінової електронної конфігурації, а ліганди слабого поля відповідно – високоспінової електронної конфігурації. Але варто зазначити, що точно передбачити, яка конфігурація спостерігатиметься на практиці, неможливо [12].

Важливим наслідком цього є висновок про енергетичну вигідність розщеплення: один d-електрон дає вигравш  $0,4\Delta_{\text{окт}}$ , два d-електрони –  $2 \cdot 0,4\Delta_{\text{окт}}$ , три d-електрони –  $3 \cdot 0,4\Delta_{\text{окт}}$ . Якщо d-електронів є більше, то необхідно враховувати, що дана комплексна сполука високоспінова чи низькоспінова, оскільки поява кожного d-електрона на  $e_g$ -орбіталах зменшує вигравш в енергії на  $0,6\Delta_{\text{окт}}$ . Якщо параметр розщеплення великий, то максимально можлива кількість d-електронів буде заповнювати  $t_{2g}$ -орбіталі, що буде найбільш енергетично вигідно.

Величини  $\Delta_{\text{окт}}$  закономірно залежать від природи йону металу і в загальному випадку не можна казати, що конкретний ліганд має сильне чи слабе поле, не розглядаючи йон металу. Зокрема,  $\Delta_{\text{окт}}$  зростає із зростанням ступеня окисації, а також  $\Delta_{\text{окт}}$  зростає вниз по групі Періодичної системи першнів. Зміни, які відбуваються із збільшенням ступеня окисації центрального йона, відображають менший розмір йонів із вищим ступенем окисації і відповідно меншу відстань метал-ліганд. Другий чинник свідчить про кращу взаємодію між металом і лігандами у випадку великих за розмірами 4d- і 5d-орбіталей порівняно з компактними 3d-орбіталами. Спектрохімічний ряд для йонів металів можна звести у мажорантний ряд [10]:



#### IV. Ефект Яна-Теллера. Внутрішня асиметрія

Існує немало сполук з геометрично

деформованою октаедричною структурою, а також з координаційними числами 5, 7 та іншими. Значна деформація правильної октаедричної структури спостерігається для комплексів з конфігурацією  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) і  $t_{2g}^6 e_g^3$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ). Це зумовлено різною довжиною зв'язку між центральним йоном і лігандами та потовщенням чи роздвоєнням ліній у спектрах поглинання.

У таких випадках на вироджених  $e_g$ -орбіталах розташовується непарна кількість електронів, які можуть розміщуватися на  $d_{z^2}$  чи на  $d_{x^2-y^2}$  орбіталах. Відповідно до теореми Яна-Теллера: якщо одному стану системи відповідає кілька еквівалентних орбітально вироджених енергетичних рівнів, то геометрична деформація системи повинне зняти орбітальне виродження і понизити загальну енергію системи.

На рис. 6 [4] показано, що під час збільшення відстані до лігандів, які знаходяться на осі z, енергії орбіталей  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_{xy}$  підвищуються, а  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$  і  $d_{xz}$  – понижуються.

У такому випадку загальна енергія системи, наприклад, йону  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  з конфігурацією  $t_{2g}^3 e_g^1$  понижується на величину  $\frac{1}{2}\delta$ , яку називають енергією стабілізації Яна-Теллера.

Ефект Яна-Теллера проявляється і у комплексах з конфігурацією  $t_{2g}^1 e_g^0$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ), що відображається на характері спектру (потовщення ліній). У випадку  $\text{Cu}^{2+}$  геометрична деформація значна і збільшення електростатичної сили поля ліганда призводить до утворення квадратних комплексів  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Квадратна координація найбільш вигідна для центральних йонів з електронною конфігурацією  $d^8$  за великих значень  $\Delta$ , наприклад, для  $\text{Ni}^{2+}$  в йоні  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , а також для більшості комплексів  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ . Різниця у рівнях  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_{xy}$  у квадратному комплексі дорівнює  $10Dq$  і у випадку сильного поля вигравш в енергії для йонів з конфігурацією  $d^8$  максимальний [2, 4].

