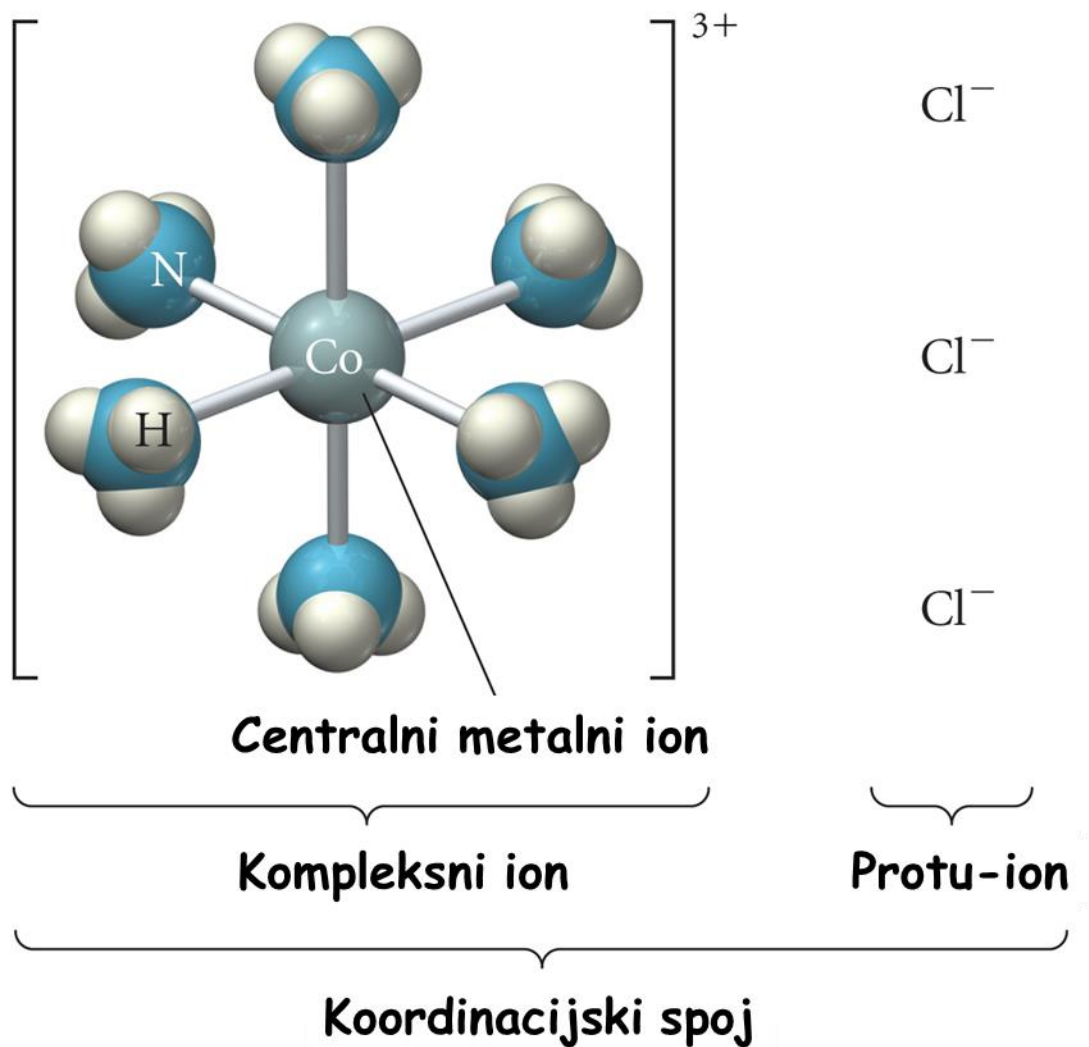


2. Koordinacijski spojevi



Koordinacijski spojevi

1892. → prvi put iznio svoju teoriju strukture koordinacijskih spojeva

➤ osnovni postulat Wernerove teorije → dva različita tipa veze prisutna u koordinacijskim spojevima:

a) *primarna valencija* – odgovara joj *oksidacijski stupanj* centralnog atoma; neovisna o sekundarnoj valenciji

b) *sekundarna valencija* – *koordinacijski broj* metala, neovisan o primarnoj valenciji

Alfred Werner
Founder of Coordination Chemistry



Alfred Werner (1866-1919)



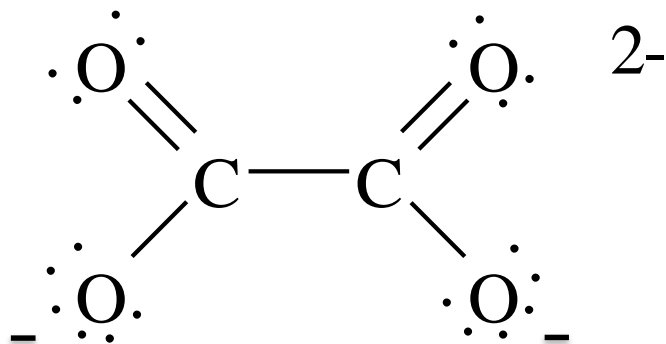
- najviše je ispitivao komplekse s koordinacijskim brojevima 4 i 6
- na dokazima za kvadratni, tetraedarski i oktaedarski razmještaj atoma oko centralnog metalnog atoma zasnovao anorgansku stereokemiju
- ispitivao izomeriju kompleksa s kelatnim ligandima

Ligandi

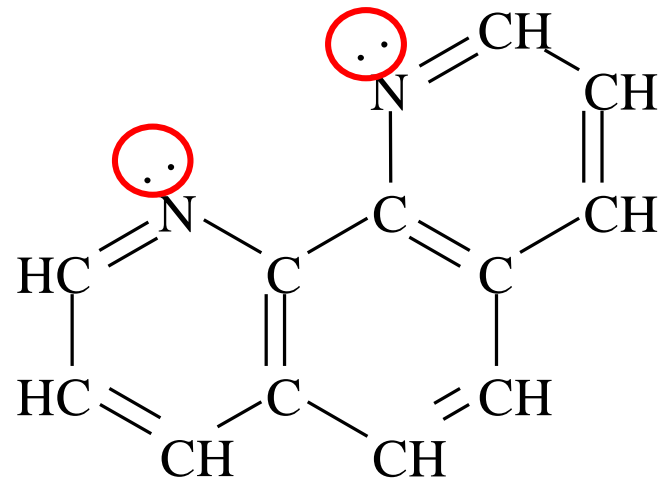
➤ Monodentatni

H_2O , OH^- , O_2^- , SH^- , S_2^- , NH_3 , NR_3 , NC_5H_5 , PR_3 , AsR_3 , CO , CN^- , CN^-

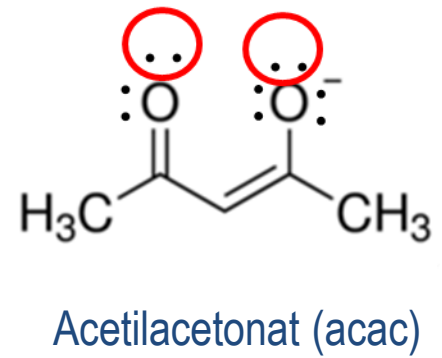
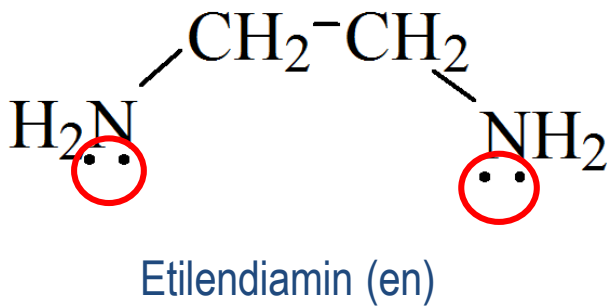
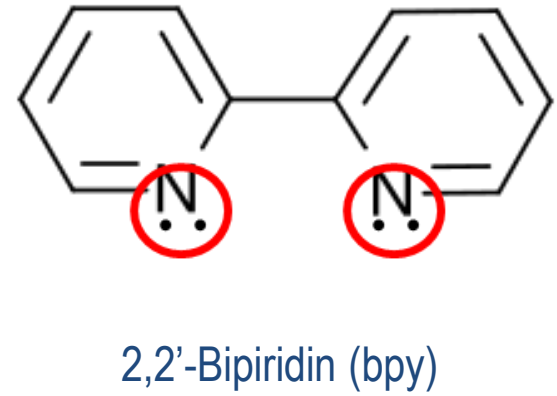
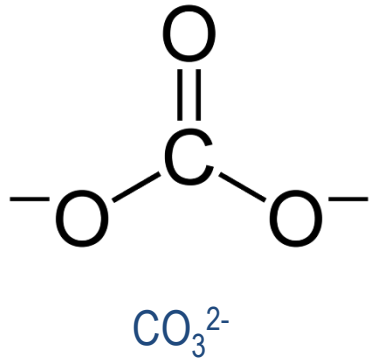
➤ Didentatni i tridentatni

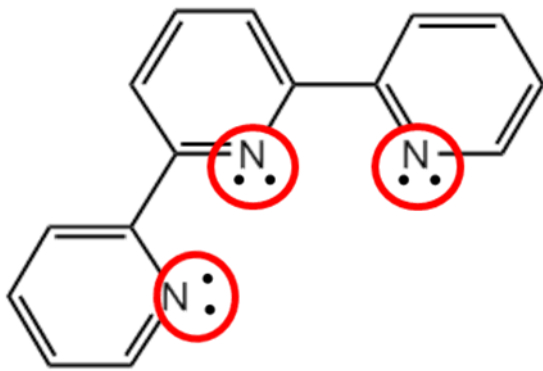


Oksalat
(ox)

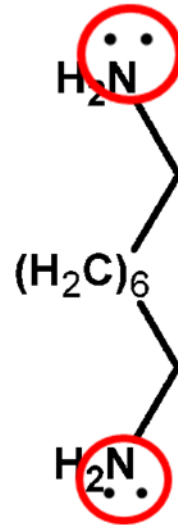


Orto-fenantrolin
(O-phen)



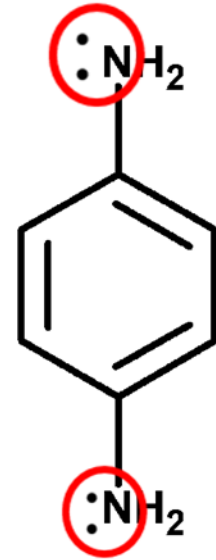


Terpiridin
(terpy)



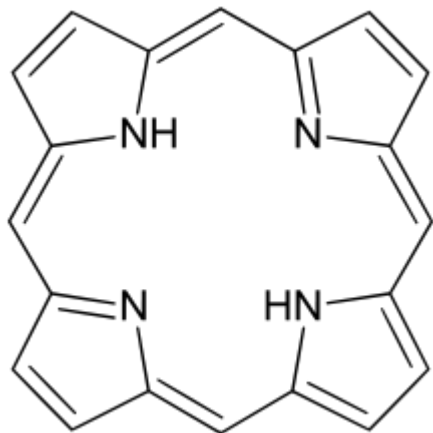
1,8-diamminooktan p-fenilendiamin

(DAO)

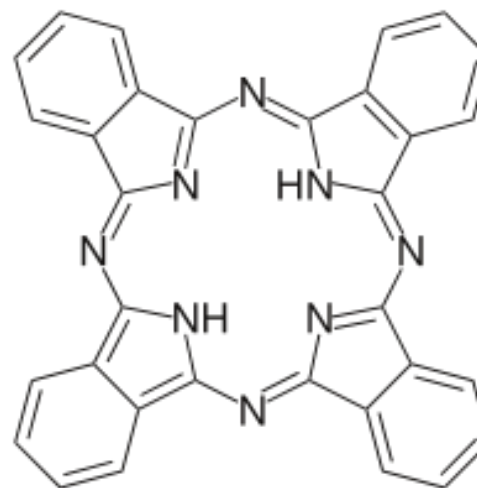


(PDA)

➤ Polidentatni: tetradentatni.....



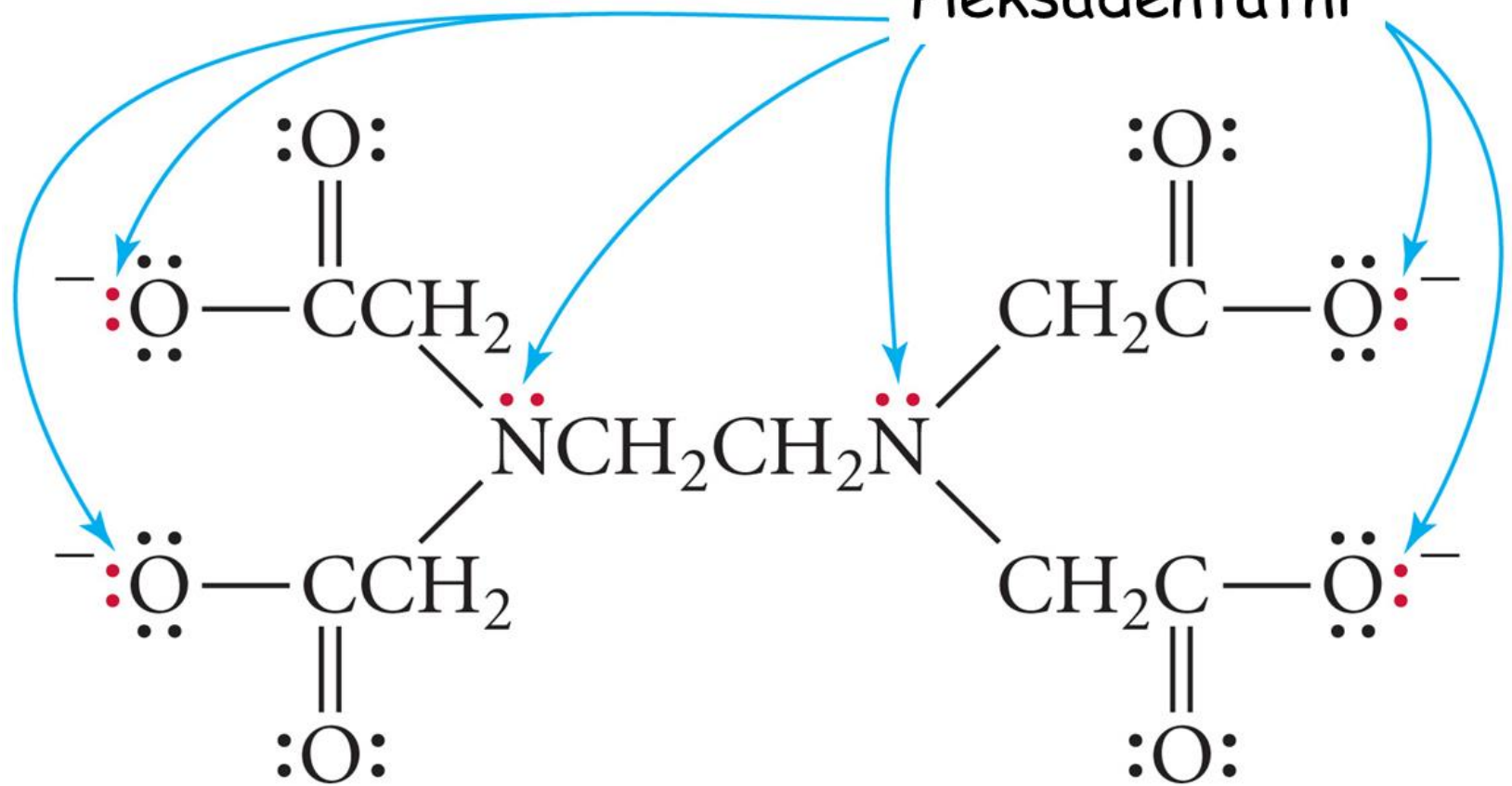
Porfirin



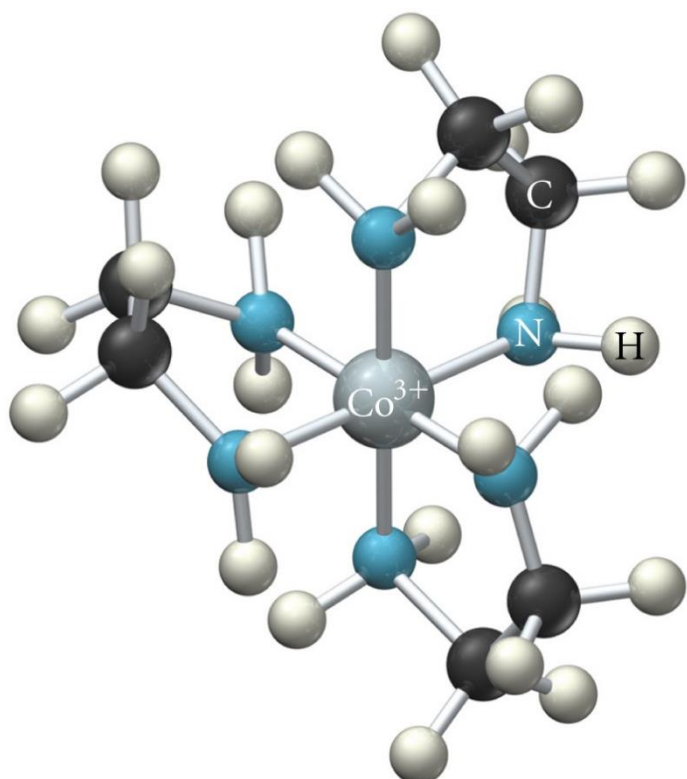
Ftalocijanin

.....i heksadentatni

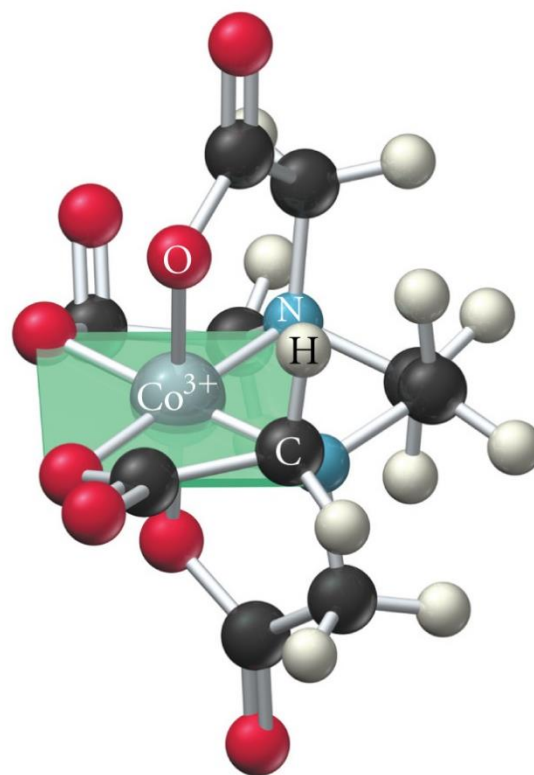
Heksadentatni



EDTA⁴⁻



$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{-}$

KOORDINACIJA U KEMIJI SPOJEVA ELEMENATA d-BLOKA

Koordinacijski broj	Razmještaj donornih atoma oko metalnog centra	Manje povoljan razmještaj
2	Linearan	
3	Trigonski	Trigonsko piramidalan
4	Tetraedarski, kvadratni	
5	Trigonsko biramidalan, kvadratno piramidalan	
6	Oktaedarski	Trigonsko prizmatski
7	Pentagonsko bipiramidalan	Trigonsko prizmatski i oktaedarski s dodatnim vrhom
8	Dodekaedarski, kvadratno antiprizmatski, heksagonsko bipiramidalan	Kocka, Trigonsko prizmatski s dva dodatna vrha
9	Trigonsko prizmatski s tri dodatna vrha	

IZOMERIJA U KEMIJI KOMPLEKSNIH SPOJEVA

STRUKTURNI (KONSTITUCIJSKI) IZOMERI

ionizacijski, solvatacijski, koordinacijski, '*polimerizacijski*', vezni, geometrijski)

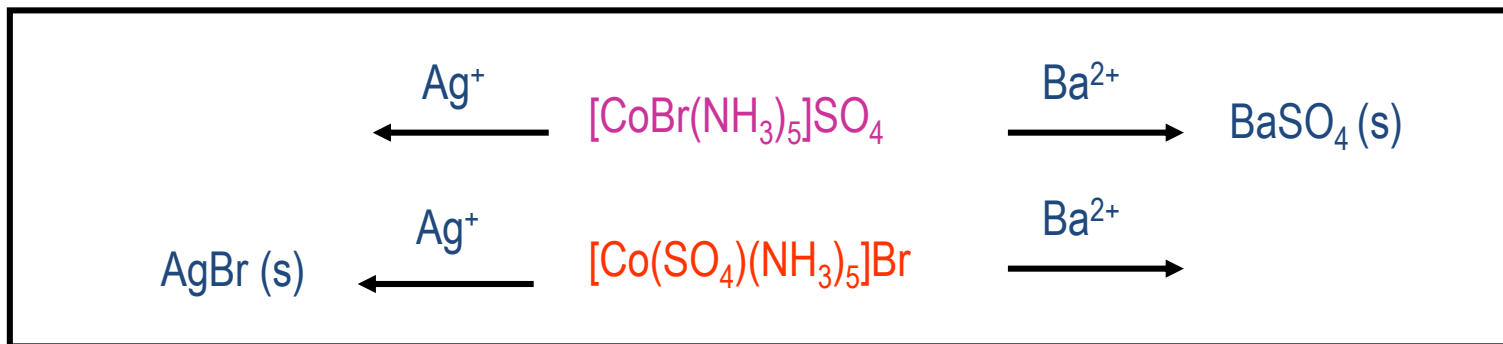
OPTIČKI IZOMERI

(OPĆENITIJE – STEREOIZOMERI)

ELEKTRONSKI IZOMERI

spinski, oksidoredukcijski...

