

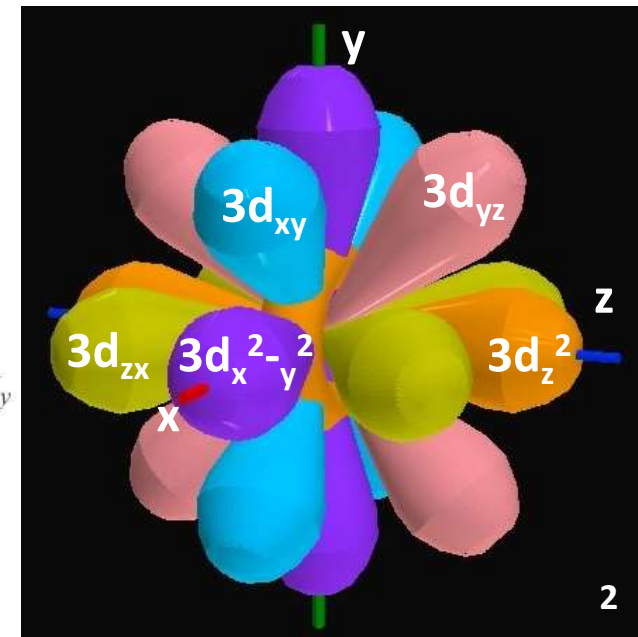
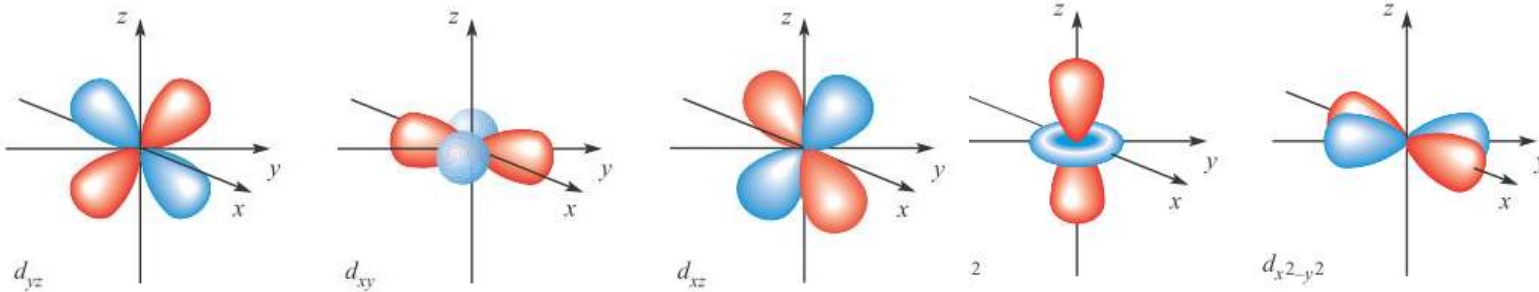
Chémia koordinačných zlúčenín

Témy prednášok:

- Úvod do predmetu CHKZ.
- Stereochemia koordinačných polyédrov.
- Izoméria komplexov prechodných prvkov. Úvod do molekulovej symetrie.
- **Teória kryštálového poľa I.**
- Teória kryštálového poľa II. Teória ligandového poľa.
- Stabilita a reaktivita koordinačných a organokovových zlúčenín.

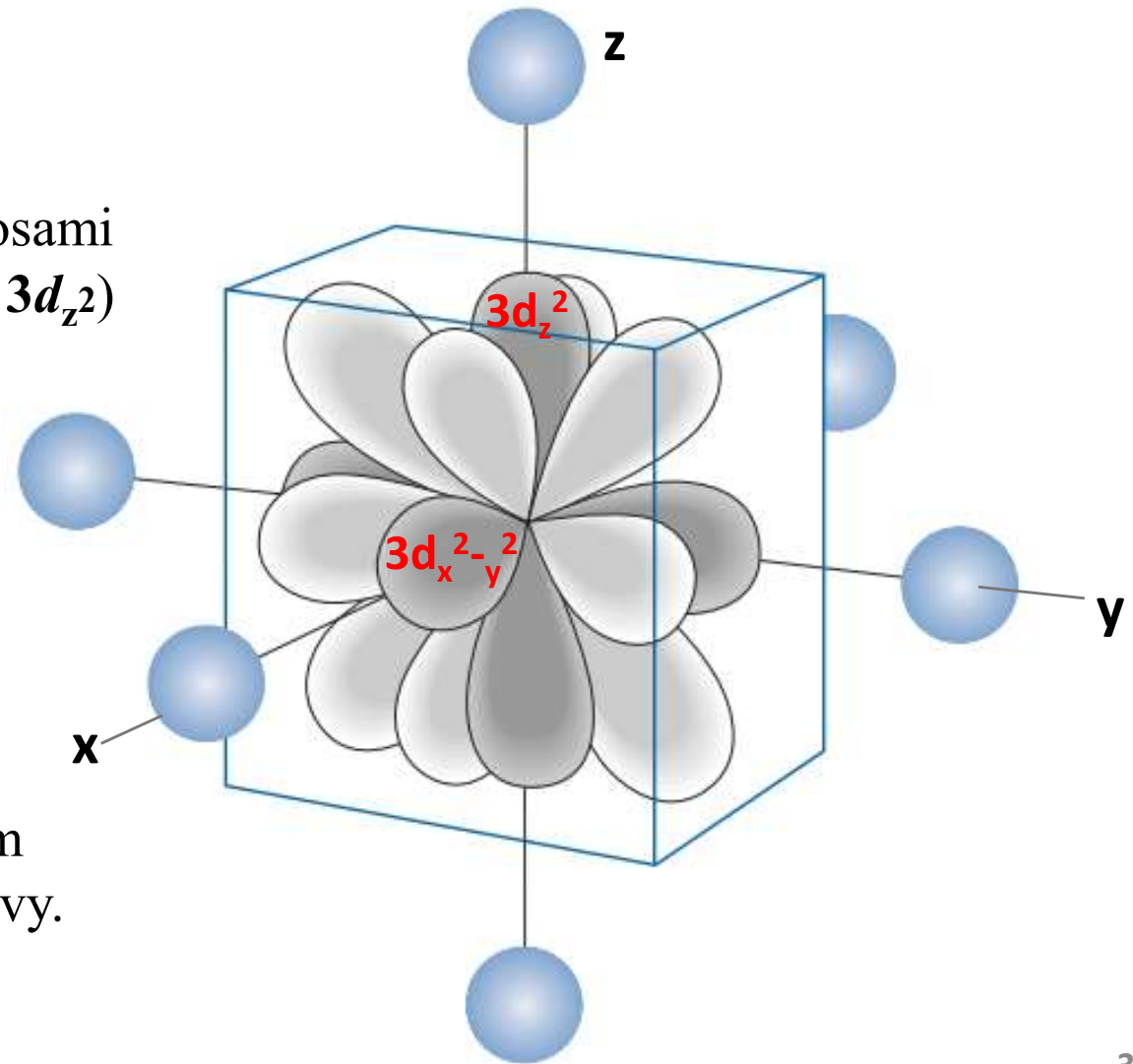
Elektrostatická teória kryštálového poľa

