



Univerzitet u Nišu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju  
Katedra za neorgansku hemiju



# Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

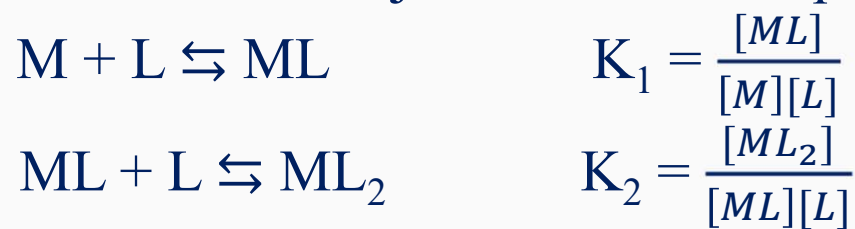
*Školska:* 2018/2019. godina

**Prof. Dr. Nenad S. Krstić**

*K3\_P5*

# Konstante ravnoteže i formiranja kompleksnih jedinjenja

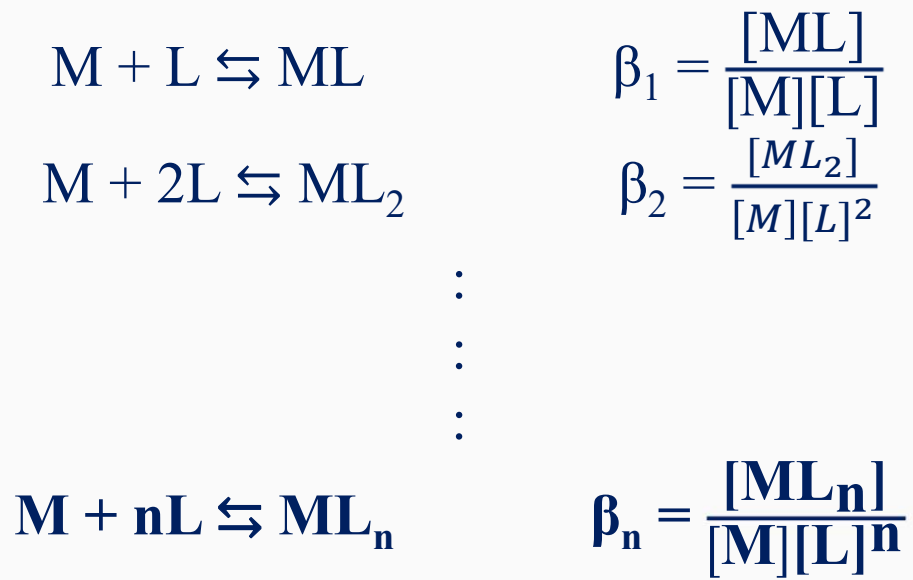
- Stepen uzajamnog dejstva hidratisanog katjona sa ligandima koje vodi do nastajanja kompleksnih čestica je „**termodinamički problem**“ i može se razmatrati preko konstante ravnoteže.
- Ako se pretpostavi da se pomešaju rastvori jona metala **M** i monodentatnog liganda **L** i da pri tom ne dolazi do taloženja nerastvornih jedinjenja i građenja supstanci sa više od jednim jonom metala u molekulu, to se stanje novog kompleksnog sistema može opisati sledećim jednačinama nastajanja kompleksa i izrazima za izračunavanje pojedinačnih konstanti stabilnosti jednostavnih kompleksa:



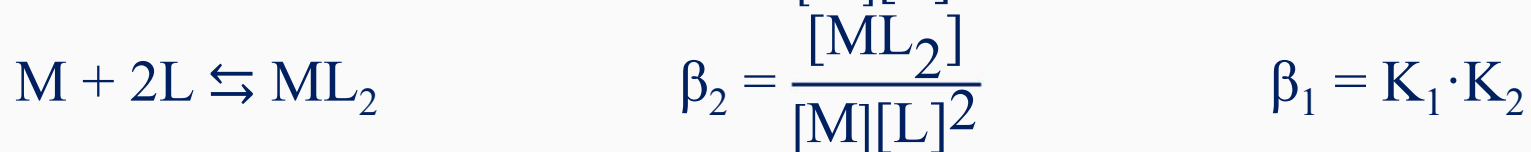
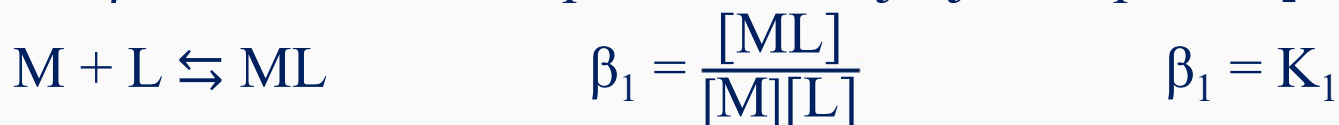
.....

- Takvih jednačina nastajanja kompleksa i odgovarajućih konstanti ravnoteže ima onoliko koliki je **maksimalni koordinacioni broj jona metala M** u odnosu na monodentatni ligand.

➤ Stanje ravnoteže navedenog sistema može se zapisati i preko sledećih jednačina nastajanje kompleksa i odgovarajućih ukupnih konstanti stabilnosti:



- Veza između *konstante ravnoteže formiranja kompleksa* **K (konstanta stabilnosti)**, pojedinačne konstante, i ukupnih konstanti formiranja kompleksa  $\beta$  može se videti iz primera nastajanja kompleksa  $[ML_3]$ :



$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

- U opštem slučaju sumarna konstanta stabilnosti:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \sum_{i=1}^{i=n} K_i$$

je proizvod konstanti stabilnosti pojedinačnih kompleksa ( $K_1, K_2, \dots$ ) i daje informaciju o prisustvu čestica u rastvoru koje zavise od koncentracije kompleksa.

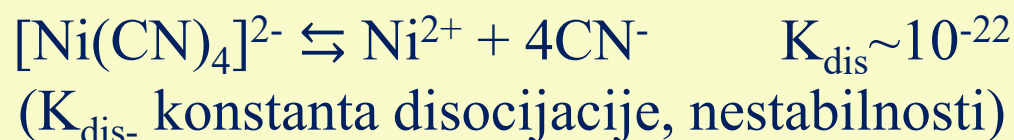
- Proces formiranja kompleksnih čestica praćen je i njihovom disocijacijom, tako da se ta dinamička ravnoteža može karakterisati i preko **konstante disocijacije**:

$$K_{\text{dis}} = \frac{1}{K_{\text{stab}}}$$

- Pojmovi stabilni i nestabilni kompleksi ukazuju na njihovu sposobnost da postoje u uslovima termodinamičke ravnoteže.

### Primer: *Konstante tetracijano-Ni(II) kompleksa*

- Disocijacija tetracijanonikelata(II) može se predstaviti sledećom jednačinom:

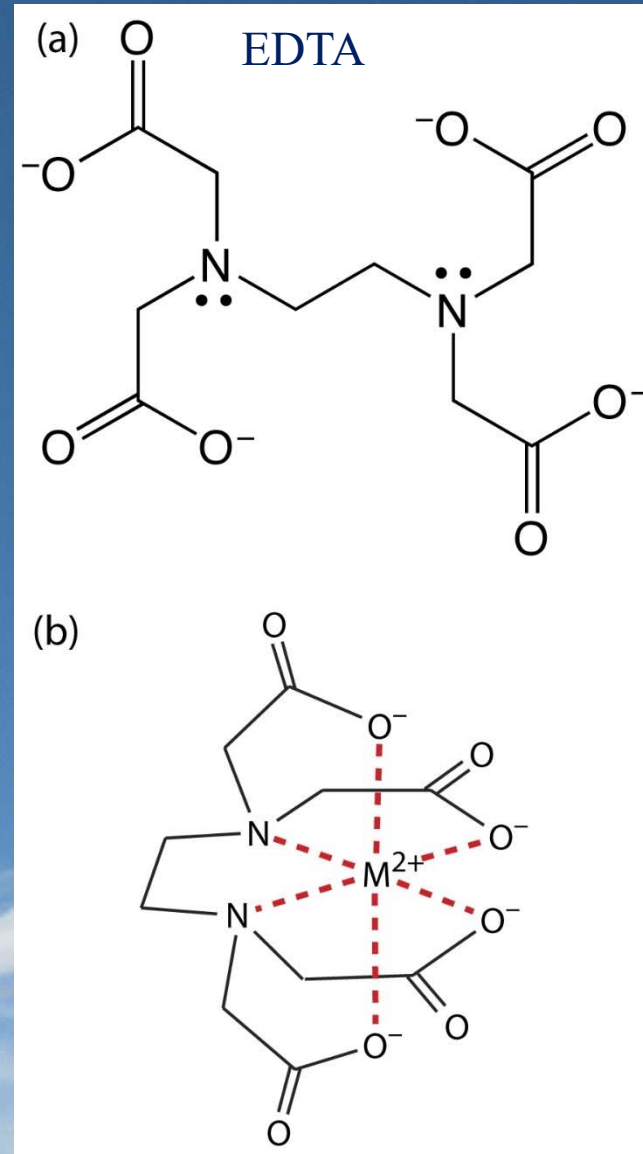


- Kompleks tetracijanonikelat (II) je vrlo stabilan prema vrednosti konstante stabilnosti:

$$K_{\text{stab}} = \frac{1}{10^{-22}} \Rightarrow (K_{\text{stab}} \sim 10^{22}).$$