Ionizacijski izomeri: izmjena anionskog liganda unutar prve koordinacijske sfere s anionom izvan koordinacijske sfere



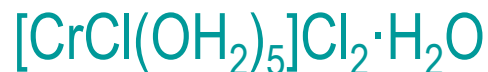
Solvatacijski (hidratni) izomeri: izmjena otapala i

liganda između prve koordinacijske sfere i liganada izvan koordinacijske sfere

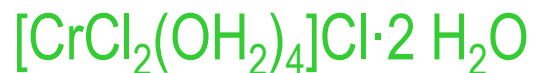
Na pr.



ljubičasti



plavozeleni



zeleni

Koordinacijski izomeri: mogući samo kod soli koje sadrže kompleksni anion i kation – „izmjena” liganada između dva metalna centra



oktaedarski



➤ 'Polimerizacijski izomeri':

kompleksi iste empirijske formule ali različite molarne mase (tako da zapravo zapravo **nisu** izomeri)

-vrijednost n u empirijskoj formuli $[ML_m]_n$

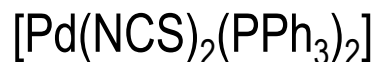
Na pr. $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ $[PtCl_2(NH_3)_2]$

oba spoja imaju empirijsku formulu $[PtCl_2(NH_3)_2]_n$

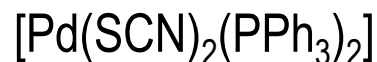
➤ Vezni izomeri:

kada jedan ili više liganada mogu koordinirati metalni ion na više načina

- *ambidentatni* ligandi mogu se vezati preko različitih atoma



tiocijanat-N

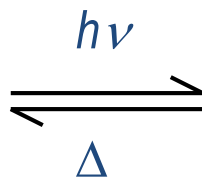


tiocijanat-S



žuti

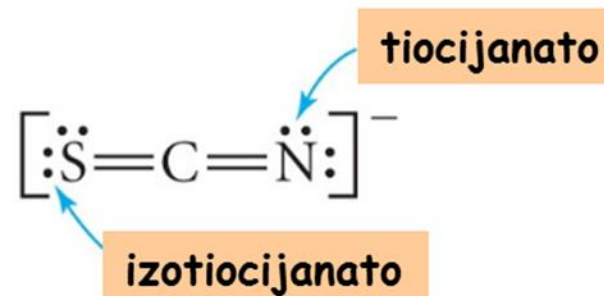
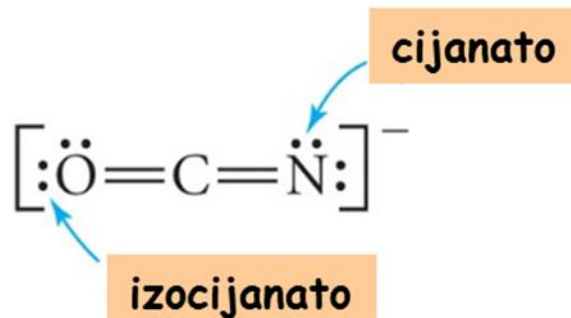
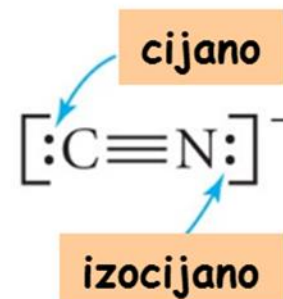
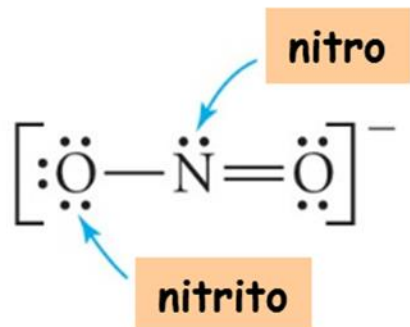
nitro-kompleks



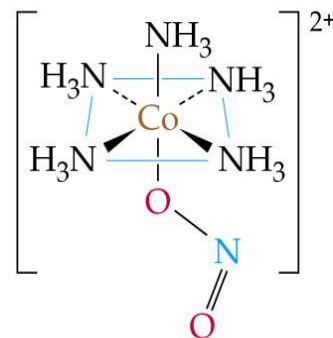
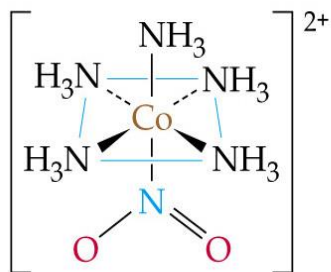
crveni

nitrito-kompleks

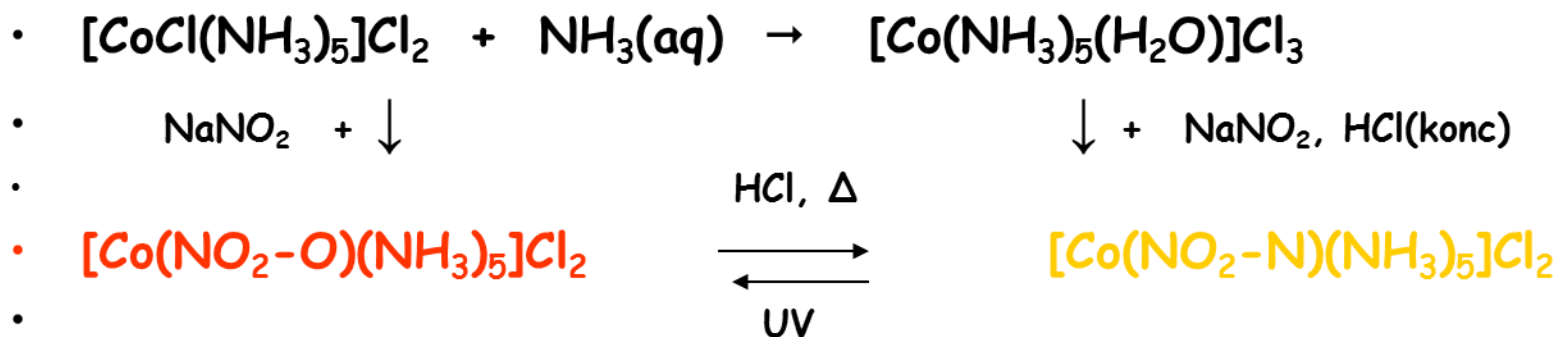
Ligandi koji mogu raditi vezne izomere



S-tiocijanato
N-tiocijanato



Sinteza veznih izomera Co(III)



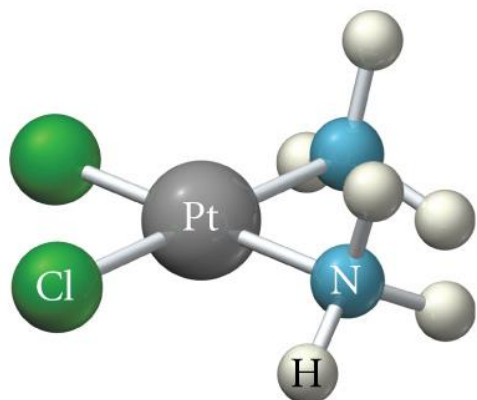
- Navedeni izomeri mogu se razlikovati na osnovi podataka iz IR spektara:

- $\text{NO}_2\text{-O}$: 1065 i 1470 cm^{-1}
- $\text{NO}_2\text{-N}$: 1310 i 1430 cm^{-1}

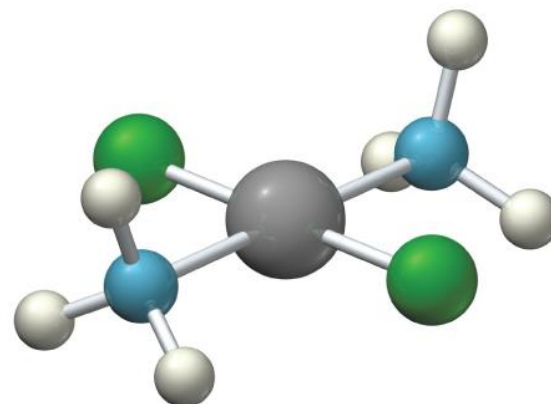
➤ Geometrijski izomeri:

1. *cis* i *trans* u

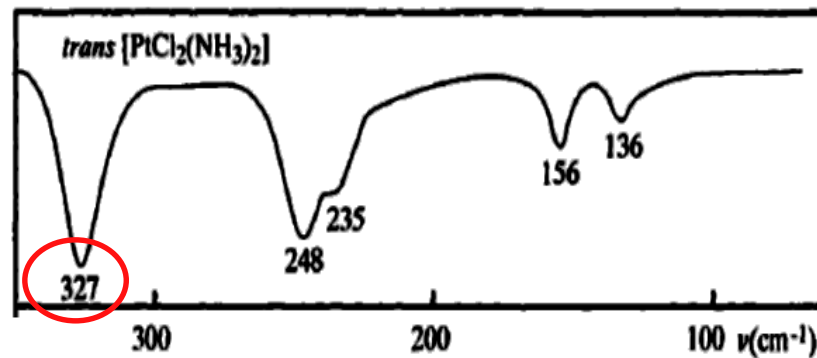
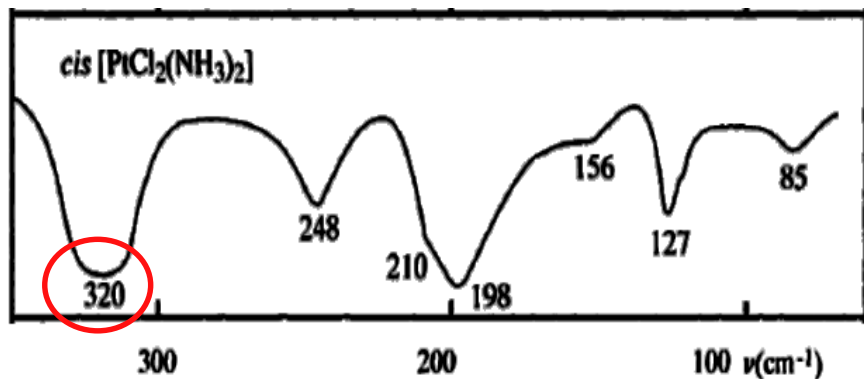
geometrijski izomeri kompleksa $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (Werner)



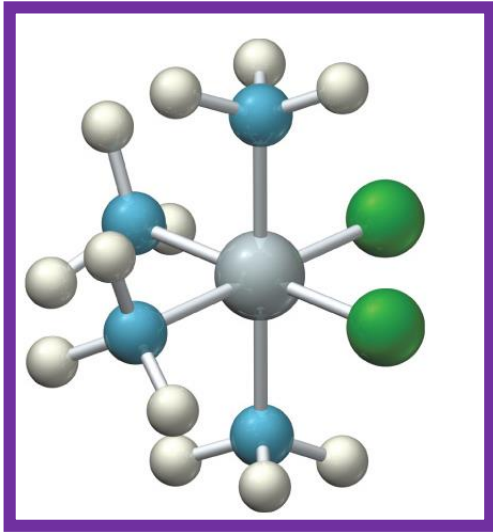
cis-diammindikloroplatina(II)



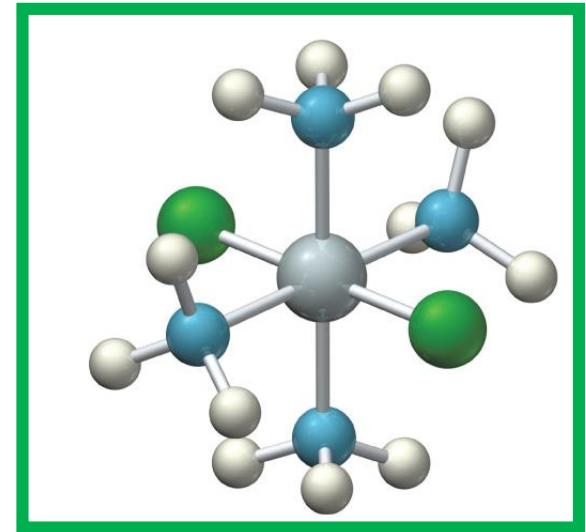
trans-diammindikloroplatina(II)



➤ A. Werner: ispitivao je geometrijske izomere kompleksa:



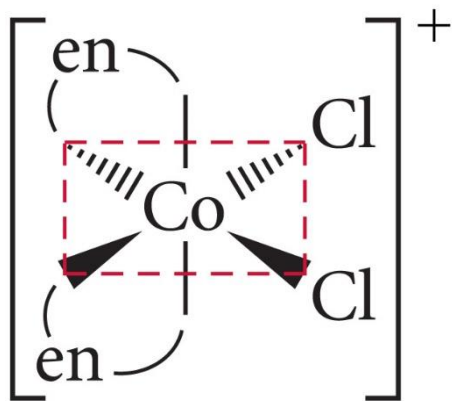
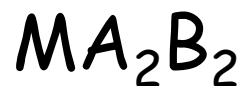
cis-tetraammindiklorokobaltov(III) klorid



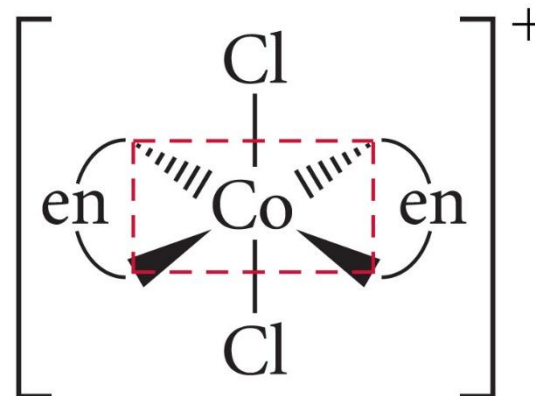
trans-tetraammindiklorokobaltov(III) klorid

➤ Geometrijski izomeri: $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$

- *cis* i *trans* izomeri



cis-bis(etilendiammin)diklorokobaltov(III) ion



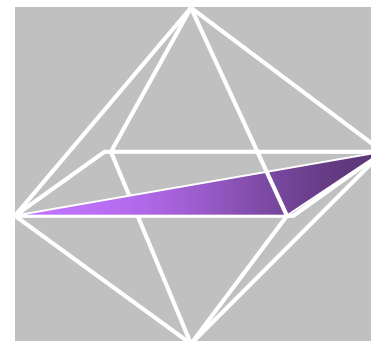
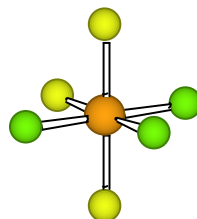
trans-bis(etilendiammin)diklorokobaltov(III) ion

• Facijalni i meridionalni izomeri: oktaedarski kompleksi



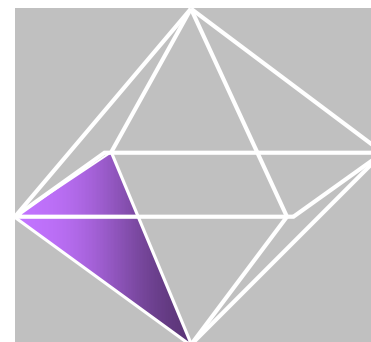
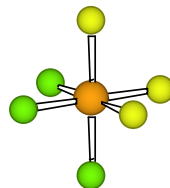
MERIDONAL

mer

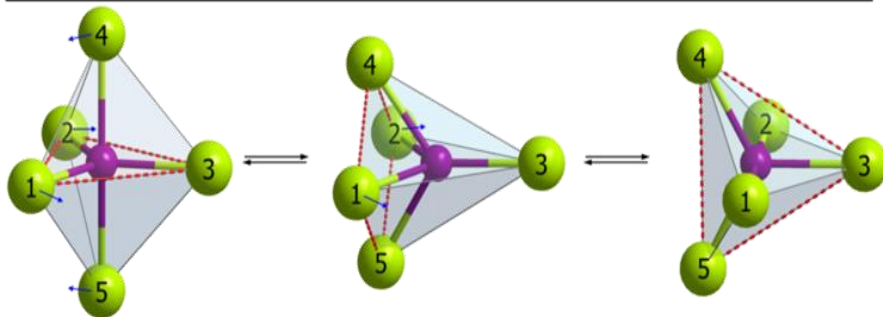
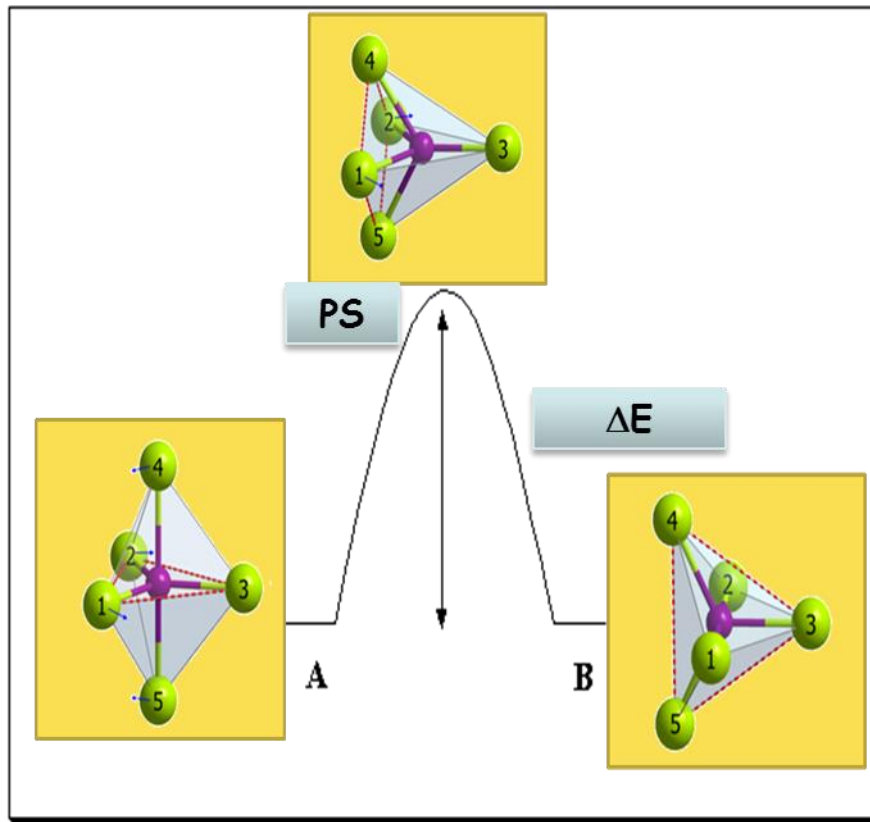


FACIAL

fac

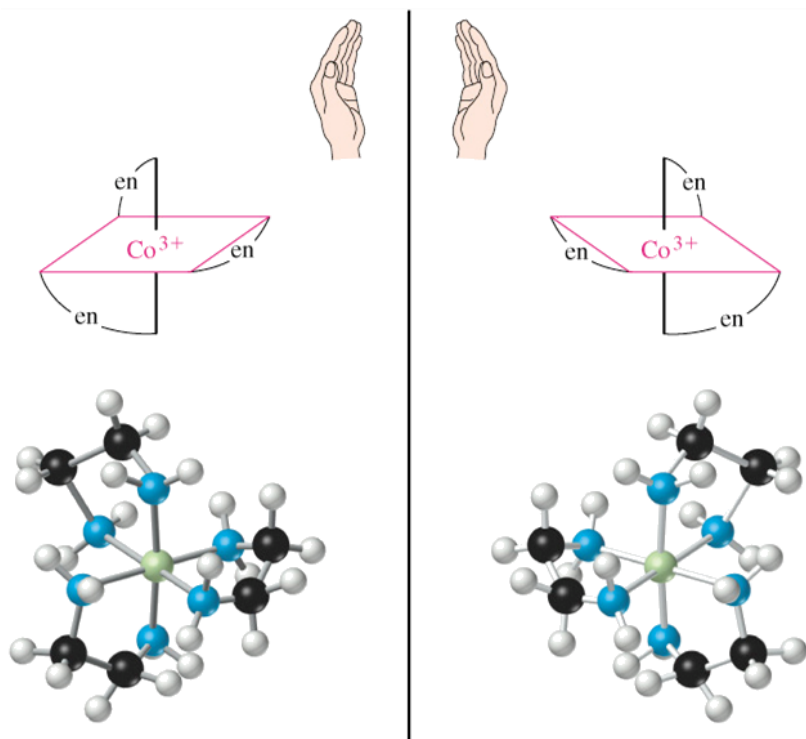


Berryeva pseudorotacija: $K.B.= 5$

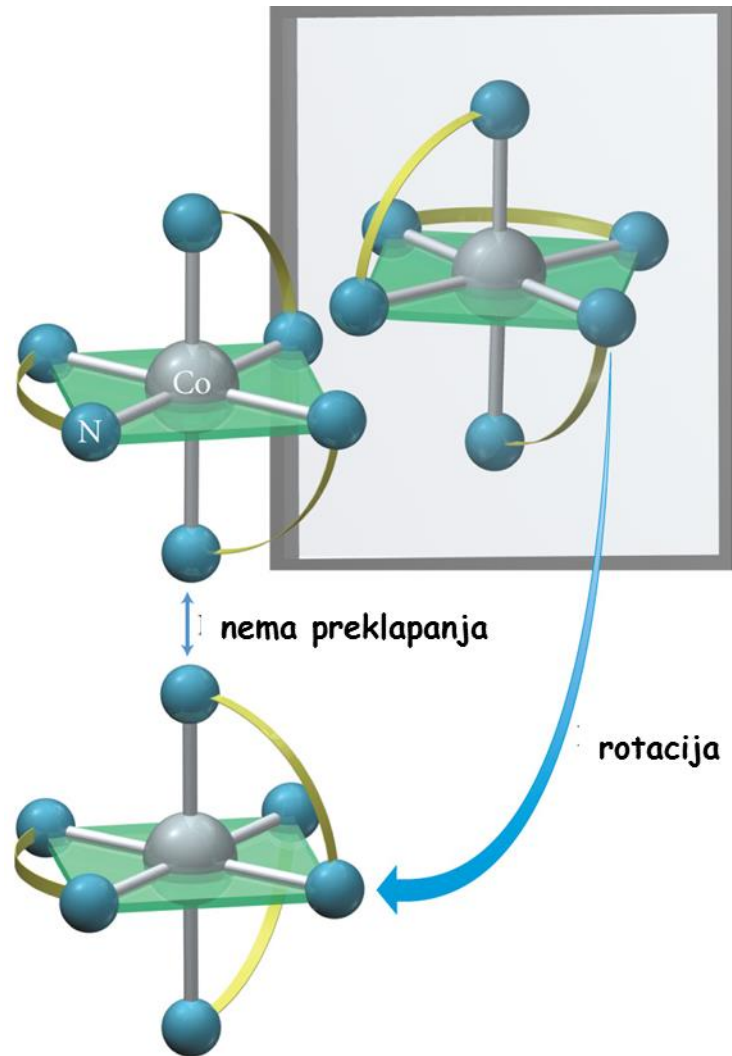


➤ *Optički izomeri:*

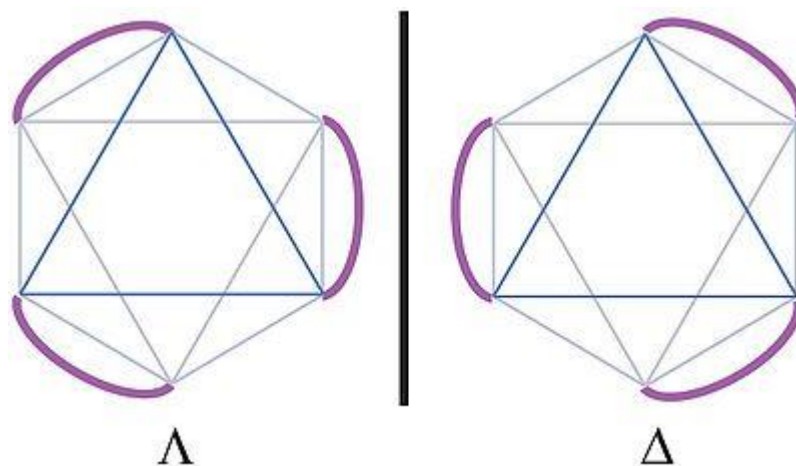
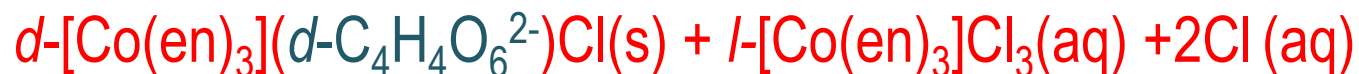
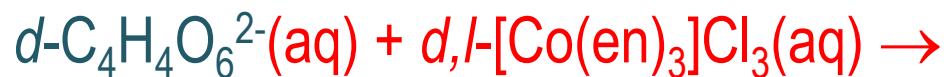
- ❖ - svojstva optičkih izomera ista: talište, vrelište, topljivost, boja, kemijska reaktivnost
- ❖ razlika- reaktivnost s drugim "kiralnim" reagensima kao i zakretanje ravnine polariziranog svjetla- *optički antipodi ili enantiomorfne forme*



