

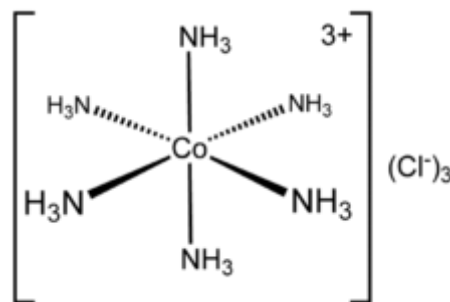
Электронная спектроскопия неорганических соединений

По характеру химических связей неорганические вещества подразделяются на металлические (металлы, сплавы, интерметаллиды), ионные (соли), атомно-ковалентные (алмаз, кремний) и молекулярные. Для исследований металлов электронная спектроскопия в принципе неприменима, так как они непроницаемы для УФ и видимого света.

Природа электронных переходов в молекулярных веществах одинакова для органических и неорганических молекул - это переходы с заполненных МО на вышележащие вакантные орбитали, обычно с ВЗМО на НВМО. Например, в молекуле водорода возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы, энергия перехода настолько велика, что полоса поглощения попадает в вакуумный УФ, видимый свет водородом не поглощается, т.е. он прозрачен. Не поглощают в видимом диапазоне и двухатомные молекулы с большой энергией диссоциации.

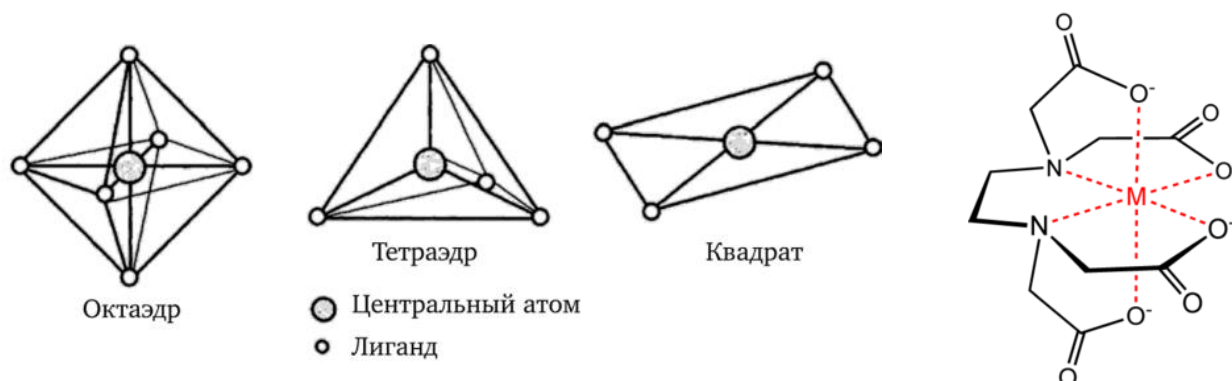
Ионы щелочных и щелочноземельных металлов не имеют спектров поглощения в оптической области. Растворы их солей могут поглощать свет только благодаря анионам. Для ионов переходных металлов, наоборот, в большинстве случаев растворы солей при достаточной концентрации интенсивно окрашены, что говорит о поглощении ими света в видимой части спектра. Еще более интенсивное поглощение наблюдается в УФ-области. Большинство окрашенных неорганических соединений относится к координационным (комплексным) соединениям. Поэтому преобладающая часть спектроскопических исследований и приложений относится к растворам координационных соединений *d*-элементов. Для них принято различать ***d-d* – переходы и полосы переноса заряда (ППЗ).**

Координационные соединения содержат в своём составе комплекс, состоящий из центрального атома (или иона) и связанных с ним лигандов (молекулы или ионы). Такой комплекс может иметь в целом как положительный, так и отрицательный заряд



или быть незаряженным. Центральный атом - обычно акцептор, а лиганды - доноры электронов (имеют неподелённую пару), и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная связь.

***d-d* – Переходы.** Именно они чаще всего ответственны за окраску солей ионов переходных металлов, имеющих незаполненную *d*-оболочку ($d^1 - d^9$). Например, растворы солей меди (II) (конфигурация d^9) имеют голубую окраску, а солей меди (I) (d^{10}) – бесцветны. Ионы переходных *d*-элементов в растворе окружены координированными с ними лигандами, в качестве которых, в частности, могут выступать молекулы воды. Лигандное окружение центрального атома обычно является более или менее правильным (симметричным). Чаще всего встречаются случаи октаэдрического, тетрагонального (квадратного или тетраэдрического) и линейного окружения (координации). Линейный тип чаще характерен для d^{10} - ионов (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+}).



