

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, μια πληρέστερη θεωρία (σε σχέση με τη θεωρία του δεσμού σθένους), ένα χρήσιμο εργαλείο, με το οποίο θα μπορούμε να προβλέπουμε και να ερμηνεύουμε δύο βασικές ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων των ΜΜ, τις μαγνητικές (διαμαγνητικός ή παραμαγνητικός χαρακτήρας) και τις φασματοσκοπικές (μήκος κύματος απορροφούμενου φωτός / χρώμα ενώσεων).

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

❖ Κατανοείτε πώς τα d τροχιακά των MM διαχωρίζονται σε ένα οκταεδρικό, τετραεδρικό ή επίπεδο τετραγωνικό ηλεκτροστατικό πεδίο υποκαταστατών.

❖ Γνωρίζετε πώς η ισχύς του δεσμού M–L επηρεάζει το μέγεθος του διαχωρισμού Δ των d τροχιακών και, αυτό με τη σειρά του, πώς επηρεάζει τις μαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή την τάση των ηλεκτρονίων να συζευγνύονται ή όχι μέσα στα d τροχιακά των MM, καθώς και τις φασματοσκοπικές ιδιότητες (μήκος κύματος απορροφούμενου φωτός) των συμπλόκων ενώσεων.

❖ Γνωρίζετε ότι υποκαταστάτες (L) με άτομα – δότες C ή N είναι ισχυροί (ισχυρού πεδίου), ενώ υποκαταστάτες με άτομα – δότες O ή X (αλογόνο) είναι, συνήθως, ασθενείς (ασθενούς πεδίου).

❖ Κατανοείτε ότι τα παρατηρούμενα χρώματα των συμπλόκων ενώσεων προέρχονται από την απορρόφηση ορατού φωτός, το οποίο προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των διαχωρισμένων d τροχιακών.

❖ Υπολογίζετε ενέργειες διαχωρισμού Δ από μήκη κύματος λ_{\max} του απορροφούμενου φωτός.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Έννοιες κλειδιά

Άρση ενεργειακού εκφυλισμού
Ασθενές κρυσταλλικό πεδίο
Διαχωρισμός ή ενέργεια
διαχωρισμού κρυσταλλικού
πεδίου

Διπλά ή τριπλά εκφυλισμένα
τροχιακά

Ενέργεια εκφυλισμένων
τροχιακών

Ενέργεια σύζευξης

Επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο

Ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο

Κρυσταλλικό πεδίο
υποκαταστατών

Κυματαριθμός

Οκταεδρικό σύμπλοκο

Συμπληρωματικό χρώμα

Σύμπλοκα υψηλού spin

Σύμπλοκα χαμηλού spin

Τετραγωνική παραμόρφωση

Τετραεδρικό σύμπλοκο

Υποκαταστάτες ασθενούς
πεδίου

Υποκαταστάτες ισχυρού
πεδίου

Υποκαταστάτες μέτριου
πεδίου

Φασματοχημική σειρά
μετάλλων

Φασματοχημική σειρά
υποκαταστατών

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

ΧΡΗΣΙΜΟ ΣΤΟΡΙΚΟ ΤΩΝ ΘΕΩΡΙΩΝ ΠΕΡΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Τη δεκαετία του 1930, οι Hans Bethe, John van Vleck και Leslie Orgel ανέπτυξαν τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Theory, Θεωρία CF), περίπου την ίδια εποχή που ο Pauling ανέπτυξε τη θεωρία του δεσμού σθένους (Θεωρία VB).

Η θεωρία CF βασίζεται πάνω σε μια πλήρως ιοντική εικόνα του δεσμού, μια υπεραπλουστευμένη παραδοχή, αφού, ως γνωστόν, οι δεσμοί M-L δεν είναι καθαρά ιοντικοί, αλλά έχουν και μικρά ποσοστά ομοιοπολικού χαρακτήρα (μειονέκτημα της θεωρίας CF).

Για να βελτιώσουν την εικόνα της θεωρίας CF, οι Griffith και Orgel, στα μέσα της δεκαετίας του 1950, συνδύασαν τη θεωρία αυτή με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (MO) και δημιούργησαν έτσι τη θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών (Ligand Field Theory, Θεωρία LF).

Ουσιαστικά, η θεωρία LF αποτελεί μια εφαρμογή της θεωρίας MO στα σύμπλοκα των MM. Συνεπώς, όπως και η θεωρία VB, στηρίζεται σε ένα ομοιοπολικό μοντέλο του δεσμού M-L.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πού χρησιμεύουν οι θεωρίες CF και LF;

Οι θεωρίες CF και LF είναι χρήσιμες για προβλέψεις αναφορικά με τις ακόλουθες ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων των MM:

- ❖ Μαγνητικές (διαμαγνητικός ή παραμαγνητικός χαρακτήρας)
- ❖ Φασματοσκοπικές (μήκος κύματος απορροφούμενου φωτός / χρώμα ενώσεων).

Γιατί χρησιμοποιούμε συνήθως τη θεωρία CF και όχι τη θεωρία LF;

Θεωρία LF: Είναι πιο σύγχρονη και πληρέστερη, διότι πέραν της ερμηνείας των μαγνητικών και φασματικών ιδιοτήτων, προσεγγίζει και το πρόβλημα του δεσμού στα σύμπλοκα (αποδοχή των π δεσμών και της επίδρασής τους πάνω στη σταθερότητα των συμπλόκων).

Μειονέκτημα της θεωρίας LF: είναι δύσχρηστη.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Η βασική ιδέα της θεωρίας CF

Τι συμβαίνει στα ατομικά τροχιακά (AO) ενός MM, όταν το ιόν M^{n+} περιβάλλεται οκταεδρικά από 6 υποκαταστάτες (L);

1. Η ενέργεια όλων των τροχιακών (π.χ. $4s$, $4p$, $3d$) αυξάνεται, λόγω των απώσεων ανάμεσα στα ηλεκτρόνια του MM και τα μονήρη ηλεκτρόνια των L, τα οποία προσφέρονται για τον σχηματισμό των δεσμών M-L.

2. Το $4s$, λόγω της σφαιρικής του συμμετρίας, επηρεάζεται εξίσου και στις 6 κατευθύνσεις των αξόνων x , y , z .

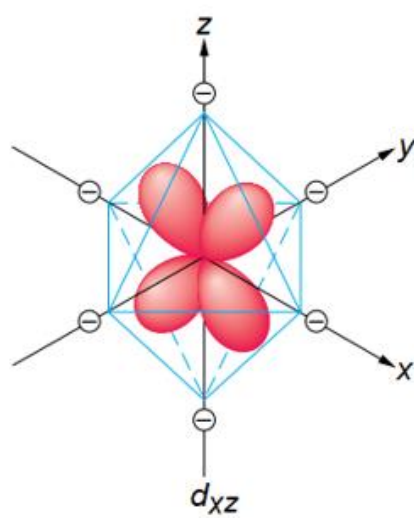
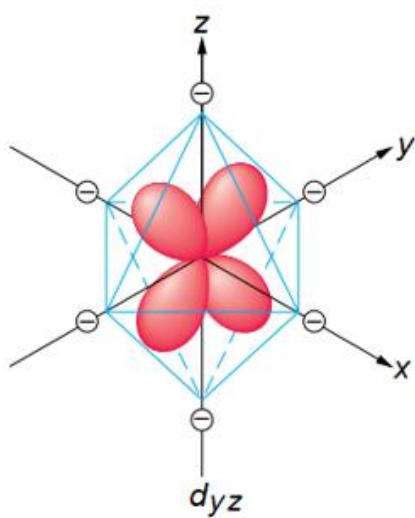
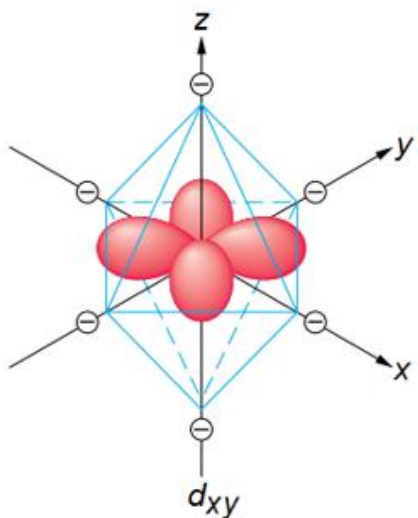
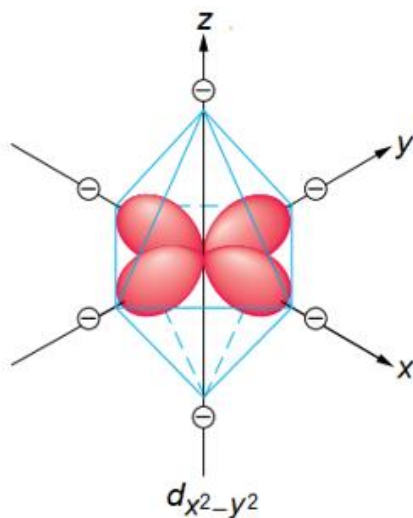
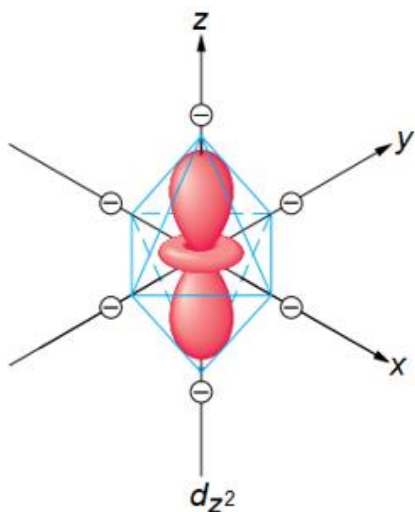
3. Τα τρία $4p$ τροχιακά επηρεάζονται, αλλά λόγω των κατευθύνσεων των λοβών των κατά μήκος των αξόνων x , y , z , παραμένουν ενεργειακά εκφυλισμένα (δηλαδή, στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο).

