

Koordinációs kémia

Fodor Lajos és Horváth Attila

2020. Veszprém

Megvalósult a EFOP-3.4.3-16-2016-00009 projekt támogatásával

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	5
2	A komplex vegyületek felépítése, tér- és elektronszerkezete	8
2.1	A koordinációs vegyületek meghatározása, koordinációs kémiai alapfogalmak	8
2.2	Ligandumok	9
2.3	A központi atomok	11
2.3.1	Az átmenetifém-kationok	13
2.4	Komplexek stabilitása	16
2.4.1	A fémion és töltésének szerepe a komplex stabilitásában	16
2.4.2	A fémion és a ligandum közötti kölcsönhatás szerepe	17
2.4.3	A ligandum szerkezetének szerepe a komplex stabilitásában	17
2.5	A koordinációs vegyületek térszerkezete és izomériája	19
2.5.1	A különböző koordinációs számú komplexek	19
2.5.1.1	Kettes koordinációs számú komplexek	20
2.5.1.2	Hármas koordinációs számú komplexek	20
2.5.1.3	Négyes koordinációs számú komplexek	20
2.5.1.4	Ötös koordinációs számú komplexek	21
2.5.1.5	Hatos koordinációs számú komplexek	21
2.5.1.6	Hetes koordinációs számú komplexek	22
2.5.1.7	Nyolcas koordinációs számú komplexek	22
2.5.1.8	Kilences koordinációs számú komplexek	23
2.5.1.9	Kilencesnél nagyobb koordinációs számú komplexek	23
2.5.2	Izoméria a koordinációs vegyületek körében	25
2.5.2.1	A központi atomra lokalizálható spinizoméria	25
2.5.2.2	A konstitúciós izoméria különböző fajtái	26
2.5.2.3	A térszerkezeti izoméria alapvető fajtái	28
2.5.2.4	A fluxionális viselkedés, fluxionális izoméria	30
2.6	Koordinációs vegyületek nevezéktana	31
2.6.1	Konfigurációs indexek	31
2.6.1.1	Négyes koordinációs szám	31
2.6.1.2	Ötös koordinációs szám	32
2.6.1.3	Oktaéderes komplexek	32
2.6.1.4	Konfigurációs indexek többfogú ligandumoknál	33
2.6.2	Optikailag aktív komplexek elnevezése	33
2.6.3	Donoratom jelölése	34
2.6.4	Haptocitás (η -konvenció)	35
2.6.5	A többmagvú komplexek nevezéktana	36
2.7	A koordinációs vegyületek elektronszerkezete	38
2.7.1	A kristálytérelmélet	38
2.7.1.1	A kristálytér szimmetriájának hatása az atompályákra	39

2.7.1.2	A d-pályák energiájának felhasadása oktaéderez térben; a ligandumok és a központi atom hatása	43
2.7.1.3	A szabad fémionok elektronszerkezete; a termék.....	46
2.7.1.4	A gyenge terű komplexek.....	51
2.7.1.5	Az erős terű komplexek.....	54
2.7.1.6	Tetraéderez komplexek.....	56
2.7.1.7	Az oktaéderez tér torzulása síknégyszetes és trigonálisan torzult szerkezetté	57
2.7.2	Vegyértékkötés-elmélet.....	59
2.7.3	Az LCAO-MO módszer	62
2.7.3.1	A fém-ligandum σ -kötések oktaéderez komplexekben	64
2.7.3.2	σ -donor π -akceptor ligandumokkal képzett oktaéderez komplexek	68
2.7.3.3	Tetraéderez σ -donor ligandumokkal képzett komplexek	70
2.7.4	A ligandumtér-elméletés néhány koordinációs vegyület elektrongerjesztési színeképe	75
2.7.4.1	A ligandumtér-elmélet alapjai	75
2.7.4.2	A koordinációs övezet összetételének hatása a komplex geometriára és a termék energiájára, illetve felhasadására	77
2.7.4.3	További geometriai torzulások	79
2.7.4.3.1	A Jahn–Teller-hatás	79
2.7.4.3.2	A központi atomtól függő spin-pálya csatolás hatása a termekre.....	80
2.7.4.4	Néhány komplex színeképe elemzése	82
2.7.4.4.1	A d^1 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe.....	83
2.7.4.4.2	A d^2 és d^8 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe.....	84
2.7.4.4.3	A d^3 és d^7 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe.....	92
2.7.4.4.4	A d^4 és d^6 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe.....	94
2.7.4.4.5	A d^5 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe	101
2.8	Ellenőrző kérdések, feladatok	102
3	Komplex egyensúlyok kémiája	103
3.1	Komplex egyensúlyok és egyensúlyi állandók.....	107
3.1.1	Egyensúlyok típusai	107
3.1.1.1	Szolvatáció kezelése	107
3.1.1.2	Ligandum protonálódása	108
3.1.1.3	Kicszerélődési reakciók.....	109
3.1.2	Egyensúlyi állandók	110
3.1.2.1	Lépcsőzetes és bruttó stabilitási állandók.....	110
3.1.2.2	Ligandum protonálódása	111
3.1.2.3	Egyensúlyok izomer részecskepárokkal	113
3.1.3	Az egyensúlyi állandó határai	116
3.2	Kémiai egyensúlyi rendszerek általános leírása numerikus módszerrel.....	116
3.2.1	Definíciók, alapösszefüggések	118
3.2.2	Az összetételmátrix transzformációja	122
3.2.3	A komplex egyensúlyi rendszerek komponensei közötti kölcsönhatások leírása	124
3.2.3.1	Egykomponensű rendszerek leírása.....	124
3.2.3.2	Kétkomponensű rendszerek leírása	127

3.2.4	A komplexképződési függvény	128
3.2.4.1	A lépcsőzetes asszociáció képződési függvénye	128
3.3	Ellenőrző kérdések, feladatok	134
4	A koordinációs vegyületek reakcióinak kinetikája és mechanizmusa	135
4.1	A ligandumcsere-reakciók kinetikája és mechanizmusa	139
4.1.1	A ligandumcsere-reakciók csoportosítása	139
4.1.2	A síknégyzetes szerkezetű komplexek ligandumcsere-reakcióinak kinetikája és mechanizmusa	141
4.1.2.1	A ligandumcsere-reakció sebességi egyenlete	141
4.1.2.2	A reakciómechanizmus és a szerkezet kapcsolata	142
4.1.2.3	A reakció sebességét meghatározó tényezők	143
4.1.2.3.1	A támadó ligandum szerepe	143
4.1.2.3.2	A távozó ligandum szerepe	144
4.1.2.3.3	A komplex (szubsztrát) nemlabilis ligandumának szerepe a ligandumcsere-reakció mechanizmusában	144
4.1.2.4	A sebességi egyenlet elsőrendű tagjának értelmezése	146
4.1.2.5	A központi atomok szerepe	148
4.1.3	Oktaéderes komplexek ligandumcsere-reakcióinak kinetikája és mechanizmusa	150
4.1.3.1	A reakciómechanizmus és a szerkezet kapcsolata	151
4.1.3.2	Az akvakomplexek reakciói	151
4.1.3.3	A hexaakva komplexek ligandumcsere-reakciói	154
4.1.3.4	Az oktaéderes komplexek anációs reakciója	156
4.1.3.5	Az oktaéderes komplexek bázikus hidrolízise	158
4.1.3.6	Oktaéderes komplexek szolvólízise	159
4.1.3.6.1	A távozó ligandum szerepe	159
4.2	A redoxireakciók kinetikája és mechanizmusa	162
4.2.1	Külső szférás reakciók	163
4.2.2	Belső szférás reakciók	170
4.3	Néhány kiemelt fontosságú, koordinációs vegyülettel katalizált reakció	175
4.3.1	Rh- és Ir-komplexek katalitikus reakciói	175
4.3.2	Polimerizáció Ziegler–Natta-féle katalizátorral	179
4.3.3	Olefinok oxidációja Pd(II) katalizátoron	180
4.4	Ellenőrző kérdések, feladatok	182
5	Irodalom	183

1 Bevezetés

Több mint százhusz éve annak, hogy Alfred Werner 26 évesen megalkotta a ma már klasszikusnak nevezett koordinációs elméletet, amellyel nemcsak néhány különböző fémiont tartalmazó vegyület sajátosságait tudta megmagyarázni a fő- és a mellékvegyérték fogalmak bevezetésével, hanem a kémia – és ezen belül a szervetlen és a fémorganikus kémia – huszadik században bekövetkezett fejlődését is megalapozta. Werner koordinációs kémia alapjait lerakó, „A szervetlen vegyületek szerkezetének kérdéséhez” című cikke 1893-ban jelent meg, és óriási hatását az is jelzi, hogy a szerző munkásságát 1913-ban Nobel-díjjal ismerték el. Elméletének alap gondolata az volt, hogy a fémek kétféle, nevezetesen *fő-* és *mellékvegyértékűk* révén képesek kötések kialakítására. A fő-, vagy ionizációs vegyértéket a negatív töltésű ionok kötik le. A mellékvegyértékeket pedig, amelyek meghatározott irányítottságúak, negatív töltésű ionok és semleges molekulák egyaránt lekötik. Ez az oka a koordinációs vegyületek körében előforduló rendkívül változatos térszerkezeteknek. Első cikkében részletesen vizsgálta többek között az azonos sztöchiometriai összetételű, de különböző sajátosságú platina vegyületeket, így pl. a később *cisz-* és *transz-*[Pt^{II}Cl₂(NH₃)₂] valamint a *cisz-* és *transz-*[Pt^{IV}Cl₄(NH₃)₂] komplexként azonosított vegyületek reakcióit. A tapasztalt különbségeket szerkezeti okokra vezette vissza. Hangsúlyozni kell, hogy a ma már rutinszerűen használt szerkezetvizsgáló módszerek (pl. röntgen-krisztallográfia, IR- és Raman szinképelemzés stb.) hiányában kizárólag kémiai, és egyszerű fizikai-kémiai módszereket használt. Mindazonáltal képes volt rámutatni, hogy a Pt(II)-vegyületek síknégyzetes a Pt(IV)-komplexek pedig oktaédes szerkezetűek. Különösen nagy jelentőségűek voltak a kobalt-komplexekkel kapcsolatos eredményei. Megállapította, hogy az azonos összetételű oktaédes Co(III)-komplexeknek azért lehet különböző a színe, mert szerkezetük is különböző. A *cisz-*[Co(NH₃)₄Cl₂]⁻ vagy a *cisz-*[Co(en)₂Cl₂]⁻ (en = etilén-diamin) lila, míg a megfelelő *transz-* izomerek zöld színűek.

A komplexeken belül működő kötőerők természetével kapcsolatosan Werner csupán azt állapította meg, hogy azok meghatározott irányítottságúak és egyértelműen kapcsolatba hozhatók a mellékvegyértékekkel. Lewis, Langmuir és Sidgwick elméletének megszületését követően – amely az atomok kapcsolódását a két, kötéssel összekapcsolt atomhoz egyaránt tartozó elektronpárok kialakulásával magyarázza – az a vélemény alakult ki, hogy a központi fématomhoz kapcsolódó ligandumok olyan ionok, vagy molekulák lehetnek, amelyeken legalább egy nemkötő (magános) elektronpár található. Ezek a részecskék elsősorban a nemkötő elektronpár révén kapcsolódnak a központi atomhoz, mégpedig úgy, hogy annak valamely üres elektronpályáját töltik be.

Ma a fővegyértéket az oxidációs számnak, a mellékvegyértéket pedig koordinációs számnak nevezzük. Mindkét jellemző alapvető fontosságú az adott fém vegyületképző sajátosságait illetően. A koordinációs szám a központi fémionhoz vagy atomhoz kapcsolódó donoratomból számát jelenti. Értéke azonban nemcsak a központi atom sajátosságaitól, így pl. oxidációfokától, hanem a koordinálódó ligandumok jellemző tulajdonságaitól, méretétől,

töltésétől, elektrondonor és -akceptor képességétől is függ. Az átmenetifém-komplexek körében leggyakoribb koordinációs szám a 4 és a 6, de 2 és 9 között mindegyikre sok példát ismerünk, sőt néhány esetben 9-nél nagyobb koordinációs szám is előfordul. Valamely központi atom és ligandum esetében különböző tényezők határozzák meg, hogy mekkora a leginkább kedvezményezett koordinációs szám.

Ha a komplex alkotórészei közötti kölcsönhatásban az ionos jelleg a meghatározó, két tényező játszik fontos szerepet; a részecskék töltése és mérete. Stabil képződmény akkor jöhet létre, ha a fémion és a ligandumok közötti vonzóerő nagyobb, mint a ligandumok között fellépő taszítás. A vonzóerő általában a fém és a ligandum töltésének szorzatával, taszítás pedig a ligandum töltésének négyzetével arányos. Ebből következik, hogy nagy kation töltés és kis ligandum töltés kedvez a nagy koordinációs szám kialakulásának. A koordinációs számot meghatározó további tényező a komplexet alkotó központi atom és ligandum méretének viszonya. Nyilvánvaló, hogy kisméretű fémionhoz kevés nagyméretű ligandum koordinálódhat.

Abban az esetben, ha a központi atom és a ligandumok közötti kölcsönhatás elsősorban kovalens jellegű, a két alkotórész polarizáló képessége és polarizálhatósága a döntő tényező. Egy adott kation koordinációs száma annál kisebb, minél polarizálhatóbb a ligandum. Így pl. a vas(III) központi ionokat tartalmazó vizes oldatban a nehezen polarizálható, kemény fluoridionok jelenlétében a $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ a puhább kloridion jelenlétében pedig a $[\text{FeCl}_4]^-$ a kedvezményezett részecske. Ha azonban a könnyen polarizálható, tehát puha ligandum üres π -pályái révén viszont-koordinációra hajlamos, nagy koordinációs szám alakulhat ki. A cianidion esetében az előzőekhez hasonló körülmények között $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anion képződik.

A koordinációs számot illetően további, talán legfontosabb tényező természetesen a központi atom elektronszerkezete, ami a megfelelően irányított lehetséges üres pályák számát határozza meg. Erre vezethető vissza, hogy a teljesen feltöltött d-alhéjú központi atomoknak, mint pl. az ezüst(I)ionnak a koordinációs száma kicsi ($n = 2$).

Ezek a koordinációs szám értékével kapcsolatos egyszerű megfontolások is mutatják, hogy a koordinációs vegyületek szerkezetét, stabilitását az alkotórészek sajátosságai alapján értelmezhetjük. Mindazonáltal a központi atom, illetve atomok és ligandumok komplex molekulákká szerveződése olyan új molekulákat eredményez, amelyek tér- és elektronszerkezete, stabilitása és reakcióképessége nem alkotórészeikének egyszerű leképzése. Ahhoz, hogy a komplex vegyületekről átfogó ismeretekre tegyünk szert, melyek révén egy adott probléma értelmezésén túl képesek lehetünk meghatározott célra gyakorlatban is hasznosítható új komplexeket előállítani és jellemezni, a koordinációs kémia három fő területével kell részletesebben foglalkozni. Nevezetesen, a komplexek vegyületek tér- és elektronszerkezetével, a komplex egyensúlyok kémiájával és a koordinációs vegyületek reakcióinak kinetikájával, mechanizmusával. Ezért a jegyzet három fő fejezetre tagozódik. A második fejezetben az olvasó megismerheti a koordinációs kémiai legfontosabb alapfogalmait, majd a komplex vegyületek térszerkezetére vonatkozó legfontosabb ismereteket sajátíthatja el. Ezt követően foglalkozunk a komplex vegyületek

elektronszerkezetének leírására alkalmas módszerekkel és eszközökkel. A harmadik fejezet a komplex részecskéket magukba foglaló egyensúlyi rendszerek minőségi és mennyiségi leírását tárgyalja megfelelő matematikai eszközök felhasználásával, hangsúlyt fektetve a kémiai okok feltárására és a kísérleti módszerek ismertetésére is. Végül a koordinációs vegyületek reakcióinak kinetikájával foglalkozunk rámutatva a különböző mechanizmussal lejátszódó reakciók szerkezeti okaira.

2 A komplex vegyületek felépítése, tér- és elektronszerkezete

2.1 A koordinációs vegyületek meghatározása, koordinációs kémiai alapfogalmak

A koordinációs vegyületek definícióját – egyfelől azért, mert sok elemből épülhetnek fel, másfelől abból adódóan, hogy térszerkezetük igen változatos lehet – meglehetősen nehéz tömören és egyben úgy megadni úgy, hogy a komplex vegyületeket élesen elhatároljuk a többi vegyülettől. Ennek ellenére adhatunk olyan általános definíciót, amely magába foglalja a legfontosabb ismerveket. *A koordinációs vegyületek olyan összetett ionok, vagy semleges molekulák, amelyek közönséges körülmények között is létező központi atomból (atomokból) és a hozzájuk kovalens kötéssel, vagy kötésekkel kapcsolódó ligandumokból épülnek fel.*

A bevezetésben vázolt klasszikus felfogás szerint, valamely ligandum a központi atom egy **elsődleges** vagy **másodlagos** **vegyértékét** köti le, és a vegyértékek összességét **koordinációs számnak** nevezzük. A komplex molekulát vagy iont szögletes zárójellel jelöljük;

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: [hexaammin-króm(III)], vagy [hexaammin-króm](3+)

$[\text{PtCl}_4]^{2-}$: [tetrakloro-platinát(II)], vagy [tetrakloro-platinát](2–)

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$: [oktakarbonil-dikobalt(0)], vagy [oktakarbonil-dikobalt]

Az ionos komplex vegyületek esetében természetesen a komplex ellenionja is szerepel a képletben:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: [hexaammin-kobalt(III)]-klorid, vagy [hexaammin-kobalt](3+)-klorid

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: kálium-[hexeciano-ferrát(II)], vagy kálium-[hexaciano-ferrát](4–)

A **központi atom** a koordinációs vegyületeknek az a „kitüntetett” alkotórésze, amely több más atomot, vagy atomcsoportot köt magához, és ez által központi helyzetet foglal el a molekulán belül. A $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexek esetében például a központi atom a vas, a kobalt és a nikkell. A hagyományos felfogás szerint a koordinációs vegyületben minden donoratomb, vagy atomcsoport egy-egy elektronpár révén σ -kötéssel kapcsolódik a központi atomhoz, betöltve annak valamely megfelelő irányítottságú üres atompályáját. Ezért a központi atom környezetében megtalálható elektronok megszámlálása során – gondolatban – minden koordinált atomcsoporthoz egy-egy elektronpárt rendelünk. A komplexek másik alkotórészei a **ligandumok**. Ezek a központi atomhoz koordinálódó atomok, ionok vagy atomcsoportok, amely részecskéknek a központi atommal kötést létesítő atomját **donoratomnak** nevezzük. A tipikus komplexeknél a koordinációs szám tehát a ligandumok és a központi atom közötti σ -kötések számával azonos. A központi atomhoz kapcsolódó ligandumok **koordinációs poliédert** alkotnak, mely csúcsainak száma azonos a koordinációs számmal. Annak ellenére, hogy a legegyszerűbb ligandumok is, mint pl. a CO,

NO, CN⁻ mind σ -, mind π -kötést létesítenek a központi atommal, a koordinációs szám megállapításánál a π -kötéseket nem vesszük figyelembe.

A központi fématomok a koordinációs egységben Lewis-féle savak, míg a ligandumok Lewis-féle bázisok. Leggyakrabban a ligandumok fémmel kötést kialakító atomjain nemkötő elektronpár található. Ezeket a ligandumokat σ -donor ligandumoknak nevezzük. Mint látni fogjuk, igen gyakori, hogy valamely nemkötő elektronpár koordinációja révén kialakult kötés mellett az átmenetifém központi atomjának d-pályái átfednek a ligandum nagyobb energiájú üres atom-, vagy molekulapályáival, s így egy π -szimmetriájú kötés is létrejön a központi atom és a ligandum között. Ekkor a központi atom d-pályái donor sajátságúak, míg a ligandum pályák ún. π -akceptorok. Ismeretesek azonban olyan ligandumok is, amelyeknek koordinatív kötés kialakítására szolgáló elektronjai a ligandum π -szimmetriájú molekulapályáin találhatóak. A fém-ligandum π -kötések különösen azokban a komplexekben jelentősek, amelyekben a központi atom oxidációs foka kicsi, pl. +1, 0, -1.

Mindezek alapján a komplexek két fő alkotórészből állnak, a központi atomból, vagy központi atomokból és a ligandumokból.

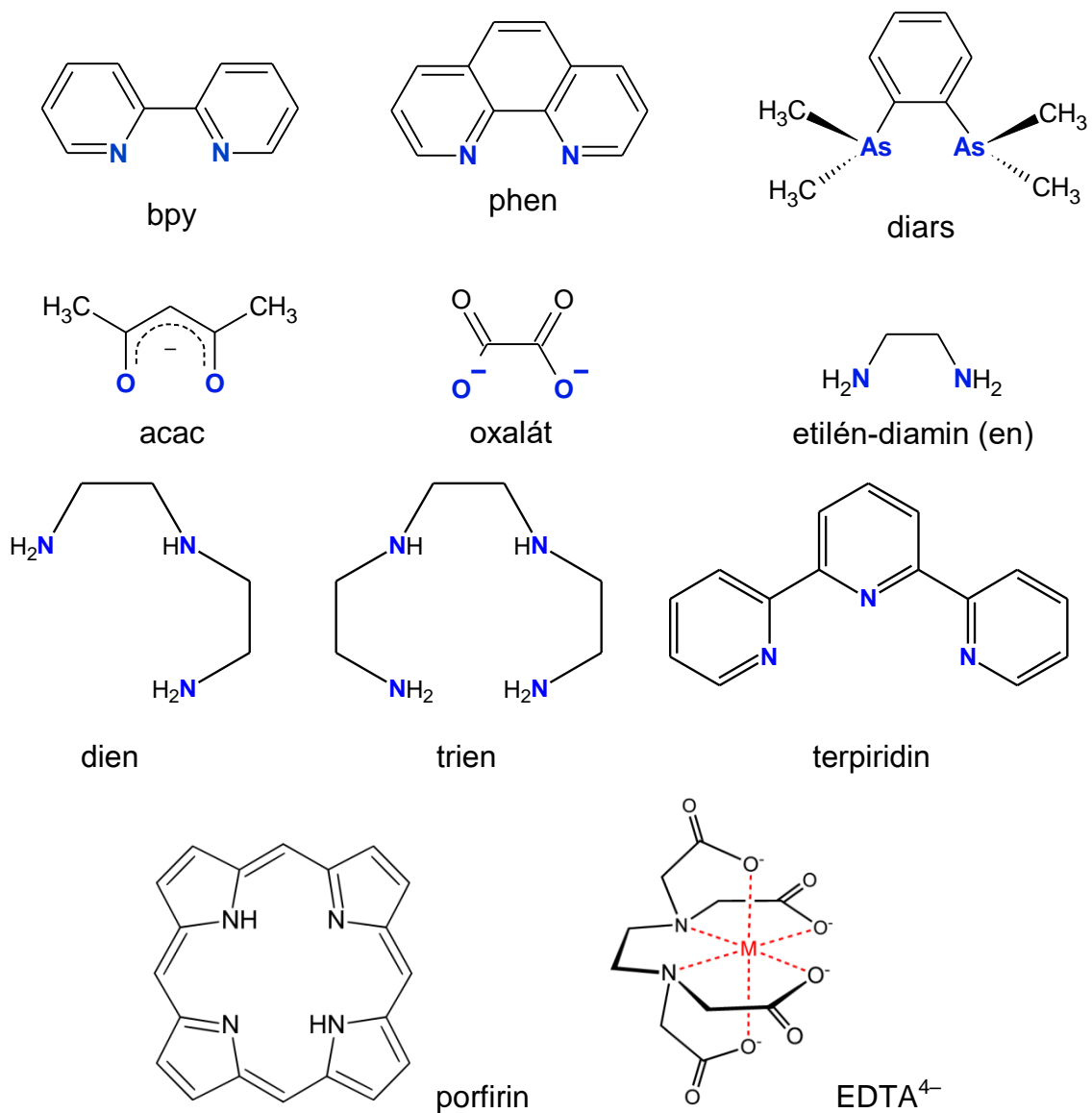
2.2 Ligandumok

A ligandumok legfontosabb tulajdonságai pedig abban nyilvánulnak meg, hogy *milyen kötés kialakítására* és hogy *hány koordinációs hely betöltésére* képesek. Az előzőeket is figyelembe véve, fém-ligandum kötés jellege szerint megkülönböztetünk **σ -donor** (pl. NH₃), **σ -donor és π -akceptor** (pl. CN⁻), valamint **π -donor és π -akceptor** (pl. benzol) ligandumokat. A betöltött koordinációs helyek száma alapján pedig **egyfogú, kétfogú, háromfogú**, stb. ligandumokat ismerünk. Egyfogú ligandumok lehetnek egyetlen atomból, vagy több atomból felépülő ionok, molekulák. A többfogú ligandumok mindig sok atomból állnak, s atomjaik közül legalább kettő koordinatív kötés kialakítására képes. A kétfogú ligandumokat gyakran *kelát ligandumoknak*¹ nevezik. Érdeemes néhány jellegzetes gyakori egy-, két- és többfogú ligandumról említést tenni, rámutatva szerkezeti sajátosságaikra.

Az egyfogú (mono-dentate) ligandumok között találunk egyetlen atomból álló ionokat, mint pl. a halogenideket, két atomból álló molekulákat, vagy ionokat (pl. CO, NO, CN⁻), továbbá többatomos ionokat és molekulákat (pl. CH₃COO⁻, NH₃, PPh₃).

A kétfogú ligandumok között gyakoriak azok, amelyeknek donoratombjai az V. és VI. főcsoport elemi (N, P, As, O, S). A legismertebb példák az etán-1,2-diamin (etilén-diamin: en), 2,2'-bipiridil (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), *o*-fenilén-bisz-dimetil-arzin (diars), acetyl-acetonáto (acac), oxaláto (C₂O₄²⁻).

¹ A kelát szó görög eredetű, jelentése rákolló. A szemléletes megjelölés arra utal, hogy a kétfogú ligandum oly erősen ragadja meg a központi atomot, mint ollójával a rák az áldozatát.



2.1. ábra. Néhány többfogú ligandum szerkezeti képlete (a kék színnel jelölt atomok a donoratomok)

A háromfogú ligandumok közül az en és bpy analóg molekulákat érdemes bemutatni: N-(2-amino-etil)-etán-1,2-diamin (dietilén-triamin: dien) és 2,2'-:6',2''-terpiridin (terpiridin).

Négyfogú ligandumok pl. a N,N'-bisz(2-amino-etil)-etán-1,2-diamin (trietilén-tetraamin: trien), a N,N-bisz(2-amino-etil)-etán-1,2-diamin (trisz(2-amino-etil)-amin:tren) vagy a porfirin.

A hatfogú ligandumok közül talán a legismertebb a biológiai és analitikai kémiai szempontból egyaránt kiemelkedően fontos EDTA⁴⁻ ligandum (etilén-diamin-tetraacetát: (OOCCH₂)₂N(CH₂)N(CH₂COO⁻)₂, amelyben két N és négy oxigén donoratom található.

2.3 A központi atomok

Az előzőekben már láttuk, hogy a koordinációs vegyületek központi atomja általában fémek különböző oxidációs állapotú ionjai vagy atomjai. Mint ismeretes a periódusos rendszer elemeinek több mint fele fémes tulajdonságú. Vegyületeik kovalens és ionos jellegűek lehetnek. Az ionos vegyületeikben a fémionok közönséges körülmények között létező stabilis részecskék. Szabad fématomok, illetve szabad fémionok azonban általában csak különleges körülmények között – pl. ívfény hőmérsékletén, mint rövid élettartamú részecskék – jönnek létre. A fémekből képződő ionok elektronszerkezetük alapján négy csoportba oszthatók.

1.) Nemesgáz konfigurációjú fémionok;

II. periódus:	Li ⁺ ,	Be ²⁺			
III. periódus:	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺		
IV. periódus:	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺
V. periódus:	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺
VI. periódus:	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺
VII. periódus:	Fr ⁺	Ra ²⁺	Ac ³⁺	Th ⁴⁺	

2.) Nemesgázhéj felett $0 < n < 10$ elektron található, ezek az átmenetifém-ionok;

n = töltés	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4+	V ⁴⁺	Cr ⁴⁺	Mn ⁴⁺	Fe ⁴⁺					
3+	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	Cu ³⁺	
2+		Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
1+					Cr ⁺	Mn ⁺	Fe ⁺	Co ⁺	Ni ⁺
0						Cr ⁰	Mn ⁰	Fe ⁰	Co ⁰

3.) Vegyértékhéjon $n = 10$ vagy $n = 10 + 2$ elektront tartalmazó fémionok

IV. periódus:	Cu ⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ga ⁺		
V. periódus:	Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	In ⁺	Sn ²⁺	
VI. periódus:	Au ⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺

4.) Ritkaföldfém kationok, amelyek vegyértékelektronjainak száma, $0 < n < 14$

Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺ és
Eu²⁺, Tb⁴⁺, Yb²⁺ ²

² Az utóbbi három esetében érvényesül az a szabály, miszerint a félig és teljesen feltöltött alhéjak kitüntetett stabilitást mutatnak.

Mint látható, a fémionok döntő többségének d- vagy f-alhéja csak részben feltöltött. Azokat, amelyek atomjainak vegyértékhéjára is ez a jellemző, vagyis a d- és f-mező elemeit átmenetifémeknek nevezzük. Az átmenetifémek jellemző közös sajátságai, hogy:

- a. Fémess tulajdonságúak, a hőt és az elektromosságot jól vezetik.
- b. Kemény, általában nagy sűrűségű, tehát „nehéz” elemek, olvadás- és forráspontjuk nagy.
- c. Egymással és más fémekkel ötvözetet képeznek.
- d. Közülük sokat a hidrogénnél kisebb standard redoxi potenciál jellemez; ezek nem oxidáló savakban is oldódnak.
- e. Oxidációfokuk különböző lehet, és legalább egy ionjuk „színes”.
- f. Mivel d-alhéjuk általában nem teljesen feltöltött legalább egy ionjuk paramágneses
- g. Lewis-féle bázisokkal koordinációs vegyületeket képeznek

Míg az a–e. pontban ismertetett jellemzőket részleteiben az egyes elemeknél, illetve átmenetifém csoportoknál – pl. vanádiumcsoport, krómcsoport – a szerves kémia keretében már megismerhettük, ezért elsősorban az f és g pont alatt felsorolt sajátságokat célszerű részletesebben megvizsgálni. Ezt egyfelől az indokolja, hogy ezek az átmenetifémeket leginkább megkülönböztető sajátságok, másfelől elméleti és gyakorlati szempontból is kiemelkedő jelentőségűek.

Az átmenetifémek elektronszerkezetére jellemző, hogy 3d, 4d vagy 5d alhéjuk nem teljesen feltöltött. A legkisebb rendszámú átmenetifém a szkandium, amelynek vegyértékhéja $4s^23d^1$ elektronkonfigurációjú. A periódusos rendszerben a szkandiumot követő nyolc elem atomjára vagy kémiai szempontból fontos ionjaira jellemző, hogy d-alhéjuk csak részben feltöltött. Az $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ elektronkonfigurációjú réz esetében ez már csak a Cu^{2+} ionra teljesül. A réznél eggyel nagyobb rendszámú cink éppúgy, mint a cinket követő további nyolc elem csak olyan vegyületeket képez, amelyekben a 3d alhéj teljesen feltöltött. Az átmenetifémek második sora az ittriummal kezdődik ($[\text{Kr}]5s^24d^1$). Figyelemre méltó, hogy az ittrium oxidációfoka vegyületeiben elsősorban +3, tehát 4d alhéja üres, továbbá az ezüst leggyakoribb ionja az Ag^+ 4d alhéja teljesen feltöltött. Ebből a szempontból tehát sem a Y(III), sem az Ag(I) nem átmenetifém-ion.

A szkandiumhoz és az ittriumhoz hasonló elektronkonfigurációjú lantánt ($[\text{Xe}]6s^25d^1$) 14 olyan elem követi, amelyeknek a 4f alhéja kisebb energiájú, mint az 5d alhéja, ezért a 4f állapotok töltődnek fel. Ezeket az elemeket, amelyeknek a sora a lutéciummal zárul lantanoidáknak nevezzük. Bár a lantanoidák közül a gadolínium ($[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$) és a lutécium ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$) elektronkonfigurációja szerint szigorúan véve átmenetifémek közé is sorolható, lantanoida elemek. A fizikai és kémiai sajátságaik ugyanis nagyon hasonlítanak a többi lantanoida eleméhez, amelyek alapállapotában nincs elektron az 5d alhéjon. Az átmenetifémek harmadik sora tehát valójában a hafniummal kezdődik ($[\text{Xe}]5d^26s^2$) és az arannyal zárul.

Az aktínium vegyértékhéjának elektronkonfigurációja $6d^17s^2$, ami hasonló a lantánéhoz. Az aktíniumot követő 14 elem ún. aktinoida elem esetében azonban az 5f alhéj általában kisebb energiájú, mint a 6d. De meg kell említeni, hogy több aktinoida elem alapállapotában is található egy, esetleg két elektron a 6d alhéjon. Ez azt mutatja, hogy az 5f és a 6d pályák energiája között kicsi a különbség. Az átmenetifémek, a lantanoidák és az aktinoidák fizikai és kémiai sajátágaiban megnyilvánuló különbségek természetesen elektronszerkezeti okokra vezethetők vissza. A megfelelő d-elektronok állapotát jellemző hullámfüggvényből képzett tartózkodási valószínűségi sűrűségfüggvények maximumai az atommag középpontjától nagyobb távolságra vannak, mint az eggyel kisebb fő kvantumszámú f-pályák tartózkodási valószínűségi sűrűségfüggvényeinek maximumai. Ez azt jelenti, hogy a d-elektronokra a környezeti hatások, mint pl. a komplexképződés jelentősek. Ezzel szemben a 4f elektronokat az 5s és 5p elektronok „leárnyékolják”, aminek hatására a környezeti hatások lényegesen kisebbek. Ez az oka annak, hogy a 14 lantanoida elem kémiai sajátágai nagyon hasonlóak, míg a szigorúan véve átmenetifémek esetében az első, a második, vagy a harmadik soron rendszám szerint haladva a kémiai sajátágok tág határok között változnak. Az aktinoida elemek kémiai viselkedését pedig szintén az határozza meg, hogy – bár az 5f elektronok árnyékoltsága nem akkora, mint a 4f elektronoké – a 6d elektronok sokkal könnyebben perturbálhatók, mint az 5f elektronok.

2.3.1 Az átmenetifém-kationok

Az átmenetifémek elektronkonfigurációját és annak következményeit már korábbi tanulmányaink (általános kémia, szervetlen kémia) részletesen elemeztük, ezért most ettől eltekintünk, illetve ismertnek tekintjük.

Nagyon fontos viszont, a korábban nem kellő részletességgel tárgyalt mágneses tulajdonság és elektronszerkezet közötti kapcsolat elemzése. A központi atomok (ionok) mágneses sajátága ugyanis jelentős szerepet játszik a komplex kémiai tulajdonságának alakulásában. Ismeretes ugyanis, hogy az anyagok mágneses tulajdonságát a szubatomos részecskék (elektronok és nukleonok) határozzák meg. Mivel a nukleonok és atommagok mágneses hatása mintegy ezredrésze az elektronok által előidézett mágneses hatásnak, szerepük kémiai szempontból általában nem számottevő. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezek a mag-mágneses hatások jelentősek a különböző szerkezetvizsgáló módszerek esetében, így pl. a mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópiában. Mégis azt mondhatjuk, hogy az anyag mágneses sajátága elsősorban a párosítatlan elektronok számára és térbeli eloszlására ad felvilágosítást. Az anyagok mágneses viselkedésük alapján négy csoportra oszthatók.

1. Azok az anyagok, amelyekben nincs párosítatlan elektron diamágnesesek. Ha ezeket az anyagokat inhomogén mágneses térbe helyezzük, akkor olyan erő hat rájuk, amely azokat a kisebb mágneses térerősség irányába mozdítja el.
2. Paramágnesesek azok az anyagok, amelyek molekuláris alkotórészeiben, ionjaikban, vagy molekuláikban legalább egy párosítatlan elektron van. A paramágnesesség

mértékét jellemző mólszuszeptibilitás az abszolút hőmérséklet reciprokával arányos. Ezt Curie-törvénynek nevezzük, ami a következő egyenlettel írható le:

$$\chi_m = A + C/T, \quad (2.1)$$

ahol χ_m a mólszuszeptibilitás ($10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), A és C állandók; $A = N_A \mu_0 \xi$, N_A az Avogadro-féle szám, μ_0 a vákuum permeabilitása és ξ a molekula mágnesezhetősége, $C = N_A \mu_0 \mu^2 / 3k$, μ a részecske (molekula vagy ion) mágneses dipólmomentuma és k a Boltzmann állandó.

3. Ferromágnesességet mutatnak azok az anyagok, amelyekben a paramágneses centrumok azonos irányban „rögzítettek”, ezért kölcsönösen erősítik egymást. A ferromágneses anyagok esetében a $\chi(T)$ -függvény kis hőmérsékleteknél pozitív eltérést mutat a Curie-törvénytől. Egy bizonyos hőmérséklet értéktől, az ún. Curie-ponttól kezdve azonban a függvény követi a Curie-féle törvényt.
4. Az antiferromágneses anyagokban a paramágneses centrumok ellentétes irányítottágúak, aminek következtében a paramágnesesség részben, vagy teljesen kioltottá válik. Az antiferromágneses anyagok esetében a $\chi(T)$ -függvény csak a Neel hőmérséklet felett felel meg a Curie-törvénynek, alatta a hőmérséklet növekedtével C is növekszik és különösen néhány K-en sokkal kisebb, mint a Curie-törvény alapján extrapolált érték.