Подробное рассмотрение *d-d*-переходов проводится в рамках **теории кристаллического поля (ТКП)**, которое правильно предсказывает число полос и даже их положение. **ТКП** – это чисто электростатическая модель, которую можно использовать, чтобы показать, что *d*-орбитали в ионном комплексе *d*-элемента перестают быть вырожденными. Энергетические уровни *d*-электронов, которые в изолированном ионе имеют одинаковую энергию, после помещения иона в неоднородное электрическое поле лигандов становятся энергетически различными (расщепляются). Именно между этими расщепленными уровнями возможны *d-d*-переходы.

В ТКП химическая связь комплексообразователь-лиганд считается электростатической. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются

вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде *точечных зарядов*. Реальный объём лиганда этой теорией во внимание не принимается. Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя *электростатическое поле* («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения, или поле лигандов), в котором энергетические уровни комплексообразователя, и, прежде всего *d*-подуровни, *расщепляются* и их энергия изменяется.

Самый простой пример координационного соединения, в котором центральный атом имеет только один *d*-электрон, - аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющий центральный ион Ti^{3+} в октаэдрическом окружении лигандов - молекул воды. В изолированном ионе Ti^{3+} все пять 3d-орбиталей имеют одинаковую энергию (т.е. АО *вырождены по энергии*). Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-орбитали иона попадают в неравноценное положение. Как представлено на рис. 1 атомные орбитали $d(x^2-y^2)$ и $d(z^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между электронами на этих орбиталях и отрицательно заряженными лигандами возникают значительные силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Другие три *d*-АО - $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких орбиталей с лигандами минимально, а, следовательно, энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной. Орбитали $d(xz)$ и $d(yz)$ расположены аналогично, но в плоскостях *xz* и *yz*, соответственно.

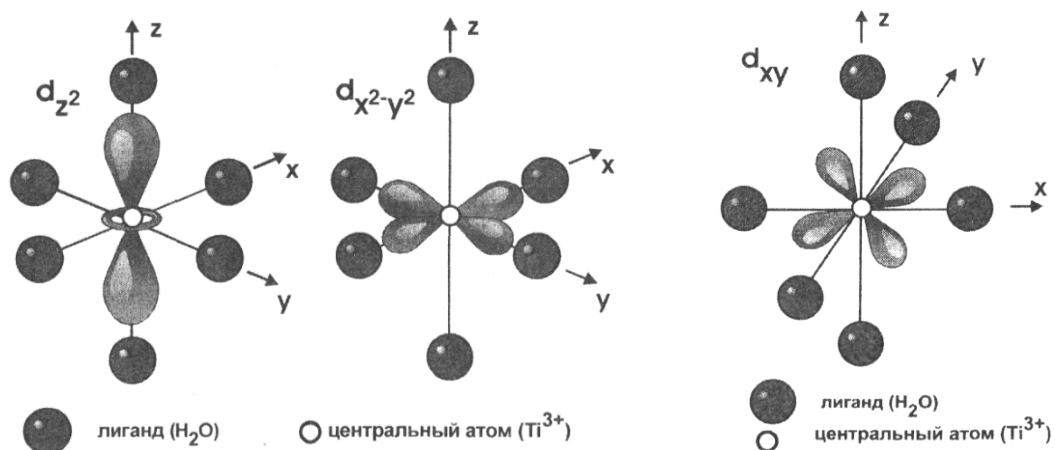
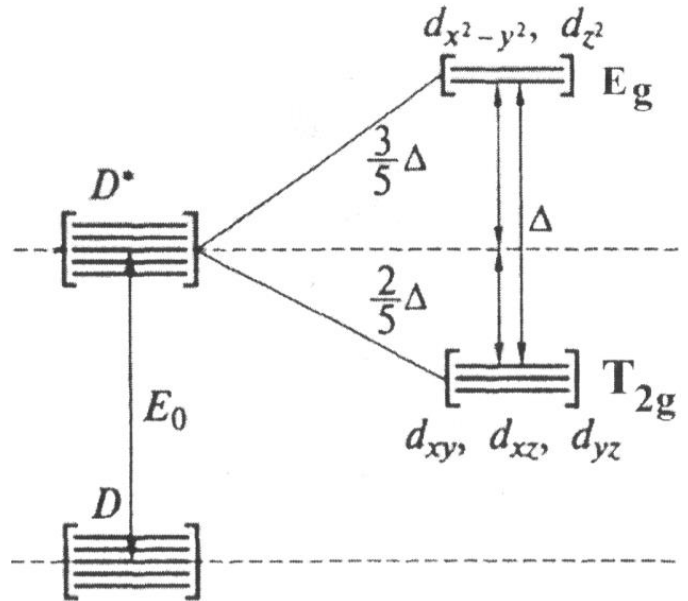
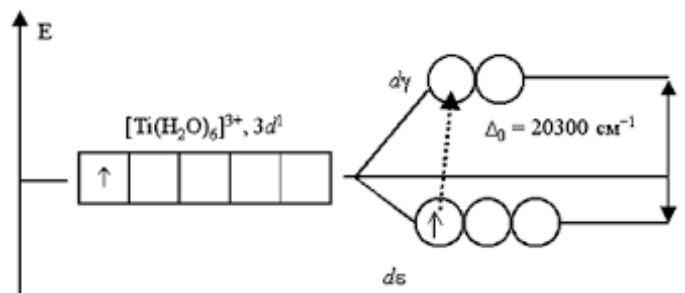