- TKP je elektrostatický model, ktorý využíva elektróny ligandu na vytvorenie elektrického poľa okolo kovového centra. Donorové atómy sa považujú za záporné bodové náboje a TKP neuvažuje kovalentné interakcie medzi nimi a CA.
- d -orbitály majú rôznu priestorovú orientáciu a tak sú od ligandov aj rozdielne vzdialené. Kombináciou odpudzovania a rôznej orientácie d -orbitálov dochádza k tomu, že päť d -orbitálov v komplexoch nemá rovnakú energiu, d -orbitály sa štiepi a ich degenerácia sa sníma.



Oktaédrické kryštálové pole

Tri d orbitály (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) ležia medzi osami kartézskej sústavy, zvyšné dva ($3d_{x^2-y^2}$ and $3d_{z^2}$) ležia na osiach kartézskej sústavy.

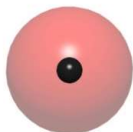


Donorové atómy v oktaédrickom kryštálovom poli sú umiestnené na osiach kartézskej sústavy.

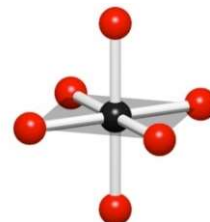
Oktaédrické kryštálové pole



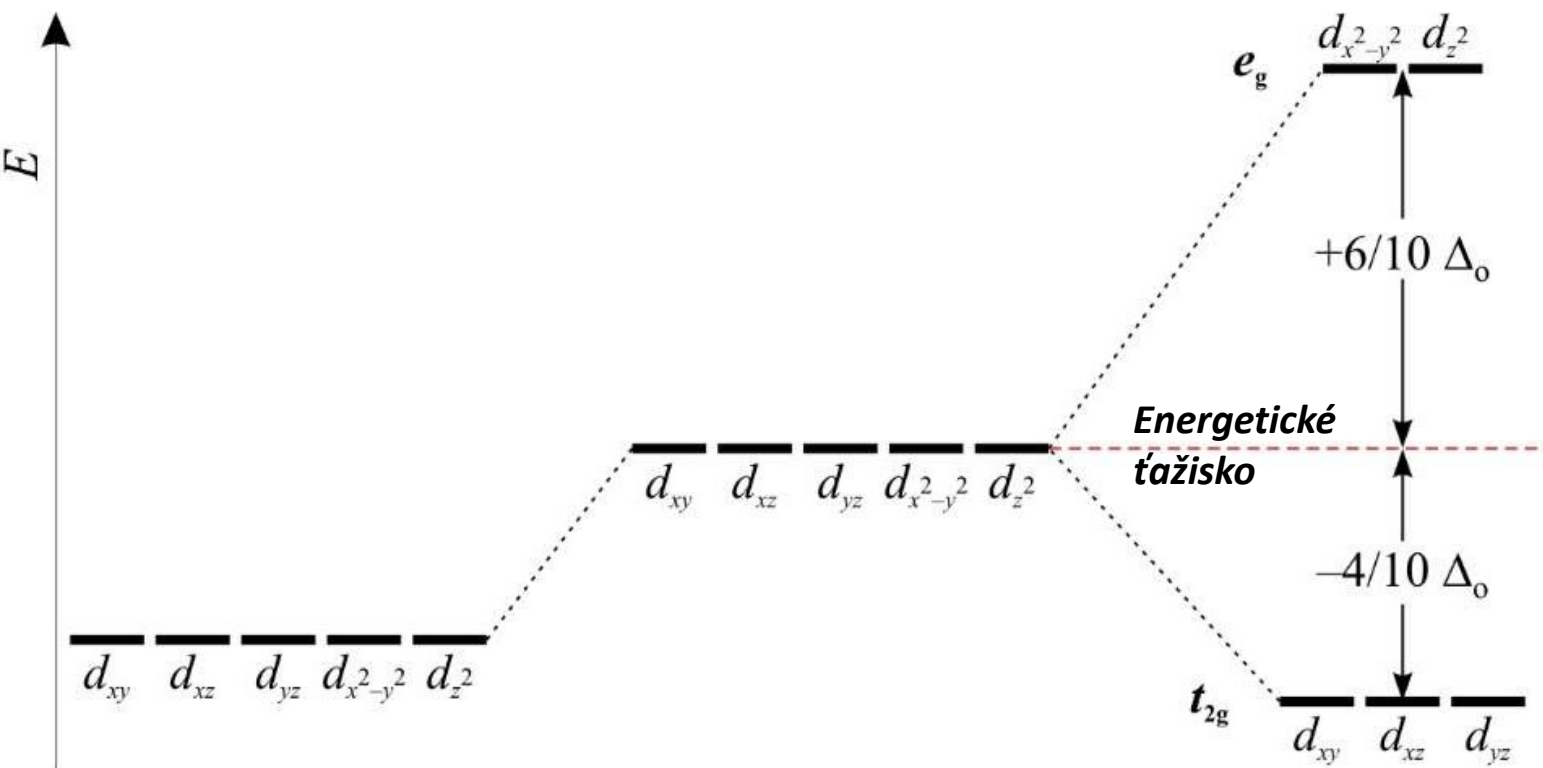
Izolovaný CA.
Donorové atómy
neovplyvňujú d orbitály



CA v guľovo-symetrickom
kryštálovom poli



CA v oktaédrickom
kryštálovom poli



Mierou veľkosti rozštiepenia energetických hladín d -orbitálov je experimentálne dostupná veličina označovaná ako Δ_o , ktorý udáva **silu kryštálového poľa**.