A molekulák, vagy ionok mágneses momentuma a kvantummechanika szerint az eredő spinquantumszám $S = \sum |m_s|$ és az $L = \sum m_l$ eredő mellékkquantumszám függvénye.

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (2.2)$$

Ha az elektronok pályamozgásából eredő hozzájárulás ($L(L+1)$) elhanyagolhatóan kicsi, ami elsősorban az átmenetifém ionok első sorozatának elemeire teljesül, akkor az ún. csak spinmomentumot kapjuk.

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \quad (2.3)$$

A spinhozzájárulás a moláris szuszceptibilitáshoz;

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT}, \quad (2.4)$$

ahol g_e az elektron g-tényezője ($g_e = 2,00232$), μ_B a Bohr magneton, $\mu_B = eh/(4\pi m_e)$, h a Planck-féle állandó és m_e az elektron tömege. A fenti egyenleteket összevetve, és figyelembe véve, hogy $g_e^2 \approx 4$,

$$\mu_S = \sqrt{\frac{\chi_m 3kT}{N_A \mu_0 \mu_B}}. \quad (2.5)$$

A kísérletileg meghatározható moláris szuszceptibilitásból tehát egyszerűen számíthatjuk a mágneses momentum értékét.

Az elektronnak spinmomentumából eredően mágneses momentuma van. Mivel valamely atommag környezetében mozgó elektronnak a pályamozgásából származó mágneses momentuma is van, az eredő mágneses momentum a kettő vektoriális összege. A spin- és a pályamomentumból származó mágneses momentumok kölcsönhatása a spin-pálya csatolás. A csatolás erőssége és annak hatása az atom energiaszintjeire a spin- és pályamomentum egymáshoz viszonyított irányától függ. Ebből következik, hogy ha a spinmomentum és a pályamomentum azonos irányú, akkor a teljes momentum nagy, ezzel szemben, ha a két momentum ellentétes irányú, akkor kicsi. Mivel a két összetevő kvantált, szükségszerűen az eredő a teljes momentum is kvantált, azaz kvantumszámmal, nevezetesen a belső kvantumszámmal jellemezhető. A belső kvantumszám lehetséges értéke egy elektron esetén; $j = l + 1/2$ és $j = l - 1/2$. A spin-pálya kölcsönhatás mértékét a csatolási állandóval (A) jellemezzük, aminek általában használt mértékegysége a cm^{-1} . Ez azt mutatja, hogy a spin-pálya csatolási állandó energia jellegű mennyiség. A kvantummechanika szerint valamely j , l , s kvantumszámokkal jellemzett állapot energiája;

$$E_{j,l,s} = hcA \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}/2 \quad (2.6)$$

A spin-pálya csatolási állandó (A) értéke függ az atommag töltésétől. Az egyszerű elektrosztatikus kép egyértelműen mutatja, hogy minél nagyobb pozitív töltés környezetében mozog a negatív töltésű elektron annál nagyobb a mágneses momentum értéke. A csatolás a magtöltés negyedik hatványával arányosan nő. Ezért a hidrogénatom esetében a csatolási állandó értéke csupán $0,4 \text{ cm}^{-1}$ az ólomnál azonban ezer cm^{-1} nagyságrendű.

A többelektronos atomok esetében megállapítható, hogy a teljesen betöltött alhéjak spin-, pálya- és belső momentuma is zérus, ugyanis ha a momentumokat vektoriálisan összegezzük zérus vektort kapunk. Ezzel szemben a nem lezárt alhéjak esetében a kvantumszámok eredője véges, nem zérus érték.

2.4 Komplexek stabilitása

A komplex molekulák, ionok egyik legjellemzőbb sajátja a stabilitása, amit a komplexképződési egyensúlyi állandóval fejezünk ki. Tekintsünk egy hatos koordinációs számú oktaédes komplexet, amelynek azonos ligandumai egyfogúak. Jelöljük a központi fématomot M-mel a ligandumot L-lel, és az egyszerűség kedvéért ne foglalkozzunk sem a központi atom, sem a ligandumok töltésével. Ne feledkezzünk meg azonban arról, hogy ha vizes oldatban játszódik le a komplexképződés a ligandum koncentrációjának növelésekor, valójában a ligandumok a vízmolekulákat szorítják ki a koordinációs övezetből.



$$\beta_1 = K_1$$



$$\beta_2 = K_1K_2$$

⋮



$$\beta_6 = K_1K_2\dots K_6$$

A komplexképződést leíró egyensúlyi reakciók egyenlete mellett feltüntettük a lépcsőzetes komplexképződési állandókat (K_1, K_2, \dots, K_6) és a stabilitási (bruttó képződési) állandókat is (ld. 3.1. fejezet). Szinte hihetetlenül nagyszámú komplexképződési állandót határoztak meg napjainkig. Nyugodtan mondhatjuk tehát, hogy bőségesen elegendő adat áll rendelkezésre ahhoz, hogy a komplexek stabilitása és a központi atomok sajátja (azonos ligandumok mellett), valamint a komplexek stabilitása és a ligandumok sajátja (azonos központi atomok esetében) közötti kapcsolatokra és azok okaira rámutassunk.

2.4.1 A fémion és töltésének szerepe a komplex stabilitásában.

Vizsgáljuk meg először a fémionok hatását. Célszerű a legegyszerűbb, azaz σ -donor ligandummal képzett komplexeket tanulmányozni. A komplex stabilitását meghatározó tényezők egyike a központi atom oxidációfoka. Könnyű belátni, hogy minél nagyobb a fémion oxidációfoka, a pozitív töltése, annál nagyobb az elektronegativitása, azaz annál erősebb a fém-ligandum kölcsönhatás. Ha azonos töltésű, de különböző minőségű központi atomok komplexeinek stabilitását hasonlítjuk össze, akkor a kation mérete a meghatározó tényező. Az ionsugár csökkenése ugyanis a fémion pozitív töltéssűrűségének növekedéséhez vezet, aminek következtében a fémion akceptor erőssége nő, és az erős bázis ligandummal kialakuló kötés energetikailag nagyon kedvezményezett. Ha a d^0 – d^{10} elektronkonfigurációjú, +2 oxidációfokú fémionok valamely σ -donor ligandummal képzett, azonos koordinációs

számú komplexeinek stabilitását összehasonlítjuk, jellemző sorrend állapítható meg, amit a fémionok Irving-Williams féle sorának nevezünk. Erre először 1953-ban mutattak rá, s a következő sorrendet állapították meg: $Mn^{II} < Fe^{II} < Co^{II} < Ni^{II} < Cu^{II} > Zn^{II}$. Teljesen egyértelmű, hogy a cink(II) kivételével a sorrend a rendszám növekedésével esik egybe. Hasonló tendencia figyelhető meg akkor is, ha a +3 töltésű ionokkal képzett komplexeket vizsgáljuk meg, vagyis azokban az esetekben, amikor a koordinatív kötés elsősorban elektrosztatikus jellegű. Ezek a megfigyelések és következtetések jelentősek voltak a koordinációs vegyületek kötéselméletének fejlődése, különösen a kristálytérelmélet alátámasztása szempontjából. (2.7.1. fejezet)

2.4.2 A fémion és a ligandum közötti kölcsönhatás szerepe

A stabilitási állandó értékét meghatározó másik fontos tényező a fémion és a donoratom közötti kapcsolat. Mivel a kölcsönhatást alapvetően a Lewis-féle sav-bázis elmélettel értelmezzük, jelentős szerepet kell tulajdonítanunk a két alkotórész „kemény”, illetve „puha” jellegének. Ismeretes ugyanis a sav-bázis elmélet Pearson nevéhez fűződő „finomításából”, hogy a kemény savak a kemény bázisokkal, míg puha savak a puha bázisokkal képeznek stabilis asszociátumot. Azok a ligandumok, amelyeknek koordinálódó atomja(i) a nitrogén-, oxigén- és halogéncsoport legkisebb rendszámú elemei (N, O, F) általában kemény bázisok, míg az említett csoportok nagyobb rendszámú elemeivel képzett ligandumok többnyire puhák. Egy adott csoporton belül a rendszám növekedésével egyre puhábbá válik a ligandum. A halogenidek esetében jól érzékelhető a változás, a fluoridion kifejezetten kemény bázis, a jodidion viszont puha bázis. A báziserősség a $F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$ sorrendben csökken. A nagy oxidációfokú fémionokkal képzett komplexeknél a stabilitási sorrend tehát a következő: $I^{-} < Br^{-} < Cl^{-} < F^{-}$. Ezzel szemben, ha a fémion d-pályáin viszonylag nagyszámú elektron található a ligandum π -akceptor képessége válik meghatározóvá és a stabilitási sorrend éppen az ellenkező: $F^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < I^{-}$.

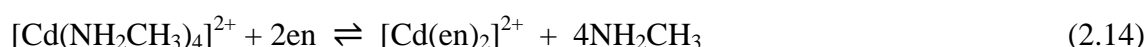
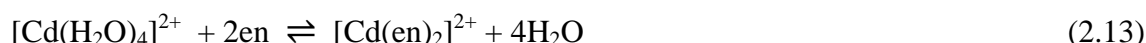
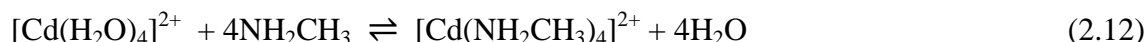
2.4.3 A ligandum szerkezetének szerepe a komplex stabilitásában

Ebben az esetben olyan ligandumokkal képzett komplexek stabilitását észszerű összehasonlítani, amelyeknek donoratomjai azonosak, de számuk különböző lehet. Kézenfekvő ebből a szempontból tehát az egyfogú, kétfogú és többfogú ligandumokat megvizsgálni. Ha pl. a metilamin és az etiléndiamin ligandummal képzett azonos koordinációsszámú komplexek stabilitását hasonlítjuk össze, azt tapasztaljuk, hogy a kelátligandummal képzett komplex stabilitási állandója sokkal nagyobb: $\beta_{L-L} > \beta_{L2}$. Termodinamika ismereteink alapján (lásd az alábbi egyenleteket) azt a kérdést tehetjük fel, hogy ez a képződési entalpiák (ΔH°), vagy a képződési entrópiák (ΔS°) különbségére vezethető vissza.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta \quad (2.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.11)$$

A kísérleti eredmények alapján nyert adatok összehasonlításakor azonban körültekintően kell eljárni. Észre kell venni, ugyanis, hogy ha az egyensúlyi koncentrációkat M egységben mérjük a két stabilitási állandó (β_{L-L} és β_{L2}) mértékegysége nem azonos. A számítást tehát célszerű úgy elvégezni, hogy részecskék koncentrációját móltörtben fejezzük ki. Az 2.1. táblázat a következő egyenletekre vonatkozó adatokat foglalja össze.



2.1. táblázat. Néhány kadmium(II)komplex képződési állandója és termodinamikai jellemzői

Reakció	$\log \beta$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
2.12	6,55 <i>13,53</i>	-37,4 <i>-72,2</i>	-57,32	-19,91 <i>+19,98</i>
2.13	10,62 <i>14,11</i>	-60,67 <i>-80,51</i>	-56,48	+4,19 <i>+24,04</i>
2.14	4,07 <i>0,58</i>	-23,26 <i>-3,31</i>	+0,84	+24,1 <i>+4,06</i>

A táblázatban „vastag” számok a M koncentrációval, a „dőlt” számok a móltörttekkel számolt adatokat mutatják. Az adatok egyértelműen igazolják, hogy a komplexképződés entalpiaváltozása csaknem azonos a két ligandum esetében, míg a kelát komplex képződésének entrópiája nagyobb, mint az egyfogú ligandummal képzett megfelelő koordinációs számú komplexszé. A különböző kelát-ligandumokkal képzett komplexek stabilitási állandóinak összehasonlítása alapján megállapítható, hogy legerősebb keláthatás azoknál a ligandumoknál észlelhető, amelyeknél a fémionnal öttagú gyűrű jön létre. Jelentős még a keláthatás hattagú gyűrűk kialakulásakor, de a további növekedés a gyűrűt alkotó atomok számában a keláthatás csökkenéséhez vezet. Hasonló a helyzet a 4 és háromtagú gyűrűs szerkezetek esetében is, mivel a kötések iránya nem kedvező, illetve maga a gyűrűs szerkezet „feszített”. Ebből adódóan a komplex könnyen felbomlik. Azok a négyfogú és hatfogú ligandumokkal képzett komplexek, amelyek két, illetve három kelátgyűrűt alakítanak ki a komplexképződés során, természetesen nagyon stabilisak. Minden egyes gyűrű kialakulása a képződési állandó több nagyságrendnyi növekedésével jár együtt.

2.5 A koordinációs vegyületek térszerkezete és izomériája

A komplex vegyületek szerkezete már akkor is különböző lehet, ha csupán két ligandum koordinálódik egyetlen központi atomhoz. Nagyobb koordinációs szám esetében pedig a központi atomhoz kötődő atomok geometriai elrendeződése többféle, bizonyos esetekben igen változatos szerkezeteket eredményezhet. Mint ismeretes a molekulák fizikai és kémiai tulajdonságai egyaránt függenek a molekulát felépítő atomok geometriai elrendeződésétől is. Éppen ezért a koordinációs vegyületek egyik jellemzője a koordinációs egység – két-, vagy többcentrumú komplexek esetében a koordinációs egységek – geometriai alakja. Szükséges tehát ezt a fontos tulajdonságot pontosan meghatározni, és a koordinációs vegyületek térszerkezetének egyértelmű jellemzéséhez néhány alapfogalmat bevezetni. Ilyen például a **koordinációs poliéder** vagy sík molekulák esetén a **koordinációs sokszög**, ami alatt az *egycentrumú komplexeknél a központi atom és a hozzá közvetlenül kapcsolódó atomok egyensúlyi középpontjai által meghatározott geometriai alakzatot értjük*. Ha a központi atomot csupán egyfajta ligandumok veszik körül, mint pl. a [hexaciano-ferrát(II)] komplex anionban, a koordinációs poliéder jele egyértelműen mutatja a komplex szerkezetét. Hasonló a helyzet akkor is, ha több azonos ligandum mellett csupán egy azoktól eltérő un. **heteroligandum** kapcsolódik a központi atomhoz. Az ilyen **vegyesligandumú** komplex koordinációs poliédere általában azonos, vagy csaknem azonos a megfelelő koordinációs számú nem vegyesligandumú komplexével. Abban az esetben azonban, ha pl. valamely négyes koordinációs számú komplexnél két-két különböző ligandum koordinálódik a központi atomhoz, csupán a koordinációs poliéder megadása nem elegendő a komplex szerkezetének egyértelmű jellemzéséhez. Ekkor ugyanis a ligandumok különböző elrendeződése következhet be, ami általában együtt jár a komplexek fizikai és kémiai tulajdonságainak különbözőségével is. Valamely központi atomból és azonos ligandumokból felépülő poliéder ligandumainak különböző elrendeződése szerkezeti izomériához vezet. A komplex szerkezetének egyértelmű megadása tehát a koordinációs poliéder jelölése mellett az izoméria feltüntetését is megköveteli. Mindenekelőtt azonban, a különböző koordinációs számú komplexek szerkezetét és az egyes szerkezeteknek megfelelő poliéder jeleket célszerű áttekinteni.

2.5.1 A különböző koordinációs számú komplexek

Napjainkban a komplex vegyületek szerkezetének megismerését mind szilárd, mind folyadék fázisban különböző módszerek, mint pl. a röntgen diffrakció, infravörös és látható színeképelemzés, elektronspin-rezonancia (ESR) és mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia teszik lehetővé. A korszerű módszerekkel, a megfelelő számítástechnikai háttérrel és a koordinációs kémikusok által felhalmozott ismeretek birtokában egy-egy új komplex szerkezete viszonylag gyorsan és pontosan meghatározható. Tekintsük át tehát, hogy elvileg milyen szerkezetű koordinációs poliédereket ismerhettünk meg a felsorolt módszerek segítségével. Az előző fejezetekben már említettük, hogy a koordinációs vegyületek egyik

legjellemzőbb sajátása a koordinációs szám, aminek alapján a következő típusú komplexek különböztethetők meg. A különböző komplexek poliéder jelét és szimmetriáját a 2.2. táblázatban foglaljuk össze, a különböző koordinációs számú térszerkezetek részletesebb ismertetését követően.

2.5.1.1 *Kettes koordinációs számú komplexek*

Az ismert kettes koordinációs számú komplexek főként a d^{10} elektronkonfigurációjú központi atommal képződnek. Ezekben két ligandum koordinálódik a Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} , és Hg^{II} fémionhoz. Az alapállapotú komplexek lineáris szerkezetűek, szimmetriajelük $D_{\infty h}$. Jól ismert a $[\text{CuCl}_2]^-$ anion és a $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kation, amelyeknek poliéder jele $L-2$. Érdemes megemlíteni, hogy az előbbiről elméleti számításokkal kimutatták, hogy triplett gerjesztett állapotban V-alakú, amit a gerjesztett molekula fotofizikai sajátosságai is valószínűsítene. Ez mutatja, hogy a kettes koordinációs számú komplexek geometriája kétféle; lineáris és V-alakú lehet. Az utóbbi poliéder jele $A-2$.

2.5.1.2 *Hármas koordinációs számú komplexek*

A hármas koordinációs számú komplexek sem gyakoriak, és az előzőhöz hasonlóan elsősorban d^{10} elektronkonfigurációjú központi atomok képeznek termodinamikailag stabilis ML_3 típusú komplexeket. Oldatokban a kinetikailag labilis részecskék az ML_2 és ML_4 részecskékkel együtt képeznek egyensúlyi elegyet, amelyből megfelelő ellenion segítségével választható le a hármas koordinációs számú anion. Így izolálható pl. a $[\text{SMe}_3][\text{HgI}_3]$, amelynek anionjában a központi atom a jodidionok által meghatározott csaknem szabályos háromszög súlypontjában foglal helyet. Ezzel szemben a tetrametil-ammónium kation hatására valójában négyes koordinációs számú komplex anionok polimerizálódnak 1:3 sztöchiometriai összetételű, láncszerkezetű anionná. További hármas koordinációs számú komplexekre példa a $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CO})_3]$. Ezek a trijodo-merkurát(II)-höz hasonlóan D_{3h} szimmetriájúak, poliéder jelük $TP-3$. Három egyfogú ligandum további lehetséges elrendeződése a központi atom körül trigonális piramisos szerkezetet eredményezhet, ha a központi atomon még egy nemkötő elektronpár is található. Az ilyen, $TPY-3$ poliéder jelű szerkezet az ötödik főcsoport +3 oxidációfokú elemeinek halogénnel alkotott vegyületeire jellemző, amelyek azonban nem tekinthetők szigorúan véve komplex vegyületeknek.

2.5.1.3 *Négyes koordinációs számú komplexek*

Különböző központi atomokkal képzett komplexek között igen gyakran találkozunk a négyes koordinációs számmal. Ezeknek a komplexeknek alapvetően kétféle szabályos geometriája lehet. Nevezetesen, a gömbszimmetrikus d^5 és d^{10} elektronkonfigurációjú központi atomok esetében a tetraédes, T_d szimmetriájú, míg a d^8 elektronkonfigurációjú központi atomokkal a síknégyzetes, D_{4h} szimmetriájú alakzat a jellemző. Az előbbi poliéder jele $T-4$, az utóbbié pedig $SP-4$. Jól ismert tetraédes komplexek a $[\text{FeCl}_4]^-$ továbbá a $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (karbonilát anion!) és a $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$. A +2 oxidációfokú nikkelt, de főként a palládium és a platina

többnyire síknégyzetes komplexet képez különböző ligandumokkal. Meg kell említeni, hogy ha a tetraédes és síknégyzetes formák közötti energiakülönbség kicsi, a két szerkezet könnyen átalakul egymásba, amit több nikkell(II)komplex esetében is kimutattak. A T-4 és az SP-4 szerkezetek energiája közötti különbség a ligandumok térerősségétől és méretétől is függ, tehát az átalakulás lehetősége elektronikus és szterikus okokra vezethető vissza. Ezt jól szemlélteti a $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$ komplexek sorozata (R = alkil és aril, X = Cl, Br, I). A diamágneses, síknégyzetes szerkezet az R = alkil és X = I, míg a paramágneses, tetraédes szerkezet az R = aril, X = Cl komplexekre jellemző. Ezzel összhangban a $[\text{Ni}(\text{PetPh}_2)_2\text{Br}_2]$ komplex barna színű, diamágneses, síknégyzetes és a zöld színű, paramágneses ($\mu_{\text{eff}} = 3,2$ BM), tetraédes izomerét egyaránt előállították.

2.5.1.4 Ötös koordinációs számú komplexek

Korábban úgy vélték, hogy az ötös koordinációs számú komplexek meglehetősen ritkák. Ma már azonban tudjuk, hogy d^1 -től d^9 -ig terjedően minden elektronkonfigurációjú központi atom képez ilyen szerkezeteket. Öt egyfogú ligandum lényegében két jellemző geometriával helyezkedhet el a központi atom körül. A koordinatív kötésben lévő elektronpárok között legkisebb taszítás akkor észlelhető, ha a donoratombok trigonális bipiramisos (TBPY-5) szerkezetben rendeződnek a központi atom körül. Ebben az esetben két ligandum a kitüntetett z-tengely mentén helyezkedik el (axiális helyzetű lig.), három pedig az xy síkban (ekvatoriális helyzetű lig.). Egyik, talán legismertebb trigonális bipiramisos szerkezetű D_{3h} szimmetriájú komplex a $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Figyelemre méltó, hogy a komplex oldatáról készült ^{13}C NMR szinképből a várt két különböző környezetben lévő szénre utaló jelek (ekvatoriális és axiális) helyett egyetlen jelcsoport figyelhető meg. Az észlelt szinkép azzal magyarázható, hogy a két axiális karbonil ligandum tetragonális piramis (SPY-4 poliéderjelű) szerkezeten keresztül helyet cserél két ekvatoriálissal, s a csere az NMR technika idő felbontásánál gyorsabb. Ez azt mutatja, hogy az ötös koordinációs szám esetében is a ligandumok sajátosságaitól függ az, hogy a két szerkezet közül melyik a nagyobb stabilitású. A nikkell(II) vizes oldatában, nagy cianidion koncentrációnál tetragonális piramisos, C_{4v} szimmetriájú $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ komplex anionok képződnek.

2.5.1.5 Hatos koordinációs számú komplexek

Az átmenetifémek komplex vegyületei körében leggyakrabban előforduló koordinációs szám a hat. Csupán geometriai megfontolások alapján három szimmetrikus alakzat, nevezetesen a sík hatszög, az oktaéder és a trigonális hasáb szerkezet képzelhető el. Könnyen belátható, hogy ezek közül az első aligha lehet kedvezményezett a koordinatív kötés biztosító elektronpárok közötti taszítás következtében. Az oktaédes komplexek különösen a d^3 és d^6 elektronkonfigurációjú központi atomok esetében dominálnak. Az ML_6 összetételűek O_h szimmetriával jellemezhetők, poliéder jelük OC-6. Az ML_4X_2 és ML_3X_3 általános képletű komplexeknek különböző geometriai (*cis-transz* és *mer-fac*) izomerei is léteznek. A kobalt(III)komplexek között számos példát találunk az izomerekre. Az izomerek színe is

különböző, a *cisz*-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺ pl. lila, a *transz*-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺ pedig zöld. Ha legalább két kétfogú ligandum koordinálódik a központi atomhoz, akkor optikai izomereket is megfigyelhetünk. Jól ismertek a vas(II) és a ruténium(II) [M(LL)₂X₂] és [M(LL)₃]²⁺ típusú komplexek optikai izomerjei (LL = bpy, phen, X⁻ = CN⁻, SCN⁻). Kevés szabályos trigonális hasáb szerkezetű (TPR–6) komplexet állítottak elő. Az ilyen szerkezet kialakulásához nemcsak a viszonylag nagyméretű központi atom, hanem megfelelő szerkezetű kétfogú ligandum is szükséges. Az első ilyen diszkrét molekula a [Re(S₂C₂Ph₂)₃] komplex volt, amit 1965-ben írtak le. Ezt követően még néhány hasonló szerkezetű komplexről számoltak be. Könnyen belátható, hogy az oktaédes és a trigonális hasáb szerkezet között csupán annyi a különbség, hogy az egyik síkháromszöget 60°-kal el kell forgatni súlypontja körül. Éppen ezért nem meglepő, hogy a két határszerkezet közötti átmenet jól ismert, amit a „csavarodási” szöggel lehet jellemezni. Meg kell említeni, hogy az [M(LL)₃]²⁺ komplexek szimmetriája nem O_h, hanem D_{3d}, azaz azokat inkább 60°-os csavarodási szögű TPR–6-nak, és nem oktaédernek kell tekinteni. A változatos összetételek és a különböző izomerek ellenére a hatos koordinációs számú komplexek döntő többsége oktaédes, vagy torzult oktaédes szerkezetű. Az említett csavarodásos torzuláson kívül ismeretesek a trigonális és a tetragonális torzulások, amelyek valamelyik háromforgású, illetve négyforgású tengely mentén bekövetkező zsugorodást, vagy megnyúlást jelentenek.

2.5.1.6 *Hetes koordinációs számú komplexek*

Az átmenetifémek második és harmadik sorában továbbá a lantanoida és aktinoida elemek közül néhány képez hetes koordinációs számú komplexet. Ez egyfelől az ionok megfelelően nagy méretével, másfelől elektronszerkezetével magyarázható. Hét donoratomban koordinációja során három különböző szerkezet jöhet létre. Leggyakoribb a D_{5h} szimmetriájú pentagonális bipiramis, amelynek poliéder jele PBPY–7. Ilyen komplexeket pl. az Zr(IV) és a Hf(IV) képez halogenid, illetve oxid ligandumokkal: [ZrF₇]³⁻, [HfF₇]³⁻. Ismeretesek még a C_{2v} és C_{3v} szimmetriájú hetes koordinációs számú komplexek. Az előbbieket a trigonális prizmából vezethetők le oly módon, hogy a prizma egyik négyszög alakú oldallapja fölé egy további ligandumot helyezünk. Ilyen szerkezetű a [NbF₇]²⁻ és a [TaF₇]²⁻. Az utóbbiak oktaéderből származtathatók. Az oktaéder egyik lapja fölött helyezkedik el a hetedik donoratomb, mint pl. a [NbOF₆]³⁻ komplexben.

2.5.1.7 *Nyolcas koordinációs számú komplexek*

A nyolcas koordinációs számú komplexek esetében a legegyszerűbb alakzat az O_h szimmetriájú kocka (CU–8). Bár ez nemcsak a legegyszerűbb, hanem a legszimmetrikusabb alakzat is, meglehetősen kevés ilyen szerkezetű komplex vegyület ismeretes: Na₃[PaF₈] valamint a [UF₈]³⁻ és a [NpF₈]³⁻ anionok. A kockából további két jól ismert szerkezet vezethető le. Az egyik esetében a kocka egyik lapját a kérdéses lapra merőleges szimmetriatengely mentén 45°-kal el kell forgatni. Ekkor D_{4d} szimmetriájú négyzetes antiprizmát kapunk. A másik szerkezet kissé bonyolultabban vezethető le. Képzeljük el, hogy

egy kocka fedőlapjának egyik átlója menti két csúcsát felfelé mozdítjuk, és ezzel egy időben egymás felé közelítjük, mialatt a másik két csúcspont egymástól mért távolságát növeljük, és azokat lefelé mozgatjuk. Eközben ugyanezt tesszük az alaplap csúcsaival is ügyelve arra, hogy az egymás alatt lévők függőleges mozgása azonos, a vízszintes pedig ellentétes irányú legyen. Az így kialakult szerkezet a dodekaéder, melynek szimmetriája D_{2d} . A négyzetes antiprizma és a dodekaéder egymáshoz nagyon hasonló energetikailag, ezért gyakori, hogy egy-egy komplex mindkét szerkezetben létezhet a környezettől (pl. ellenion) függően. Tipikus példa erre a jól ismert $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$. A $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ négyzetes antiprizma, míg az ugyancsak kétfogú oxalát anionnal képzett komplex $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ dodekaédes szerkezetű.

2.5.1.8 *Kilences koordinációs számú komplexek*

Kilences koordinációs számú komplexek elvileg nagyon sokféle szerkezetűek lehetnek. A leggyakrabban előforduló alakzat a D_{3h} szimmetriájú, három négyszög lapján fedett trigonális hasáb. A legismertebb példák a lantanoida ionok hidrátjai $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ és a rénum hidrido komplexe $[\text{ReH}_9]^{2-}$, amely a rénum központi atom viszonylag nagy mérete miatt alakulhat ki. Ritkán előforduló szerkezet a C_{4v} szimmetriájú, fedett négyzetes antiprizma, amilyen a klór hídligandumokkal összekapcsolt kétcentrumú $[\{\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2]^{4+}$. Viszonylag egyszerű alakzat a heptagonális bipiramis, bár ilyen szerkezetű részecskékről – tudomásunk szerint – idáig nem számoltak be.

2.5.1.9 *Kilencesnél nagyobb koordinációs számú komplexek*

A tíz, vagy tíznél nagyobb koordinációs számú komplex molekulák nem túl gyakoriak, ugyanakkor feltehetően nagyon változatos szerkezetűek lehetnek. A különböző szerkezetek energiája között kicsi a különbség, emiatt elvileg könnyen átalakulhatnak egymásba. Elsősorban a kisebb rendszámú lantanoida és aktinoida elemek képeznek ilyen komplexeket. Bár észszerű feltételezni, hogy ez az üres és könnyen hozzáférhető f-pályák következménye, valójában sokkal inkább a kialakuló kölcsönhatások ionos jellege, a lantanoida ionok nagy töltése és mérete a meghatározó. Kialakulásuk további szükséges feltétele, hogy a ligandumok között ne legyen túl nagy a taszítás. A $\text{K}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplex D_{4d} szimmetriájú szerkezete két oldalon fedett négyzetes antiprizma. Tízese koordinációs számú komplexre további ismert példa a $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]$. Még nagyobb koordinációs szám csak olyan többfogú kelátligandumokkal képzelhető el, amelyeknek donoratombjai egymáshoz közel helyezkednek el, mint pl. a NO_3^- , RCOO^- , SO_4^{2-} , 1,8-naftihidrin esetében. A $\text{Mg}_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ tizenkettes koordinációs számú $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ aniont foglal magába. Még nagyobb koordinációs számú komplexek a borohidridek és a fémorganikus vegyületek, valamint a klaszterek körében ismeretesek.

A legfontosabb geometriákat a 2.2. táblázatban alábbi táblázatban foglaltuk össze:

2.2. táblázat. A legfontosabb koordinációs poliéderek és jelölésük

Koordinációs Poliéder	Koordinációs szám	Poliéder jele	Szimmetria-jel	Példa
Lineáris	2	L-2	$D_{\infty h}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Hajlított	2	A-2	C_{2v}	$^*{}^3\text{CuCl}_2^-$
Háromszög	3	TP-3	D_{3h}	$[\text{HgI}_3]^-$
Trigonális piramis	3	TPY-3	C_{3v}	AsBr_3
Tetraéder	4	T-4	T_d	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
Síknégyzetes	4	SP-4	D_{4h}	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
Négyzetes piramis	4	SPY-4	C_{4v}	
Trigonális bipiramis	5	TBPY-5	D_{3h}	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
Tetragonális piramis	5	SPY-5	C_{4v}	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
Oktaéder	6	OC-6	O_h	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Trigonális hasáb	6	TPR-6	D_{3h}	$[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]^*$
Pentagonális bpir.	7	PBPY-7	D_{5h}	$[\text{HfF}_7]^{3-}$
OC-6 egy lapon gúla	7	OCF-7	C_{3v}	$[\text{NbOF}_6]^{3-}$
T. hasáb n.lapon gúla	7	TPRS-7	C_{2v}	$[\text{NbF}_7]^{2-}$
Kocka	8	CU-8	O_h	$[\text{UF}_8]^{3-}$
Négyzetes antiprizma	8	SAPR-8	C_{2v}	$[\text{ReF}_8]^{2-}$
Dodekaéder	8	DD-8	D_{2d}	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
Hexagonális bp.	8	HBPY-8	D_{6h}	$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$
OC-6 két transl. gúla	8	OCT-8		
Trigonális hasáb két háromszöglapon gúlával.	8	TPRT-8		SmF_3
Trigonális hasáb két négyzetlapon gúlával	8	PRS-8		
Trigonális hasáb három négyzetlapon gúlával	9	TPRS-9	D_{3h}	$[\text{ReH}_9]^{2-}$
Heptagonális bipiramis	9	HBPY-9		

*[trisz(etén-1,2-difenil-1,2-ditiolato)-rénium(VI)]

2.5.2 Izoméria a koordinációs vegyületek körében

Az előző fejezetben már több helyen is említést tettünk az adott koordinációs számú és azonos összetételű komplexek izomériájáról. A koordinációs vegyületek „világát” tehát még színesebbé, változatosabbá teszi a különböző izomerek létezése. Nem szabad megfeledkeznünk arról sem, hogy az oktaédes és a síknégyszetes komplexek izomereinek különböző fizikai és kémiai sajátságai alapvető fontosságúnak bizonyultak a Werner-féle elmélet megszületésében. Az izomerek kémiai sajátságai között néha meglepően nagy különbség mutatkozik. Talán leginkább ismert példa a $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ komplex biokémiai aktivitásában észlelt óriási eltérés. A *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (cisplatin) bizonyos tumor sejteket elpusztítja, míg a *trans*-komplex nem lép reakcióba a kóros szövet sejteiben található DNS molekulákkal.

Az izoméria különböző formában jelenik meg a természetben. Elvileg a komplex vegyületek körében a különböző szerkezetet eredményező változások a központi atomra és a ligandumokra is korlátozódhatnak. A leggyakoribb mégis az, amikor a fém-ligandum kötéseknek és azok térbeli elrendeződésének következménye az izoméria. Tekintettel arra, hogy az utóbbi két csoport az izoméria szempontjából elvileg azonos módon kezelhető, célszerű ezeket együtt tárgyalni. Mindazonáltal meg kell említeni, hogy kizárólag ligandumon lokalizált izoméria lehetséges fajtáinak részletes elemzésébe nem bocsátkozunk. Az azonos összetételű, de különböző szerkezetű komplexekre alapvetően kétféle izoméria jellemző. Az egyik a **konstitúciós izoméria**, amely során ugyanazon atomok különböző kapcsolódási rend szerint építik fel a molekulákat. Ha azonban ugyanazon atomok kapcsolódási rendje is megegyezik, csupán az atomok térbeli elrendeződésében van különbség **térszerkezeti (sztereo-) izomériáról** beszélünk. A molekuláris térszerkezeti izoméria két csoportba sorolható; **diasztereoizoméria** és **enantioméria**. Az enantiomert alkotó molekulapárok jellemzője az, hogy a két molekula egymásnak tükörképe, ugyanakkor nem hozhatók egymással fedésbe szimmetriaműveletek segítségével. A diasztereoizomerek nem tükörképei egymásnak, és nem is hozhatók fedésbe egymással a szimmetriaműveletek révén. Többcentrumú komplexek esetében előfordul, hogy az egyes centrumok környezete enantiomériára ad lehetőséget. Ha azonban a kérdéses centrum mindkét izomere létezik, a két többcentrumú részecske diasztereoizomer párt képez

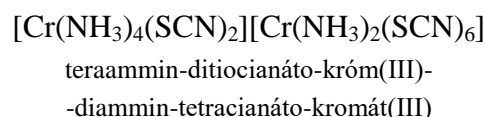
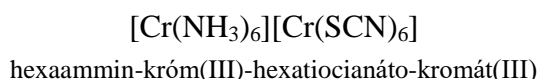
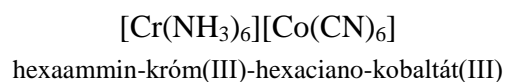
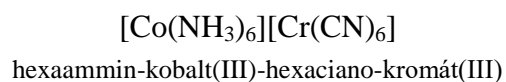
2.5.2.1 A központi atomra lokalizálható spinizoméria

Valamely komplexnek csak a központi atomot érintő izomériájáról akkor beszélünk, ha a főként (vagy kizárólag) d-pályákból származó molekulapályákon elhelyezkedő elektronok eredő spinkvantumszáma különböző, azaz ha a komplex kis- és nagy spinszámú is lehet, tehát központi atomjának elektronkonfigurációja d^{4-7} . Az ilyen komplexeket **spinizomereknek** nevezzük. Spinizoméria csak olyan komplexek esetében észlelhető – az előbb megfogalmazott feltétel mellett – amelyek ligandumainak átlagos térerőssége a d-pályák spinpárosodási energiához hasonló mértékű felhasadását idézi elő. A spinizoméria elsősorban néhány Fe(III)-, Fe(II)- és Co(II)-komplexek körében észlelhető. Példaként a vas(III) dimetil-

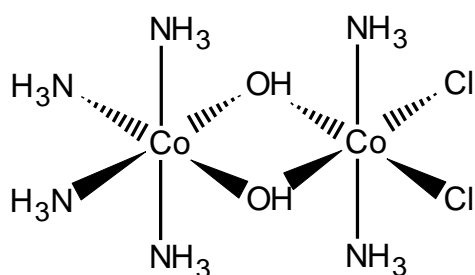
ditiokarbamat ligandumokkal képzett oktaédes komplexét ($[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$) vagy a vas(II) vegyesligandumú komplexét, a $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{SCN})_2]$ -t említjük. További lehetőség a d^8 -as elektronkonfigurációjú vegyesligandumú Ni(II)-komplexek (ld. 2.7.2. és 2.5.1.3. fejezetek)

2.5.2.2 A konstitúciós izoméria különböző fajtái

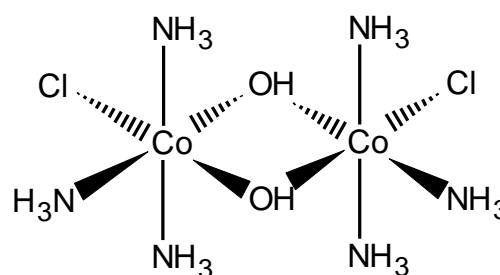
Már utaltunk arra, hogy a komplex vegyületek családja szinte kimeríthetetlen tárháza a különböző szerkezetű molekuláknak. Az azonos térszerkezetű koordinációs vegyületeknél az atomok elrendeződése, vagy az összetett ionok esetében az egyes atomok, ligandumok megoszlása még azonos összetétel mellett is különböző lehet. Az ionos komplex vegyületek körében elég gyakori, hogy mind a kation, mind az anion központi atomból és ligandumokból épül fel. Ezeknél a sószerű vegyületeknél – az ún. *koordinációs izomereknél* – a ligandumok különböző arányban oszlanak meg a kation és az anion központi atomjai között. Ilyen izomerpárok az alábbi vegyületek:



A semleges többcentrumú komplexek tanulmányozásakor is megfigyelhetünk olyan molekulákat, amelyek összetétele, sőt az egyes fémcentrumok környezetének térszerkezete is azonos, ugyanakkor a különböző ligandumok megoszlása az egyes központi atomok környezetében eltérő. Ilyen esetben *koordinációs-helyzeti izomériáról* beszélünk. Példaként két kobalt(III)komplexet mutatunk be.