Ефект Яна-Теллера зазвичай передбачається, коли вироджена орбіталь нерівномірно зайнята

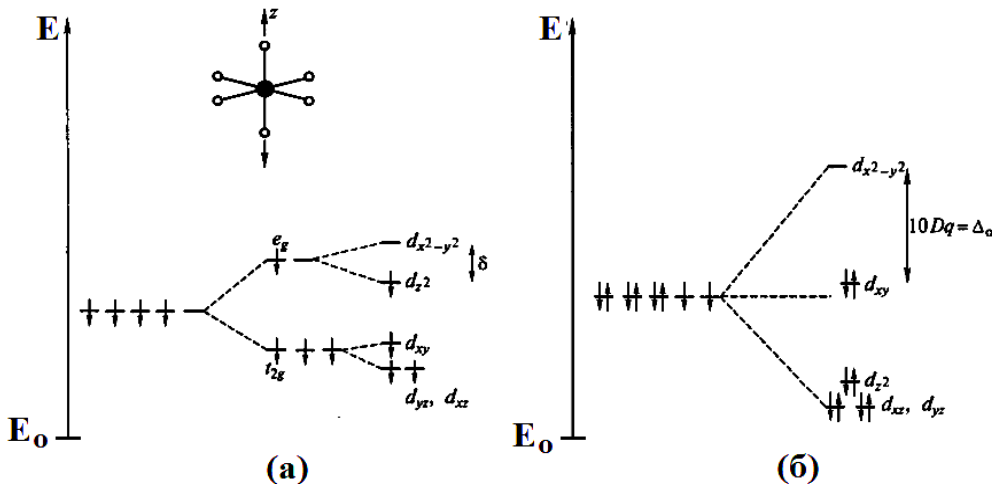
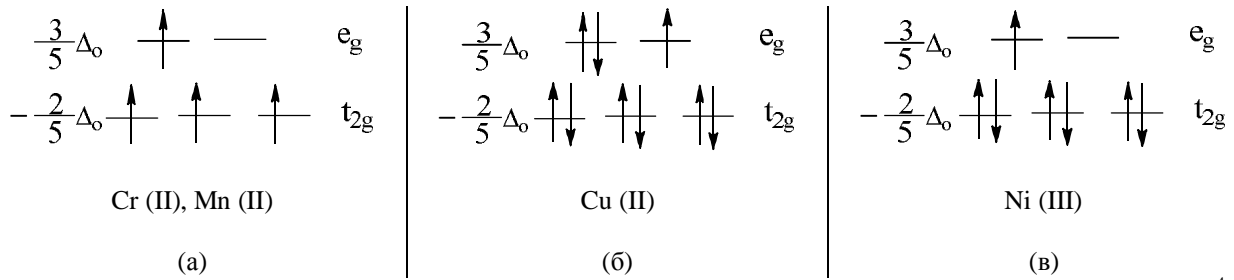


Рис. 6. Схема електронної будови комплексів з ефектом Яна-Теллера на прикладі  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (а) і плоскочватратного  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (б)



**Рис. 7.** Приклади сполук, для яких спостерігається ефект Яна-Теллера: (а) – високоспінова конфігурація  $d^4$ , (б) – конфігурація  $d^9$ , (в) – низькоспінова конфігурація  $d^7$

електронами. Приклади сполук, для яких спостерігається ефект Яна-Теллера, приведені на рис. 7.

Геометрична деформація Яна-Теллера також повинна відбиватися на конфігурації  $d^1$ . Але у цьому випадку заповненою є орбіталь  $t_{2g}$ , наприклад  $d_{xy}$ , що відштовхує ліганди на осях  $x$  і  $y$  дещо сильніше, ніж вздовж осі  $z$ . Сила відштовхування зазвичай викликає недостатню деформацію для отримання значного ефекту. Такі йони як  $TiF_6^{3-}$  чи  $MoCl_6^-$  є прикладом значного відхилення від октаедричної симетрії.

## V. Енергія стабілізації електро-статичним кристалічним полем

У залежності від електронної структури центрального йону і положення ліганду в спектрохімічному ряду у результаті утворення комплексу досягається вигреш енергії, який називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП). Стабілізація кристалічним полем досягається у результаті розміщення електронів центрального атома на найнижчих енергетичних підрівнях даного рівня, який розщепився під дією лігандів тої чи іншої симетрії.

Розщеплення  $d$ -орбіталей підпорядковується закону збереження центра мас: сума добутку енергії орбіталей після розщеплення на кратність їх виродження повинна дорівнювати добутку енергії орбіталей до розщеплення на кратність їх виродження. Наприклад, для октаедричного комплексу маємо

$$3E_1 + 2E_2 = 5E_0, \quad (2)$$

де  $E_1$  – енергія орбіталей  $t_{2g}$ ;  $E_2$  – енергія орбіталей  $e_g$ ;  $E_0$  – енергія вихідних  $d$ -орбіталей.