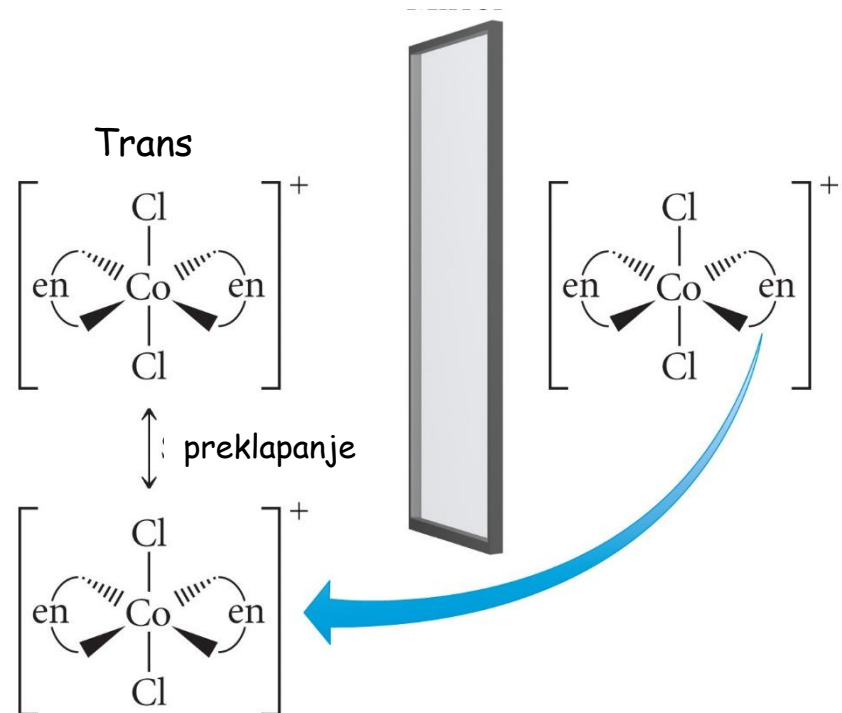
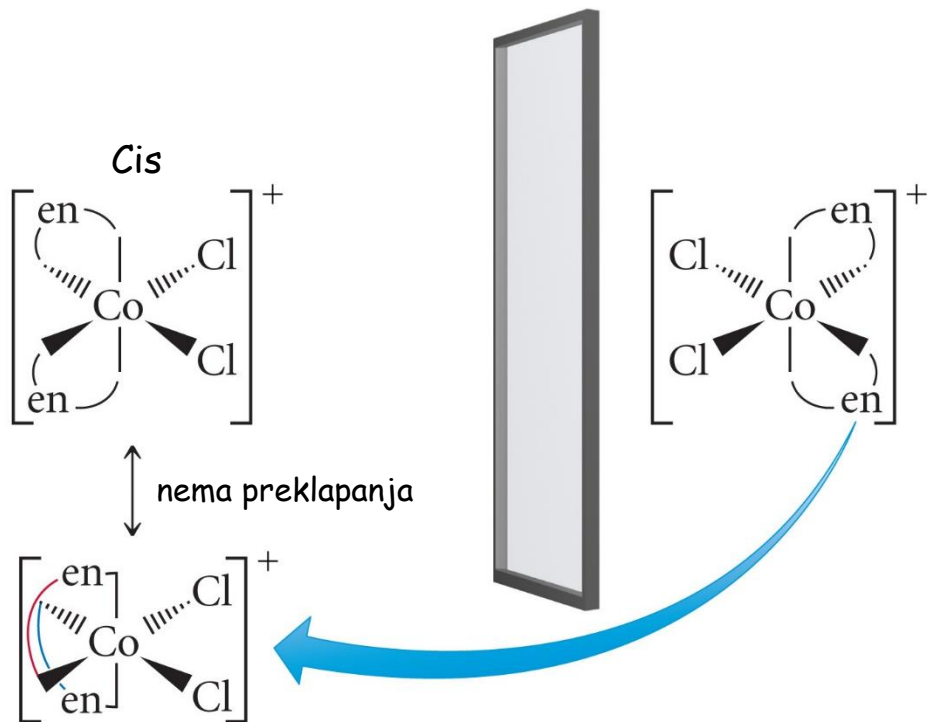
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ion



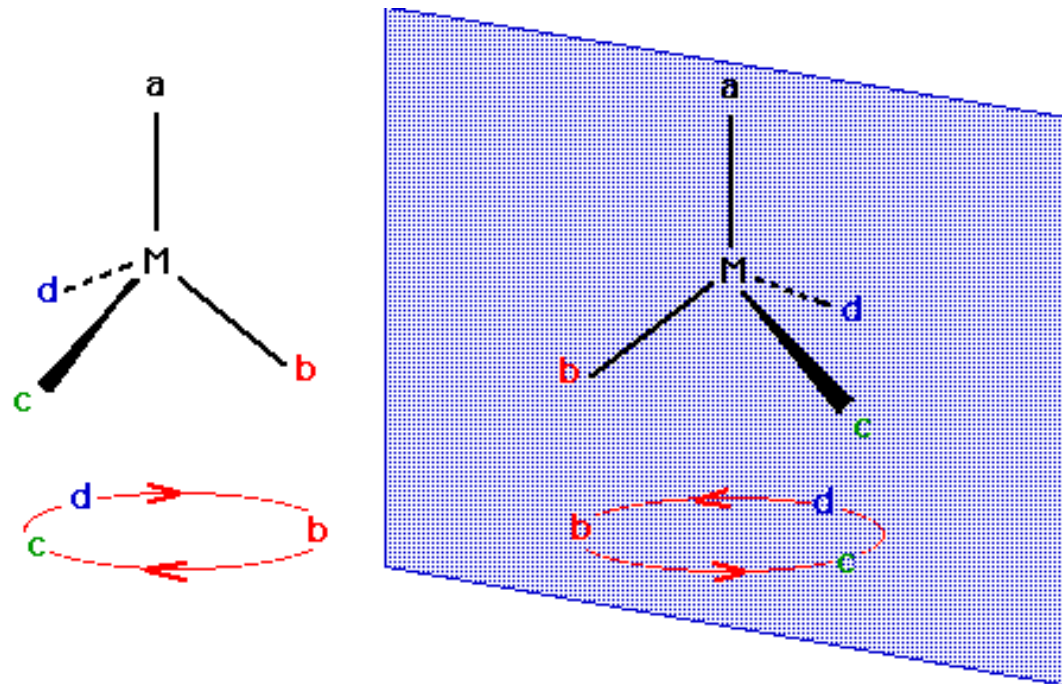
1912. A. Werner je razdvojio diastereomere koji
sadrže $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ion $\rightarrow d$ i l (Δ i Λ) forma



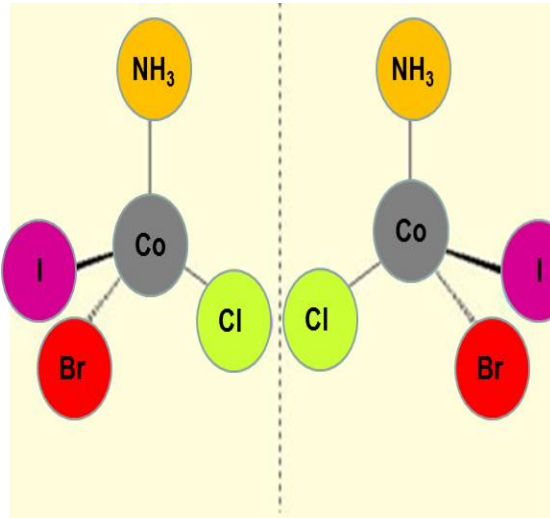
Δ i Λ – oznake apsolutne konfiguracije u oktaedarskih kompleksa
(smjer zakretanja spirale definirane kelatnim ligandima)



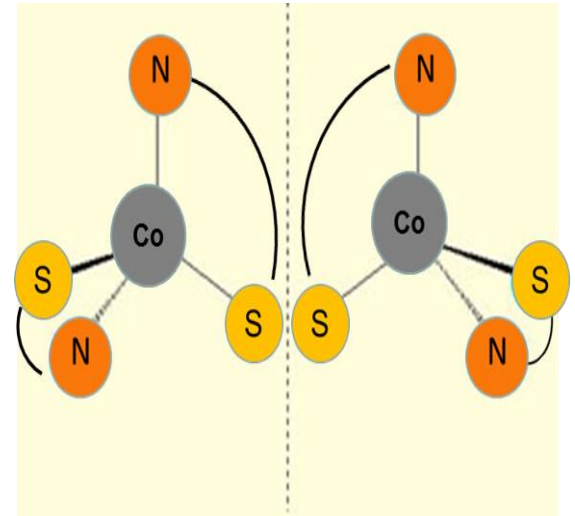
Optički izomeri ???



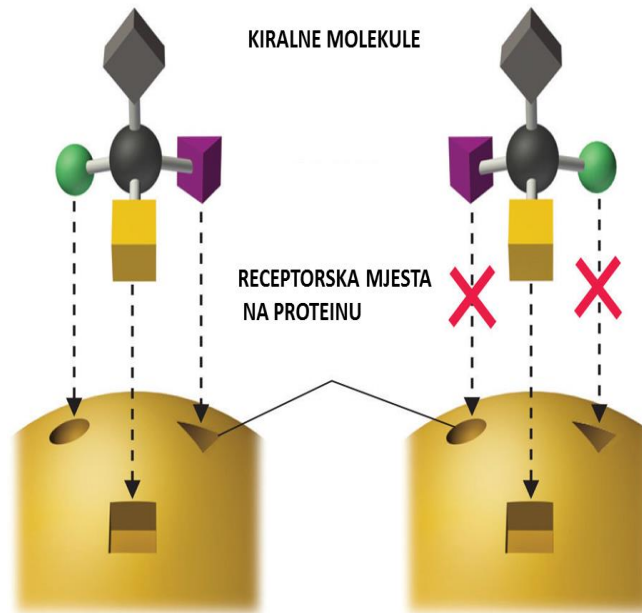
Optički izomeri s $KB = 4$



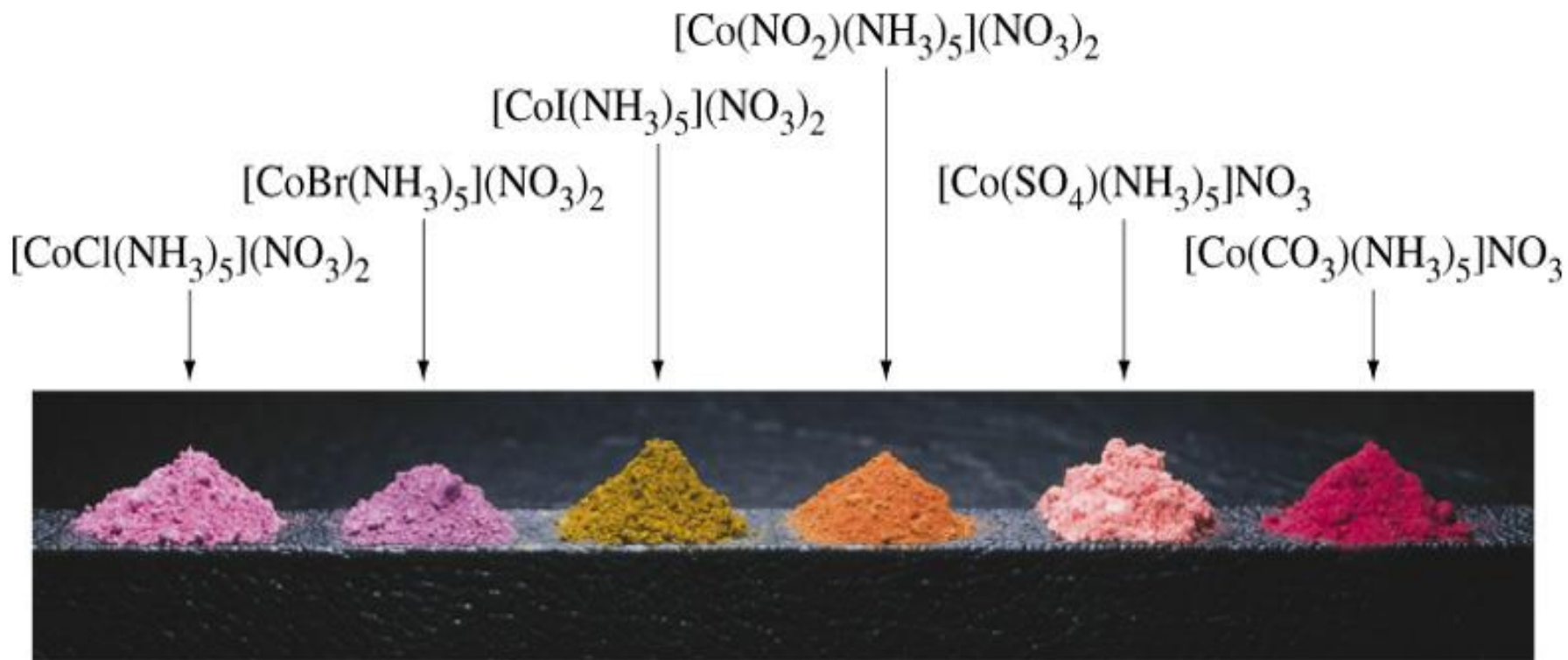
$[MABCD]$ enantiomeri



$[M(AB)_2]$ enantiomeri



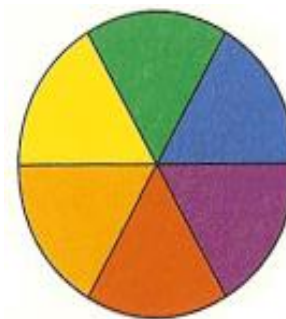
Boja i magnetska svojstva koordinacijskih spojeva



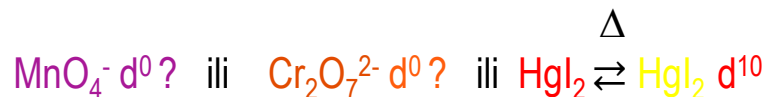
VIDLJIVI DIO ELEKTROMAGNETSKOG SPEKTRA

Boja apsorbirane svjetlosti	Valna duljina / nm	Valni broj / cm ⁻¹	Boja propuštene svjetlosti
Crvena	700-620	14 300-16 100	Zelena
Narančasta	620-580	16 100-17 200	Plava
Žuta	580-560	17 200-17 900	Ljubičasta
Zelena	560-490	17 900-20 400	Crvena
Plava	490-430	20 400-23 500	Narančasta
Ljubičasta	430-380	23 250-26 300	Žuta

“Kotač boja”



ali







- **Teorija valentne veze: 1930. Linus Pauling**
- **Teorija kristalnog polja: 1929. Hans Bethe**
- **Teorija ligandnog polja: 1935. J. H. van Vleck**

➤ Teorija valentne veze:

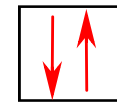
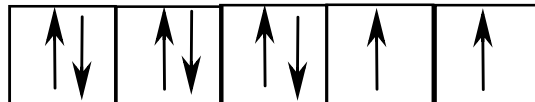
- veze ionske ili kovalentne

- nastajanje kompleksa uključuje reakcije Lewisovih baza (ligandi) i Lewisovih kiselina (metalni ioni) uz nastanak kovalentnih (koordinativnih) veza

Geometrija	Hibridizacija	Orbitale
Linearna	sp	
Tetraedarska	sp^3	
Kvadratna	dsp^2	
Oktaedarska	d^2sp^3	

➤ sp - linearan razmještaj

➤ sp^3 -tetraedarski razmještaj $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



➤ dsp^2 -kvadratni razmještaj



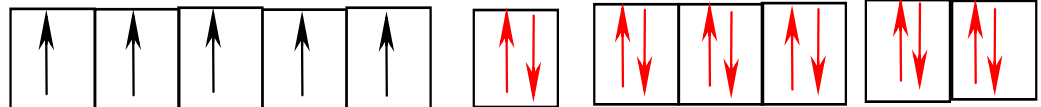
➤ d^2sp^3 -oktaedarski razmještaj



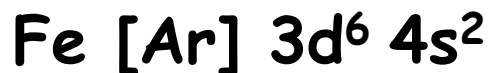
➤ unutarnjeorbitalni (kovalentni kompleksi, niskospinski)



➤ sp^3d^2 -oktaedarski razmještaj



➤ vanjskoorbitalni (ionski kompleksi, visokospinski)

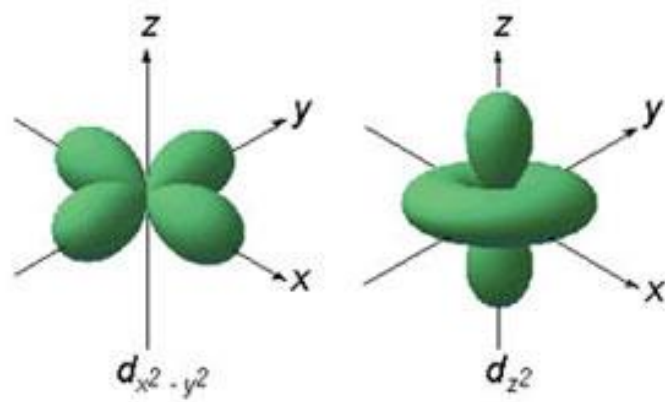
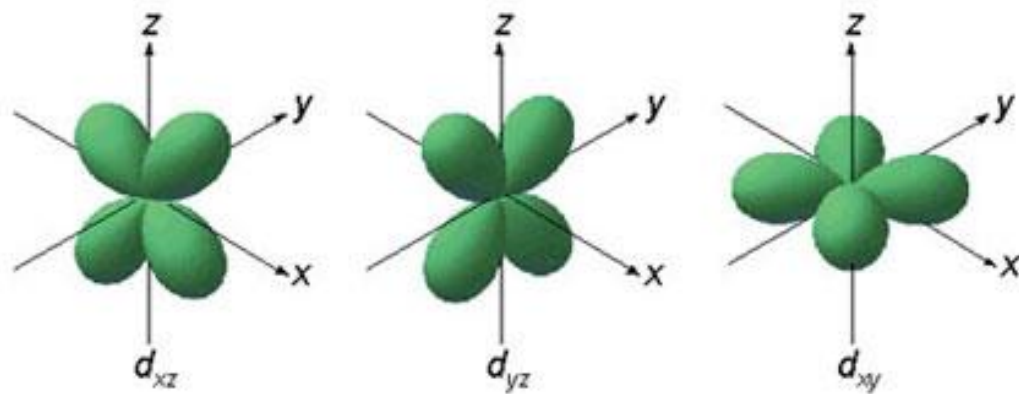


- Teorija valentne veze **može**
- ✓ objasniti stereokemijska i magnetska svojstva kompleksa na najjednostavnijem nivou
- Teorija valentne veze **ne može**
- ❑ objasniti spektroskopska svojstva kao i kinetičku inertnost karakterističnu za niskospinske d^6 konfiguracije
- ❑ ne daje zadovoljavajuće tumačenje niskospinskih i visokospinskih kompleksa tj. ne može objasniti zašto neki ligandi s metalnim ionima daju visokospinske odnosno niskospinske komplekse

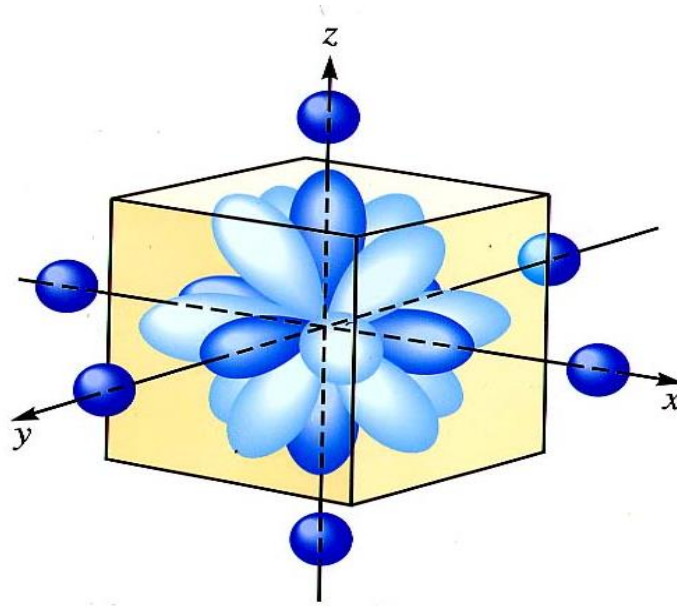
➤ Teorija kristalnog polja

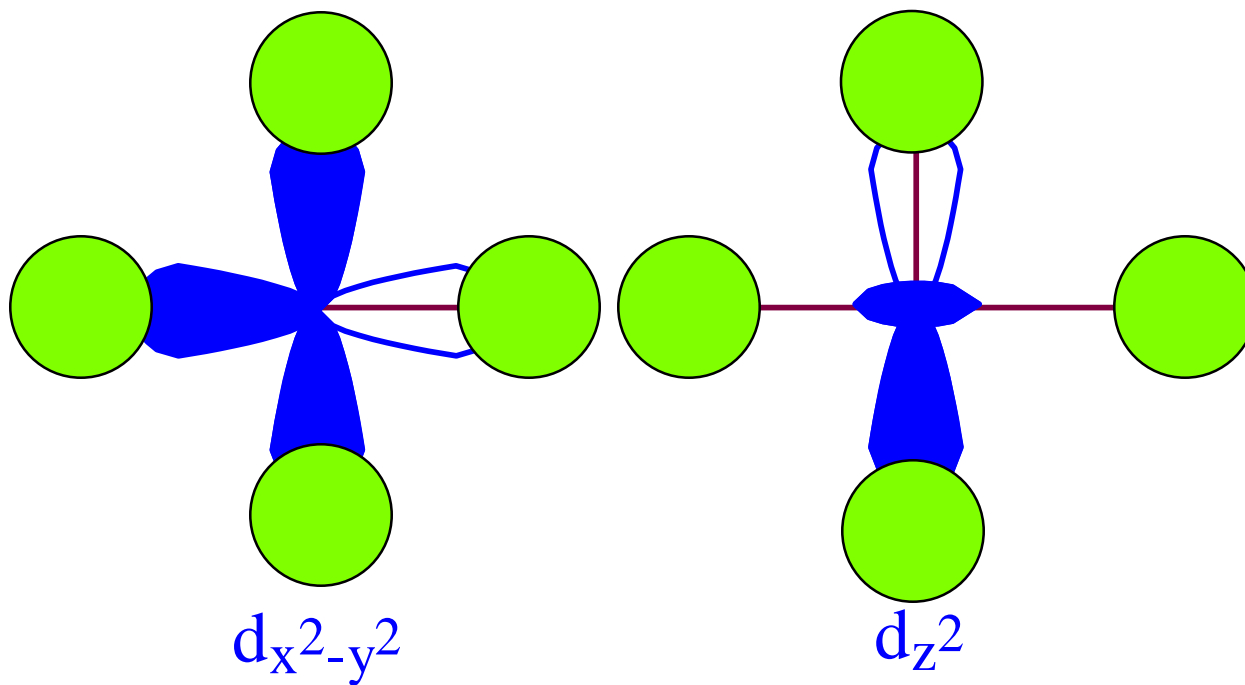
Elektrostatski model- elektroni liganada stvaraju električno polje oko metalnog centra