[hexaammin- μ -dihidroxo-2-dikloro-dikobalt(III)]



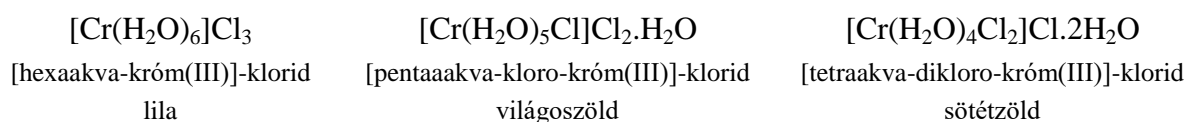
[hexaammin- μ -dihidroxo-1,2-dikloro-dikobalt(III)]

Azokat a koordinációs vegyületeket, amelyekben az egyes ionok a koordinációs övezetben³ és a kristályszerkezet ellenionjaiban különböző megoszlásúak *ionizációs izomereknél nevezük*. Az izomerek közötti különbség általában egyszerűen kimutatható. A

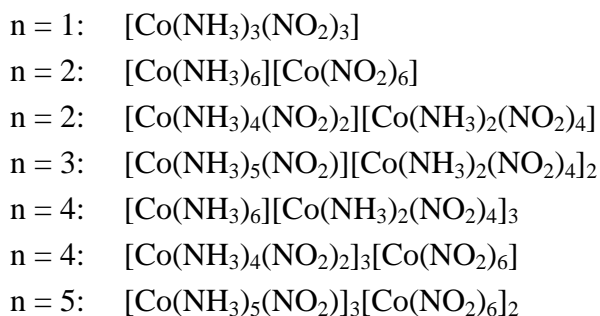
Koordinációs övezetnek (más néven ligandumszférának vagy **belső szférának**) nevezük azt a teret, amelyben a központi atomhoz közvetlenül kapcsolódó ligandumok foglalnak helyet. **Külső szféra** pedig a belső szférán kívül elhelyezkedő térrész, amelyben lévő részecskék (ellenionok, szolvátburok, kristályvíz) gyenge kötással kapcsolódnak a koordinációs övezetnek.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{SO}_4]\text{Br}$ pentaammin-kobalt(III) komplexek vizes oldatát megvizsgálva azt tapasztaljuk, hogy az előbbi bárium-szulfáttal, az utóbbi pedig ezüst-nitráttal ad csapadékot. Ez azt mutatja, hogy az előbbinél „szabad” szulfát-, az utóbbinál pedig „szabad” bromidion található az oldatban. Másképpen fogalmazva a pentaammin-bromo-kobalt(III) kation stabilitása olyan nagy, hogy a bromidion koncentráció adott ezüstion koncentráció mellett nem éri el az oldhatósági szorzat által meghatározott értéket. A tetraammin-szulfáto-kobalt(III)-bromid oldatában pedig a szabad szulfátió koncentrációja nem éri el a kimutathatóság határát. A belső szféra központi atomhoz koordinált ionjai tehát nem adják azokat a reakciókat, amelyek az oldószerben lévő „szabad” ionokra jellemzők, ha a komplex kinetikailag inert. A koordinált ion olyan erős kémiai kötéssel kapcsolódik a központi atomhoz, hogy az oldószerben található reaktánsokkal nem lép reakcióba.

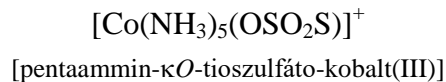
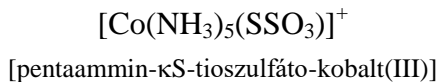
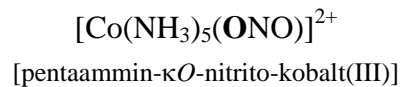
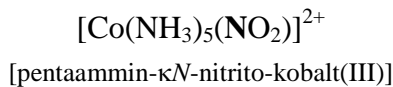
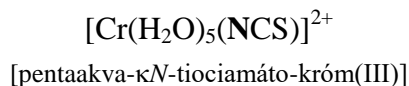
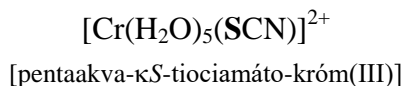
Az ionizációs izomerekhez lényegében nagyon hasonlítanak a **hidrát izomerek (szolvatációs izomerek)**, amelyeknél a koordinációs övezetben és a külső szférában található vízmolekulák aránya különbözik. A kinetikailag inert króm(III)komplexek esetében számos hidrát izomer különböztethető meg :



Bár szigorúan véve polimerekről csak akkor beszélhetünk, ha valamely vegyület molekuláris összetétele egy egyszerű sztöchiometriai összetétel többszöröseként adható meg, a komplexek vegyületek körében azonban a **polimerizációs izoméria** fogalmat akkor is használjuk, ha a sztöchiometriai összetétel nem, a molekuláris elrendeződés viszont változik. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]_n$ komplexnek, pl. a következő izomerei léteznek:



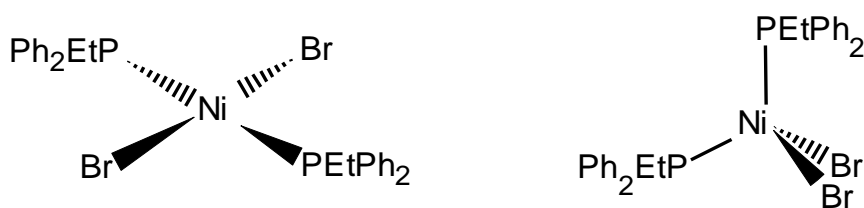
A többatomos ligandumok közül nagyon sok képes különböző atomjai révén koordinatív kötést kialakítani, ami lehetővé teszi a **kötési izomerek** képződését. A kötési izomériára példaként a következő króm(III)komplexeket mutatjuk be, ahol a vastagon jelölt atom a donoratom.



Természetesen a komplex vegyületek különböző, ún. **ligandum izomereket** képeznek, ha csupán abban különböznek egymástól, hogy valamely ligandumuk azonos összetételű, de különböző szerkezetű. Egyszerű példaként érdemes megemlíteni a propán-1,2-diamint (propilén-diamin) és a propán-1,3-diamint (trimetilén-diamin). Az előbbi kétfogú ligandum öttagú, míg az utóbbi hattagú gyűrűt képez a központi atommal.

2.5.2.3 A térszerkezeti izoméria alapvető fajtái

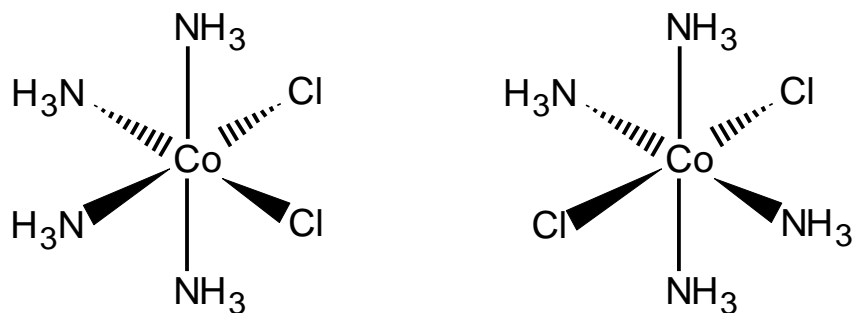
Azonos összetétel, koordinációs szám és konstitúció esetén is különböző izomerek képződhetnek. Az egyik lehetőség, amikor a komplexek térszerkezete nem azonos. Ezeket **konformációs izomereknek** nevezzük. A nem túl gyakori konformációs izoméria főként d^8 elektronkonfigurációjú komplexek esetében észlelhető. Legtöbb példát a d^8 elektronkonfigurációjú központi atomok négyes koordinációs számú komplexei körében találjuk, amelyekről a 2.5.1.3. fejezetben már tettünk említést. A $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2^{2+}$ komplex is lehet síknégyzetes (SP-4) és tetraéder (T-4) szerkezetű, az előbbi diamágneses, az utóbbi pedig paramágneses. A $[\text{Ni}(\text{PEtPh}_2)_2\text{Br}_2]$ konformációs izomereinek mágneses sajátsága is különböző, ami azt mutatja, hogy a konformációs izoméria – ebben az esetben – együtt jár a **spinizomériával**.



2.2. ábra. [(SP-4)-*transz*-bisz-(etil-difenil-foszfin)-dibromo-nikkel(II)] (bal) és [(T-4)-bisz-(etil-difenil-foszfin)-dibromo-nikkel(II)] (jobb)

A komplex vegyületek körében igen gyakori, hogy különböző ligandumok koordinálódnak egyetlen központi atomhoz. Ha pl. valamely oktaéderes komplex MA_4B_2 , vagy MA_3B_3 típusú (ahol A és B egyfogú ligandumok) két-két izomer különböztethető meg. Az előbbi esetében *cisz-transz* izomeriáról, az utóbbinál pedig *fac*- és *mer*-izomerekről beszélünk. A *cisz*-komplexek jellemzője, hogy a két B ligandum egymás mellett helyezkedik el, vagyis a B-M-B vegyértékszög 90° . A *transz*-komplexben a két B ligandum egymással szemben található, tehát a B-M-B vegyértékszög 180° . Lényegében hasonló megállapítást

tehetünk a síknégyzetes MA_2B_2 komplexek szerkezetével kapcsolatosan is. Az MA_3B_3 komplexek *fac*-izomereiben az azonos típusú ligandumok az oktaéder egyetlen lapjának csúcsain találhatóak. Vagyis valamennyi B-M-B vagy A-M-A vegyértékszög 90° , tehát mindhárom tengelyen egy-egy az azonos ligandum tölti be a koordinációs helyet. Ezzel szemben a *mer*-izomer esetén az azonos ligandumok az oktaéder két lapján helyezkednek el, és az A-M-A, illetve B-M-B vegyértékszögek közül egy 180° -os. Másképpen fogalmazva a *mer*-komplexekben valamely tengelyen két azonos ligandum kapcsolódik a központi atomhoz.

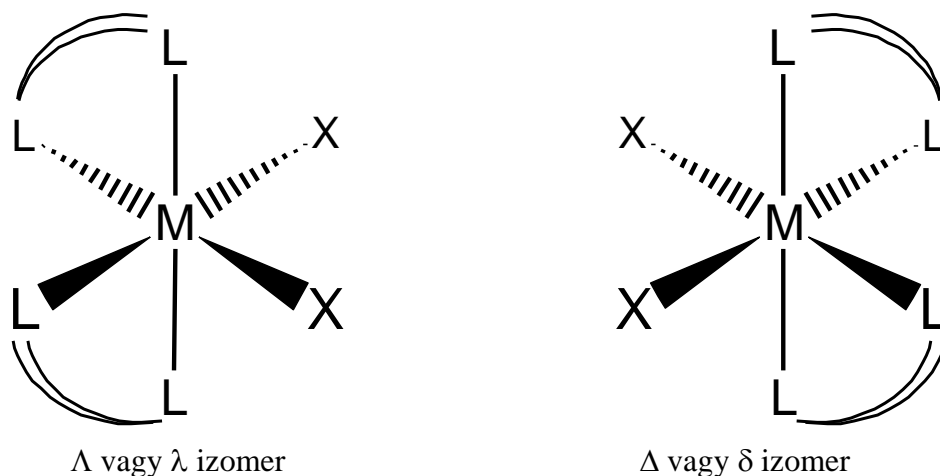


2.3. ábra. A *cis*-[tetraammin-dikloro-kobaltát(III)] (bal) és a *transz*-[tetraammin-dikloro-kobaltát(III)] térszerkezete (jobb)

Az **enantiomerek** csupán optikai sajátságaikban, nevezetesen abban különböznek, hogy a síkban polarizált fényt ellentétes irányba forgatják el. Ha tehát a fény optikailag aktív anyagon halad át a fénynyaláb polarizációs síkja a beeső fénynyalábéhoz viszonyítva elfordul. Az enantiomerek színe és optikailag inaktív molekulákkal szemben mutatott reakcióképessége azonban azonos. Az enantiomerek általában ún. **racém** elegyet képeznek, amire az a jellemző, hogy a két **optikailag aktív, királis** izomer koncentrációja azonos. Optikai izomerek tetraéderez és oktaéderez komplexek körében elvileg akkor képződnek, ha a központi atomhoz koordinálódó valamennyi egyfogó ligandum különböző. Ilyen oktaéderez komplexet meglehetősen nehéz – szinte lehetetlen – tisztán előállítani. Ennek ellenére nagyon sok optikailag aktív oktaéderez komplexet ismerünk, amelyekben két vagy három kelátligandum koordinálódik a központi atomhoz.

A tetraéderez királis komplexek esetében az abszolút konfigurációt a CIP (Chan-Ingold-Prelog) konvenció szerint értelmezzük és R-, illetve S-izomereket különböztetünk meg. Az R-kiralitású izomer az, amelyben a prioritási számok sorrendje az óramutató járásával megegyező irányban járható körbe, ha a központi atomot a legkisebb prioritású ligandumtól a központi atom felé mutató vektor irányából nézzük. Ellentétes körbejárási irány esetén az izomer S-kiralitású. Az oktaéderez trisz-kelát komplexek esetében ez a konvenció nem alkalmazható, helyette a kitérő egyenesek elvét vesszük figyelembe. Ennek alapja az, hogy ha két egymásra nem merőleges, kitérő, azaz egymást nem metsző, egyenes közül az egyiket a másik, tengelynek tekintett egyenes által meghatározott henger palástjára tekerjük fel jobb, vagy balmenetes csavarvonalat kapunk. A kiralitás megállapításakor a kelátligandumok donoratomjai által meghatározott kitérő egyenesek egymáshoz való viszonyát kell tehát

megállapítani. Ha az egyik, tengelynek tekintett egyenes felett a másik balról jobbra lefelé halad át jobbmertes csavarvonalat kapunk, és a komplex kiralitási jele Δ vagy δ , ellenkező esetben Λ vagy λ .



2.4. ábra. Az oktaédes bis-kelát komplexek enantiomerei

2.5.2.4 A fluxionális viselkedés, fluxionális izoméria

Meg kell említeni, hogy a különböző térszerkezeti izomerek esetében gyakran előfordul, hogy nemcsak az egyes izomerek energiája közötti különbség kicsi, hanem a két, vagy esetleg több, szerkezet közötti potenciálgát is. Ekkor az a különös eset állhat elő, hogy a különböző izomerek észlelését az alkalmazott vizsgálómódszer időfelbontása nem teszi lehetővé, mivel az izomerek átalakulása adott körülmények között sokkal gyorsabban megy végbe, mint a szerkezetre vonatkozó jelek leképzése. Ilyen esetben fluxionális izomériáról beszélhetünk. Fluxionális izoméria leginkább az átmenetifémek fémorganikus vegyületei körében figyelhető meg. Példaként a $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ komplexet említhetjük. Szerkezetének vizsgálata azt mutatja, hogy a molekula lényegében két egymással csatolt, közös forgástengelyű részre bontható. Nevezetesen a $\text{Mn}(\text{CO})_3$ és a $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}$ egységekre, amelyek közös eleme a mangán központi atom. Mindkét rész a molekula fő tengelye mentén elfordulhat. A $\text{Mn}(\text{CO})_3$ háromértékű, a $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}$ szerkezet pedig ötértékű forgástengellyel jellemezhető. Ha a $\text{Mn}(\text{CO})_3$ és a $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}$ egymástól függetlenül foroghat, elvileg a komplexnek 15 forgási potenciálgátja és ugyanennyi potenciálmínimuma van. Mind a maximumok, mind a minimumok között $360/15 = 24^\circ$ a különbség. Következésképpen a maximumok és minimumok tizenkét fokként váltakoznak. Eltekintve attól, hogy ilyen kis szögek esetén a minimumok és maximumok közötti energiakülönbség szükségszerűen kicsi, az atomok mérete nagy az ilyen frekvenciájú „hullámzáshoz”. Nem meglepő tehát, ha a ^{13}C izotópokkal különböző módon jelzett molekulák (egyik esetben a karbonil, másik esetben a C_5H_5 ligandumot jelezve) vizsgálata azt mutatta, hogy a komplex két része egymástól valóban függetlenül képes elfordulni.

2.6 Koordinációs vegyületek nevezéktana

A komplexek szerkezetével kapcsolatos néhány alapfogalom tisztázása után a szerkezetek és a jelölések módszeres ismertetésére térünk át.

2.6.1 Konfigurációs indexek

A koordinációs poliéderen belül, a vegyesligandumú komplexekben, mint már utaltunk rá, az egyes ligandumok különböző elrendezésben helyezkedhetnek el. Ennek jelölésére a CIP (Chan, Ingold és Prelog) szabályokat alkalmazhatjuk. E szabályok alkalmazásakor első lépés a konfigurációs index megadása. A konfigurációs index az a szám, amellyel a koordinációs poliéder csúcsai azonosíthatók. Térszerkezettől függően ez 1 vagy több szám lehet, amit a koordinációs poliéderjel után írunk, attól kötőjellel elválasztva. Ha a konfigurációs index több számból áll, akkor azokat elválasztás nélkül írjuk egymás után meghatározott sorrendben. A konfigurációs indexeket a kötőatomok prioritási sorrendje alapján adjuk meg, amelynek megállapítására két (illetve három) szabály ismeretes;

1. Valamely tengely közelebbi vége, vagy egy sík közelebbi oldala megelőzi a távolabbat. (Ez csak többmagvú komplexek esetében fontos!)
2. A nagyobb rendszámú atom megelőzi a kisebb rendszámút.
3. A nagyobb tömegszámú megelőzi a kisebbet.

A szabályok szigorú alkalmazása eredményeként azt kapjuk, hogy a legnagyobb prioritású kötőatom száma 1, a következőé kettő stb. A $[M(PPh_3)_2(NMe_3)(CO)ClBr]$ esetében, pl. a prioritási sorrend;

$Br > Cl > PPh_3 = PPh_3 > NMe_3 > CO$ azaz $1 > 2 > 3 = 3 > 4 > 5$.

Ha a kötőatomok rendszáma azonos, a szerkezet határozza meg a sorrendet. Ebben az esetben természetesen a kérdéses atomhoz kapcsolódó atom(ok)ra kell alkalmazni az 1 és 2 pontokban megfogalmazott szabályokat. Az acetonitril prioritási száma, pl. nagyobb, mint a piridiné.

Nagyon sok olyan komplexet ismerünk, amelyeknek több liganduma is azonos, ezek a ligandumok azonos prioritási számot kapnak. Ilyen esetekben a szerkezet pontos megadása a *transz*-helyzetű kötőatomok prioritási számának maximális különbségére épül. A szabály 4-es, 5-ös és 6-os koordinációszámú komplexekre a következők szerint alakul.

2.6.1.1 Négyes koordinációs szám

Az SP-4 rendszer esetében megkeressük a legnagyobb prioritású ligandumot, majd az ezzel *transz*-helyzetben lévő ligandum (donoratom) prioritási száma fogja adni a konfigurációs indexet. Ha a legnagyobb prioritású (1-es) ligandumból több is van, akkor a szemben lévők közül a nagyobb prioritási indexűt kell választanunk (*prioritási számok maximális*

különbsége). Az alábbi két példában a kloridok a legnagyobb prioritásúak (1), azt követi a piridin (2) és az acetonitril (3). Ennek megfelelően a jelölések:

[(SP-4-1)-(acetonitril)-dikloro-(piridin)-platina(II)] (*transz*)

[(SP-4-3)-(acetonitril)-dikloro-(piridin)-platina(II)] (*cisz*)

A T-4 rendszerben izoméria csak akkor lép fel, ha mind a négy ligandum különböző. Ekkor optikai izomereket különböztethetünk meg. A molekulát úgy állítjuk be, hogy a legkisebb prioritású (legnagyobb prioritási számú) ligandum velünk szemben a központi atom mögött helyezkedjen el. Ekkor a másik három a központi atom előtt egy síkban található. Ha ezek prioritási sorrendje az óramutató járásával megegyező irányú, akkor R, ha éppen fordított S-izomerről beszélünk. (Pl. [FeI(CO)(Cp)(PPh₃)] [(T-4-S)-jodo-trifenilfoszfin-η⁵-ciklopentadienil-vas(I)].)

2.6.1.2 *Ötös koordinációs szám*

SPY-5 esetében az első számjegy a gúla C₄-tengelyén elhelyezkedő ligandum prioritási száma. A második szám pedig a síknégyzet legnagyobb prioritású (azaz legkisebb prioritási számú) ligandumával szemben lévő ligandum prioritási száma.

TBPY-5 esetében a prioritási szám a C₃ forgási szimmetriájú tengely mentén elhelyezkedő ligandumok prioritási száma.

2.6.1.3 *Oktaéderes komplexek*

Ezeknél a komplexeknél a konfigurációs index két szám. Az első szám az egyes prioritású kötőatommal, azaz a kiemelt atommal szemben lévő atom prioritási száma (e két atom adja a fő-tengelyt). Természetesen szükség esetén itt is figyelembe kell venni a prioritási számok maximális különbségét. A második számot úgy kaphatjuk meg, hogy az első számot adó tengelyt (fő-tengelyt) kivéve, a maradék négy ligandumra alkalmazzuk a síknégyzetes komplexnél leírtakat.

A MA₂B₄ komplex esetében, pl. a *transz*-izomer konfigurációs jele OC-6-12, ha az A a magasabb prioritású, de OC-6-11, ha a B a 1-es prioritási indexű. A *cisz*-komplexé minden esetben OC-6-22. A [Cr(CH₃CN)₂(CO)₂(AsPh₃)(NO)]⁺ (prioritási számok; 1-AsPh₃, 2-NO, 3-CH₃CN, 4-CO) OC-6-43 konfigurációs jelű izomerének fő-tengelye az AsPh₃-Cr-CO, s az ekvatoriális tengelyek közül a nagyobb prioritású mentén az acetonitrillel szemben a nitrogén-oxid (prioritási száma 2) helyezkedik el. Az MA₃B₃ típusú komplexeknek két izomerük létezik. Az egyiknél az azonos ligandumok három szomszédos helyet foglalnak el, azaz az oktaéder egyetlen lapján található. Ezt korábban *fac*- (faciális) izomernek nevezték. A CIP konvenció alapján OC-6-22. A másik izomer, a *mer*- (meridionális) szerkezetére az jellemző, hogy a három azonos ligandum a központi atommal egy síkban helyezkedik el T-alakzatot képezve. A CIP konvenció szerint ez OC-6-21.

2.6.1.4 Konfigurációs indexek többfogú ligandumoknál

Többfogú ligandumokat tartalmazó komplexnél gyakran előfordul, hogy két, vagy három azonos ligandum található a koordinációs övezetben. Ekkor a ligandumok (donoratomok) megkülönböztetésére egy vagy két felső vessző indexet alkalmazunk. Ha pl. két olyan azonos háromfogú ligandum koordinálódik a központi atomhoz, amelynek valamennyi donoratomja különböző, akkor 1-2-3 és 1'-2'-3' prioritási számokkal jelöljük a donoratomokat. Természetesen 1 nagyobb prioritású, mint 1' és 1' nagyobb prioritású, mint 2. A kiralitási jel megállapítása ezek után a fentiek alapján történik.

A trigonális hasáb szerkezetek kiralitási jelét a több nagyobb prioritású atomot tartalmazó sík felől vizsgálva, a kitüntetett síkkal szemben elhelyezkedő ligandumok prioritási sorrendje határozza meg. Nevezetesen, ha azok prioritási sorrendje az óramutató járásával megegyező, akkor C kiralitási jelű a komplex, ellenkező esetben A.

A nagyobb koordinációs számú bipiramisos rendszereknél is a trigonális bipiramisnál használt módszer alkalmazható. A fő tengelyre merőleges síkban meg kell határozni a legkisebb rangú sorrendet.

2.6.2 Optikailag aktív komplexek elnevezése

Az oktaédes komplexek kiralitása a kitérő egyenesek konvenciója alapján is megadható. A konvenció alapelve az, hogy két egymásra nem merőleges, kitérő egyenes a térben csavarvonalat határoz meg. Két kitérő egyenesnek egy, és csakis egy közös normálisa van. Az egyik egyenes meghatározza a hélix tengelyét annak a hengernek a palástján, melynek sugara a két egyenes közös normálisa. A másik egyenes a henger palástjának érintője a normális és az egyenes metszéspontjánál. A kitérő egyenesek vetülete a két egyenessel párhuzamos síkra egymást metszi. A vízszintesen elhelyezett sík alatti egyenes vetületét szaggatott, a sík felettiét folytonos vonallal jelöljük. Ha a folytonos vonal ekkor balról jobbra lefelé halad jobbmenetű hélix leképezését kapjuk, ebből következik, hogy a komplex Δ - vagy δ -izomer. Ellenkező esetben balmenetű a hélixünk, és Λ -, vagy λ -izomerről beszélhetünk. A hatos koordinációszámú trisz- és a *cisz*- bisz-kétfogú komplexekre jellemző az ilyen optikai izoméria; pl. δ -[Co(en)₃]³⁺ és λ -[Co(en)₃]³⁺, illetve δ -*cisz*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ és λ -*cisz*-[Co(en)₂Cl₂]⁺.

A kitérő egyenesek konvencióját kiterjesztették hélixszerű kelátgyűrűk konformációjának megjelölésére is. A gyűrűk kiralitását a következők szerint állapíthatjuk meg. Valamely kelátligandum központi atomokhoz kapcsolódó donoratomjait összekötő egyenes a henger tengelyvonala, míg a donoratomokkal szomszédos atomokat összekötő a henger palástjának érintője. A két egyenes közöttük elhelyezkedő síkra eső vetületének viszonya egyértelműen meghatározza, hogy a kelátgyűrű Δ - vagy Λ -izomer. A nemhélixszerű kelátok is lehetnek királisak. Ha pl. a nem királis hatosgyűrű (kád-, vagy székforma) donoratomjai nem azonosak a kelátgyűrű királis.

Prioritási sorrenden alapuló kiralitási jelek a tetraéderez (szénatom alapú) rendszer kiterjesztésén alapszik. A részletes ismertetés előtt célszerű hangsúlyozni, hogy a tetraédernél nagyobb oldalszámú poliéderekre az R és S jelek helyett, C és A kiralitás jeleket használják. Érdeemes azt is megjegyezni, hogy a kelátkomplexek esetén nincs szükség az alternatív jelölésre, ott ugyanis a kitérő egyenesek konvenciója teljesen egyértelmű.

Kiralitási jelek trigonális bipiramisos rendszerben. Tekintsük a legáltalánosabb esetet. Ekkor az öt ligandum különböző, prioritásuk rendre, 1, 2, 3, 4 és 5. Ekkor a főtengely irányából a molekulát úgy vizsgáljuk, hogy a nagyobb prioritású (kisebb indexű) ligandum legyen hozzánk közelebb, és a főtengely másik végén elhelyezkedő kisebb prioritású ligandum távolabb legyen. Ekkor, ha a tengelyre merőleges síkban elhelyezkedő ligandumok prioritási sorrendje az óramutató járásával megegyezik, akkor C kiralitású a komplex, ha azzal ellentétes, akkor a kiralitási jel A.

Kiralitás SPY-5 komplex esetén. Ilyen komplexeknél a molekula négyértékű forgástengelyén elhelyezkedő ligandum irányából vizsgáljuk a síknégyszög csúcsán elhelyezkedő ligandumok prioritási sorrendjét. Ha a prioritási sorrend az óramutató járásával megegyező a komplex C kiralitási jelet kap, ha fordított irányú a körbejárás, akkor A kiralitású a komplex.

Oktaéderez komplexek CIP kiralitási jelét az SPY-5 komplexekre vonatkozó szabály szerint adjuk meg. Hangsúlyozni kell, azonban, hogy a főtengelyt a legnagyobb prioritású ligandum irányából nézzük, így a tengely mentén, a központi atom másik oldalán elhelyezkedő kisebb prioritású donoratom a vizsgált másik négy atomot magába foglaló sík alatt található. A kiralitási jelek ebben az esetben is C és A. C akkor is, ha pl. az óramutató járásával egyező irányban a 3, 4, 5 és 6 ligandumok találhatóak és akkor is, ha 3, 5, 4, 6 a sorrend! Az előbbinél OC-6-25-C, az utóbbinál OC-6-24-C a konfigurációs jel. Hasonló megfontolásokkal az A-izomer is kétféle elrendeződésű lehet; OC-6-25-A és OC-6-24-A. Vizsgáljuk meg a $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]^+$ ion konfigurációs indexét, ha az azonos egyfogó ligandumok rendre egymás mellett helyezkednek el a térben (OC-6-32). A bromid ligandumok prioritási száma 1, az en donoratomjaié 2,2 és az ammóniáié 3. Könnyen belátható, hogy két optikai izomer lehetséges: OC-6-32-C és OC-6-32-A.

2.6.3 Donoratom jelölése

A kelátképző ligandumoknál a kötőatomokat és a térszerkezeti jeleket is fel kell tüntetnünk. Ez különösen fontos akkor, ha a ligandumnak több donoratomja van, és ennek következtében különböző koordinációra képes. Korábban a ligandum neve után dőlt betűkkel adták meg a donoratomok vegyjelét. A ditiooxalátion pl. koordinálódhat a kén és az oxigénatomok révén. Az előbbi esetben ditiooxaláto-S,S', az utóbbinál pedig ditiooxaláto-O,O' a ligandum neve. Ha a donoratomok lánc mentén helyezkednek el a ligandumon belül, akkor az atomok jeleit a lánc egyik végétől kiinduló sorrend szerint tüntetjük fel. Különböző donoratomok esetében azokat abc rendben tüntetjük fel; pl. ciszteinato-N,S-, ciszteinato-N,O-. Ha a gyűrű különböző

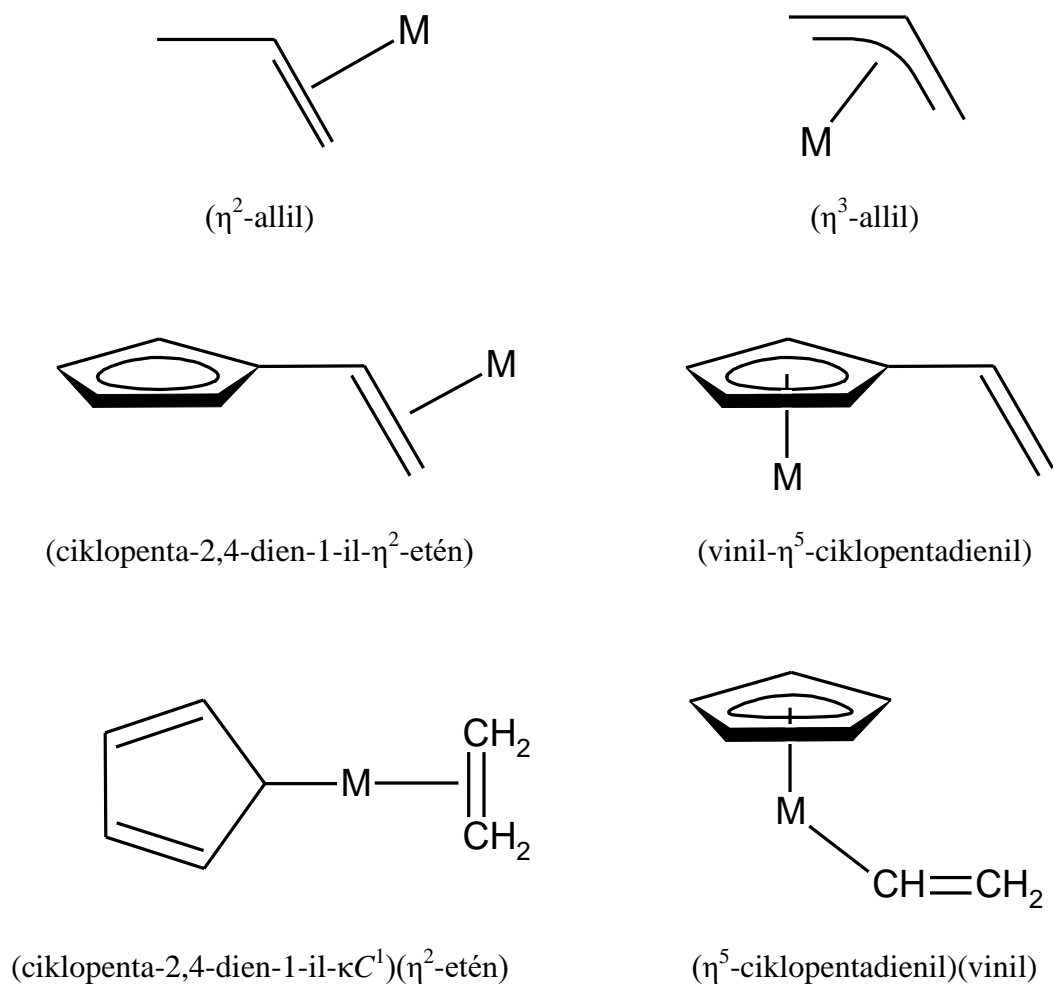
pontján ugyanaz az elem található és kötődik a központi atomhoz akkor a kötődés helyét felső indexbe írt számmal jelöljük; pl. tartarátó(3-) O^1, O^2 -, tartarátó(4-) O^2, O^3 -, tartarátó(2-) O^1, O^4 -.

A másik lehetséges és elsősorban újabban használt módszer az un. kappa-konvenció. Ennek lényege az, hogy a többatomos ligandum donoratomjait dőlt betűvel és az eléjük írt κ -val jelöljük. A legegyszerűbben az egyfogú ambidentát ligandumok segítségével mutathatjuk be ennek a konvenciónak az előnyeit. Ismeretes, pl., hogy az NCS^- mind a nitrogén-, mind a kénatommal koordinálódhat. Az előbbinél tiocianátó- κN -, az utóbbinál pedig tiocianátó- κS -a koordinált ligandum neve. Hasonló módon jelölhetjük a nitrition kötési izomériáját is. A nitrogénen kötött neve nitrito- κN -, az oxigénnel kapcsolódóé pedig nitrito- κO -. bonyolultabb ligandum esetében a donoratom jele a ligandumnév azon része után következik, amely a donoratomot tartalmazó funkciós csoportot, láncot, gyűrűt, vagy gyököt jelzi. Ilyen esetekben a koordinálódó atomokat az atom vegyjelének felső indexébe írt számmal adhatjuk meg egyértelműen. Az N,N' -bisz(2-amino-etil)-etán-1,2-diamin (trietilén-tetraamin) háromfogú kelátligandumként különböző módon kapcsolódhat a központi atomokhoz. Az $[\{ N,N'$ -bisz(2-amino- κN -etil)-etán-1,2-diamin- κN }-kloro-platina(II)]⁺ komplexben a két szélső amincsoport nitrogénje mellett még az egyik közbülső nitrogén atom koordinálódik. Az $[\{ N$ -(2-amino- κN -etil)- N' -(2-amino-etil)-etán-1,2-diamin- $\kappa^2 N,N'$ }-kloro-platina(II)]⁺ komplexben az egyik láncvégi amincsoport szabad, azaz nem koordinálódik.

2.6.4 Haptocitás (η -konvenció)

Ha telítetlen szénhidrogén ligandum kapcsolódik a π -elektronjaival egy központi atomhoz, akkor változatos kötési módok alakulhatnak ki. A fém-ligandum kötések egyértelműsítésére vezették be az un. haptocitást vagy η -nevezéktant. A ligandumban a fémhez koordinált szomszédos atomok számát η szimbólumnak a jobb felső indexébe írt számmal jelezzük. A szimbólumot a ligandum vagy a ligandumnak azon csoportjának neve elé írjuk, amelyik legmegfelelőbben jelzi a kapcsolódás helyét. Az így jelölt ligandumnevet mindig kerek zárójelbe helyezzük, és így illesztjük be a komplex nevébe. A szimbólum kiejtése: η^2 : éta kettő vagy inkább dihapto, η^3 : trihapto, η^4 : tetrahapto, ...

Az egyik legismertebb π -donor π -akceptor ligandum a η^5 -ciklopentadienil (Cp^-). Bár szigorúan véve ez az elnevezés nem egyértelmű, mégis elfogadott, mint a ciklopenta-2,4-dien-1-il rövid nevéként. Az alábbi ábrán szemléltetjük a konvenció jelentőségét.