Оскільки  $E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_0$ , то можна обчислити зміну енергії орбіталей  $e_g$  і  $t_{2g}$  у процесі розщеплення. За означенням енергії розщеплення  $\Delta$ , як різниці енергій двох нових підрівнів  $t_{2g}$  і  $e_g$ , отримаємо:

$$E_2 - E_1 = \Delta_0 \quad (3)$$

Розміщення двох нових енергетичних підрівнів  $t_{2g}$  і  $e_g$  відносно до вихідних орбіталей на енергетичній діаграмі несиметричне, тому:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1) \quad (4)$$

Квантово-механічна теорія вимагає, щоб, при повному заселенні нових енергетичних рівнів електронами, загальна енергія залишалася

незмінною, тобто рівною  $E_0$ , тому повинна виконуватися рівність:

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1), \quad (5)$$

де 4 і 6 – максимальне число електронів на атомних орбіталях  $e_g$  і  $t_{2g}$ .

З рівності (5) випливає:

$$\frac{E_2 - E_0}{E_0 - E_1} = \frac{3}{2} \quad (6)$$

$$\frac{E_2 - E_1}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta_0}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2} \quad (8)$$

З формули (8) випливає:

$$(E_0 - E_1) = \frac{2}{5} \Delta_0 \quad (9)$$

За (9) розміщення кожного з шести максимально можливих електронів на  $t_{2g}$ -орбіталі викликає зменшення енергії на  $\frac{2}{5} \Delta_0$ . І навпаки, розміщення

кожного електрона з чотирьох можливих на  $e_g$ -орбіталі викликає збільшення (витрату) енергії на  $\frac{3}{5} \Delta_0$ . Якщо заселити електронами орбіталі  $t_{2g}$  і  $e_g$  повністю, то ніякого вигрешу енергії не буде (як не буде і додаткової витрати енергії), тобто:

$$4 \cdot \frac{3}{5} \Delta_0 - 6 \cdot \frac{2}{5} \Delta_0 = 0 \quad (10)$$

Але якщо вихідні  $d$ -орбіталі заселені тільки частково і містять від 1 до 6 електронів, які розміщуються тільки на орбіталях  $t_{2g}$ , то ми отримаємо значний вигреш в енергії.

Вигреш енергії за рахунок переважного заселення електронами орбіталей  $t_{2g}$  називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) лігандів. Підсумувавши, отримаємо:

$$E_{e_g} - E_0 = 0,6\Delta_0, \quad (11)$$

$$E_{t_{2g}} - E_0 = 0,4\Delta_0 \quad (12)$$

Оскільки існують три орбіталі  $t_{2g}$  і дві орбіталі  $e_g$ , які розміщені відповідно на  $\frac{2}{5} \Delta_0$  нижче середньої енергії та на  $\frac{3}{5} \Delta_0$  вище середньої енергії, то, по відношенню до середньої енергії, енергія орбіталей

Таблиця 2

## Низькоспінові октаедричні комплекси (сильне поле лігандів)

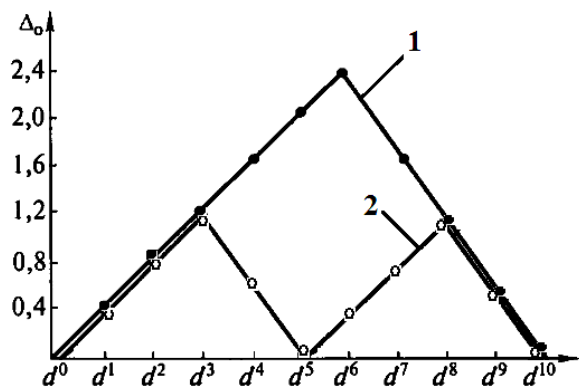
Електронна конфігурація	Комплексоутворювач	Розподіл електронів за орбіталями	Добуток (кількості електронів на енергію)	ЕСКП
0	—	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ — — — $t_{2g}$	0 0	0
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ — — $t_{2g}$	0 $-1 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_o$
d <sup>2</sup>	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — $t_{2g}$	0 $-2 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_o$
d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ $t_{2g}$	0 $-3 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_o$
d <sup>4</sup>	Mn <sup>3+</sup> , Re <sup>3+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑ ↑ $t_{2g}$	0 $-4 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{8}{5}\Delta_o$
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑ $t_{2g}$	0 $-5 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{10}{5}\Delta_o$
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Pd <sup>4+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	0 $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{12}{5}\Delta_o$
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup> , Rh <sup>2+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$1 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{9}{5}\Delta_o$
d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$2 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_o$
d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑ $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$3 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_o$
d <sup>10</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>	$\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$4 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	0