Sila kryštálového poľa

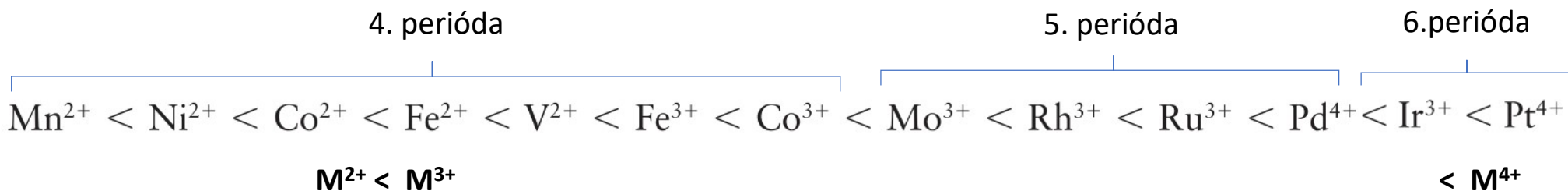
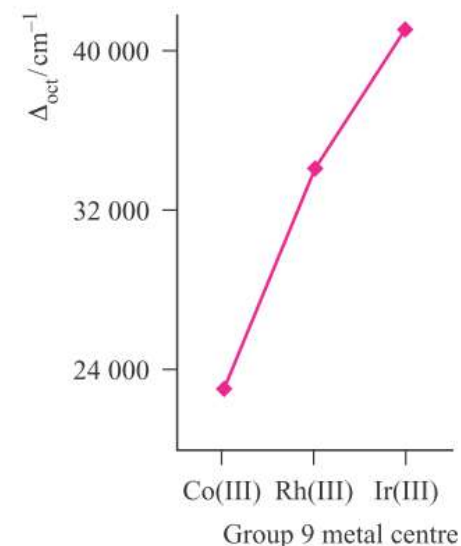
Vo všeobecnosti na silu kryštálového Δ poľa vplyvajú

i) veľkosť koordinačného čísla

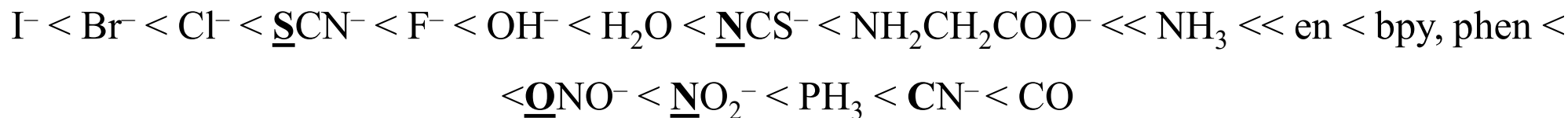
$$\Delta_t(N_K=4) < \Delta_o(N_K=6)$$

ii) vlastnosti centrálného atómu

- Δ sa zväčšuje so zvyšujúcim sa oxidačným číslom CA
- Δ sa zväčšuje s prechodom zo 4. do 6. periódy PSP



iii) vlastnosti ligandu - spektrochemický rad ligandov



Stabilizačná energia kryštálového poľa CFSE

$$CFSE = [-0.4 n_1(t_{2g}) + 0.6 n_2(e_g)] \Delta_o + nP$$

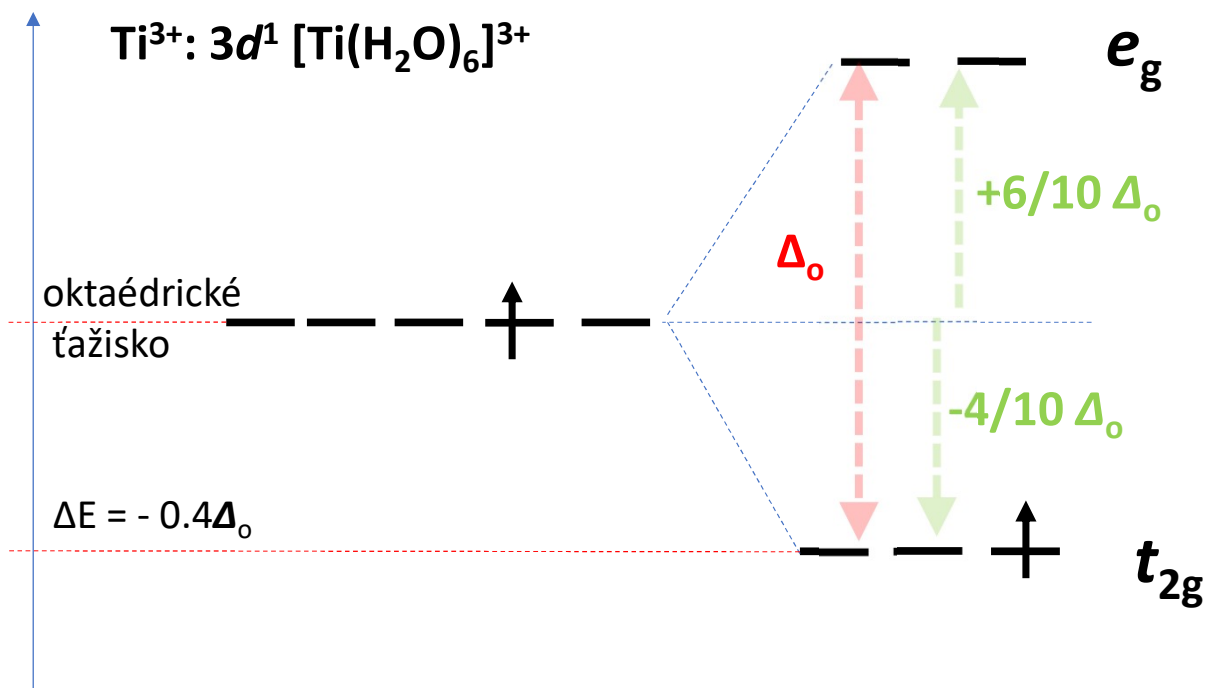
n_1 počet elektrónov v orbitáloch t_{2g}

n_2 počet elektrónov v orbitáloch e_g

n počet **nových** elektrónových párov v orbitáloch t_{2g} a e_g
vzhľadom na pôvodnú situáciu piatich degenerovaných d -orbitálov