2.5. ábra. Néhány π -donor π -akceptor ligandum elnevezése

2.6.5 A többmagvú komplexek nevezéktana

Mivel a többmagvú komplexek rendkívül változatos szerkezetűek szigorúan a szerkezeten alapuló nevezéktan gyakorlatilag megvalósíthatatlan, ezért az összetétel szerinti nevezéktan az általánosan elfogadott. Ezek csak kevés szerkezeti információt tartalmaznak, céljuk a különböző részegységek sztöchiometriai arányának megadása. A ligandumokat szokásos abc sorrendben tüntetjük fel a megfelelő számnévi előtagokkal együtt. A hídligandumokat μ -előtaggal látjuk el, az adott hídligandummal összekötött központi atomok számát a μ alsó indexébe írjuk, akkor ha a ligandummal összekapcsolt fémcentrumok száma nagyobb, mint kettő. Ha a hídligandummal azonos összetételű terminális ligandum is van a komplexben, akkor előbb a hídligandumot adjuk meg, s csak azután írjuk a terminális ligandumo(ka)t (pl. μ -kloro-dikloro-, vagy μ_3 -oxo-di- μ -oxo-trioxo-). Néhány példát az alábbiakban mutatunk be.

[Rh₃H₃{P(OCH₃)₃}₆] [trihidrido-hexakis(trimetol-foszfít)-triródium]

[CoCu₂Sn(CH₃)(C₅H₅){μ-(C₂H₃O₂)}₂] [bisz(μ-acetáto)-ciklopentadienil-metil-kobalt-diréz-ón]

[Fe₂Mo₂S₄(C₆H₅S)₄]²⁻ tetrakisbenzotioláto-tetratio-(diferát-dimolibdenát)(2-)

A szerkezeti nevezéktan

A szerkezeti nevezéktan elsősorban szimmetrikus szerkezeteknél célszerű használni. A szimmetrikus szerkezetekre legegyszerűbb példák a kétmagvú komplexek.

[{Cr(NH₃)₅}₂(μ-OH)]Cl₅ [μ-hidroxo-bisz(pentaammin-króm(III))]-klorid

[{Fe(NO)₂}₂{P(C₆H₅)₂}₂] [bisz(μ-difenil-foszfido)-bisz(dinitrozil-vas(0))]

[Mn₂(CO)₁₀] [bisz(pentakarbonil-mangán)(Mn-Mn)] (itt nincs hídligandum)

A nem szimmetrikus kétmagvú komplexeknél az aszimmetria oka lehet a fémcentrumok különbözősége, a ligandumokban mutatkozó különbség, vagy e kettő kombinációja. A fémcentrumok prioritását azonos ligandumok esetén a ligandumok száma adja. Nevezetesen a nagyobb koordinációs számú egység a nagyobb prioritású, pl. [(CO)₅Re-Co(CO)₄], [nanokarbonil-1κ⁵C,2κ⁴C-kobalt-rénium(Co-Re)]. Ha ez nem alkalmazható, akkor a ligandumok abc rendje határozza meg a prioritást. A több ligandumot koordináló, és az abc-ben előbb álló betűvel kezdődő központi atom prioritási száma az 1.

[Cr(NH₃)₅(μ-OH)Cr(NH₃)₄(NH₂CH₃)]Cl₅ [nonaammin-μ-hidroxo-(metán-amin)-dikróm](5+)-pentaklorid

2.7 A koordinációs vegyületek elektronszerkezete

Az előző fejezetek alapján megállapítható, hogy egy koordinációs vegyület makroszkopikusan is észlehető talán legjellemzőbb sajátságai, a képződési állandó, a mágneses szuszceptibilitás továbbá a látható és ibolyántúli színek. Mindezek természetesen a komplex tér- és elektronszerkezetével értelmezhetők. Leírásukra különböző elméleti módszereket fejlesztettek ki, amelyek hatékonysága nemcsak magától a módszertől, hanem annak fejlettségi szintjétől, az alkalmazott matematikai eszközöktől is függ. Ebben a fejezetben a különböző módszerek elvi alapjait foglaljuk össze, hangsúlyt fektetve a megfelelő fogalmak szemléletes bemutatására és törekedve a legegyszerűbb matematikai leírásra. Lényegében négy módszert kívánunk bemutatni, nevezetesen a kristálytérelméletet (CF), a vegyértékkötés-elméletet (VB), a molekulapálya-elméletet (LCAO-MO) és a ligandumtér-elméletet (LF). Az utóbbival foglalkozó fejezetet kiegészítjük néhány komplex elnyelési színeképek bemutatásával és a színeképek LF és CF elmélet alapján végzett kiértékelésével, továbbá azonos központi atomú, de különböző koordinációs övezetű komplexek színeképeinek összehasonlításával.

2.7.1 A kristálytérelmélet

A kristálytérelmélet alapjait – amelynek kiinduló pontja az, hogy a koordinációs övezet, vagy poliéder geometriája, szimmetriája meghatározó a központi atom elektronszerkezetét, s ezáltal a komplex színeképi és mágneses sajátságait illetően – Bethe rakta le egy 1929-ben megjelent közleményében. Ebben a dolgozatban azt vizsgálta a szerző, hogy miként változik egy fémion elektronszerkezete, ha azt valamely ionos, kristályos vegyületében mutatott szerkezet szerinti elrendeződésnek megfelelően a koordinációs számmal megegyező számú anion terébe helyezzük. Érdeklődése középpontjában tehát az állt, hogy mi történik a szabad ionok energiaszintjeivel, amikor a központi ion az anionok kristályszerkezetnek megfelelő elektrosztatikus terébe, azaz *kristályterbe* kerül. A szabad ionok energiaszintjei általában többszörösen elfajultak, azaz több ún. mikroállapot azonos energiájú, vagyis a különböző elektronállapotokat leíró hullámfüggvények energia-sajátértékei azonosak. Mi is történik egy ilyen ionnal, ha az ellenionok kristályterébe helyezzük? Azok a hullámfüggvények, amelyek sajátértékei a szabad ion esetében azonosak továbbra is elfajultak maradnak? Bethe eredményei szerint bizonyos esetekben a szabad ionban észlelt degeneráció megmarad, más esetekben viszont a degeneráció mértéke csökken. Érdeemes megemlíteni, hogy a „dobozba zárt” elektron problémája kapcsán is igazolható, hogy a tartózkodási valószínűségi tér szimmetriájának változása az elfajult állapotok degenerációjához vezethet. Két évvel később Garrick rámutatott, hogy az egyszerű ionos kölcsönhatáson alapuló modellel számított képződéshő a kísérleti adatokkal kiválóan egyezik. Az ilyen komplexek tehát úgy viselkednek, mintha a központi atom és a ligandumok között csakis ionos kölcsönhatás lenne. Ha ez igaz, akkor Bethe módszere egyaránt alkalmazható kristályos szerkezetű anyagokra és komplex ionokra, ezért a központi ion energiaszintjei a gáz állapotú szabad ion

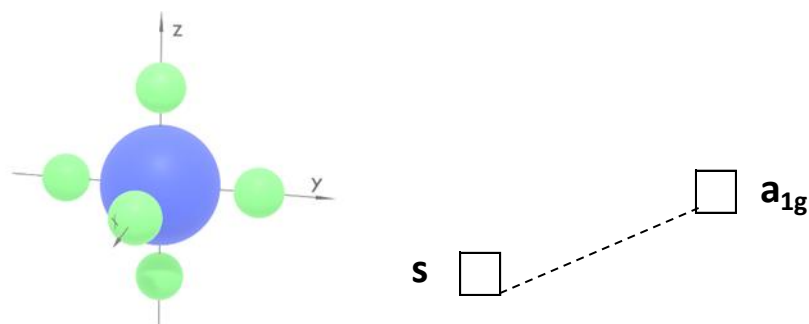
elektronszerkezetének ismeretében meghatározhatók. Csupán a megfelelő számításokat kell elvégezni, amelyek megadják az energiaszintek kristálytér által előidézett felhasadásának mértékét. Az átmenetifém-komplekx elektronszerkezetének leírására gyakran alkalmazzák ezt a *kristálytérelméletnek* nevezett módszert.

2.7.1.1 *A kristálytér szimmetriájának hatása az atompályákra*

A komplex vegyületek, ionok térszerkezete szimmetriasajátságaikkal jellemezhető. Már utaltunk azokra az alapvető elektronszerkezeti ismeretekre, amelyek alapján megállapítható, hogy valamely elektron, vagy elektronok lehetséges állapotai elfajultságának mértéke a potenciáltér szimmetriájának csökkenésével csökken. Éppen ezért nagyon fontos a kristálytérelmélet kifejtéséhez a különböző szimmetriájú terek hatásának részletes vizsgálata. Mindenekelőtt azt célszerű tehát tanulmányozni, hogy a legjellemzőbb kristályterekben a központi ion s-, p-, d- és f-pályáinak elfajultsága hogyan változik. Az egyszerűség kedvéért először a leggyakoribb, oktaédes kristálytér hatását szemléltetjük. Mi történik, ha a különböző szimmetriájú elektronpályákat oktaédes térbe helyezük?

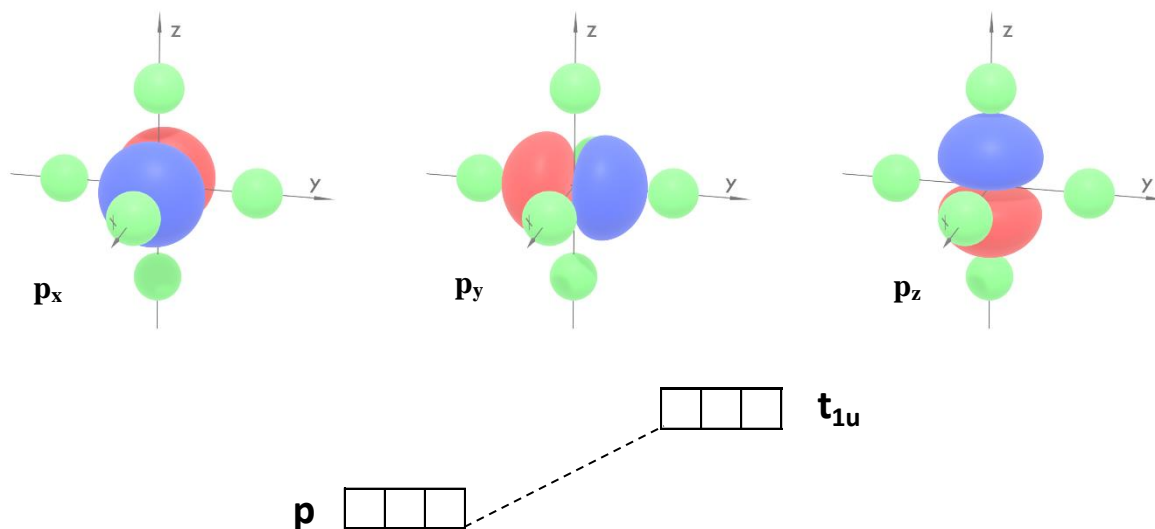
Oktaédes térbe helyezve az atompályák szimmetriája megváltozik, így jelölésük is eltérő. Nem gömbszimmetrikus erőterben az elektronpályák jelölése legfeljebb 3 karakterből áll. Az első egy kisbetű, amely négyféle lehet az elektronpályák elfajultságától függően: egyszeresen elfajult pályák jele **a** vagy **b** (oktaédes térben mindig **a**), kétszeresen elfajultaké **e**, míg a háromszorosan elfajulté **t**. Ezt követheti jobb alsó indexbe írt szám (1, 2 vagy semmi) és egy betű (g vagy u). A kristálytérben bekövetkezett felhasadások eredményeként, illetve az elfajultság megőrzése mellett kapott pályák szimmetriajelei közül az *u*, illetve *g* a szabad atom pályáit leíró hullámfüggvény páratlan (*ungerade*), illetve páros (*gerade*) jellegéből fakad. A szabad atom megfelelő pályáinak szimmetriasajátságaiból származtathatók az ugyancsak alsó indexben szereplő 1 és 2 jelek is. Nevezetesen, ha kérdéses atompálya a koordináta tengelyekkel megegyező irányba mutat, és valamely koordinátatengellyel egybeeső fő szimmetriatengelyt magába foglaló tükörsíkra szimmetrikus, akkor a jele 1, ellenkező esetben pedig 2. A jelölések pontos meghatározása részletesebb szimmetriaelméleti megfontolásokat igényel.

Könnyű belátni, hogy az egyszeresen elfajult gömbszimmetrikus s-pálya degenerációjának mértéke nem változhat. Mindazonáltal célszerű megjegyezni, hogy az s-pályát leíró hullámfüggvény páros (a német *gerade* szóból jelölése: *g*), és a belőle oktaédes térben leszármaztatható állapot hullámfüggvénye is páros. Az ilyen egyszeresen elfajult pálya jele a_{1g} .



2.6. ábra. Az oktaéderez kristálytér hatása a központi atom s-pályájára

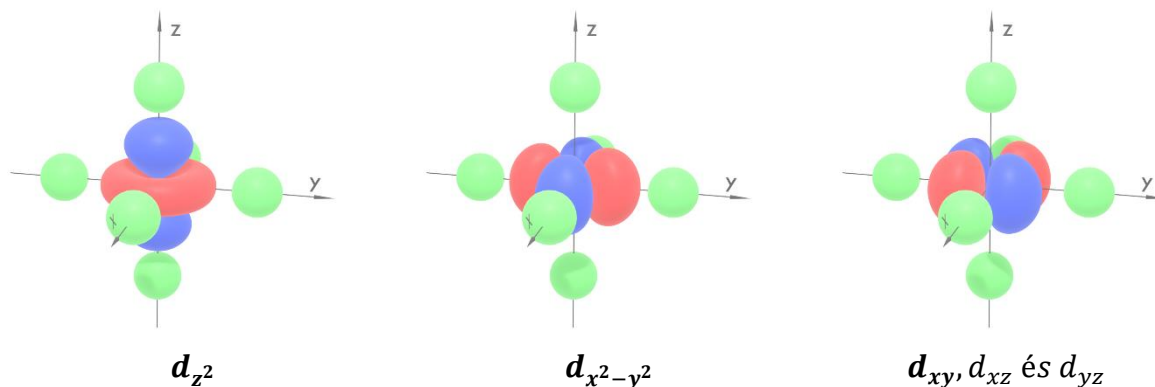
A három p-pályát viszont páratlan (*ungerade*: *u*) hullámfüggvények jellemzik. Az is megállapítható, hogy mindhárom tengelyirányú p-pályára az oktaéderez kristálytér azonos hatást fejt ki, amiből arra kell következtetnünk, hogy degenerációjuk nem szűnik meg. A kristálytérrel „megzavart” háromszorosan elfajult pályákat *t*-vel jelöljük és az előzőekhez hasonlóan a hullámfüggvény szimmetriajellemzőjét a „szabad atom” megfelelő hullámfüggvényeinek sajátjaiból származtatjuk. A p_z pályáról könnyű belátni, hogy a z -tengelyt magába foglaló tükörsíkra a hullámfüggvénye és így a p_z hullámfüggvénye által meghatározott tartózkodási valószínűségi tér szimmetrikus. Ezt a szimmetriasajátságot az alsó indexbe írt 1 jelöli. Ebből következik, hogy a kérdéses háromszorosan elfajult állapot jele t_{1u} .



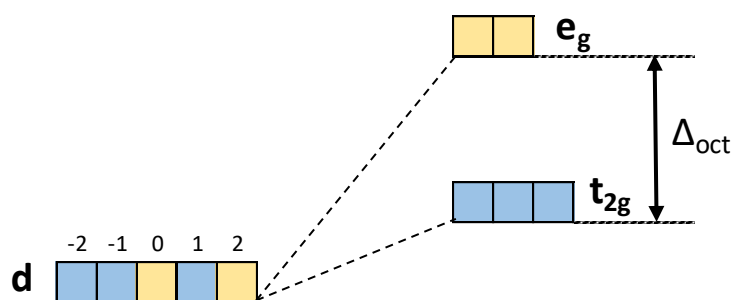
2.7. ábra. Az oktaéderez kristálytér hatása a központi atom p-pályáira

A helyzet valamivel összetettebb a páros hullámfüggvényekből leszármaztatható d-pályák esetében. Mint ismeretes a d_{z^2} és a $d_{x^2-y^2}$ pályák tengely-szimmetrikusak; az előbbi pálya szimmetriatengelye a z -tengely, míg az utóbbié az x - és az y -tengely. A másik három (d_{xy} , d_{xz} és a d_{yz}) pálya alakja a $d_{x^2-y^2}$ jelű pályáéval azonos, viszont mindhárom szimmetriatengelye két-két koordináta tengellyel 45° -os szöget zár be, a harmadikra pedig merőleges. Mivel az előbbieket a koordinátatengelyek felcserélésére invariánsak, energiájuk oktaéderez térben azonos. A tengelyirányú d-pályákon mozgó elektronokra a ligandumtér

erősebb taszító hatást fejt ki, mit a másik három pályán mozgó elektronra. Következésképpen oktaéderez térben a d_{z^2} és $d_{x^2-y^2}$ pályák energiája nagyobb, mint a d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} pályáké. A d-pályák ötszörös elfajultsága tehát oktaéderez külső térben megszűnik, és a d-pályák energiája egy kétszeresen, valamint egy háromszorosan elfajult alszintre hasad. Az előbbi kétszeresen elfajult pályákat e_g -vel, az utóbbiakat t_{2g} -vel jelöljük. A g alsóindex a hullámfüggvény páros (*gerade*) jellegét mutatja.



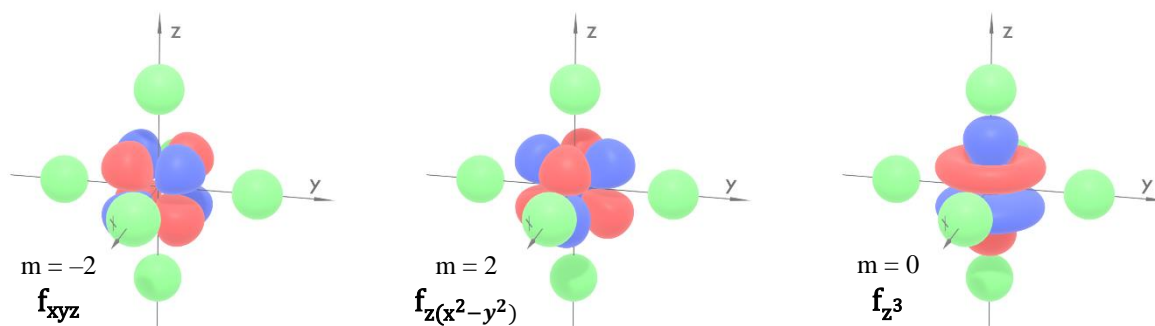
2.8. ábra. Az oktaéderez kristálytér hatása a központi atom d-pályáira



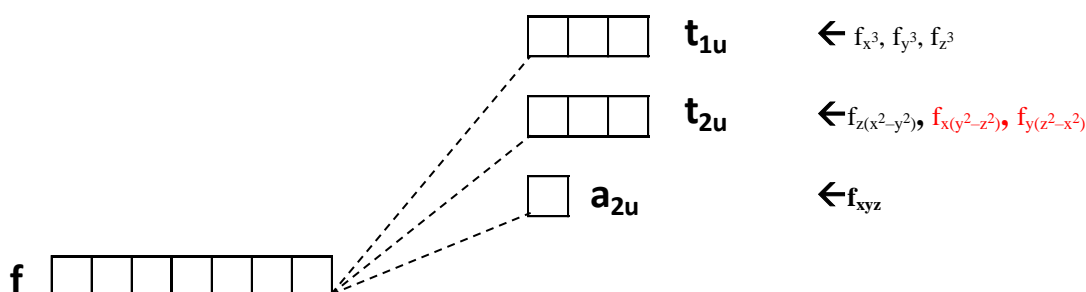
2.9. ábra. A d atompályák felhasadása oktaéderez kristálytérben

Az oktaéderez tér a páratlan hullámfüggvényekkel leírható hét f-atompályája közül legkisebb elektrosztatikus hatást az f_{xyz} jelű pályára fejt ki. Erre ugyanis az a jellemző, hogy a „tartózkodási valószínűségi terei” (összesen nyolc) tengelyközi irányítottságúak, amelyeket két-két koordinátatengely által meghatározott csomósíkok választanak el. Ebből a pályából leszármaztatható egyszeresen elfajult pálya jele a_{2u} . További három pálya alakja az f_{xyz} alakjával megegyező, csupán az irányítottságukat, azaz csomósíkjaikat tekintve különböznek attól. Két csomósíkjuk két tengellyel 45° -os szöget zár be, míg a harmadik rendre a kérdéses tengelyek által meghatározott sík. Ha pl. az $f_{z(x^2-y^2)}$ pályát tekintjük, megállapítható, hogy az egyik csomósík maga az xy sík. A másik kettő pedig erre merőleges, tehát magukba foglalják a z-tengelyt, és mind az x, mind az y-tengellyel 45° -os szöget zárnak be. A további két hasonló szimmetriasajátságokkal jellemezhető f-pálya jele $f_{x(y^2-z^2)}$ és $f_{y(z^2-x^2)}$. Mivel a $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(y^2-z^2)}$ és $f_{y(z^2-x^2)}$ pályák részben tengelyközi-, részben tengely-irányítottságúak bármelyikükön mozgó elektronra az oktaéderez tér nagyobb elektrosztatikus hatást fejt ki, mint az f_{xyz} pályán

található elektronra. Ebből következik, hogy az ezekből kialakuló háromszorosan elfajult t_{2u} pályák energiája nagyobb, mint az a_{2u} pályáé. A további három f-pálya alakja a d_{z^2} pálya alakjához hasonló. Lényeges különbség azonban az, hogy az f_{z^3} , f_{x^3} és f_{y^3} pályákat leíró hullámfüggvények páratlanok. A pályákhoz szimmetriatengelyükre merőlegesen két-két gyűrű alakú tartózkodási valószínűségi térrész is tartozik, amelyek hullámfüggvény összetevői ellentétes előjelűek, éppúgy, mint a tengelyszimmetrikus két, fő tartózkodási valószínűségi térrész. Nyilvánvaló, hogy e pályákon mozgó elektronra hat leginkább az oktaéderes potenciáltér, ezért az f_{z^3} , f_{x^3} és f_{y^3} pályákból kialakuló háromszorosan elfajult t_{1u} pályák energiaszintje lesz a legnagyobb. Oktaéderes térben tehát a hétszeresen elfajult f-pályákból egy egyszeres és két, háromszorosan elfajult szint jön létre.



2.10. ábra. Az oktaéderes kristálytér hatása a központi atom f-pályáira; az f_{xyz} , az $f_{z(x^2-y^2)}$ és az f_{z^3} pályák a központi atomhoz oktaéderes elrendeződés szerint koordinálódó negatív töltésű ionok terében

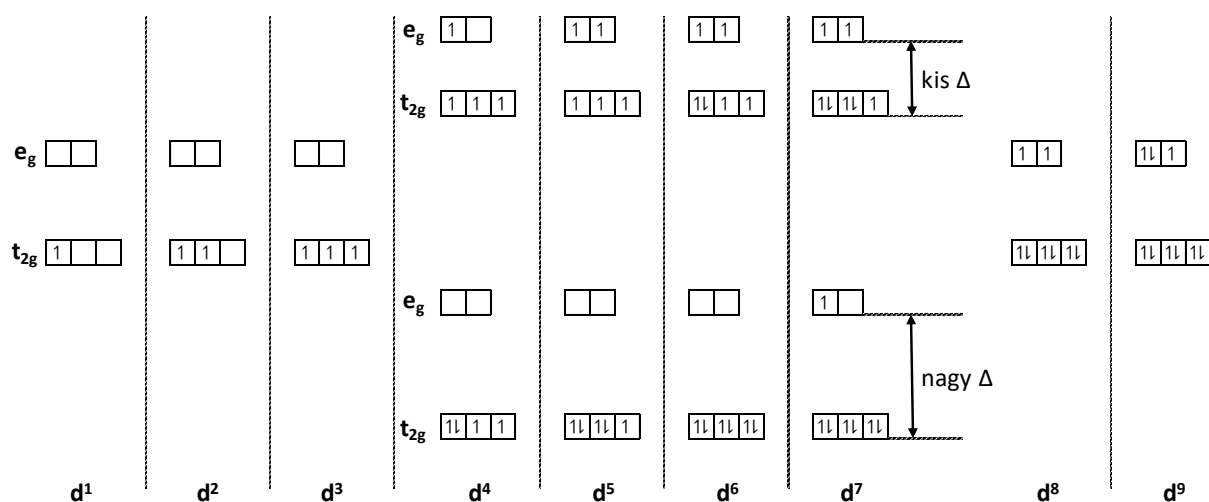


2.11. ábra. Az f atompályák felhasadása oktaéderes kristálytérben

Mint látni fogjuk a többelektronos rendszerek állapotának leírásakor alapvető szerepet játszó termék (pl. D és F) felhasadása esetén is az itt, egyelektronos atompályákra alkalmazott megközelítést használhatjuk (ld. 2.7.1.4. fejezet). Ennek megfelelően a D termék E_g és T_{2g} altermekre, az F termék pedig A_{2g} , T_{1g} és T_{2g} , illetve A_{2u} , T_{1u} és T_{2u} altermekre hasadnak attól függően, hogy a kérdéses F termék, d- vagy f-atompályákból származik. De mik is azok a termék? Ez alapvető kérdés. Mielőtt azonban tisztáznánk, még megvizsgáljuk azt is, hogy a ligandumok által létrehozott kristálytér erőssége, azaz a ligandumok sajátosságai, valamint a központi ion jellemzői mekkora hatással vannak az előzőekben vizsgált energiefelhasadásra.

2.7.1.2 A d-pályák energiájának felhasadása oktaédes térben; a ligandumok és a központi atom hatása

Már láttuk, hogy az ötszörösen elfajult d atompályák oktaédes kristálytérben felhasadnak nagyobb energiájú e_g és kisebb energiájú t_{2g} szintekre. Az előbbi kétszeresen, az utóbbi pedig háromszorosan elfajult. Mielőtt energiájuk közötti különbség mértékével foglalkoznánk, ki kell hangsúlyozni, hogy a szabad központi atom energiája természetesen kisebb, mint kristálytér középpontjában elhelyezkedő központi atomé, hiszen a központi atom atompályáira a ligandumok nemkötő elektronpárjainak taszítása hat. Ezt mutatják a 2.9. és a 2.11. ábrák is. Tehát valójában a felhasadás a szabad központi atoménál jelentősen nagyobb energiaszinten következik be. A t_{2g} és az e_g szintek energiája közötti különbség a Δ kristálytér-felhasadási energia. A felhasadás az elfajultság mértékével súlyozott, azaz az e_g szint $3/5 \Delta$ -val nagyobb, mint a d-pályák átlagos energiája az adott oktaédes kristálytérben, a t_{2g} szinté pedig $2/5 \Delta$ -val kisebb. Az energiaminimum elvét megtartva és a Hund-féle szabályt szem előtt tartva megállapíthatjuk, hogy a kristálytér-felhasadási paraméter bármekkora értékénél a d^1 – d^3 , valamint d^8 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atomok esetén a párosítatlan elektronok száma rendre 1, 2, 3, illetve 2, 1. Ha azonban a d^4 – d^7 elektronkonfigurációjú atomokat vizsgáljuk meg, a kristálytér-felhasadási paraméter értékétől függően változhat a párosítatlan elektronok száma (2.12. ábra). Bizonyos esetekben a párosítatlan elektronok száma nagy, az ilyen elektronkonfigurációjú komplexeket nagy spinszámú komplexeknek nevezzük. Ezekben az elektron-elektron taszítások energiája viszonylag kicsi, mivel az egyes elektronok különböző pályákon találhatóak, tehát egymástól nagy távolságra vannak. Az elektronkicserélődési energia viszont nagy. Ugyanakkor léteznek kis spinszámú komplexek is, amelyekben elektronpárok találhatóak a t_{2g} szinten.



2.12. ábra. A kis (nagy Δ) és nagy spinszámú (kicsi Δ) elektronkonfigurációk d^1 – d^9 rendszerekre

Az elektronpár képződése a Δ értékének megfelelő energiacsökkenés (stabilizáló) és a spinpárosodás eredményeként bekövetkező energianövekedés (destabilizáló) együttes

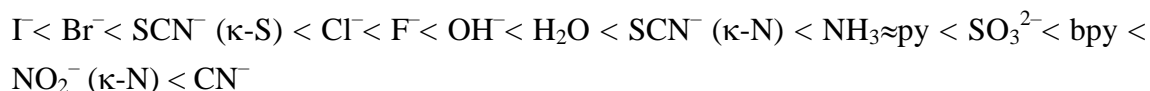
hatásától függ. Az utóbbi lényegében az elektron-elektron taszítás destabilizációját és az elektroncserélődési energia stabilizációját foglalja magába. Összefoglalva tehát, ha Δ (kristálytér-paraméter) értéke nagyobb, mint az elektrópár képződéséhez szükséges energia (spinpárosodási energia), akkor kis, ellenkező esetben nagy spinszámú komplexek képződnek. Jellemző példaként említhetjük a vas(II)ionokkal képzett komplexeket. A $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nagy, a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pedig kis spinszámú.

2.3. táblázat. A d^0 – d^{10} elektronkonfigurációjú fémionok elektronszerkezete szabad állapotban és különböző térerősségű oktaéderes kristálytérben. Az egyes elektronkonfigurációkhoz tartozó párosítatlan elektronok számát zárójelben adtuk meg

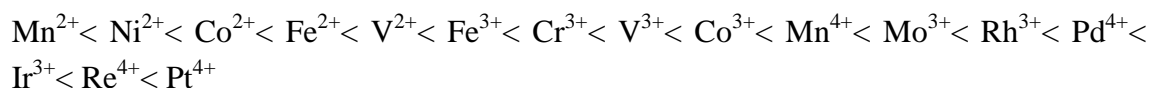
Szabad központi atom elektronkonfigurációja	Központi atom elektronkonfigurációja oktaéderes kristálytérben	
	Gyenge kristálytérben	Erős kristálytérben
d^0	$t_{2g}^0 e_g^0$ (0)	$t_{2g}^0 e_g^0$ (0)
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$ (1)	$t_{2g}^1 e_g^0$ (1)
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$ (2)	$t_{2g}^2 e_g^0$ (2)
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$ (3)	$t_{2g}^3 e_g^0$ (3)
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$ (4)	$t_{2g}^4 e_g^0$ (2)
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$ (5)	$t_{2g}^5 e_g^0$ (1)
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$ (4)	$t_{2g}^6 e_g^0$ (0)
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$ (3)	$t_{2g}^6 e_g^1$ (1)
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$ (2)	$t_{2g}^6 e_g^2$ (2)
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$ (1)	$t_{2g}^6 e_g^3$ (1)
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$ (0)	$t_{2g}^6 e_g^4$ (0)

A d állapotok felhasadásának mértéke a ligandumok térerősségétől és a központi atom sajátosságaitól egyaránt függ. A Δ kristálytér-paraméter tehát egyaránt szabályozható a ligandumok vagy a központi atomok cseréjével. Kis térerősségű ligandumokkal nagy spinszámú, nagy térerősségűekkel pedig kis spinszámú komplexet képezhet egy adott fémion. A ligandumok erőtere természetesen elektronszerkezetüktől függ. Az egyszerű anionok, mint pl. a halogenidek esetében könnyű megállapítani, hogy melyiknek nagy, illetve kicsi a térerőssége. Nyilvánvaló ugyanis, hogy a kisméretű fluoridion felületi töltéssűrűsége sokkal nagyobb, mint a jodidioné. Tehát az erősen polarizáló hatású, ugyanakkor nehezen polarizálható „kemény” fluorid erősebb terű ligandum, mint a „puha” jodidion. A halogenidek növekvő térerősség szerinti sorrendje tehát: I^- , Br^- , Cl^- , F^- . Többatomos ligandumok esetében ilyen egyszerű megfontolások alapján aligha vonhatunk le észszerű következtetéseket. Inkább azt célszerű megvizsgálni, hogy a kérdéses ligandum σ -, illetve π -donor erőssége és π -akceptor képessége mekkora. Valamely fémion esetén a ligandumok az általuk előidézett felhasadás mértékének megfelelően sorba rendezhetők. Ez a sorrend kapcsolatba hozható a ligandum σ -, illetve π -donor erősségével és π -akceptor képességével. Mivel a felhasadás

mértéke kísérletileg a komplexek elektrongerjesztési színeképe alapján határozható meg, a ligandumok térerősségüknek megfelelően ún. spektrokémiai sorba rendezhetők. A leggyakrabban előforduló ligandumok spektrokémiai sora a következő:



A d-pályák felhasadásának mértéke jelentősen függ a központi fémion sajátosságaitól is. Ebből a szempontból meghatározó a fémion töltése, vagyis az oxidációfoka és a mérete. Az átmenetifémek második és harmadik sorának elemeinél a felhasadás mértéke egy adott ligandum esetén mindig nagyobb, mint a megfelelő oszlopban található legkisebb rendszámú átmenetifémé. A fémionokra is meghatároztak egy a ligandumokéhoz hasonló spektrokémiai sort:



Oktaédres komplexek kristálytér-paramétere a ligandumok és a központi fémion szerepének figyelembevételével a következő egyszerű képlettel becsülhető:

$$\Delta = 10^3 \cdot M \sum n_i L_i. \quad (2.15)$$

A képletben M a központi atom, L_i pedig az egyes ligandumok kísérleti eredmények alapján meghatározott kristálytér-paramétere. Néhány, jellemző M és L_i adatot a 2.4. táblázatban foglaltunk össze. Ezekből kitűnik, hogy nincs korreláció az elektronkonfiguráció és az M érték között még azonos (kettő vagy három) iontöltés mellett sem. Csupán az állapítható meg, hogy ha valamely központi atom oxidációs állapota különböző lehet, akkor az M érték az oxidációfokkal együtt nő.

Néhány fontos alapfogalom és kísérleti tapasztalatok alapján meghatározott adat ismeretében most már a fejezet elején megfogalmazott alapvető kérdés megválaszolására fordíthatjuk figyelmünket. Vagyis arra, hogy – a kristálytérelmélet alapján – a különböző komplexek alap és gerjesztett állapotának termjeit és azok energetikai sorrendjét meghatározzuk.

2.4. táblázat. Oktaéderes komplexek jellemző kristálytér-paraméterei

Fémion	e-konf.	M	Ligandum	L_i
Mn ²⁺	d ⁵	0,80	Br ⁻	1,27
Ni ²⁺	d ⁸	0,89	Cl ⁻	1,33
Co ²⁺	d ⁷	0,93	F ⁻	1,50
Fe ²⁺	d ⁶	1,00	OH ⁻	1,57
Cu ²⁺	d ⁹	1,20	H ₂ O	1,67
V ²⁺	d ³	1,23	SCN ⁻	1,72
Fe ³⁺	d ⁵	1,40	NH ₃	2,08
Cr ³⁺	d ³	1,74	bpy	2,38 ^a
V ³⁺	d ²	1,86	NO ₂ ⁻	2,50
Co ³⁺	d ⁶	1,90	CN ⁻	2,85
Ti ³⁺	d ¹	2,03		
Mn ³⁺	d ⁴	2,10		
Mn ⁴⁺	d ³	2,30		
Rh ³⁺	d ⁶	2,70		
Ir ³⁺	d ⁵	3,20		
Pt ⁴⁺	d ⁶	3,60		

^aA ligandum egy donoratomjához tartozó érték.

2.7.1.3 A szabad fémionok elektronszerkezete; a termék

Az ún. „független részecske” modell értelmében az elektron-elektron kölcsönhatás elhanyagolható. Ha tehát egy atom elektronszerkezetének leírásakor ezt a modellt használjuk, akkor az elektronkonfiguráció figyelembevételével első lépésként az azonos energiájú mikroállapotok számát határozhatjuk meg. A nem teljesen feltöltött vegyértékhéjon ugyanis különbözőképpen „helyezkedhetnek el” az elektronok. Természetesen a lehetséges elrendeződések számát az elektronok és az atompályák száma határozza meg. Ha az elektron-elektron taszítást nem vesszük figyelembe, akkor minden egyes hely betöltésének valószínűsége azonos, és ezt kombinatorikai megfontolások alapján a következő összefüggés adja meg:

$$N = \binom{2p}{n} = \frac{2p!}{n!(2p-n)!} \quad (2.16)$$

A egyenletben N a lehetséges mikroállapotok számát, p az atompályák, n pedig az elektronok számát jelöli. (2p db helyre ennyiféleképpen helyezhetünk el n db egymástól megkülönböztethetetlen elektront.) A szénatom elektronkonfigurációja pl. [He]2s²2p². A nem teljesen betöltött p-pálya két elektronja az előzőek értelmében összesen 6!/(2!4!), azaz 15 féle különböző elrendezés szerint helyezkedhet el. Tehát tizenöt egyenértékű mikroállapot adható

meg. Amennyiben eltekintünk az elektronok közötti taszítástól a p-pályán lévő elektronok energiájának összege bármely elrendeződésnél azonos.

Az elektron-elektron kölcsönhatásokat is figyelembe véve különböző energiájú mikroállapotok adódnak. *Valamely konfigurációból az elektron-elektron taszítás figyelembe vételével származtatható, azonos energiájú mikroállapotok halmazát termeknek nevezzük.* A termeket éppúgy, mint az atompályákat mellék-, és mágneses kvantumszámokkal, továbbá az elektronok elrendeződéséből adódó spinkvantumszámmal jellemezhetjük. Hangsúlyozni kell azonban, hogy ezek a kvantumszámok a mikroállapotot alkotó elektronok kvantumszámai eredőjeként fogalmazhatók meg. A kisrendszámú elemek atomjai esetében a lehetséges eredő mágneses és spinkvantumszámok az egyes elektronok mágneses, illetve spinkvantumszámai összegeként adhatók meg. Az eredő mágneses és spinkvantumszámok kombinációjaként számítható ki egy-egy term eredő belső kvantumszáma, és ebből eredő, vagy teljes impulzusmomentuma. Ezt Russel–Saunders-féle csatolásnak nevezzük. A nagyobb rendszámú elemek atomjai esetében, amelyeknek vegyértékhéján mozgó elektronok pályamomentuma nagy, a Russel–Saunders-féle csatolás nem alkalmazható. Ekkor minden egyes elektron teljes impulzusmomentumára jellemző j belső kvantumszámot kell kiszámítani, és az adott konfigurációból származtatható termek lehetséges eredő J kvantumszámait ezekből határozhatjuk meg. Ez az ún. j - j csatolás. A szén esetében a Russel–Saunders-féle csatolás helyes eredményhez vezet. Mivel a p atompályák lehetséges mágneses kvantumszámai (m_l): $-1, 0, +1$, két elektron esetében $M_L = \sum m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ lehet. Az eredő spinkvantumszámok pedig $M_S = \sum m_s = -1, 0$ és $+1$ értéket vehetnek fel, hiszen m_s lehetséges értékei $+1/2$ és $-1/2$. A különböző mikroállapotokat tehát ezekkel az eredő kvantumszám-pár kombinációkkal jellemezzük. Az egyes kvantumszám párokhoz különböző számú mikroállapot tartozhat, amelyeket az ún. eredő mikroállapot-mátrix elemiként adunk meg a következők szerint.

