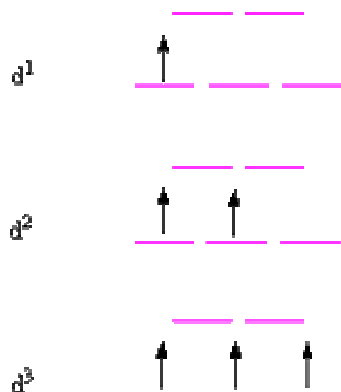
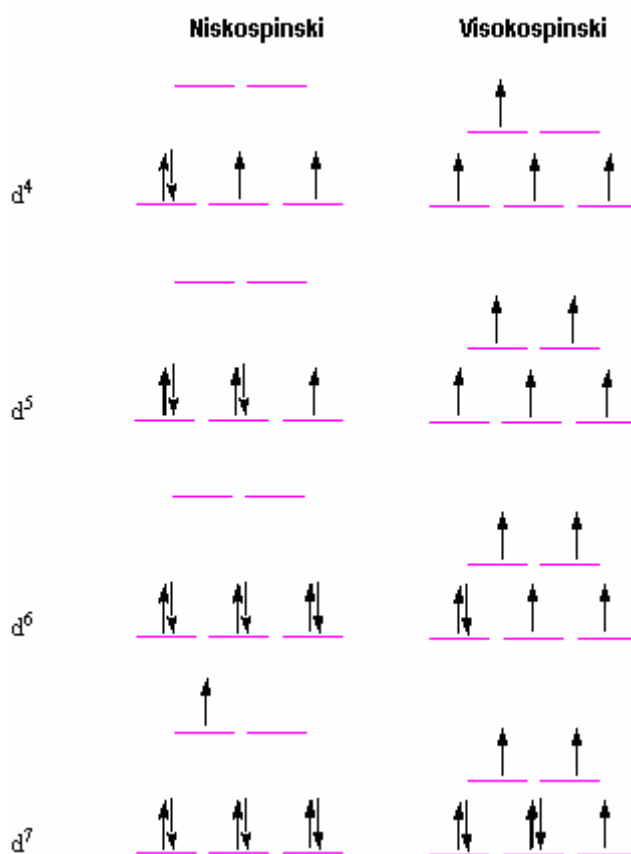


## Visokospinski i niskospinski oktaedarski kompleksi

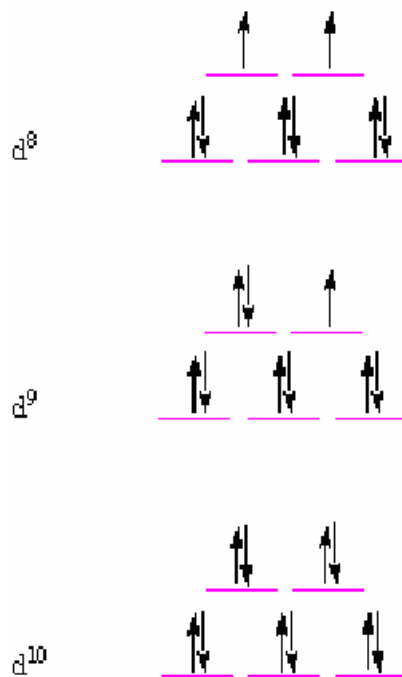
Oktaedarski kovinski ioni s  $d^1$ ,  $d^2$ , ili  $d^3$  elektronskim konfiguracijama popunjavaju  $d$  orbitale na sljedeći način (Hundovo pravilo):



Za  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , i  $d^7$  sustave postoje dva načina popunjavanja (ovisno o jačini ligandnog polja).



Za oktaedarske  $d^8$ ,  $d^9$ , and  $d^{10}$  komplekse postoji opet samo jedan način popunjavanja:



Izbor između visokospinske i niskospinske elektronske konfiguracije za oktahedarske  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , i  $d^7$  komplekse ovisi o odnosu energije potrebne za sparivanje elektrona i energije potrebne za pobudu elektrona u energijski više ( $e_g$ ) orbitale.

Energija potrebna za sparivanje elektrona u orbitalama je uglavnom konstantna dok energija potrebna za pobudu u  $e_g$  orbitale,  $\Delta$ , ovisi o geometriji kompleksa, središnjem ionu i ligandima.

**Niskospinske** komplekse očekujemo za kovinske ione i ligande koji su bliže dijelu spektrokemijskog niza tzv. **jakog polja** i vice versa.

Mjerenjem snage međusobnog djelovanja magnetizacije kompleksa i vanjskog **magnetnog polja** može se odrediti da li je kompleks visokospinski ili niskospinski.\*

Spojevi u kojima su svi elektroni spareni su **dijamagnetični** – magnetni polovi vanjskog magnetnog polja ih odbijaju jer se u takvim sojevima inducira magnetno polje suprotnog usmjerenja.

Spojevi koji sadrže jedan ili više nesparenih elektrona su **paramagnetični** – posjeduju **spinski magnetni moment** i privučeni su magnetnim polovima vanjskog magneta.