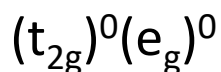
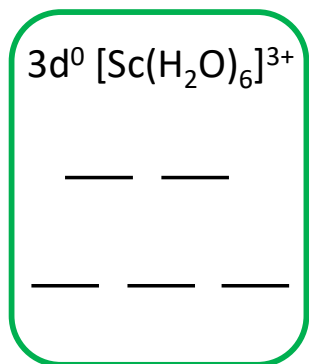
P – energia spárenia dvoch elektrónov

Energia

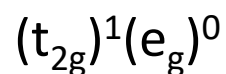
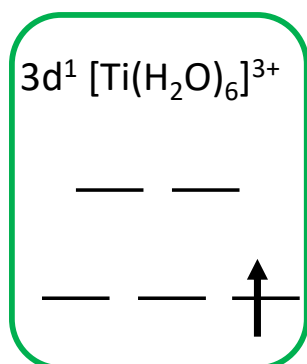


$$CFSE = [-0.4 \times 1 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 0 \times P = -0.4 \Delta_o$$

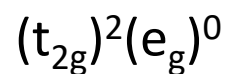
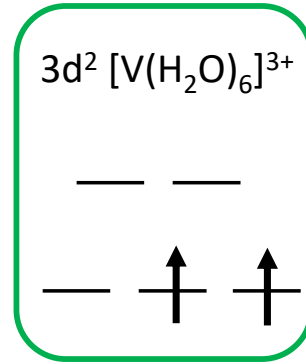
Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch



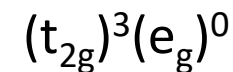
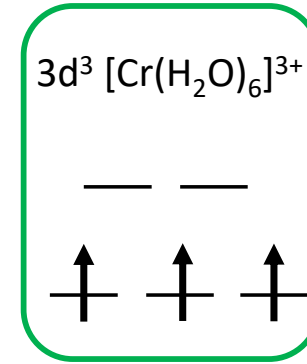
$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 0]\Delta_o + 0 \times P \\ &= \mathbf{0\Delta_o} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 1]\Delta_o + 0 \times P = \\ &= \mathbf{-0.4\Delta_o} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 2]\Delta_o + 0 \times P = \\ &= \mathbf{-0.8\Delta_o} \end{aligned}$$

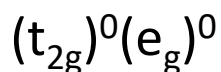
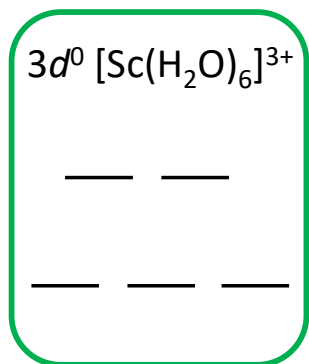


$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 3]\Delta_o + 0 \times P = \\ &= \mathbf{-1.2\Delta_o} \end{aligned}$$

Efektívny magnetický moment: $\mu_{\text{ef}} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$

n – počet nespárených elektrónov

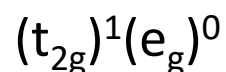
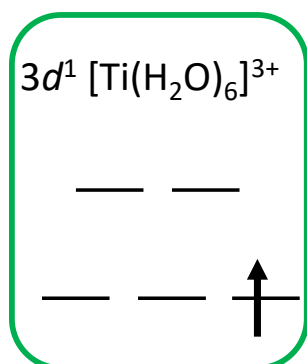
Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch



CFSE =
 $[-0.4 \times 0]\Delta_o + 0 \times P =$
 $= 0\Delta_o$

$\mu_{\text{ef}} = 0 \mu_B$

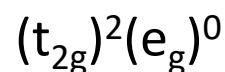
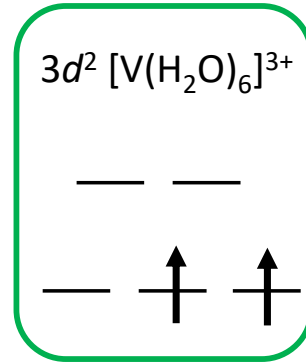
diamagnetický



CFSE =
 $[-0.4 \times 1]\Delta_o + 0 \times P =$
 $= -0.4\Delta_o$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$

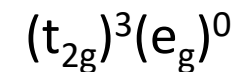
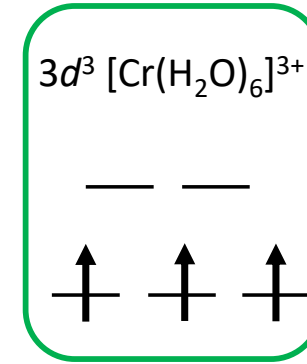
paramagnetický



CFSE =
 $[-0.4 \times 2]\Delta_o + 0 \times P =$
 $= -0.8\Delta_o$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2+2)} \mu_B = \sqrt{8} \mu_B$

paramagnetický



CFSE =
 $[-0.4 \times 3]\Delta_o + 0 \times P =$
 $= -1.2\Delta_o$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B$