- Kompleksiranje u rastvoru leži u osnovi mnogih metoda hemijske analize i postupaka razdvajanja jona u rastvoru.
- Različiti joni prelaznih metala mogu selektivno određivati menjajući koncentraciju EDTA liganda i pH u rastvoru pri čemu se neki vezuju u stabilne komplekse, drugi u nestabilne, a neki ostaju u rastvoru i na taj način se mogu odrediti jedni pored drugih.
- Kompleksi sa helatnim ligandima u odnosu na komplekse metala sa monodentatnim ligandima preko istih donor atoma su stabilniji.



- Vrednosti konstante stabilnosti, kako i konstante disocijacije imaju određenu vrednost na određenoj temperaturi, što daje mogućnost da se odredi standardna **Gibbs-ova energija**,  $\Delta G^\circ$ , po jednačini:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta^\circ$$

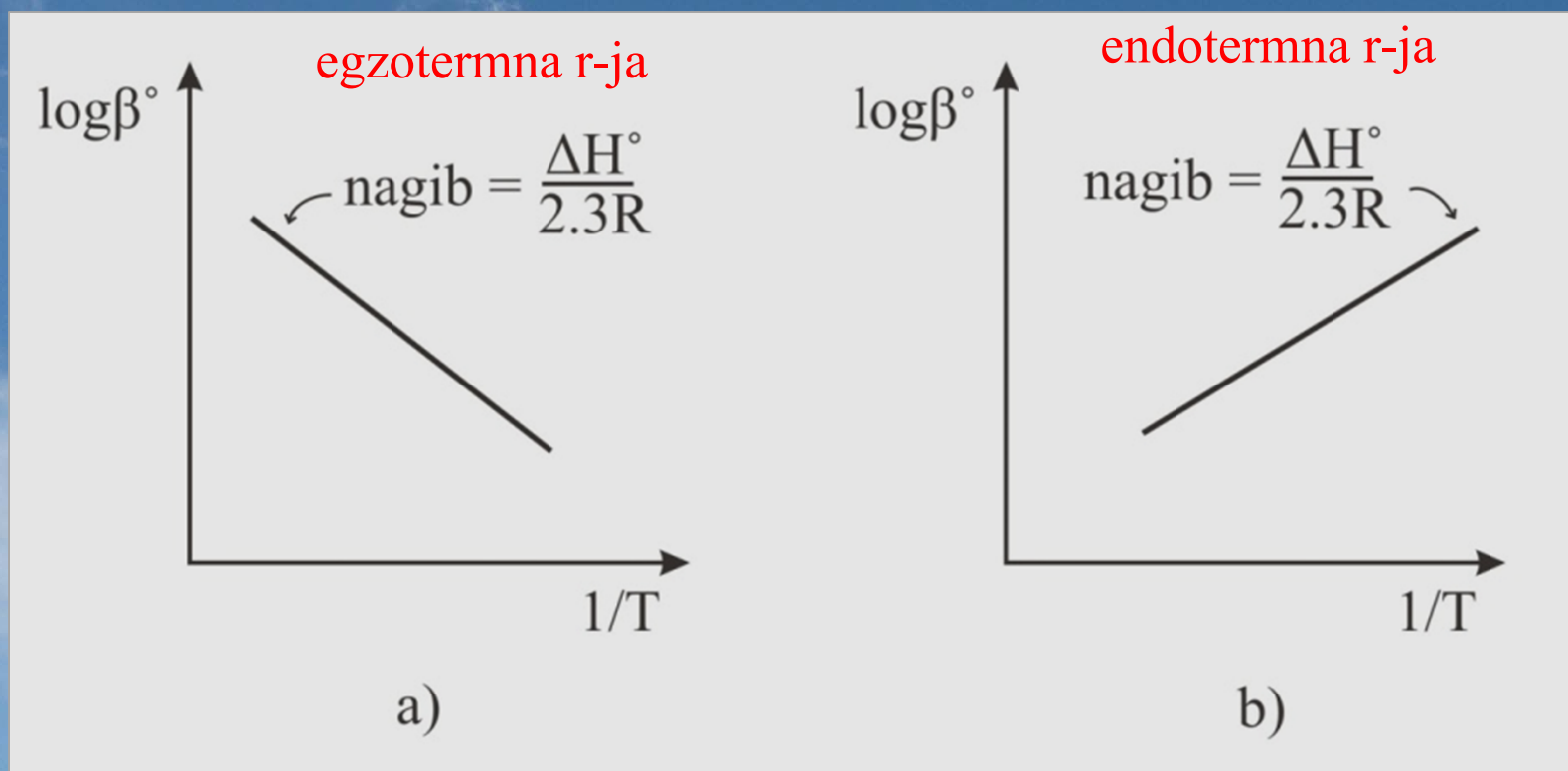
- Iz vrednosti konstante  $\beta^\circ$  na različitim temperaturama može se odrediti  $\Delta H^\circ$  reakcije kompleksiranja:

$$\frac{d \ln \beta^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

- A za uzan temperaturski interval:

$$\log \beta^\circ = - \frac{\Delta H^\circ}{2,3 RT} + \text{const.}$$

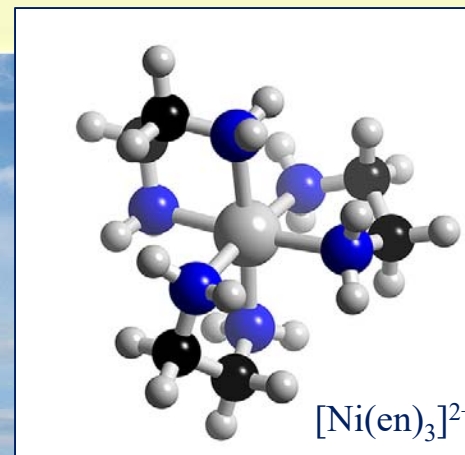
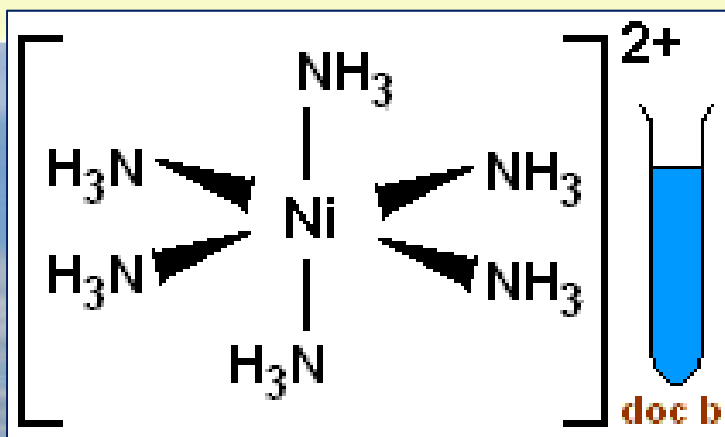
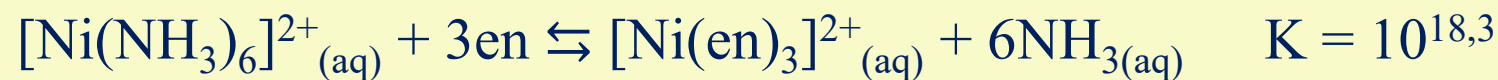
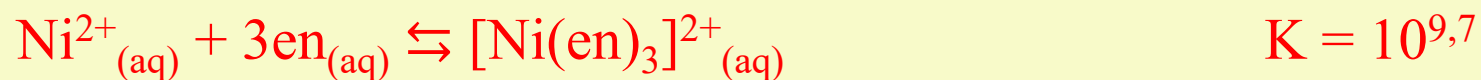
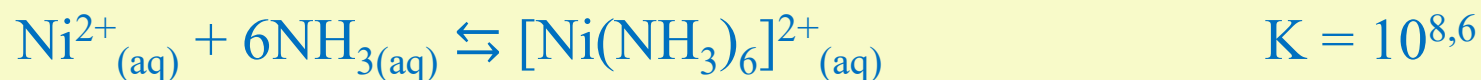
- Iz grafične zavisnosti  $\log\beta^\circ = f\left(\frac{1}{T}\right)$  iz nagiba prave  $\frac{\Delta H^\circ}{2,3 R}$  izračunava se entalpija kompleksiranja, što je ilustrovano na sledećoj slici:





**Primer:** Formiranje kompleksa  $Ni^{2+}$  sa monodentatnim i bidentatnim N-donor ligandima.

- Nikal(II) sa amonijakom formira heksaaminski kompleks, a sa etilendiaminom takođe ostvaruje 6  $Ni^{2+}$ -N veza i formira kompleks oktaedarske koordinacije.



- Ovi kompleksi se razlikuju po stabilnosti.
- Kompleks nikla sa etilendiaminom koji sadrži tri helatna prstena je oko  $10^{10}$  puta stabilniji i to pre svega iz entropijskih razloga (*od četiri čestice u rastvoru heksaaminskog kompleksa nastaje sedam čestica, etilendiaminski kompleks i amonijak*):

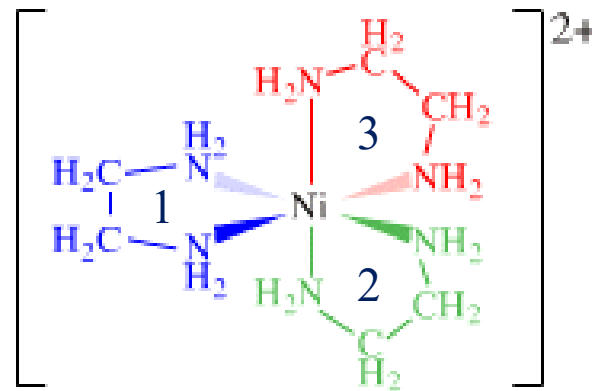


$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -67 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -12 \text{ kJ/mol}$$

$$T\Delta S^\circ = -55 \text{ kJ/mol}$$



- U nekim drugim primerima entalpija može biti i pozitivna, ali u svakom slučaju taj uticaj je mnogo manji na formiranje kompleksa od uticaja entropijskog udela na vrednost promene standardne slobodne energije.

# Energija stabilizacije u ligandnom polju

- Raspored  $d$  elektrona jona metala po energetske podnivoima, u kompleksu, je konfiguracija u ligandnom polju.
- Kao posledica određene usmerenosti ligandnog polja dolazi do ukidanja degeneracije  $d$  podnivoa.
- Kod oktaedarskih kompleksa popunjavanjem nižih energetske nivoa joni metala prelaze u **stabilnije stanje za  $0,4\Delta_o$**  u odnosu na osnovno, ali energetski petostruko istovetno stanje.
- **Razliku u energiji između stabilnijih i manje stabilnih energetske nivoa je energija stabilizacije.**
- Elektroni koji popunjavaju viši energetski nivo **umanjuju efekat stabilizacije za  $0,6\Delta_o$**  jedinica pojedinačno pri maksimalnoj popunjenosti.
- Energija stabilizacije je rezultat razlike broja elektrona na nižem i višem energetskom nivou, i njihovog doprinosa stabilizaciji.

$$E_{O_h} = -n0,4\Delta_o + m0,6\Delta_o$$

$$E_{T_d} = -n0,6\Delta_o + m0,4\Delta_o$$

**n** – broj elektrona u  $t_{2g}$  nivou kod  $O_h$ , odnosno u  $e$  kod  $T_d$  ligandnog polja,

**m** – broj elektrona u  $e_g$  kod  $O_h$ , odnosno u  $t_2$  kod  $T_d$  ligandnog polja.

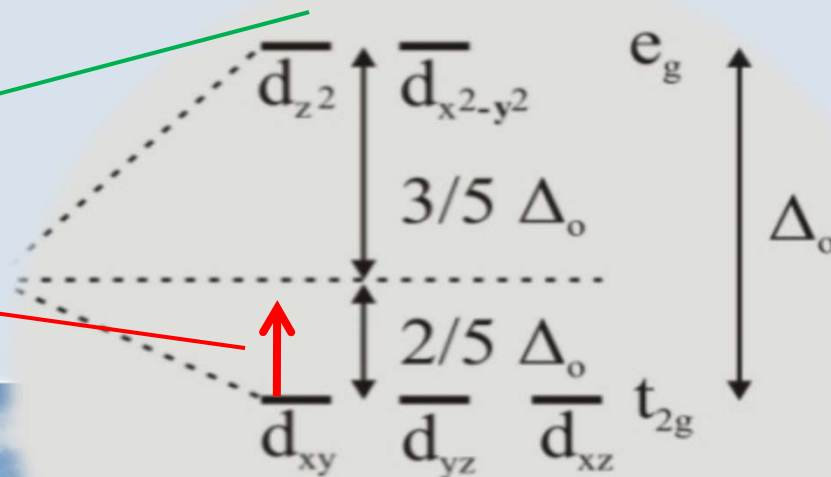
## Izračunavanje energije stabilizacije za $\text{Ti}^{3+}$ jon u Oh ligandnom polju.



$$E_{\text{Oh}} = -n \cdot 0,4 \Delta_o + m \cdot 0,6 \Delta_o$$

$$E_{\text{Oh}} = -\mathbf{1} \cdot 0,4 \Delta_o + \mathbf{0} \cdot 0,6 \Delta_o$$

$$E_{\text{Oh}} = -\mathbf{0,4} \Delta_o$$



E nivo d orbitala  
u oktaedarskom polju

- Raspodela  $d$  elektrona zavisi od energetske razlike izražene kao širina rascepa  $\Delta_o$  i *energije sparivanja elektrona (P)* na degenerisanom energetskom nivou.

$d^n$	Jon	ligand	P [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_o$ [cm <sup>-1</sup> ]	Spin. stanje
$d^4$	Cr <sup>2+</sup>	6H <sub>2</sub> O	23 500	13 900	visokospinsko
	Mn <sup>3+</sup>	6H <sub>2</sub> O	28 000	21 000	visokospinsko
$d^5$	Mn <sup>2+</sup>	6H <sub>2</sub> O	25 000	7 800	visokospinsko
	Fe <sup>3+</sup>	6H <sub>2</sub> O	30 000	13 700	visokospinsko
$d^6$	Fe <sup>2+</sup>	6H <sub>2</sub> O	17 600	10 440	visokospinsko
		6CN <sup>-</sup>		33 000	niskospinsko
	Co <sup>3+</sup>	6F <sup>-</sup>	21 000	13 000	visokospinsko
		6NH <sub>3</sub>		23 000	niskospinsko
$d^7$	Co <sup>2+</sup>	6H <sub>2</sub> O	22 500	9 300	visokospinsko



- **U slabom ligandnom polju ( $\Delta_o < P$ )** i u okruženju jona metala, u kompleksima tipa  $ML_6$  formiraju se visokospinski kompleksi sa maksimalnim brojem nesparenih elektrona.
- **U jakom ligandnom polju ( $\Delta_o > P$ )**, metali (sa  $d^4$  i više elektrona) grade niskospinske komplekse  $O_h$  koordinacije.
- Spinsko stanje kompleksa zavisi od prirode i metala i liganada.
- U kompleksima  $ML_6$  konfiguracije  $d$  elektrona metala  $d^1$  ( $Ti^{3+}$ ),  $d^2$  ( $Ti^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ),  $d^3$  ( $Cr^{3+}$ ),  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ),  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ),  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ) ne zavise od jačine ligandnog polja.