Sila privlačenja između paramagnetičnih kompleksa i vanjskog magnetnog polja je srazmjerna broju nesparenih elektrona – na taj način se može odrediti broj nesparenih elektrona.

Izmjereni magnetni spinski moment,  $\mu_s$ , može se povezati s brojem nesparenih elektrona  $n$ :

$$\mu_s = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

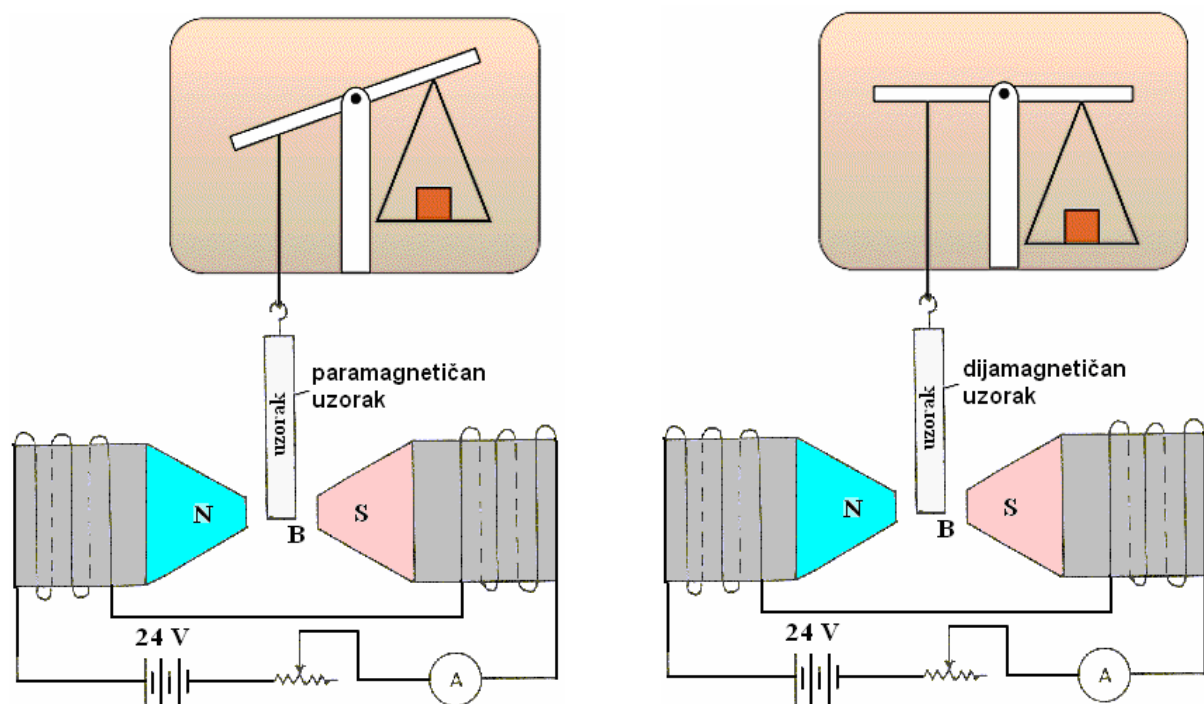
### *Određivanje magnetnog momenta uzorka na Guoyovoj vagi*

Induciranje magnetnog momenta u nekom objektu na koji djeluje vanjskog magnetno polje, opisuje magnetna susceptibilnost,  $\chi$ . Ona je omjer magnetizacije,  $M$  (magnetnog momenta jediničnog volumena) i primjenjenog magnetnog polja,  $H$ . Magnetni moment se može odrediti mjerenjem sile prouzročene djelovanjem **nehomogenog magnetnog polja** na uzorak, odnosno, mjerenjem promjene težine uzorka nakon primjene magnetnog polja. Promjena težine je upravo srazmjerna magnetnoj susceptibilnosti,  $\chi$ ; a određuje se Guoy-vim postupkom.

Uzorak izduženog oblika je smješten jednim dijelom u magnetno polje a drugim izvan njega ( $H = 0$ ) čime je ostvarena nehomogenost polja koju naročito pojačava ušiljenost magneta na njegovim krajevima.

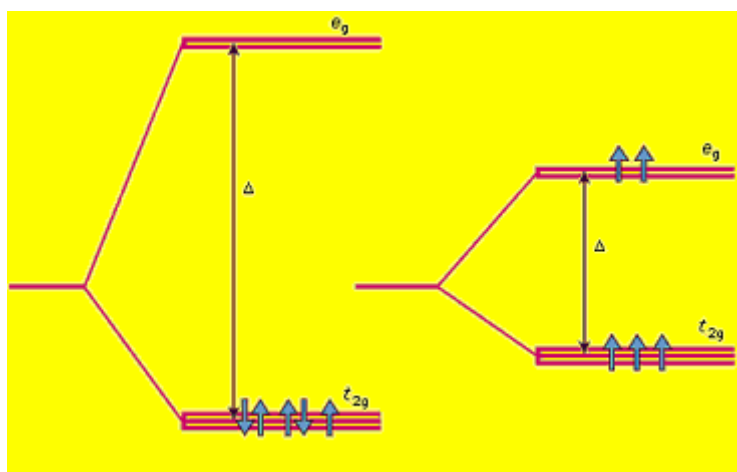
Inducirani magnetni moment odražava se u promjenjenoj težini objekta smještenog u vanjsko magnetno polje, zato jer usmjerenje momenta može biti ili usporedno ili nasuprotno smjeru djelovanja vanjskog polja.