4. Τα πέντε $3d$ τροχιακά, λόγω του προσανατολισμού των λοβών τους, επηρεάζονται τόσο πολύ, ώστε χάνουν τον εκφυλισμό τους (ΕΔΩ ΕΠΙΚΕΝΤΡΩΝΟΥΜΕ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΜΑΣ!).

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Πώς παριστάνεται η προσέγγιση των έξι L στο μεταλλικό ιόν M^{n+} για να σχηματίσουν ένα οκταεδρικό σύμπλοκο;



Έξι ανιόντα (σημειακά αρνητικά φορτία) προσεγγίζουν το μεταλλικό ιόν κατά μήκος των αξόνων x, y, z για να σχηματίσουν σύμπλοκο οκταεδρικής γεωμετρίας.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τα τροχιακά $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} έχουν λοβούς κατά μήκος των αξόνων x , y και z , όπου βρίσκονται τα μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη των L (αρνητικά φορτία), ενώ τα τροχιακά d_{xy} , d_{xz} και d_{yz} έχουν λοβούς ανάμεσα στους άξονες x , y , z .

Ποια συνέπεια έχει η παραπάνω θεώρηση στις ενέργειες των πέντε d τροχιακών;

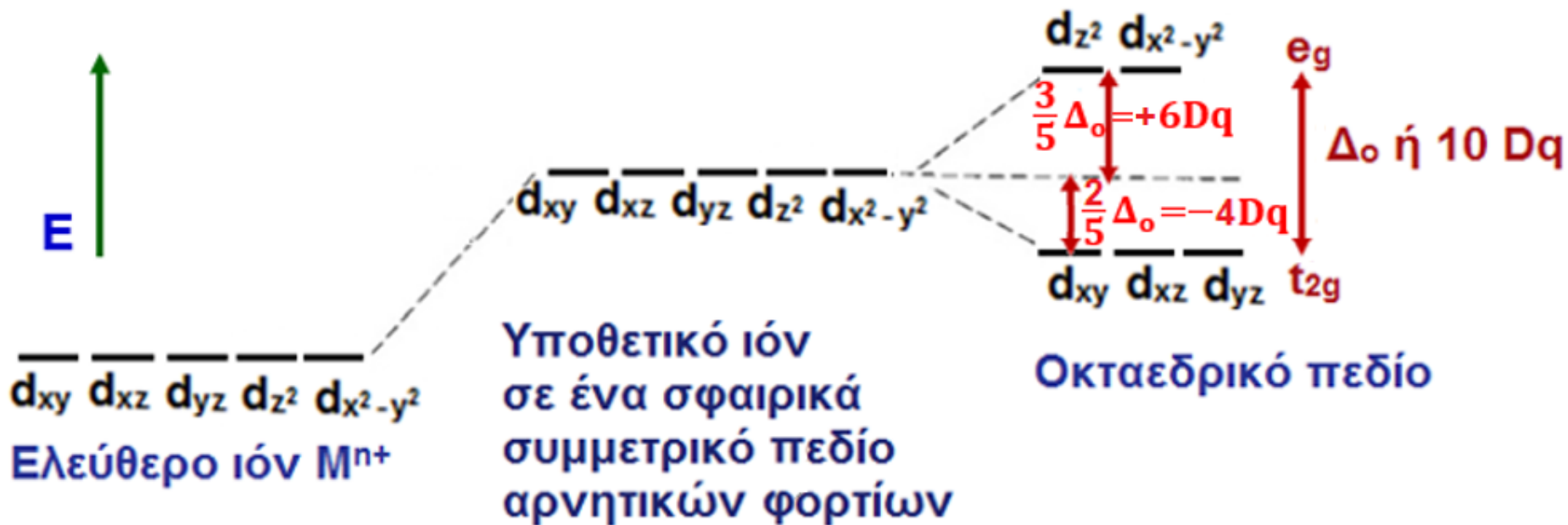
Τα πέντε d τροχιακά χάνουν τον εκφυλισμό τους: οι ενέργειες δεν είναι πλέον ίσες και για τα πέντε d τροχιακά, αλλά διαχωρίζονται (σχάζονται) σε δύο ομάδες τροχιακών:

- ❖ Ομάδα e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}): Ισχυρές απώσεις, ενεργειακή ανύψωση, αποσταθεροποίηση.
- ❖ Ομάδα t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}): Μικρότερες απώσεις, ενεργειακή ταπείνωση, σταθεροποίηση.

Βλ. επόμενο σχήμα

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Η ενεργειακή σχέση (άρση του ενεργειακού εκφυλισμού) των d τροχιακών του M^{n+} κατά τον σχηματισμό οκταεδρικού συμπλόκου.



Τι ονομάζουμε διαχωρισμό ή ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου (Crystal-Field Splitting Energy);

Είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ομάδων των d τροχιακών e_g και t_{2g} . Συμβολίζεται γενικώς με Δ ή $10 Dq$ και στην περίπτωση των οκταεδρικών συμπλόκων με Δ_o .

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Σε τι διαφέρει η τοποθέτηση των τεσσάρων L σε ένα τετραεδρικό σύμπλοκο, ως προς τους άξονες x, y, z , από την τοποθέτηση των έξι L σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο; Τι συνέπεια έχει αυτή η διαφορά;

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η τοποθέτηση των τεσσάρων L, ως προς τους άξονες x, y, z . Προφανώς, τα τροχιακά d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} που έχουν λοβούς ανάμεσα στους άξονες x, y, z θα αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τους L από όσο τα τροχιακά $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} (που έχουν λοβούς κατά μήκος των αξόνων).

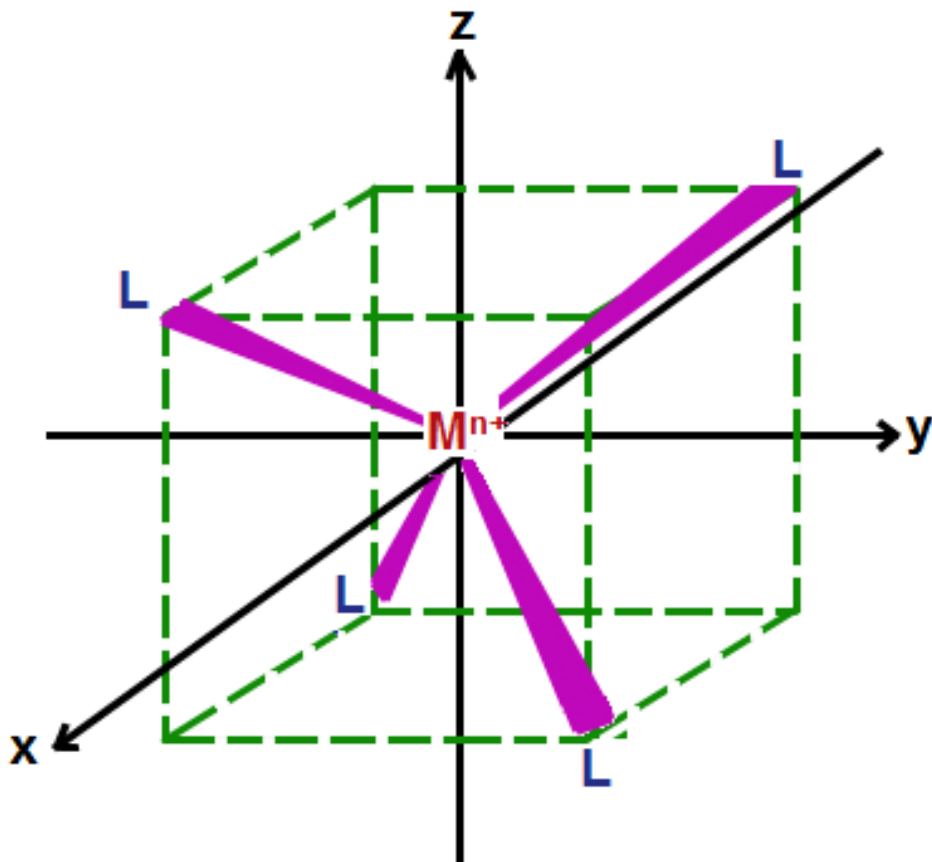
Ισχυρότερη αλληλεπίδραση \Rightarrow ισχυρότερες απώσεις

\Rightarrow η σειρά ενέργειας των τροχιακών αντιστρέφεται

\Rightarrow η τριπλά εκφυλισμένη ομάδα t_{2g} ανεβαίνει ενεργειακά και η διπλά εκφυλισμένη e_g κατεβαίνει