$M_L \backslash M_S$	-1	0	+1
+2	-	1	-
+1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2	-	1	-

Az eredő mikroállapot-mátrix legnagyobb eleme 3, amiből arra lehet következtetni, hogy ez a mátrix három olyan mátrix összegeként írható fel, amelyeknek minden eleme 1, vagy zérus:

$M_L \backslash M_S$	-1	0	+1
+2		1	
+1		1	
0		1	
-1		1	
-2		1	

$$L = M_{L,\max} = 2 \rightarrow \mathbf{D}$$

$$S = M_{L,\max} = 0$$

$$(2S + 1 = 1)$$

$$\rightarrow \mathbf{^1D}$$

$M_L \backslash M_S$	-1	0	+1
+2			
+1	1	1	1
0	1	1	1
-1	1	1	1
-2			

$$L = 1 \rightarrow \mathbf{P}$$

$$S = 1 \quad (2S + 1 = 3)$$

$$\rightarrow \mathbf{^3P}$$

$M_L \backslash M_S$	-1	0	+1
+2			
+1			
0		1	
-1			
-2			

$$L = 0 \rightarrow \mathbf{S}$$

$$S = 0 \quad (2S + 1 = 1)$$

$$\rightarrow \mathbf{^1S}$$

Az utóbbi három mátrix lényegében az azonos energiájú mikroállapotoknak megfelelő elrendeződéseket foglalja magába, azaz az egyes termeket jelölik ki. Az első term öt, a második kilenc, a harmadik pedig egy mikroállapotot foglal magába. A termeket eredő mellék (L) és eredő spinkvantumszám (S) alapján azonosítjuk és jelöljük termszimbólumokkal. A szimbólumok betűjelei az atompályák jelölésének analógiájára $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ esetén rendre S, P, D, F, G, ... (nagybetűk!). Az eredő spinkvantumszám alapján pedig a termék multiplicitását számíthatjuk ki a jól ismert összefüggés alapján: $2S + 1$, amit a termszimbólum bal felső indexébe írunk. Az egyes spinmultiplicitások elnevezése: $2S + 1: 1$ – szingulett, 2 – dublett, 3 – triplett, 4 – kvartett, 5 – kvintett, 6 – szextett, stb. Így a p^2 elektronkonfigurációból leszármaztatható termék: 1D , 3P és 1S . Látható, hogy a 1D és a 1S term csak olyan mikroállapotokat foglal magába, amelyeknek eredő spinkvantumszáma 0. Vagyis minden egyes elrendeződés lényegében egy-egy elektronpárnak felel meg. Az ilyen mikroállapotok energiája szükségszerűen nagyobb, mint azoké, amelyekben egy atompályán csak egy elektron helyezkedik el, mivel az elektronpár kialakulásához a spinpárosodási energiát be kell fektetni. Érthető tehát, hogy a legkisebb energiájú term a legnagyobb multiplicitású 3P , amit lényegében a Hund-féle első szabály alapján is várunk. A két szingulett term közül pedig az a kisebb energiájú, a Hund-féle második szabály értelmében, amelyeknek az eredő mellékkvantumszáma nagyobb. Ennek a fizikai tartalma az, hogy a lehetséges pályák

közötti távolság a kvantumszám növekedésével nő. Tehát minél nagyobb a mellékkvantumszám, annál kisebb az elektron-elektron taszítás mértéke.

Igazolható, hogy a Russel–Saunders-féle csatolás az átmenetifémek első sorára érvényes. Ezeknél az elemeknél tehát az előbb vázolt, egyszerű módszert alkalmazhatjuk az egyes központi atomok termjeinek meghatározására. A d^1 konfigurációjú központi atomok esetén egyetlen term, nevezetesen a 2D adódik. Könnyű belátni, hogy d^9 konfigurációjú központi atom mikroállapotokainak száma éppúgy tíz, mint a d^1 konfigurációjúé. Ráadásul a mikroállapotokhoz tartozó kvantumszám-kombinációk is azonosak. Következésképpen a d^9 konfigurációból is a 2D term származtatható le. A d^2 konfigurációból, éppúgy, mint a d^8 -ból már a következő öt term vezethető le: 3F , 3P , 1G , 1D , 1S . Az előbbieken p^2 konfigurációra részletesen kifejtett módszerrel d^n konfigurációkból adódó termeket a 2.5. táblázatban adjuk meg.

2.5. táblázat. A d^n konfigurációjú szabad (gáz fázisú) atomok vagy ionok termjei

Elektron konfiguráció	Termek
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2({}^2D), {}^2P$
d^4, d^6	${}^5D, {}^3H, {}^3G, 2({}^3F), {}^3D, 2({}^3P), {}^1I, 2({}^1G), {}^1F, 2({}^1D), 2({}^1S)$
d^5	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, 2({}^2G), 2({}^2F), 3({}^2D), {}^2P, {}^2S$

A termék azonos energiájú mikroállapotok halmaza, vagyis egy adott elektronkonfigurációjú központi atom (ion) lehetséges energiaszintjei a termék energiája. Valamely kisebb energiájú term, és egy ennél nagyobb energiájú term között átmenet akkor következik be, ha a két term energiájának különbségével azonos energiájú fotont nyel el a komplex molekula. A termék energiája az egyes elektronok hidrogénszerű energiáinak (E_H), a spin-pálya csatolási energiáknak (E_λ), valamint az elektron-elektron taszítási energiáknak ($E_{el} = f_0F_0 + f_2F_2 + f_4F_4$) az összege, ahol f_i -k az integrálási együtthatók és F_i -k a Slater–Condon–Shortley-integrálok értékei. Mindhárom mennyiség az alábbi kvantummechanikai összefüggések alapján számítható, megfelelő közelítések felhasználásával:

$$E_H = \left\langle \Psi \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right| \Psi \right\rangle, \quad (2.17)$$

$$E_\lambda = \left\langle \Psi \left| \xi(r)(\vec{m}_s, \vec{l}) \right| \Psi \right\rangle, \quad (2.18)$$

$$E_{el} = \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle. \quad (2.19)$$

Ezekben a matematikai összefüggésekben a következő jelöléseket használjuk:

- egy-elektron hullámfüggvény (Ψ),
- Planck állandó (h) és $\hbar=h/2\pi$,
- az elektron tömege (m),
- nabla operátor ($\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$) és ($\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$),
- a központi atom rendszáma (Z),
- az elektron atommag középpontjától mért távolsága (r),
- a spin-pálya kölcsönhatás operátora ($\xi(r)(\vec{m}_s, \vec{l})$)
- elektron-elektron távolságok (r_{ij})

A spin-pálya kölcsönhatási energia értéke az első sor átmenetifémek esetében általában elhanyagolhatóan kicsi a komplexek színképében megjelenő d-d átmenetekhez rendelhető sávok félértékszélességéhez viszonyítva. Igazolták, hogy az F_i ($i = 0, 2, 4$) paraméterek és az ugyancsak elméleti számításokkal meghatározható Racah-féle paraméterek (A , B és C) között egyértelmű kapcsolat áll fenn. Bár mindkét paraméterhármassal találkozhatunk az irodalomban, átmenetifém-komplexek színképeinek értékeléséhez gyakrabban használják a Racah-féle paramétereket. Ennek valószínűleg az lehet az oka, hogy egy adott elektronkonfigurációból levezethető termék energiaszintjéhez az A és a B paraméter járul hozzá, az A azonos, a B pedig különböző mértékben ($A + bB$, ahol b a B paraméter egészszámú együtthatója). A C Racah-paraméterek döntően az alaptermtől eltérő spinmultiplicitású termék energiájához járulnak hozzá. Ebből következik, hogy oktaédes komplexek C paramétere kísérletileg a spin-tiltott átmenetekhez rendelhető sávok energiája alapján határozhatók meg. Valamely d^2 elektronkonfigurációjú központi atom (ion) termjei a következők; 3F , 1D , 3P , 1G , 1S . Az alapterm (3F), valamint további két term energiája Racah-paraméterekkel kifejezve;

$$E(^3F) = A - 8B \quad < \quad E(^1D) = A - 3B + 2C \quad < \quad E(^3P) = A + 7B. \quad (2.20)$$

A két triplétt term – amelyek közötti elektronátmenet spinmegengedett – energiaszintjének különbsége $15B$! A Racah-paraméterek közül B az átmenetifém d-elektronok radiális eloszlásának változására érzékeny. A „szabad” központi atom (ion) B Racah-paramétere nagyobb, mint a ligandumok terében elhelyezkedő központi atomé. A központi atom és a ligandumok közötti kötések kovalens jellegének növekedése a B paraméter csökkenéséhez vezet.

A szabad átmenetifém ionok különböző állapotait, termjeit tehát a kvantumszámok ismeretében ezzel az egyszerű módszerrel tudjuk megadni. A további – talán még érdekesebb – kérdés az, hogy mi történik az egyes termekkel, ha a ligandumok által meghatározott geometriájú kristálytérbe helyezzük azokat. Az egyszerűség kedvéért ismét oktaédes teret válasszunk. Mint tudjuk a kristálytér erősségét egyfelől ligandumok, másfelől a központi atom minősége és töltése határozzák meg. A központi atom d-pályáiból származó termék

elektronjai tehát erős, illetve gyenge térben mozoghatnak. A továbbiakban előbb a gyenge, majd az erős terű komplexek elektronszerkezetével foglalkozunk.

2.7.1.4 *A gyenge terű komplexek*

Definíciószerűen gyenge terű komplexeknek nevezzük azokat, amelyeknek a kristálytér felhasadása (Δ) kisebb, mint az elektron-elektron taszítás és az elektron-kicserélődési energia összege, vagyis az elektronpár képződésének energiája (spinpárosodási energia). Ez egyben azt is sugallja, hogy célszerű az elektronszerkezet leírását a kölcsönhatások mértékének megfelelő sorrendben tárgyalni. A komplex központi atomjának elektronszerkezetét meghatározó legerősebb kölcsönhatás ugyanis az atommag és az elektronok közötti vonzás. A következő az elektronok között fellépő taszítás, majd az elektron spinje és pályamozgásából származó csatolás. Elvileg nem lenne szükséges az itt vázolt sorrend betartása, ha mindegyik lépés matematikailag analitikusan megoldható lenne. Azonban, már a többelektronos atomok elektronszerkezetének leírásakor is közelítő módszereket használunk. Tehát egyfelől, minden lépés során észszerűen kell megválasztani a pontosságra vonatkozó előírásokat, másfelől a legerősebb kölcsönhatások esetében célszerű a legszigorúbb feltételeket felállítani. Még ilyen megfontolások alapján is, kihasználva a gyors, nagy memóriájú számítógépek által nyújtott lehetőségeket, csupán arra vállalkozhatunk, hogy a komplexek alap és néhány kisebb energiájú gerjesztett állapotának energiáját, a jellemző kötэшosszakokat és vegyértékszögeket számoljuk ki, illetve becsljük elfogadható pontossággal.

A kristálytérrelmélet lényege, hogy a komplex legjellemzőbb sajátosságait azzal az egyszerű modellel számítjuk ki, amelyben a központi atom jól ismert elektronszerkezete a ligandumok által meghatározott kristálytérben, az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak megfelelően megváltozik. Gyenge kristálytér esetén ez a hatás természetesen kisebb, mint az elektron-elektron kölcsönhatás, tehát egyfajta perturbációként lehet felfogni. Ebből az a fontos következtetés vonható le, hogy gyenge tér esetén az elektron-elektron kölcsönhatás eredményeként létrejövő termék energetikai sorrendje nem változik, csupán azok energiájának sajátosságaiktól és a tér szimmetriájától függő felhasadása következhet be. A szabad ion legstabilisabb elektronelrendeződése – ez alapvetően a gyenge térben is megmarad – az, amelyben legkisebb az elektronok közötti taszítás. Ekkor az elektronok egymástól legtávolabb helyezkednek el, ami csak úgy valósulhat meg, ha az elektronok egyfelől a nagy kiterjedésű pályákat töltik be, másfelől a lehető legnagyobb a párosítatlan elektronok száma. Ebben a fejezetben elsősorban az ilyen típusú termekkel foglalkozunk, bár szükségszerűen érintjük a kisebb energiájú gerjesztett állapotoknak megfelelő termeket is. Ez utóbbiak közül is a legfontosabbak talán azok, amelyeknek spin-multipllicitása azonos az alapállapotú termékével. Ezek segítségével értelmezhetjük a fizikai-kémia sajátosságok közül a komplexekre leginkább jellemzőket, mint pl. az elnyelési színeképet vagy a gerjesztett állapot(ok) lumineszcencia színeképeit.

A szabad központi ion egyes termjeinek térbeli degenerációját S, P, D, F, G, ... (1, 3, 5, 7, 9...) betűkkel jelöljük az atompályáknál használt jelölések analógiájára. Az O_h

szimmetriájú oktaédes komplexben a központi ion egy gömbszimmetrikus tér helyett 24 forgatási művelettel jellemezhető térben foglal helyet. A tér szimmetriájának csökkenése következtében a térbeli degeneráció mértéke csökken. Tehát azt kell megvizsgálnunk, hogy a szabad központi atom termjeinek térbeli degenerációja milyen szabályok szerint és milyen mértékben csökken a kristálytér hatására. Ez az a kulcsfontosságú lépés, amellyel – ahogyan azt már a fejezet elején jeleztük – elsőként Bethe foglalkozott. Mivel a termék térbeli degenerációja az atompályák térbeli degenerációjához hasonló, megfontolásainkat erre a hasonlóságra alapozhatjuk. Ennél fogva a gömbszimmetrikus S és a tengelyek irányába mutató P termék degenerációjára nincs hatással az oktaédes tér, hiszen ebben a ligandumok koordinatív kötést kialakító elektronpárjának megfelelő negatív töltések a ligandumokkal együtt a tengelyek mentén helyezkednek el. Ezzel szemben a D, F, G... termék felhasadnak. Az egyszerűség kedvéért csak a D és F termék felhasadásával foglalkozunk részletesebben. A D term – éppúgy, mint a d atompályák – az oktaédes térben két altermre hasadnak. Az egyik térbeli elfajultsága háromszoros, a másiké kétszeres. Az előbbi alterm jele T, az utóbbié pedig E. A d atompályák hullámfüggvényei párosak ezért a belőlük leszarmaztatható D term hullámfüggvénye is páros. Az altermek hullámfüggvényei a felhasadás során ezt a sajátosságukat megőrzik, tehát célszerű ezt g alsó indexszel jelölni. Fontos továbbá az, hogy a háromszorosan elfajult d atompályák, és ennek megfelelően a háromszorosan elfajult T alterm „pályáinak iránya” két-két koordináta tengellyel 45° , a harmadikkal 90° -os szöget zár be. Mindezek figyelembevételével a háromszorosan elfajult term teljes jele T_{2g} . A kétszeresen elfajult altermé E_g . Vegyük észre, hogy az előbbi analógiát megtartva itt is az atompályák és „termpályák” hasonlóságát vettük figyelembe, ismerve, hogy két d-pálya „tengely irányítottságú”. A d^1 elektronkonfigurációjú központi atom egyetlen 2D termje tehát oktaédes térben a spinmultiplicitás megőrzésével $^2T_{2g}$ és 2E_g altermekre hasad. A következő kérdés az, hogy ezek közül melyik a kisebb energiájú. A d-pályák felhasadásakor a t_{2g}^1 konfiguráció a kedvezményezett, tehát az alapállapot termszimbóluma a $^2T_{2g}$, a gerjesztett állapoté pedig 2E_g , s a két term energiája közötti különbség pontosan a Δ kristálytér-felhasadási energiával egyenlő.

Az előzőekben már beláttuk, hogy a d^9 konfigurációból is 2D term származik. De hogyan alakul az oktaédes térben a 2E_g és $^2T_{2g}$ altermek energiája? A d-pályák felhasadását figyelembe véve az elektronkonfiguráció $t_{2g}^6 e_g^3$, vagyis a t_{2g} alhéj teljesen feltöltött. Ez azt jelenti, hogy az alapterm térbeli szimmetriáját lényegében az e_g^3 konfiguráció határozza meg, vagyis a 2D term felhasadásakor ebben az esetben az alapállapot 2E_g szimmetriájú. Hasonló megfontolások segítségével állapíthatjuk meg az alapállapotnak megfelelő altermet a d^4 és a d^6 elektronkonfigurációból származó 5D termék felhasadásakor is. A d^4 konfigurációból $t_{2g}^3 e_g^1$ adódik, amiből következik, hogy t_{2g} pálya éppen félig feltöltött, aminek következtében az eredő mágneses kvantumszám zérus. Így az alapállapotú komplex szimmetriáját illetően az e_g pályák a meghatározóak, tehát 5E_g a kisebb energiájú vagyis az alapállapotú alterm. Hat d-elektron esetében $t_{2g}^4 e_g^2$ konfigurációt kell megvizsgálnunk. Ekkor az e_g pályák a félig

feltöltöttek, a t_{2g} viszont eggyel több elektront tartalmaz, mintha félig lenne feltöltve. Tehát ebben az esetben a ${}^5T_{2g}$ az alapállapotnak megfelelő alterm.

A d^2 , d^3 , d^7 és d^8 konfigurációjú szabad ionok alaptermje rendre 3F , 4F , 4F , 3F . Vizsgáljuk meg a legegyszerűbb esetet, azaz a d^2 konfigurációt, és az erre vonatkozó megállapításainkat a másik három konfiguráció vizsgálatakor hasznosítsuk. Mindenekelőtt azt kell meghatározni, hogy az F term hány altermre hasad az oktaéderes térben. Ezt lényegében az f-atompályák szimmetriáját figyelembe véve tudjuk megtenni, azt szem előtt tartva, hogy az F állapotok (termek) szimmetriasajátságai az f atompályákénak megfelelőek. Az f-atompályák közül három (f_{x^3} , f_{y^3} , f_{z^3}) egy-egy tengely mentén helyezkedik el, amiből következik, hogy az ilyen pályán mozgó elektronokra egyformán erős taszítást fejt ki az oktaéderes kristálytér. Valamivel kisebb, de azonos mértékű taszítás lép fel akkor, ha az elektron az $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(y^2-z^2)}$ és $f_{y(z^2-x^2)}$ pályák valamelyikén mozog. Végül legkevésbé hat az oktaéderes tér az f_{xyz} pályán mozgó elektronra. Az F termek, éppúgy, mint az f-pályák, tehát három altermre hasadnak; két különböző háromszorosan elfajult és egy egyszeresen elfajult altermre. Az előbbieket T-vel az utóbbit A-val jelöljük. Figyelembe véve, hogy az altermek az „eredeti” term spinmultiplicitását megőrzik mindegyik triplétt lesz. Mivel a d atompályák hullámfüggvényei párosak, a belőlük leszarmaztatható termeké és altermeké is páros. Az f_{x^3} , f_{y^3} , f_{z^3} atompályák hullámfüggvényeihez hasonló hullámfüggvényekkel leírható alterm jele ${}^3T_{1g}$. A másik háromszorosan elfajult alterm jele pedig ${}^3T_{2g}$, mivel a hullámfüggvényének szimmetriasajátsága az $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(y^2-z^2)}$ és $f_{y(z^2-x^2)}$ atompályákéhoz hasonló. Az egyszeresen elfajult ${}^3A_{2g}$ term hullámfüggvényének szimmetriája az f_{xyz} hullámfüggvényéhez hasonló.

De melyik ezek közül a legkisebb energiájú? Erre a kérdésre ismét csak úgy tudunk válaszolni, ha megvizsgáljuk a központi ion elektronkonfigurációját oktaéderes térben. A d^2 konfigurációjú szabad ion elektronkonfigurációja oktaéderes térben t_{2g}^2 . Ebből az elektronkonfigurációból a ${}^3T_{1g}$ term származik. Könnyen belátható, hogy egyszeresen elfajult term csakis a $t_{2g}^0 e_g^2$ konfigurációból vezethető le, ugyanis ebben az esetben a nagyobb energiájú pálya éppen félig feltöltött. Az ilyen konfigurációból pedig egyszeresen elfajult termet kapunk. Mivel mindkét elektron a nagyobb energiájú pályán található, ennek az altermnek legnagyobb az energiája. Az energetikai sorrend tehát a következő; ${}^3T_{1g} < {}^3T_{2g} < {}^3A_{2g}$. A d^3 elektronkonfigurációjú szabad ion esetében is két háromszorosan és egy egyszeresen elfajult kvartett, nevezetesen a ${}^4T_{1g}$, a ${}^4T_{2g}$, és a ${}^4A_{2g}$ altermeket kapunk. Ezeknek energia sorrendje azonban különbözik a d^2 konfigurációból adódó altermekétől. Az oktaéderes térben a legkisebb energiájú konfiguráció a t_{2g}^3 . Mivel ez egy félig feltöltött állapotnak felel meg, belőle egyszeresen elfajult állapot, azaz a ${}^4A_{2g}$ vezethető le. Tehát ebben az esetben a legkisebb energiájú állapot a ${}^4A_{2g}$! Egy elektron gerjesztésekor az elektronkonfiguráció $t_{2g}^2 e_g^1$. Ebből levezethető alterm a ${}^4T_{2g}$. A harmadik alterm energiája a legnagyobb. Ezért a három alterm energia szerinti sorrendje következő: ${}^4A_{2g} < {}^4T_{2g} < {}^4T_{1g}$. A d^1 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atomok esetében már beláttuk, hogy a két ion altermjeinek energiájuk szerinti sorrendje oktaéderes térben éppen fordított. Hasonló megfontolásokkal ez igazolható a d^2 és d^8 , valamint a d^3 és d^7 párra is. A gyenge oktaéderes térben az alaptermek

felhasadását és az altermek energiájának megfelelő sorrendjét a 2.6. táblázatban foglaltuk össze.

2.6. táblázat. A d^n konfigurációjú atomok alaptermje és az alaptermek felhasadása oktaéderes térben. Az egyes elektron konfigurációkból származó atermek energiája letről fölfelé nő

Elektron konfiguráció	Alapterm	Altermek
d^0	1S	$^1A_{1g}$
d^1	2D	2E_g $^2T_{2g}$
d^2	3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{2g}$ $^3T_{1g}$
d^3	4F	$^4T_{1g}$ $^4T_{2g}$ $^4A_{2g}$
d^4	5D	$^5T_{2g}$ 5E_g
d^5	6S	$^6A_{1g}$
d^6	5D	5E_g $^5T_{2g}$
d^7	4F	$^4A_{2g}$ $^4T_{2g}$ $^4T_{1g}$
d^8	3F	$^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$ $^3A_{2g}$
d^9	2D	$^2T_{2g}$ 2E_g
d^{10}	1S	$^1A_{1g}$

A 2.6. táblázatban feltüntettük a d^5 konfigurációjú központi atom alaptermjét és az abból oktaéderes térben képződő állapotot, anélkül, hogy részletesen elemeztük volna ezt az esetet. Mindazonáltal a többi ionnál alkalmazott módszerrel könnyen belátható, hogy a d^5 konfigurációjú központi atomot magába foglaló gyenge terű oktaéderes komplex alapállapota valóban $^6A_{1g}$.

2.7.1.5 Az erős terű komplexek

Az erős terű komplexekben a Δ kristálytér-felhasadási energia nagyobb, mint az elektronpár képződéséhez szükséges energia. Ilyen esetekben figyelemmel kell lennünk arra, hogy az

elektronok és a pozitív töltésű atommag közötti kölcsönhatás után nem az elektron-elektron, hanem a kristálytér-elektron kölcsönhatás az erősebb. Így tehát célszerű előbb a kristálytér és az elektronok közötti taszítást figyelembe venni az erős terű komplexek elektronszerkezetének leírásakor. Az alapállapotú komplexekben ilyen körülmények között előbb a háromszorosan elfajult t_{2g} pályát töltik be az elektronok, és csak a hetedik elektron épül be az e_g pályára. A gerjesztett állapotban azonban mindig figyelembe kell venni a t_{2g} és e_g pályákat is.

Vizsgáljuk meg, hogy a d^2 elektronkonfigurációjú központi atomot tartalmazó komplexeknél erős tér közelítéssel milyen altermek vezethetők le az alap- és gerjesztett állapotú elektronkonfigurációk ismeretében. A $(t_{2g})^2$ elektronkonfiguráció alapján a (2.16) egyenletet felhasználva megállapítható, hogy a lehetséges mikroállapotok száma 15. Ezek közül kilenc spinmultiplicitása három, a további haté pedig 1. Az előbbieket a ${}^3T_{1g}$ mikroállapotai, míg a szingulett mikroállapotok alapján a ${}^1T_{2g}$, 1E_g és ${}^1A_{1g}$ altermekhez jutunk az elektron-elektron kölcsönhatásokat figyelembe véve. Hasonló megfontolásokkal a $(t_{2g})^1(e_g)^1$ elektronkonfigurációból 24 mikroállapot vezethető le. Ezek közül 18 spinmultiplicitása 3, a maradék haté pedig szingulett. Az előzőekből az elektron-elektron kölcsönhatás alapján ${}^3T_{2g}$, és ${}^3T_{1g}$, az utóbbiakból pedig ${}^1T_{2g}$ és ${}^1T_{1g}$ altermeket kapjuk. Két elektron egyidejű gerjesztésekor az elektronkonfiguráció $(e_g)^2$, ami azt is jelenti, hogy ennek az állapotnak az energiája 2Δ -val nagyobb, mint az alapállapotúé. Az elektronkonfigurációból hat mikroállapot adódik, amelyekből az elektron-elektron taszítás figyelembevételével ${}^3A_{2g}$, 1E_g , valamint ${}^1A_{1g}$ altermek vezethetők le. A különböző központi atomok elektronkonfigurációját erős terű oktaédes komplexekre a 2.7. táblázatban foglaltuk össze.

A gyenge tér közelítéssel a d^2 konfigurációból 3F , 3P , 1G , 1D és 1S termék vezethetők le, amelyekbe foglat mikroállapotok száma rendre 21, 9, 9, 5 és 1. Ha figyelembe vesszük az oktaédes tér hatását a 3F , 3P , 1G , 1D és 1S a termekre ugyanazokhoz az altermekhez (állapotokhoz) jutunk, mint az erős tér közelítéssel.

2.7. táblázat. A különböző központi atomok elektronkonfigurációja és az elektronkonfigurációk alapján levezethető altermek erős terű oktaédes komplexek esetében

d^n	elektronkonfiguráció (elektronkonfigurációból levezethető altermek)	
	alapállapotban	gerjesztett állapotokban
d^1	$t_{2g}^1 ({}^2T_{2g})$	$e_g^1 ({}^2E_g)$
d^2	$t_{2g}^2 ({}^3T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^1E_g, {}^1A_{1g})$	$e_g^2 ({}^3A_{2g}, {}^1E_g, {}^1A_{1g})$ $t_{2g}^1 e_g^1 ({}^3T_{2g}, {}^1T_{2g}, {}^3T_{1g}, {}^1T_{1g})$
d^3	$t_{2g}^3 ({}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g})$	$e_g^3 ({}^2E_g)$ $t_{2g}^1 e_g^2 ({}^2T_{1g}, {}^4T_{1g}, {}^2T_{2g})$ $t_{2g}^2 e_g^1 ({}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^4T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^4T_{2g})$
d^4		$e_g^4 ({}^1A_{1g})$ $t_{2g}^1 e_g^3 ({}^1T_{1g}, {}^3T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^3T_{2g})$

d^n	elektronkonfiguráció (elektronkonfigurációból levezethető altermek)	
	alapállapotban	gerjesztett állapotokban
	$t_{2g}^4 (^3T_{1g}, ^1A_{1g}, ^1E_g, ^1T_{2g})$	$t_{2g}^2 e_g^2 (2^1A_{1g}, ^1A_{2g}, ^3A_{2g}, ^3E_g, ^3E_g, ^1T_{1g}, ^3^3T_{1g}, ^3^1T_{2g}, ^2^3T_{2g}, ^5T_{2g})$ $t_{2g}^3 e_g^1 (^1A_{1g}, ^3A_{1g}, ^1A_{2g}, ^3A_{2g}, ^1E_g, ^2^3E_g, ^5E_g, ^2^1T_{1g}, ^2^3T_{1g}, ^2^1T_{2g}, ^2^3T_{2g})$
d^5	$t_{2g}^5 (^2T_{2g})$	$t_{2g}^1 e_g^4 (^2T_{2g})$ $t_{2g}^2 e_g^3 (^2A_{1g}, ^2A_{2g}, ^2E_g, ^2T_{1g}, ^4T_{1g}, ^2^2T_{2g}, ^4T_{2g})$ $t_{2g}^3 e_g^2 (2^2A_{1g}, ^4A_{1g}, ^6A_{1g}, ^2A_{2g}, ^4A_{2g}, ^3E_g, ^2^4E_g, ^4^2T_{1g}, ^4T_{1g}, ^4^2T_{2g}, ^4T_{2g})$ $t_{2g}^4 e_g^1 (^2A_{1g}, ^2A_{2g}, ^2E_g, ^2T_{1g}, ^4T_{1g}, ^2^2T_{2g}, ^4T_{2g})$
d^6	$t_{2g}^6 (^1A_{1g})$	$t_{2g}^2 e_g^4 (^1A_{1g}, ^1E_g, ^3T_{1g}, ^1T_{2g})$ $t_{2g}^3 e_g^3 (^1A_{1g}, ^3A_{1g}, ^1A_{2g}, ^3A_{2g}, ^1E_g, ^2^3E_g, ^5E_g, ^2^1T_{1g}, ^2^3T_{1g}, ^2^1T_{2g}, ^2^3T_{2g})$ $t_{2g}^4 e_g^2 (2^1A_{1g}, ^1A_{2g}, ^3A_{2g}, ^3E_g, ^3E_g, ^1T_{1g}, ^3^3T_{1g}, ^3^1T_{2g}, ^2^3T_{2g}, ^5T_{2g})$ $t_{2g}^5 e_g^1 (^1T_{1g}, ^3T_{1g}, ^1T_{2g}, ^3T_{2g})$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1 (^2E_g)$	$t_{2g}^3 e_g^4 (^4A_{2g}, ^2E_g, ^2T_{1g}, ^2T_{2g})$ $t_{2g}^4 e_g^3 (^2A_{1g}, ^2A_{2g}, ^2E_g, ^2T_{1g}, ^4T_{1g}, ^2^2T_{2g}, ^4T_{2g})$ $t_{2g}^5 e_g^2 (2^2T_{1g}, ^4T_{1g}, ^2^2T_{2g})$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2 (^3A_{2g}, ^1E_g, ^1A_{1g})$	$t_{2g}^4 e_g^4 (^3T_{1g}, ^1T_{2g}, ^1E_g, ^1A_{1g})$ $t_{2g}^5 e_g^3 (^3T_{2g}, ^1T_{2g}, ^3T_{1g}, ^1T_{1g})$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3 (^2E_g)$	$t_{2g}^5 e_g^4 (^2T_{2g})$

2.7.1.6 Tetraéderes komplexek

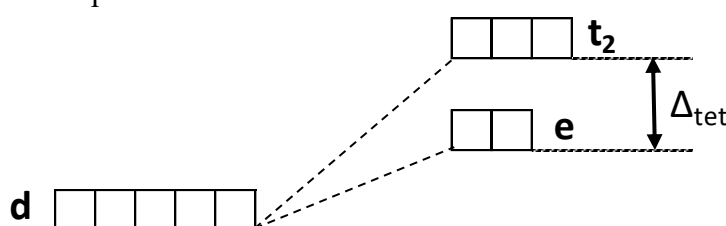
Az átmenetifém-komplexek körében az oktaéderes térszerkezet után talán a tetraéderes a leggyakrabban előforduló. Tetraéderes kristálytérben az ötszörösen elfajult d-atompályák szintén két szintre, nevezetesen a háromszorosan elfajult t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) és a kétszeresen elfajult e (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) pályákra hasadnak fel. Vegyük észre, hogy az alszinteket ugyanazon atompályák alkotják, viszont a jelölésük megváltozott; tetraéderes térben nem szerepel a g alsó index. Korábban az oktaéderes térben megvizsgáltuk az f-pályák felhasadását, amelyeknél a páratlan hullámfüggvények miatt u alsó index szerepelt, pl. t_{1u} , t_{2u} . Éppúgy, mint a páros függvény sajátosság jelölését a tetraéderes térben ezt is elhagyjuk.

A felhasadást, vagyis azt, hogy melyik alszint lesz a kisebb, illetve nagyobb energiájú, könnyen értelmezhetjük, ha megvizsgáljuk a ligandumok által előidézett kristálytér hatásának mértékét a különböző d-pályán mozgó elektronokra. Helyezzük el tetraéderes komplexet a derékszögű koordináta rendszerben úgy, hogy a központi atom tömegközéppontja éppen az origóra essen, a négy ligandum pedig ugyanezen súlyponttal jellemezhető kocka négy csúcspontján legyen a megfelelő lapátlókon. Ha a d-atompályákat is berajzoljuk látható, hogy ebben az esetben egyik d-pálya sem irányul pontosan a ligandumok felé. Másfelől, a d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ pályákon mozgó elektronokra lényegesen kisebb taszítás jut, mint a d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} pályákon találhatóakra, hiszen ezek a negatív töltésű ligandumoktól távolabb helyezkednek el. Vagyis tetraéderes térben az alszintek energetikai sorrendje éppen fordítottja az oktaéderes térben

észlelhetőnek. Ezt jelzi a (2.21) egyenlet jobb oldalának negatív előjele. Tapasztalható, hogy azonos központi atomok és ligandumok esetében a tetraédes kristálytér hatása kisebb, mint az oktaédesesé;

$$\Delta_{\text{tet}} = -4/9\Delta_{\text{oct}}. \quad (2.21)$$

A 4/9 arány egyszerű elektrosztatikai megfontolások alapján értelmezhető. Ha ugyanis az egyszeresen negatív töltésű ligandumok és elektronok kölcsönhatására vezetjük vissza a kristálytér energiáját, akkor az a ligandumok számának négyzetével arányos, azaz $(4^2/6^2) = 4/9$. Alapvetően nem meglepő, hogy ezt az arányt helyesnek találjuk az egyatomos, egyszeresen negatív töltésű, valamint a csak σ -donor sajátságú ligandumokra. Meglepő, viszont, hogy jó közelítést ad, még π -kötésekkel megerősített koordinációjú oktaédes és tetraédes komplexekre is.



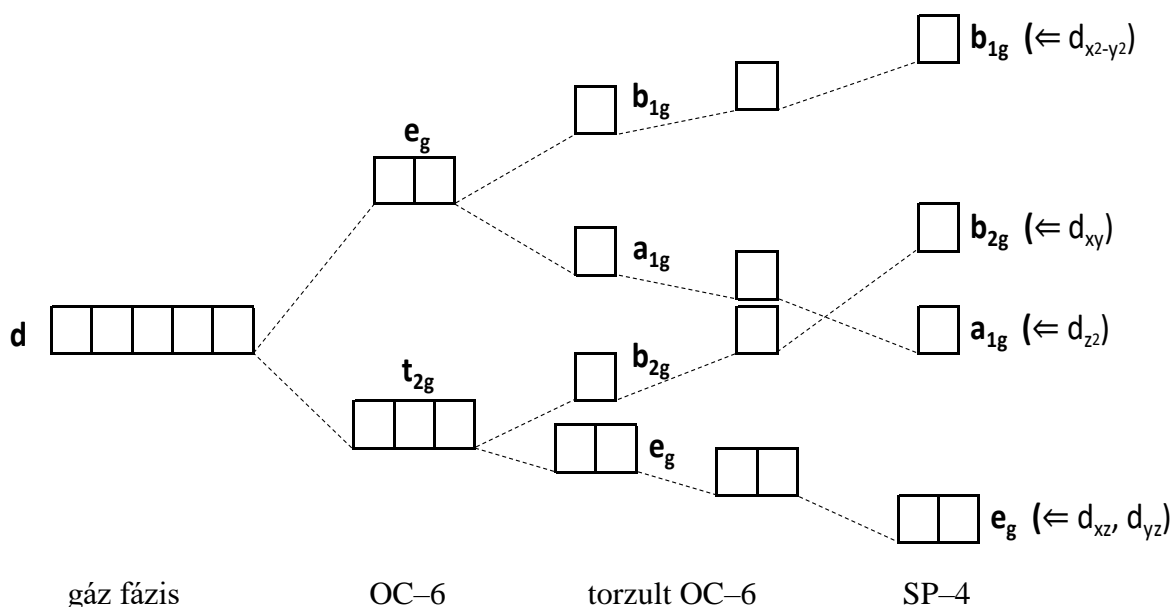
2.13. ábra. Az tetraédes kristálytér hatása a központi atom d-pályáira

Vizsgáljuk meg ezek után a tetraédes kristálytér-felhasadást különböző konfigurációjú központi atomokra. Az oktaédes komplexekről szerzett ismeretek és elméleti megfontolások alapján könnyű észszerű következtetéseket levonni. Emlékezzünk vissza arra, hogy a d^2 és d^8 konfigurációból azonos termeket vezetünk le. Ezzel szemben az egyes termek felhasadása gyenge oktaédes térben az altermek éppen ellentétes sorrendjéhez vezet, ami annak a következménye, hogy míg a ligandumok az elektronokat taszítják, addig a lyukakra vonzó hatást gyakorolnak. A d^2 konfigurációból származó termekre kapott Δ_{oct} ezért d^8 konfigurációjú termekre $-\Delta_{\text{oct}}$. Az előzőekben már rámutattunk egy adott elektronkonfigurációjú központi atom és azonos ligandumok esetén a kétféle kristálytér felhasadási energiája közötti kapcsolatra, amit minden egyes elektronkonfiguráció esetén tendenciájában érvényesnek találtak. Vagyis az altermek sorrendje az oktaédes komplexekre megadottak és a (2.21) összefüggés figyelembevételével könnyen meghatározható.