U prvom slučaju govorimo o paramagnetičnom a u drugom o diamagnetičnom uzorku. Fizički učinak **paramagnetizma** je snažno **privlačenje** s izvorom magnetizacije odnosno povećanje težine izmjerene Guoyovom vagom, a učinak **diamagnetizma** je slabo **odbijanje** od izvora magnetnog polja, odnosno blago smanjenje težine uzorka u Guoyovoj vagi.



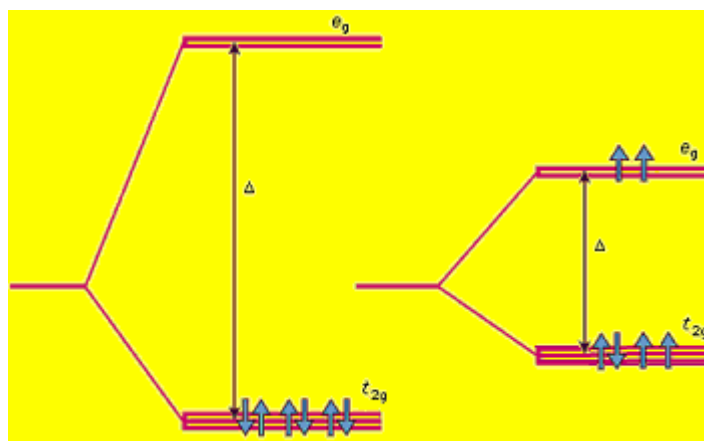
Određivanje magnetne susceptibilnosti Goyovom vagom. Radi primjene nehomogenog magnetnog polja, dio uzorka je izvan a dio unutar vanjskog magnetnog polja.

**Primjer:** Na sljedećoj shemi pokazano je razdvajanje  $d$ -orbitala  $\text{Fe}^{3+}$  iona u oktaedarskim kompleksima s ligandima (lijevo) jakog polja (niskospinski kompleksi) i (desno) slabog polja (visokospinski kompleksi).



Nisko- i visokospinski  $d^5$  kompleksi  $\text{Fe}^{3+}$  iona bit će paramagnetični ali će magnetni moment visokospinskih biti mnogostruko veći.

Razdvajanje  $d$ -orbitala  $\text{Fe}^{2+}$  iona u oktaedarskim kompleksima s ligandima (lijevo) jakog polja (niskospinski kompleksi) i (desno) slabog polja (visokospinski kompleksi) pokazano je na sljedećoj shemi.



Niskospinski  $d^6$  kompleksi  $\text{Fe}^{2+}$  iona su dijamagnetični a visokospinski kompleksi su paramagnetični.

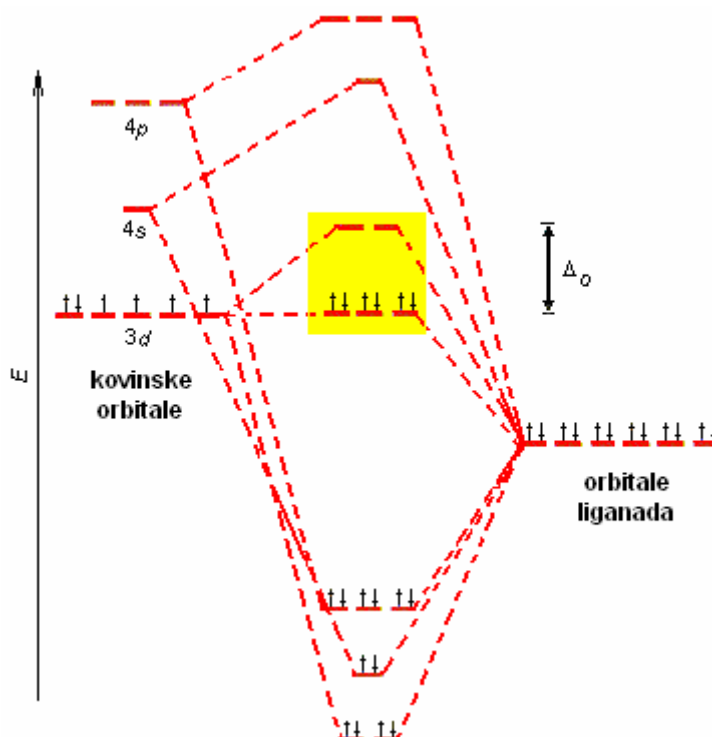
## Teorija ligandnog polja

Teorijom valentne veze i teorijom kristalnog polja može se objasniti **neke** od aspekata kemije prijelaznih kovina.

Teorija ligandnog polja temelji se na molekuloorbitalnoj teoriji i **najbolje** objašnjava i predviđa svojstva kompleksnih spojeva.