- Sparivanjem elektrona troši se energija P kojom se savladava međuelektronsko odbijanje.
- Minimalno odbijanje elektrona postiže se njihovom maksimalnom udaljenošću i maksimalnom izmenom pa su moguće konfiguracije:

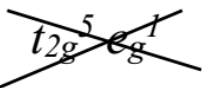
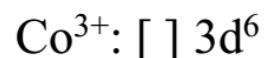
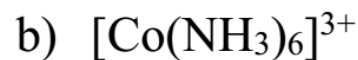
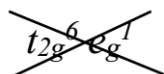
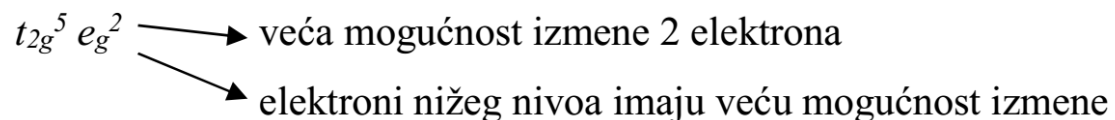
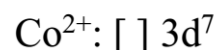
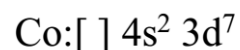
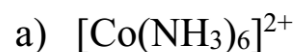
$d^3(t_{2g}^3 e_g^0)$  – za sve jačine polja,

$d^4(t_{2g}^3 e_g^1$  ili  $t_{2g}^4)$  – za slabo i jako polje,

$d^7(t_{2g}^5 e_g^2$  ili  $t_{2g}^6 e_g^1)$  – za slabo, odnosno jako polje.

- Na vrednost energije sparivanja utiče ukupan broj elektrona jona metala. Za veći broj  $d$  elektrona postoji veća mogućnost izmene, a veća energija izmene “znači” manji doprinos stabilizaciji

**Primer: Analiza stabilnosti mogućih elektronskih konfiguracija u  $O_h$  kompleksima.**



- Niskospinsko stanje jona  $d^6$  pogodnije nego za  $d^5$  i  $d^4$ .
- Svi kompleksi Co<sup>3+</sup>, osim  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  su niskospinski.
- Fe<sup>3+</sup> ( $d^5$ ) gradi iz istih razloga, visokospinske komplekse ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ), osim sa ligandima jakog polja  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  konfiguracije  $t_{2g}^5 e_g^0$ .

## Primer: Geometrija kompleksa metala $d^8$ .

➤ Joni  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) grade hloridne komplekse sa koordinacionim brojem 4:

- $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $e^4 t_2^4$  tetraedarske strukture, zbog malog radijusa jona nikla (Ni je metal I prelazne serije, 3d).
- $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , su kvadratnoplanarne strukture, niskospinski jer su joni metala polarizabilniji i “trpe” veći uticaj elektrostatičkog polja liganada (ono je za njih “jače”), (Pd je 4d-metal, a Pt 5d-metal, odnosno metal III prelayne serije).

Broj d elektrona	$O_h$ polje	$T_d$ polje
1, 6	$2/5 \Delta_o$	$3/5 \Delta_t$
2, 7	$4/5 \Delta_o$	$6/5 \Delta_t$
3, 8	$6/5 \Delta_o$	$4/5 \Delta_t$
4, 9	$3/5 \Delta_o$	$2/5 \Delta_t$
0, 5, 10	$0^* \Delta_o$	$0^* \Delta_t$

\*nema stabilizacije jona metala u polju liganada

# Posledice prisustva/otsustva energije stabilizacije u ligandnom polju

## strukturni efekti

- Jan-Telerov (Jahn-Teller) efekat (deformacija geometrijske strukture)
- veličina jonskih radijusa jona metala

## termodinamički efekti

- energija hidratacije jona metala,
- energija kristalne rešetke halogenida tipa  $\text{MX}_2$ ,
- konstante formiranja kompleksa jona  $\text{M}^{2+}$ ,
- odnos stabilnosti kompleksa oktaedarske/tetraedarske koordinacije sa istim ligandom.

- **Komplekse pravilne geometrijske strukture** grade centralni metalni joni sa podjednakom popunjenošću  $d$  energetske podnivoa elektronima, u oktaedarskim  $\text{ML}_6$  kompleksima. To su joni bez energije stabilizacije u ligandnom polju:

$d^{10} = t_{2g}^6 e_g^4$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  u svakom ligandnom polju,

$d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  u slabom ligandnom polju,

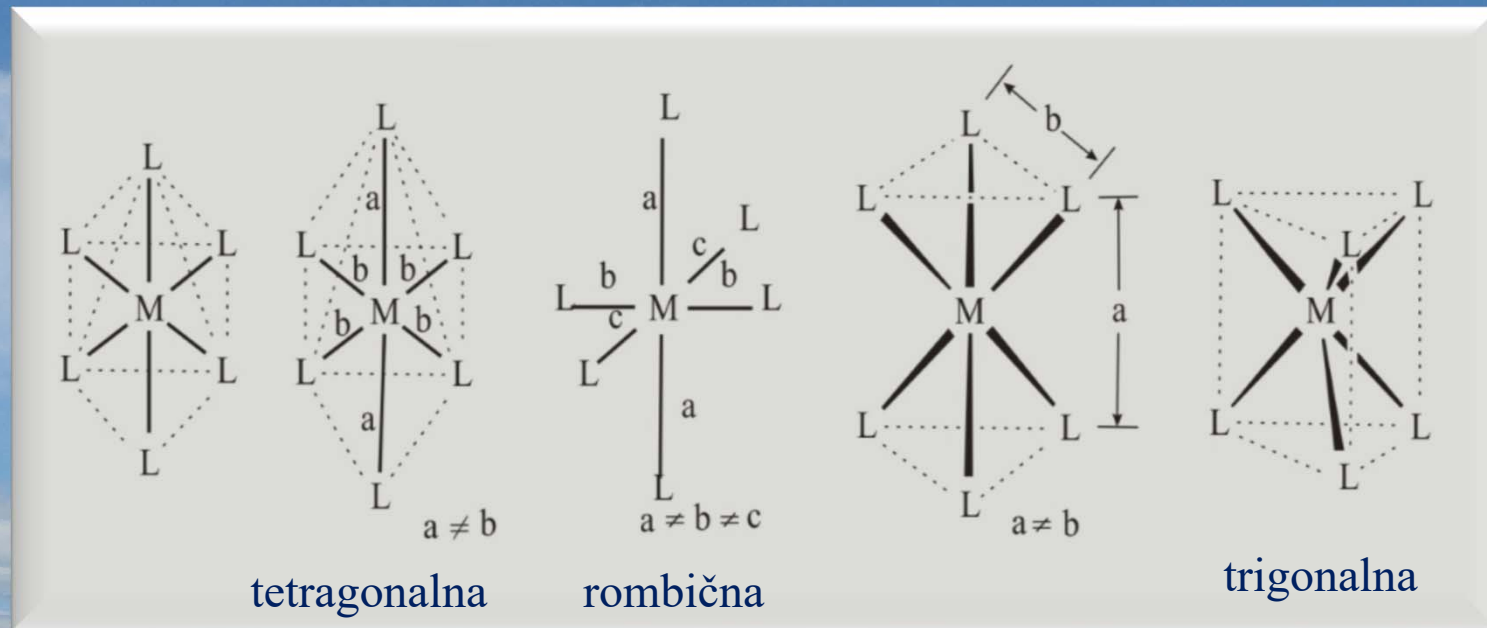
$d^0 = t_{2g}^0 e_g^0$ ;  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ali i  $\text{Ca}^{2+}$  u svakom ligandnom polju.



