



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**

*K4\_P6*

# Formiranje kompleksnih jedinjenja

➤ **Verner (A. Werner)** → strukturu kompleksnih jedinjenja postojanjem dve vrste valenci (kraj 19-og veka)

➤ **Sidžvik (N. Sidgwick)** → nastajanje kompleksnih jedinjenja - težnja metala i njihovih jona da se okruže određenim brojem liganada koji imaju slobodne elektronske parove i tako dođu do stabilne elektronske konfiguracije plemenitih gasova

➤ **Poling (L. Pouling)** → Verner + Sidžvik + hibridizacija slobodnih s, p i d orbitala centralnog atoma u okviru *teorije valentne veze*

## ➤ **Bete (H. Bethe)**

- ✓ “**način na koji nastaju i kristali**” , posmatrao je ligande kao tačkasta naelektrisanja.
- ✓ Negativno naelektrisani ligandi, pravilno raspoređeni oko centralnog atoma, stvaraju elektrostatičko polje koje odbija  $d$  elektrone i ukida degeneraciju  $d$  energetske podnivoa i dolazi do cepanja  $d$  podnivoa centralnog atoma metala u kompleksu.
- ✓ Kako su ligandi, po pravilu, smešteni na vrhovima pravilnih poliedara, teorija grupa je pogodan matematički aparat za kvalitativno ispitivanje osobina kompleksa.
- ✓ Ovaj pristup u objašnjenju nastajanja kompleksa poznat je pod nazivom **teorija kristalnog polja**.

➤ **Hund (F. Hund), Hikel (E. Hückel) i Van Vlek (V. Vleck)**

✓ **teorija molekulskih orbitala.**

✓ Veza između centralnog atoma metala i donorskog atoma liganda ostvaruje se preklapanjem atomskih orbitala iste simetrije. Pri tom nastaje isti broj molekulskih orbitala, pola vezivnih i isto toliko protivvezivnih.

## ➤ Teorija ligandnog polja

- ✓ daje najbolji opis osobina jedinjenja prelaznih metala i uticaj strukture centralnog jona metala i prirode liganada na strukturu istih.
- ✓ Objašnjenje osobina kompleksa i njihovih spektara.
- ✓ Ovaj koncept je nastao i razvio se iz teorije kristalnog polja, koja je dopunjena postavkama teorije molekulskih orbitala.
- ✓ Uzima se u obzir veličinu liganada jer se oni teško mogu svesti na tačkasta naelektrisanja.

# Molekulsko-orbitalna teorija (MO) kompleksa prelaznih metala

- MO teorijom se može objasniti:
  - nastajanje kompleksnih jona,
  - priroda veze M-L.

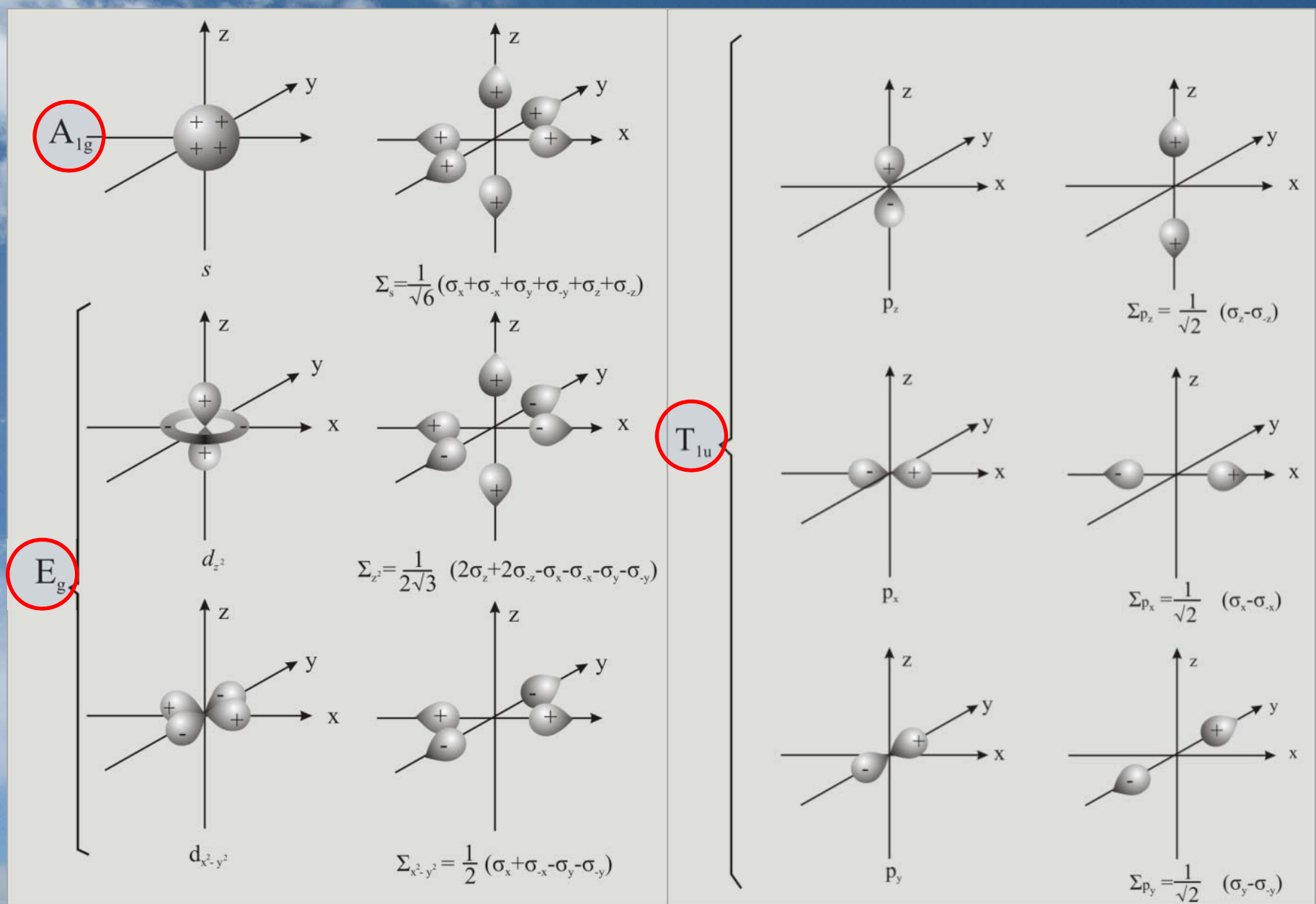
- Do prekrivanja orbital po MO teoriji dolazi uvek kada su ispunjeni:
  - energetski i
  - simetrijski uslovi.