Ona je mnogo **apstraktnija** pa je predočavanje njenih rezultata složenije.

Model ligandnog polja za kompleks kao što je  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ion pretpostavlja da se dvije **3d**, jedna **4s** i **tri 4p** orbitale na metalu preklapaju s jednom orbitalom na svakom od šest liganada stvarajući ukupno **12** molekulnih orbitala, koje čine oktaedarski skelet kovalentnih veza kojima su ligandi i metalni ion povezani u kompleks.



Molekulno-orbitalni dijagram  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  iona.

**Šest** nastalih orbitala su **vezne** molekularne orbitale - manje energije od originalnih atomskih orbitala, a drugih **šest** su **protuvezne** molekularne orbitale - veće energije od originalnih atomskih orbitala. **Tri** 3d orbitale na metalu gotovo ne promijene energiju kompleksiranjem i najbolje su opisane kao **nevezne molekularne orbitale**.

Ovaj model spontano generira set od **5** orbitala u središtu dijagrama koje su podjeljene u  **$t_{2g}$**  i  **$e_g$**  **podljuske** (kao i teorija kristalnog polja – automatski razlikujući unutrašnjeorbitalne i vanjskoorbitalne komplekse) .

# IZOMERIJA

**Isomeri** su spojevi istih kemijskih formula ali različitih struktura. Postoje dvije osnovne vrste izomerije kompleksnih spojeva (svaka vrsta može biti dalje podijeljena):

## 1. Stereoizomerija.

- a) Geometrijska izomerija
- b) Optička izomerija

## 2. Strukturna izomerija.

- a) Koordinacijska izomerija
- b) Ionizacijska izomerija
- c) Hidratna izomerija
- d) Vezna izomerija

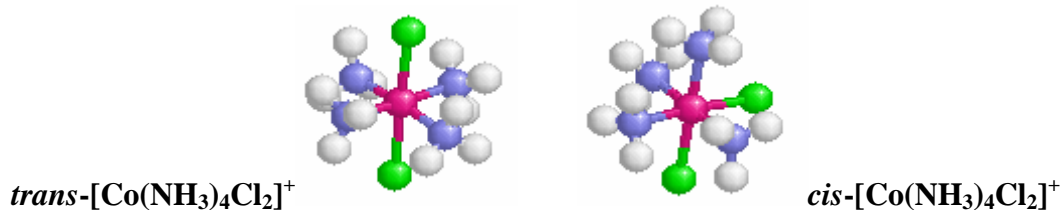
### 1. Stereoizomeri

Stereoizomeri imaju iste atome, iste veze, ali se razlikuju u relativnoj orijentaciji tih veza.

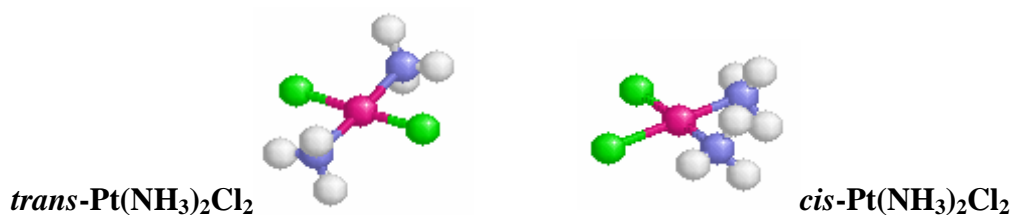
(a) **Geometrijski izomeri** su mogući za kvadratno planarne i oktaedarske a nisu mogući za tetraedarske komplekse.

Najraniji primjer stereoizomerije datira iz 1889., kad je Jorgensen izolirao **crvenoljubičastu** i **zelenu** sol  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  (**cis**- i **trans** geometrijski isomeri). U **trans** isomeru, dva jednaka liganda zauzimaju položaje jedan nasuprot drugom dok su u **cis** isomeru jedan do drugoga.

**Primjer:** isomeri oktaedarskog  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$  kompleksnog iona.



**Cis/trans** isomeri postoje i u **tetrakoordiniranim** kompleksima **kvadratnoplanarne** geometrije.

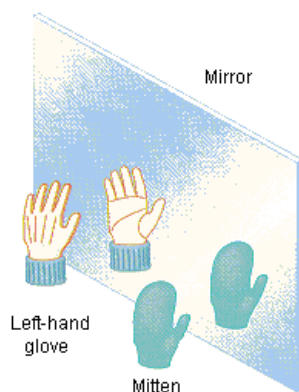


Samo *cis* isomer se koristi u humanoj medicini kao citostatik u liječenju tumora mozga, pod nazivom **cisplatin**. Taj kompleks se u stanicama umeće u zavojnicu dvostrukog heliksa strukture DNK usporavajući njenu replikaciju. To usporava rast tumorskih stanica i omogućava prirodnom obrambenom sustavu tijela da se suprostavi rastu tumorskih stanica.

(b) **Optički (kiralni) isomeri** su mogući za tetraedarske i oktaedarske a nisu mogući za kvadratno planarne komplekse.