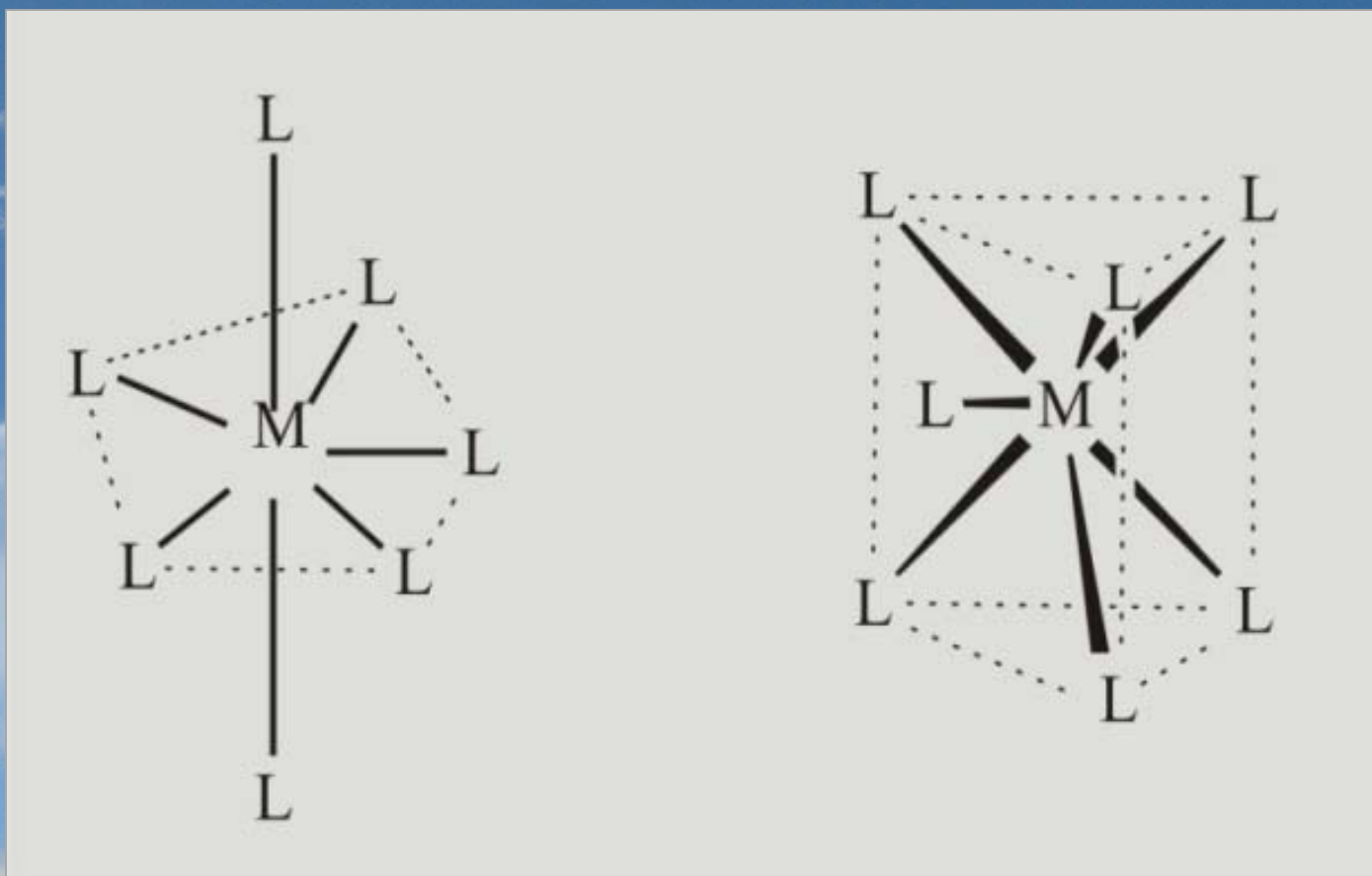
## Jan-Telerov efekat

Jan i Teler su pokazali da nijedan nelinearni molekul ne može biti stabilan u degenerisanom stanju, već trpi deformaciju koja menja geometrijsku strukturu, promenom rastojanja M–L ukida degeneraciju, što dovodi do stabilizacije sistema.

Kompleksi oktaedarske strukture mogu pokazivati tetragonalnu deformaciju, tako što se skraćuju ili produžuju dve M–L veze u aksijalnom položaju, kao i rombičnu i trigonalnu deformaciju.



Deformacija kompleksa sa koordinacionim brojem 7 iz pentagonalno piramidalne u stabilniju trigonalno prizmatičnu strukturu



## 1) Prvilna oktaedarska struktura (podjednaka popunjenost)

- $d^5 \Rightarrow t_{2g}^3 e_g^2$  ( $Mn^{3+}/Fe^{3+}$  slabo polje)
- $d^{10} \Rightarrow t_{2g}^6 e_g^4$  ( $Zn^{2+}/Cu^+$ )

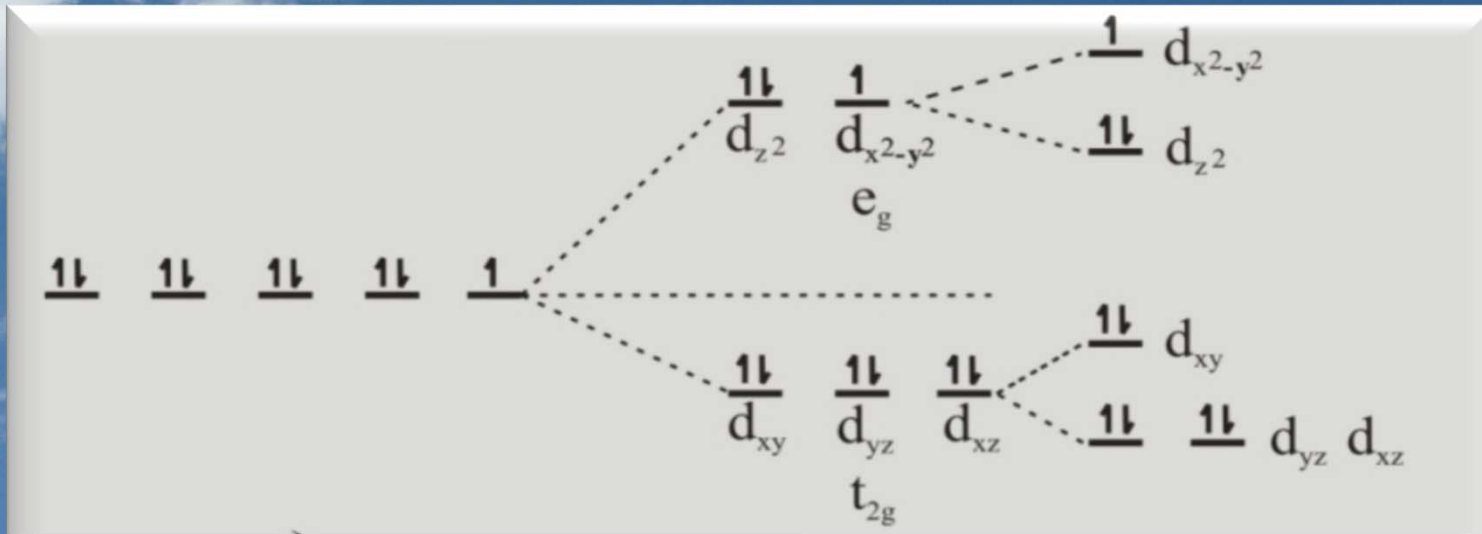
## 2) Malo odstupanje

- $d^3 \Rightarrow t_{2g}^3 e_g^0$  ( $Cr^{3+}$ )
- $d^8 \Rightarrow t_{2g}^6 e_g^2$  ( $Ni^{2+}$ )
- $d^6 \Rightarrow t_{2g}^6 e_g^0$  ( $Co^{3+}$  jako polje)