2.7.1.7 Az oktaédes tér torzulása síknégyszetes és trigonálisan torzult szerkezetté

Gyakran tapasztaljuk, hogy a hatos koordinációs számú komplexek szerkezete – különösen akkor, ha a ligandumok különbözőek – nem szabályos oktaéder. A *transz*- MA_4B_2 típusú komplexeknél általában bekövetkezik a tetragonális torzulás, ami abból adódik, hogy az M-B kötéshosszak nem azonosak a M-A kötéshosszakkal. Ha pl. az előbbieket nagyobbak, mint az utóbbiak, a központi atom z-tengely irányába mutató d-pályáján mozgó elektronra kisebb taszító hatást gyakorolnak a B ligandumok, mint az A ligandumok az xz síkban elhelyezkedő

pályán található elektronra. Ezért a kétszeresen elfajult e_g pályák (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) felhasadnak. A d_{z^2} -nek megfelelő a_{1g} energiája kisebb, a $d_{x^2-y^2}$ -ből származó b_{1g} energiája pedig nagyobb lesz, mint az e_g pályáké. A háromszorosan elfajult t_{2g} szint is felhasad. Mivel e pályák közül csak egy helyezkedik el az xy síkban, ennek energiája nő, a másik kettőé csökken. Következésképpen a b_{2g} energiája nagyobb, mint a kétszeresen elfajult e_g pályáké, ahogyan ezt a 2.14. ábra mutatja.



2.14. ábra. A d-pályák felhasadása tetragonálisan torzult oktaéderez és a síknégyszetes ligandumtérben

A síknégyszetes komplexek a tetragonálisan torzult oktaéderez komplexek olyan határesetének tekinthetők, amelyeknél a z -tengely mentén elhelyezkedő ligandumokat eltávolítjuk. A síknégyszetes komplexek felhasadási sémája tehát a tetragonálisan torzult oktaéderez komplexeknek megfelelő. Mindazonáltal meg kell jegyezni, hogy az a_{1g} - b_{1g} és b_{2g} - e_g felhasadás mértéke nagyobb, mint a torzult oktaéderekénél.

A kétfogú ligandumokkal képzett *trisz*-komplexek, mint pl. a $Fe(bpy)_3^{2+}$, szerkezete trigonálisan torzult (D_{3d} szimmetriájú) oktaéder. Felhasadás, a szimmetriacsökkenés következtében, természetesen ekkor is bekövetkezik. A részletes elemzést mellőzve ennek hatását a 2.8. táblázatban foglaltakkal szemléltetjük.

2.8. táblázat. Az oktaéderez termék és felhasadásuk tetragonális és trigonális torzulás hatására

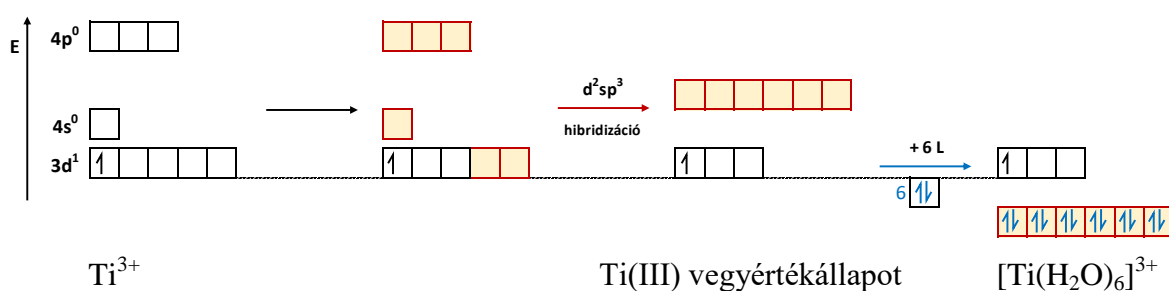
Oktaéder	Tetragonálisan torzult oktaéder	Trigonálisan torzult oktaéder
A_1	A_1	A_1
A_2	B_1	A_2
E	$A_1 + B_1$	E
T_1	$A_2 + E$	$A_2 + E$

T_2	$B_2 + E$	
-------	-----------	--

2.7.2 Vegyértékkötés-elmélet

A vegyértékkötés-módszert (VB) elsősorban olyan molekulák leírására célszerű alkalmazni, amelyekben az egyes egységek egy-egy központi atomból és a körülöttük elhelyezkedő különböző atomokból vagy atomcsoportokból épülnek fel. Mivel a koordinációs vegyületek tipikusan ilyen szerkezetűek, észszerű a VB módszert alkalmaznia komplex vegyületek tér- és elektronszerkezetének leírására. A vegyértékkötés alkalmazásakor a kiinduló pont mindig a központi atom elektronszerkezete és a központi atomhoz koordinatív σ -kötéssel kapcsolódó ligandumok száma. Ezek alapján hibridizáció – és ha kell, a hibridizációt megelőző promóció – alkalmazásával adjuk meg a központi atom megfelelő irányú koordinatív kötések kialakítására alkalmas ún. vegyérték-, vagy valenciaállapotát. A központi atom vagy ion vegyértékállapotának magába kell foglalni a megfelelő számú párosítatlan elektront is. A paramágneses komplexekben ugyanis a párosítatlan elektronok valóban olyan molekulapályán mozognak, amelyek döntően a központi atomhoz tartoznak.

Tekintsük első példaként a hexaakva-titán(III) komplexet. A szerves kémiai tanulmányokból ismert, hogy az átmenetifém ionok képződése során először az s-pályán lévő elektronok távoznak el, ezért a Ti^{3+} központi ion elektronkonfigurációja $[Ar]3d^1$. Ehhez a központi atomhoz koordinálódik a hat vízmolekula, amelyeknek oxigénatomján található két nemkötő elektronpár közül az egyik tölti be a fémion megfelelő irányú üres pályáját. A hat ligandum a központi atom körül egy szabályos oktaédert kialakítva helyezkedik el. Tehát a központi atomnak vegyértékállapotában ennek megfelelően hat, tengelyek irányába mutató hibridpályával kell rendelkeznie, a 2.15. ábrán bemutatottak szerint. A vegyértékállapot kialakulása a VB módszer értelmében a következő lépésekkel adható meg.

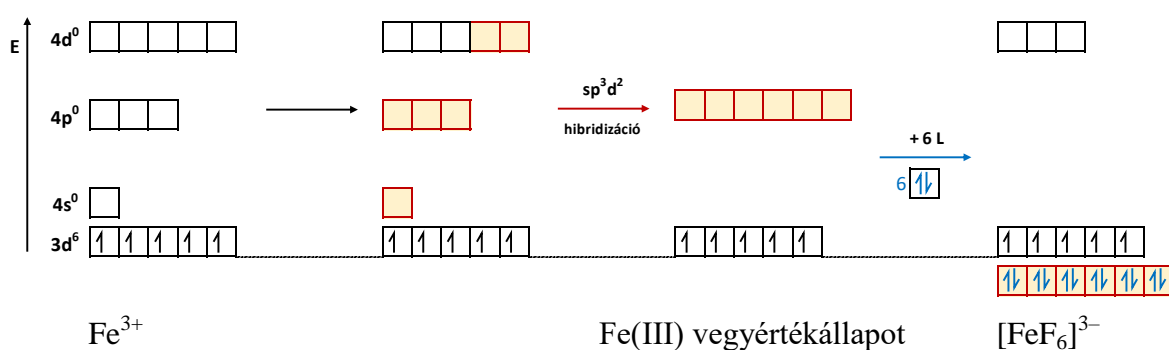


2.15. ábra. A $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ komplex ion elektronszerkezetének értelmezése VB módszer szerint

Ezek szerint a hexaakva-titán(III) kationban a központi atom oktaéderez elrendeződésnek megfelelő hibridpályái kialakításához a $3d_{z^2}$, a $3d_{x^2-y^2}$ atompályák mellett a $4s$, $4p_x$, $4p_y$ és $4p_z$ atompályákat kell figyelembe venni. A hibridizációval kialakított hat azonos energiájú üres hibridpályát a ligandumok nemkötő elektronpárjai töltik be. A ligandumok σ -pályájának és az üres hibridpályák átfedésének következtében kialakuló egyenértékű molekulapályák az üres hibridpályák energiájánál lényegesen kisebb

energiaszintre kerülnek, vagyis a koordinatív kötések kialakulása energetikailag kedvezményezett. Jól érzékelhető tehát, hogy a koordináció eredményeként bekövetkező stabilizáció, és az, hogy a komplex ion paramágneses. A háromszorosan elfajult d-pályák és a koordinatív kötések révén teljesen feltöltött molekulapályák közötti energiakülönbség pedig azt sugallja, hogy fotonelnyelés hatására egy elektron a teljesen feltöltött pályáról kerülhet az üres, vagy félig betöltött d-pályára.

Vizsgáljunk meg két d^5 konfigurációjú oktaédes komplexet, amelyek mágneses tulajdonságaikat tekintve különbözőek. Mint ismeretes a $[\text{FeF}_6]^{3-}$ nagy spinszámú a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pedig kis spinszámú. A hexafluoro-ferrát(III) elektronszerkezetének leírásakor azt kell szem előtt tartanunk, hogy a molekulapályákon a paramágnesesség mértéke alapján öt párosítatlan elektron található. Vagyis a központi ion 3d pályáin a ligandumok koordinációját követően is öt párosítatlan elektron marad. A hat egyenértékű hibridpálya kialakításához tehát a $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, valamint a $4d_{z^2}$, a $4d_{x^2-y^2}$ atompályákat kell figyelembe venni.

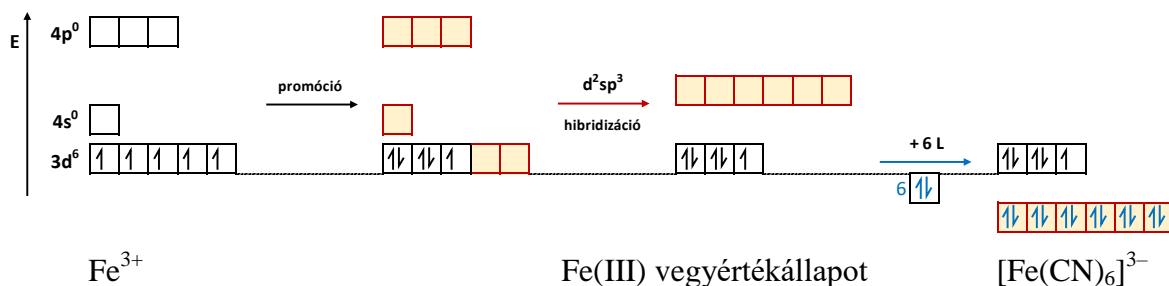


2.16. ábra. A $[\text{FeF}_6]^{3-}$ elektronszerkezetének leírása VB módszerrel

Az öt párosítatlan elektron alapján várt mágneses momentum 5,92 BM, ami az ammónium-[hexafluoro-ferrát(III)] kísérletileg meghatározott 5,98 BM értékével jó egyezést mutat. Mivel a hibridpályák kialakításánál két 4d ún. külső atompályát vettünk figyelembe a hexafluoro-ferrát(III) iont „külsőpályás” komplexnek is nevezhetjük. Helyesebb azonban a valóságot pontosabban visszaadó nagy spinszámú megjelölést használni. A VB módszer alkalmazásakor azonban egy komoly elvi nehézségbe ütközünk. A 4d atompályák energiája oly nagy, hogy az sp^3d^2 hibridizációval kialakuló üres hibridpályák energiája lényegesen nagyobb, mint a 3d pályák energiája. Ezért a koordinatív σ -kötések révén felszabaduló energia következtében a betöltött hibridpályák energiája alig kisebb, mint 3d pályák energiája, következésképpen a komplexnek stabilitása kisebb, mint a hexaciano-ferrát(III) komplexé.

A hexaciano-ferrát(III) komplex mágneses sajátsága alapján – bár mágneses momentuma ($\sim 2,4$ BM) nagyobb, mint 1,73 BM – kis spinszámú, azaz egy párosítatlan elektron található a komplex molekulapályáin, a cianidionok erős ligandumtere következtében. A komplex elektronszerkezete lényegében a $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplexéhez hasonlóan adható meg a központi atom 3d atompályáinak figyelembevételével. A valenciaállapot kialakítása előtt azonban biztosítani kell, hogy a 3d pályák közül kettő üres

legyen. Ez két elektronpár kialakításával történhet meg, amihez be kell fektetni az elektronpár képződést biztosító energiát, azaz promócióra van szükség.



2.17. ábra. A $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ elektronszerkezetének leírása VB módszerrel

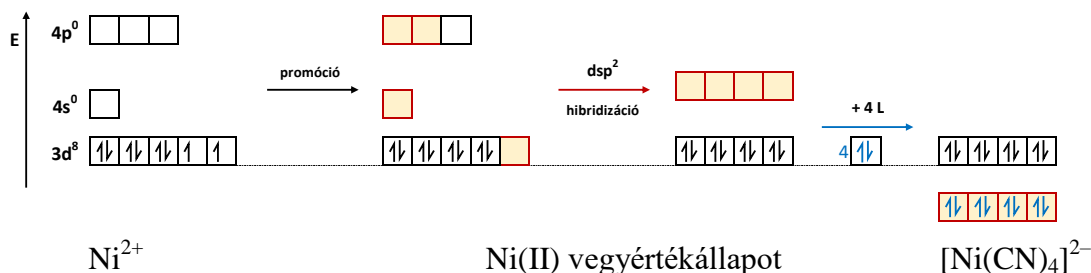
A [hexaciano-ferrát(III)] nagy stabilitása két tényezőre vezethető vissza. Nevezetesen, a hat hibridpálya kialakításakor két viszonylag kisenergiájú 3d atompályát kell figyelembe venni. Továbbá az erős ligandumterű cianidionok koordinációja során az energianyereség nagymértékű.

Érdekes megvizsgálni a d^8 -as elektronkonfigurációjú Ni(II) központi atommal képzett komplexek térszerkezetét. Vegyértékkötés-elmélet alapján 3-féle szerkezetet különböztethetünk meg.

1. A *hatos koordinációs számú oktaéderes és paramágneses* komplexekben két párosítatlan elektron található, a központi atom hibridállapota pedig sp^3d^2 . A hibridizációba tehát 4d pályákat kell bevonni, a korábban bemutatott $[\text{FeF}_6]^{3-}$ komplex hibridizációjához hasonlóan. Erre az esetre tipikus példák a Ni(II) hexaakva-, hexaammin-komplexe, vagy néhány, pl. en-nal vagy bpy-lel, képzett trisz-kelát vegyülete.
2. A *négyes koordinációs számú tetraéderes és paramágneses* Ni(II)-komplexek, amelyek kialakulása a központi atom sp^3 hibridizációjával magyarázható. Ezek is két párosítatlan elektront tartalmaznak a központi atom 3d pályáin. A legegyszerűbb példák erre a típusra a nikkell(II) kék színű tetrahalogeno-komplexei.
3. A *négyes koordinációs számú síknégyzetes és diamágneses* Ni(II)-komplexek akkor alakulnak ki, ha a ligandumter erőssége kellően nagy a d-pályák olyan mértékű felhasadásához, hogy energetikailag kedvezményezetté váljon a két párosítatlan d-elektron párosodása. Így egy d atompálya ($d_{x^2-y^2}$) üresen marad lehetőséget adva a dsp^2 hibridizációra, ami síknégyzetes geometriát eredményez (2.18. ábra).

Kellően nagy erősségű ligandumter esetén a síknégyzetes (SP-4) geometria kedvezményezettebb mind a tetraéderesnél, mind az oktaéderesnél. Erre az egyik tipikus példa a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ion, de számos vegyesligandumú komplexnél is ez a geometria valósul meg. Érdekes a $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) komplexek összehasonlítása. Diamágneses SP-4 szerkezet alakul ki, ha az X^- jodid és R valamilyen alkil csoport, míg paramágneses T-4 szerkezet valósul meg $\text{X}^- = \text{klorid}$ és $\text{R} = \text{aril}$ esetben. E vegyesligandumú Ni(II)-komplexek

között gyakran találhatunk példát konformációs izomériával együtt járó spinizomériára. A Ni(II) koordinációs vegyületei körében nem ritka az sem, hogy a síknégyzetes komplexhez egyensúlyra vezető reakcióban két oldószermolekula kapcsolódik oktaéderez szerkezetet kialakítva. Ha egyensúlyban a két forma összemérhető koncentrációban van jelen, akkor a mágneses momentum köztes értéket mutat. Ilyenkor a μ_e értéke hőmérséklet- és koncentrációfüggő.



2.18. ábra. A $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$ elektronszerkezetének leírása VB módszerrel

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az egyszerű VB-módszerrel helyesen adható meg a komplexek térszerkezete és a párosítatlan elektronjaik száma, pontosabban az, hogy a kérdéses komplex kis- vagy nagy spinszámú. Ezzel szemben nem minden esetben magyarázható a komplex stabilitása és az elnyelési színe.

2.7.3 Az LCAO-MO módszer

A 2.7.1. fejezetekben azt az elvet követtük, hogy a komplex vegyületek elektronszerkezetét alapvetően a központi atom határozza meg, és az csupán a ligandumok elektrosztatikus hatása következtében módosul annyiban, hogy az ötszörösen elfajult d-pályák a ligandumok által előidézett potenciáltér szimmetriájának megfelelően felhasadnak. Ennek a modellnek talán leggyengébb pontja az, hogy nem veszi figyelembe a központi atom megfelelő irányítottágú d-pályáinak és a ligandumok atom- vagy molekulapályáinak átfedését. A kvantummechanikai számításokkal pedig egyértelműen kimutatható, hogy kristallográfiaileg meghatározott központi atom-ligandum távolságok esetén az átfedés szükségszerűen bekövetkezik. A központi atom és a ligandumok pályáinak átfedése viszont csak úgy értelmezhető, ha a ligandumok a komplex szerkezetének megfelelő szimmetriájú térben foglalnak helyet. A csoportelméleten alapuló szimmetriamegfontolások tehát elkerülhetetlenek. Feltételezzük, hogy az olvasó a szimmetriaműveletek és szimmetriaelemek fogalmakat ismeri. Mindazonáltal az oktaéderez komplexek elektronszerkezetének leírása kapcsán erre kicsit nagyobb figyelmet fordítunk, az atompályák hullámfüggvényeinek lineáris kombinációjára felépített módszer bemutatása során. Az oktaéderez szerkezetek nagyon szimmetrikusak, négyértékű, háromértékű, kétértékű forgástengelyek, tükörsíkok, szimmetriacentrum

jellemzik. Az a_{1g} , e_g , t_{1u} , t_{2g} , stb. szimbólumok az egyes elektronpályákat, vagy pályacsoportokat az oktaédes szerkezetre jellemző szimmetriaműveletek végrehajtásakor megfigyelhető változás vagy azonosság szerint különböztetik meg. (Tegyük különbséget a szimmetriaelemek, mint pl. a forgástengely, tükörsík és a szimmetriaműveletek – forgatás, tükrözés – között! A csoportelméleti ismeretek alkalmazásakor inkább a szimmetriaműveletek kerülnek előtérbe.)

Az oktaédes tér középpontjába elhelyezett központi atom atompályáinak szimmetriasajátágaival foglalkozunk először. Eközben szerzett tapasztalatokat a többelektronos szabad központi atomok termjeinek azonosítására tudjuk felhasználni, aminek az alapja az atompályákat és termeket meghatározó megfelelő kvantumszámok azonos értéke. A gömbszimmetrikus, egyszeresen elfajult s-pálya jele a_{1g} . Az a mellékkvantumszám szerinti egyszeres elfajultságot jelöl éppúgy, mint más térszerkezetű molekulák esetén a b szimbólum. Az alsó indexbe írt 1 és g pedig a kérdéses atompálya hullámfüggvényének szimmetriasajátágaira utal. Nevezetesen g (garade) azt jelenti, hogy a hullámfüggvény páros, ami egyenértékű azzal, hogy a tér szimmetria középpontjára (inverziós centrumán) tükrözve az adott pálya bármely pontját, előjelváltás nem következik be. Ellenkező esetben a hullámfüggvény páratlan, amit az u (ungarade) jelöl. Az 1 , illetve 2 indexek a karaktertáblázat alapján határozhatók meg. Oktaédes térben az a_1 jelölés abból következik, hogy minden szimmetriaművelet az ilyen atompályákat változatlanul hagyja. Az a_2 szimmetriájú atompályák a C_4 és C_2' szimmetriaműveletek hatására előjelet váltanak. A t_1 atompályák (p_x , p_y és p_z) a C_2 és C_2' szimmetriaműveletek hatására váltanak előjelet a t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) pályák előjelváltása pedig a C_4 és C_2 szimmetriaműveletek eredményeként következik be. Ezeket figyelembe véve könnyű megállapítani, hogy a háromszorosan elfajult p-pályák jele t_{1u} . Az előző fejezetekben már láttuk, hogy a szabad központi atom d-pályái oktaédes térben felhasadnak. Kétszeresen elfajult e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) és háromszorosan elfajult t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) pályákra. Meg kell jegyeznünk, hogy bár hasonló szimbólumokat használunk a különböző szimmetriájú molekulák esetén, nincs szükségszerűen közvetlen logikai kapcsolat két hasonló szimbólum között. A szimmetriasajátágokban bekövetkezett változásokat azonban a szimmetriasimbólumok változtatásával is jelezzük. Így pl. az oktaédes komplex központi atomjának a_{1g} és t_{1u} jelű s és p-pályái tetraédes térben a_1 - és t_2 -re módosulnak.

Többatomos molekulák esetében nemcsak az egyes atompárok közötti σ -, π - és δ -kötéseket kell figyelembe venni. Már gyakran a három atomból felépülő molekulánál sem hanyagolható el a legtávolabbi atomok közötti kölcsönhatás. A komplex vegyületek elektronszerkezetének leírásakor is figyelmet kell fordítani a koordinatív σ -kötés mellett a központi atom és a ligandum között esetlegesen fellépő π -kötésekre is. Általában igaz, hogy egy központi atom és valamely ligandum között kialakult σ - és π -kötés közül az előbbi a meghatározó a molekulapályák energetikai sorrendjét illetően. Éppen ezért az MO-elmélet alkalmazása során is betartjuk azt, hogy valamely molekula elektronszerkezetének leírásakor alkalmazott egyes lépések sorrendjét a figyelembe vett kölcsönhatások erőssége határozza

meg. Először tehát a központi atom és a ligandumok koordinálódó σ -pályájának kölcsönhatásával, majd a ligandum π -pályák szerepével foglalkozunk.

2.7.3.1 A fém-ligandum σ -kötések oktaéderez komplexekben

A módszer részletesebb kifejtését célszerű a lehető legegyszerűbb modellrendszer felhasználásával bemutatni. Éppen ezért központi atomként az átmenetifémek első sorából származó valamelyik kationt választjuk. Ezeknél a központi atomoknál ugyanis csak a 3d, 4s, és 4p pályák, valamint a ligandumok megfelelő pályáinak átfedésével kell számolnunk. Az LCAO-MO módszer alapjainak felelevenítése kapcsán célszerű arra is rámutatnunk, hogy kötés két atom vagy atomcsoport között akkor jön létre, ha azok megfelelő elektronpályái átlapolhatnak, azaz megfelelő irányítottágúak. Ez utóbbi feltétel akkor teljesül, ha a kérdéses elektronpályák szimmetriasajátságai is megfelelőek. Ha pl. van két E_g szimmetriájú pálya a molekulán belül, akkor azok nem ortogonálisak, tehát átlapolhatnak, másfelől az E_g szimmetriájú pályák illetve az A_{1g} , T_{1u} vagy T_{2g} szimmetriájú pályák átfedési integrálja zérus, annak ellenére, hogy az utóbbiak is a kérdéses molekulán belül találhatóak. Felhasználjuk tehát azt a bizonyított törvényt, miszerint valamely molekulapálya leírásához szükséges megfelelő atompályák kiválasztása az atom- és molekulapályák szimmetriasajátságai alapján végezhető el. Ennek a törvénynek az ismeretében a kitűzött feladat – egy oktaéderez komplex elektronszerkezetének leírása LCAO-MO módszerrel – viszonylag könnyen végrehajtható. Ráadásul a legszükségesebb csoportelméleti ismereteket is felfrissíthetjük. Kulcsfontosságú kezdő lépés az O pontcsoport karaktertáblázatának áttekintése és elemzése.

2.9. táblázat. Az O pontcsoport karaktertáblázata

	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	2	0	-1
T_1	3	1	-1	-1	0
T_2	3	-1	-1	1	0

Ha a központi atom 4s pályáján bármely, a fenti karaktertáblázatban megadott szimmetriaműveletet (E , C_4 , C_2 , C_2' , C_3) elvégezzük, eredményül magát a 4s atompályát kapjuk. Ezt a sajátságot tükrözi az A_1 , aminek sorában az egyes szimmetriaműveletek alatt „1” szerepel. A teljes oktaéderez, O_h pontcsoport esetén (amely az O-val ellentétben magába foglalja a szimmetriacentrum szerinti inverziót is) a 4s pálya sajátságainak az A_{1g} szimmetriajel felel meg. Vegyük észre, hogy az A_1 , A_{1g} szimmetriasajátságokat jelölnék, az a_1 és a_{1g} pedig ezekkel a szimmetriasajátságokkal jellemezhető atom-, illetve molekulapályákat. Hasonló megfontolásokkal a három p atompálya T_{1u} szimmetriájú, ezért t_{1u} -val jelölhetjük azokat. A 3d atompályák szimmetriasajátságai alapján két csoportra, nevezetesen E_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) és T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) szimmetriájú pályákká választhatók szét. Megállapíthatjuk, hogy a

központi atom kötések kialakítására képes atompályáinak besorolása szimmetriasajáttságai alapján végezhető el. De mi a helyzet a ligandumok σ donor pályáit illetően? Könnyű belátni, hogy egy szabályos oktaédes komplex esetén a hat σ pálya azonos. Akkor milyen alapon csoportosíthatjuk úgy azokat, hogy átlapolásukat a központi atom a_{1g} , t_{1u} , és e_g vagy t_{2g} pályáival biztosítsuk? A szimmetriasajáttságok alapján csoportosított azonos típusú elektronpályákra jellemző, hogy a megfelelő szimmetriaműveletekkel azok egymásba, vagy az azonos típusúak keverékébe (lineáris kombinációjába) vihetők át, azaz egy „készletet” alkotnak. A ligandum σ pályákról könnyen belátható, hogy az oktaédes térben egy készletet alkotnak. Lineáris kombinációk segítségével azonban tetszőleges szimmetriájú készletekre bontható a hat donorpálya. Jól áttekinthető megoldás a következő lépésekkel adható meg: 1.) Megállapítjuk, hogy mely központi atompálya készletek alkalmasak a kötések kialakítására, azaz átfedésre a ligandum pályákkal. 2.) Ezt követően a ligandum σ pályák olyan kombinációit állítjuk elő, amelynek szimmetriasajáttsági a központi atom megfelelő elektronpályái szimmetriasajáttságaival azonosak. 3.) Képezzük a központi atom és a ligandumok σ -pályáiból kialakított azonos szimmetriájú készletek lineáris kombinációját, a variációs elvnek megfelelően 4.) Figyelembe vesszük azokat a központi atom pályákat, amelyeket szimmetriai okoknál fogva nem kombinálunk a ligandum pályákkal.

Kövessük tehát ezt a gondolatmenetet:

1. Oktaédes térben a központi atom a_{1g} egyszeresen, t_{1u} háromszorosan és e_g kétszeresen elfajult elektronpályáinak szimmetriája megfelelő a kötések kialakításához.
2. Lineáris kombinációval képezzük a ligandumok σ pályáiból – amelyek a megfelelő irányultságú nemkötő elektronpárokat tartalmazzák – az előző pontban meghatározott elektronpályákkal azonos szimmetriájú a_{1g} , t_{1u} és e_g készleteket (2.19. ábra);

$$a_{1g} : (1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$t_{1u} : (1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_6),$$

$$(1/\sqrt{2})(\sigma_3 - \sigma_5),$$

$$(1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4),$$

$$e_g : (1/2)(\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5),$$

$$(1/\sqrt{12})(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6).$$

3. Képezzük a központi atom és a ligandumok azonos szimmetriájú pályakészleteinek lineáris kombinációját, amelynek eredményeként a hat fém atompályából és a hat ligandum molekulapályájából 6 – az eredetnél kisebb energiájú – kötőpályát és 6 – az eredetknél nagyobb energiájú – lazítópályát kapunk.

$$a_{1g}(1)_{MO} = (1/\sqrt{2})(a_{1g M} + a_{1g L}) \quad \text{egyszeresen elfajult kötő}$$

$$a_{1g}(2)_{MO} = (1/\sqrt{2})(a_{1g M} - a_{1g L}) \quad \text{(egyszeresen elfajult lazító)}$$

$$t_{1u}(1)_{MO} = (1/\sqrt{2})(t_{1u M} + t_{1u L}) \quad \text{(háromszorosan elfajult kötő)}$$

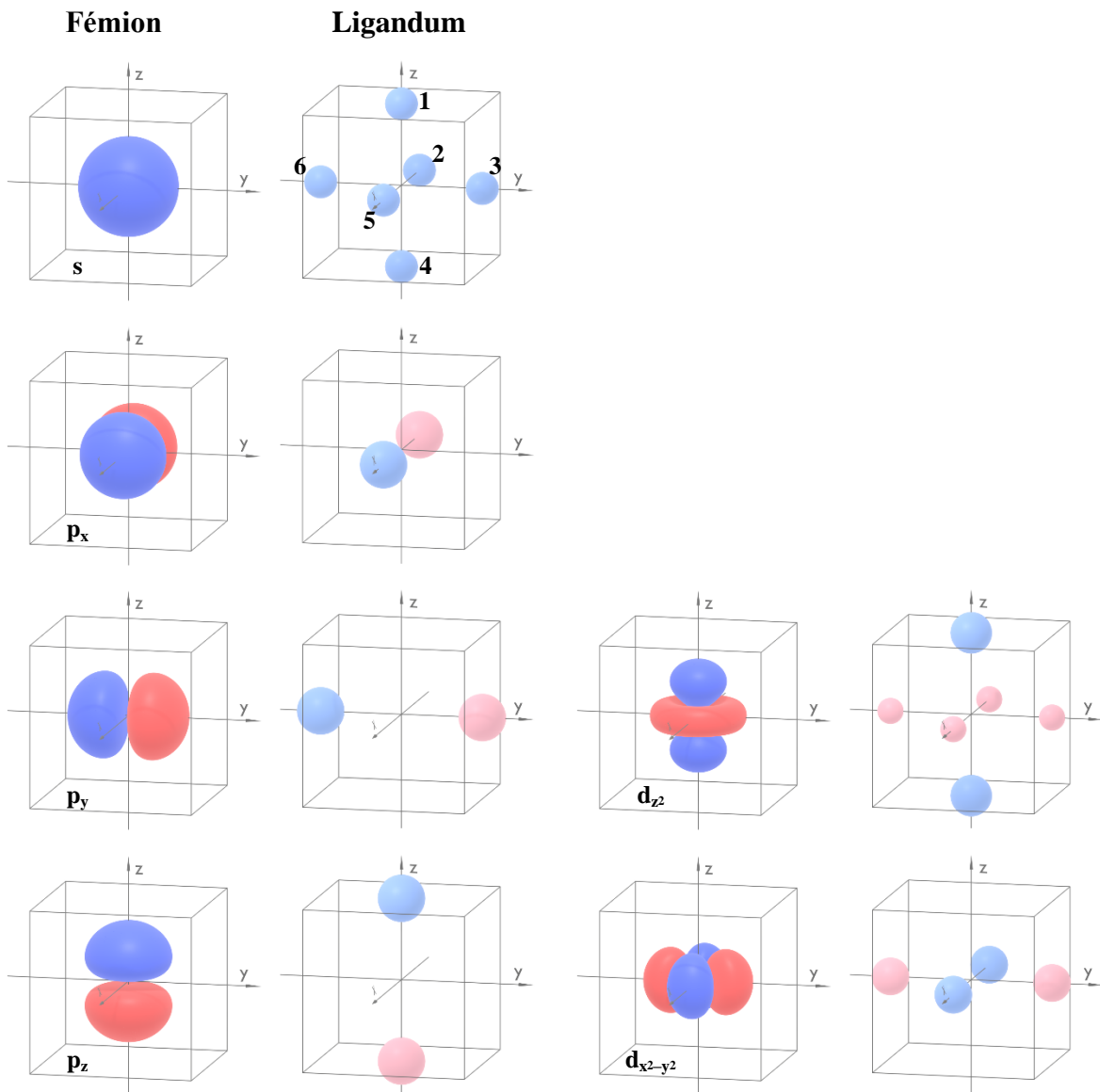
$$t_{1u}(2)_{MO} = (1/\sqrt{2})(t_{1u M} - t_{1u L}) \quad \text{(háromszorosan elfajult lazító)}$$

$$e_g(1)_{MO} = (1/\sqrt{2})(e_{g M} + e_{g L}) \quad \text{(kétszeresen elfajult kötő)}$$

$$e_g(2)_{MO} = (1/\sqrt{2}) (e_{gM} - e_{gL}) \quad (\text{kétszeresen elfajult lazító})$$

4. Az előzőekhez hasonló módon vegyük figyelembe a központi atomnak azon pályáit, amelyeket szimmetria okoknál fogva nem kombinálunk a ligandum pályákkal. Ilyen a háromszorosan elfajult t_{2g} készlet. (2.21. és 2.22. ábrák)

Ezeket lépéseket és az egyes lépések eredményeit összefoglaló táblázat megkönnyíti az LCAO-MO módszer áttekintését.