Prvo razdvajanje optičkih izomera datira iz 1911. ([Werner](#) i King) za  $\text{cis}[\text{CoNH}_3(\text{en})_2\text{X}]^{2+}$ , gdje  $\text{X}=\text{Cl}^-$  ili  $\text{Br}^-$ .

Ta vrsta izomerije se može razumijeti promatranjem razlika između dviju vrsta rukavica pokazanih na donjoj slici. Rukavica s napršnjacima odgovara ili lijevoj ili desnoj ruci dok rukavica bez napršnjaka odgovara objema rukama.



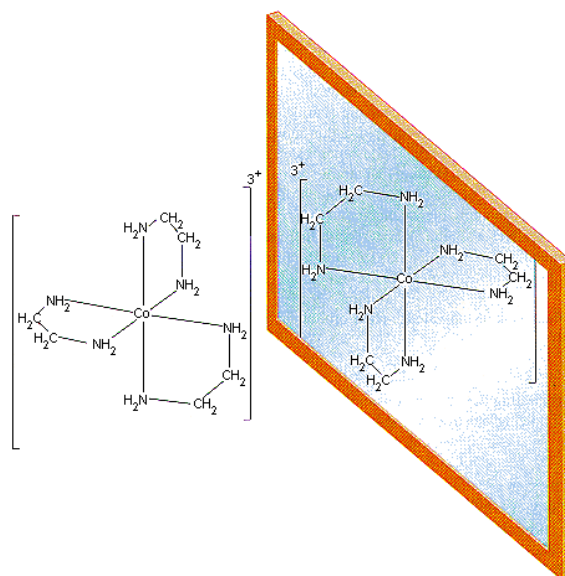
«Lijeva» rukavica s napršnjacima u zrcalu stvara odraz desne rukavice i obratno. Takve rukavice imaju isto svojstvo kao i ruke – desna i lijeva se razlikuju.

Po definiciji, za objekt čiji se zrcalni odraz razlikuje od njega samog, kažemo da je **kiralan** (od grčkog *cheir*, ruka).

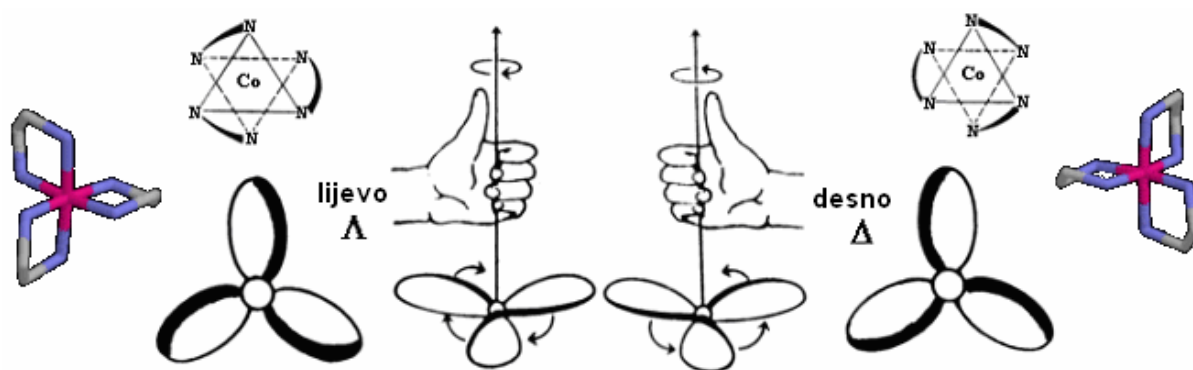
Kompleksni ion,  $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$  je primjer kiralnosti jer tvori par izomera koji su zrcalni odrazi jedan drugog. Oba izomera imaju jednako talište, vrelište, gustoću i boju, a razlikuju se samo u načinu interakcije s linearno polariziranom svjetlosti.

Optički isomeri se razlikuju po smjeru u kojem zakreću ravninu linearno polarizirane svjetlosti. Nazivamo ih **enantiomeri** ili **enantiomorfi** a za njihove strukture kažemo da su **asimetrične**.





Prema **IUPAC**-ovoj konvenciji iz 1970., isomeri su podjeljeni prema namotajima heliksa na  $\Delta$  (*lijeve*) and  $\Delta$  (*desne*).

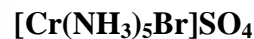
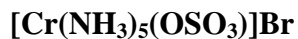
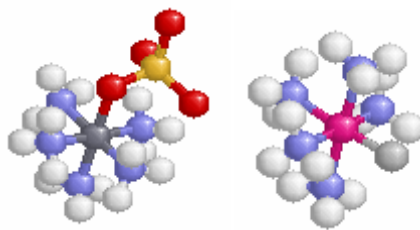


Apsolutna konfiguracija  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

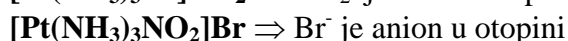
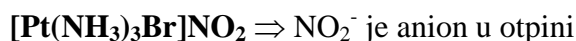
## 2. Strukturni izomeri

a) **koordinacijski izomeri** obvezno sadrže **kompleksni** anionski i kationski dio. Zoran primjer koordinacijske izomerije su kompleksne soli  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  i  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ .