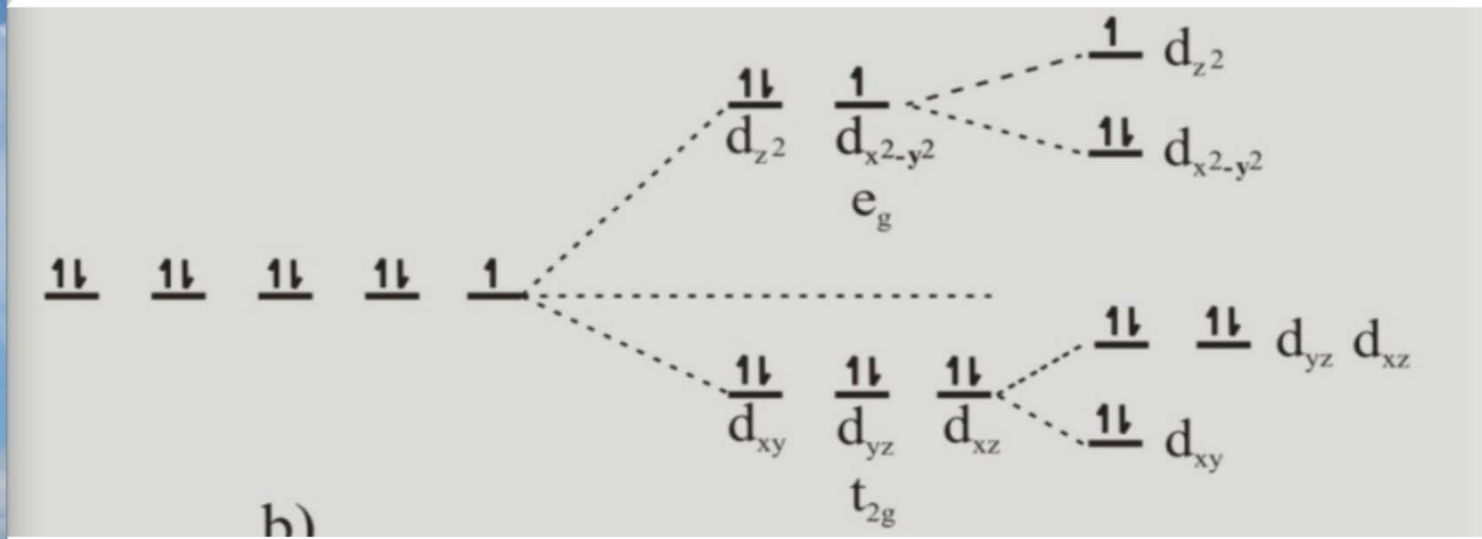
## 3) Najveće odstupanje

- $d^9 \Rightarrow t_{2g}^6 e_g^3$  ( $Cu^{2+}$ )
- $d^4 \Rightarrow t_{2g}^3 e_g^1$  ( $Cr^{2+}$  i  $Mn^{2+}$ )

Cepanje energetske nivoa d-orbitala centralnog jona elektronske konfiguracije  $d^9$  za različitu vrstu tetragonalne deformacije



*izduženi oktaedar*



b)

*spljošteni oktaedar*

- Kod kompleksa **tetraedarske koordinacije** centralnog jona metala, pravilne geometrijske strukture grade joni konfiguracije

$$d^2 (e^2 t_2^0),$$

$d^5 (e^2 t_2^3)$  nezavisno od jačine ligandng polja.

- „*Pozitivan*” *Jan-Telerov efekat* očekuje se kod kompleksnih jona d-metala sa sledećim brojem elektrona:

$$d^1 (e^1 t_2^0),$$

$$d^3 (e^2 t_2^1),$$

$$d^4 (e^2 t_2^2),$$

$$d^8 (e^4 t_2^4),$$

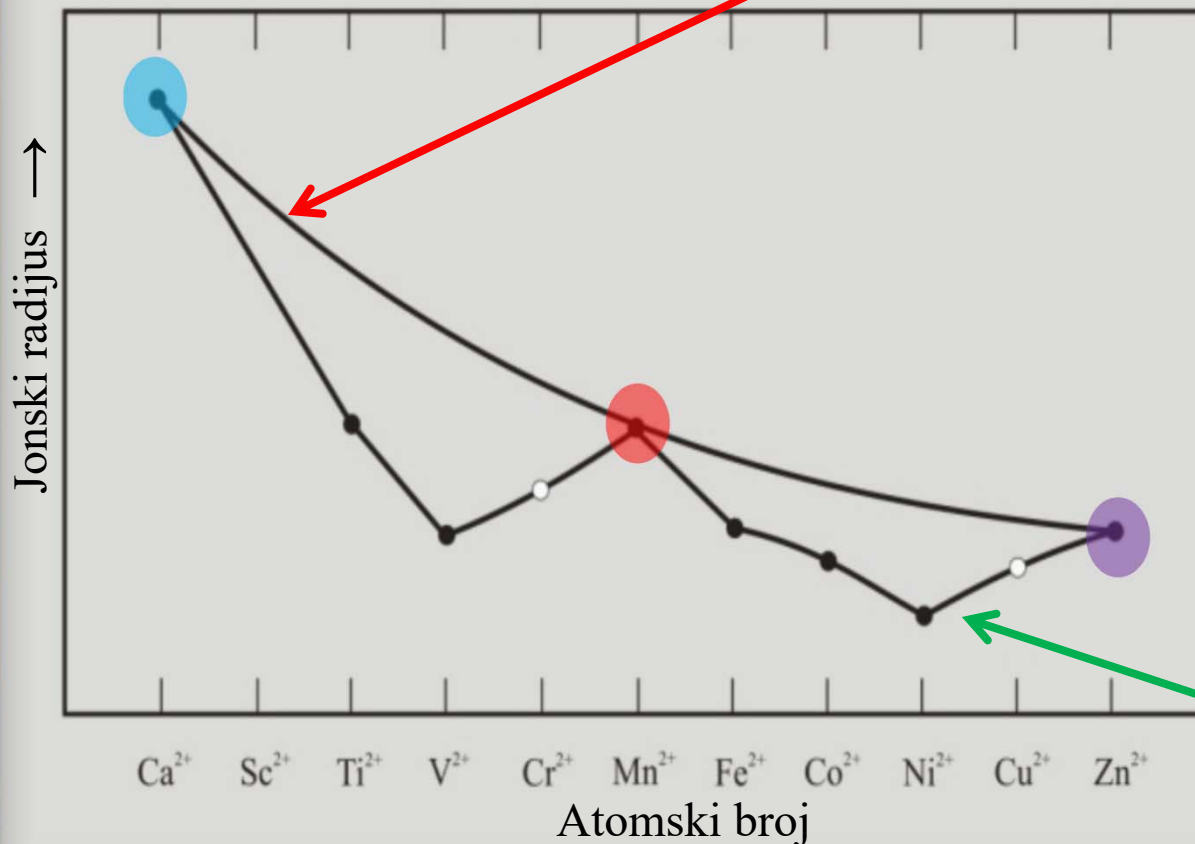
$$d^9 (e^4 t_2^5).$$



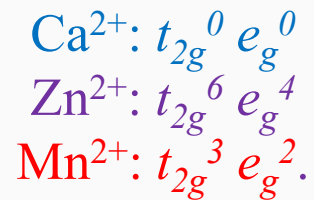
## Veličina jonskih poluprečnika

- Zavisnost jonskog radijusa  $M^{2+}$  jona metala 4. periode. „Teorijska prava” predstavlja „ponašanje” predviđeno na osnovu efekata skrininga i varijacija u efektivnom nuklearnom naelektrisanju ( $Z_{\text{eff}}$ ), pretpostavljajući sfernu distribuciju 3d elektrona.