Рис. 1. Взаимодействие d -АО центрального атома с лигандами в ионе $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Таким образом, во-первых, энергия d -орбиталей в поле лигандов оказывается выше на величину E_0 за счёт взаимодействия электрона с отрицательно заряженными лигандами. Во-вторых, пятикратно вырожденные d -орбитали центрального атома, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются *расщеплению* на две группы новых орбиталей. Это трёхкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Разность энергий двух новых подуровней получила название *параметра расщепления* Δ .



В случае иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ единственный электрон расположится на нижнем подуровне T_{2g} . При этом выигрыш энергии, по сравнению с тем, если бы не было расщепления d -орбиталей, составит $\Delta E = -2\Delta/5$. Такой выигрыш энергии за счёт преимущественного заселения электронами трёх нижних атомных орбиталей называют *энергией стабилизации комплекса полем лигандов*.

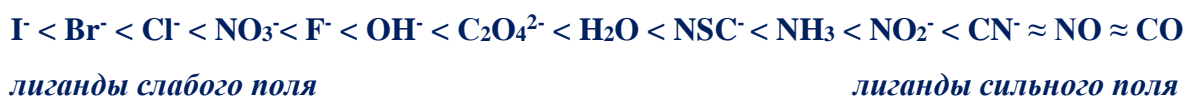


Понятно, что на трёх нижних орбиталях может расположиться до шести электронов, как, например, в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, и при этом энергия стабилизации комплекса полем лигандов будет максимально возможной. Дополнительные электроны уже будут размещаться на двух верхних орбиталях,

где энергия стабилизации будет уменьшаться. Абсолютное значение энергии стабилизации определяется численным значением параметра расщепления Δ .

Параметр расщепления Δ зависит от типа лигандов, от природы и степени окисления центрального атома. В комплексных соединениях, включающих центральные атомы одного и того же периода и одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления центрального атома значение Δ увеличивается. Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значение параметра расщепления составляет 7 800 и 10 400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - 13 700 и 21 000 см^{-1} , соответственно.