- Elektrostatske interakcije između metalnog iona i liganada; nema kovalentnih interakcija metal-ligand
- Jače odbijanja između nekih d-orbitala centralnog metalnog iona i liganada → objašnjava magnetska svojstva i boju
- d-orbitale u metalnom kompleksu nisu degenerirane (iste energije); cijepanje d-orbitala u kristalnom polju određeno je tipom i razmještajem liganada

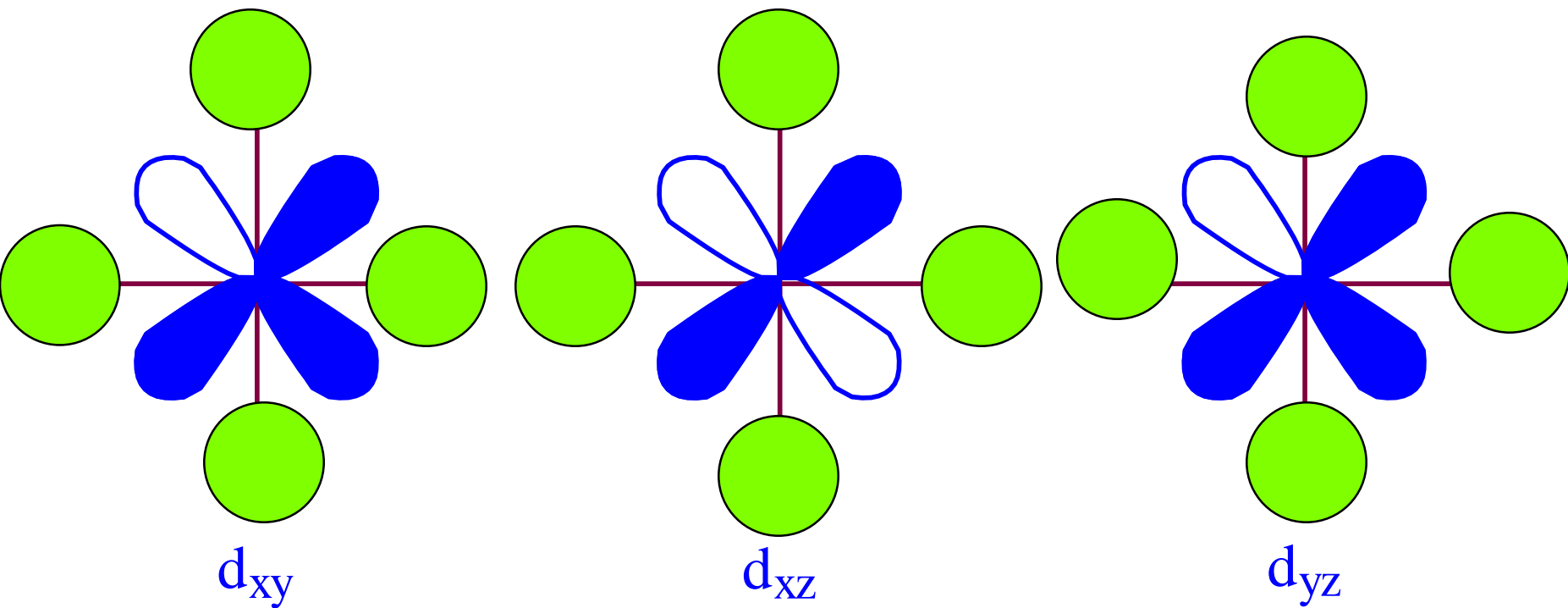


➤ Kada bi se d-orbitale nalazile pod utjecajem sfernog ligandnog polja sve bi imale jednaku energiju



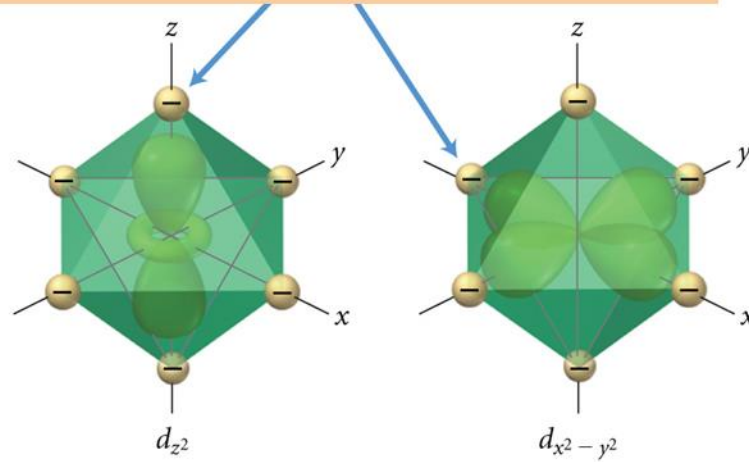


veće elektrostatske repulzije = viša potencijalna energija

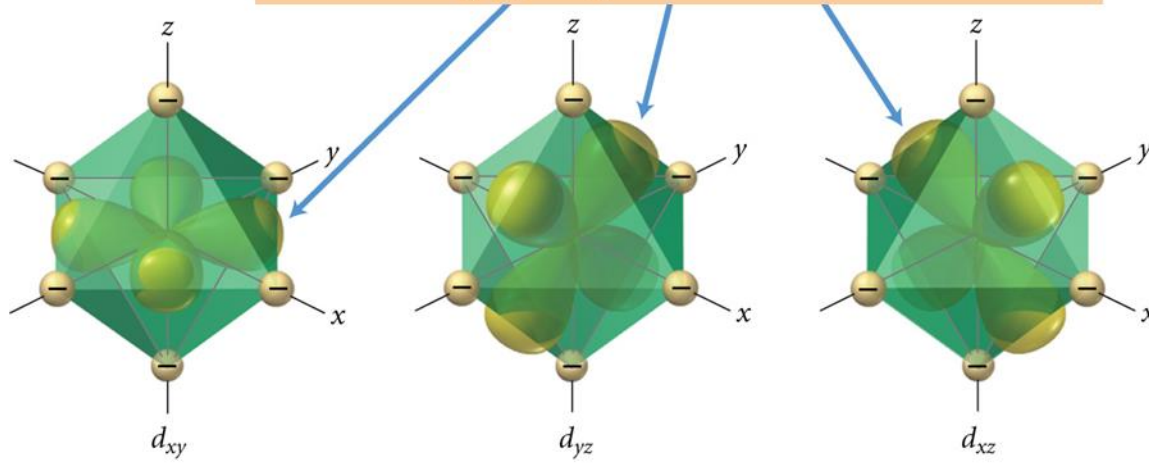


leže između osi

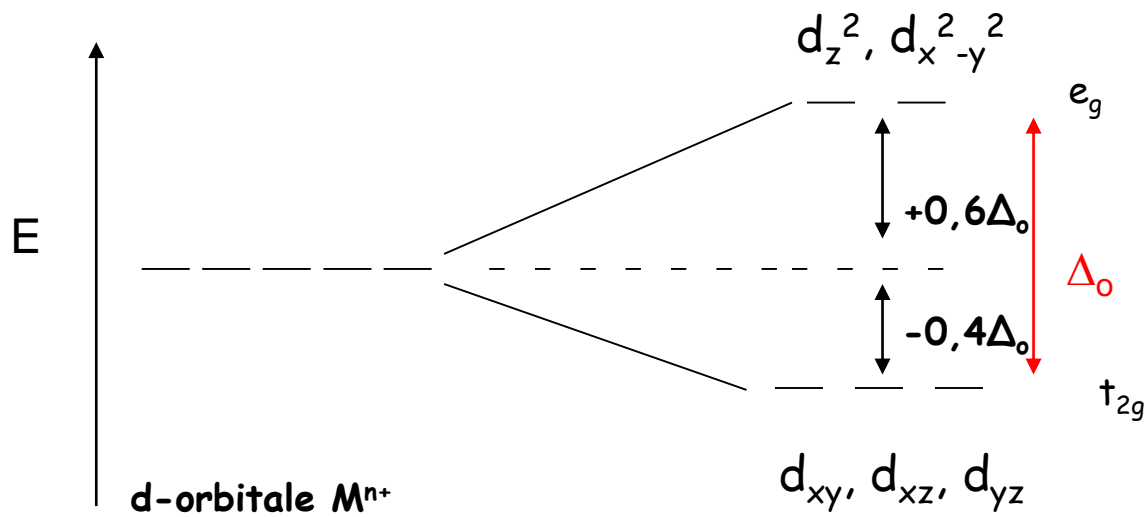
Jaka odbijanja ligandi-d-orbitale metala



Slaba odbijanja ligandi-d-orbitale metala

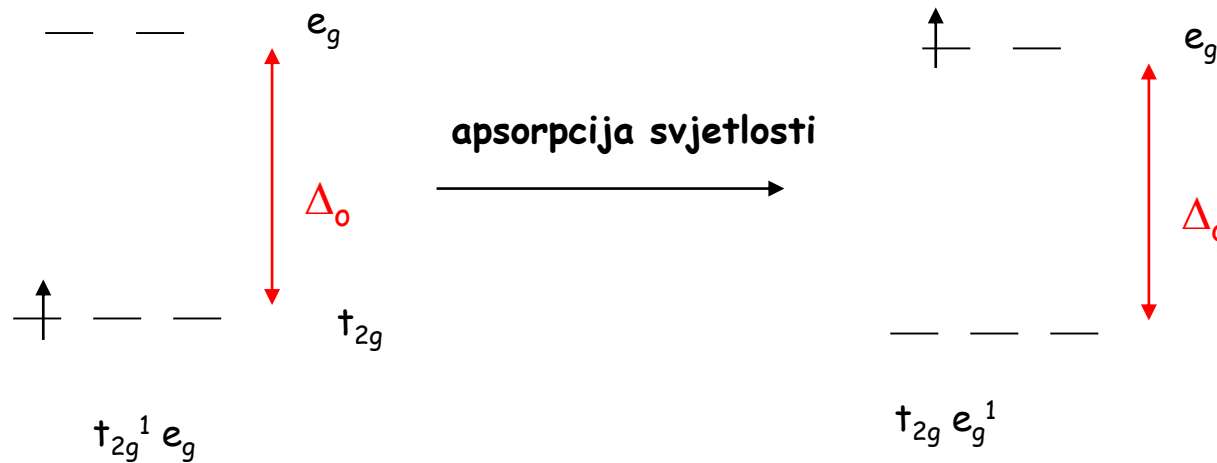


d-orbitale metalnog iona u oktaedarskom kristalnom polju



➤ Δ_o - energija separacije između nivoa (t_{2g} i e_g); vrijednost se može dobiti na osnovi podataka elektronskih spektara

➤ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow d^1: t_{2g}^1 e_g$



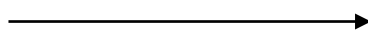
$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} \cong kT \quad 1/\lambda_{\text{maks}} = 20.300 \text{ cm}^{-1} = 243 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 11,96 \cdot 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1}$$

- Faktori koji određuju veličinu Δ_o :
- ❖ oksidacijsko stanje metalnog iona
- ❖ priroda liganada
- Za oktaedarske komplekse, Δ_o raste u nizu liganada poznatom kao **spektrokemijski** niz liganada:



slabo ligandno polje



jako ligandno polje

ELEKTRONSKI SPEKTRI

❖ podatci o strukturi i vezama

❖ apsorpcija posljedica:

1. Prijelazi između d-orbitala metalnog kationa: $d \rightarrow d$ prijelazi

2. Prijelazi između orbitala metala i liganda: $M \rightarrow L$ ili $L \rightarrow M$

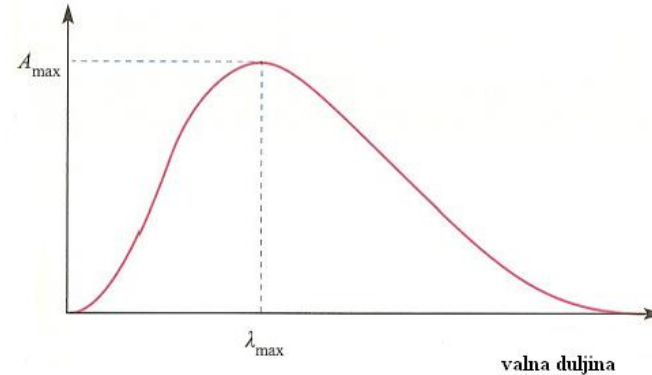
prijelazi ($CT \rightarrow$ "charge transfer"- prijenos naboja)

❖ Intenzitete apsorpcije: $CT > d \rightarrow d$

❖ Apsorpcijske vrpce široke → *molekulske vibracije i rotacije sporije od apsorpcije fotona*

($\approx 10^{-18}$ s)

❖ $\epsilon_{\text{maks}} = A_{\text{maks.}} / c \times l$ [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]



Elektronski prijelazi → selekcijska pravila

Spinsko: $\Delta S = 0$ (singlet → singlet; triplet → triplet; promijena spinskog multipliciteta zabranjena)

Laporteovo: $\Delta l = \pm 1$ → dozvoljeni prijelazi - $g \leftrightarrow u$

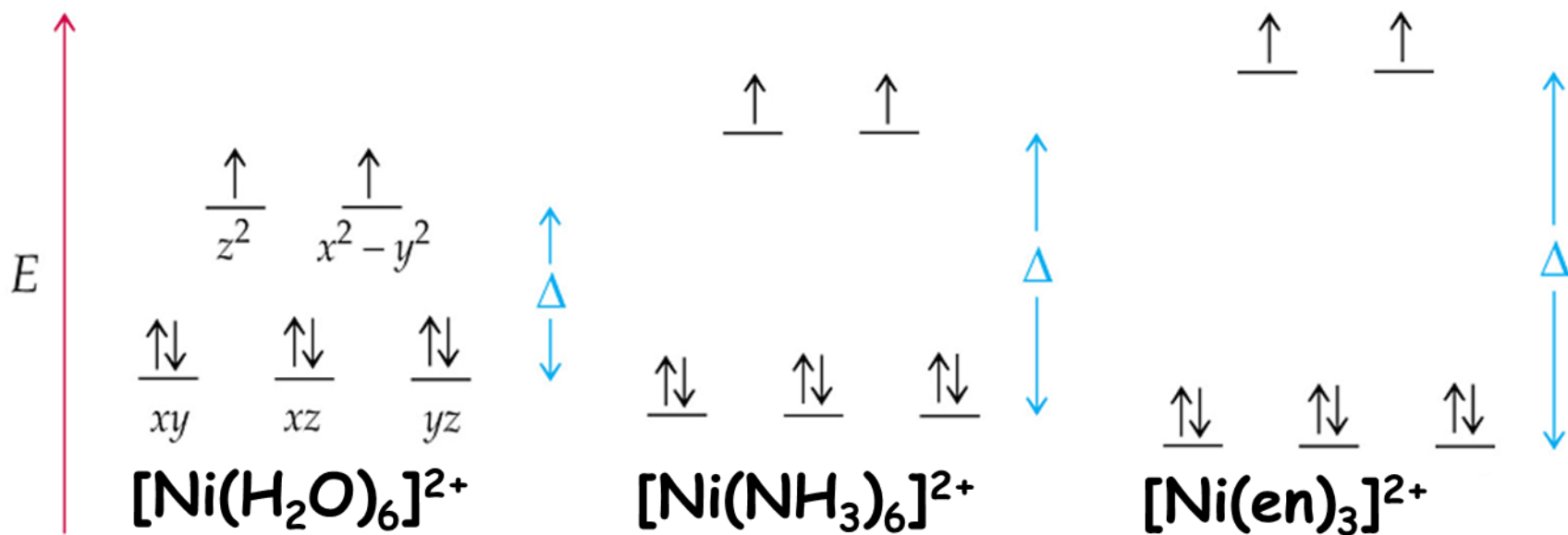
zabranjeni prijelazi - $g \leftrightarrow g$ $i u \leftrightarrow u$

Slijedi da su **dozvoljeni prijelazi $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$** a **zabranjeni $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $s \rightarrow d$** itd.

“**d - d dozvoljeni**” prijelazi: mehanizam “vibronic coupling”
 (sprega vibracijske i elektronske energije) → uslijed molekulskih
 vibracija dolazi do privremenog **gubitka simetrije** (centra) → **miješanje**
d i p orbitala (vrijeme vibracije 10^{-13} s → vrijeme elektronskog
 prijelaza 10^{-18} s): orbitale imaju **pd** karakter (apsorpcija slaba;
 kod tetraedra jači pd karakter-kompleksi intenzivnije obojeni)

Vrsta prijelaza	$\epsilon_{\text{maks.}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Primjeri
Spin-zabranjen	< 1	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (visokospinski d^5)
Laporte-zabranjen, spin-dozvoljen “d-d”	1-10 10-1000	Centrosimetrični kompleks $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, d^1 Necentrosimetrični kompleks $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, d^8
Prijenos naboja	1000-50 000	$[\text{MnO}_4]^-$

Oktaedarski kompleksni ioni $[\text{NiX}_6]^{2+} \rightarrow d^8$

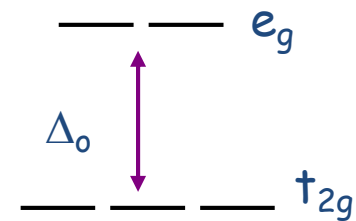
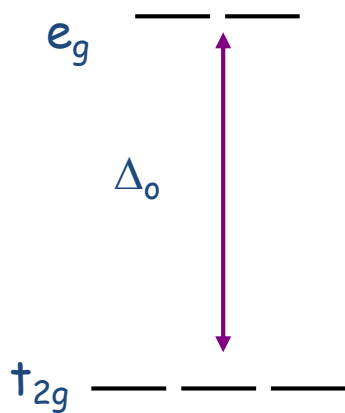
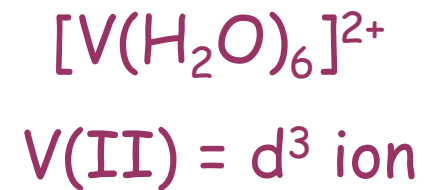
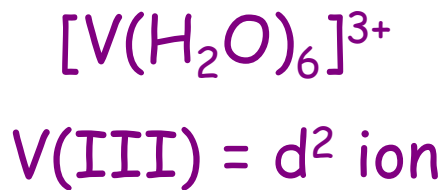


- Kompleksi Cr(III) primjer su efekta različitih liganada na jakost polja za dati M^{n+} ion
- Kompleksi Fe(II) i Fe(III) ukazuju na utjecaj oksidacijskog stanja metala na porast Δ_o (isti ligand)

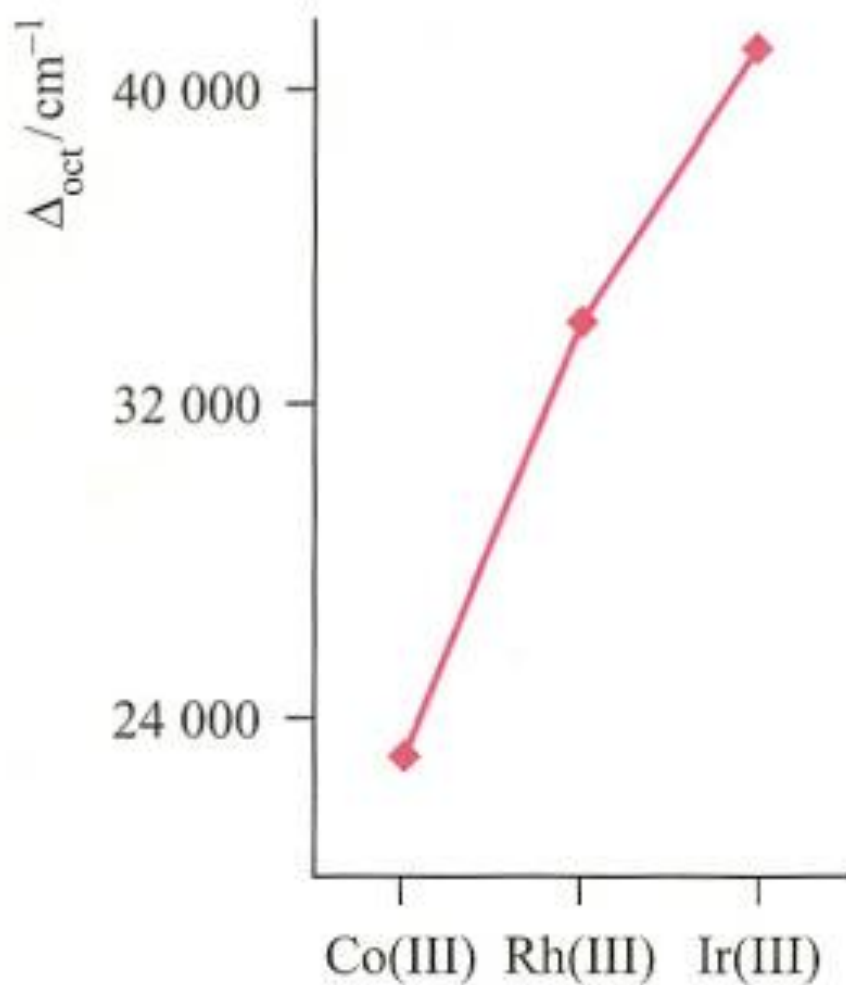
Kompleks	Δ / cm^{-1}	Kompleks	Δ / cm^{-1}
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17850	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21600
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12400	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26600
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	13700	$[\text{Co}(\text{en})]^{3+}$	24000
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9400	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18200
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35000	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	33800	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10800
		$[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$	11500
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22900		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10200		

Utjecaj veličine Δ na boju kompleksa

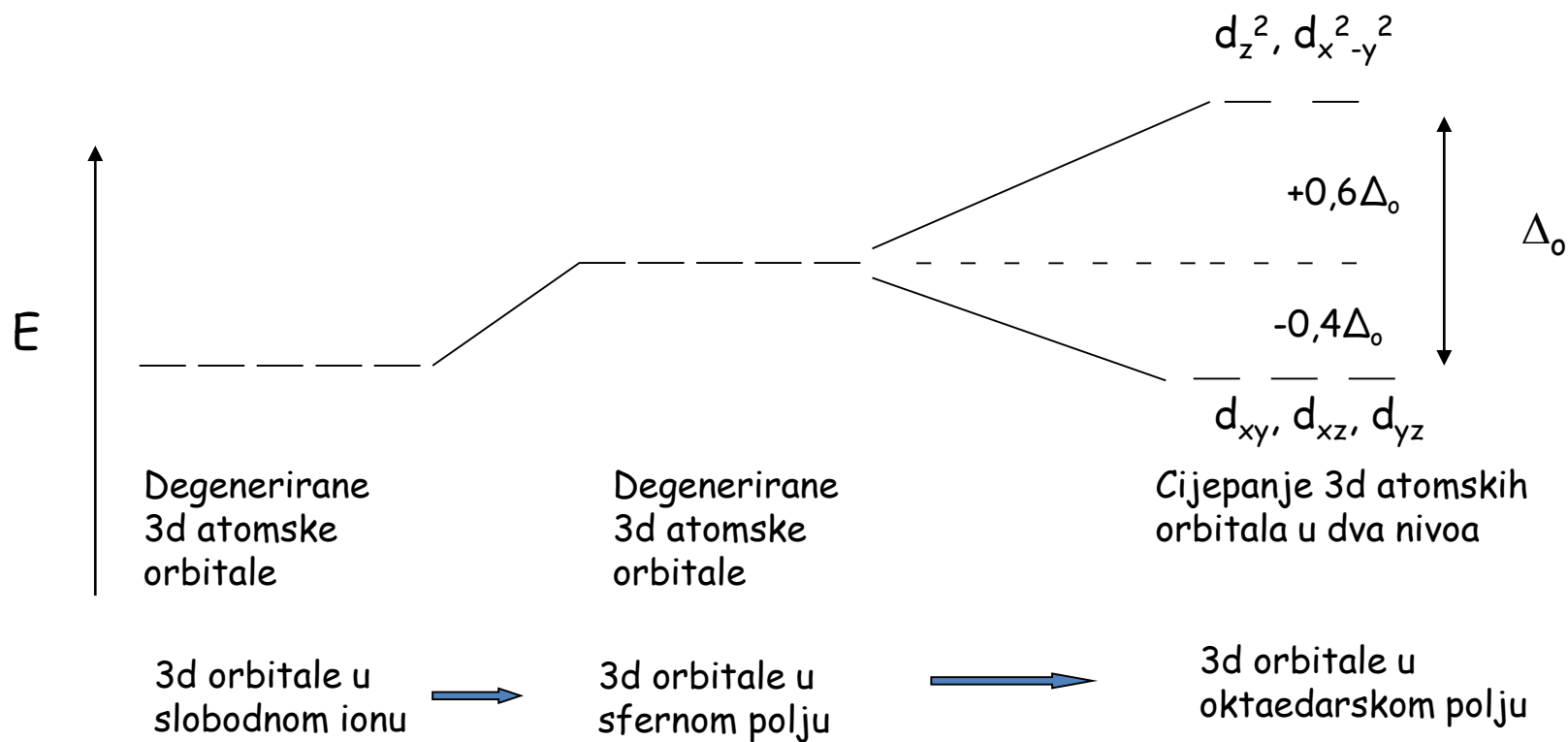
1. Za dani ligand ovisi o oksidacijskom stanju metala