Таблиця 3

## Високоспінові октаедричні комплекси (слабке поле лігандів)

Електронна конфігурація	Комплексоутворювач	Розподіл електронів за орбіталями	Добуток (кількості електронів на енергію)	ЕСКП
0	—	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ — — — $t_{2g}$	0 0	0
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ — — $t_{2g}$	0 $-1 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_o$
d <sup>2</sup>	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — $t_{2g}$	0 $-2 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_o$
d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ $t_{2g}$	0 $-3 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_o$
d <sup>4</sup>	Mn <sup>3+</sup> , Re <sup>3+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ $t_{2g}$	$1 \times \frac{3}{5}$ $-3 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_o$
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ $t_{2g}$	$2 \times \frac{3}{5}$ $-3 \times \frac{2}{5}$	0
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Pd <sup>4+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑ ↑ $t_{2g}$	$2 \times \frac{3}{5}$ $-4 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_o$
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup> , Rh <sup>2+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑ $t_{2g}$	$2 \times \frac{3}{5}$ $-5 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_o$
d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$2 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_o$
d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$3 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_o$
d <sup>10</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ — $e_g$ $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}$	$4 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	0





**Рис. 8.** Залежність ЕСКП від електронної конфігурації центрального йону: 1 – сильне октаедричне поле (без урахування енергії спарювання); 2 – слабе октаедричне поле.

$t_{2g}$  складає  $-0,4\Delta_0$ , а  $e_g$  орбіталей складає  $+0,6\Delta_0$ . Таким чином, загальна енергія електронної конфігурації  $t_{2g}^x e_g^y$  відносно середньої енергії орбіталей, яка і є ЕСКП, складає:

$$\text{ЕСКП} = (-0,4x + 0,6y) \cdot \Delta_0 \quad (13)$$

Рівняння (13) показує, що ЕСКП є мірою загальної енергії зайнятих  $d$ -орбіталей по відношенню до їх середньої енергії. Значення ЕСКП, як правило, складає тільки декілька десятків відсотка від величини загальної енергії утворення комплексу. Тому, ЕСКП варто розглядати як чинник, який вносить тільки невелику поправку у загальну енергію взаємодії між йоном металу та лігандами. Взаємодія метал-ліганд стає сильнішою під час переходу зліва направо за періодом завдяки зменшенню радіусу йонів  $M^{2+}$  у цьому ряду.

На рис. 8 [2, 11] показано залежність ЕСКП від електронної конфігурації центрального йону у сильному і слабкому октаедричних полях.

В октаедричному полі найбільше зменшення енергії досягається під час повного заповнення електронами  $t_{2g}$  рівня (при сильному полі конфігурація  $t_{2g}^6$ ), а підрівень  $e_g$  залишається незаповненим. ЕСКП дорівнює нулю, якщо електрони повністю заповнюють і  $t_{2g}$ , і  $e_g$  (картина однакова і в сильному, і в слабкому полях). Так, для конфігурації  $t_{2g}^6$  і  $e_g^4$  ЕСКП дорівнює нулю. Така конфігурація спостерігається у високоспінових октаедричних комплексах (з лігандами слабого поля), центральний атом яких має електронну конфігурацію  $d^5$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ).

Значення та приклади розрахунку ЕСКП наведено у табл. 2 (для низькоспінових октаедричних

комплексів) та у табл. 3 (для високоспінових октаедричних комплексів) [13, 14].

## Висновки

1. Теорія кристалічного поля, яка прикладена до комплексних сполук  $d$ -первинів у октаедричному оточенні лігандів, дозволяє пояснити парамагнітні та оптичні властивості цих сполук. Теорія розглядає різне просторове розташування  $d$ -орбіталей і пов'язану з цим різну зміну енергії  $d$ -електронів центрального атома, викликану взаємодією з електронними хмарами лігандів.