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

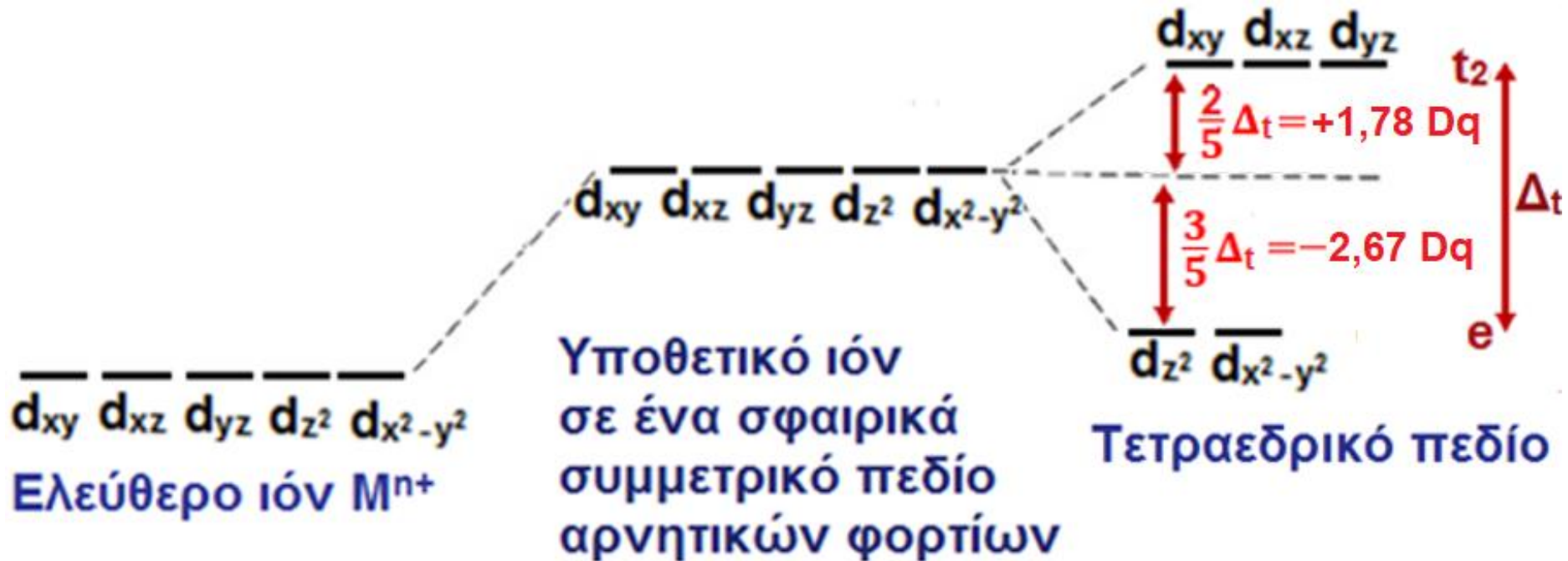
Σχέση των τετραεδρικά τοποθετημένων υποκαταστατών L προς τους καρτεσιανούς άξονες x , y , z .



Οι απώσεις θα είναι μικρότερες για τα τροχιακά $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} που οι λοβοί τους διασχίζονται από τους άξονες x , y , z .
 \Rightarrow ενεργειακά, αυτά θα βρίσκονται χαμηλότερα.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πώς παριστάνεται γραφικά η ενεργειακή σχέση (άρση του ενεργειακού εκφυλισμού) των d τροχιακών του M^{n+} κατά τον σχηματισμό ενός τετραεδρικού συμπλόκου;



(Δ_t = η ενέργεια διαχωρισμού τετραεδρικού κρυσταλλικού πεδίου = $4/9 \Delta_o$)

!! Το συνολικό ποσό ενέργειας με το οποίο σταθεροποιείται το σύστημα ονομάζεται ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (Crystal-Field Stabilization Energy, CFSE).

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΩΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Τι ονομάζεται τετραγωνική παραμόρφωση;

Σε ορισμένα σύμπλοκα, π.χ. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_6]$, οι δύο αξονικοί δεσμοί (επί του άξονα z) είναι μακρύτεροι από τους τέσσερις ισημερινούς δεσμούς (επί των αξόνων x και y).

Αυτή η απόκλιση από την κανονική οκταεδρική γεωμετρία, όπου όλοι οι δεσμοί έχουν το ίδιο μήκος, ονομάζεται τετραγωνική παραμόρφωση.

Ποιο είναι το όριο μιας τετραγωνικής παραμόρφωσης η οποία τείνει στο άπειρο;

Η πλήρης απομάκρυνση των δύο αξονικών L από τη σφαίρα του συμπλόκου και η δημιουργία ενός επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πώς παριστάνεται γραφικά η ενεργειακή σχέση (άρση του ενεργειακού εκφυλισμού) των d τροχιακών του M^{n+} κατά τον σχηματισμό ενός επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου;

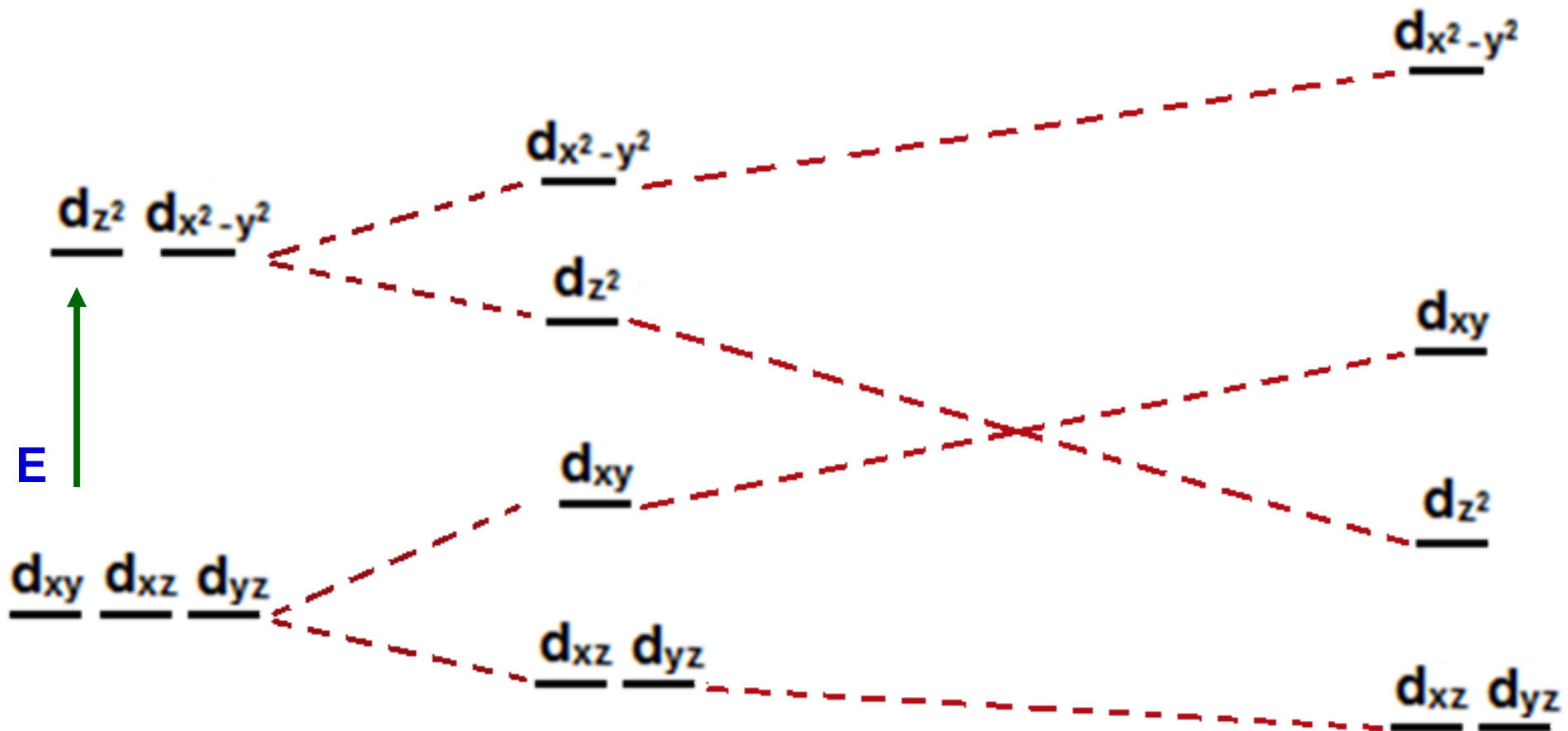
Η E του d_{z^2} χαμηλώνει (αφού οι απώσεις κατά μήκος του z μειώνονται σημαντικά).

Η E των $d_{x^2-y^2}$ και d_{xy} αυξάνεται (αφού αυτά έχουν λοβούς στο επίπεδο xy των L).

Η E των d_{xz} και d_{yz} (ενεργειακά εκφυλισμένα) επηρεάζεται ελάχιστα (αφού οι λοβοί τους είναι εκτός του επιπέδου xy . Αυτά βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από όλα.

Έτσι, η ζητούμενη γραφική παράσταση θα είναι η ακόλουθη:

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου



Οκταεδρικό
σύμπλοκο,
π.χ. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Τετραγωνικώς
παραμορφωμένο
οκταεδρικό σύμπλοκο
με επιμήκυνση των
αξονικών δεσμών,
π.χ. $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

Επίπεδο
τετραγωνικό
σύμπλοκο,
π.χ. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πώς μετρούμε πειραματικά την ενέργεια διαχωρισμού Δ ;

Μέσω ηλεκτρονικών φασμάτων υπεριώδους (UV) – ορατού (VIS).

Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η τιμή της Δ ;

1. Από τη γεωμετρία του συμπλόκου

Γενικά ισχύει:

επίπεδη τετραγωνική ($7/5 \Delta_o$) > οκταεδρική (Δ_o) > τετραεδρική ($4/9 \Delta_o$)

Παραδείγματα



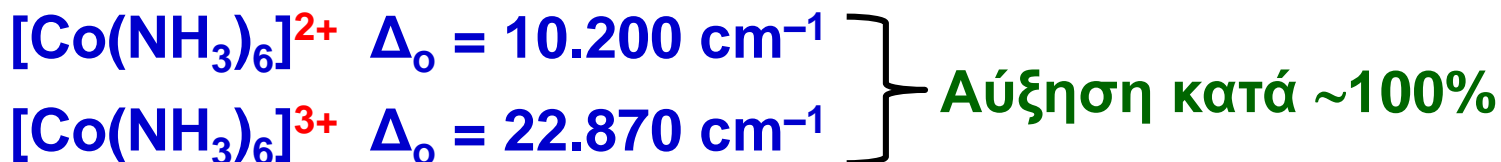
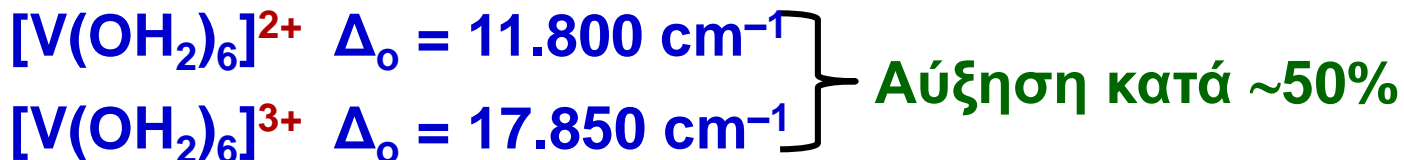
Συχνά, η Δ εκφράζεται σε αντίστροφα μήκη κύματος $1/\lambda$ ή κυματαριθμούς ($\bar{\nu}$).