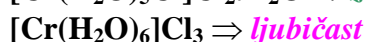
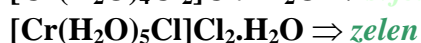
Međutim, i u niže pokazanom primjeru desni kompleksni spoj sadrži dva kompleksna iona;  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , pa se i taj primjer može smatrati koordinacijskom izomerijom premda predstavlja i ionizacijsku izomeriju.



b) **Ionizacijski izomeri:**

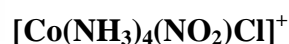
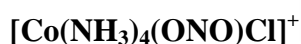
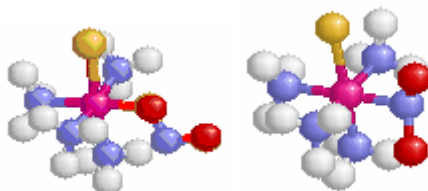
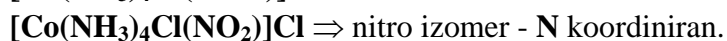
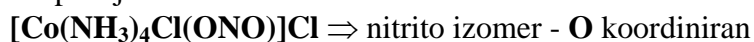


c) **Hidratni izomeri:**



d) **Veznu izomeriju** daju ambidentatni ligandi  $\Rightarrow$  ligandi koji se mogu koordinirati na više načina ( $\text{SCN}^-$  /  $\text{NCS}^-$  and  $\text{NO}_2^-$  /  $\text{ONO}^-$ ).

Na primjer:



### **Kovinski ioni u vodi (akva ioni)**

Otapanjem soli u vodi dolazi do **hidratiranja iona**. Pri tome se molekule vode koje okružuju ione na njih vezuju različitim vrstama veza. Na otopljene **anione**, molekule vode se uglavnom vežu **ion-dipolnim** vezama, dok se na kovinske **katione** osim takvim vezama vezuju i **koordiniranokovalentnim** vezama.

Možemo reći da većina soli koje sadržavaju prijelazne kovinske ione stvaraju koordinacijske komplekse s vodom prilikom njihovog otapanja.

Sve soli prijelaznih kovina prvog reda ( $n = 3$ , ljuska M, elementi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), otapanjem u vodi stvaraju **oktaedarske** kompleksne ione.

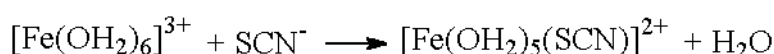
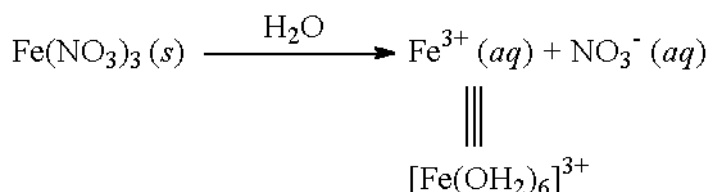
U vodenim otopinama, kationi prijelaznih kovina su predstavljeni kao  $M^{n+}(aq)$ , gdje je M atomski simbol kovinskog iona, a  $n$  je nabojni broj iona. Na primjer,  $Fe^{3+}$  u vodenoj otopini pišemo  $Fe^{3+}(aq)$ . Simbol  $(aq)$  označava da je metalni ion hidratiran (*i.e.*, vezuje nekoliko molekula vode).

Otapanjem željeznog(III) nitrata u vodi nastaje hidratiran nitratni ion i  $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ .



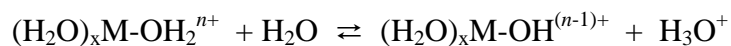
### Stvaranje kompleksa u vodenoj otopini

Što se događa kad je vodenoj otopini  $Fe(NO_3)_3$  dodan  $SCN^-$  ion? U vodenoj otopini, sa  $SCN^-$  reagiraju  $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$  ioni a **ne** slobodni  $Fe^{3+}$  ioni.



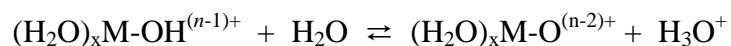
Akumulacija velikog pozitivnog naboja u prostoru oko određenog kovinskog iona je energijski nepovoljna zbog snažnog elektrostatskog djelovanja. Uklanjanje protona iz koordinirane molekule vode pomaže „smanjenju napetosti“ sustava, pa je rijetkost pojava 4+ nabijenih iona u vodenim otopinama (jedini poznati su  $Ce^{4+}$  i  $Sn^{4+}$  koji pripadaju 5f nizu).

Deprotonaciju akvo kompleksnih kovinskih iona može se objasniti na sljedeći način: pozitivni naboj središnjeg kovinskog iona privlači elektronsku gustoću koordiniranih molekula vode. Zbog toga se smanji i elektronska gustoća koja povezuje proton s kisikom molekule vode a to slabi O-H vezu. Posljedica je povećana kiselost koordiniranih molekula vode nego vode otapala te se u otopini događa sljedeća reakcija hidrolize,



u kojoj nastaju **hidroks** kompleksni ioni tih kovina.