➤ Razvrstavanje i označavanje orbitala jona metala u  $O_h$  ligandnom polju prema njihovim simetrijskim karakteristikama

Orbitala metala	Oznaka	Kombinacija orbitala liganada
$s$	$A_{1g}$	$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$
$p_x$	$T_{1u}$	$\Sigma_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x})$
$p_y$		$\Sigma_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y})$
$p_z$		$\Sigma_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z})$
$d_z^2$	$E_g$	$\Sigma_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$
$d_{x^2-y^2}$		$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y + \sigma_{-y})$
$d_{xz}, d_{yz}, d_{zx}$	$T_{2g}$	

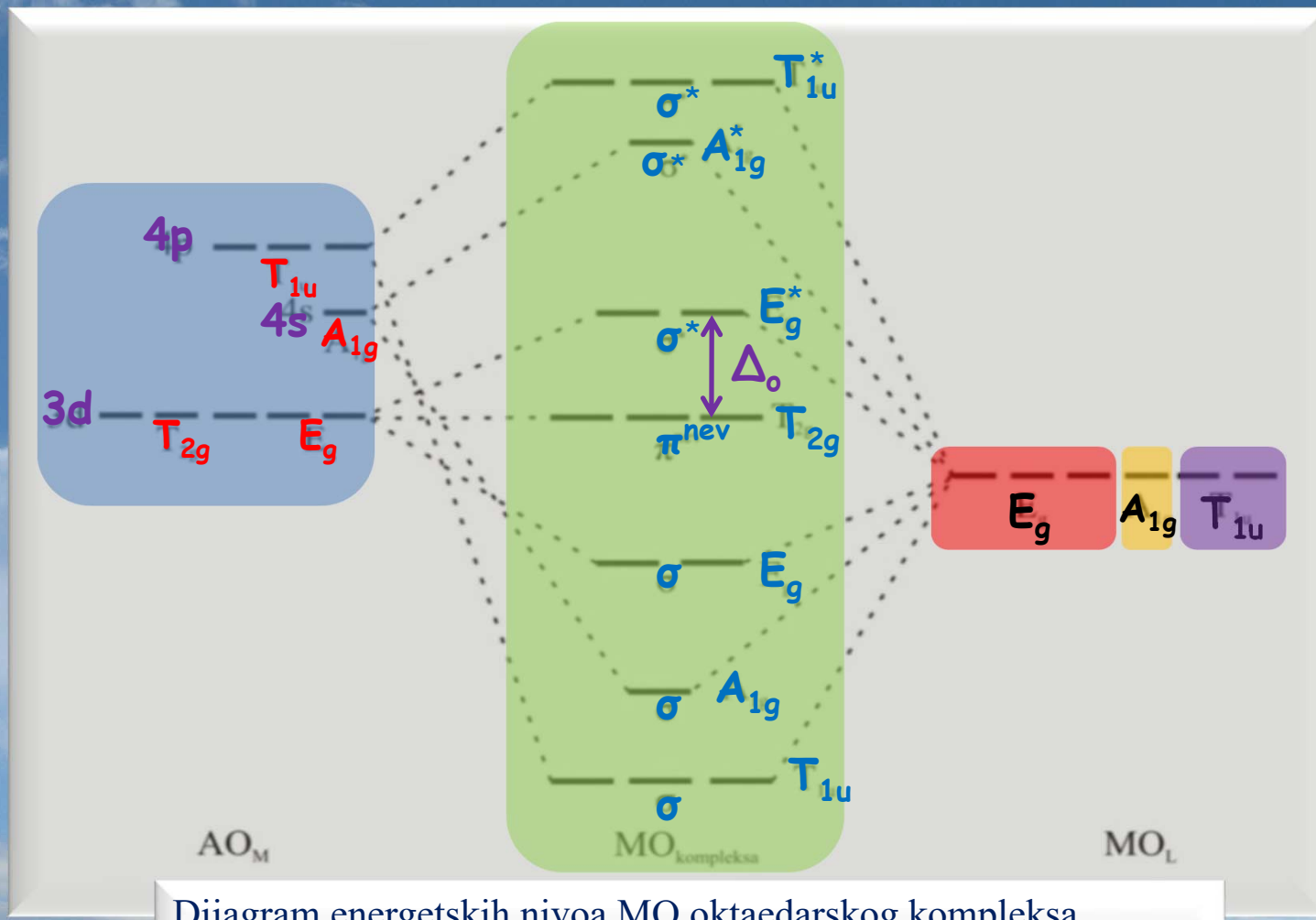
➤ Linearnom kombinacijom atomskih orbitala (LKAO) **centralnog metalnog jona metala** prve prelazne serije (jedna 4s, tri 4p i dve 3d orbitale) i **orbitala liganada**, koje su iste simetrije, nastaju parovi vezivnih i protivvezivnih molekulskih orbitala kojima se opisuje stanje elektrona u odgovarajućim veznim i protivveznim molekulskim orbitalama.





➤ Orbitale jona metala koje učestvuju u formiranju  $\sigma$ -veza u kompleksu  $[ML_6]$  oktaedarske strukture i odgovarajuće kombinacije orbitala-liganada

Atomske orbitale centralnog atoma koje ne učestvuju u LKAO, unose se u molekulski dijagram kao nevezivne molekulske orbitale. Dijagram energetske nivoa MO oktaedarskog kompleksa:



Dijagram energetske nivoa MO oktaedarskog kompleksa

- Odgovarajuće talasne funkcije molekularskih orbitala u  $O_h$  kompleksu su:

$$\Psi(A_{1g}) = a_1 4s + b_1 \Sigma_s$$

$$\Psi^*(A_{1g}) = a'_1 4s - b'_1 \Sigma_s$$

gde su  $a$  i  $b$  koeficijenti učešća orbitala u linearnoj kombinaciji,

$$\Psi(T_{1u}) = a_2 4p_z + b_2 \Sigma p_x$$

$$\Psi^*(T_{1u}) = a'_2 4p_z - b'_2 \Sigma p_x$$

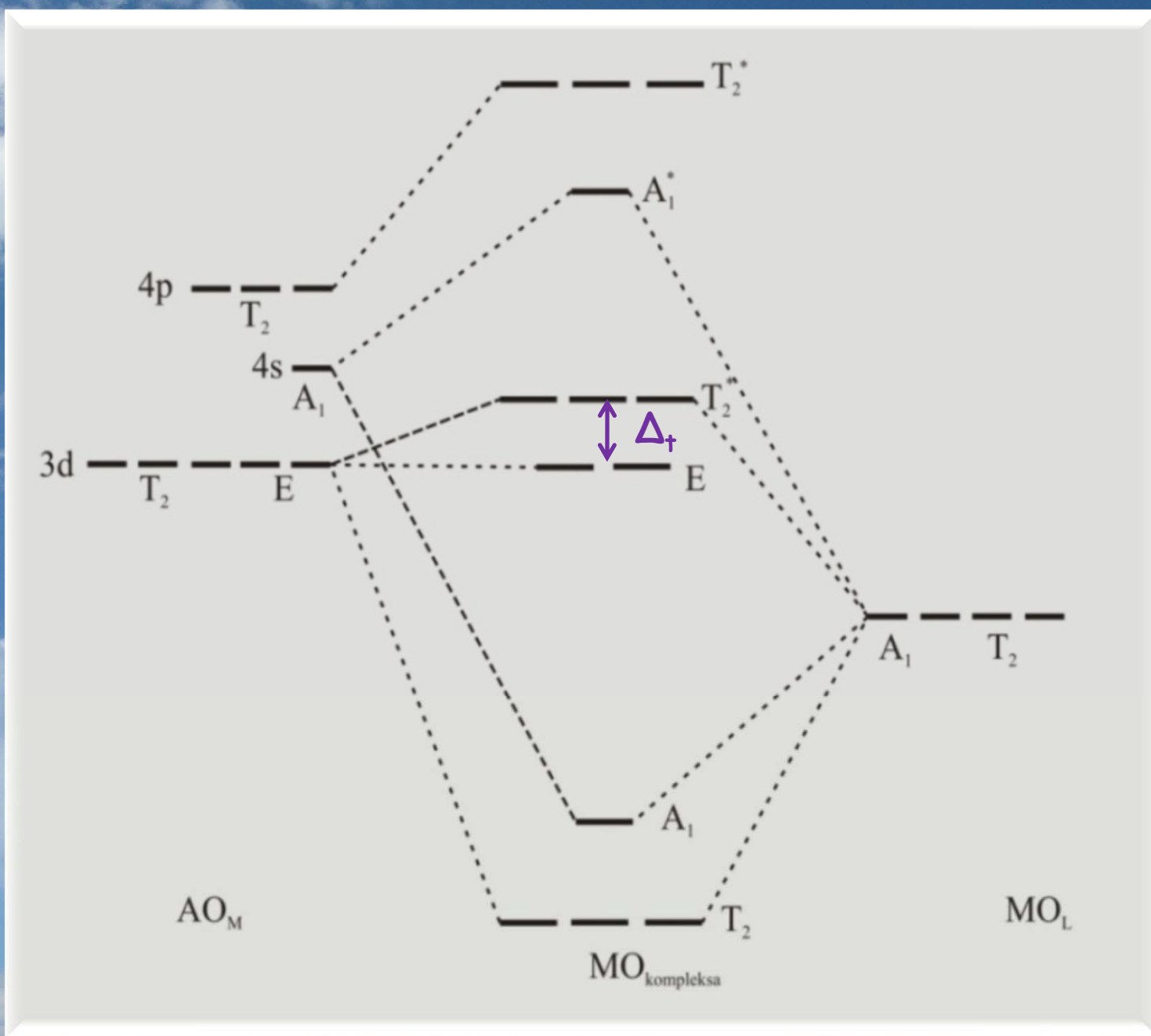
- Analogne su i talasne funkcije MO nastalih kombinovanjem ostalih p orbitala metala i orbitala liganada:

$$\Psi(E_g) = a_3 3(d_{x^2-y^2}) + b_3 \Sigma_{x^2-y^2}$$

$$\Psi^*(E_g) = a'_3 3(d_{x^2-y^2}) - b'_3 \Sigma_{x^2-y^2}$$

$$\Psi(E_g) = a_4 3(d_{z^2}) + b_4 \Sigma_{z^2}$$

$$\Psi^*(E_g) = a'_4 3(d_{z^2}) - b'_4 \Sigma_{z^2}$$



Dijagram energetskeg nivoa MO tetraedarskog kompleksa

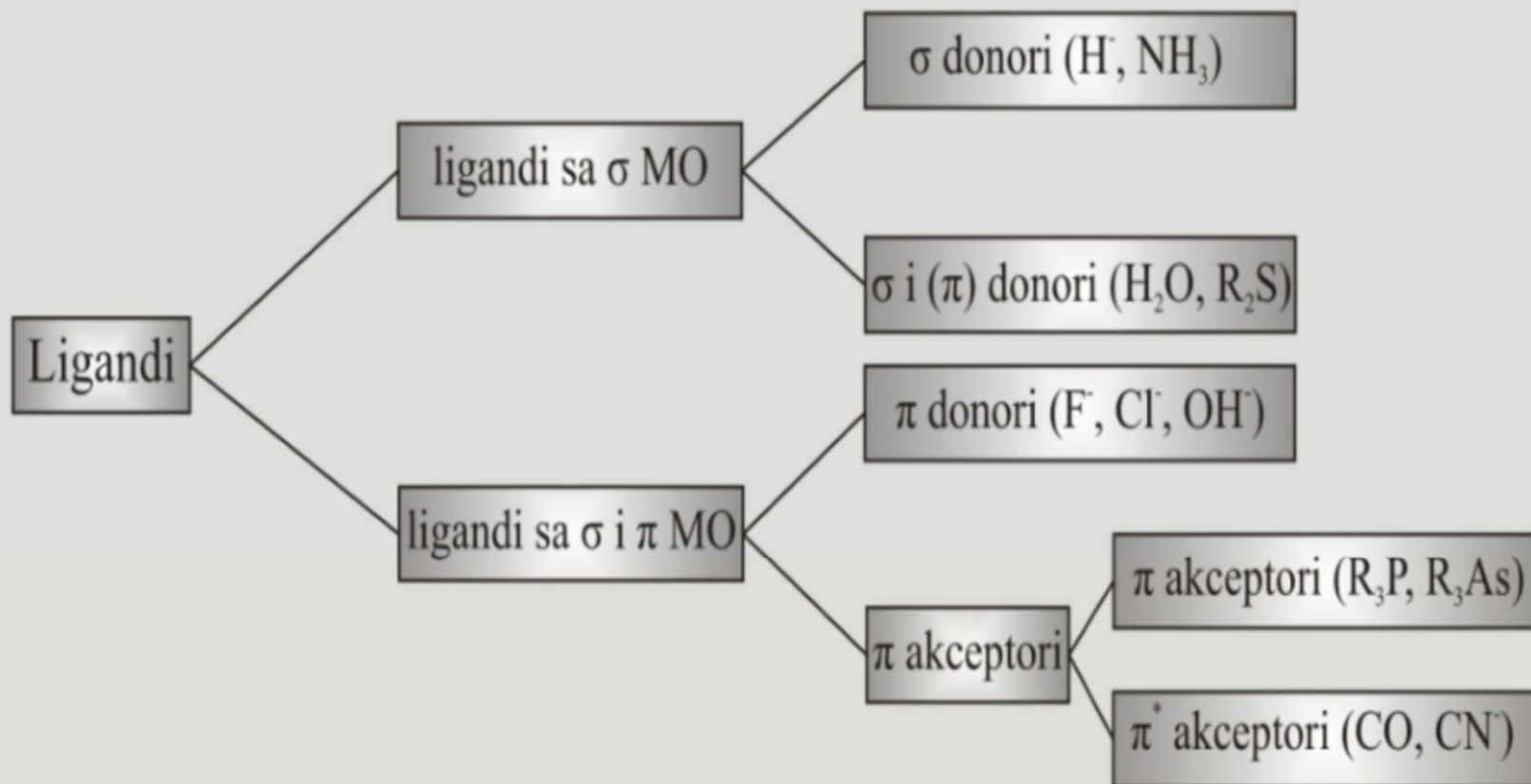
Odgovarajuće talasne funkcije molekularnih orbitala su:

$$\Psi(A_1) = a_1 4s + b_1(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\Psi^*(A_1) = a_1' 4s - b_1'(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\Psi(T_2) = a_2 4p_x + b_2(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\Psi^*(T_2) = a_2' 4s - b_2'(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4).$$

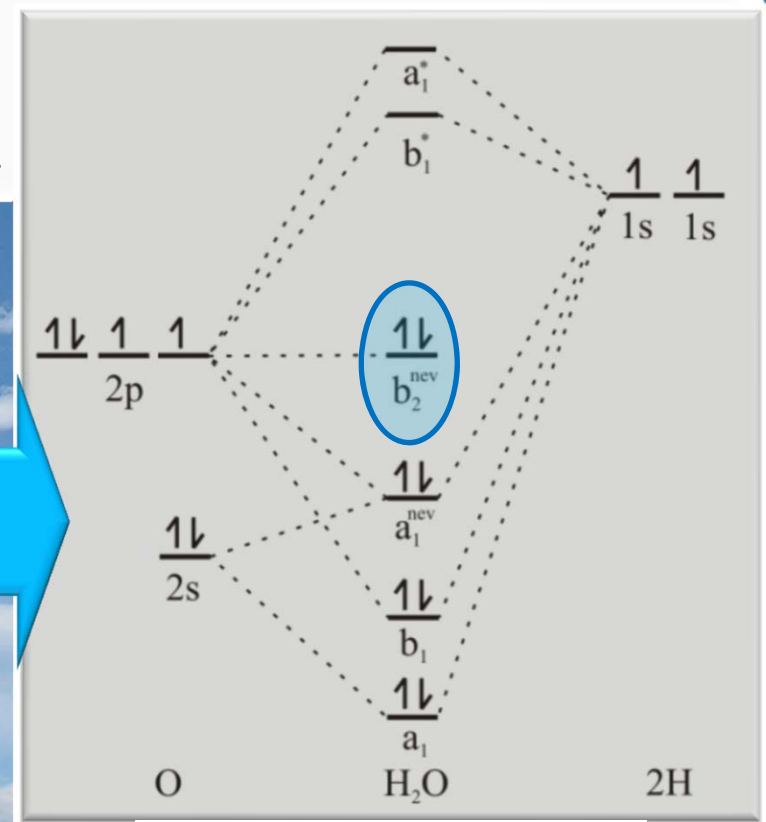


Podela liganada prema sposobnosti da grade  $\sigma$  i  $\pi$  veze u kompleksima