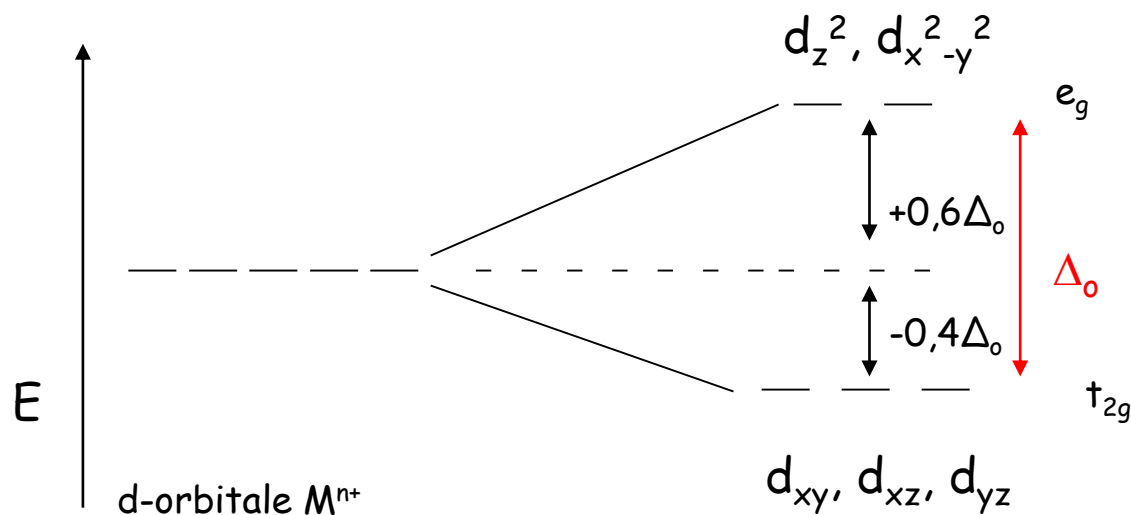
- Za analogne komplekse u seriji M^{n+} metalnih iona trijade, Δ_o raste značajno odozgo prema dolje



➤ Za danu elektronsku konfiguraciju CFSE je razlika u energiji između elektrona u oktaedarskom kristalnom polju i sfernom kristalnom polju



➤ Energija stabilizacije kristalnog polja: visokospinski i niskospinski kompleksi



Za elektronsku konfiguraciju $d^1 (t_{2g}^1 e_g)$ = energija stabilizacije kristalnog polja iznosi ($CFSE$) = $-0,4\Delta_o$

Za elektronsku konfiguraciju $d^2 (t_{2g}^2 e_g) \rightarrow CFSE = -0,8\Delta_o [-(2 \times 0,4) \Delta_o]$

Za elektronsku konfiguraciju $d^3 (t_{2g}^3 e_g) \rightarrow CFSE = -1,2\Delta_o [-(3 \times 0,4) \Delta_o]$

NISKOSPINSKA KONFIGURACIJA

Za elektronsku konfiguraciju $d^4 (t_{2g}^4 e_g)$ → $CSFE = -1,6\Delta_o [-(4 \times 0,4) \Delta_o]$

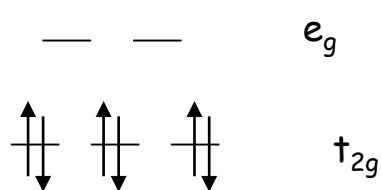
VISOKOSPINSKA KONFIGURACIJA

Za elektronsku konfiguraciju $d^4 (t_{2g}^3 e_g^1)$ → $CSFE = -0,6\Delta_o [-(3 \times 0,4) \Delta_o + 0,6 \Delta_o]$

Za elektronsku konfiguraciju d^6

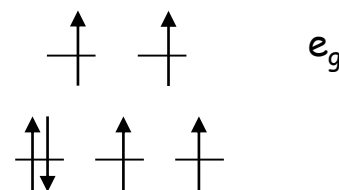
NISKOSPINSKA KONFIGURACIJA: $(t_{2g}^6 e_g)$ → $CSFE = -2,4\Delta_o [-(6 \times 0,4) \Delta_o]$

VISOKOSPINSKA KONFIGURACIJA: $(t_{2g}^4 e_g^2)$ → $CSFE = -0,4\Delta_o [-(4 \times 0,4) \Delta_o + (2 \times 0,6 \Delta_o)]$



$t_{2g}^6 e_g$

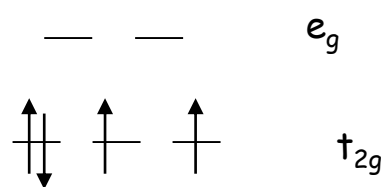
niskospinska
konfiguracija
3P (tri para
elektrona)



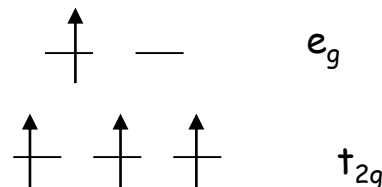
$t_{2g}^4 e_g^2$

visokospinska
konfiguracija
1P (jedan par
elektrona)

Za elektronsku konfiguraciju d^4 moguća su dva razmještaja elektrona:



niskospinska
konfiguracija



visokospinska
konfiguracija

Preferirana konfiguracija biti će ona niže energije i ovisiti će o tome je li povoljnije sparivanje četvrtog elektrona ili njegov prelazak u e_g nivo

Energija sparivanja elektrona, P: energija potrebna za prelazak dvaju elektrona s paralelnim spinovima u različitim orbitala u spin-sparene elektrone u istoj orbitali.

Energija sparivanja elektrona, P: energija potrebna za prelazak dvaju elektrona s paralelnim spinovima u različitim orbitala u spin-sparene elektrone u istoj orbitali

❖ gubitak energije izmjene uslijed sparivanja elektrona



Odbijanja između elektrona s antiparalelnim spinovima su veća nego ukoliko imaju paralelne spinove

Razlika u energiji između ove dvije konfiguracije naziva se *energijom izmjene*, K (dodatna stabilnost elektronske konfiguracije II u odnosu na konfiguraciju I)

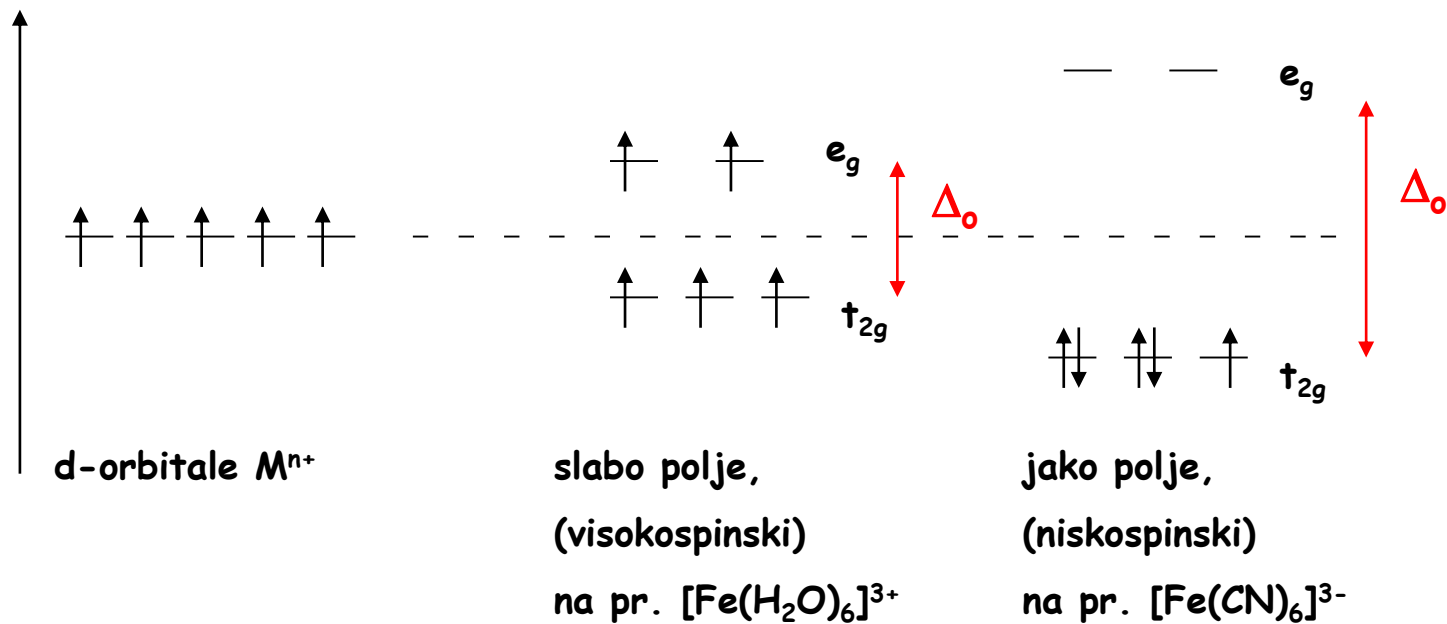
Ukupnu energiju izmjene K (ovisi o atomu ili ionu) možemo prikazati izrazom.

$$\text{Energija izmjene} = \sum \frac{N(N-1)}{2} = K$$

N = broj elektrona s paralelnim spinom

❖ elektrostatska odbijanja između spin-sparenih elektrona

d^n	visokospinski = slabo polje		niskospinski = jako polje	
	Elektronska konfiguracija	CSFE	Elektronska konfiguracija	CSFE
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0,4\Delta_o$		
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-0,8\Delta_o$		
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-1,2\Delta_o$		
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0,6\Delta_o$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$-1,6\Delta_o + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-2,0\Delta_o + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0,8\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-1,8\Delta_o + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1,2\Delta_o$		
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-0,6\Delta_o$		
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0		



Visokospinski $\Delta_o < P$

Niskospinski $\Delta_o > P$

➤ Jahn-Tellerova deformacija

Jahn-Tellerov teorem: svi nelinearni molekularni sustavi u degeneriranom elektronskom stanju biti će nestabilni i podložni deformaciji u smislu stvaranja sustava niže simetrije i niže energije.

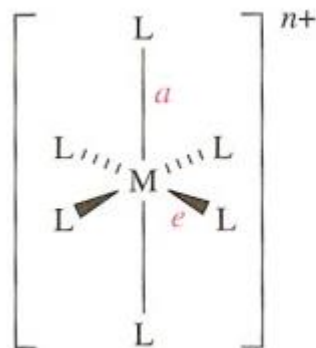
❖ Oktaedarski kompleksi : d^9 i visokospinski d^4

Izduženi oktaedar $a > e$ za d^4 ($t_{2g}^3 e_g^1$)

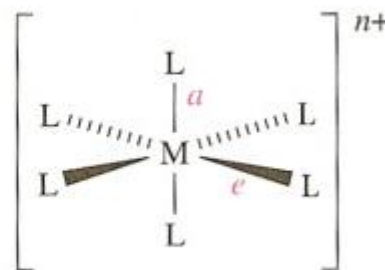
-ako je e_g elektron u d_z^2 orbitali tada su elektronske repulzije duž z-osi velike i **dolazi do izduženja oktaedra duž z-osi (I)**;

Spljošteni oktaedar $e < a$ za d^4 ($t_{2g}^3 e_g^1$)

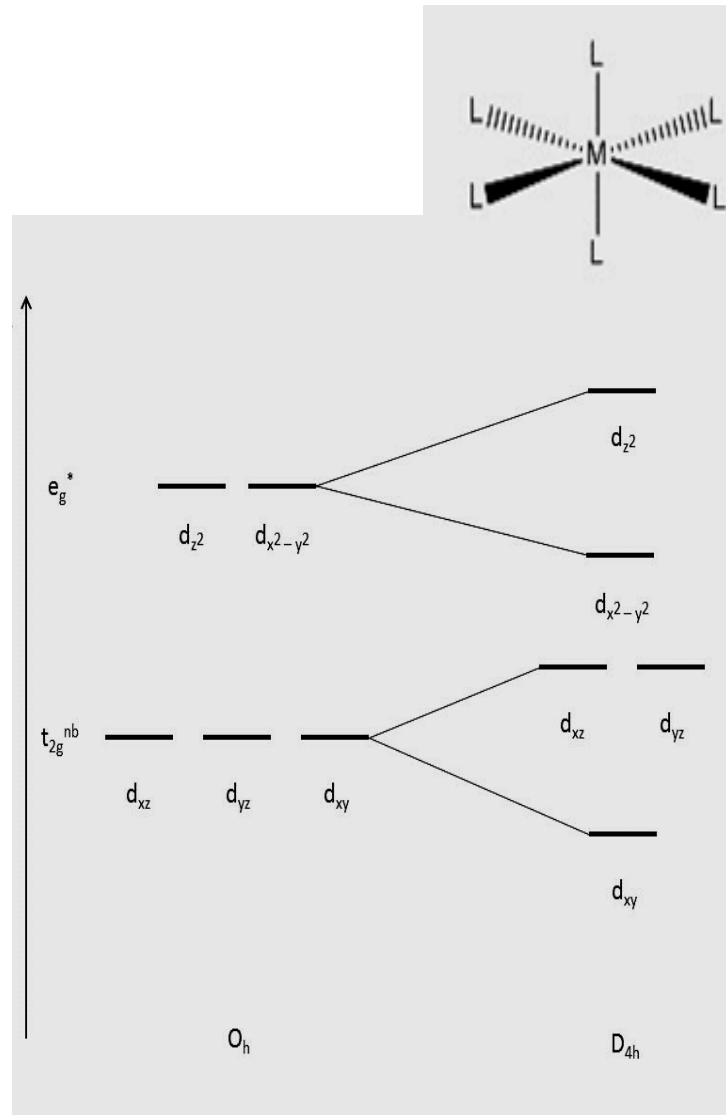
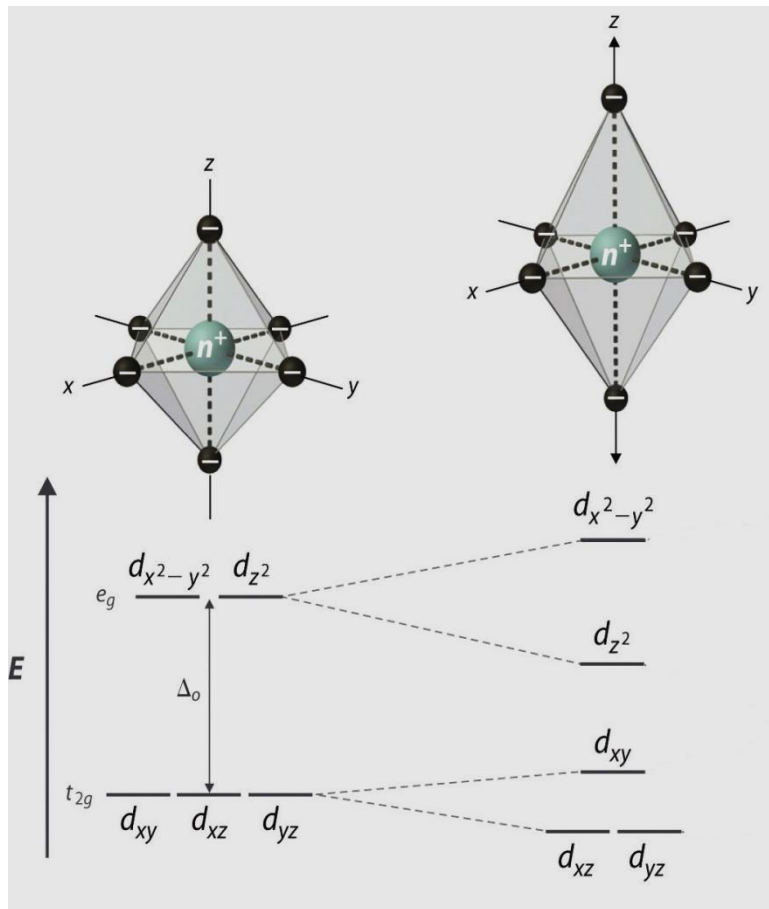
-ako je elektron smješten u $d_{x^2-y^2}$ orbitali tada će doći do **produljenja duž x i y osi (II)**