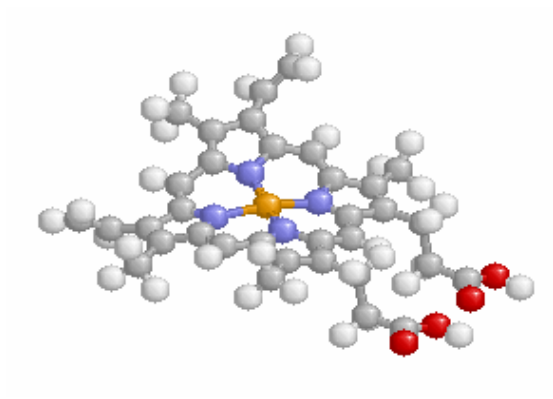
Ako je pozitivni naboj središnjeg kovinskog iona izuzetno velik kao na primjer u Mn(VII), Cr(VI) i td, tada proton i koordiniranog hidroksidnog iona postaje kiseliji nego u molekulama vode-otapala, te dolazi do sljedeće reakcije hidrolize,



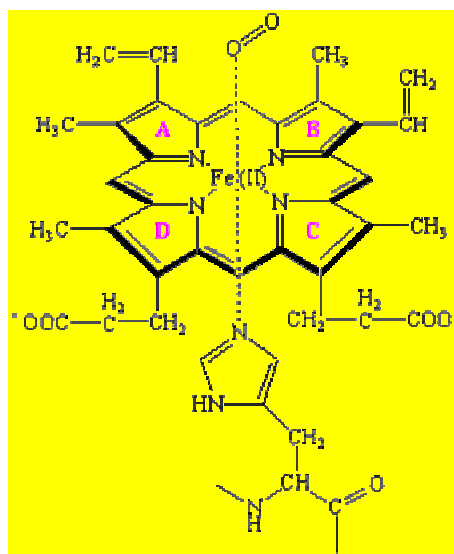
u kojoj se stvaraju **okso** kovinski ioni.

Konačan rezultat reakcija hidrolize gore navedenih iona je nastajanje  $\text{CrO}_4^{2-}$  (**kromat ion**) i  $\text{MnO}_4^-$  (**permanganat ion**) iona, u kojima nema molekula vode koordiniranih na središnje kovinske ione.

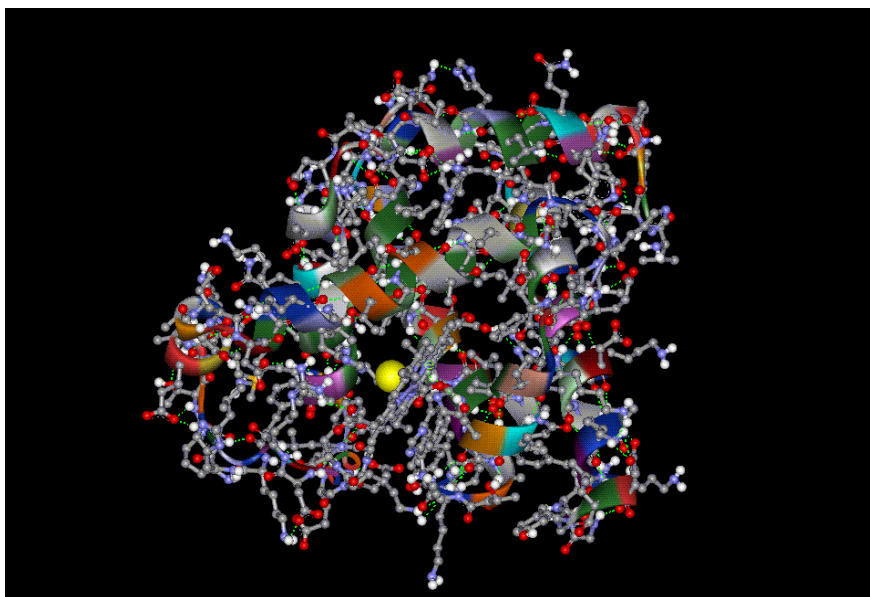
## STRUKTURA NEKIH BIOLOŠKI VAŽNIH KOMPLEKSNIH SPOJEVA



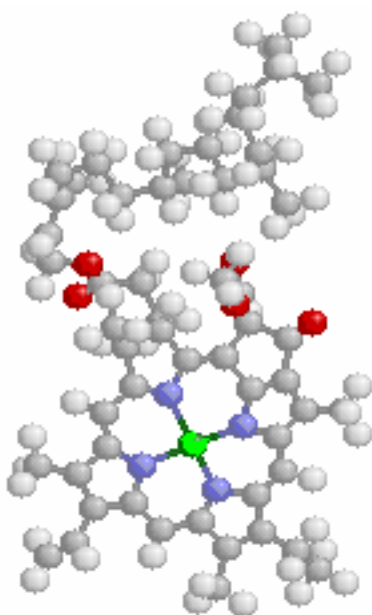
*Hematoporfirin*  $\Rightarrow$  planarna geometrija (narandasto = željezo, plavo = dušik, crveno = kisik)