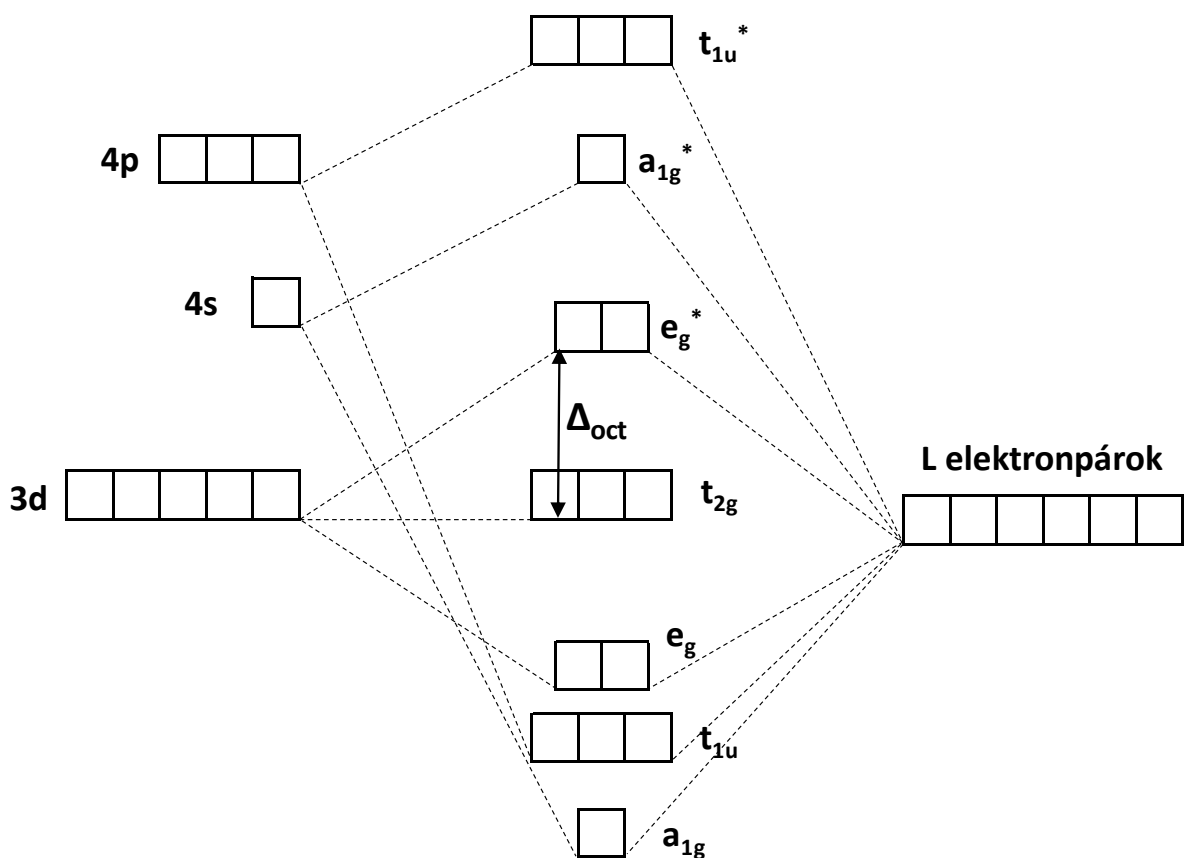


2.19. ábra. A kombinálódó fém és ligandum pályák

2.10. táblázat. Az egymásnak megfelelő szimmetriájú központi atom- és ligandumpályák hullámfüggvényei, valamint ezek lineáris kombinációjával kapott molekulapályahullámfüggvények σ -donor ligandumokkal képzett oktaédes komplex esetében. Megállapodás szerint a ligandumok sorszáma $1(L_{z+})$, $2(L_{y+})$, $3(L_{x+})$, $4(L_{y-})$, $5(L_{x-})$, $6(L_{z-})$, ahol az L alsó indexe a tengelyt (x,y,z), valamint az adott tengely zérusnál nagyobb (+), illetve kisebb(-) értékeinek tartományát jelöli. A kötőpályák energiaszintjeinél (1), a lazítópályákénál (2) jel látható

	központi atom		ligandum		komplex	
	pálya	ψ -függvény	pálya	ψ -függvény	ψ -függvény	E
a_{1g}	4s	$\psi(a_{1g M})$	σ_L	$\psi(a_{1g L}) = (1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(a_{1g M}) - \psi(a_{1g L}))$	$Ea_{1g}(2)$
		$\psi(a_{1g M})$		$\psi(a_{1g L}) = (1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	$\psi_l = (1/\sqrt{2})(\psi(a_{1g M}) + \psi(a_{1g L}))$	$Ea_{1g}(1)$
t_{1u}	4p _x	$\psi(t_{1u px})$	σ_L	$\psi(t_{1u Lx}) = (1/\sqrt{2})(\sigma_3 - \sigma_5)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(t_{1u px}) - \psi(t_{1u Lx}))$	$Et_{1u}(2)$
	4p _y	$\psi(t_{1u py})$		$\psi(t_{1u Ly}) = (1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(t_{1u py}) - \psi(t_{1u Ly}))$	$Et_{1u}(2)$
	4p _z	$\psi(t_{1u pz})$		$\psi(t_{1u Lz}) = (1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_6)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(t_{1u pz}) - \psi(t_{1u Lz}))$	$Et_{1u}(2)$
	4p _x	$\psi(t_{1u px})$		$\psi(t_{1u Lx}) = (1/\sqrt{2})(\sigma_3 - \sigma_5)$	$\psi_L = (1/\sqrt{2})(\psi(t_{1u px}) + \psi(t_{1u Lx}))$	$Et_{1u}(1)$
	4p _y	$\psi(t_{1u py})$		$\psi(t_{1u Ly}) = (1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\psi_L = (1/\sqrt{2})(\psi(t_{1u py}) + \psi(t_{1u Ly}))$	$Et_{1u}(1)$
	4p _z	$\psi(t_{1u pz})$		$\psi(t_{1u Lz}) = (1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_6)$	$\psi_L = (1/\sqrt{2})(\psi(t_{1u pz}) + \psi(t_{1u Lz}))$	$Et_{1u}(1)$
e_g	3d _{z²}	$\psi(e_g d_{z^2})$	σ_L	$\psi(e_g L_{z^2}) = (1/\sqrt{12})(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(e_g d_{z^2}) - \psi(e_g L_{z^2}))$	$Ee_g(2)$
	3d _{x²-y²}	$\psi(e_g d_{x^2-y^2})$		$\psi(e_g L_{x^2-y^2}) = (1/2)(\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(e_g d_{x^2-y^2}) - \psi(e_g L_{x^2-y^2}))$	$Ee_g(2)$
	3d _{z²}	$\psi(e_g d_{z^2})$		$\psi(e_g L_{z^2}) = (1/\sqrt{12})(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(e_g d_{z^2}) + \psi(e_g L_{z^2}))$	$Ee_g(1)$
	3d _{x²-y²}	$\psi(e_g d_{x^2-y^2})$		$\psi(e_g L_{x^2-y^2}) = (1/2)(\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5)$	$\psi_k = (1/\sqrt{2})(\psi(e_g d_{x^2-y^2}) + \psi(e_g L_{x^2-y^2}))$	$Ee_g(1)$
t_{2g}	3d _{zy}	$\psi(t_{2g dzy})$			$\psi_k = \psi(t_{2g dzy})$	Et_{2g}
	3d _{zz}	$\psi(t_{2g dzz})$			$\psi_k = \psi(t_{2g dzz})$	Et_{2g}
	3d _{yz}	$\psi(t_{2g dyz})$			$\psi_k = \psi(t_{2g dyz})$	Et_{2g}

Az eljárás 1–3. lépéseinek eredményeként (π -kötések figyelmen kívül hagyásával) kapott molekulapályafüggvények energiasajátértékei alapján készített energiaszint-diagramot mutatja a 2.20. ábra. A 6 ligandum elektronpárjai (12 elektron) az a_{1g} , t_{1u} és e_g kötőpályákra kerülnek. Ezek a molekulapályák főként ligandumpálya jelleget mutatnak. A központi fématomon eredeti d atompályáin lévő elektronok a t_{2g} és az e_g^* pályákat töltik be. A t_{2g} és az e_g^* pályák energia-sajátértékének különbsége – összhangban a kristálytérelmélettel kapott eredményekkel – a kristálytér felhasadási energiával (Δ) azonos.

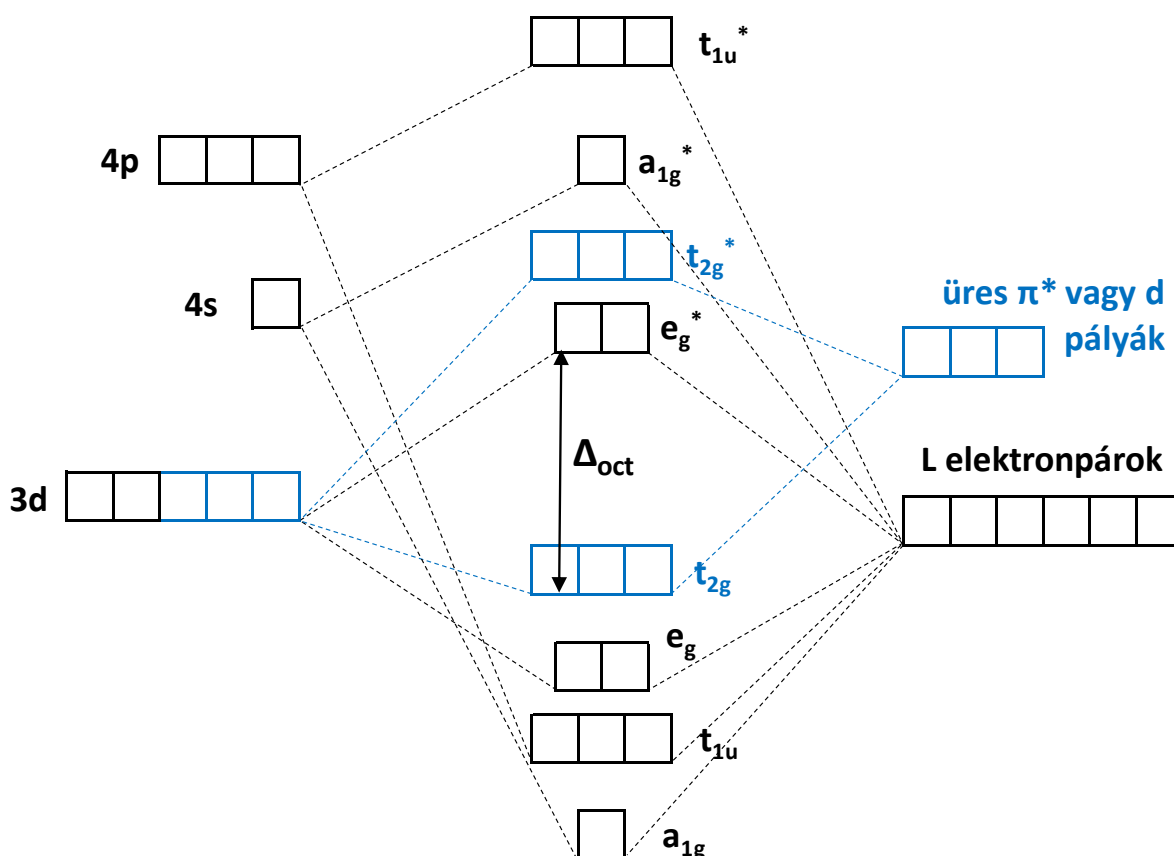


2.20. ábra. LCAO-MO módszerrel kapott molekulapálya energiaszint-diagram egy általános ML_6 komplexre, ahol L σ -donor ligandum

2.7.3.2 σ -donor π -akceptor ligandumokkal képzett oktaéderez komplexek

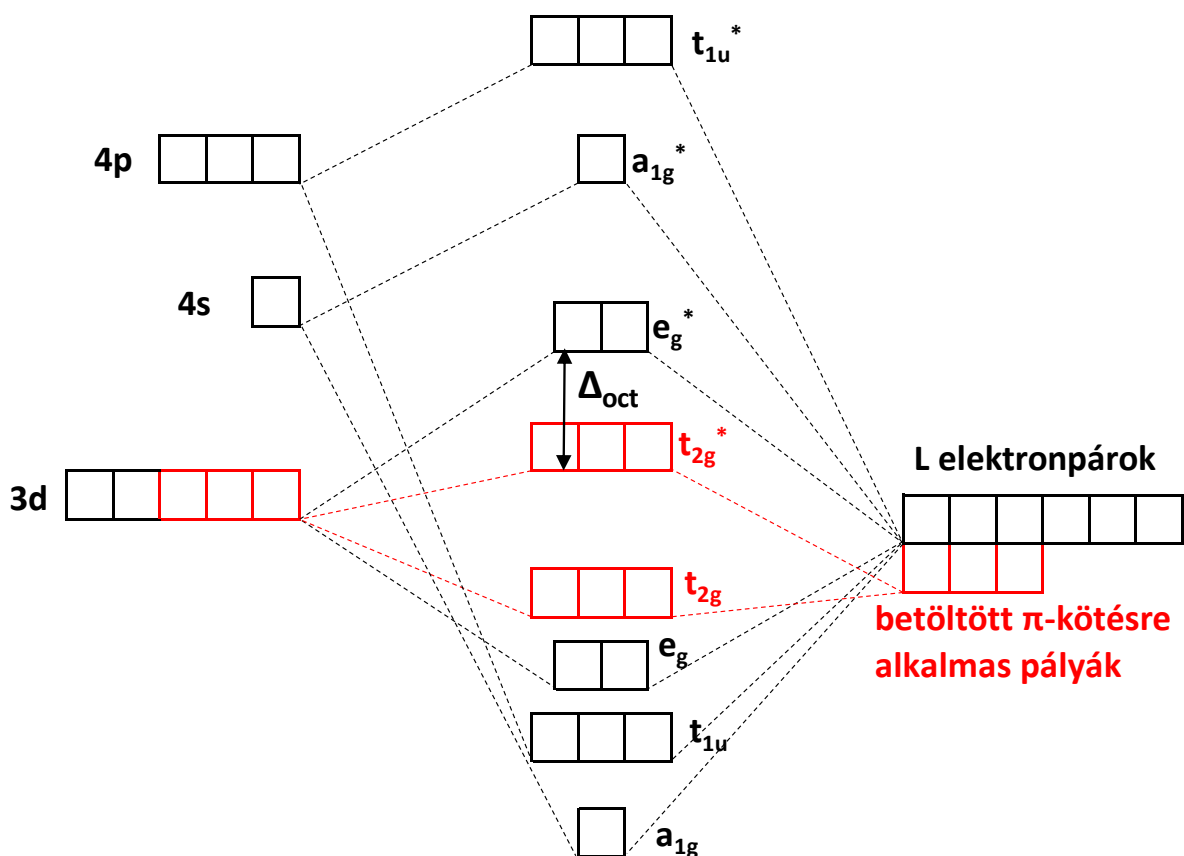
A központi atomnak az eddig figyelembe nem vett t_{2g} pályái tengelyközi irányúak. Ez azt jelenti, hogy a t_{2g} pályák (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) alakja hasonló a $d_{x^2-y^2}$ pálya alakjához. A d_{xy} pálya pl. csak abban különbözik a $d_{x^2-y^2}$ pályától, hogy egymásra merőleges két tartózkodási valószínűségi térrészének szimmetriatengelyei nem azonosak a derékszögű koordinátarendszer x- és y-tengelyével, hanem ezekkel a tengelyekkel 45° -os szöget bezáró, x-y síkban elhelyezkedő, egymásra merőleges egyenesek. Az egyik ilyen tengely környezetében mozgó elektron hullámfüggvénye pozitív, a másik tengely környezetében mozgó elektron hullámfüggvénye pedig negatív előjelű. Ennek következtében a d_{xy} pálya az x- és y-tengelyek mentén elhelyezkedő ligandumokkal π -kötések kialakítására képesek. A ligandum molekulapályái közül legegyszerűbben a donoratomok további nemkötő elektronpárjait tartalmazó p-pályáinak, vagy az esetleges üres d-pályáinak, illetve szintén üres π^* pályáinak kombinációjaként alakíthatunk ki a t_{2g} pályáknak megfelelő szimmetriájú készleteket. A kialakuló molekulapályák energiaszintjei szempontjából külön kell kezelnünk azokat az eseteket, ahol az átfedést létesítő ligandumpályák üresek, illetve betöltöttek. Az előbbi esetre jó példák azok a ligandumok, amelyekben a donoratom a ligandum egy másik atomjával π -kötést létesít, így van üres π^* pályája, vagy a foszfin- és arzin-származékok,

amelyekben a donoratomnak vannak üres d-pályái. Mindkét esetben a megfelelő szimmetriájú üres pálya tipikusan nagyobb energiájú, mint a központi atom t_{2g} pályája. Ekkor, mint ahogy a 2.21. ábra mutatja, a π -kölsönhatás következtében kialakuló t_{2g} kötőpályája energiája kisebb, mint a fématomé, azaz stabilizálódik, aminek következtében a kristálytér paraméter növekszik. Vegyük észre, hogy ez összhangban van a kristálytérelméletnek azon megállapításával, miszerint a σ -donor π -akceptor ligandumok erős tere következtében nagy a kristálytér felhasadás (Δ).



2.21. ábra. LCAO-MO módszerrel kapott molekulapálya energiaszint-diagram egy általános ML_6 komplexre, ahol L σ -donor π -akceptor ligandum

A másik eset, ha a ligandum betöltött pályái (σ vagy π) fednek át a központi atom megfelelő szimmetriájú üres t_{2g} -pályáival. A koordinált halogenidionok, vagy az oxigén donoratomot tartalmazó ligandumok nemkötő σ -elektronpárjai egyfelől megfelelő irányúak a π -kötés kialakításához, másfelől az energiaszintjük általában kisebb, mint központi atom üres t_{2g} pályáinak energiája. Az ilyen komplexeknél (2.22. ábra) a π -kölsönhatás következtében kialakuló t_{2g} kötőpályájára kerülnek a donoratom elektronpárjai, a fématom d-elektronjai pedig a t_{2g}^* és e_g^* lazító pályákra kényszerülnek, azaz destabilizáció következik be, és a kristálytér paraméter csökken. Ez szintén összhangban van a CF-elmélettel, miszerint a σ -donor π -donor ligandumok (VII. és VI. főcsoport donoratomjait tartalmazó ligandumok) gyenge terűek. Ezekkel képzett komplexekben a Δ paraméter értéke kicsi



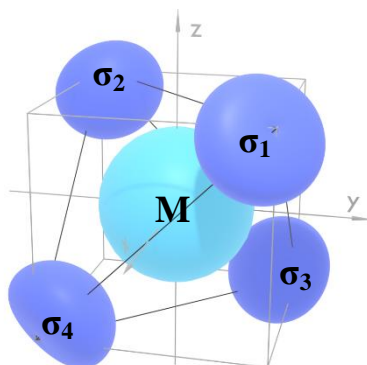
2.22. ábra. LCAO-MO módszerrel kapott molekulapálya energiaszint-diagram egy általános ML_6 komplexre, ahol L σ -donor π -donor ligandum

Az oktaédere komplexekre alkalmazva a molekulapálya-elméletet azt kell látnunk, hogy az ugyancsak kvantumszámokkal jellemezhető hullámfüggvényekkel le lehet írni az egyidejűleg több atommaghoz tartozó elektronok sajátosságait is. Az atompályák hullámfüggvényeinek lineáris kombinációja alapján meghatározott molekulapályák térbeli alakját (az elektronok tartózkodási valószínűségi terét) és energia-sajátértékeit (molekulapálya energia) is meg lehet állapítani. Egy adott molekulapálya energiája alatt azt az energiát értjük, amely a rajta „tartózkodó” elektron leszakításához szükséges. A legfontosabb eredményeket összefoglaló energiaszint-diagramok alapján megállapíthatjuk, hogy a különböző típusú (csak σ -donor, σ -donor és π -akceptor, valamint σ -donor és π -donor) ligandumok koordinációjával képződő oktaédere ML_6 komplexek mágneses és színképi sajátosságaira, valamint a fém-ligandum kötések erősségére is következtethetünk. A következő fejezetben a másik „nagy” szimmetriájú tetraédere komplexek szerkezetének kvalitatív leírásával foglalkozunk az LCAO-MO módszert használva.

2.7.3.3 Tetraédere σ -donor ligandumokkal képzett komplexek

A tetraédere komplexekben a négy ligandum egyenlő távolságra van a központi atomtól. Ezt úgy ábrázolhatjuk, hogy a központi atom a derékszögű koordináta-rendszer (0, 0, 0) pontjában található, ami egyúttal egy kocka középpontja is. A négy – legegyszerűbb esetben azonos –

ligandum pedig a kocka nyolc csúcsából négyet foglal el, egymástól azonos távolságra (2.23. ábra).



2.23. ábra. A központi atomhoz négy ligandum koordinációjával kialakuló tetraédres molekula vázlatos rajza

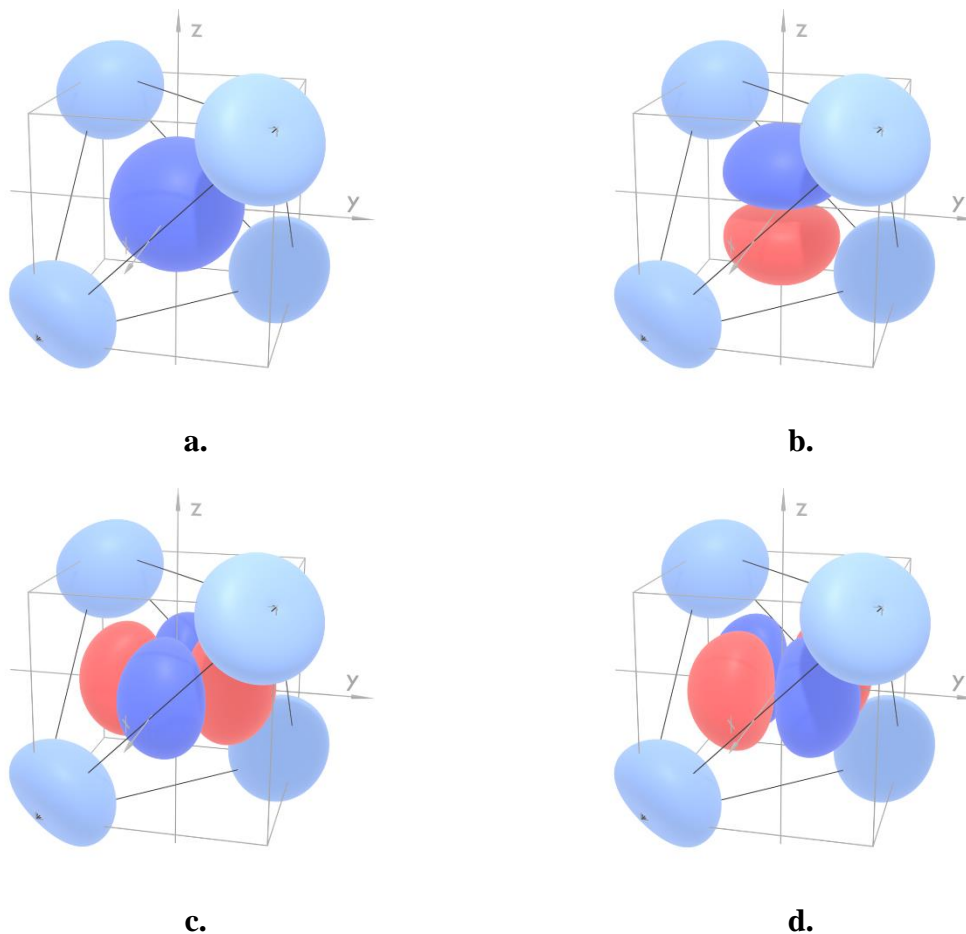
Az ilyen molekulák szimmetriasajátságaik alapján a T_d pontcsoportba tartoznak, melyek jellemzőit a 2.11. táblázat mutatja. Ennek felhasználásával megadhatjuk a központi atom vegyértékpályáinak (4s, 4p, 3d) sajátságait reprezentáló szimmetriajeleket. A 4s sajátságainak az A_1 szimmetria felel meg, az a_1 pedig ezekkel a szimmetriaelemekkel jellemezhető atom-, illetve molekulapályák jele. A 4s atompályából származó molekulapályák jele tehát a_1 . Vizsgáljuk meg, hogy a p_x , p_y , p_z , valamint a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} , továbbá a d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} pályák mely szimmetriaelemek (E , C_3 , C_2 , σ , S_4) szerinti szimmetriaműveletekkel vihetők vissza önmagukba. Ekkor megállapíthatjuk, hogy ezek az atompályacsoportok T_1 , E , és T_2 szimmetriájúak, és a belőlük leszarmaztatható molekulapályák jele rendre t_1 , e és t_2 . A következő feladat a négy ligandum σ -donor pályájának hullámfüggvényéből a központi atom pályái szimmetriájának megfelelő kombinációk létrehozása.

2.11. táblázat. A T_d pontcsoport karaktertáblázata

	E	$8C_3$	$2C_2$	6σ	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	1
T_2	3	0	-1	1	-1

Könnyű belátni – különösen a 2.24.a. ábra alapján –, hogy a központi atom a_1 pályájával kötést kialakító négy ligandumpálya azonos mértékben járul hozzá a megfelelő molekulapálya kialakításához, ezért a ligandum hullámfüggvénye a következő:

$$\psi(a_{1L}) = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \quad (2.22)$$



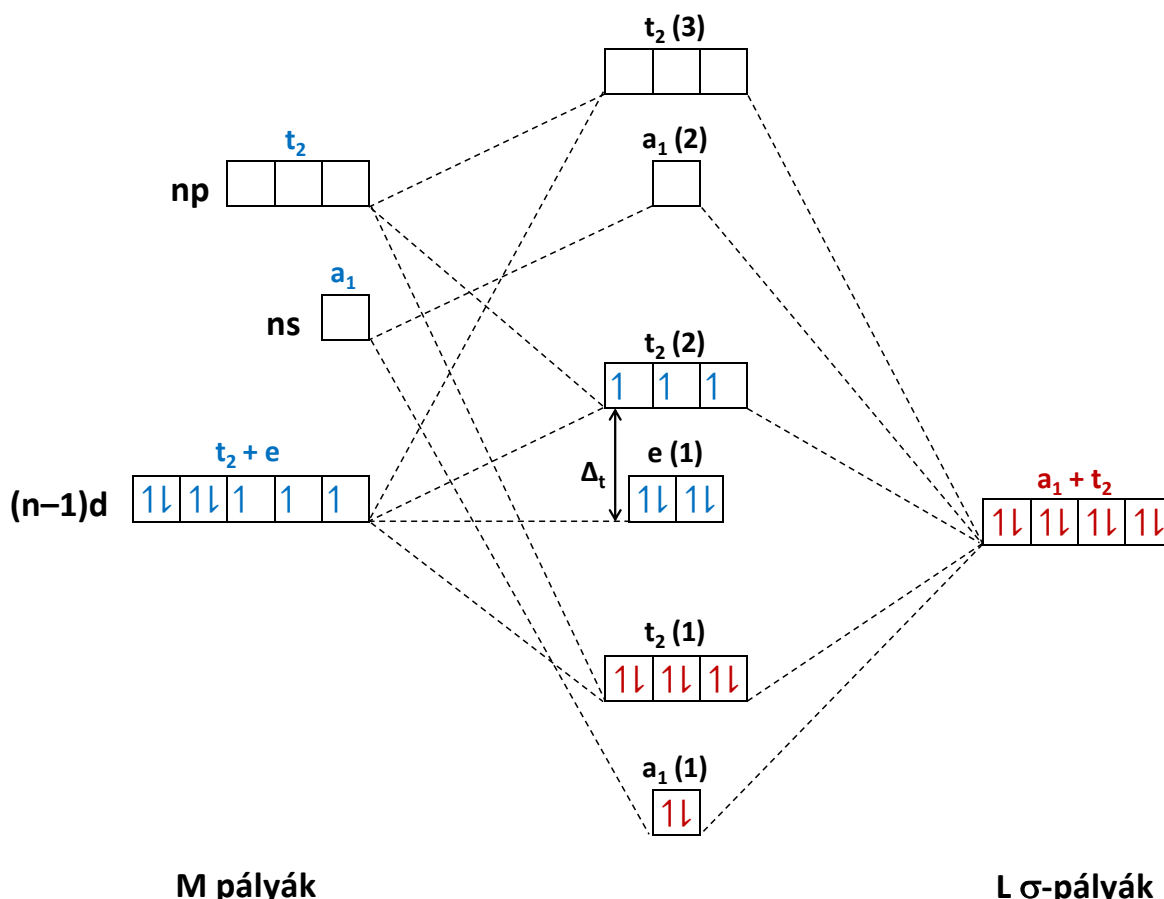
2.24. ábra. A központi atom $4s$ (a.), $4p_z$ (b.), $3d_{x^2-y^2}$ (c.) és $3d_{xy}$ (d.) pályáinak, valamint a ligandumok σ -donor pályáinak elrendeződése a tetraéderes térben

A központi atom p_z pályáját leíró hullámfüggvény előjelet vált az M és ezzel együtt a tetraéder középpontjában. Pusztán geometriai megfontolás alapján megállapítható, hogy a 3. és 4. ligandum koordinálódó σ_3 , σ_4 pályái ezzel a p_z pályával csak akkor eredményeznek kötést kialakító átfedést, ha a hullámfüggvényüket negatív előjellel vesszük figyelembe a kombináció során. Hasonló gondolatmenet alapján állítjuk elő a p_x és p_y pályákkal átfedést biztosító ligandumpálya-kombinációkat is. A központi fémion (fématom) $3d_{z^2}$ és $3d_{x^2-y^2}$ pályáinak (2.24.c. ábra) vizsgálata arra a következtetésre vezet, hogy ezekkel átfedő ligandumpálya-kombináció nem valósítható meg. Ugyanakkor a d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} pályák (2.24.d. ábra) szimmetriájának megfelelő ligandumpálya-kombinációk előállíthatók. Ezeket a ψ_L ligandumpálya-kombinációkat a 2.12. táblázatban tüntettük fel. A központi atom p- és d-pályák szimmetriájával egyező ligandumpálya-kombinációkat összevetve megállapítható, hogy azonos függvényeket találunk p_x-d_{yz} , p_y-d_{xz} és p_z-d_{xy} párokra. Ebből arra következtethetünk, hogy a komplex elektronszerkezetét leíró hullámfüggvények három csoportját a központi atom p_x , p_y , p_z és d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} pályái, valamint a négy ligandum σ -pályájával képzett három különböző kombináció felhasználásával állíthatjuk elő. Az így kapott hullámfüggvényekhez – $t_2(1)$, $t_2(2)$, $t_2(3)$ – három különböző energia-sajátérték

tartozik, ahogy ezt a 2.25. ábra mutatja. A ligandumok σ -elektronpárjai stabilizálódnak a koordinatív kötések kialakulásával. A legkisebb energiájú molekulapálya lényegében a központi atom üres s-pályája és a ligandumpályák kombinációjának következménye. A következő $t_2(1)$ molekulapálya pedig a központi atom üres p-pályái, a félig betöltött d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} pályái és a ligandumpályák kombinációjából származik, éppúgy, mint a $t_2(2)$ és a $t_2(3)$ molekulapályák. Az $e(1)$ molekulapálya forrása a központi atom kétszeresen elfajult e-pályája. A $t_2(2)$ és az $e(1)$ molekulapálya energiaszintje közötti különbség a ligandumtér felhasadással ($10D_q = \Delta$) egyenlő. A komplex $t_2(2)$ molekulapályáin három párosítatlan elektron van, ami alapján megállapíthatjuk, hogy a komplex alapállapota kvartett spinmultiplicitású. Egy elektron gerjesztése a $t_2(2)$ pályákra a párosítatlan elektronok számát nem változtatja és ugyanez mondható el a második elektron gerjesztéséről is. A Co(II) tetraédes [CoX₄]²⁻ komplexeket képez néhány egyszerű és jól ismert szervetlen ionnal (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, N₃⁻, NCO⁻, OH⁻). A komplexek színepei alapján a $10D_q$ értéke 2600–4600 tartományban változik a következő sorrendben: N₃⁻ < I⁻ < Br⁻ < NCO⁻ = Cl⁻ < OH⁻. A látható tartományban észlelhető elnyelési színeképek sávjai finomszerkezetet mutatnak.

2.12. táblázat. A tetraédes komplex központi atomjának és a négy ligandum σ -pályáiból képzett megfelelő szimmetriájú ψ hullámfüggvényei. A ψ_M - és ψ_L -függvények megfelelő lineáris kombinációjával a komplex molekulapálya-hullámfüggvényei és a molekulapályák energiasajátértékei meghatározhatók

	központi atom		ligandum	
	pálya	ψ_M -függvények	pálya	ψ_L -függvények
a ₁	4s	$\psi(a_{1M})$	σ_L	$\psi(a_{1L}) = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
		$\psi(a_{1M})$		$\psi(a_{1L}) = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
t ₁	4p _x	$\psi(t_{2xM})$	σ_L	$\psi(t_{2xL}) = (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$
	4p _y	$\psi(t_{2yM})$		$\psi(t_{2yL}) = (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
	4p _z	$\psi(t_{2zM})$		$\psi(t_{2zL}) = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
t ₂	3d _{xy}	$\psi(t_{2dzy})$	σ_L	$\psi(t_{2xyL}) = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
	3d _{xz}	$\psi(t_{2dxz})$		$\psi(t_{2xzL}) = (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
	3d _{yz}	$\psi(t_{2dyz})$		$\psi(t_{2yzL}) = (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$
e	3d _{z²}	$\psi(e_{d_z^2})$	σ_L	–
	3d _{x²-y²}	$\psi(e_{d_{x^2-y^2}})$		–



2.25. ábra. Egy d^7 elektronkonfigurációjú központi atommal és σ -donor ligandumokkal képződő T-4-es komplex LCAO-MO módszerrel meghatározott molekulapálya energiaszint-diagramja

A bemutatott példák alapján megállapíthatjuk, hogy az LCAO-MO módszer kiváló eszköz mind az elméleti, mind a gyakorlati komplexkémikusok számára. Az utóbbi szakemberek a szimmetriasajátságok egyszerű felhasználásával képesek kvalitatív módon értelmezni a csak σ -donor ligandumokkal képzett oktaéderes komplexek elektronszerkezetét, és jó becslést adni a komplexek mágneses szuszceptibilitására a párosítatlan elektronok száma alapján. Az elméleti kémikusok pedig jó közelítéssel képesek meghatározni az e_g és t_{2g} molekulapályák energia-sajátértékei közötti különbséget, ami a ligandumtér felhasadás ($10D_q$), illetve kristálytér felhasadás mértékével (Δ) egyenlő. Az előző fejezetek alapján is tudjuk, hogy $10D_q = \Delta$. Arra is rá lehet mutatni, hogy a π -akceptor sajátságot is mutató σ -donor ligandumok erősebb terűek, aminek eredményeként a $10D_q$ lényegesen nagyobb, mint a csak σ -donor ligandumokkal képzett oktaéderes komplexek $10D_q$ értéke. Ezzel szemben a π -donor képességgel rendelkező ligandumok koordinációja a ligandumtér felhasadás csökkenését eredményezi. Tanulságosnak bizonyult a σ -donor ligandumokkal képzett tetraéderes komplexek szerkezetének vizsgálata is. A szimmetriasajátságok alapján kimutatható, hogy a ligandumok σ -pályáinak hullámfüggvényeivel a központi atom p_x , p_y , p_z , illetve d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} atompályák szimmetriájának megfelelően képzett lineáris kombinációi azonos hullámfüggvény-készletekhez vezetnek.

2.7.4 A ligandumtér-elmélet néhány koordinációs vegyület elektrongerjesztési színeképe

2.7.4.1 A ligandumtér-elmélet alapjai

Az átmenetifémekkel képzett komplexek tér- és elektronszerkezetéből adódó legjellemzőbb sajátosságai – a párosítatlan elektronok száma által meghatározott mágneses tulajdonság mellett – a rendkívül változatos színvilág. A látható fény tartományában a különböző energiájú fotonok elnyelése eredményeként viszonylag kis intenzitású sávok jelennek meg a komplexek oldatáról, vagy szilárd mintáiról felvett elnyelési, illetve reflexiós színeképeiben. Ezek d-d átmenetekhez rendelhetők, amelyek spinmegengedettek, de szimmetriatiltottak. A kis intenzitás az utóbbi következménye. A színeképek jellemzői, a sávok maximumának helye a színeképben, vagyis a vizsgált molekula alap- és gerjesztett állapotai közötti energiakülönbségek a korábban tárgyalt kristálytérelmélet alapján is értelmezhetők. Az adatok részletesebb vizsgálata azt mutatja, hogy ez elsősorban azokra a komplexekre érvényes, amelyeket alkotó fémion(ok) és a ligandumok közötti kölcsönhatás ionos, azaz elektrosztatikus jellegű. Ha azonban valamely központi atom és a ligandumai közötti kölcsönhatás kovalens jellege is számottevő, a ligandumtér-elmélet pontosabb magyarázatot ad a megfigyelt jelenségekre, azaz a színeképben megjelent sávok helyzetére.

Mi is a ligandumtér-elmélet lényege? A 2.7.1 fejezetben részletesen foglalkoztunk a kristálytérelmélettel, amelynek alapelve, hogy a komplexképződés csak a központi atom és a ligandumok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás következménye éppúgy, mint az ionos vegyületek kristályrácsának kialakulása. A 2.7.3 fejezetben pedig az LCAO módszerrel közelített molekulapályákkal írtuk le a komplexek elektronszerkezetét. Az utóbbi előnyeként emelhető ki, hogy a központi atom és a ligandumok közötti kovalens kötések erősségére a kísérleti tapasztalatokkal összhangot mutató eredményhez vezet. Nem szabad azonban megfeledkeznünk ennek az ún. „független elektron” modellnek a hiányosságairól. Nevezetesen arról, hogy a pontos leíráshoz az elektron-elektron kölcsönhatásokat is figyelembe kellene venni. Mivel ez a két modell lényegében nagyon különböző – talán azt is lehetne mondani, ellentétes – alapelve épül, a jól érzékelhető előnyeik mellett hiányosságaik is kimutathatók. Joggal merültek fel az utóbbiak kiküszöbölésére és az előnyök megtartására irányuló elképzelések. Pontosan ilyen céllal alkották meg a ligandumtér-elméletet, amely az egyszerű kristálytérelmélettől annyiban különbözik, hogy figyelembe veszi a központi atomok és a ligandumok közötti kovalens kölcsönhatást is. A kristálytérelmélet szerint az elektron-elektron taszítási energia a szabad fémion színeképéből meghatározott érték. A központi atom és a ligandumok közötti kovalens kölcsönhatás következményeként azonban várható, hogy a központi atom d-elektronjainak energia-sajátértékei nem azonosak a szabad központi ionéval. Ezért nyilvánvaló, hogy az elektronok között fellépő taszítási energia is változik a kovalens kölcsönhatás miatt. A ligandumtér-elmélet gyakorlatilag ezt a változást veszi figyelembe úgy, hogy az elektronok közötti taszítást a kovalens kötés erősségétől függő paraméternek tekinti.

Korábban (2.7.1. fejezetben) rámutattunk, hogy az elektron-elektron taszítás kvantummechanikai megfontolások alapján a következő összefüggés alapján számítható.

$$E_{el} = \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.23)$$

A ligandumok elektron-elektron taszításra gyakorolt hatását perturbációként közelítve becsülhetjük a következő egyenlet alapján.

$$E_{el} = \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{\varepsilon e}{r_{ik}} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.24)$$

ahol ε a koordinált ligandumok effektív töltése, és r_{ik} -k a d-elektronok és a ligandumok közötti távolságok. Ez az összefüggés azt sugallja, hogy az elektron-elektron taszítást figyelembe vevő paraméterek, vagyis a Racah-paraméterek (A, B, C), a szabad ion paramétereikhez viszonyítva, a ligandumok hatásának mértékétől függően változnak. Később látni fogjuk, hogy ligandumtér változásra elsősorban a B paraméter érzékeny. Minél erősebb terű a ligandum, annál nagyobb mértékben csökken a B Racah-paraméter a szabad ion B paraméteréhez (B_0) viszonyítva. A központi atom és a ligandumok közötti kovalens kötés erősödésének következményeként a központi atom d-elektronjainak pályái diffúzabbá válnak, azaz az ilyen d-pályák nagyobb kiterjedésűek, mint a szabad ion d-pályái. Következésképpen a d-elektronok közötti távolság nő, ami az elektron-elektron taszítási energia csökkenéséhez vezet. Ezzel összhangban a B Racah-paraméter csökkenése érzékelhető.

A ligandumtér-elmélet lényeges eleme, hogy a Racah-paramétereket úgy változtatjuk, hogy – elsősorban a látható színeképek sávjainak helyzetéből származó – kísérleti adatokhoz a kristálytérelméletből számítottaknál pontosabban illeszkedőkhöz jussunk. A paramétereket kísérleti adatokból határozzuk meg, de általában a kísérletileg megfigyelhető független adatok száma kisebb, mint a paraméterek száma. Éppen ezért aligha jelenthetjük ki, hogy a ligandumtér-elmélet általános érvényű. Csupán azt állíthatjuk, hogy ezzel az elmélettel a kísérleti adatok következetesen értelmezhetők olyan paraméterek felhasználásával, amelyek értékei fizikai szempontból is észszerűek.