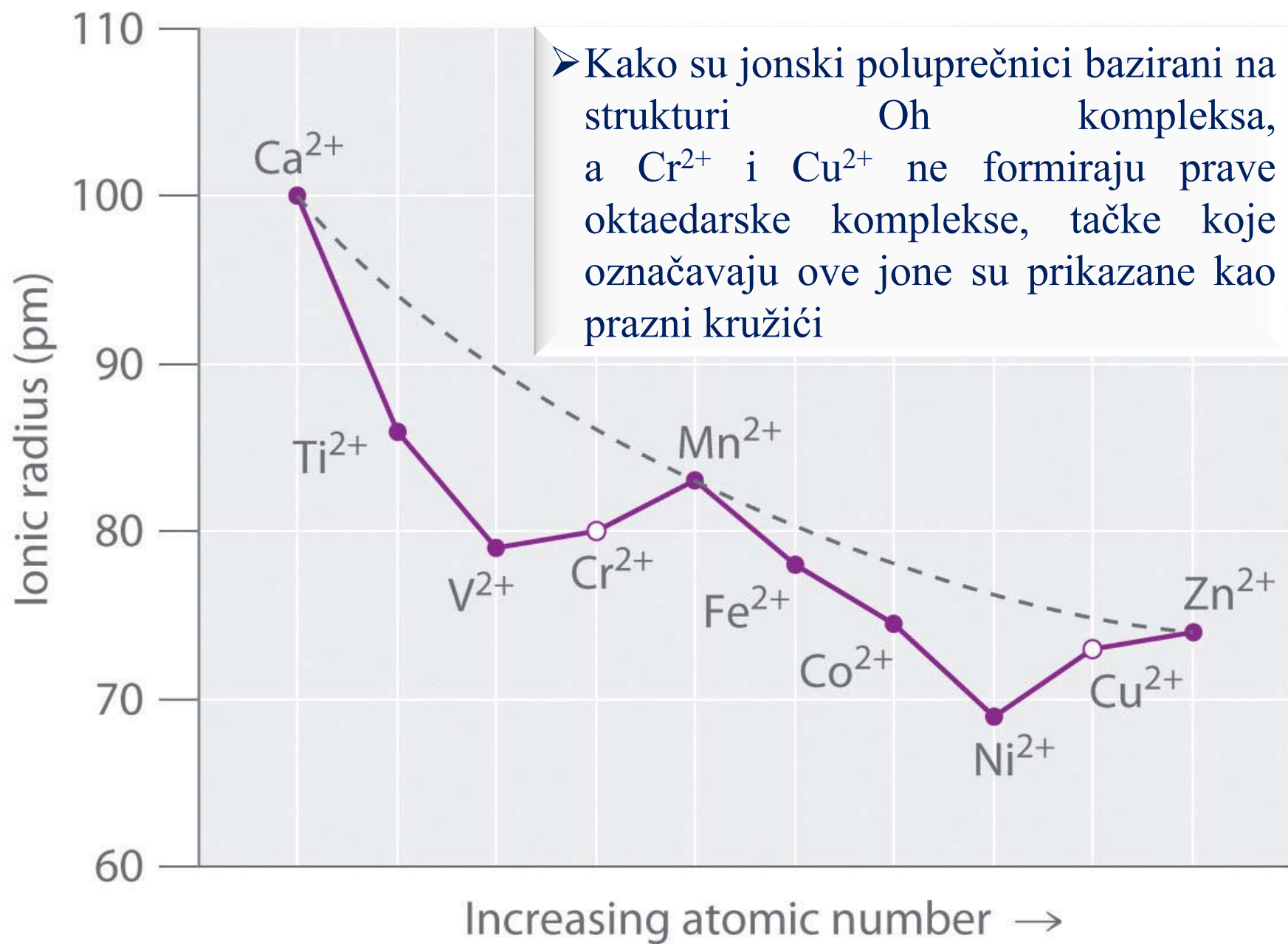
Teorijska prava



raspodela  $d$  elektrona je sfernosimetrična, tako da su svi  $d$  elektroni u podjednakoj meri izloženi uticaju liganada:



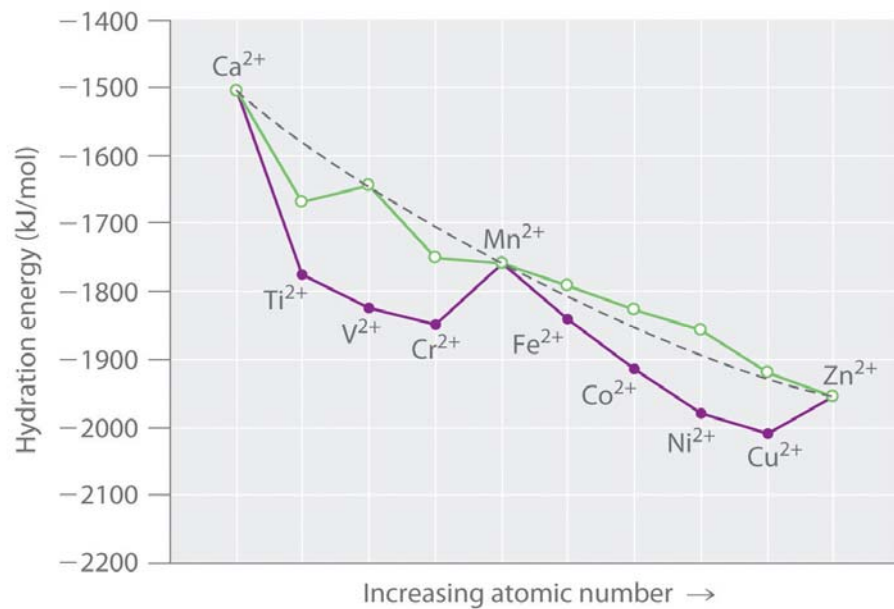
Eksperimentalno  
dobijena prava



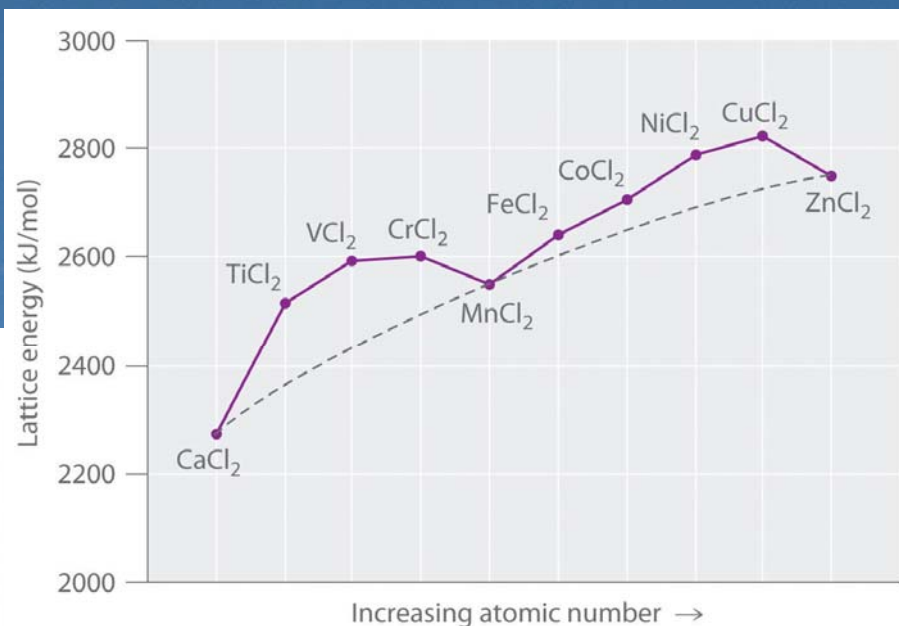
- Samo  $\text{Ca}^{2+}(\text{d}^0)$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (visokospinski  $\text{d}^5$ ), i  $\text{Zn}^{2+} (\text{d}^{10})$  „leže“ na isprekidanoj liniji. Svi drugi dvovalentni metali joni nalaze se ispod teorijske prave (isprekidane linije) zbog asimetrične distribucije  $d$  elektrona.
- Zašto asimetrična distribucija  $d$  elektrona dovodi do toga da su radijusi metalnih jona manji od očekivanih može se objasniti na primeru  $\text{Ti}^{2+}$  jona, koji ima  $\text{d}^2$  konfiguraciju i oba elektrona su u  $t_{2g}$  orbitalama.
- Kako su  $t_{2g}$  orbitale direktno između liganata, dva  $d$  elektrona nisu u stanju da „štite“ ligande od nuklearnog naelektrisanja.
- Prema tome, ligandi trpe veći efektivni nuklearni naboj od predviđenog, udaljenost metala i liganda je neuobičajeno kratka, a ionski radijus manji od očekivanog.
- Ako bi se ta dva elektrona ravnomerno raspodelila na svih pet  $d$  orbitala, bili bi mnogo efikasniji u skriningu liganda iz nuklearnog naboja, čineći razdaljine metal-ligand duži i dajući metal većem ionskom radijusu.

# Energija hidratacije

- Hidratacija jona metala  $M^{2+}$  prve prelazne serije praćena je oslobađanjem toplote po reakciji:



(a)



(b)



- Iako se hidratacione energije ne mogu direktno meriti, one se mogu izračunati iz eksperimentalno izmerenih veličina pomoću termohemijskih ciklusa.
- Na prethodnoj slici *a* prikazan je dijagram energija hidratacije  $M^{2+}$  jona 4. periode u odnosu na atomski broj.
- Kao i na slici koja pokazuje zavisnost jonskih poluprečnika od atomskog broja  $M^{2+}$  katjona, tako i ovde samo tri katjona sa sferno simetričnim distribucijama *d* elektrona ( $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ ) „leže” na isprekidanoj linii (teorijska prava).
- Na slici pod *a* isprekidana linija odgovara energijama hidratacije izračunatim isključivo na osnovu elektrostatičkih interakcija.
- Oduzimanje CFSE vrednosti za  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  jone iz eksperimentalno određenih hidratacionih energija dobijaju se tačke prikazane kao otvoreni krugovi, koji leže veoma blizu izračunate krive. Stoga je CFSE prvenstveno odgovorna za razlike između izmerenih i izračunatih vrednosti energija hidratacije.