paramagnetický

Stabilizačná energia kryštálového poľa CFSE



$$\text{CFSE} = [-0.4 n_1(t_{2g}) + 0.6 n_2(e_g)] \Delta_o + nP$$

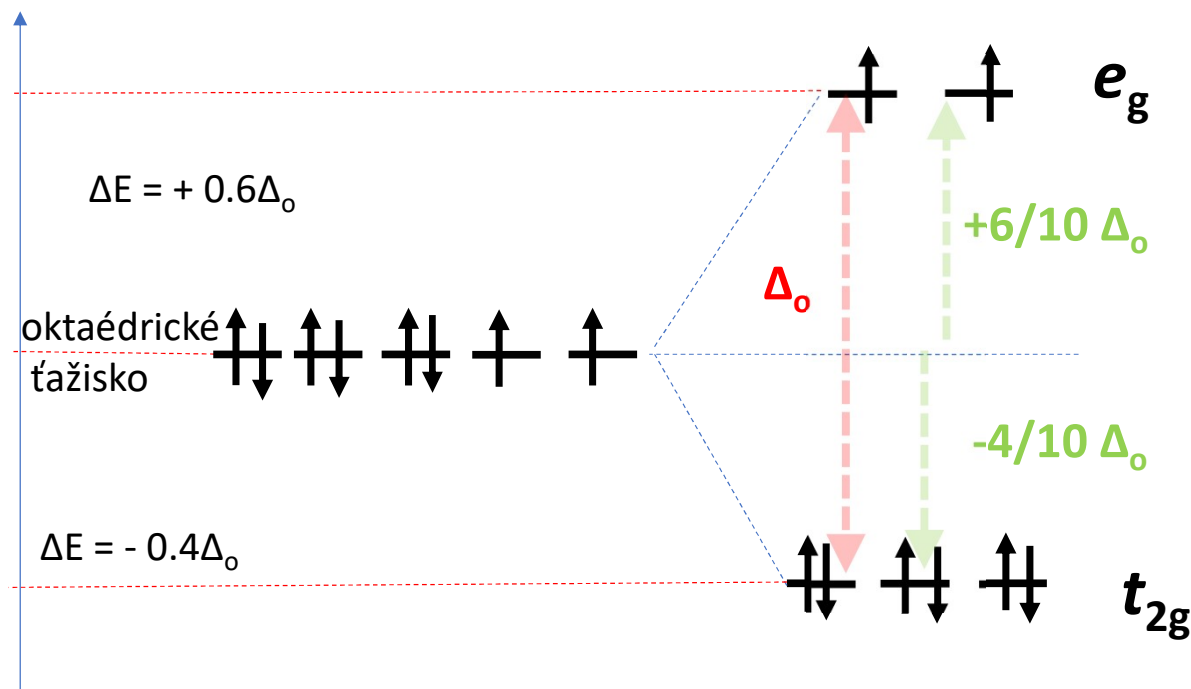
n_1 počet elektrónov v orbitáloch t_{2g}

n_2 počet elektrónov v orbitáloch e_g

n počet nových elektrónových párov v orbitáloch t_{2g} a e_g
vzhľadom na pôvodnú situáciu piatich degenerovaných d -orbitálov

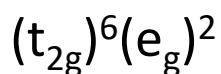
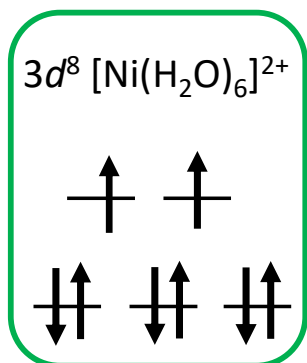
P – energia spárenia dvoch elektrónov

Energia



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -1.2 \Delta_o$$

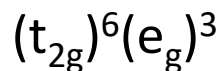
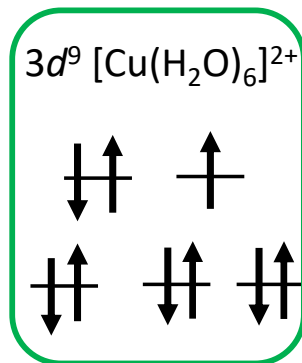
Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -1.2 \Delta_o$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2+2)} \mu_B = \sqrt{8} \mu_B$$

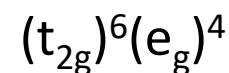
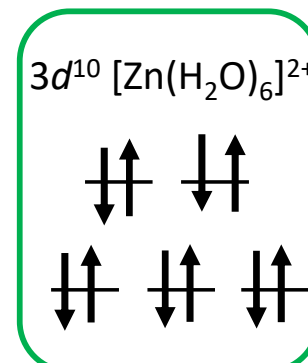
diamagnetický



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 3] \Delta_o + 0 \times P = -0.6 \Delta_o$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$$

paramagnetický



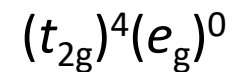
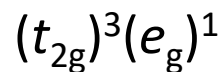
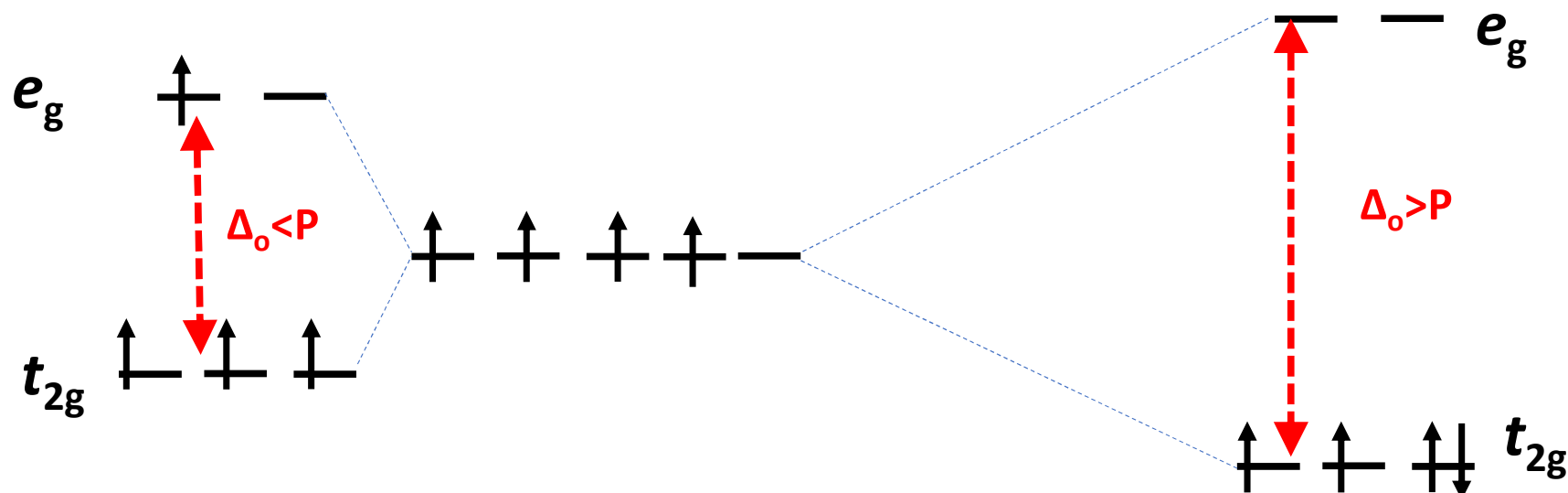
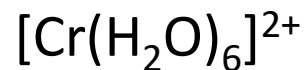
$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 4] \Delta_o + 0 \times P = 0 \Delta_o$$