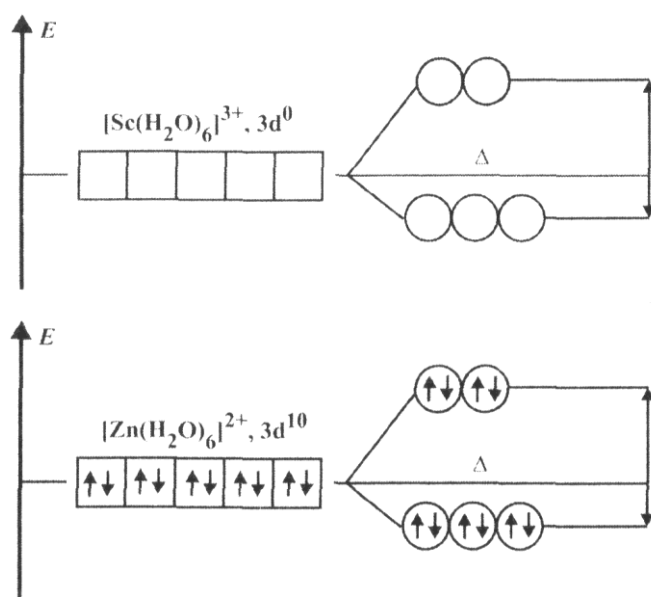
Зависимость Δ от природы лигандов более разнообразна. В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространённые лиганды можно расположить в следующий *спектрохимический ряд*, вдоль которого значение Δ *монотонно растёт*. В спектрохимическом ряду лиганды расположены в соответствии с их способностью вызывать расщепление в кристаллическом поле:



Ион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ поглощает свет при 510 нм. Аквалиганд считается лигандом относительно слабого поля. Однако замещение аквалиганда лигандами еще более слабого поля (Br^- , Cl^-) приводит к еще меньшему по энергии расщеплению уровней. Следовательно, можно ожидать, что свет, поглощаемый этими комплексами, будет иметь большую длину волны. Действительно, наблюдаемое положение полос поглощения соответствует приведенному спектрохимическому ряду: для $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ $\lambda_{\text{макс}} = 780$ нм, а для $[\text{TiBr}_6]^{3-}$ - 850 нм.

Рассмотрим еще один пример. Водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, окрашен в голубой цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 790 \text{ нм}$). В аммиачном комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ расщепление d -орбиталей на подуровни будет больше, потому что аммиак находится правее молекул воды в спектрохимическом ряду лигандов. Поэтому $\lambda_{\text{макс}}$ будет сдвинута в коротковолновую область, а раствор аммиаката меди приобретет интенсивную синюю окраску ($\lambda_{\text{макс}} = 630 \text{ нм}$).

В случае, когда центральный атом имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , переходы электронов, невозможны либо из-за отсутствия электронов, либо из-за отсутствия вакантных орбиталей. Поэтому растворы комплексов с такими центральными атомами, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II), не поглощают излучение в видимой части спектра.



$d-d$ -Переходы являются типичными запрещенными по четности переходами, частично разрешаемыми электронно-колебательными взаимодействиями. Оказывается, что за счёт колебаний комплекса происходит незначительное взаимодействие d -орбиталей центрального атома с ближайшими вакантными p -орбиталями, а $d-p$ -переходы разрешены. По этой причине *коэффициенты экстинкции $d-d$ -переходов невелики* ($\epsilon < 100$). Растворы солей переходных металлов окрашены лишь при достаточно высоких концентрациях, а разбавление ведет к быстрому исчезновению окраски.

Любые факторы, снимающие квантовохимический запрет, приводят к увеличению интенсивности. Рост температуры, например, вызывает рост как ϵ , так и интегральной интенсивности (площади полосы). Замена части лигандов другими тоже приводит к изменению ϵ . Значение $d-d$ -полос для практики сильно снижено по сравнению полосами переноса заряда вследствие

невысоких значений ϵ – концентрации должны быть не ниже $10^{-2}M$. Однако у них есть ряд преимуществ. Многие $d-d$ -полосы попадают в видимую область и меньше подвержены мешающему влиянию посторонних компонентов раствора, например, органических растворителей, нитратов и других веществ, поглощающих в УФ-области. Подобно $d-d$ -переходам $f-f$ -переходы у ионов лантанидов запрещены по четности. $f-f$ -Полосы обычно расположены в видимой области, они мало интенсивные ($\epsilon < 10$) и достаточно узкие.

Полосы переноса заряда (ППЗ). Существует большое число интенсивно окрашенных соединений с вакантными и заполненными d -оболочками. Например, ион MnO_4^- (пурпурный, d^0), CrO_4^{2-} (желтый, d^0) и др. Окраска таких соединений обусловлена поглощением света, вызывающим *перенос электронов с орбиталей лигандов на орбитали центрального атома*, или наоборот.



Переходы с переносом заряда с позиций теории метода МО ЛКАО являются типичными разрешенными переходами со связывающей на разрыхляющую орбиталь. Обычно эти орбитали локализованы у разных атомов (связывающие МО - в большей степени на лигандах, разрыхляющие - на центральном атоме). В построении МО участвуют σ и π орбитали лигандов, а также d -, s -и p -орбитали центрального атома.