Άσκηση 10.1 : Να αποδειχθεί ότι $500 \text{ nm} = 20.000 \text{ cm}^{-1}$

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

2. Από την οξειδωτική βαθμίδα του M

Παραδείγματα



! Υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες, μεγαλύτερες τιμές Δ

3. Από τον ατομικό αριθμό Z του M

Τιμές Δ : $3d < 4d < 5d$

Παραδείγματα



Πιθανή εξήγηση;

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

4. Από τη φύση του M (Φασματοχημική Σειρά Μετάλλων, ΦΣΜ)

Πώς κατατάσσονται τα M κατά σειρά αυξανόμενης τιμής Δ , με δεδομένο L και στερεοχημεία;

Για 3d M^{n+} ισχύει:



! Η ΦΣΜ είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη φύση των L

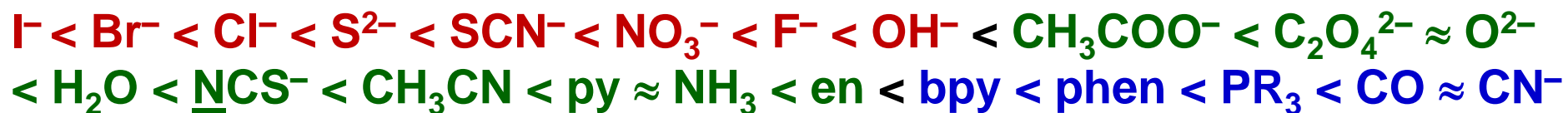
Παραδείγματα



Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

5. Από τη φύση του L (Φασματοχημική Σειρά Υποκαταστατών, ΦΣΥ)

Πώς κατατάσσονται οι L κατά σειρά αυξανόμενης τιμής Δ , με δεδομένα M, οξειδωτική βαθμίδα του M και στεreoχημεία συμπλόκου;



$\text{I}^- < \text{Br}^- \dots \dots < \text{OH}^-$ = Υποκαταστάτες ασθενούς κρυσταλλικού πεδίου
 $\text{CH}_3\text{COO}^- \dots \dots < \text{en}$ = Υποκαταστάτες μέτριου κρυσταλλικού πεδίου
 $\text{bpy} < \dots \text{CO} \approx \text{CN}^-$ = Υποκαταστάτες ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου

Η ΦΣΥ, η οποία δεν επιδέχεται απλή εξήγηση, είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη φύση του M

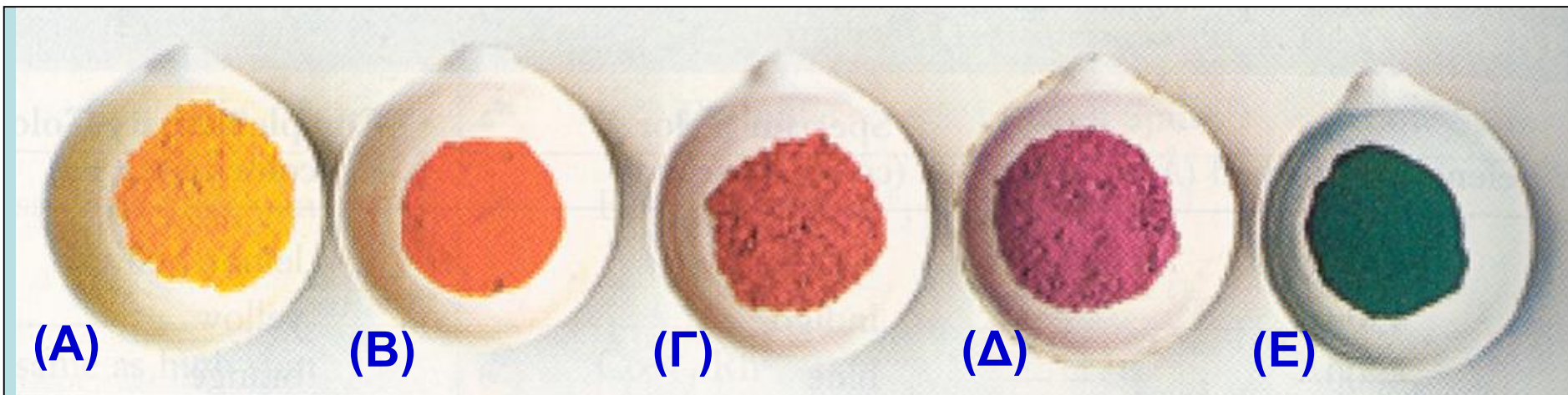
Παραδείγματα



! Δεν ισχύει ότι οι ανιοντικοί L προκαλούν τη μεγαλύτερη σχάση, π.χ. $\text{OH}^- < \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$ (αν και $\mu_{\text{H}_2\text{O}} > \mu_{\text{NH}_3}$)

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τα χρώματα των συμπλόκων ενός δεδομένου μεταλλικού ιόντος εξαρτώνται από τους υποκαταστάτες.

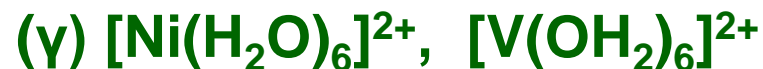
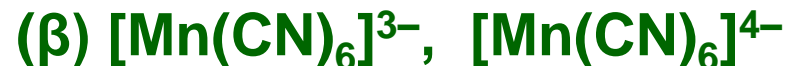


Όταν αλλάζουν οι υποκαταστάτες, ενώ το κεντρικό μεταλλικό ιόν μένει το ίδιο, η Δ ($= hc/\lambda$) αλλάζει και συνεπώς αλλάζει και το χρώμα του συμπλόκου.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Άσκηση 10.2

Ποιο σύμπλοκο σε κάθε ζεύγος εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή Δ ;



Απάντηση

(α) $[\text{Ni}(\text{CO})_4] \Rightarrow \text{CO}$: Υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου

(β) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ Mn(III) : Υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα

(γ) $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ Ni < V : Φασματοχημική σειρά μετάλλων

(δ) $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{SCN})_6]$ Ru : Μεγαλύτερος ατομικός αριθμός (Z)

(ε) $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ οκταεδρική γεωμετρία ($\Delta_o > \Delta_t$)

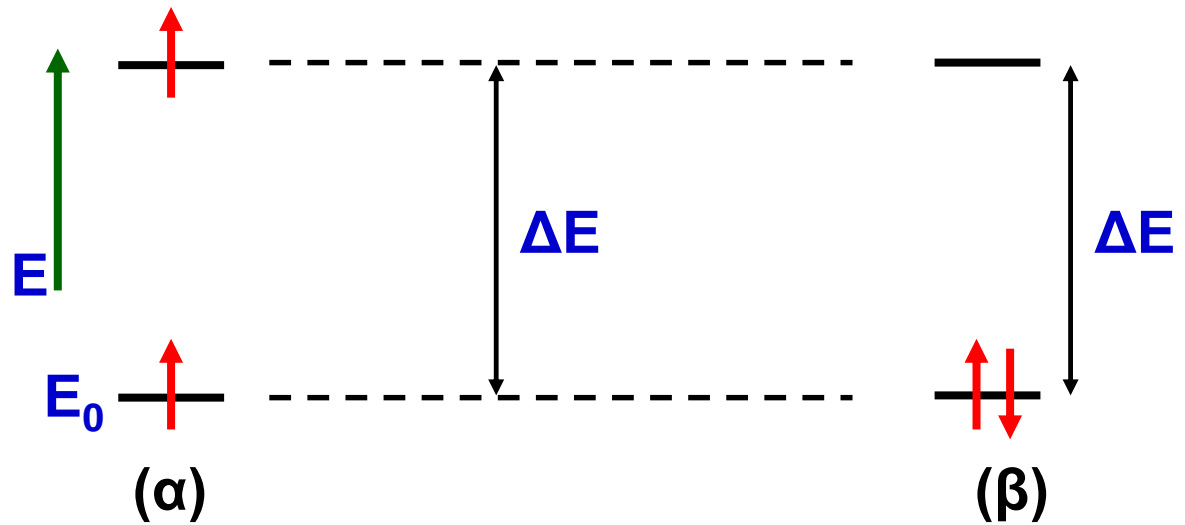
Εφαρμογές της θεωρίας CF

1. Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων ενώσεων

Ποιο είναι το βασικό ερώτημα για μια παραμαγνητική ένωση;

Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια (AH) διαθέτει αυτή;

Βοηθητικό
σχήμα



$$(\alpha) E = E_0 + E_0 + \Delta E = 2E_0 + \Delta E$$

$$(\beta) E = E_0 + E_0 + P = 2E_0 + P$$

P = ενέργεια σύζευξης (η απαιτούμενη ενέργεια για να συζευχθούν 2 e στο ίδιο ατομικό τροχιακό).