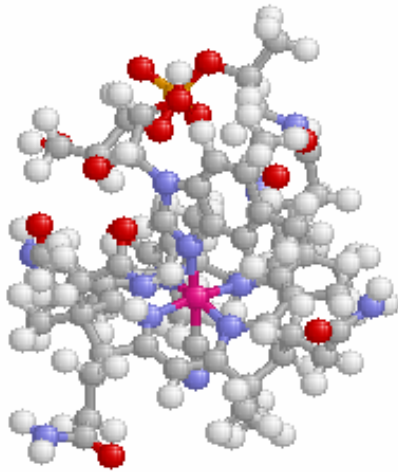
*Hem*



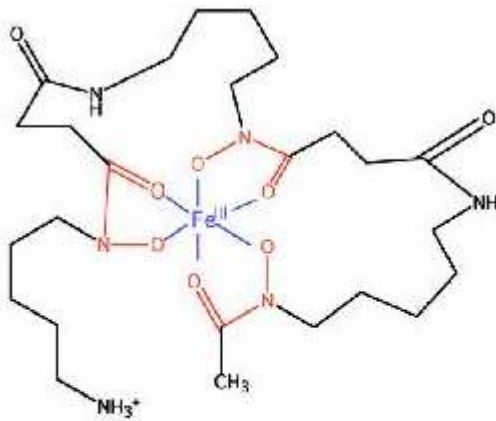
**Hemoglobin**



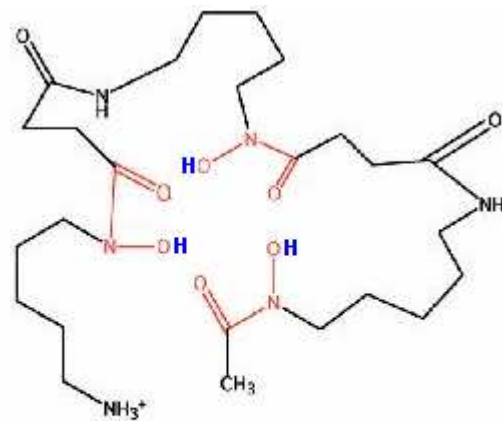
*Klorofil*  $\Rightarrow$  planarna geometrija (zeleno = magnezij, plavo = dušik, crveno = kisik)



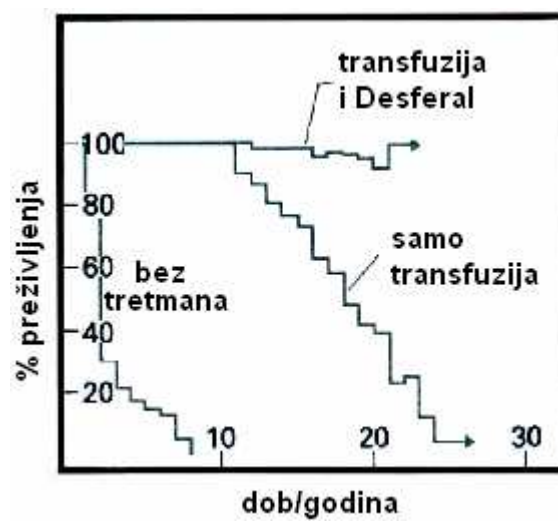
**Vitamin B<sub>12</sub>** ⇒ oktaedarska konfiguracija (ciklamno = kobalt, plavo = dušik, crveno = kisik)



**Ferrioksamin B**



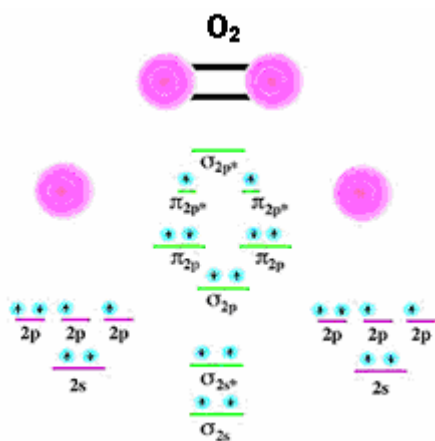
**Desferrioksamin B**  
lijeak Desferal<sup>⊕</sup>



### Zadaci:

1. Teorijom valentne veze objasnite zašto  $\text{Fe}^{2+}$  ioni stvaraju  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  kompleksni ion (pogledati str. 5).
2. Objasnite zašto je  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ion dijamagnetičan i niskospinski kompleks, a  $\text{CoF}_6^{3-}$  ion je paramagnetičan i visokospinski kompleks.

- 
- Paramagnetičnost pokazuju svi spojevi s nesparenim elektronom u orbitalama. Primjer je molekularni kisik,  $\text{O}_2$ , koji ima sljedeću elektronsku konfiguraciju:



Tekući kisik je uhvaćen u snažno magnetno polje elektromagneta jer je  $\text{O}_2$  paramagnetičan. Kisik ima dva nesparena elektrona čiji magnetni momenti se polegnu uz silnice vanjskog magnetnog polja. U tom trenutku molekule kisika ponašaju se kao mali magnet i bivaju uhvaćene između polova elektromagneta.