Например, окраска ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} обусловлена электронными переносами заряда $L \rightarrow M$ с АО кислорода, содержащих неподелённую пару электронов, на вакантные d -орбитали атомов Mn или Cr. При этом происходит восстановление ионов металлов и эффективный заряд марганца или хрома намного ниже формального значения степени окисления. На рисунке 2 приведен ЭСП перманганата калия.

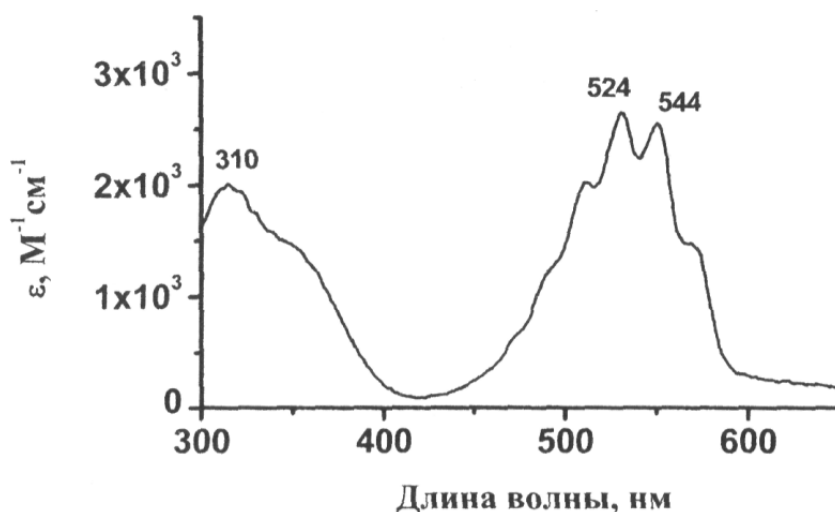


Рис. 2. Электронный спектр поглощения водного раствора $KMnO_4$

Существует наглядное объяснение того, что интенсивность полос поглощения $d-d$ -переходов должна быть значительно меньше, чем полос переноса заряда (ППЗ). Вспомним, что электромагнитное излучение - это, по сути, переменное электрическое поле, распространяющееся в пространстве. Любой электронный переход также связан с изменением локализации электрона в пространстве и, следовательно, с изменением дипольного момента частицы, в которой он происходит. При $d-d$ -переходе изменение дипольного момента координационного соединения незначительно. Поэтому взаимодействие электрической составляющей электромагнитной волны будет очень слабым и коэффициенты экстинкции оказываются небольшими, не более 100. Но при переносе заряда с лиганда на металл, смещение электронной плотности происходит на значительные расстояния и изменение дипольного момента комплекса велико. Поэтому такое взаимодействие с излучением будет более интенсивным, а значения коэффициентов экстинкции большие, более 1000.

Электронный переход приводит к перераспределению плотности заряда в молекуле («переносу заряда» от одних атомов к другим), что и дает название типу полос. Ясно, что этот термин не означает полной передачи электрона, т.е. для процесса $X - M^{z+} + h\nu \rightarrow X^{+\delta}M^{z-\delta}$ величина $|\delta| < 1$. Перенос заряда от лиганда к центральному атому фактически означает частичное окисление лиганда (X) и восстановление иона металла (M^{z+}). Поэтому очевидно, что энергия такого

перехода будет зависеть от способностей лиганда X отдавать электрон и центрального атома M^{z+} принимать его, т.е. от их электроотрицательностей. Иоргенсеном было найдено, что для положения полосы поглощения справедливо приближенное соотношение: $\nu_o = 30000 (\chi_x - \chi_m) (\text{см}^{-1})$, где χ_x и χ_m - оптические электроотрицательности, которые являются индивидуальными характеристиками X или M^{z+} . В целом, величины χ коррелируют с другими шкалами электроотрицательностей.

ЭСП недостаточно информативны, на основании ЭСП невозможно провести качественный анализ, т.е. определить строение молекул и комплексных соединений. Зато, если строение вещества уже известно, данные ЭСП позволяют определить величины энергий электронных переходов, а значит, подробнее узнать электронную структуру вещества.