Για να βρίσκεται το σύστημα στην κατάσταση (α) : $\Delta E < P$

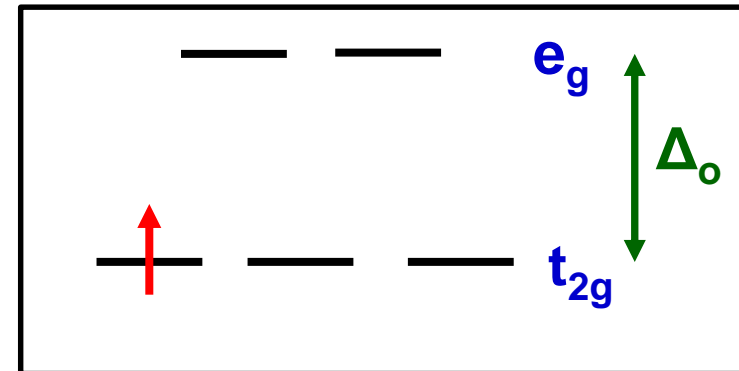
Για να βρίσκεται το σύστημα στην κατάσταση (β) : $\Delta E > P$

Εφαρμογές της θεωρίας CF

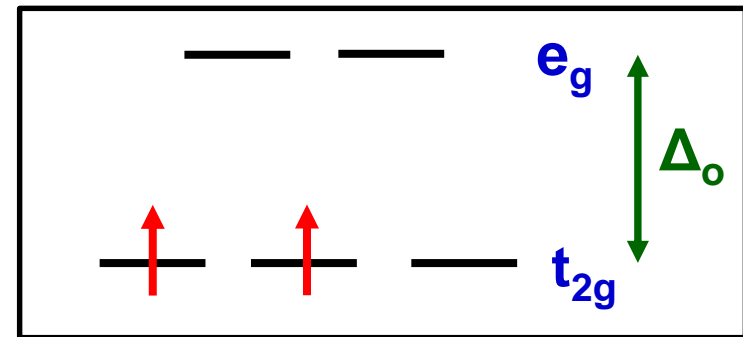
Πώς κατανέμονται τα d ηλεκτρόνια στα οκταεδρικά σύμπλοκα;

! Η απάντηση δίνεται από το διάγραμμα των d τροχιακών στο οκταεδρικό πεδίο των L, εφαρμόζοντας την απαγορευτική αρχή του Pauli, τον κανόνα του Hund και τη σχέση μεταξύ Δ_o και P

d^1 οκταεδρικά σύμπλοκα, t_{2g}^1
1 δυνατότητα, 1 AH, $\mu_{\text{spin only}} \sim 1,7 \text{ B.M.}$
{Ti(III), V(IV), $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{VCl}_6]^{2-}$ }



d^2 οκταεδρικά σύμπλοκα, t_{2g}^2
1 δυνατότητα, 2 AH, $\mu_{\text{spin only}} \sim 2,8 \text{ B.M.}$
{Ti(II), V(III), $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ }



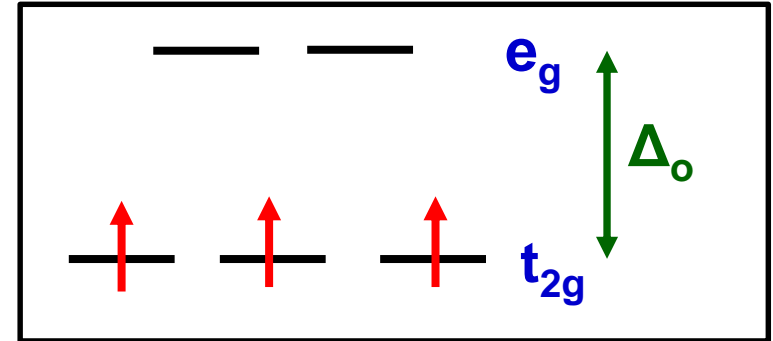
Άσκηση 10.3 Ποια διαφορά θα παρουσιάζουν τα διαγράμματα των υποθετικών d^2 οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{MCl}_6]^{n-}$ και $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$;

Εφαρμογές της θεωρίας CF

d^3 οκταεδρικά σύμπλοκα, t_{2g}^3

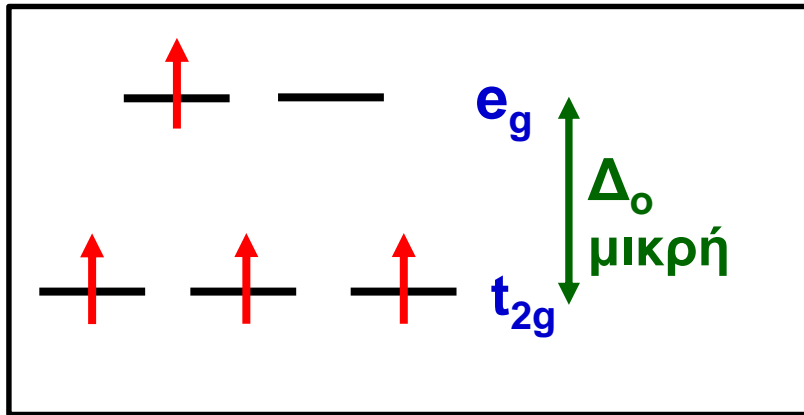
(1 δυνατότητα, 3 ΑΗ, $\mu \sim 3,9$ Β.Μ.)

{Cr(III), V(II), [Cr(NH₃)₆]³⁺, [V(OH₂)₆]²⁺}



d^4 οκταεδρικά σύμπλοκα

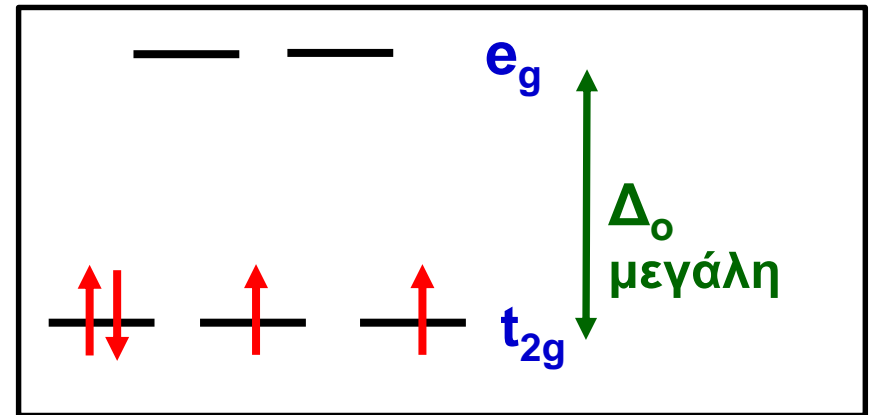
(2 δυνατότητες, 4 ή 2 ΑΗ {Cr(II), Mn(III), π.χ. [Cr(OH₂)₆]²⁺})



$t_{2g}^3 e_g^1$ $\mu \sim 4,9$ Β.Μ.

Ασθενές κρυσταλλικό πεδίο
Σύμπλοκο υψηλού spin

$\Delta_o < P$



t_{2g}^4 $\mu \sim 2,8$ Β.Μ.

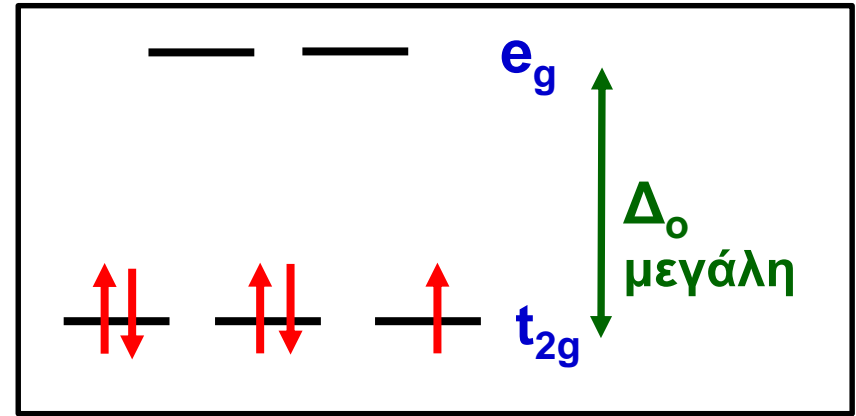
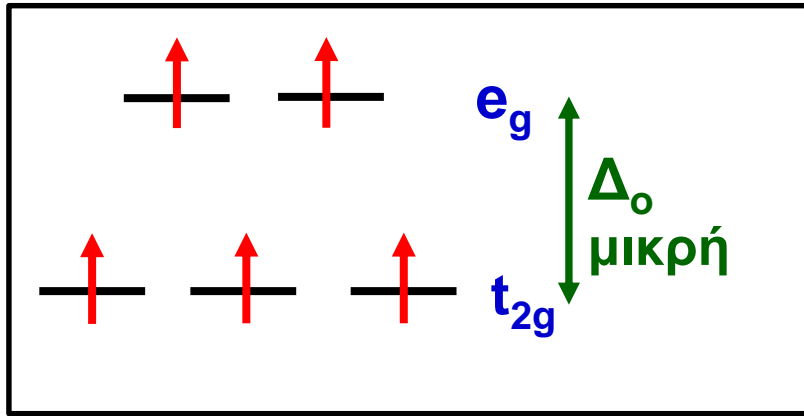
Ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο
Σύμπλοκο χαμηλού spin

$\Delta_o > P$

Εφαρμογές της θεωρίας CF

d^5 οκταεδρικά σύμπλοκα

(2 δυνατότητες, 5 ή 1 ΑΗ {Mn(II), Fe(III), [MnF₆]⁴⁻, [Fe(NO₂)₆]³⁻})



$t_{2g}^3 e_g^2$ $\mu \sim 5,9$ B.M.

Ασθενές κρυσταλλικό πεδίο

Σύμπλοκο υψηλού spin

$\Delta_o < P$

t_{2g}^5 $\mu \sim 1,7$ B.M.

Ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο

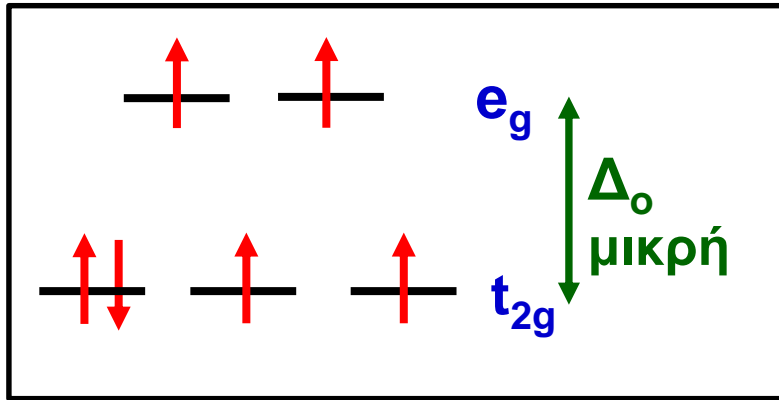
Σύμπλοκο χαμηλού spin

$\Delta_o > P$

Εφαρμογές της θεωρίας CF

d^6 οκταεδρικά σύμπλοκα

(2 δυνατότητες, 4 ή 0 ΑΗ {Fe(II), Co(III), [Fe(NH₃)₆]²⁺, [Co(SCN)₆]³⁻})

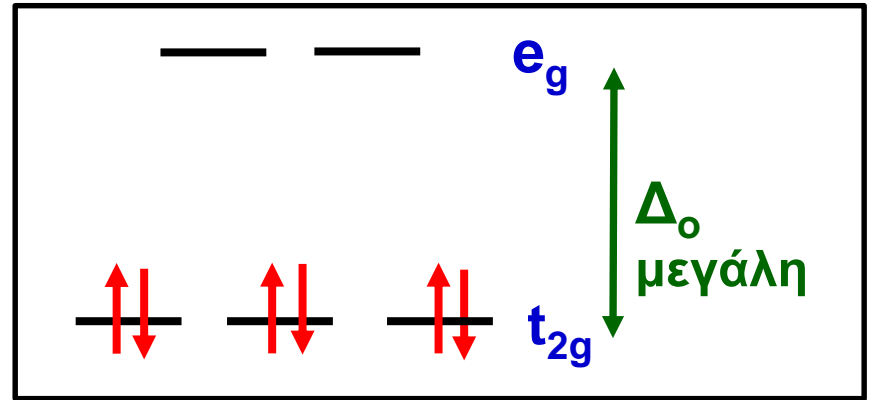


$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad \mu \sim 4,9 \text{ B.M.}$$

Ασθενές κρυσταλλικό πεδίο

Σύμπλοκο υψηλού spin

$$\Delta_o < P$$



$$t_{2g}^6 \quad \mu = 0 \text{ B.M.}$$

Ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο

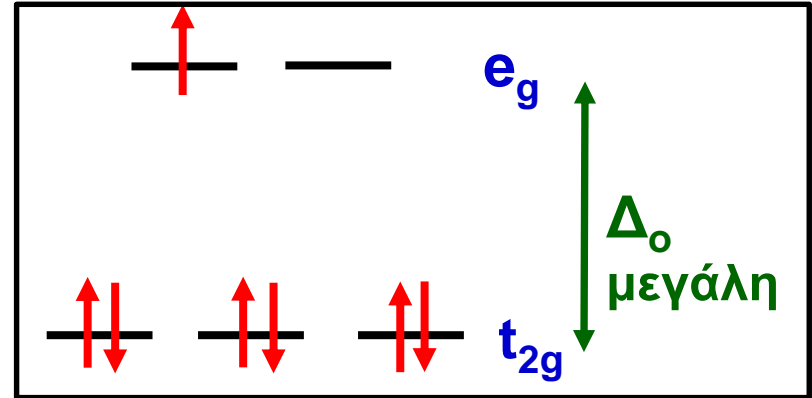
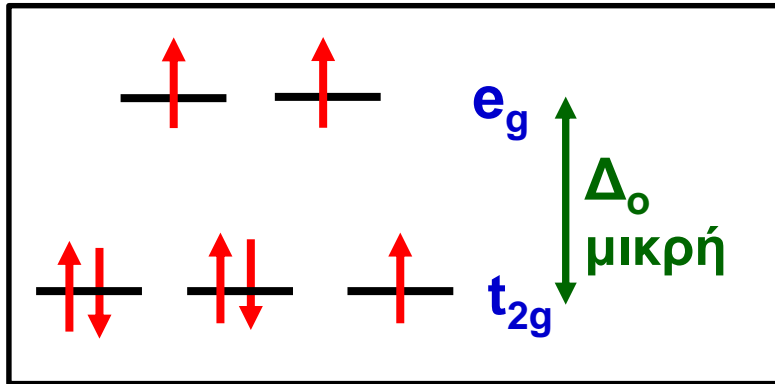
Σύμπλοκο χαμηλού spin

$$\Delta_o > P$$

Εφαρμογές της θεωρίας CF

d^7 οκταεδρικά σύμπλοκα

(2 δυνατότητες, 3 ή 1 ΑΗ {Co(II), Ni(III), [CoBr₆]⁴⁻})



$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad \mu \sim 3,9 \text{ B.M.}$$

Ασθενές κρυσταλλικό πεδίο

Σύμπλοκο υψηλού spin

$$\Delta_o < P$$

$$t_{2g}^6 e_g^1 \quad \mu \sim 1,7 \text{ B.M.}$$

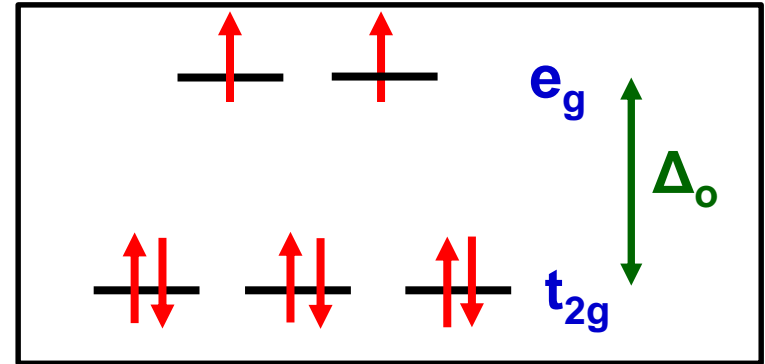
Ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο

Σύμπλοκο χαμηλού spin

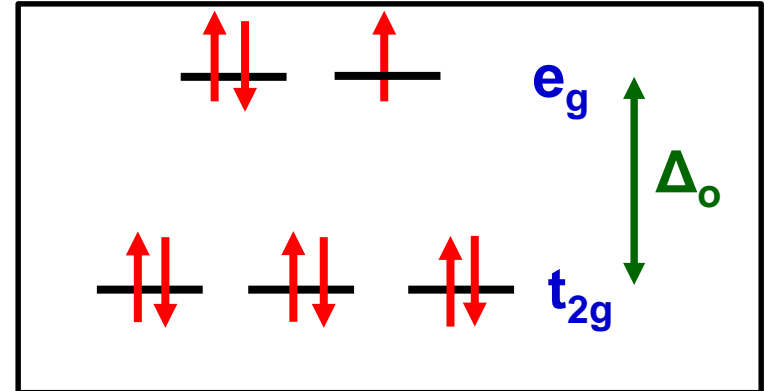
$$\Delta_o > P$$

Εφαρμογές της θεωρίας CF

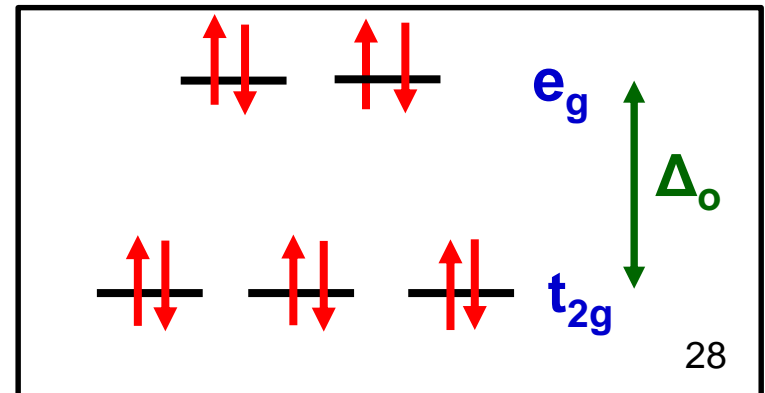
d^8 οκταεδρικά σύμπλοκα, $t_{2g}^6 e_g^2$
(1 δυνατότητα, 2 ΑΗ, $\mu \sim 2,8$ Β.Μ.)
{Ni(II), Cu(III), [Ni(OH₂)₆]²⁺, [CuF₆]³⁻}



d^9 οκταεδρικά σύμπλοκα, $t_{2g}^6 e_g^3$
(1 δυνατότητα, 1 ΑΗ, $\mu \sim 1,7$ Β.Μ.)
{Cu(II), [Cu(OH₂)₆]²⁺}



d^{10} οκταεδρικά σύμπλοκα, $t_{2g}^6 e_g^4$
(1 δυνατότητα, 0 ΑΗ, $\mu = 0$)
{Zn(II), [Zn(OH₂)₆]²⁺}



Εφαρμογές της θεωρίας CF

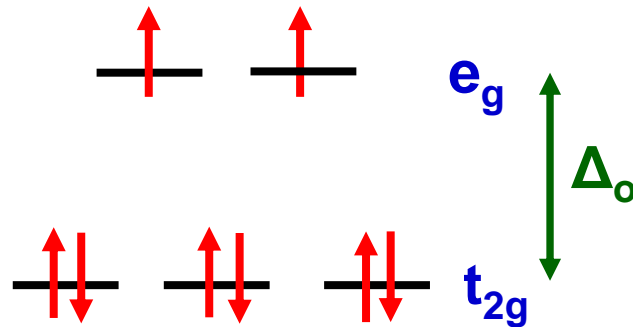
Άσκηση 10.4

Περιγράψτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στο $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπάρχουν σε αυτό το ιόν;

Απάντηση

Ηλεκτρονική δομή του Ni^{2+} : $[\text{Ar}]3d^8$

Κατανομή των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά του Ni στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:

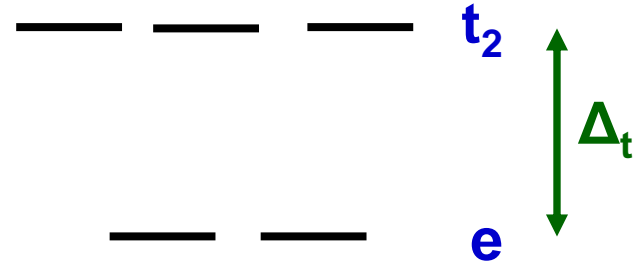


Παρατηρούμε ότι υπάρχει **μία** μόνο δυνατή κατανομή των d ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, δηλαδή δεν υπάρχει διάταξη υψηλού και χαμηλού spin.