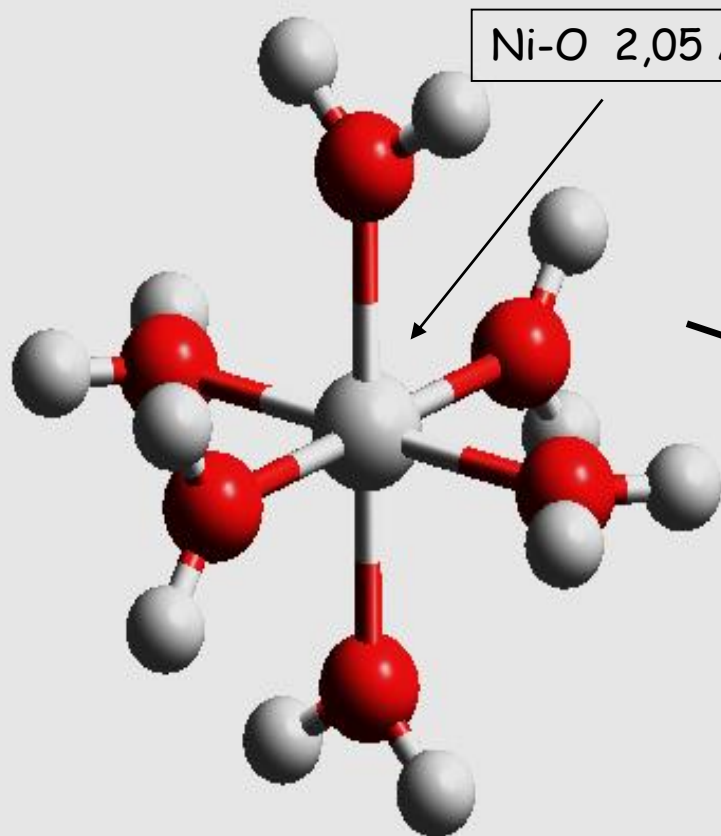


I

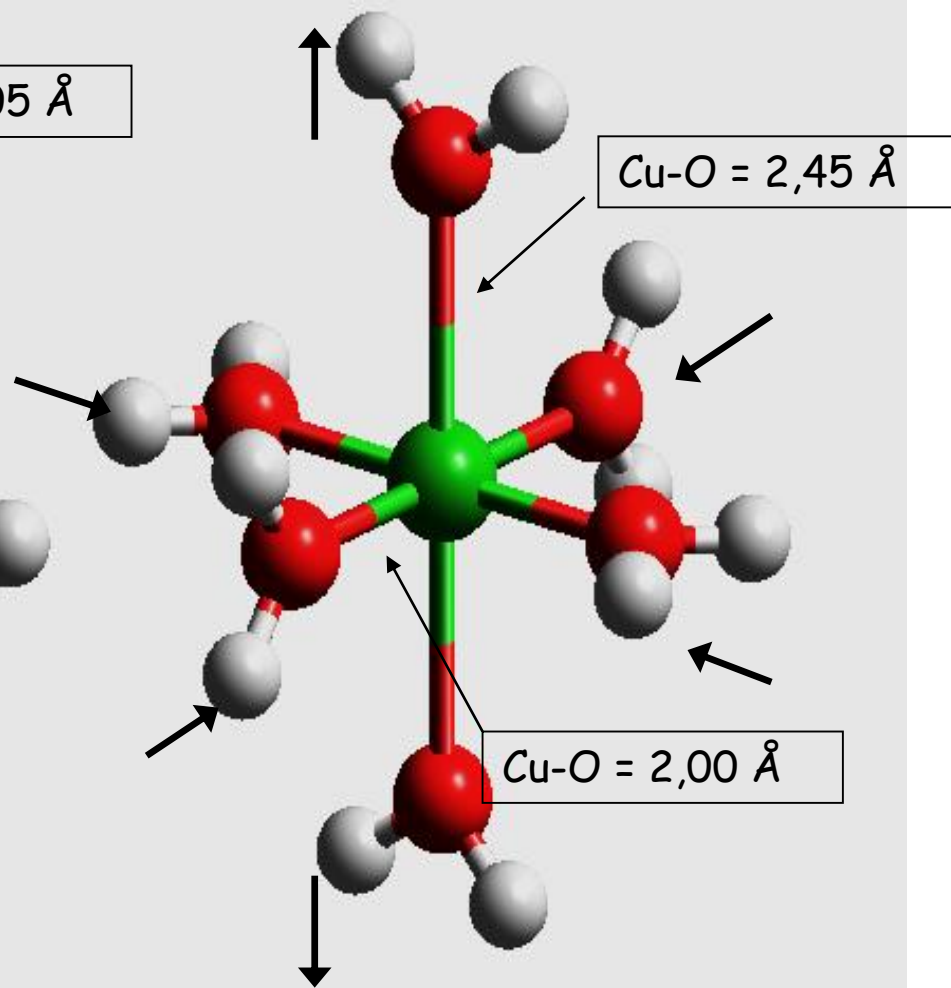


II

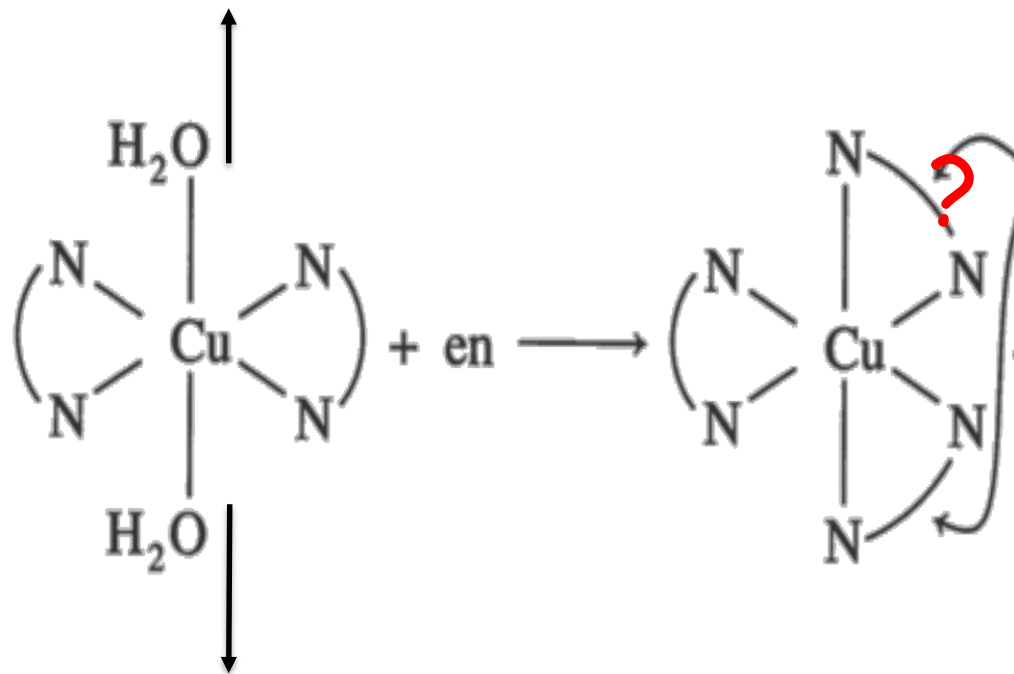


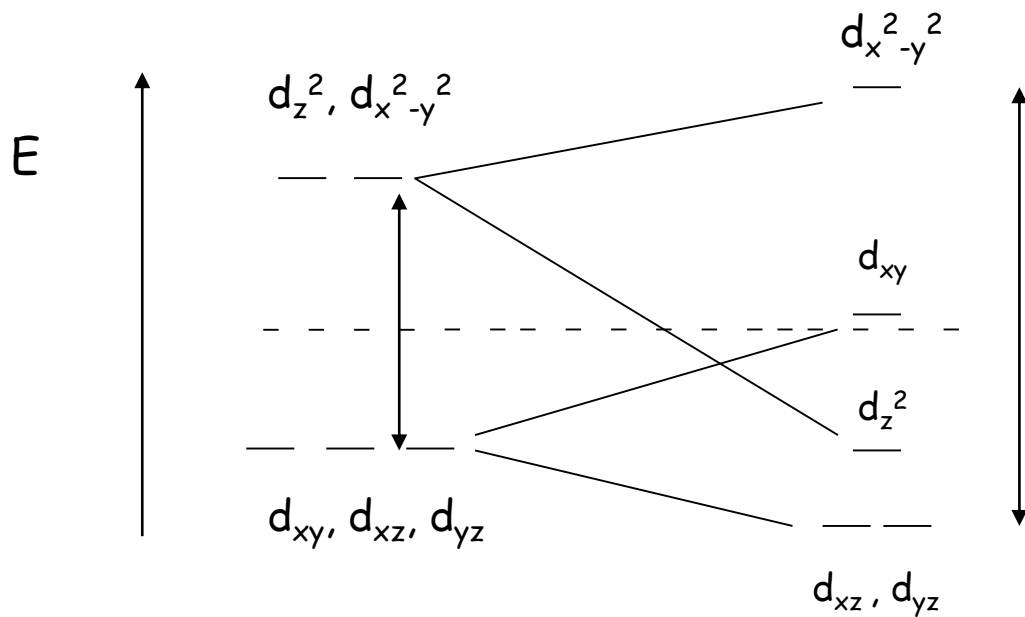


pravilan oktaedar $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



izduženi oktaedar $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



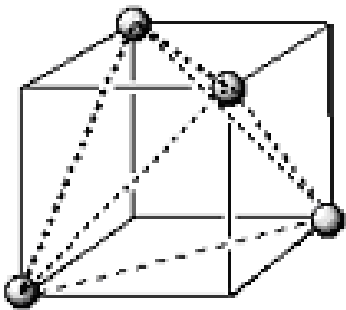


3d orbitale u
oktaedarskom polju

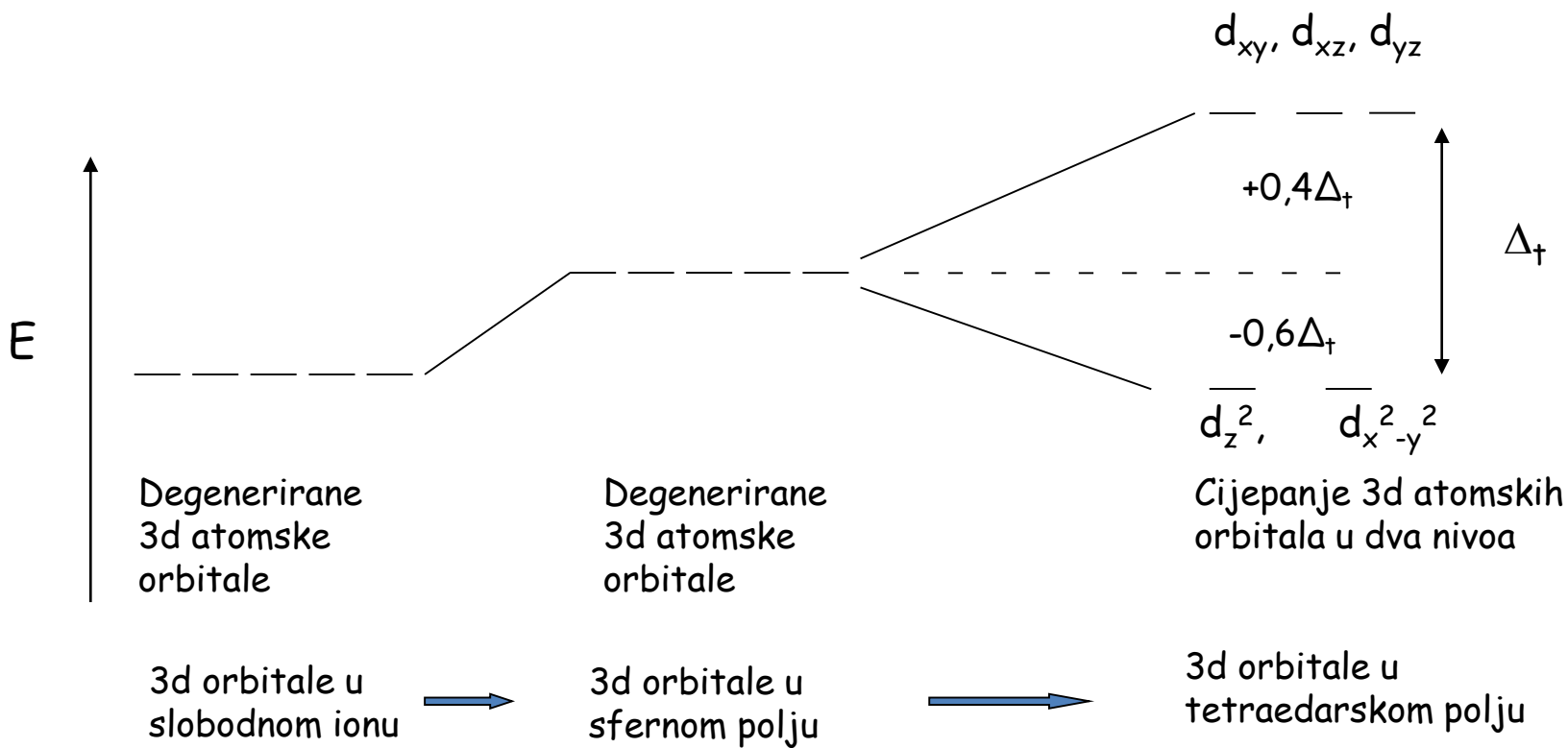


3d orbitale u
kvadratnom polju

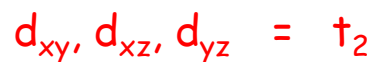
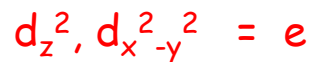
$\Delta_k = 1,5 \Delta_o$ kvadratni kompleksi dijamagnetični, na pr. d^8 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



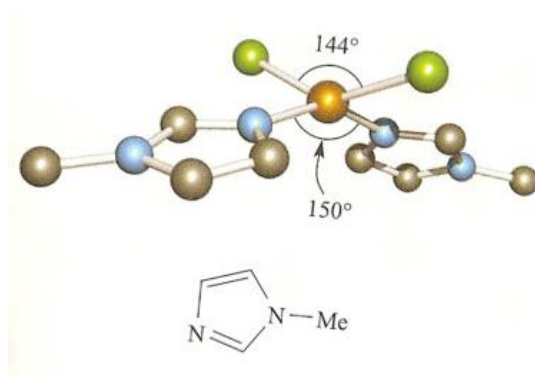
Tetraedarsko kristalno polje



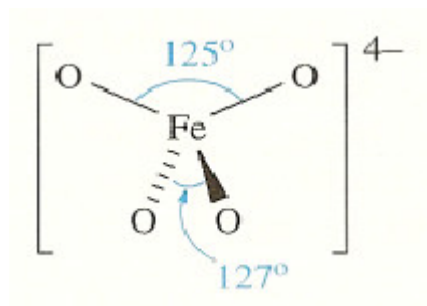
$\Delta_{\uparrow} = 4/9 \Delta_0 \approx \frac{1}{2} \Delta_0 \rightarrow$ tetraedarski kompleksi visokospinski

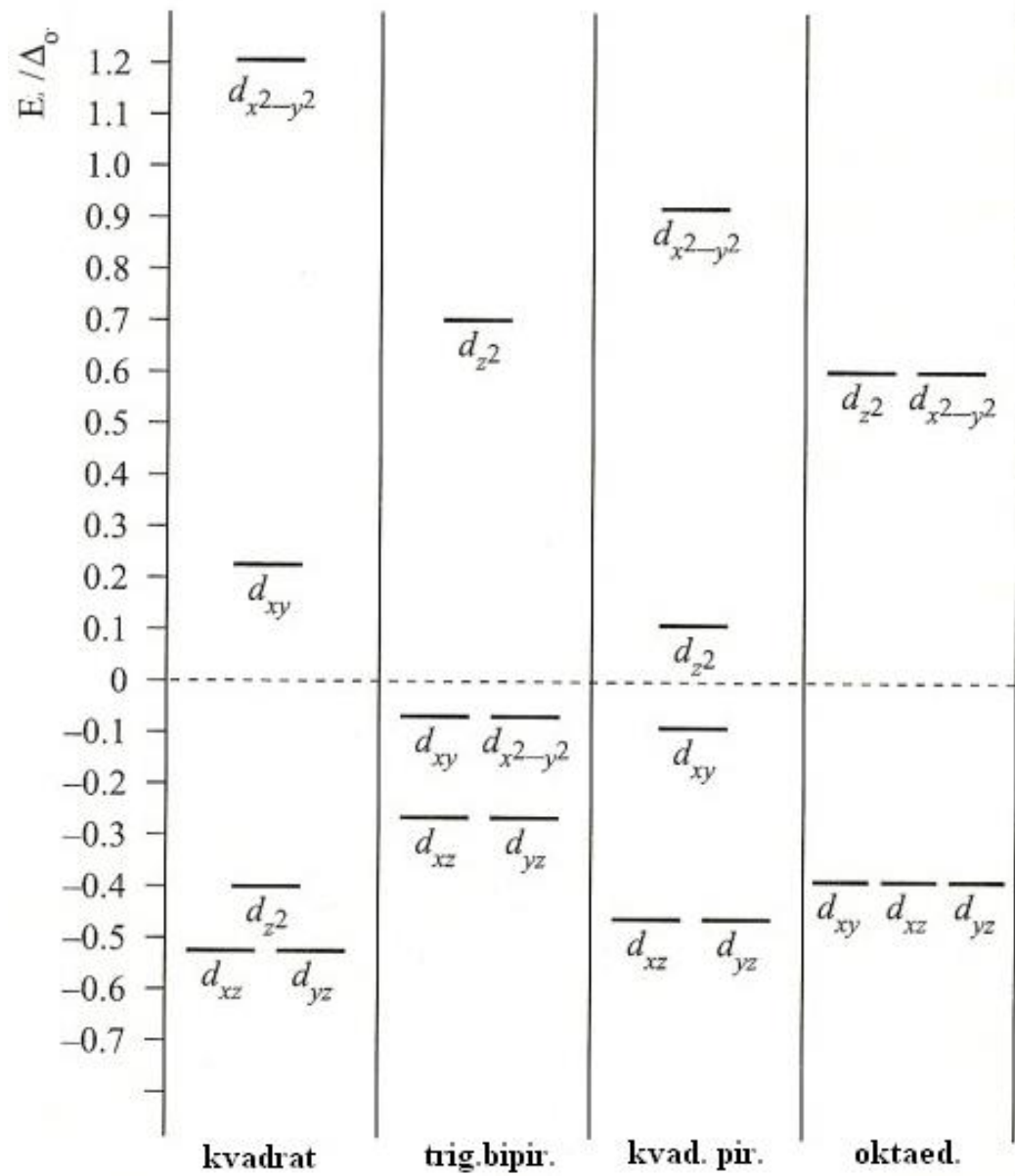


Jahn-Tellerov efekt: d^9 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ili $[\text{CuCl}_2\text{L}_2]$



Visokospinski d^4 kompleksi: jaka deformacija kod $[\text{FeO}_4]^{4-}$

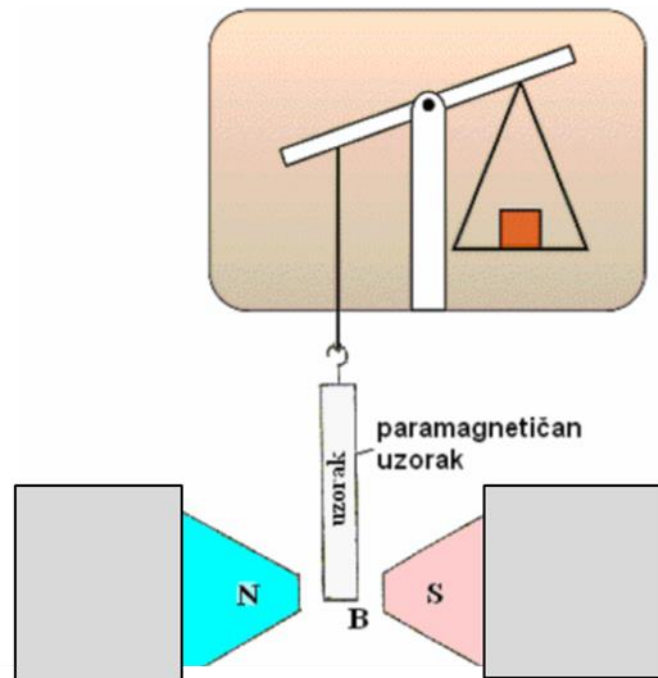
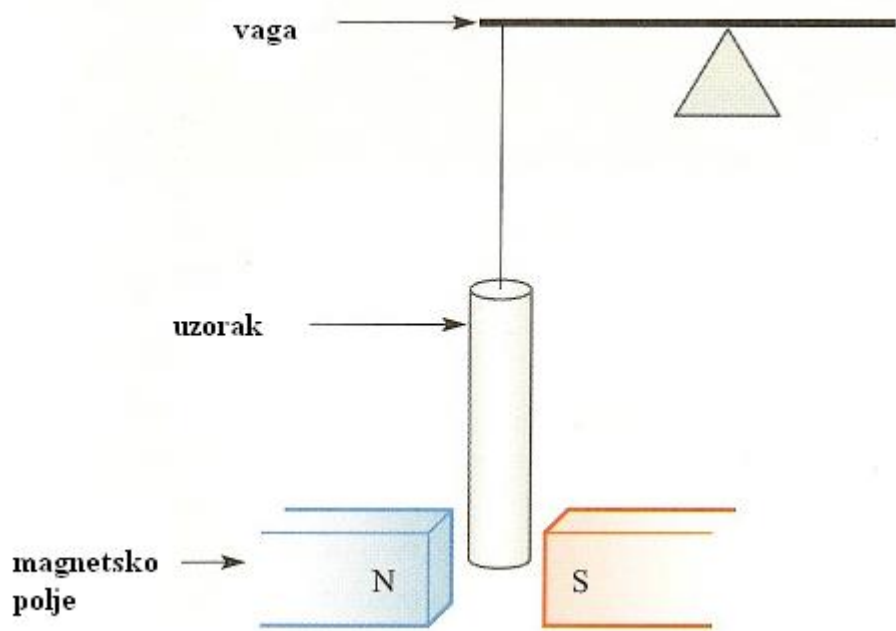




MAGNETSKA SVOJSTVA

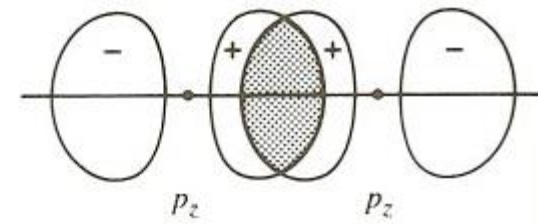
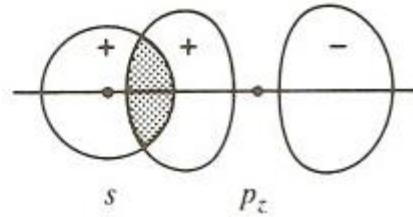
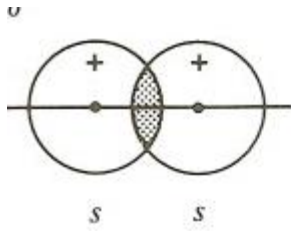
Paramagnetizam: posljedica nesparenih elektrona

$$\mu = [n(n + 2)]^{1/2}$$

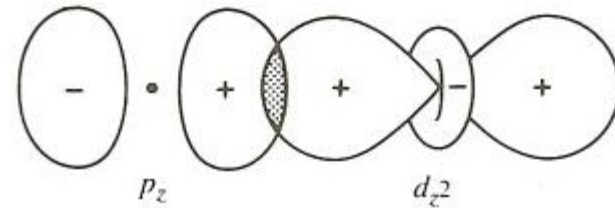
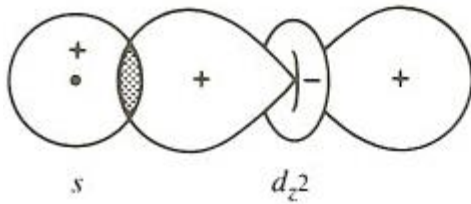
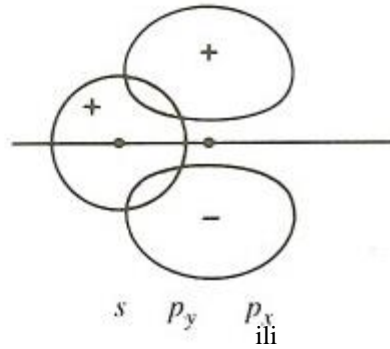


d^n	S	μ (računato)	μ (eksperim.)
d^0	0	0	0
d^1	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7–1.8
d^2	1	2.83	2.8–3.1
d^3	$\frac{3}{2}$	3.87	3.7–3.9
d^4	2	4.90	4.8–4.9
d^5	$\frac{5}{2}$	5.92	5.7–6.0
d^6	2	4.90	5.0–5.6
d^7	$\frac{3}{2}$	3.87	4.3–5.2
d^8	1	2.83	2.9–3.9
d^9	$\frac{1}{2}$	1.73	1.9–2.1
d^{10}	0	0	0

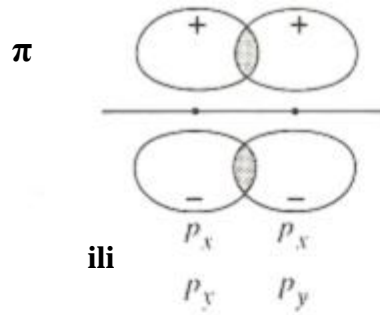
Nastajanje σ veze



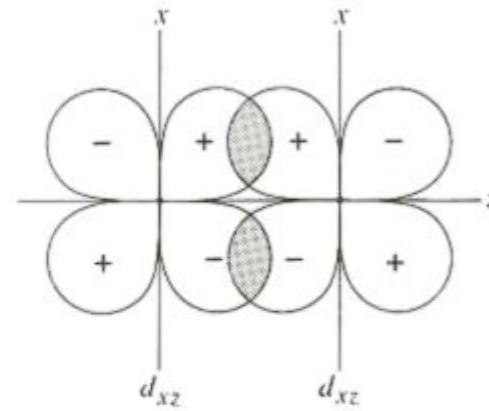
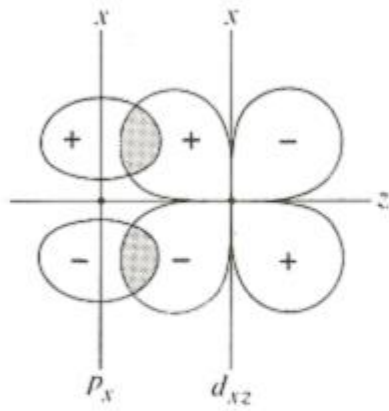
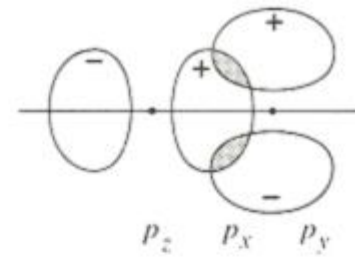
Ne nastaje σ veza