$$\mu_{\text{ef}} = 0 \mu_B$$

diamagnetický

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy

$3d^4$



$\text{CFSE} = [-0.4 \times 3 + 0.6 \times 1] \Delta_o + 0 \times P = -0.6 \Delta_o$

$\text{CFSE} = [-0.4 \times 4 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 1 \times P = -1.6 \Delta_o + 1 \times P$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{5(5+2)} \mu_B = \sqrt{35} \mu_B$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2+2)} \mu_B = \sqrt{8} \mu_B$

počet nespárených elektrónov $n = 4$

počet nespárených elektrónov $n = 2$

vysokospinový

nízkospinový

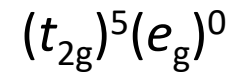
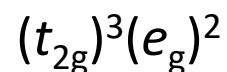
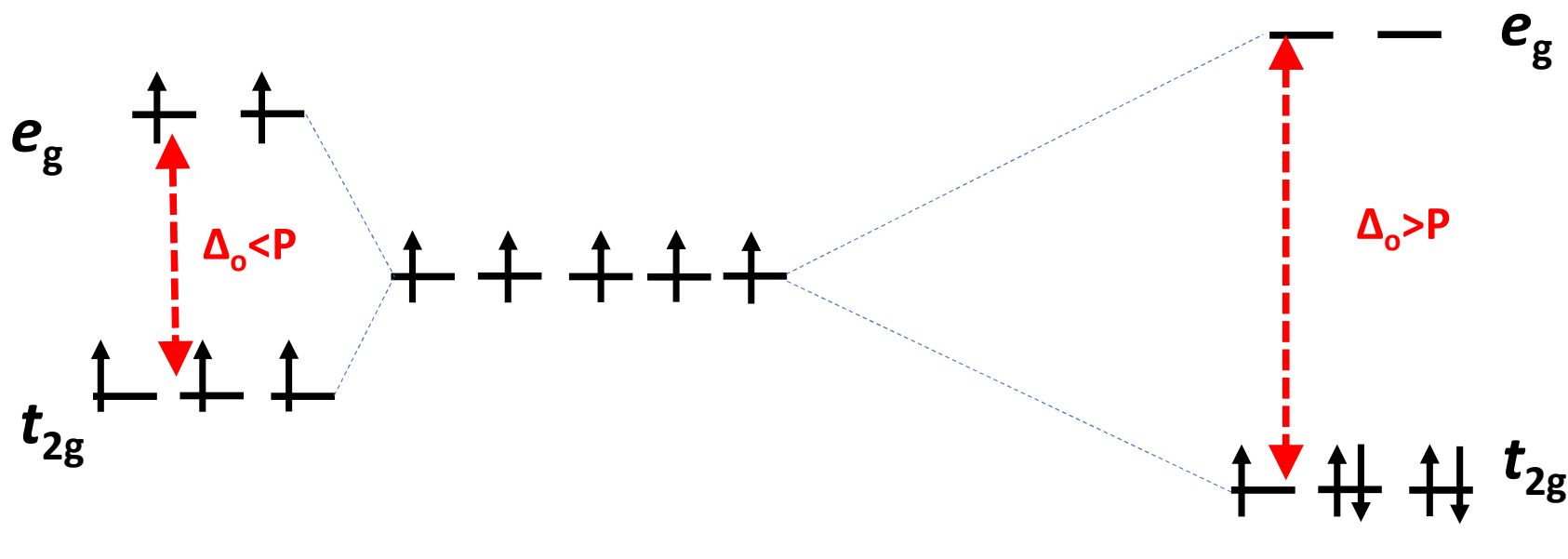
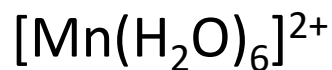
paramagnetický

paramagnetický

Literatúra [1] kap 2.4.2

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy

$3d^5$



$\text{CFSE} = [-0.4 \times 3 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = 0 \Delta_o$

$\text{CFSE} = [-0.4 \times 5 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 1 \times P = -2.0 \Delta_o + 2 \times P$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{5(5+2)} \mu_B = \sqrt{35} \mu_B$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$

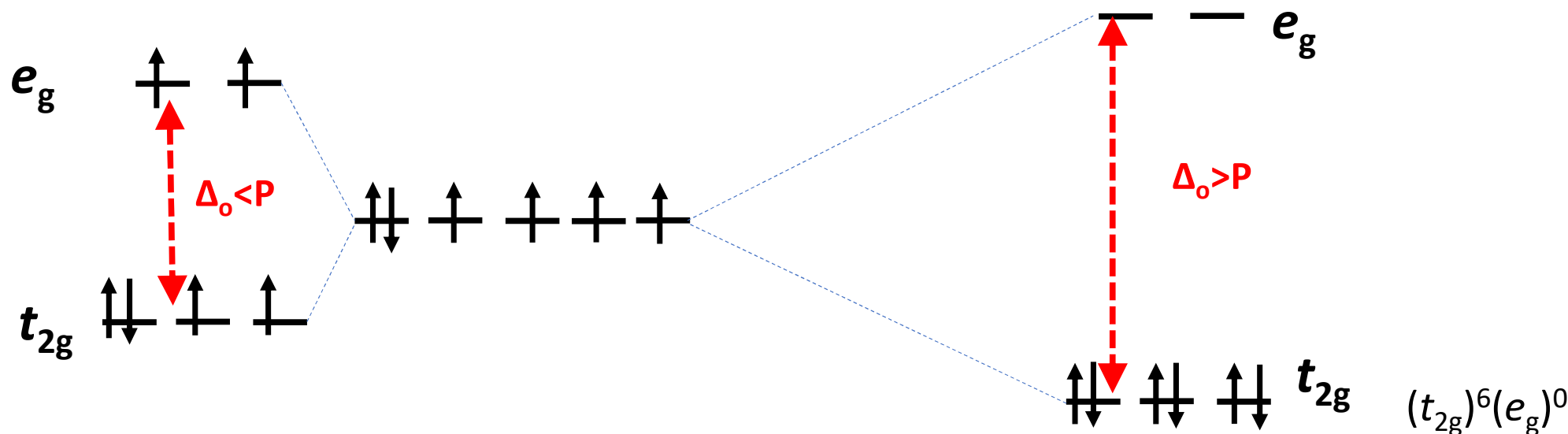
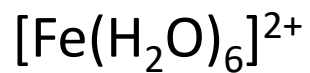
počet nespárených elektrónov $n = 5$
 vysokospinový
 paramagnetický