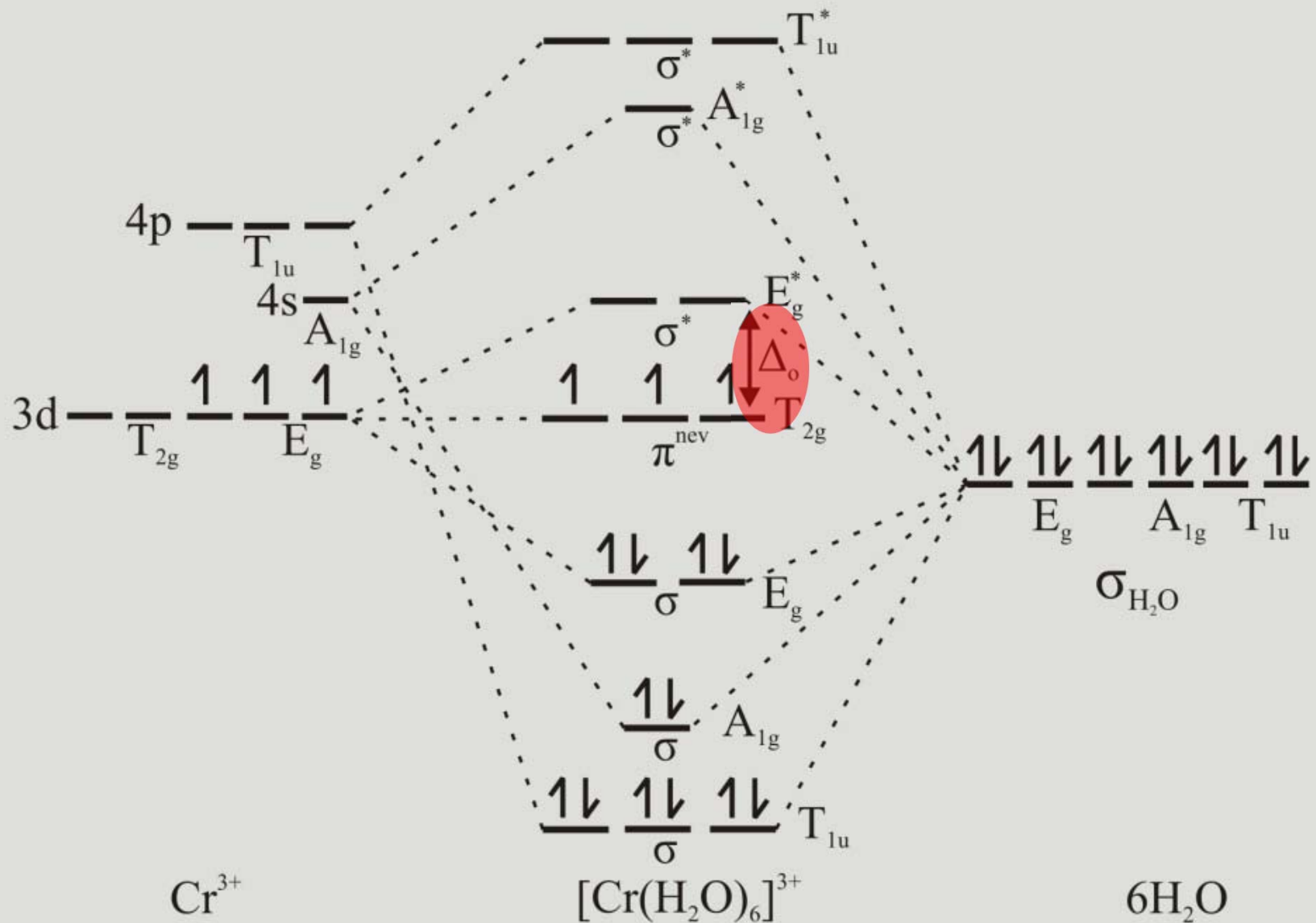
# Kompleksi prelaznih metala sa $\sigma$ vezom M–L

- Ligandi  $\sigma$  donori stvaraju samo  $\sigma$  vezu sa centralnim atomom.
- Samo  $\sigma$  veze postoje u:
  - hidratima dvovalentnih i trovalentnih katjona  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  metala I prelazne serije i
  - u aminskim kompleksima  $[M(NH_3)_6]^{n+}$ .

➤ Prema MO dijagramu za ligand ( $H_2O$ ),  $\sigma$ -veze M–L ligand gradi sa elektronima  $b_2$  molekuskog energetskeg nivoa



MO dijagram molekula  $H_2O$



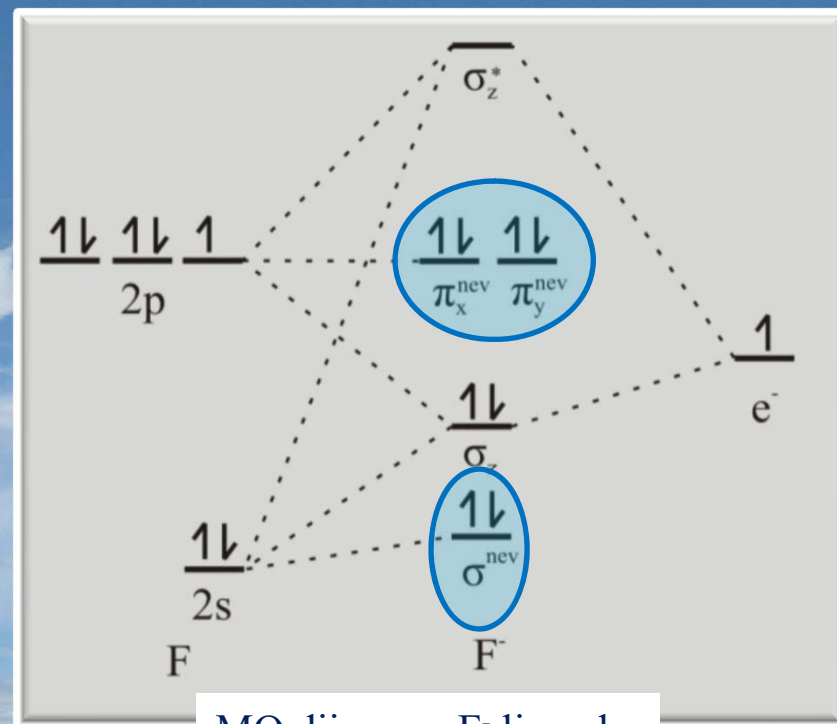
Dijagram energetskeg nivoa MO oktaedarskog kompleksa  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