- Proporcionalno porastu broja  $d$  elektrona koji stabilizuju sistem,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$ , energija hidratacije raste zbog dodatno oslobođene energije stabilizacije, tako da se hidratacijom tih jona oslobađa:

$$E_{\text{hidratacije}} + E_{\text{stabilizacije u ligandnom polju}}$$

- Potpuna analogna zavisnost  $\Delta H$  u funkciji broja  $d$ -elektrona jona metala dobijena je i za entalpije formiranja kompleksa sa drugim ligandima, kao što je formiranje amonijačnih kompleksa:



- Spontano odvijanja ove reakcije povezano je sa smanjenjem Gibbs-ove energije,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ,  $\Delta G < 0$ , i ravnoteža kompleksiranja je više pomerenjena u desnu stranu.

## Konstante formiranja kompleksnih jona

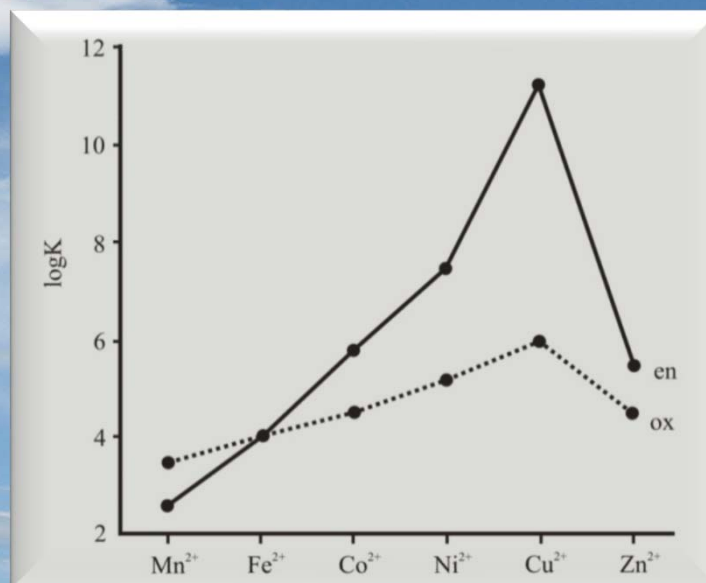
- Ako se posmatraju vrednosti konstanti formiranja tipskih kompleksnih jona  $M^{2+}$  metala prve prelazne serije sa N-donor ili O-donor ligandima uočava se određena pravilnost u promeni istih:



- Porast vrednosti konstante stabilnosti prati Irving-Vilijamsov niz (Irving Williams):



- najmanja je za jone bez energije stabilizacije  $d^5$  ( $Mn^{2+}$ ) i  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ).



## Magnetne osobine kompleksnih jedinjenja

- Nespareni elektroni određuju osobine kompleksa, tj. njihovu paramagnetičnost.
- Magnetni moment ( $\mu$ ) nekog kompleksnog jedinjenja određuje na osnovu sledećih relacija:

$$\mu = 2\sqrt{S(S + 1)} \text{ BM ili } \mu = \sqrt{n(n + 2)} \text{ BM}$$

gde je:

- **S** – spinski kvantni broj osnovnog terma, određen zbirom kvantnih brojeva  $s_i$  svih nesparenih elektrona:

$$S = \sum s_i = n \cdot \frac{1}{2},$$

- **n** – broj nesparenih elektrona,
- **BM** – osnovna jedinica magnetizma (Borov magneton).

➤ Magnetni moment  $O_h$  kompleksa metala I prelaze serije.

	$3d^n$	Jon metala	Broj nesparenih $e^-$	$\mu$ [BM]
	$d^0$	$Sc^{3+}$	0	0
	$d^1$	$Ti^{3+}$	1	1.73
	$d^2$	$V^{3+}$	2	2.83
	$d^3$	$Cr^{3+}$	3	3.87
Slabo polje	$d^4$	$Cr^{2+}$	4	4.90
	$d^5$	$Fe^{3+}$	5	5.92
	$d^6$	$Fe^{2+}$	4	4.90
	$d^6$	$Co^{3+}$	4	4.90
	$d^7$	$Co^{2+}$	3	3.87
Jako polje	$d^4$	$Cr^{2+}$	2	2.83
	$d^5$	$Fe^{3+}$	1	1.73
	$d^6$	$Co^{3+}$	0	0
	$d^7$	$Co^{2+}$	1	1.73
	$d^8$	$Ni^{2+}$	2	2.83
	$d^9$	$Cu^{2+}$	1	1.73

## Izračunati magnetni moment kompleksniog jona $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



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

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

$$\mu = 3^{1/2} = 1.73 \text{ BM}$$



# Spektrohemijski niz liganada

- Empirijski utvrđen niz liganada prema porastu jačine ligandnog polja koje proizvode je **spektrohemijski niz liganada**.

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- \leq OH^-, ONO^- < OH_2 < NCS^- < NCCH_3 < NH_3, py < NO_2^- < CN^-, NO, CO$

mali rascep ( $\Delta$ )  
ligandi slabog polja  
 $\pi$ -donor ligandi  
visokospinski kompleksi

Akva kompleksi Co(III) jona sa različitim ligandima



veliki rascep ( $\Delta$ )  
ligandi jakog polja  
 $\pi$ -akceptor ligandi  
niskospinski kompleksi

Ligandi slabog polja (levo) absorbuju u oblasti nisko-energetskih crvenih talasnih dužina i zbog toga je zelena boja

Ligandi jakog polja (desno) absorbuju u oblasti visoko-energetskih ljubičastih talasnih dužina i zbog toga je boja narandžasta do bela

- Posmatranjem spektrohemijskog niza može se uočiti da neki neutralni molekuli proizvode jače ligandno polje od nekih negativno naelektrisanih jona.
  - To je rezultat interakcija metal–ligand pri kojima jezgra metala privlače elektrone liganada, posebno one iz „glomaznijih“ orbitala, a *d* elektroni metala bivaju privučeni u polje dejstva jezgra liganda.
  - To širenje delokalizacije elektrona naziva se **nefeloakustički efekat** i on omogućava razumevanje zašto je ligandno polje za  $I^-$  i  $Br^-$  malo, iako su to joni velikih dimenzija.
- 
- Ligandi sa slobodnim protivveznim  $\pi$ -MO niske energije preko njih interaguju sa *d*-elektronima jona metala  $t_{2g}$  nivoa i snižavaju njihovu energiju, pa su  $CN^-$  i CO ligandi sa jakim ligandnim poljem.

- Širina rascepa raste sa porastom jačine ligandnog polja, a *asporpcioni maksimumi se pomeraju prema kraćim talasnim dužinama*.
- U cijanidnim kompleksima se pored koordinativne ostvaruje delimično i jonska M–L veza koja povećava energiju cepanja.

$$E = h \nu = \frac{c h}{\lambda} = h c \nu$$

gde je:

E – energija cepanja,

h – Plankova konstanta ( $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$  Js),

$\nu$  – frekvencija,

c – brzina svetlosti ( $c = 3 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>),

$\lambda$  – talasna dužina [m].

- Za jedan mol supstance:

$$\Delta = E \cdot N_A = \frac{c h}{\lambda} \cdot N_A$$

gde je:

$N_A$  – Avogadrov broj ( $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>).

➤ Primeri veličine rascepa  $\Delta_o$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] u tipskim kompleksima metala prve prelazne serije sa različitim ligandim

Joni	Konfiguracija	Ligandi			
		$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{CN}^-$
$\text{Cr}^{3+}$	$d^3$	13 800	17 400	21 600	26 100
$\text{Mn}^{2+}$	$d^5$	/	15 900	/	/
$\text{Co}^{3+}$	$d^6$	/	18 200	22 900	33 800
$\text{Ni}^{2+}$	$d^8$	7 200	8 500	10 800	/

- Sa porastom broja protona i ukupnog broja elektrona d-metala analognih metala I, II i III prelazne serije, raste energija cepanja i apsorpcioni maksimum se pomeraju prema kraćim talasnim dužinama te su zato jedinjenja 3d-metala intenzivno obojena, a jedinjenja iridijuma bezbojna.

	$[M(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		Ligandno polje	$[\text{cm}^{-1}]$
<b>I</b>	3d	$\text{Co}^{3+}$	$\Delta_o$	23 000
<b>II</b>	4d	$\text{Rh}^{3+}$	$1\frac{1}{2} \Delta_o$	34 000
<b>III</b>	5d	$\text{Ir}^{3+}$	$\sim 2 \Delta_o$	41 000



# Popunjenost d orbitala kod niskospinskih i visokospinskih kompleksa $d^4$ - $d^7$