počet nespárených elektrónov $n = 1$
 nízkospinový
 paramagnetický

Literatúra [1] kap 2.4.2

$3d^6$

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy



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

$(t_{2g})^6(e_g)^0$

CFSE =
 $[-0.4 \times 4 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -0.4 \Delta_o$

$\mu_{ef} = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B$

počet nespárených elektrónov $n=4$
 vysokospinový
 paramagnetický

CFSE
 $= [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 2 \times P = -2.4 \Delta_o + 2 \times P$

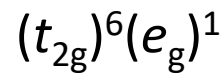
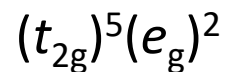
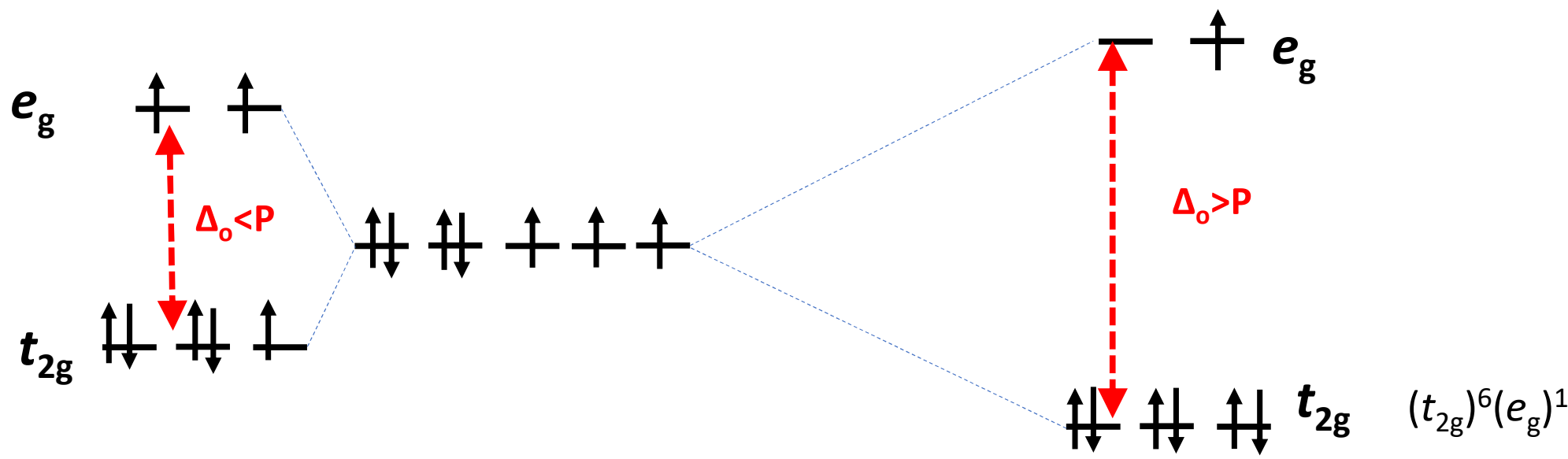
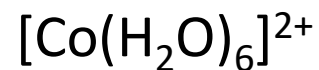
$\mu_{ef} = 0 \mu_B$

počet nespárených elektrónov $n=0$
 nízkospinový
 diamagnetický

Literatúra [1] kap 2.4.2

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy

$3d^7$



CFSE = $[-0.4 \times 5 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -0.8 \Delta_o$

CFSE = $[-0.4 \times 6 + 0.6 \times 1] \Delta_o + 1 \times P = -1.8 \Delta_o + 1 \times P$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$

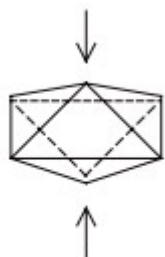
počet nespárených elektrónov $n=5$
 vysokospinový
 paramagnetický