## Kompleksi prelaznih metala sa $\sigma$ i $\pi$ vezom M–L

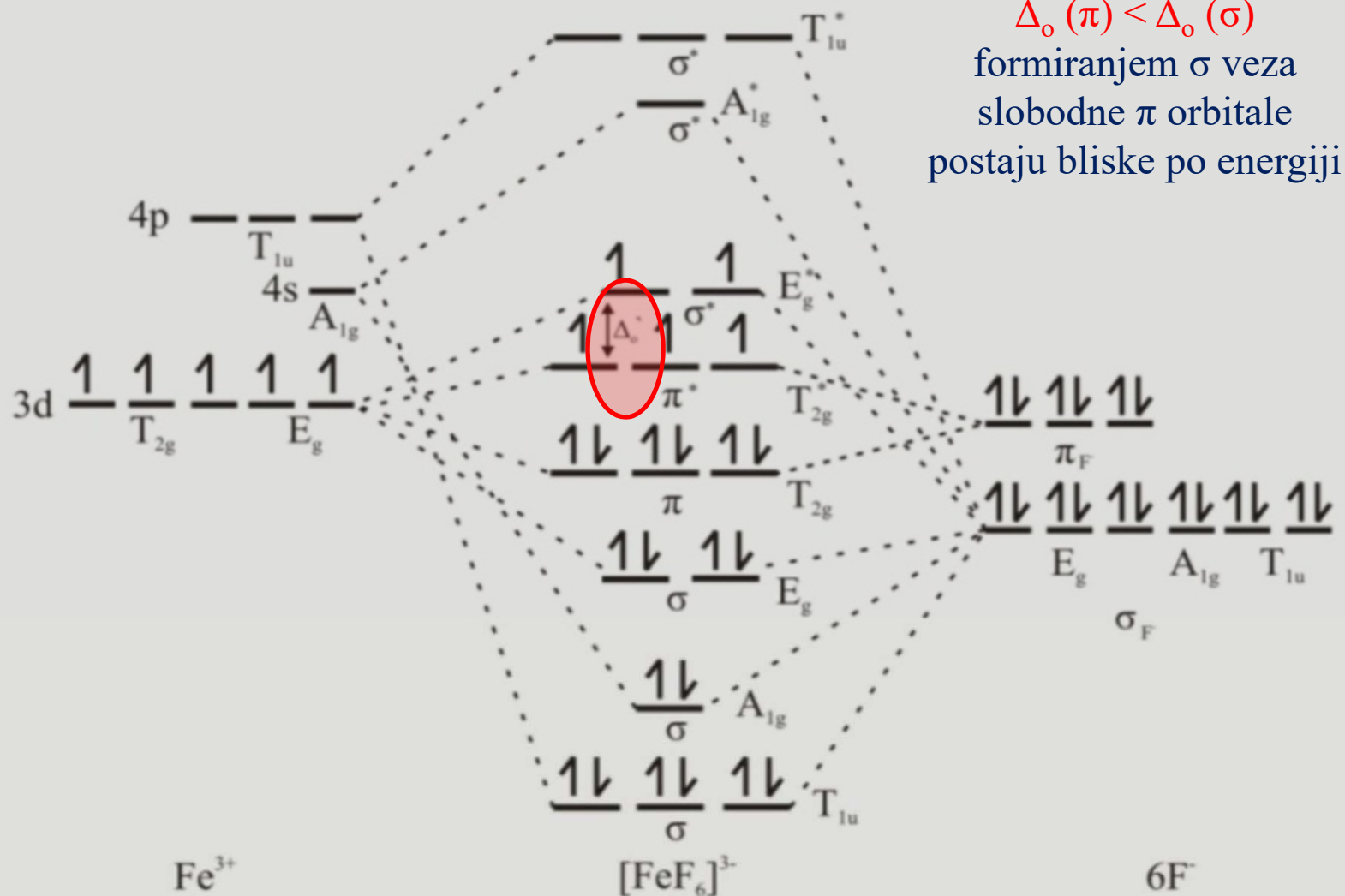
- U ligande  $\pi$  donore koji imaju tri slobodna elektronska para od kojih se jedan nalazi u  $\sigma$  molekularnoj orbitali, a druga dva u  $\pi$  orbitalama, svrstavaju se ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ).
- Šest liganada, koji grade oktaedarski kompleks, imaju ukupno šest  $\sigma$  i dvanaest  $\pi$  molekularskih orbitala.

- U stvaranju  $\sigma$  veze sa centralnim atomom učestvuje **svih šest  $\sigma$** , a u stvaranju  $\pi$  učestvuju samo **tri od dvanaest  $p$  orbitala liganada** odgovarajućih simetrijskih karakteristika ( $t_{2g}$ ), posle stvaranja  $\sigma$  veza centralni atom metala angažuje za građenje  $\pi$ -veza  $t_{2g}$  atomske orbitale,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .



MO dijagram  $F^-$  liganada

## Kompleksi prelaznih metala sa ligandima $\pi$ donorima

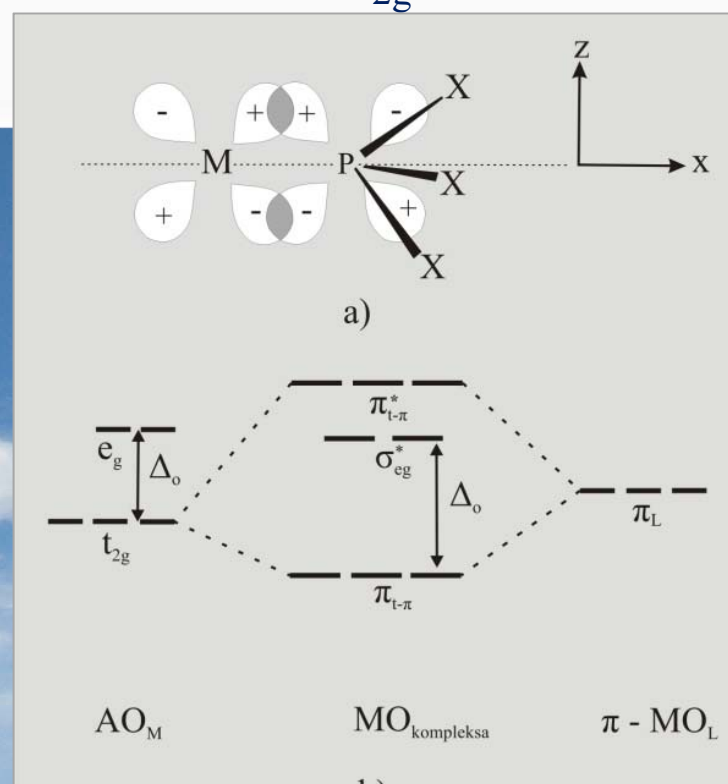


Dijagram energetske nivoa MO oktaedarskog kompleksa [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>