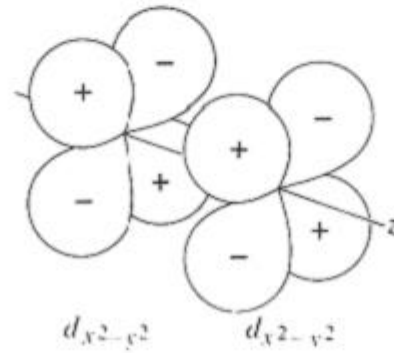
Nastajanje π veze



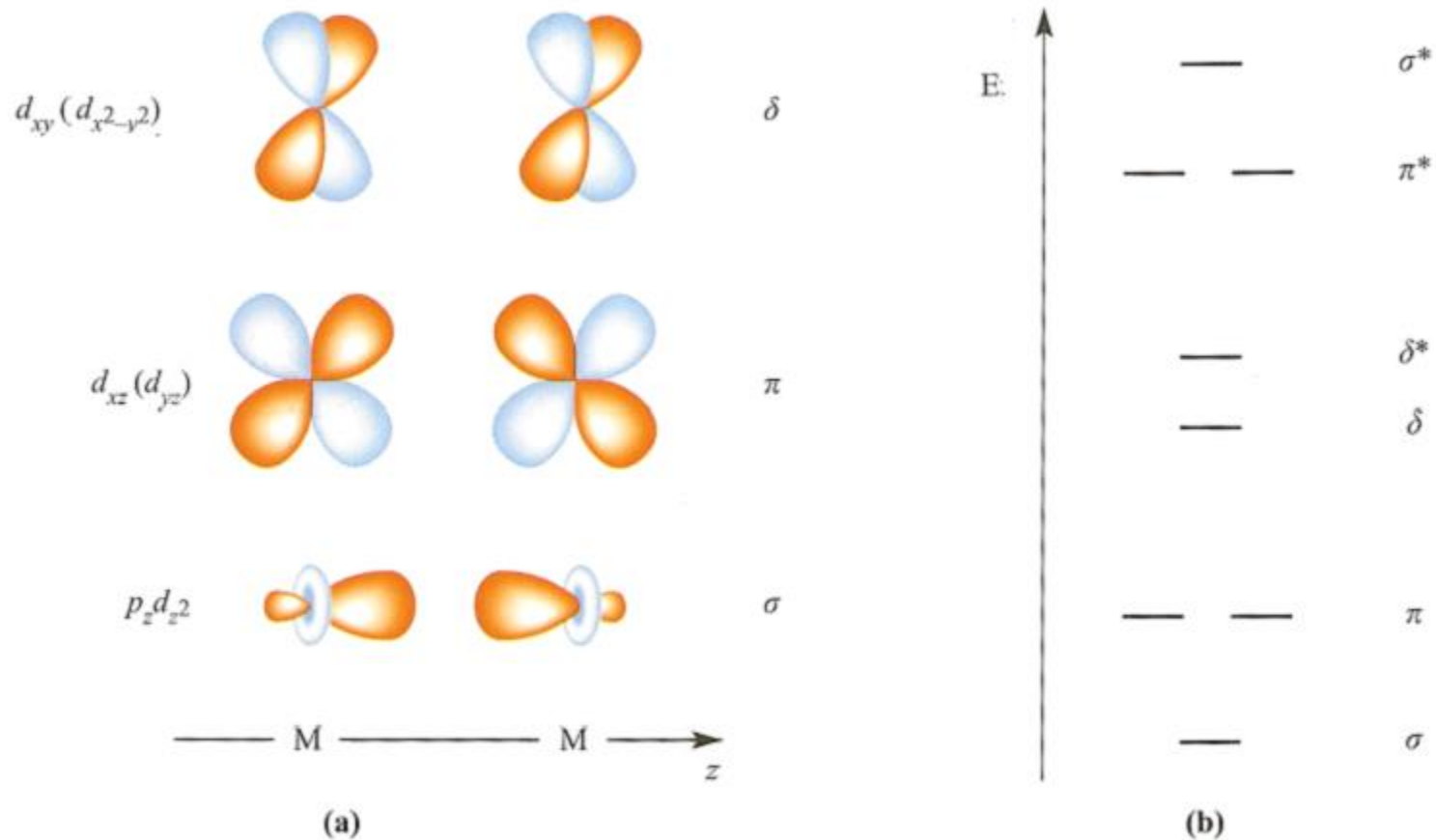
ali ne

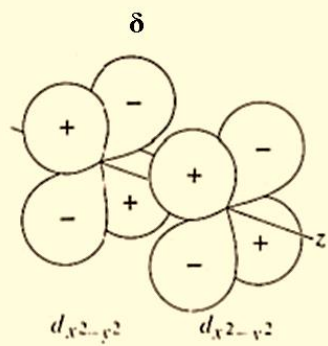
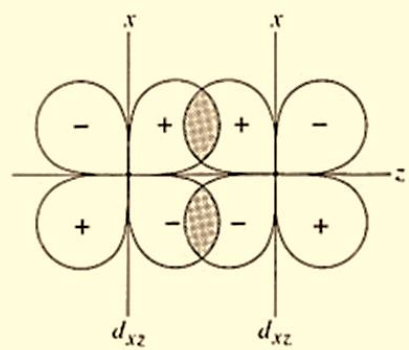


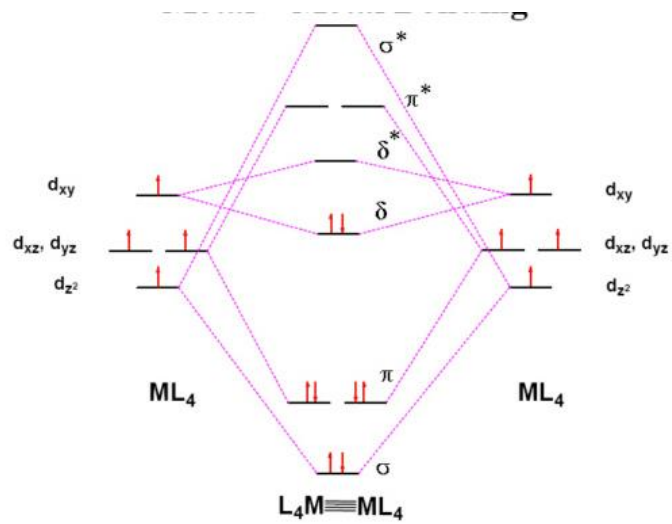
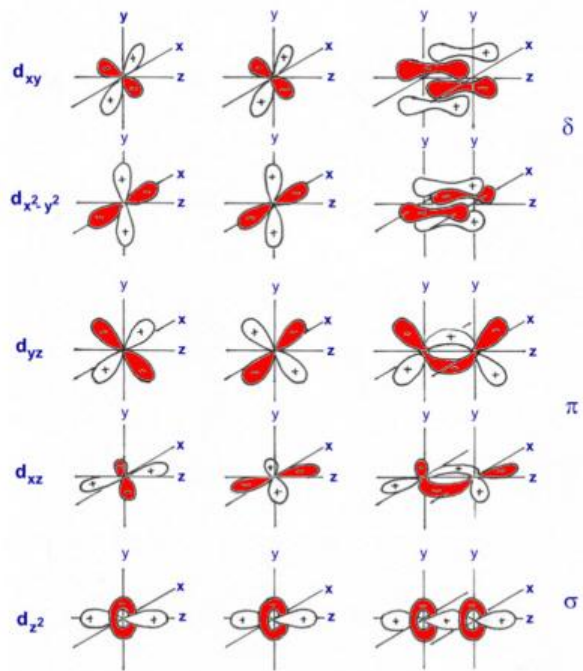
δ



Višestruke metal-metal veze u kompleksnim spojevima prijelaznih metala



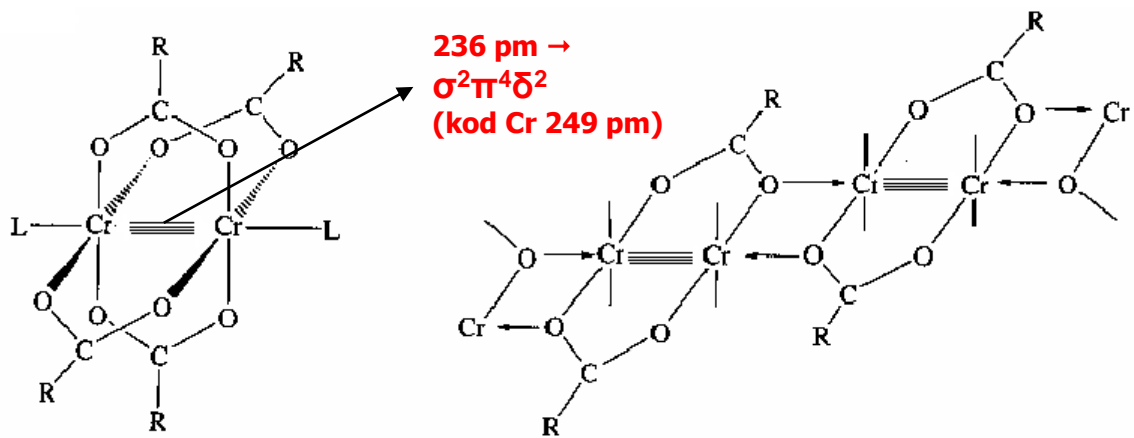


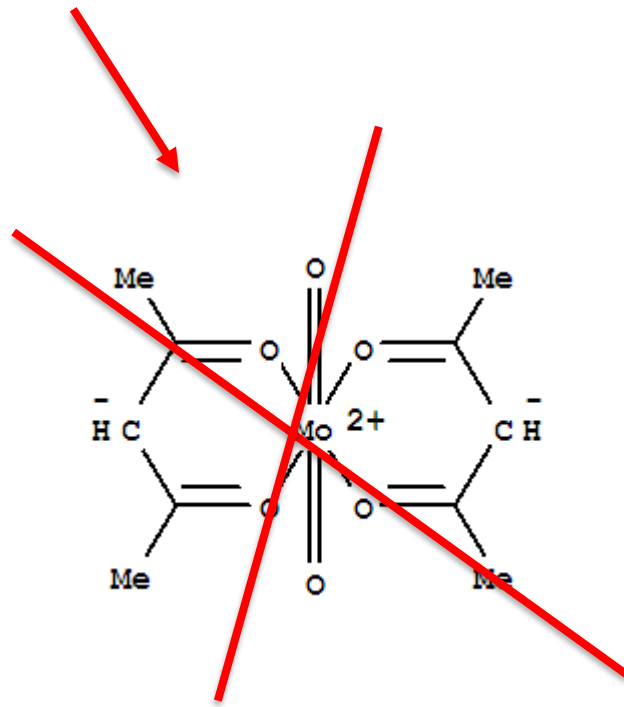
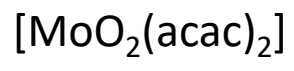


Dinuklearni kompleksi: četverostruka veza

$[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$: 1884

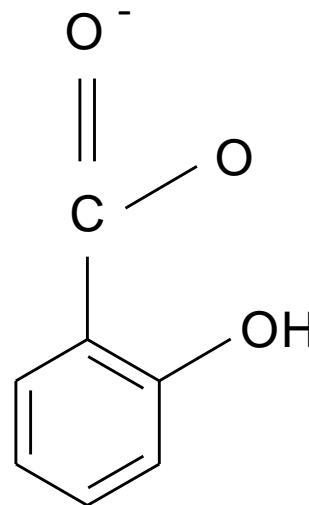
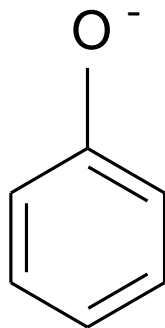
ako nema L donora





Neutralni makrociklički ligand s 4 donorska atoma daje crveni dijamagnetični kompleks Ni(II) s prekloratom kao anionom (1:2 elektrolit). Kada se u otopinu kompleksa doda otopina kalijevog tiocijanata dolazi do promjene boje i nastaje ljubičasti paramagnetični kompleks. U otopini zaostaje bezbojna sol kalija. Objasnite navedenu promjenu! Odgovor mora sadržavati i odgovarajuće prikaze cijepanja d-orbitala pod utjecajem kristalnog polja za crveni i za ljubičasti kompleks Ni(II).

Koji od sljedećih liganada će dati stabilniji kompleks s Cr^{3+} ?



Kod kojeg od sljedećih kompleksa možemo govoriti o deformaciji oktaedarske geometrije $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{MnCl}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?

- Teorija kristalnog polja **može**
 - ✓ objasniti vezu između strukture, elektronskih i magnetskih svojstva kompleksa

- Teorija kristalnog polja **ne može**
 - ❑ Objasniti neke termodinamičke i kinetičke aspekte ponašanja metalnih kompleksa elemenata d-bloka
 - ❑ Ne daje objašnjenje položaja pojedinog liganda u spektrokemijskom nizu

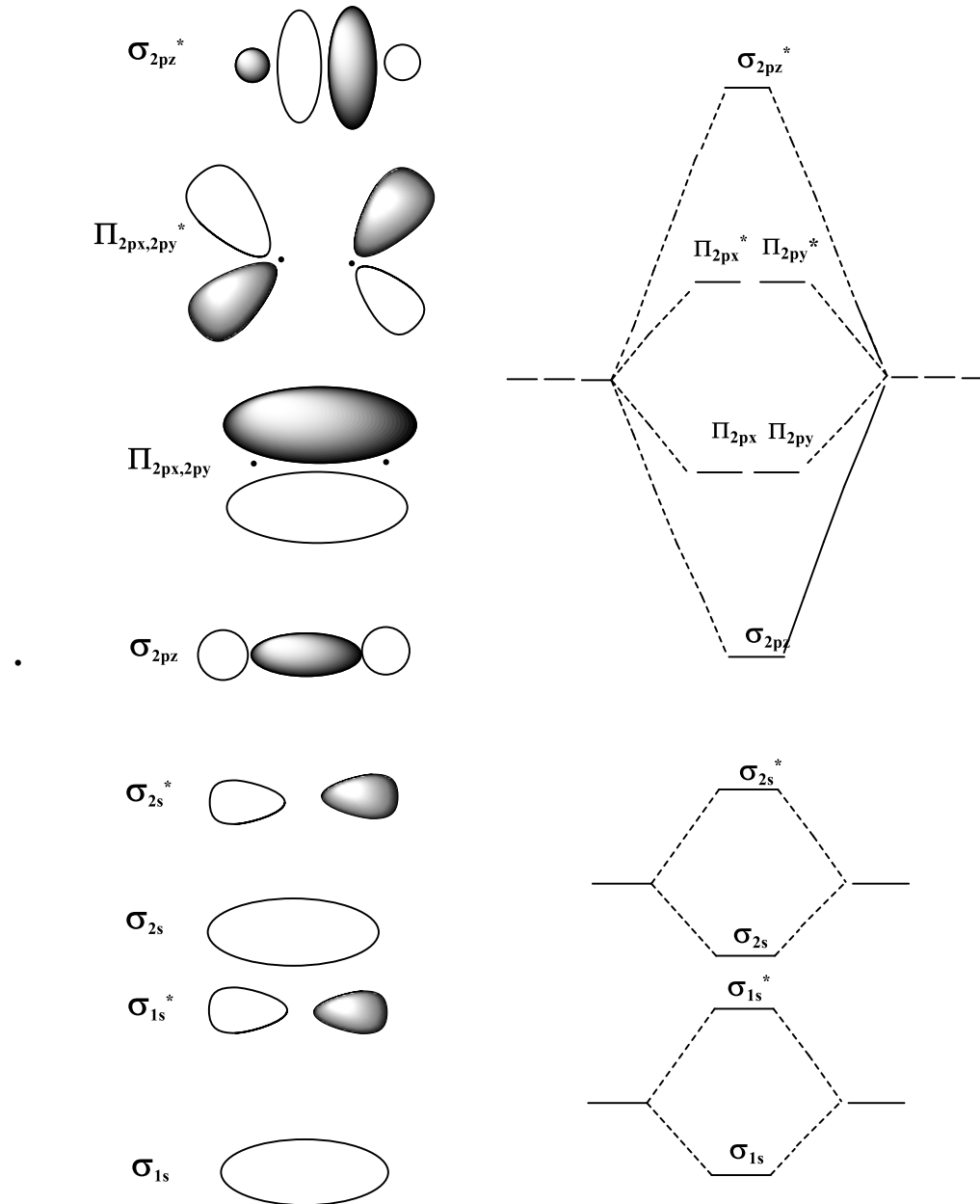
Terija kristalnog polja proširena molekularno
orbitalnom teorijom -

TEORIJA LIGANDNOG POLJA

- ❑ Molekularno orbitalna (MO) teorija polazi od preklapanja atomskih orbitala iste simetrije i usporedive energije-nastajanje molekulskih orbitala.
- ❑ Linearnom kombinacijom valnih funkcija (AO) nastaje jednak broj veznih i protuveznih (MO) orbitala.
- ❑ Vezna MO uvijek je niže energije od odgovarajuće protuvezne MO.
- ❑ Elektroni zauzimaju MO u skladu s porastom njihove energije.

$$\text{Red veze} = \frac{\text{Elektroni u veznim MO} - \text{Elektroni u protuveznim MO}}{2}$$

MO diagram za homonuklearnu dvoatomnu molekulu



MO teorija i O_h kompleksi, ML_6

Kombinacija atomskih orbitala

4s

4p_x
4p_y
4p_z

3d_{x²-y²}
3d_{z²}

3d_{xy}
3d_{xz}
3d_{yz} nevezne orbitale kod nastajanja
σ- orbitala (veza)

Molekulska orbitala

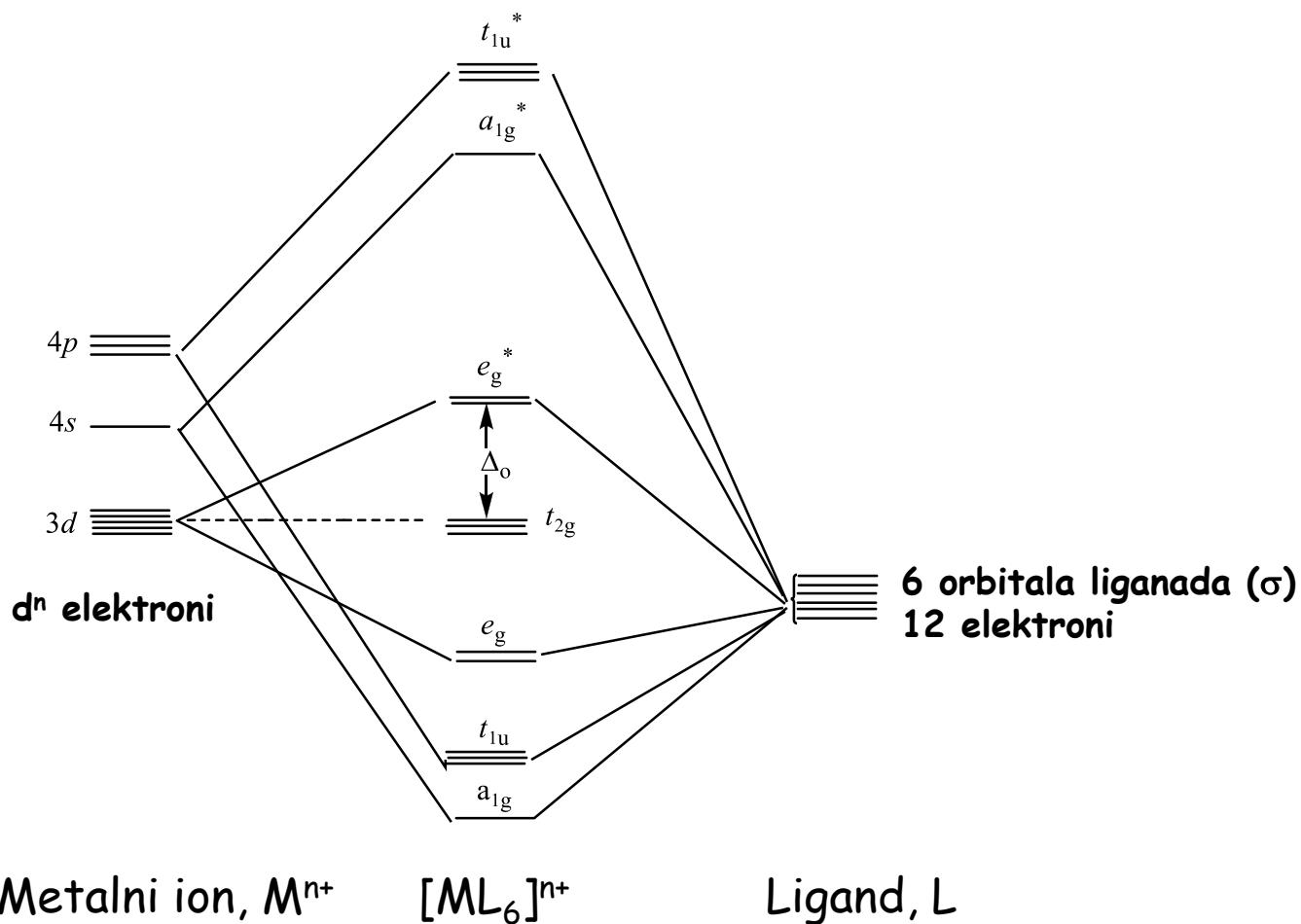
a_{1g}

t_{1u}

e_g

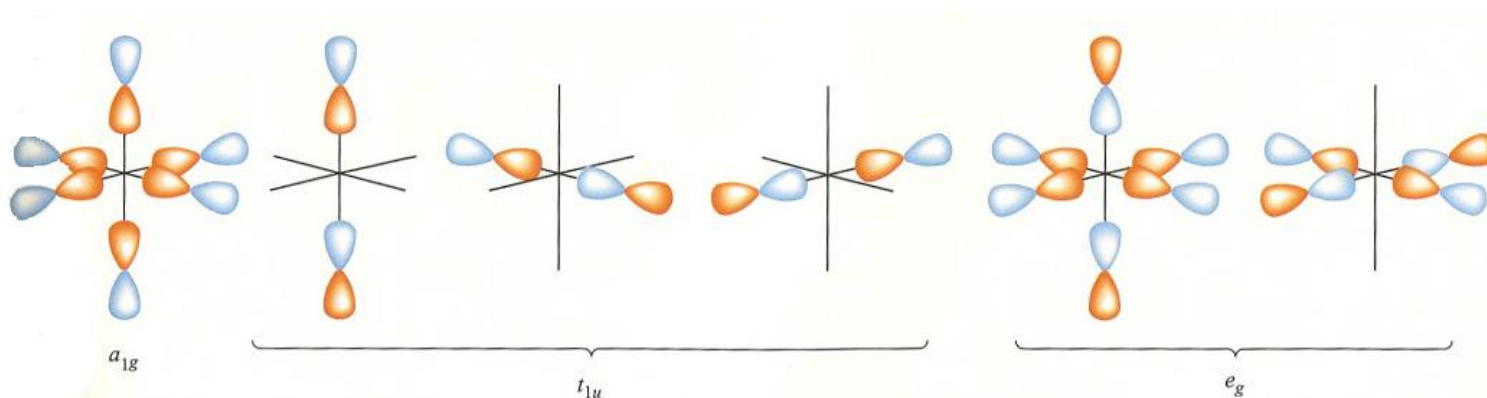
t_{2g}

MO dijagram za oktaedarske komplekse sa σ -vezom



➤ Molekulsko orbitalna teorija: oktaedarski kompleksi

- Konstrukcija MO dijagrama - čitav niz aproksimacija → kvalitativni prikaz
- $[ML_6]^{n+}$: metal prve prijelazne serije (σ -veze) na pr. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
- O_h simetrija: M^{n+}
 - ❖ s-orbitala → a_{1g}
 - ❖ p-orbitale → degenerirane t_{1u}
 - ❖ d-orbitale → e_g ($d_z^2, d_x^2 - y^2$) i t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
 - ❖ Ligandi:
 - ❖ a_{1g} , t_{1u} (trostruko degenerirane), e_g