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Πώς κατανέμονται τα d ηλεκτρόνια στα τετραεδρικά σύμπλοκα;

! Η απάντηση δίνεται από το διπλανό διάγραμμα των d τροχιακών στο τετραεδρικό πεδίο των L, ανάλογα με τα προηγούμενα.



Από το διάγραμμα προκύπτει:

Για d^1 , d^2 , d^7 , d^8 , d^9 και d^{10} σύμπλοκα \Rightarrow 1 μόνο δυνατότητα

Για d^3 , d^4 , d^5 και d^6 σύμπλοκα \Rightarrow δυνητικά: σύμπλοκα χαμηλού και υψηλού spin.

$\Delta_t = 4/9 \Delta_o \Rightarrow$ όλα τα τετραεδρικά σύμπλοκα των $3d$ MM είναι υψηλού spin. (Εξαίρεση, των βαρύτερων MM)

Πώς κατανέμονται τα d ηλεκτρόνια στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα;

$E(d_{x^2-y^2}) \gg E(d_{xy})$ (βλ. σχετικό διάγραμμα τροχιακών)

\Rightarrow γενικά, σύμπλοκα χαμηλού spin.

Εφαρμογές της θεωρίας CF

2. Το χρώμα των συμπλόκων ενώσεων

Εδώ το ερώτημα είναι, γιατί μια ουσία εμφανίζεται έγχρωμη;

Απαραίτητες βασικές γνώσεις

Λευκό φως: περιέχει όλα τα ορατά μήκη κύματος. Μέρος του φωτός, από μια ουσία, μπορεί:

να **απορροφάται**, να **διέρχεται** (αν είναι διαφανής), να **ανακλάται** (αν η ουσία είναι αδιαφανής).

Ολική απορρόφηση φωτός \Rightarrow ουσία μαύρη

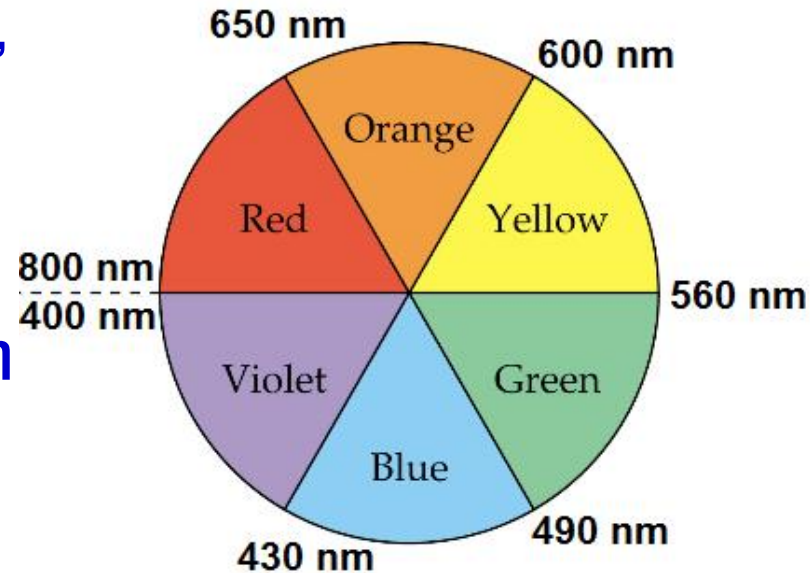
Ολική ανάκλαση φωτός \Rightarrow ουσία λευκή

Πολλές ουσίες απορροφούν μόνο ένα μέρος από το λευκό φως.

Το υπόλοιπο που διέρχεται ή ανακλάται από την ουσία λέγεται συμπληρωματικό και είναι αυτό που προσδίδει το χρώμα στην ουσία.

Βλ. επόμενη διαφάνεια

Έγχρωμος δίσκος



Πρόβλεψη απορροφούμενου χρώματος:

Π.χ. αν μια ουσία απορροφά το κόκκινο, στο μάτι μας θα εμφανίζεται πράσινη.

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Παρατηρούμενο χρώμα για δεδομένη απορρόφηση φωτός από ένα αντικείμενο

Απορροφούμενο
μήκος κύματος
(λ_{\max} σε nm)

Απορροφούμενο
χρώμα

Παρατηρούμενο χρώμα
(κατά προσέγγιση)

410

Βιολετί

Πρασινοκίτρινο

430

Βιολετί-κυανό

Κίτρινο

480

Κυανό

Πορτοκαλί

500

Κυανοπράσινο

Ερυθρό

530

Πράσινο

Πορφυρό-ερυθρό

560

Πρασινοκίτρινο

Βιολετί

580

Κίτρινο

Βιολετί-κυανό

610

Πορτοκαλί

Κυανό

680

Ερυθρό

Κυανοπράσινο

720

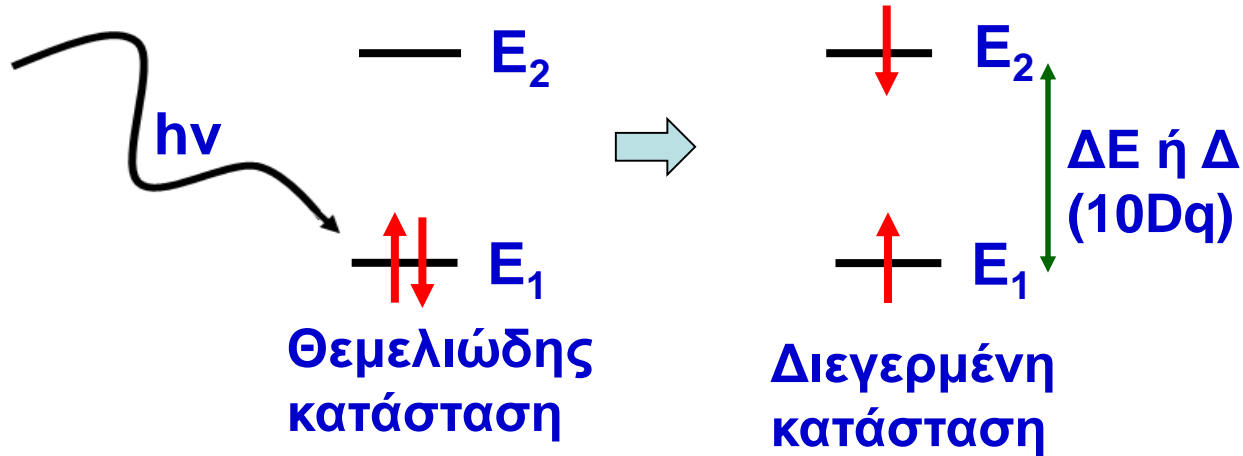
Πορφυρό-ερυθρό

Πράσινο

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Τα χρώματα των συμπλόκων ενώσεων

Τι γίνεται η φωτεινή ενέργεια που απορροφάται από ένα σύμπλοκο;



Διεγερμένη κατάσταση: Ασταθής (το e επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση αποβάλλοντας την ενέργεια που είχε προσλάβει, π.χ. υπό μορφή θερμότητας).

Πώς υπολογίζεται η Δ ;

Από το λ_{\max} που δίνει το φάσμα VIS:

$$\Delta = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta}$$

h (σταθερά του Planck) = $6,63 \times 10^{-34}$ Js,

c (ταχύτητα φωτός) = 3×10^8 m/s

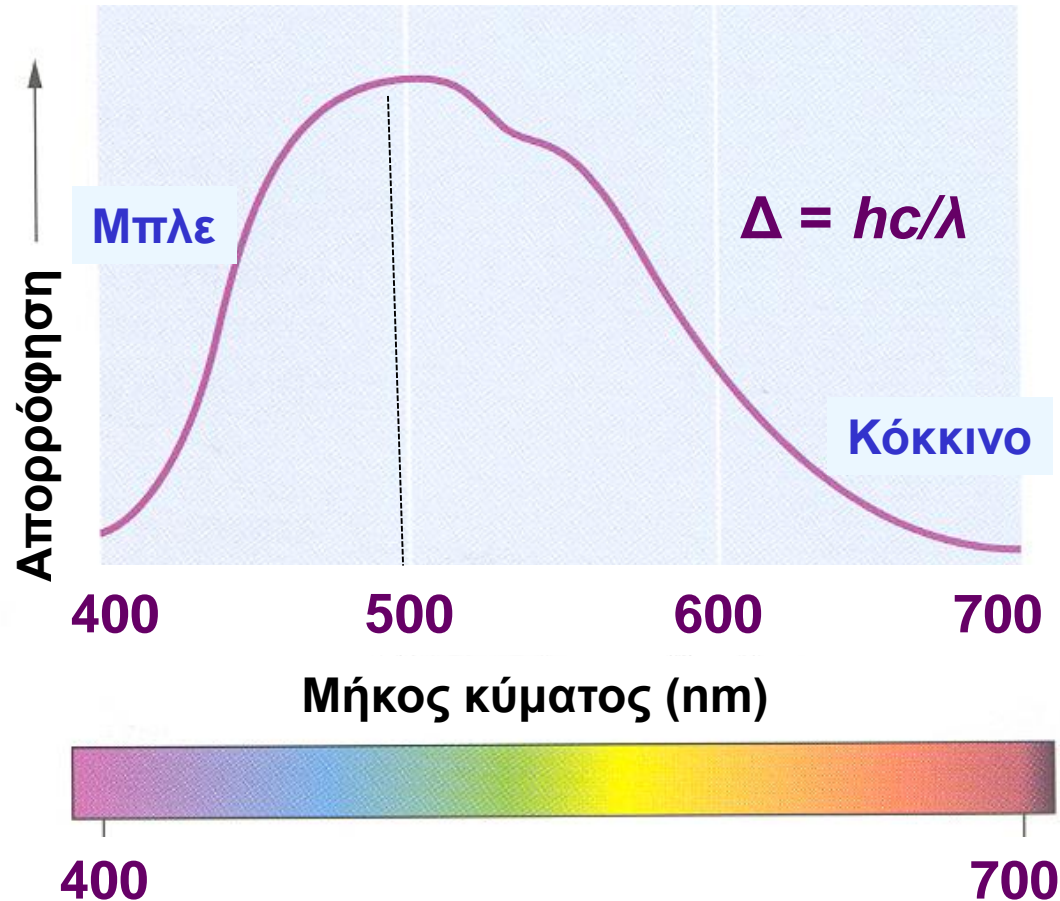
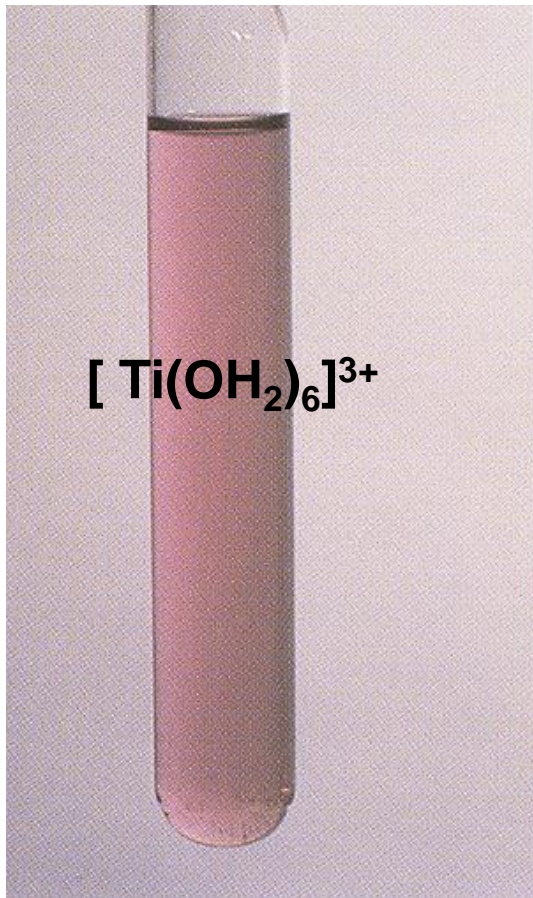
Να δειχθεί ότι η Δ σε kJ/mol δίνεται από τη σχέση (λ σε nm)

$$\Delta = \frac{1,20 \times 10^5}{\lambda}$$

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Τα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων ενώσεων

Πώς μπορούν να ληφθούν οι τιμές Δ από την ανάλυση του ορατού φάσματος ενός συμπλόκου; π.χ. το $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$



Το $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ απορροφά κυανοπράσινο φως (στα 500 nm) \Rightarrow εμφανίζει το ιώδες χρώμα (το συμπληρωματικό του κυανοπράσινου)

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Η μετάπτωση του ηλεκτρονίου που ευθύνεται για το ορατό φάσμα απορρόφησης (ΦΑ) του $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$



Άσκηση 10.5 Να υπολογισθεί η τιμή της Δ σε kJ/mol ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$).

$$\Delta = \frac{1,20 \times 10^5}{\lambda} = \frac{1,20 \times 10^5}{500} = 240 \text{ kJ/mol}$$

! Η Δ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με ενέργεια δεσμού

ΦΑ συμπλόκων με περισσότερα από 1 $d e$: πολυπλοκότερα (περισσότερες e -μεταπτώσεις, αλληλεπιδράσεις $e-e$ \Rightarrow διαφορετικές απορροφήσεις \Rightarrow ανάμιξη χρωμάτων)

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Άσκηση 10.6

1. Δίνονται τα σύμπλοκα (σε παρένθεση το χρώμα των υδατικών τους διαλυμάτων)

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (μπλε) $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (ροζ) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (πράσινο)

$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (μπλε) $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (άχρωμο)

Γιατί διαφέρουν στα χρώματα;

Απάντηση

Επειδή έχουμε διαφορετικές τιμές Δ εξαιτίας διαφορετικού M^{II} .

Άσκηση 10.7 Η μέγιστη απορρόφηση για το σύμπλοκο $[\text{TiF}_6]^{3-}$ είναι $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$. Υπολογίστε τον διαχωρισμό Δ_o σε kJ/mol . Συγκρίνετε το F^- με το H_2O στη φασματοχημική σειρά ($\Delta_o [\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} = 20.000 \text{ cm}^{-1}$).

Απάντηση

$$\Delta_o [\text{TiF}_6]^{3-} = \frac{1,20 \times 10^5}{\lambda} = \frac{1,20 \times 10^5}{590} = 203 \text{ kJ/mol} \approx 16.950 \text{ cm}^{-1}$$

Φασματοχημική σειρά: < F^- < ... H_2O < ...

(Το F^- δημιουργεί ασθενέστερο πεδίο \Rightarrow μικρότερο Δ_o)

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Άσκηση 10.8

Το υδατικό διάλυμα του $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ είναι πράσινο, ενώ του $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ μπλε. Ποιο έχει το μεγαλύτερο Δ ;

Απάντηση

Το $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ εμφανίζεται πράσινο, άρα απορροφά στο κόκκινο.

Το $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ εμφανίζεται μπλε, άρα απορροφά στο πορτοκαλί.

Έγχρωμος δίσκος ή πίνακας απορροφήσεων \Rightarrow

$$\lambda_{\max} [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} > \lambda_{\max} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \Rightarrow$$

$$\Delta_o [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} < \Delta_o [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$$

Φασματοχημική σειρά υποκαταστατών \Rightarrow ίδιο αποτέλεσμα

Εφαρμογές της θεωρίας CF

Άσκηση 10.9 Συμπληρώστε τον ακόλουθο πίνακα και κατατάξτε τους L κατά σειρά αυξανόμενης Δ_o :

Σύμπλοκο	Δ_o (cm ⁻¹)	Δ_o (kJ/mol)
(α) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17.400	;
(β) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26.600	;
(γ) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21.500	;

Απάντηση

$$\text{(α)} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{17400 \text{ cm}^{-1}} = 5747 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 5747 \times 10^{-5} \times 10^7 \text{ nm/cm} = 574,7 \text{ nm}$$

$$\Delta_o = \frac{1,20 \times 10^5}{\lambda} = \frac{1,20 \times 10^5}{574,7} = 209 \text{ kJ/mol}$$

Ομοίως: (β) $\Delta_o = 318 \text{ kJ/mol}$ (γ) $\Delta_o = 257 \text{ kJ/mol}$ \Rightarrow



Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

10.10 Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών για τα σύμπλοκα ιόντα $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ και $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ και προβλέψτε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Χαρακτηρίστε τα σύμπλοκα ως υψηλού ή χαμηλού spin.

10.11 Τοποθετήστε τα σύμπλοκα $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ και $\text{K}_3[\text{Ti}(\text{CN})_6]$ κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου.

10.12 Σχεδιάστε το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για τα d τροχιακά σε ένα οκταεδρικό πεδίο. Κατόπιν συμπληρώστε με ηλεκτρόνια τα d τροχιακά του μεταλλικού ιόντος σε καθένα από τα ακόλουθα σύμπλοκα.

Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπάρχουν σε κάθε περίπτωση;

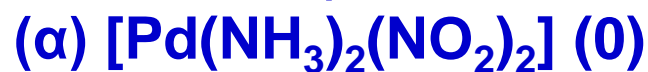
(α) $[\text{ZrCl}_6]^{4-}$ (β) $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ (γ) $[\text{MnCl}_6]^{4-}$

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

10.13 Βρείτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στα σύμπλοκα ιόντα που δίνονται παρακάτω, χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

Κάθε ιόν είναι είτε τετραεδρικό είτε επίπεδο τετραγωνικό.

Βάσει του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονίων (που δίνεται σε παρένθεση), προβλέψτε τη σωστή γεωμετρία.



10.14 Το ιόν $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ έχει κίτρινο χρώμα, όταν όμως μια ομάδα NH_3 αντικατασταθεί από H_2O για να δώσει το ιόν $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$, το χρώμα μετατοπίζεται προς το ερυθρό. Είναι αυτή η μετατόπιση στην αναμενόμενη κατεύθυνση; Εξηγήστε.

10.15 Πόση είναι η τιμή της Δ (σε kJ/mol) όταν $\lambda = 680 \text{ nm}$;

Το λ αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρονικό άλμα μεταξύ επιπέδων των d τροχιακών ενός συμπλόκου με δομή d^1 .

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

10.16 Ένα σύμπλοκο $[ML_6]^{2+}$ είναι βιολετί. Το ίδιο μέταλλο σχηματίζει σύμπλοκο με έναν άλλον υποκαταστάτη, Q, ο οποίος δημιουργεί ένα ασθενέστερο πεδίο.

Ποιο χρώμα περιμένουμε να εμφανίζει το $[MQ_6]^{2+}$;
Εξηγήστε.

10.17 Προσδιορίστε τη Δ_o για τα ακόλουθα σύμπλοκα:

(α) $[CrCl_6]^{3-}$ ($\lambda_{max} = 740 \text{ nm}$),

(β) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$)

(γ) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ ($\lambda_{max} = 575 \text{ nm}$),

όπου λ_{max} είναι το μήκος κύματος του φωτός που απορροφάται πιο έντονα.

Κατατάξτε τους υποκαταστάτες κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος πεδίου.

10.18 Το $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ έχει ένα ασθενές πορφυρό χρώμα, ενώ το $[Fe(CN)_6]^{3-}$ είναι έντονα ερυθρό. Ποια είναι κατά προσέγγιση τα μήκη κύματος της μέγιστης απορρόφησης για κάθε ιόν; Είναι η μετατόπιση του μήκους κύματος στην αναμενόμενη κατεύθυνση; Εξηγήστε.