## Kompleksi prelaznih metala sa ligandima $\pi$ akceptorima

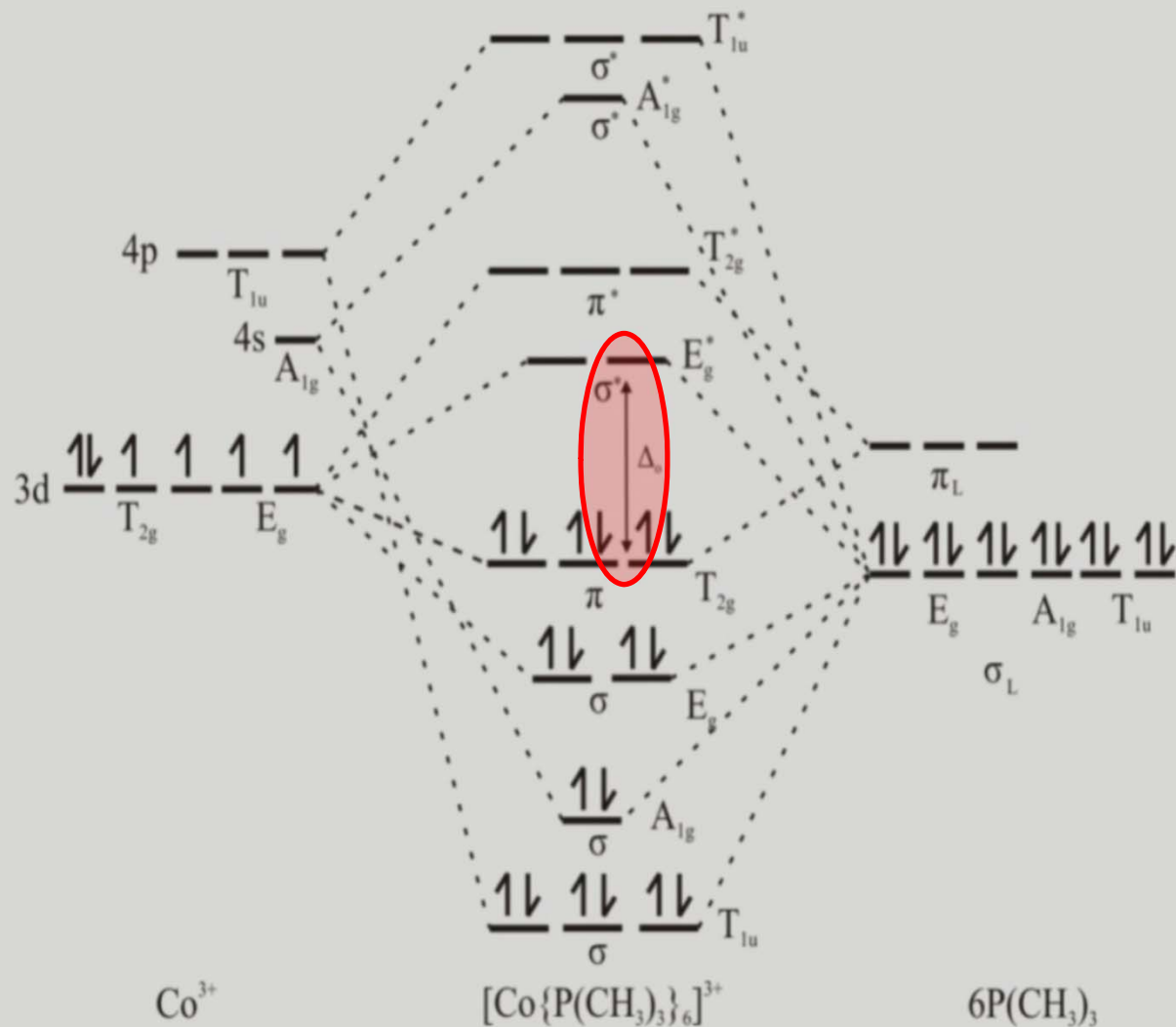
➤ Ligandi  $\pi$ -akceptori (fosfini, arsini i njihovi alkil derivati) poseduju prazne visoko energetske  $\pi$  molekulske orbitale 3d/4d atomske orbitale fosfora i arsena koje su na višem energetske nivou od  $t_{2g}$  orbitala centralnog metalnog jona.

➤ Nakon formiranja  $\sigma$  veza M–L njihovom interakcijom sa  $t_{2g}$  nivoima jona metala stabilizuju se  $T_{2g}$  vezni nivoi sa d-elektronima metala ( $d^1$ - $d^6$ ) i postaju pogodni za smeštaj elektrona metal



Energetski nivoi MO kompleksa sa ligandima  $\pi$  akceptorima (a) i skica prekrivanja AO metala i liganada odgovarajućih simetrijskih karakteristika (b)

MO dijagram tipičnog  $O_h$  kompleksa sa ligandima  $\pi$ -akceptorima  $[\text{Co}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_6]^{3+}$

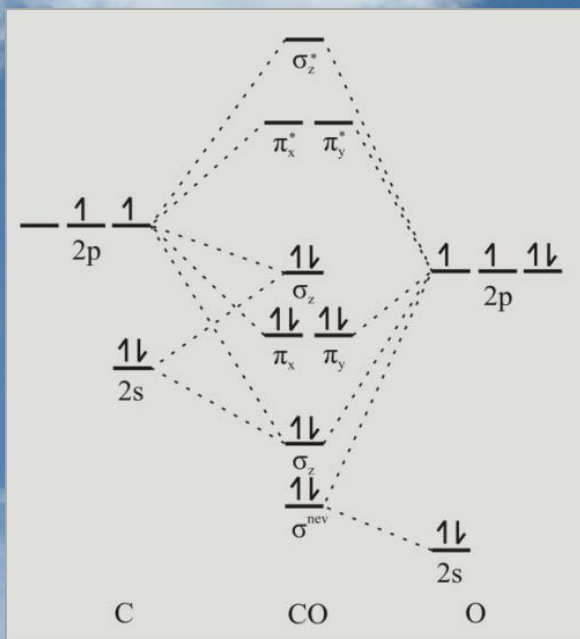


➤ Metal-ligand interakcijom nakon formiranja  $\sigma$ -veza  $t_{2g}$ - $\pi_L$  interakcijom nastaju  $T_{2g}$ -vezni stabilizovani nivoi, na kojima se smeštaju elektroni metala, i nivoi značajno više energije  $T_{2g}$ -protivvezni.

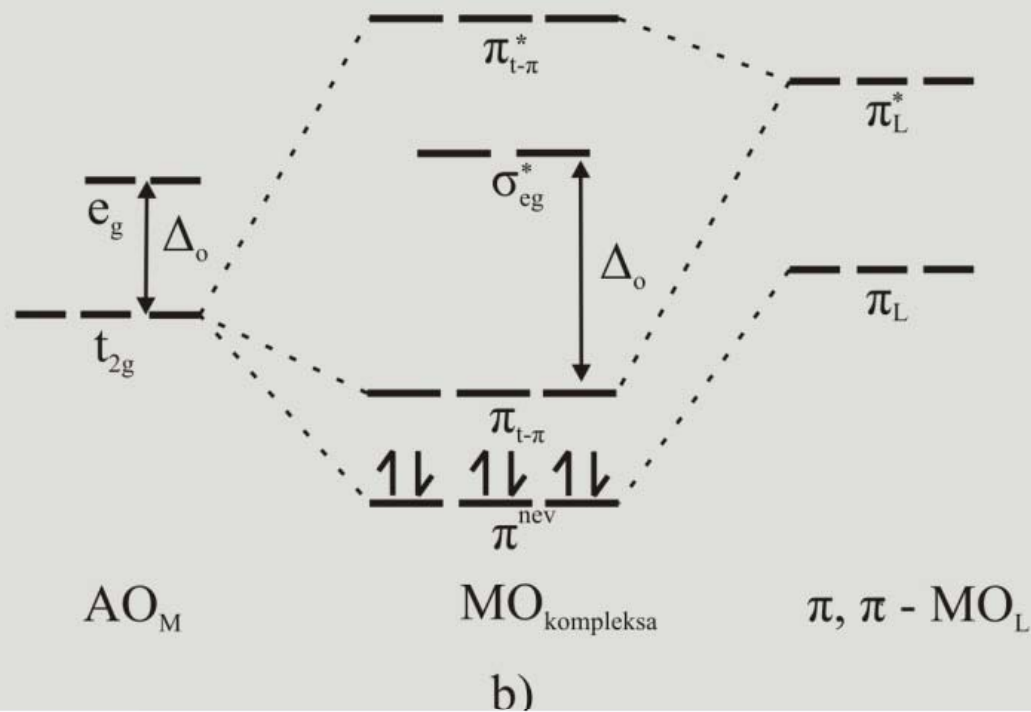
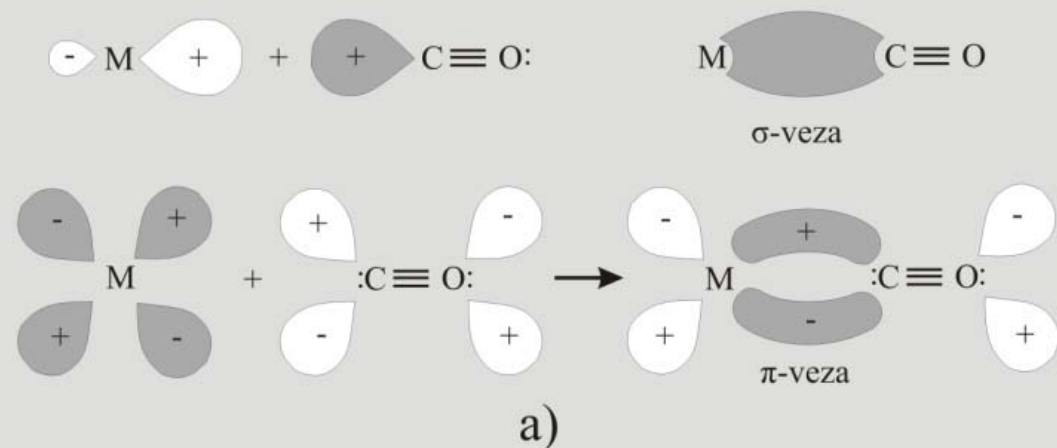
➤ Joni metala  $d^1$ – $d^6$  konfiguracije grade niskospinske komplekse, a sa većim brojem  $d$ -elektrona paramagnetne fosfinske komplekse.