počet nespárených elektrónov $n=2$
 nízkospinový
 paramagnetický

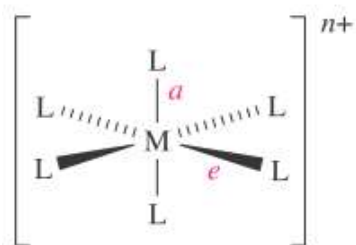
Literatúra [1] kap 2.4.2

Oktaédrické kryštálové pole: **Jahn-Tellerov efekt**

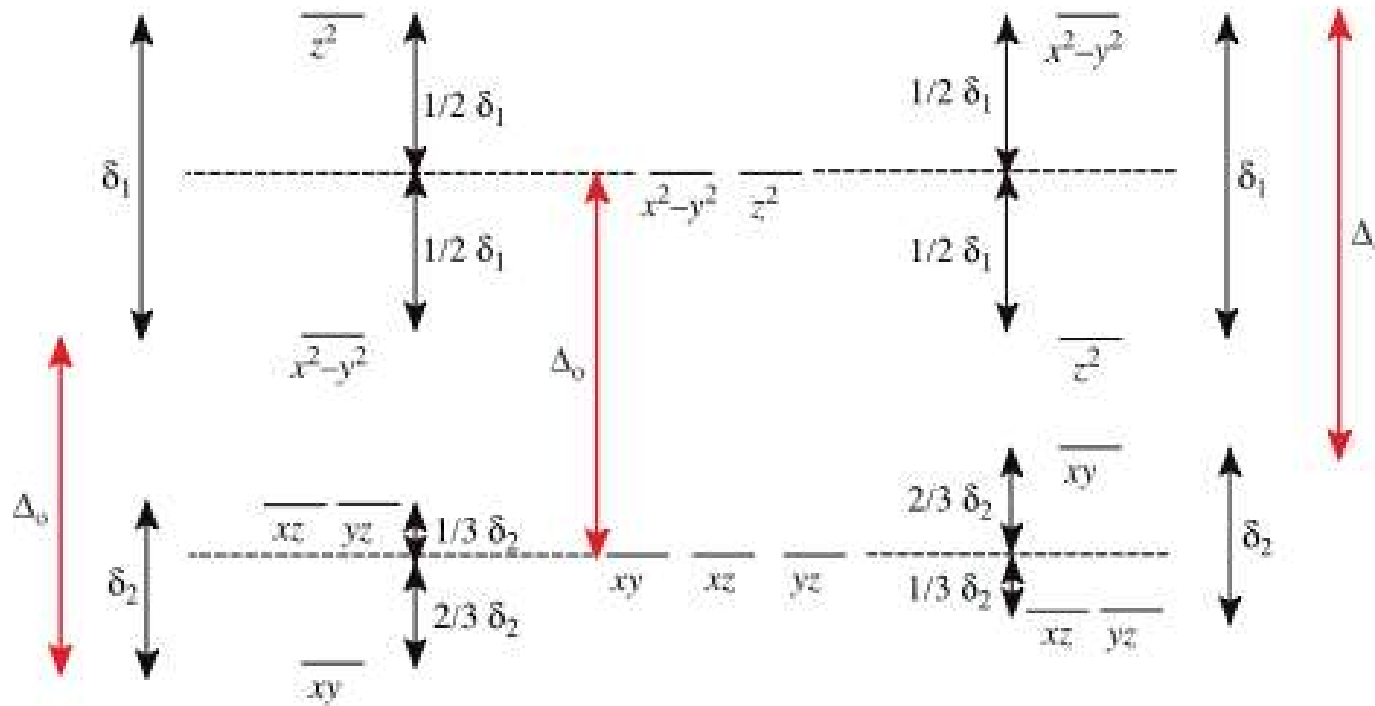
- Pozoruje sa najmä pri elektrónových konfiguráciách s nepárnym počtom elektrónov na energetickej hladine e_g (napr. HS d^4 , LS d^7 , alebo d^9).
- Prítomnosť jedného alebo troch elektrónov na orbitáloch e_g vedie k dodatočnému štiepeniu e_g a t_{2g} hladín a ku vzniku stlačenej alebo predĺženej tetragonálnej bipyramídy



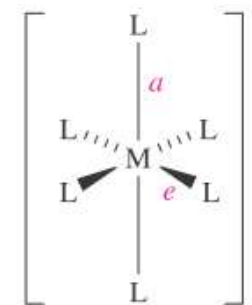
**axiálne stlačenie
(distorzia z-in):**



Bond length $a < e$



**axiálne predĺženie
(distorzia z-out):**



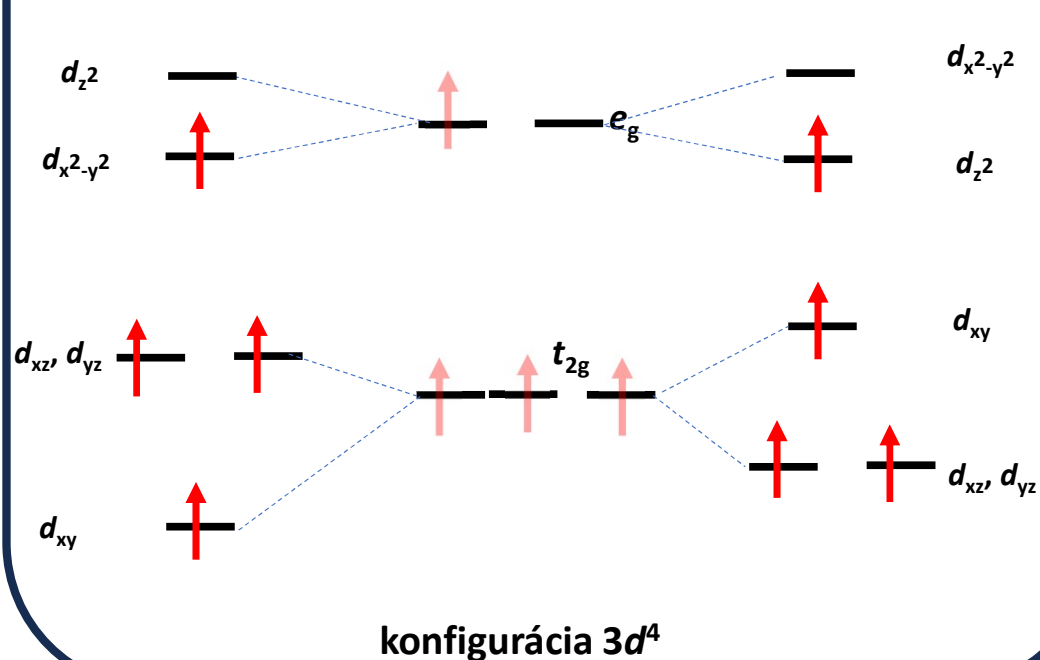
Bond length $a > e$

Oktaédrické kryštálové pole: **Jahn-Tellerov efekt**

- Pozoruje sa pri elektrónových konfiguráciách s nepárnym počtom elektrónov na energetickej hladine e_g (napr. HS d^4 , LS d^7 , alebo d^9).
- Prítomnosť jedného alebo troch elektrónov na orbitáloch e_g vedie k dodatočnému štiepeniu e_g a t_{2g} hladín a ku vzniku stlačenej alebo predĺženej tetragonálnej bipyramídy

axiálne stlačenie
(distorzia z-in)

axiálne predĺženie
(distorzia z-out)



axiálne stlačenie
(distorzia z-in)

axiálne predĺženie
(distorzia z-out)