2. Ця теорія враховує вплив електростатичного поля лігандів на енергетичний стан електронів комплексоутворювача, зокрема на розщеплення  $e_g$  та  $t_{2g}$   $d$ -орбіталей комплексоутворювача, при цьому розщеплення характеризується значенням енергії розщеплення  $\Delta_0$ , яка обумовлює утворення високоспінових та низькоспінових комплексів. Величину енергії розщеплення теорія кристалічного поля дозволяє пояснити силою електростатичного поля лігандів, розміщуючи їх у спекрохімічний ряд.

3. Теорія кристалічного поля дозволяє пояснити утворення геометрично деформованих октаедричних комплексів, в яких спостерігається ефект Яна-Теллера. Показано, що цей ефект характерний для комплексів з конфігурацією  $t_{2g}^1 e_g^0$  ( $Ti^{3+}$ ), йонів  $Cu^{2+}$ , центральних йонів з електронною конфігурацією  $d^8$ , зокрема, для  $Ni^{2+}$ , а також для більшості комплексів  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ .

4. Наведено значення та приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем для низькоспінових та високоспінових октаедричних комплексів.

**Татарчук Т.Р.** – член-кореспондент Академії технологічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Сіренко Г.О.** – академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Куш У.Л.** – студентка 3 курсу кафедри неорганічної і фізичної хімії Інституту природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»..

- [1] V.B. Smel'janov, Posibnik z himii koordinacijnih spoluk (Kiiv, 2009).
- [2] Ju.D. Tret'jakov, V.I. Putljaev, Vvedenie v himiju tverdogaznyh materialov (Nauka, Moskva, 2006).
- [3] O.M. Stepanenko, L.G. Rejter, Zagal'na ta neorganichna himija, ch.1 (Pedagogichna presa, Kiiv, 2002).
- [4] Ju.D. Tret'jakov, Neorganicheskaja himija, t. 1 (Akademija, Moskva, 2004).
- [5] V.A. Novozhenov, Vvedenie v neorganicheskiju himiju (Izd-vo Altajskogo gos. un-ta, Barnaul, 2001).
- [6] N.T. Kuznecov, B.D. Stjopin, L.Ju. Alikberova, N.S. Rukk, Kompleksnye soedinenija (MITHT, Moskva, 2002).

- [7] V.V. Skopenko, *Koordinacionnaja himija* (Akademkniga, Moskva, 2007).
- [8] K. Hauskroft, Je. Konstabl, *Sovremennyj kurs obshhej himii*, t. 2 (Mir, Moskva, 2002).
- [9] D. Shrajver, P. Jetkins, *Neorganicheseskaja himija*, t. 1 (Mir, Moskva, 2004).
- [10] D. Shriver, R. Atkins, *Inorganic Chemistry* (Freeman and Company, New York, 2010).
- [11] M.S. Silberberg, *Principles of General Chemistry* (Higher education, 2010).
- [12] Ju.P. Afinogenov, *Himicheskaja svjaz' v kurse neorganicheskoj himii*, t. 4 (Izd-vo Voronezh.gos.un-ta, Voronezh, 2004).
- [13] U. Muller, *Inorganic Structural Chemistry* (John Wiley & Sons Inc., USA, 2006).
- [14] G. Oxtoby, *Principles of Modern Chemistry*, (Thomson Learning Inc., USA, 2008).

T.R. Tatarchuk, H.O.Sirenko, U.L. Kush

## **The Solution of Applied Problems of Complex Compounds with the d-Elements Central Atoms Surrounded by Octahedral Ligand Based on the Theory of Crystal Field**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [tatar\\_ch@inbox.ru](mailto:tatar_ch@inbox.ru)*

The crystal field theory as applied to complex compounds of d-elements surrounded by octahedral ligands was described. Ligand field causes the splitting of d-orbitals, which is characterized by the energy splitting  $\Delta_o$ . The spectrochemical series of ligands and examples of high-spin and low-spin complex compounds depending on the degree of force field were presented. Deformation of octahedral complexes by the Jahn-Teller effect was described. It shows the calculation of gains power as a result of complex formation, called the crystal field stabilization energy (CFSE) depending on the electronic structure of the central ion and the ligand position in spectrochemical series. It shows the distribution of electrons in orbitals of  $e_g$  and  $t_{2g}$  complex ions with different electronic configurations (from  $d^1$  to  $d^{10}$ ), examples values of energy orbitals and energy of crystal field stabilization for high-spin and low-spin octahedral complexes.

**Key words:** crystal field, ligand, splitting energy, central atom, d-orbital, spectrochemical series, tetrahedral complex, octahedral complex, low-spin complexes, high-spin complexes.