## Kompleksi prelaznih metala sa ligandima $\pi^*$ akceptorima

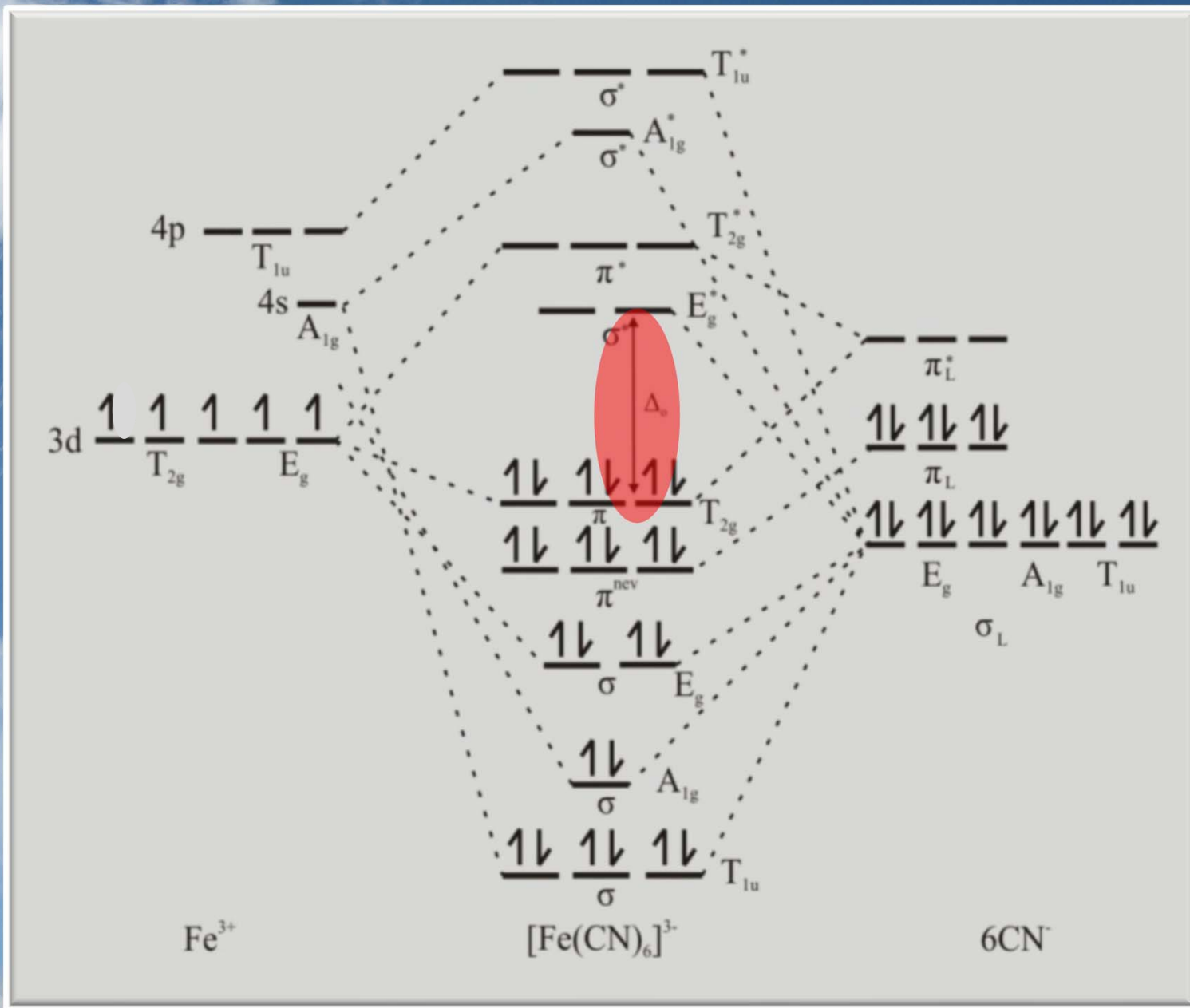
- Pored  $\sigma$  molekularskih orbitala sa kojima stvaraju  $\sigma$  vezu sa prelaznim metalima, CO i  $\text{CN}^-$  stvaraju sa metalima i  $\pi$  vezu i to kao  $\pi^*$  akceptori.
- Kako su  $\pi_L$  vezivne molekulske orbitale liganada popunjene elektronima, one nisu u stanju da prime elektrone od metala pri povratnoj donaciji.
- Zbog toga je nastajanje karbonil i cijano kompleksa prelaznih metala linearnom kombinacijom  $t_{2g}$  orbitala metala i praznih protivveznih orbitala liganada  $\pi_L^*$  praćeno dodatnom stabilizacijom.
- U ovim kompleksima orijentacija liganda prema atomu metala je  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ , pa slobodni  $\pi^*$  MO liganda bliskih energija prihvataju d-elektrone metala i tako ostvaruju povratnu donaciju i vrlo jake veze M-L u visokostabilnim kompleksima .