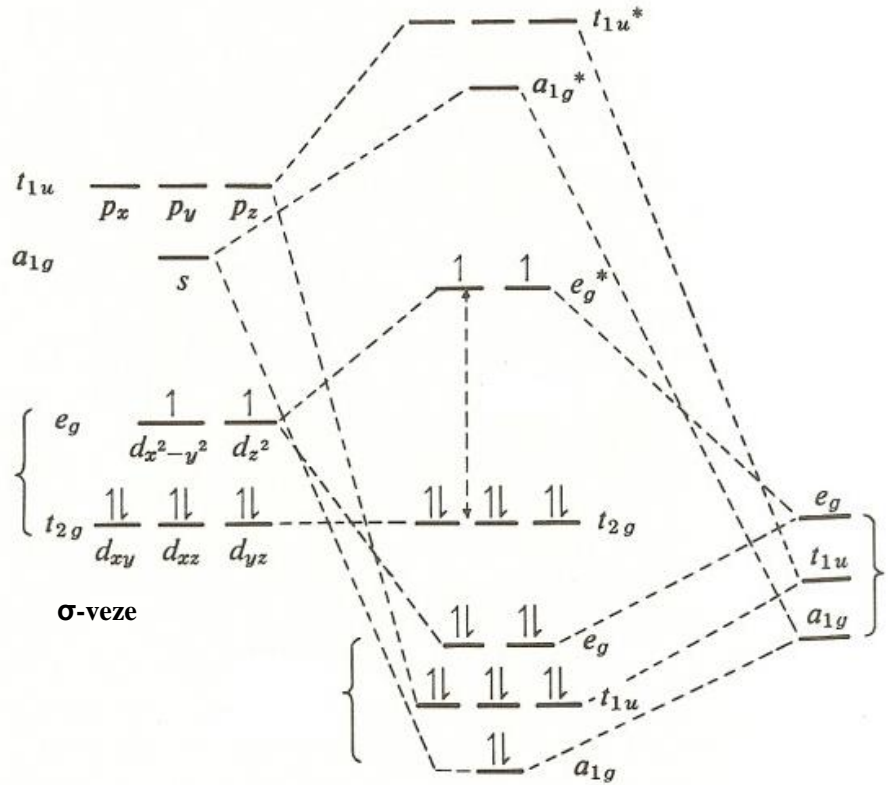


- Kombinacija orbitala metala i liganda → 6 vezujućih (veznih) i 6 nevezujućih (protuveznih) MO orbitala
- Orbitale metala t_{2g} → nevezne
- a_{1g} i t_{1u} → veća stabilizacija od e_g
- Razlika između t_{2g} i e_g^* nivoa → Δ_o

Na pr. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

20 elektrona (8 + 12) zauzima a_{1g} , t_{1u} , e_g , t_{2g} e_g^* MO

NAVEDENO ODGOVARA
 REZULTATU TEORIJE KRISTALNOG
 POLJA

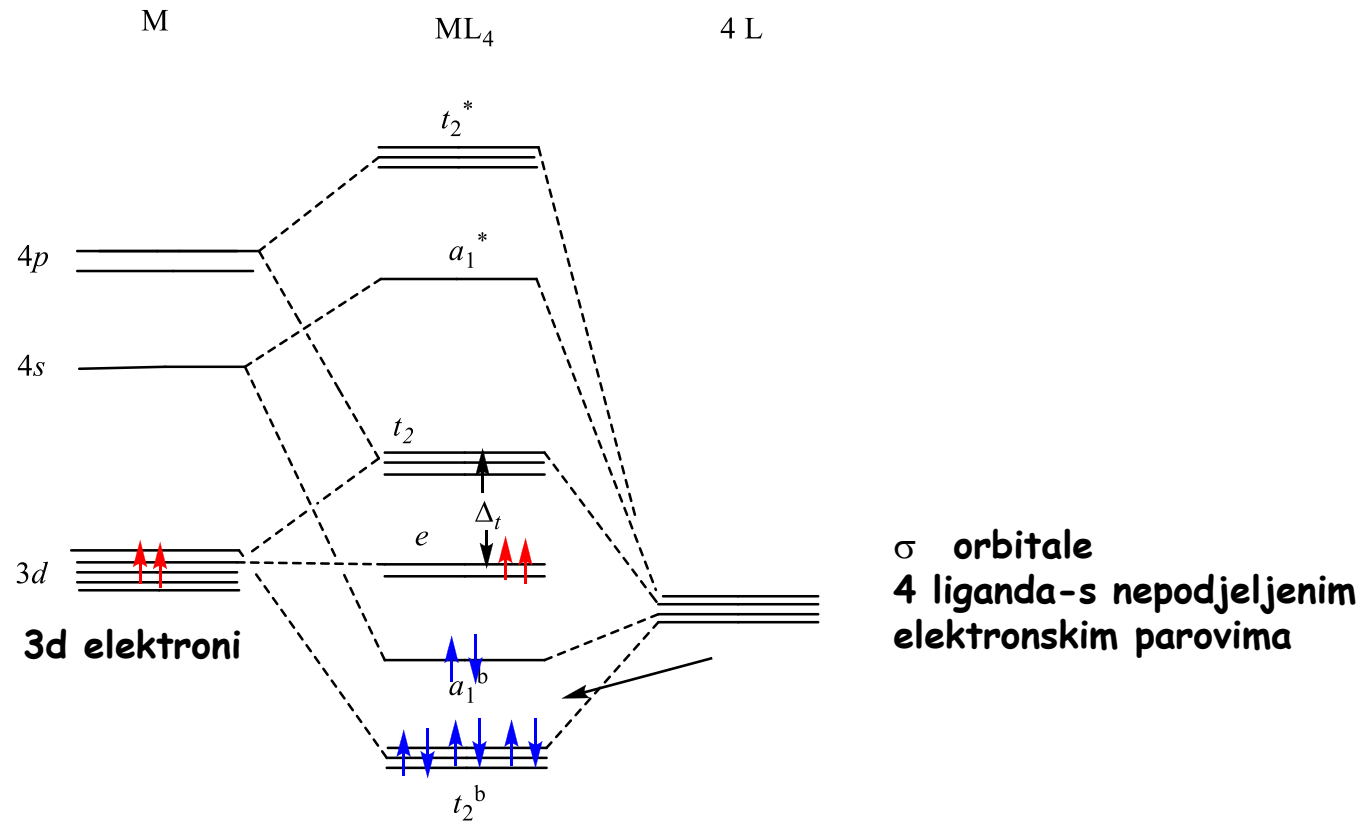


Orbitale metala

MO orbitale

Orbitale liganda

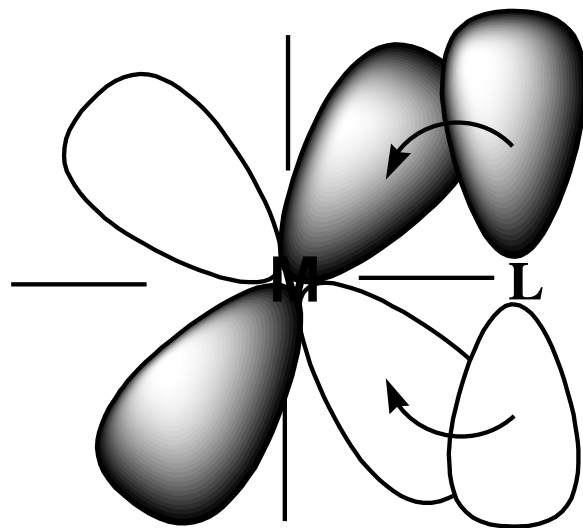
MO dijagram za tetraedarske komplekse



4p and t₂ orbitale su iste simetrije, e → t₂ prijelazi u T_d kompleksima su manje "d-d" nego t_{2g} → e_g prijelazi u O_h kompleksima.

Metal-ligand π -vezne interakcije

Ako se radi o π -interakcijama koje uključuju π -donaciju elektrona iz popunjenih p-orbitala halogenida (F^- and Cl^-) i O-donora u t_{2g} orbitale metala dolazi do snižavanja energije Δ_o .

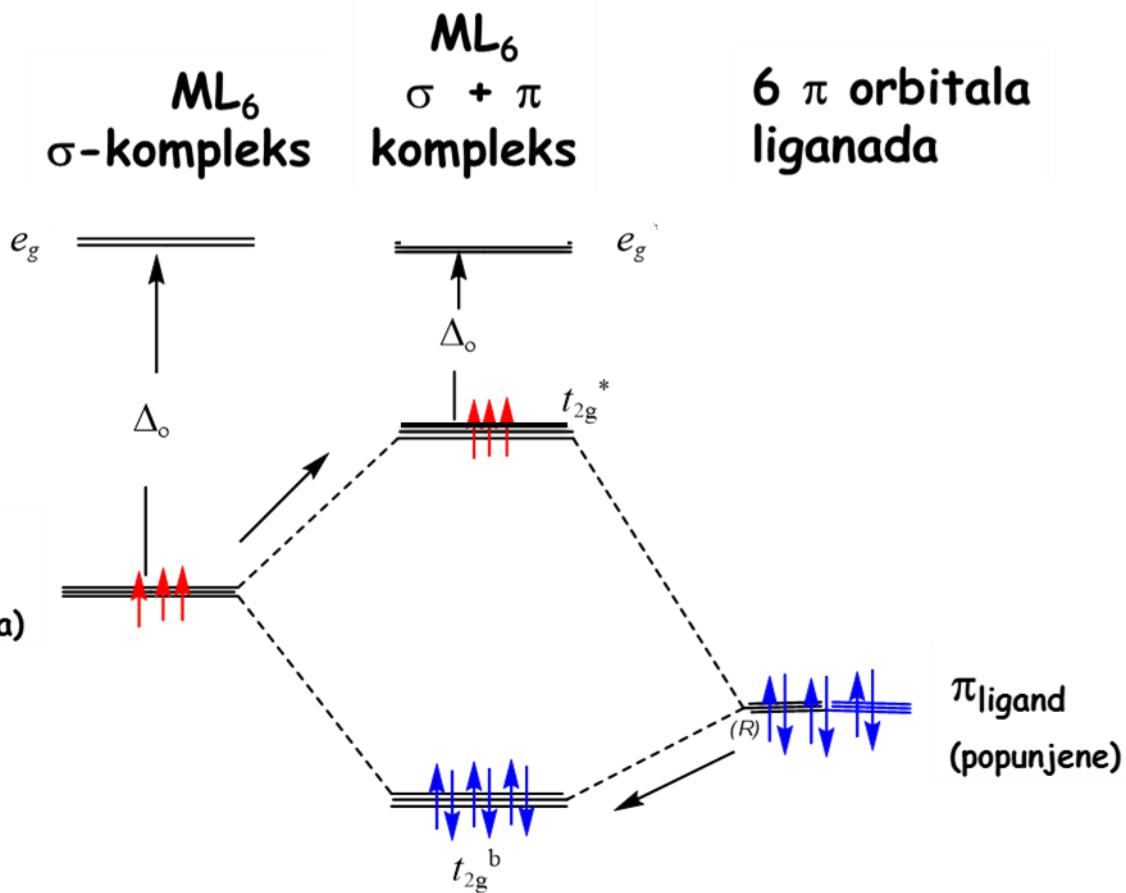
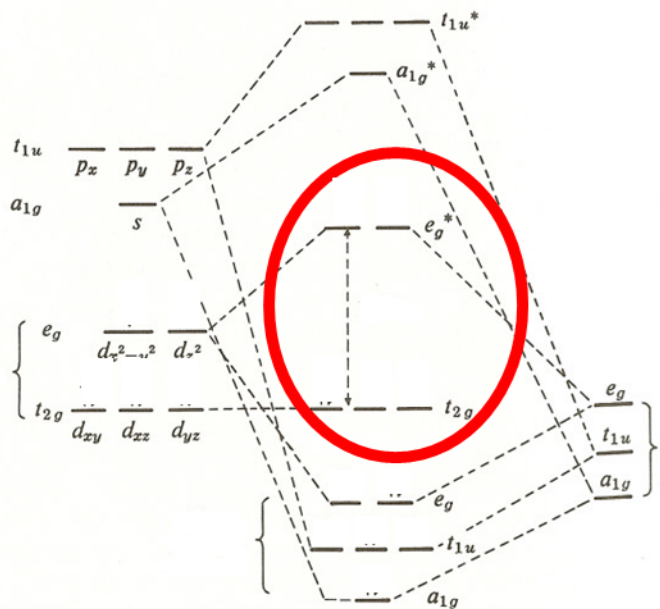


Ligand s punim
p- orbitalama,
halogenidi, X^- , RO^-

Metal-d(t_{2g})

Ligand-p

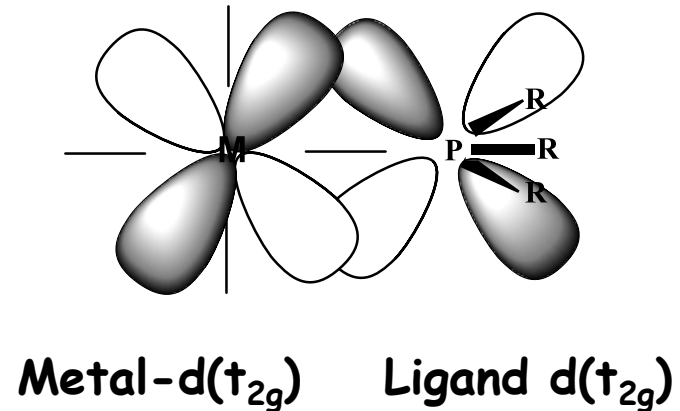
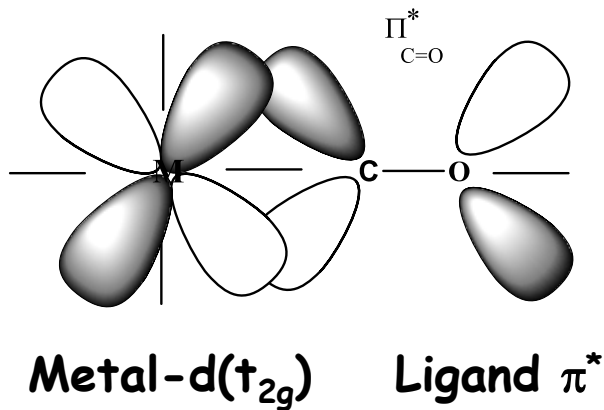
π -donorske interakcije utječu na smanjenje veličine Δ_o



Metal-ligand π^* -vezne interakcije

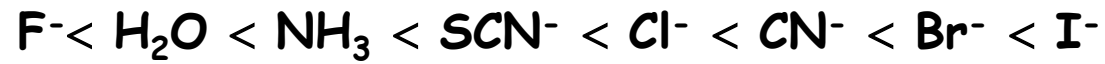
□ t_{2g} orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) su nevezujuće u oktaedarskim kompleksima sa σ -vezama

□ ligandi poput CO, CN⁻ ili 1,10-fenantrolinom ili ligandima koji sadrže sumpor ili fosfor kao donorske atome (SR_2 , PR_3) – prazne orbitale (π^*) iste simetrije kao i t_{2g} orbitale metala



π - akceptori: dolazi do povećanja Δ_o

NEFELAUKSETIČKI EFEKT (gr. oblak koji se širi)



Zašto u većini slučajeva kod oktaedarskih kompleksa kada imamo na centralnom metalnom ionu didentatno (ili polidentatno) vezane ligande ne dolazi do deformacije oktaedarske geometrije?

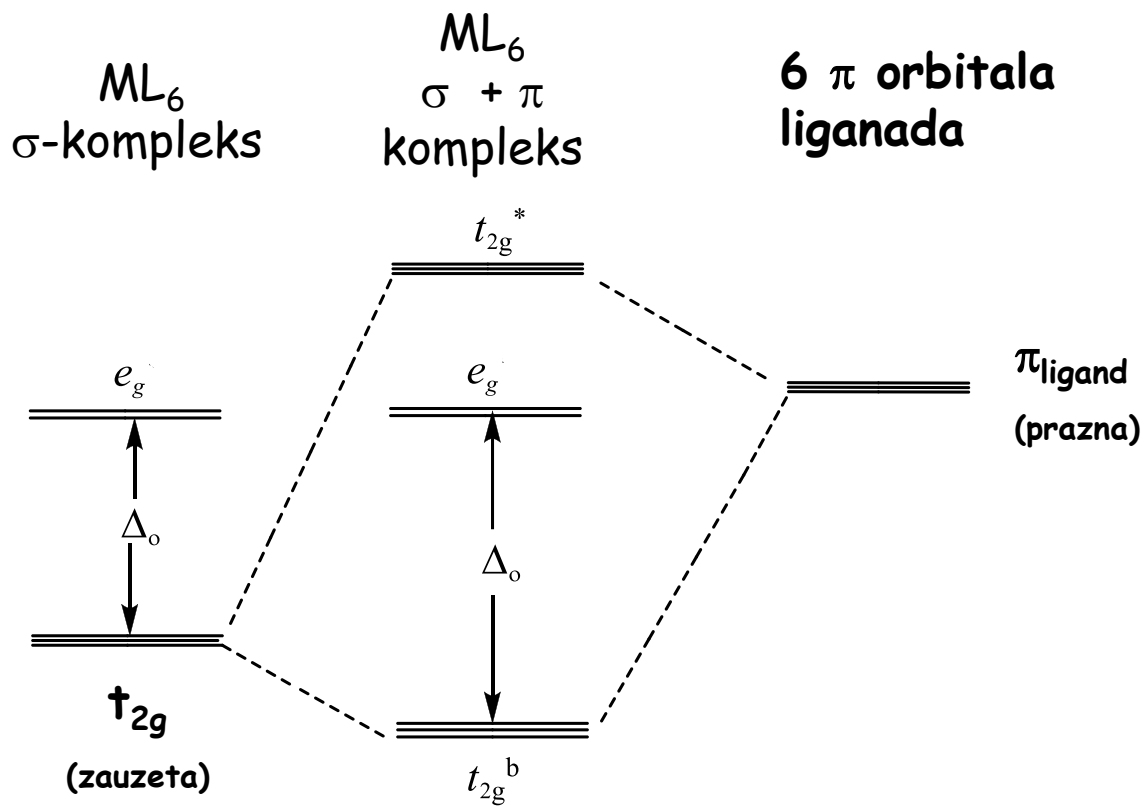
Objasnite zašto pod utjecajem oktaedarskog kristalnog polja energija d_z^2 orbitala raste, a d_{xz} se smanjuje?

Poredajte sljedeće komplekse prema rastućoj vrijednosti Δ_o : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

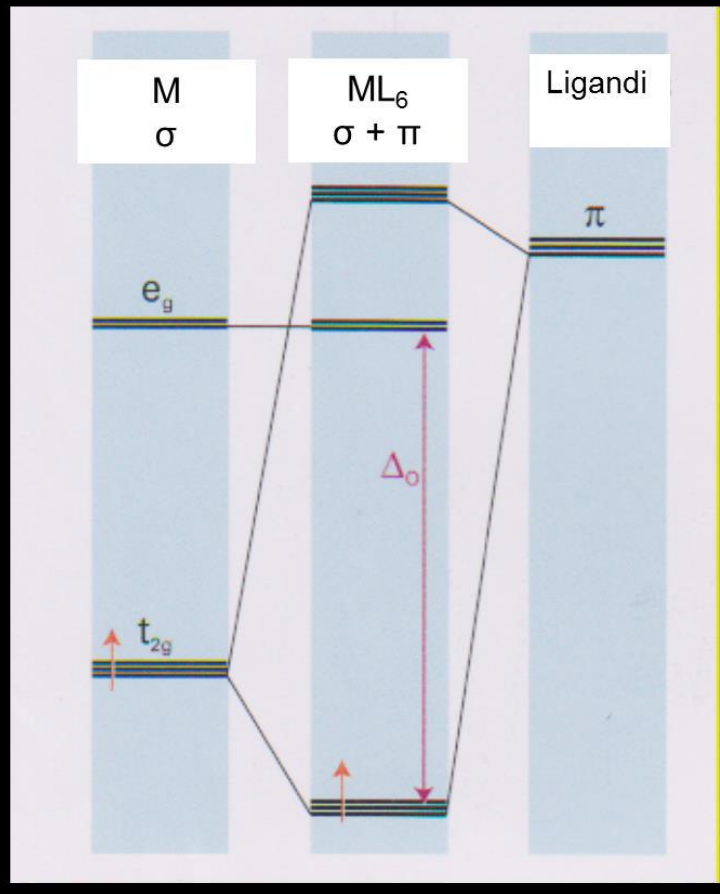
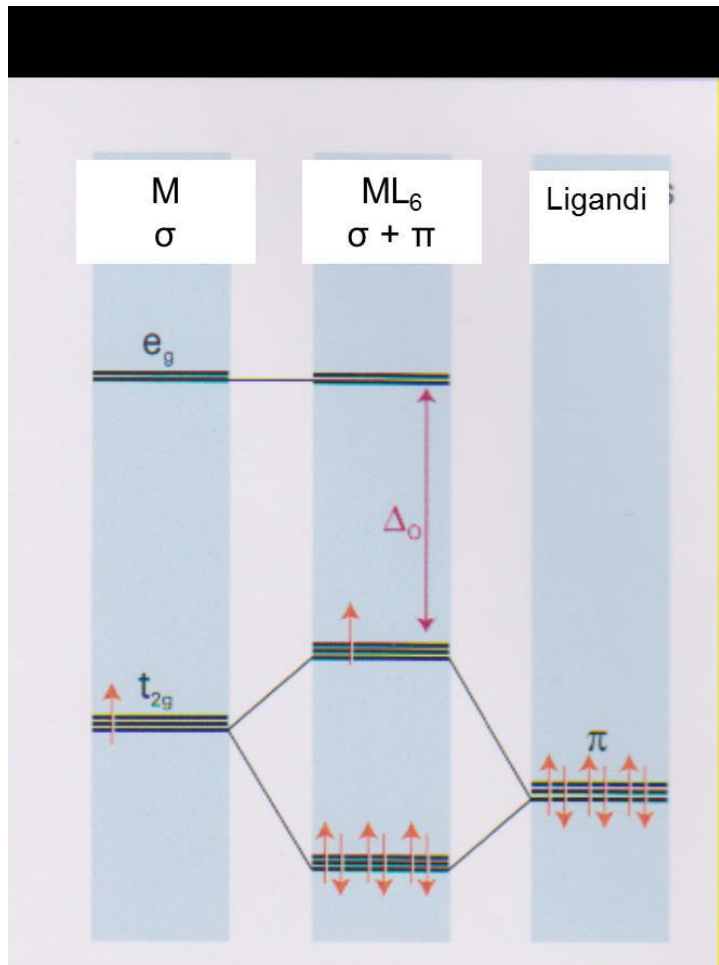
Vrijednosti Δ_{tet} za $[\text{MnO}_4]^{3-}$, $[\text{MnO}_4]^{2-}$ i $[\text{MnO}_4]^-$ ustanovljene su na osnovi podataka iz elektronskih spektara i iznose 11 000, 19 000 i 26 000 cm^{-1} .

Objasnite opaženi rast vrijednosti!

π -akceptorske interakcije utječu na porast veličine Δ_o



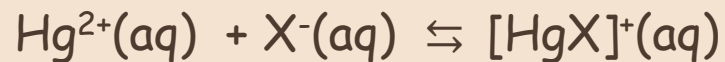
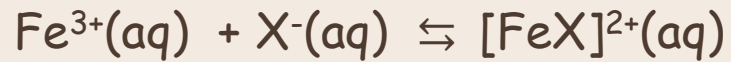
Ligandi poput CO i CN^- su π -akceptori \rightarrow jako ligandno (kristalno) polje



...HSAB PRINCIP

	Lewisove baze	Lewisove kiseline
Tvrde	F^- , Cl^- , H_2O , ROH , R_2O , $[OH]^-$, $[RO]^-$, $[RCO_2]^-$, $[C_2O_4]^{2-}$, NH_3 , RNH_2	Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , $[VO]^{2+}$, $[VO_2]^+$
Mekane	I^- , H^- , R^- , $[-CN]^-$, $[-SCN]^-$, RSH , R_3P , $-CO$,	M^0 , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}
Granične	Br^- , $[N_3]^-$, py , $[SCN]^-$, $[NO_2]^-$	Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Os^{2+} , Ru^{3+} , Ir^{3+}

...HSAB PRINCIP



Metalni ion	log k_1			
	F	Cl	Br	I
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	6,0	1,4	0,5	-
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	1,0	6,7	8,9	12,9

Fe^{3+} (tvrda metalni ion); Hg^{2+} (mekana metalni ion)