MO dijagram liganda CO

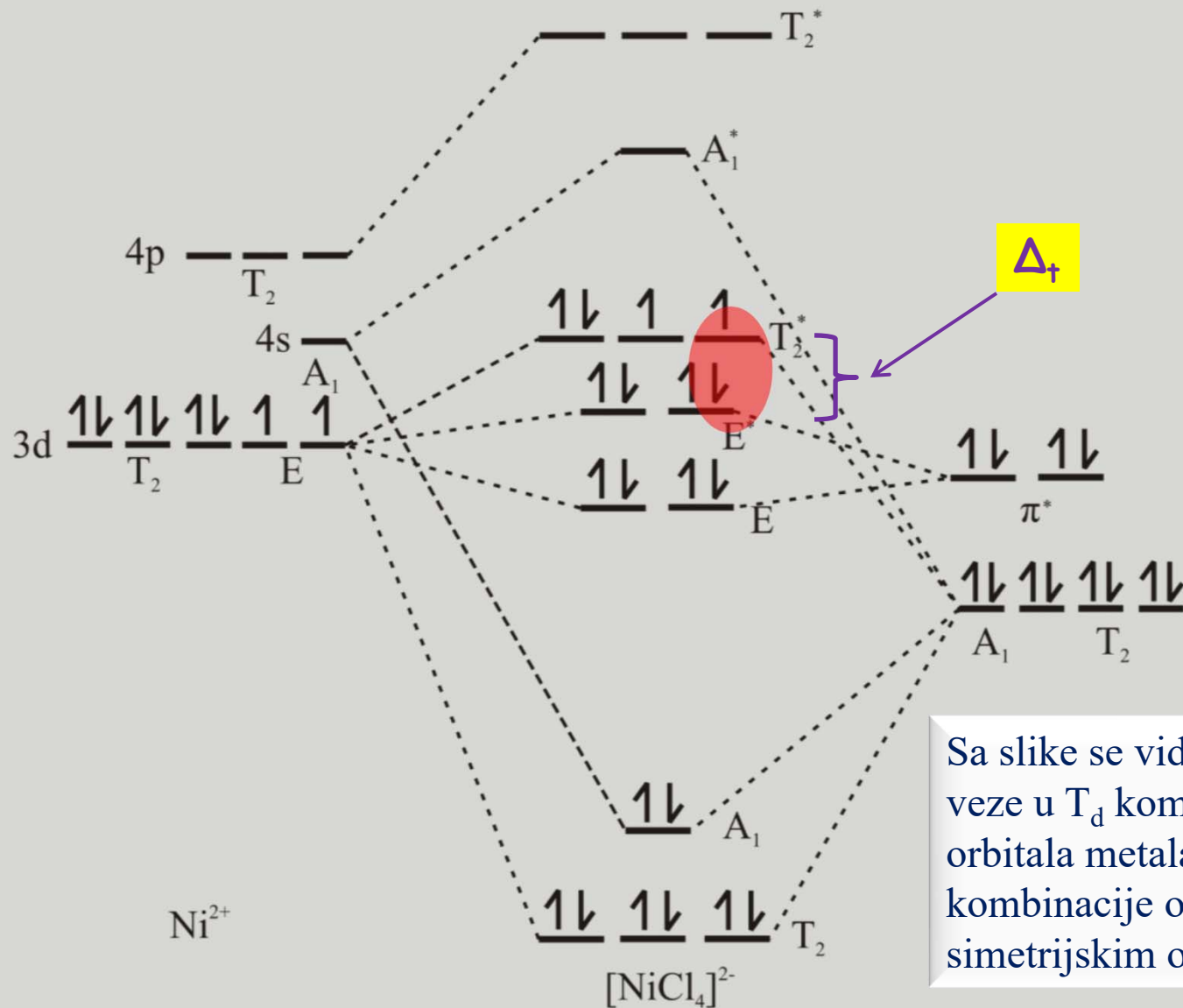


- Interakcije M–CO koje vode do formiranja  $\sigma$  i  $\pi$  veza (a) i deo energetskih nivoa MO kompleksa sa ligandima  $\pi^*$  akceptorima koji je odgovoran za osobine ovih kompleksa (b)



Dijagram energetskeg nivoa MO oktaedarskog kompleksa  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

## Dijagram energetskeg nivoa MO tetraedarskog kompleksa $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

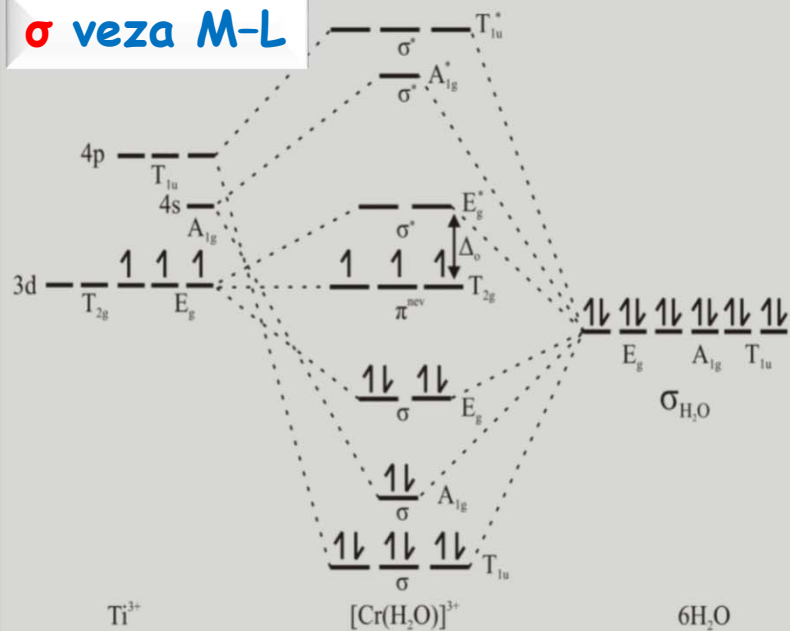


Sa slike se vidi da 3d-metali grade 4  $\sigma$  veze u  $T_d$  kompleksima preko  $t_{2g}$  i 4s orbitala metala i odgovarajuće kombinacije orbitala liganada prema simetrijskim osobinama.

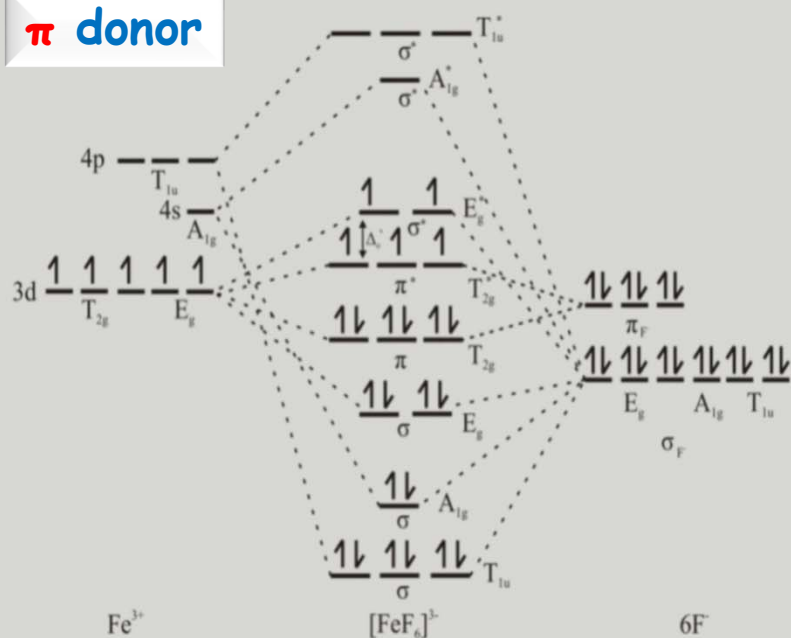
Zbog male širine cepanja d-nivoa i male energetske razlike između  $e$  i  $t_2$  nivoa, raspodela d-elektrona metala ne zavisi od jačine ligandnog polja.



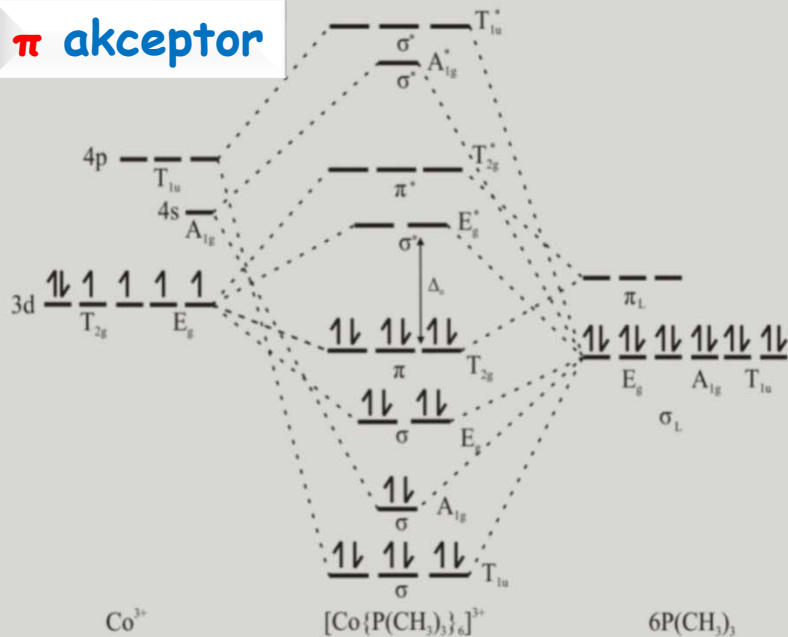
**$\sigma$  veza M-L**



**$\pi$  donor**



**$\pi$  akceptor**



**$\pi^*$  akceptor**