Nem meglepő, hogy jelentős figyelem irányult azokra a kísérletekre, amelyek alapján várható volt a független adatok számának növelése. Ezek közé sorolható, pl. a komplexek meghatározott geometriájú egykristályba ágyazása annak érdekében, hogy a folyadékfázisban minden irányban azonos valószínűséggel beálló molekulák helyett térben rendezetteket kapjunk. Ilyen körülmények között polarizált fényel felvett elnyelési színeképek elvileg további adatokat szolgáltathatnak a komplex szerkezetéről. A módszer azonban csak az oktaéderes és tetraéderes szerkezeteknél kisebb szimmetriát mutató komplexek esetén alkalmazható. Egy másik elvi lehetőség a jellemző fizikai sajátságok (mint pl. a mágneses szuszceptibilitás) mérése különböző – elsősorban kicsi, 0–30 K – hőmérséklet értékeken. A kisenergiájú szintek betöltöttsége függ a hőmérséklettől, és mivel a mágneses tér kis

felhasadást indukál, a mágneses szuszceptibilitás hőmérséklet függvényében mért változása alapján e szintek energiája közötti különbségek mértékére következtethetünk. Sajnálatos módon az olyan kis hőmérsékleteknél, ahol valóban megszűnik bizonyos szintek betöltöttsége, és ennek következtében további hasznos adatokhoz juthatnánk, más gyengébb kölcsönhatásokat, mint pl. a rácsrezgések „kifagyását” kell figyelembe venni, ami újabb paraméter bevezetését vonja maga után. Ezek az ismeretek olyan elméleti modell kidolgozására sarkallták a kutatókat, amely valamennyi lehetséges ligandumtér paraméter közötti kapcsolatot feltárja, ugyanakkor ezeknek a paramétereknek a száma észszerűen kicsi. Sok ilyen modellel foglalkoztak, és számos figyelemreméltó eredmény született. Mindazonáltal egyszerű és általános érvényű módszert nem sikerült kidolgozni.

A paraméterek száma természetesen függ a komplex térszerkezetétől. Az olyan nagy szimmetriájú szerkezetek esetén, mint pl. a szabályos oktaéder vagy tetraéder kevesebb paraméterrel érhető el megfelelő pontosságú leírás, mint a tetragonális, vagy trigonálisan torzult oktaéderes komplexeknél. Éppen ezért a ligandumtér-elmélet előnyeit, és bizonyos értelemben hátrányait, is célszerű a már megszokott egyszerű, oktaéder, illetve tetraéder térszerkezetű komplexek példáján bemutatni. A ligandumtér-elmélet keretében is az egyik legfontosabb paraméter a kristálytér-felhasadás (Δ), illetve ligandumtér-felhasadás mértéke ($10D_q$, $\Delta = 10D_q$), amit az előzőekből adódóan több tényező határoz meg, mint a ligandumok „kristálytere”. Nevezetesen, három tényezőt kell szem előtt tartani:

1. A már említett ligandumok által létrehozott elektrosztatikus kristálytér hatását, ami elvileg a (2.23) összefüggés alapján vehető figyelembe.
2. A ligandum-fém σ -kötések hatását, mivel ezektől a komplex szimmetria sajátosságaitól (térszerkezetétől) függően a központi atom e_g (pl. oktaéderes), vagy t_2 (pl. tetraéderes) pályáinak energiája is függ.
3. A központi atom és a ligandumok között kialakuló π -kötések hatását, amelyek a szintén a központi atom t_{2g} (pl. oktaéderes komplex), vagy e (pl. tetraéderes) pályáinak energiaszintjét módosítják.

Meg kell jegyezni, hogy nemcsak ezek a tényezők befolyásolják a kristálytér/ligandumtér felhasadás mértékét, de a továbbiaknak kisebb a hatása, mint az itt felsoroltaké.

2.7.4.2 A koordinációs övezet összetételének hatása a komplex geometriára és a termék energiájára, illetve felhasadására

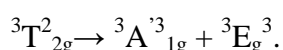
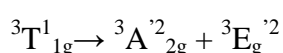
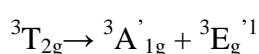
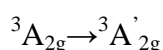
Ahogy fentebb megemlítettük a kristálytér, vagy ligandumtér szimmetriájának csökkenése következtében színeképek összetettebbé válnak. Pontosabban fogalmazva pl. egy tetragonálisan torzult oktaéderes komplex színeképben több sáv jelenik meg, mint az azonos központi atomú oktaéderes komplex színeképében. Ez annak a következménye, hogy a szimmetriacsökkenés eredményeként a komplex molekulának több energiaszintje van, mint a megfelelő nagyobb szimmetriájú komplexnek. Másképpen fogalmazva az egynél nagyobb (pálya (L)) multiplicitású állapotok felhasadhatnak a torzulás következtében. Szemléletesen

ezt a jelenséget a központi atom d-pályák energiájának felhasadásával is magyarázhatjuk. A központi atom öt d-pályája gömbszimmetrikus térben azonos energiájú (ötszörösen elfajult állapot; d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Oktaéderez térben a t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) kisebb energiájúvá, míg az e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) nagyobb energiájúvá válik. Tetraéderez térben pedig az e pályák energiaszintje nagyobb, mint a t_2 -pályáké.

Ha a központi atomhoz különböző ligandumok koordinálódnak, pl. ML_4X_2 típusú komplexet képezve, a komplexeknek a tér- és elektronszerkezete függ az X ligandumok egymáshoz viszonyított helyzetétől (*cisz*- és *transz*-izomerek). A *transz*-izomer tetragonálisan torzult oktaéder. Az L és X ligandumok térerősségétől függően az M-X távolság z-tengely mentén nagyobb, vagy kisebb, mint az M-L távolságok. Ez a tetragonális torzulás a háromszorosan (t_{2g}), illetve kétszeresen (e_g) elfajult állapotok energiájának felhasadásához vezet. Mindkét állapot két-két szintre hasad. Ha z-tengely mentén nagyobb távolságra helyezkednek el a ligandumok, mint az x- és y-tengely mentén koordinálódó ligandumok (megnyúlás a z-tengely mentén) a d_{xy} pálya energiája nagyobb, míg a másik két t_{2g} d-pálya (d_{xz} , d_{yz}) energiája kisebb, mint oktaéderez térben. Az e_g pályák (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) közül a d_{z^2} pálya energiája csökken, a $d_{x^2-y^2}$ energiája pedig nő az oktaéderez tér elfajult e_g pályák energiájához viszonyítva. Ezeket az energiaszintekben bekövetkező változásokat a tetragonális torzulás mértékét kifejező $D_4(4)$ és $D_2(4)$ paraméterekkel lehet figyelembe venni. Vegyük észre, hogy a z-tengely menti megnyúlás a z-tengely irányába orientált pályák energiájának csökkenéséhez, míg az xy síkban elhelyezkedő pályák energiájának növekedéséhez vezet az oktaéderez térben észlelthez viszonyítva. Vagyis ez a tetragonális torzulás azt eredményezi, hogy z-tengely mentén csökken a központi atom d-elektronjaira ható taszítás, miközben az xy síkban nő a megfelelő d-elektronokra ható taszítás. Míg az e_g pályák „tengely irányúak”, addig a t_{2g} pályák „tengelyközi irányúak”. Ebből következik, hogy tetragonális torzulás hatására az e_g pályák energiájának felhasadása nagyobb, mint a t_{2g} pályáké. Könnyű belátni, hogy egy síknégyszetes szerkezetű ML_4 komplexet olyan tetragonálisan torzult oktaéderez komplexként is meg lehet közelíteni, amelynek z-tengely menti ligandumai nagyon eltávolodnak (végtelen távolságra kerülnek) a központi atomtól. Ezeknél a komplexeknél a legkisebb energiájú szint a d_{xz} , d_{yz} pályák energiája, ezt követi a többi d-pálya növekvő energiaszint szerint; $d_{z^2} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$ (lásd 2.7.1.7. fejezet 2.14. ábra). Érdemes megfontolni, hogy az *transz*- ML_4X_2 komplexek esetében az L és X ligandumok sajátságai hogyan befolyásolják a komplex térszerkezetét. Észszerűen azt várjuk, hogy ha az L és X ligandumok erőtere (térerőssége) azonos, vagy közel azonos, akkor a t_{2g} és e_g szintek energiájának felhasadása kicsi, aminek következtében az oktaéderez ML_6 és MX_6 komplexekéhez hasonló elnyelési színeképet észlelhetünk a fény látható tartományában. Ha X térerőssége kisebb, mint L térerőssége, akkor a d-pályák energiájának sorrendje rendre (d_{xz} , d_{yz}) < (d_{xy}) < (d_{z^2}) < ($d_{x^2-y^2}$), ahogyan az a z-tengely mentén megnyúlt tetragonálisan torzult oktaéderez szerkezet esetén kialakul. Ellenkező esetben, vagyis ha az X térerőssége nagyobb, mint az L ligandumé, akkor az e_g pályák közül a $d_{x^2-y^2}$ pálya energiája kisebb, mint a d_{z^2} pálya energiája. A t_{2g} állapot felhasadása eredményeként a d_{xy} energiája kisebb, mint az azonos energiájú kétszeresen

elfajult állapoté (d_{xz} , d_{yz}), azaz a sorrend a következő $(d_{xy}) < (d_{xz}, d_{yz}) < (d_{x^2-y^2}) < (d_z^2)$ (2.26. ábra).

Elméletileg két- és háromfogú ligandumokkal képzett hatos koordinációs számú komplexek esetében kialakulhatnak olyan szerkezetek, melyek háromértékű szimmetriatengelye az oktaédereként közelített alakzat két egymással szemben, párhuzamos síkokban lévő szabályos háromszögei súlypontján halad át. Elméletileg a tetragonális viszonyokhoz hasonlóan a trigonális szimmetria esetén is felhasadnak a megfelelő oktaédes állapotok. Így pl. a d^2 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek oktaédes térben észlelhető állapotai trigonális torzulás hatására a következők szerint változnak:



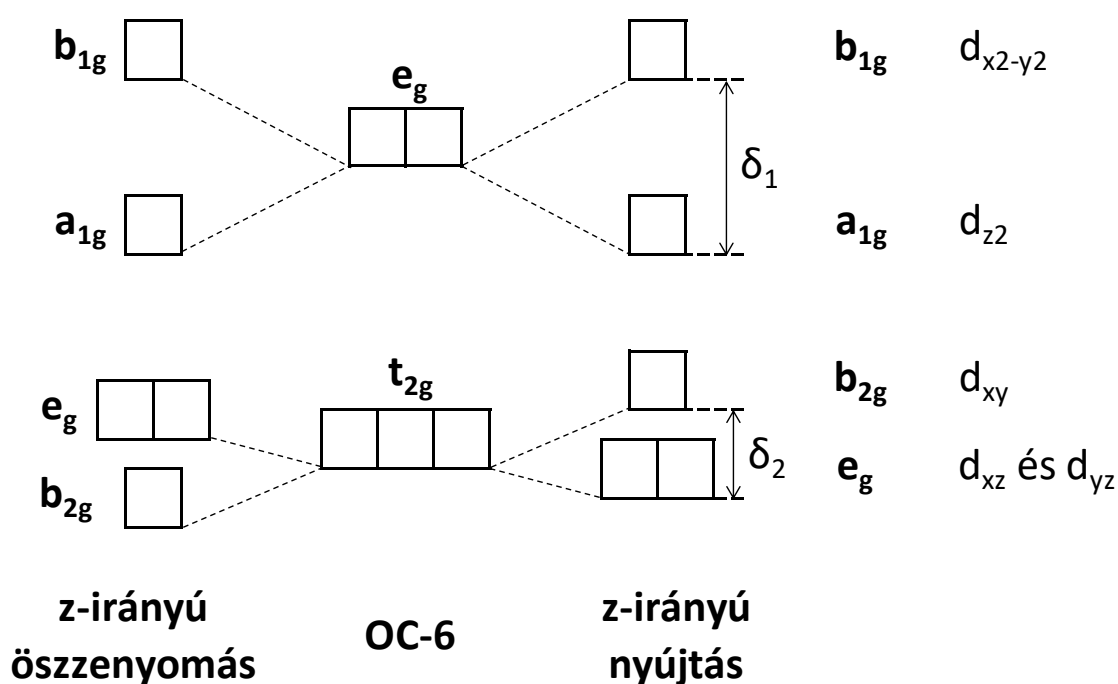
Látható, hogy a háromszorosan elfajult állapotok felhasadnak, egy egyszeresen és egy kétszeresen elfajult állapotra. A felhasadás mértékét, vagyis az energiaszintekben bekövetkező változást a trigonális torzulást figyelembe vevő $D_2(3)$ és $D_4(3)$ ligandumtér paraméterekkel lehet leírni. Érdeemes megemlíteni, hogy a kétfogú és többfogú kelátligandumokkal képzett komplexeknél bekövetkező trigonális torzulás olyan kicsi, hogy a komplexek szobahőmérsékletű oldatairól felvett színeképein gyakran nem észlelhető.

2.7.4.3 További geometriai torzulások

2.7.4.3.1 A Jahn–Teller-hatás

Az ML_6 összetételű, várhatóan oktaédes szerkezetű, komplexek színeképeiben is észlelhetünk sávfelhasadásra utaló sávkiszélesedést. Ez az oktaédes szerkezet torzulásaként értelmezhető, aminek egyik lehetséges okára a Jahn–Teller-elv mutat rá. **A Jahn–Teller-elv kimondja, hogy minden nemlineáris molekula vagy ion, amelynek valamely állapota pályamomentum szerint elfajult lenne, geometriai torzulás következtében stabilizálódik, ami együtt jár az elfajultság mértékének csökkenésével.** Ez azt jelenti, hogy a d^n elektronkonfigurációjú központi atomokkal képzett komplexek E_g , T_{1g} , T_{2g} termjei bizonyos torzulásokra – amelyek csökkentik a szimmetriát – nem stabilisak. Vagyis a csoportelméleti alapokon megfogalmazott Jahn–Teller-elv azt mondja ki, hogy egy szabályos oktaédes komplex a szerkezet torzulása révén stabilizálódik, de nem mond semmit a torzulás mértékéről. A Jahn–Teller-hatásra gyakran hivatkoznak a kristályszerkezet meghatározások során, de talán a legmeggyőzőbb adatokat az elv alátámasztására az oktaédes $Cu(II)$ -komplexek színeképei szolgáltatják. E komplexek központi atomjának elektronkonfigurációja d^9 , oktaédes térben $t_{2g}^6 e_g^3$, amiből következik, hogy az alapterm 2E_g lenne. Az oktaéder z-

tengelye mentén bekövetkező torzulás, a fém-ligandum kötőhossz növekedése az e_g molekulapályák energiaszintjének felhasadásához vezet. Mivel a kisebb energiájú pályán két, a nagyobb energiájún pedig egy elektron helyezkedik el a stabilizáció mértéke $\delta_1/2$, ahol δ_1 az e_g pályák felhasadása. Érdeemes megemlíteni, hogy a geometriai torzulás együtt jár a t_{2g} pályák felhasadásával kétszeresen elfajult e_g és egyszeresen elfajult b_{2g} pályára. Ez a felhasadás, amit általában δ_2 -vel jelölünk sokkal kisebb, mint δ_1 . Éppen ezért az oktaédes komplexek Jahn–Teller-torzulása elvileg akkor észlelhető, ha az alapállapot elektronkonfigurációja $t_{2g}^3 e_g^1$ (nagy spinszámú komplex) $t_{2g}^6 e_g^1$, vagy $t_{2g}^6 e_g^3$. További lehetőség, amire kiváló példa a $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, vagy néhány kobalt(III)komplex színe, ha a gerjesztett állapot elektronkonfigurációja e_g^1 , illetve $t_{2g}^5 e_g^1$ (lásd később 2.7.4.1 és 2.7.4.4 fejezetekben).



2.26. ábra. d-pályák felhasadása tetragonálisan torzult oktaédes térben

2.7.4.3.2 A központi atomtól függő spin-pálya csatolás hatása a termekre

A legtöbb átmenetifém-komplex elnyelési színeinek látható tartományában spinmegengedett átmenet következtében megjelenő sávok meglehetősen szélesek, félértékszélességük kb. 3000 cm^{-1} . Mindez azt jelenti, hogy ha van is valamilyen kölcsönhatás az adott rendszerben, csak akkor észlelhető, ha a felhasadás mértéke legalább 1000 cm^{-1} . Ilyen hatás lehet – a Jahn–Teller-hatás mellett – a spin-pálya kölcsönhatás is.

A kristálytérelmélet ismertetése során feltételeztük, hogy az elektron mozgásából származó pályamomentum és a spinkvantumszámmal jellemzett spinmomentum egymástól függetlenül kezelhető mennyiségek (Russel–Saunders-csatolás). A 3F termszimbólummal pl. olyan állapotot jelölünk, amelynek spinmultiplicitása 3 és az eredő mellékkvantumszám

szerinti pályamultiplicitása 7. Az előbbi azt mutatja, hogy két párosítatlan elektron jellemzi ezt az állapotot, azaz az eredő spinkvantumszám $S = 1$, amiből $2S + 1 = 3$. Az utóbbi pedig abból adódik, hogy az F szimbólum jelentése $L = 3$ (L az eredő mellékkvantumszám), amiből a pályamultiplicitás $2L + 1 = 7$.

Az elektronspin azt fejezi ki, hogy az elektron önmagában is úgy viselkedik, mint egy kicsi mágneses dipólus, és ez a dipólus külső mágneses térben meghatározott irányba áll be. Hasonlóan az elektron meghatározott pályán végzett mozgása következtében is – az S állapotok kivételével – kialakul egy mágneses dipólusmomentum. Ezért, ha a spinmomentumokat és a pályamomentumokat külön-külön kezeljük, akkor azt feltételezzük, hogy a két mágneses dipólus nem lép egymással kölcsönhatásba. Természetesen ezek egymásra hatnak, és ezt a hatást fogalmazzuk meg a spin-pálya kölcsönhatás, vagy csatolás. A részletes elméleti megfontolások helyett, csupán a számunkra legfontosabb eredményekre helyezzük a hangsúlyt. Leginkább arra kell rámutatni, hogy a spin-pálya kölcsönhatás az elfajult állapotok felhasadásához vezet. Tudjuk, pl. hogy a ${}^4T_{1g}$ alterm 12 azonos energiájú mikroállapotot foglal magába. Ez a term a spin-pálya csatolás következményeként további három alszintre hasad, mivel bizonyos „spin” és „pálya mágnes” elrendeződések energetikailag stabilabbak, mint a többi. A kristálytér termek spin-pálya komponenseinek száma a spin- és pályamultiplicitástól függ. Néhány term lehetséges spin-pálya szintjeinek számát a 2.7.12 táblázatban foglaltuk össze.

2.13. táblázat. Néhány term lehetséges spin-pálya szintjeinek száma

Term	${}^1A_{1g}$	${}^6A_{1g}$	${}^2A_{2g}$	${}^3A_{2g}$	${}^4A_{2g}$	2E_g	5E_2
Spin-pálya szintek száma	1	1	1	1	1	1	1
Term	${}^3T_{1g}$	${}^4T_{1g}$	${}^5T_{1g}$	${}^2T_{2g}$	${}^3T_{2g}$	${}^4T_{2g}$	${}^5T_{2g}$
Spin-pálya szintek száma	3	3	3	2	3	3	3

A különböző szintek felhasadásának mértéke a központi atom minőségétől függ, és elvileg meghatározható a gázhalmazállapotú szabad atomok és ionok színekéből. A tapasztalatok szerint a központi atom rendszáma és az oxidációs állapota határozza meg a csatolási állandó ζ (zeta) értékét. A Ti^{3+} csatolási állandójának értéke, pl. 158 cm^{-1} ami sokkal kisebb, mint a titán(III)komplexek elnyelési színekében megjelenő sávok félértékszélessége. Következésképpen ez a felhasadás nem észlelhető. A Ni(II) esetében a csatolási állandó 703 cm^{-1} , ami azt sugallja, hogy a $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ színekében megfigyelhető felhasadást akár ennek a hatásnak is tulajdoníthatnánk. A spin-pálya csatolás sokkal inkább jellemző a spintiltott átmenetekre, amelyek következtében észlelhető sávok általában sokkal keskenyebbek, mint a megfelelő spin-megengedett, ezért a kisebb felhasadás is jól észlelhető. A Rh(III) és Ir(III) stabilis komplexeket képez, ugyanakkor a spin-pálya csatolási állandójuk 1400 , illetve 4400 cm^{-1} . Ezért várható, hogy komplexeik színekében a spin-pálya kölcsönhatásból származó

felhasadás észlelhető. A kísérleti tapasztalatok e várakozásunknak megfelelnek, és azt mutatják, hogy a második és harmadik sor átmenetifémekkel képzett komplexek színeképek egyik jellegzetessége a spin-pálya csatolás megjelenése.

2.7.4.4 *Néhány komplex színeképek elemzése*

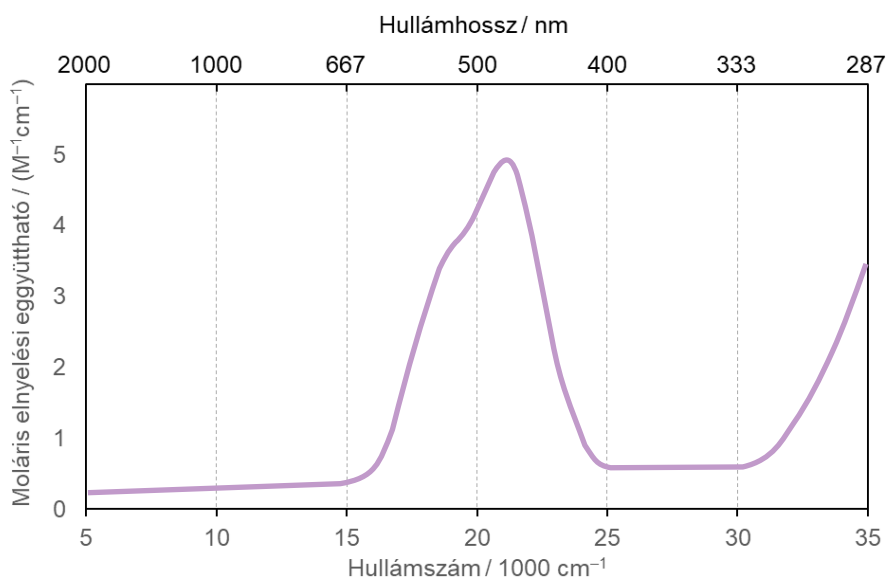
Fordítsuk figyelmünket ezek után néhány jellegzetes komplex elnyelési színeképek kristály- és ligadumtér-elmélet szerinti kiértékelésére, értelmezésére. Mint ismeretes az átmenetifém-komplexek színeképében különböző intenzitású sávok jelennek meg. Ha valamely sáv kis intenzitású, az azt jelenti, hogy az elektronátmenet tiltott, vagy részlegesen tiltott. A központi atomra jellemző d-d átmenetek tipikusan ilyenek. Az erős sávokhoz tartozó átmenetek elektromos dipól típusúak. A klasszikus felfogás szerint a molekulával kölcsönhatásba lévő foton elektromos vektora úgy viselkedik, mint egy oszcilláló + és – töltéspár. Ez egy oszcilláló dipólust indukál a molekulában, és ha a foton által előidézett oszcillációnak a frekvenciája megegyezik a molekula egy természetes frekvenciájával, akkor rezonancia lép fel, és a fotont a molekula elnyeli. A magyarázat középpontjában az elektromos dipólus jellegét hangsúlyoztuk. Ezért az így értelmezhető elektron átmenetet elektromos dipólus megengedett átmenetnek nevezzük. Atomok esetében dipól-megengedett átmenetek azok, amelyek során a mellékkvantumszám változása egy: $\Delta l = \pm 1$. Tehát megengedettek az $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$ és $d \leftrightarrow f$ átmenetek, viszont tiltottak az $s \leftrightarrow s$, $p \leftrightarrow p$, ... és az $s \leftrightarrow d$, $p \leftrightarrow f$, ... stb. átmenetek. Ez magyarázatot ad az átmenetifém-komplexek kis intenzitású d-d sávjaira, amelyek részben tiltott átmenetekhez tartoznak.

A továbbiakban néhány – a 4. periódus átmenetifémeinek ionjaival (atomjaival) képzett – komplex elektrongerjesztési színeképével foglalkozunk. Napjainkban ezen a területen lényegében már nem folynak olyan intenzív kutatások, mint a XX. század közepén. A komplexek többségének színeképét már részletesen elemezték, a színekép sávjait azonosították és értelmezték. Mégis szükségesnek tartjuk néhány fontos eredmény áttekintését, ugyanis ezek segítségével válhatnak teljesebbé a komplexekre vonatkozó elektronszerkezeti ismereteink. Egy molekula valamely elektronjának gerjesztése nagyobb energiájú pályára, pontosabban fogalmazva az alapállapotú molekula gerjesztett molekulává alakítása, a színekép ibolyántúli, látható, esetleg az infravörös tartományba eső fotonjának elnyelésekor következik be akkor, ha a két állapot energiája közötti különbség éppen megegyezik a foton energiájával. Az átmenetifém-komplexek elnyelési színeképek első két sávja általában gyenge intenzitású (néha a harmadik sáv is), és a fény látható tartományában észlelhetők. Ezeket főként a központi atom d-pályáiból származó molekulapályák közötti elektronátmenetként azonosítjuk. Az ibolyántúli tartományban rendszerint sokkal nagyobb intenzitású sávok jelennek meg, amelyeket a molekula két, döntően különböző atomjának elektronpályáiból származó molekulapályák közötti átmenetek idéznek elő. Éppen ezért ezeket töltésátviteli sávoknak nevezzük. Az ilyen nagy intenzitású sávok már kis koncentráció esetén is jól észlelhetők, ezt a sajátást használjuk ki számos jól ismert, klasszikus analitikai eljárás során, így pl. a Fe(III) tioncianátos kimutatásakor, vagy az indikátorok használatával végzett komplexometriás

titrálások esetében. A továbbiakban azonban, elsősorban a szimmetriatiltott és spinmegengedett d-d sávok helyzetével, valamint kristály- és ligandumtér-elmélet alapján végzett értelmezésével foglalkozunk. Egy-egy alfejezetben tárgyaljuk azoknak a komplexeknek a színképi sajátságait, amelyek központi atomjai elektronszerkezetéből azonos termék vezethetők le.

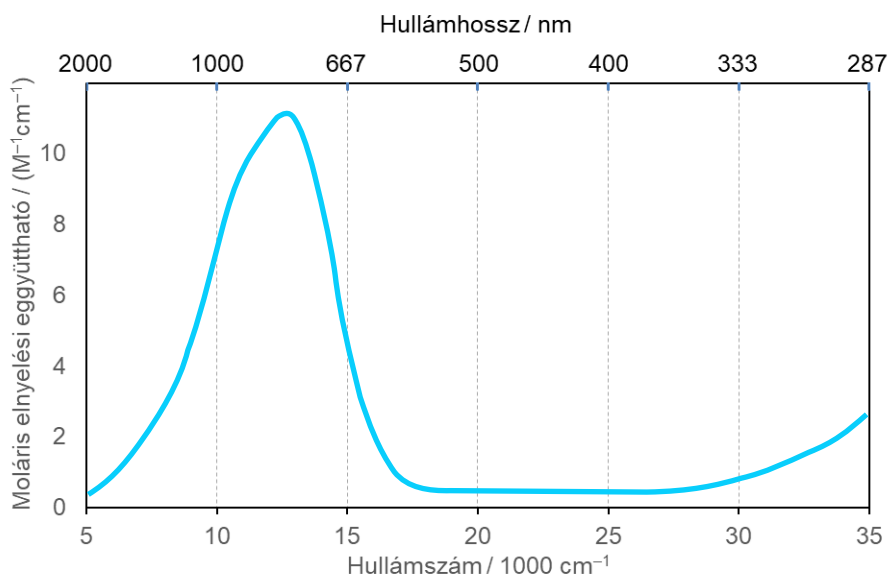
2.7.4.4.1 A d^1 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színképe

A Ti(III)-ionnal általában oktaéderes geometriájú komplexek képződnek. A szabad Ti^{3+} ion $3d^1$ elektronkonfigurációjú, amiből a 2D term vezethető le. Ez a term oktaéderes térben felhasad ${}^2T_{2g}$ és 2E_g altermekre, amelyek közül a ${}^2T_{2g}$ a kisebb energiájú, azaz az alapállapot. Ebből következik, hogy szigorúan oktaéderes térben egyetlen sávnak kellene megjelenni az elnyelési színkép látható tartományában. A $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ színképében 20300 cm^{-1} -nél ($\sim 500\text{ nm}$ -nél) figyelhető meg egy maximum. A sáv azonban nem szimmetrikus, és kisebb energiáknál egy váll is észlelhető, amit alátámaszt egy inflexiós pont 17400 cm^{-1} -nél. Ez arra utal, hogy a színképben valójában két egymást jelentős mértékben átfedő sáv jelenik meg. Ezt egyfelől oktaéder tetragonális torzulásával, másfelől a Jahn–Teller-hatással is magyarázhatjuk. Az alapállapot (${}^2T_{2g}$) felhasadása ${}^2B_{2g}$ és 2E_g altermekre kisebb mértékű, mint a gerjesztett állapotú term (2E_g) felhasadása ${}^2A_{1g}$ és ${}^2B_{1g}$ altermekre. Az alapállapot a ${}^2B_{2g}$. Az elnyelési színkép látható tartományában tehát a ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{2g}$ és a ${}^2B_{1g} \leftarrow {}^2B_{2g}$ átmeneteknek megfelelő sávok jelennek meg.



2.27. ábra. A $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ elektrongerjesztési színképe

Az $3d^9$ elektronkonfigurációjú szabad Cu(II)-ion termje szintén 2D , és a korábbi ismereteinkből azt is tudjuk, hogy oktaéderes térben ez a term is 2E_g és ${}^2T_{2g}$ altermekre hasad, amelyek közül ebben az esetben a 2E_g az alapállapot. Ennél erősen jelentkezik a Jahn–Teller-hatás ${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g} + {}^2A_{1g}$. Ezért a $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ vizes oldatában jól érzékelhető a két egymást átfedő sáv $12000\text{--}13000\text{ cm}^{-1}$ körüli maximummal.

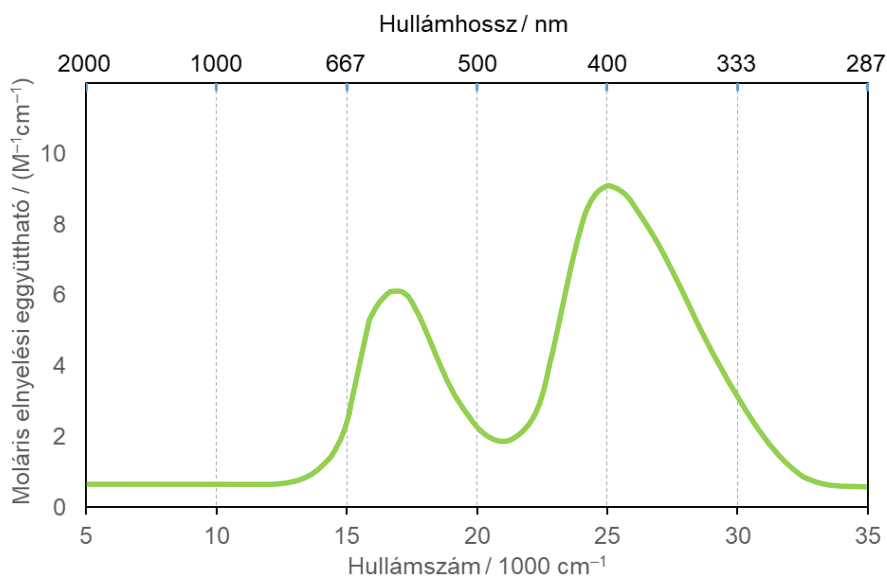


2.28. ábra. A $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vizes oldatáról készített elektrongerjesztési színekép

A tetraédes Cu(II)-komplexek elektronszerkezete ugyanaz, mint az oktaédes Cu(II)-komplexeké, de az állapotok energiaszintje fordított, vagyis ebben az esetben ${}^2\text{T}_{2g}$ az alapállapot, ${}^2\text{E}_g$ pedig a gerjesztett állapot termje. Lényeges különbség az is, hogy ezek energiája közötti különbség kisebb, mint az oktaédes térben, annak 4/9-edé. Ezt figyelembe véve a kristálytérelmélet alapján $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ tartományban várható a ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ átmenetnek megfelelő sáv. Számos négyes koordinációs számú Cu(II)-komplex színeképét megvizsgálva azt találták, hogy legkisebb energiájú, meglehetősen széles, aszimmetrikus sáv a színeképben $8000\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ tartományban mutat maximumot. Az alap és a d-d gerjesztett állapot energiájának a kristálytérelmélet alapján vártnál nagyobb különbsége arra utal, hogy a komplex ion szerkezete torzult tetraéder.

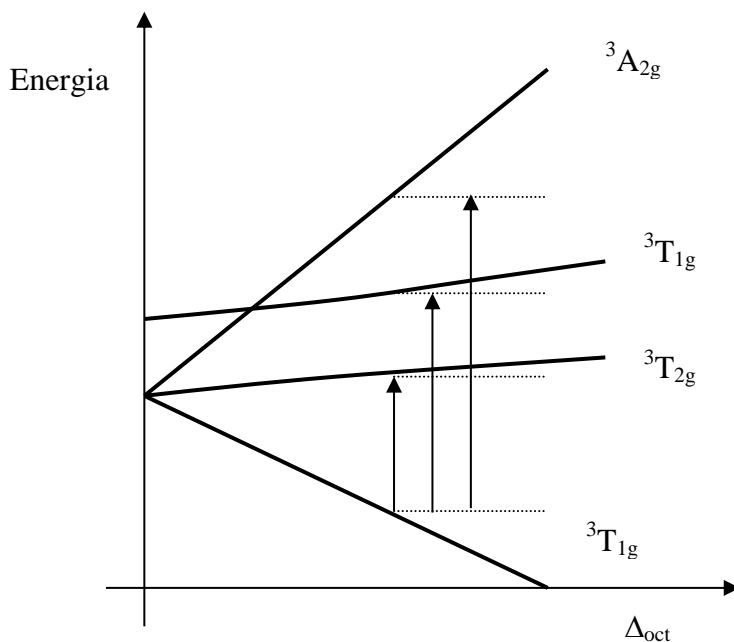
2.7.4.4.2 A d^2 és d^8 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe

A továbbiakban részletesen tanulmányozzuk a d^2 és d^8 elektronkonfigurációjú V(III) és Ni(II) központi atomokkal képzett oktaédes komplexeknek a látható fény tartományában észlelhető színeképeit. Az egyik példa a $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplex, amely két elnyelési sávot mutat ebben a tartományában. A kisebb energiájú átmenet maximuma 17250 cm^{-1} -nél, a másiké 25600 cm^{-1} -nél jelenik meg a színeképben.



2.29. ábra. A $[V(H_2O)_6]^{3+}$ elnyelési színeke

A 2.29. ábrán látható színekép jól értelmezhető a kristálytérelmélet alapján, miszerint a d^2 konfigurációjú központi atom alaptermje 3F , és a következő, a színekép szempontjából fontos term a 3P . Az előbbiből oktaédes térben energiájuk sorrendjében $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ és $^3A_{2g}$ altermek, az utóbbiból pedig a $^3T_{1g}$ term származtatható. Az altermek felhasadása a ligandumok által keltett kristály-, illetve ligandumtér növekedésével nő (2.30. ábra).



2.30. ábra. A d^2 konfigurációjú oktaédes komplexek Orgel diagramjának egy részlete. A színekép látható és ibolyántúli tartományában megjelenő sávokhoz rendelt átmeneteket függőleges nyilak mutatják

A 2.29. és a 2.30. ábrák alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a színeképben a $^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}$ és a $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}$ átmeneteknek megfelelő sávok jelennek meg. A harmadik,

ezeknél nagyobb energiájú átmenet ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$, az ibolyántúli tartományba várható. Ezt azonban gyakran elfedik az intenzívebb töltésátmeneti sávok. Mindazonáltal igazolható, hogy a ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ átmenetnek megfelelő, általában diffúz sáv intenzitása kicsi.

Vizsgáljuk meg ezek után részletesebben, hogy mitől függ a 2.30. ábrán látható állapotok energiája. Elvileg ezeknek az állapotoknak az energiája függ a kristálytér-paraméter (Δ) értékétől, a szabad ion 3F és 3P termjei közötti energiakülönbségtől ($15B$) és a ${}^3T_{1g}(F)$ és ${}^3T_{1g}(P)$ állapotok között fellépő kölcsönhatástól. A második fontos tényezőt általában $15B$ -vel jelöljük, ahol B az elektron-elektron taszítási integrálok explicit formában nem egyszerűen kifejezhető összege, és a Racah-paraméterek egyikeként azonosítjuk. További Racah-paraméterek is ismeretesek, amelyek jele A és C . Ezek ugyancsak az elektron-elektron taszítási energiákkal arányos mennyiségek. A fentebb említett harmadik tényező, a ${}^3T_{1g}(F)$ és ${}^3T_{1g}(P)$ altermek közötti kölcsönhatás, szerencsére csak Δ és B paraméter függvénye, így a d^2 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett oktaéderes komplexek színeképe elvileg Δ és B ismeretében értelmezhető. A $15B$ érték a szabad ion termjeinek különbsége, tehát B a fémion atomszínekéből meghatározható. Az így nyert B paraméter azonban csak ideális esetben, vagyis akkor alkalmazható a komplexek elektronszerkezetének, s így színeképeinek leírásához, ha a ligandumok és a központi atom között csakis ionos kölcsönhatás lép fel. Ebből következik, hogy a fém-ligandum kötés kovalens jellegének erősödése eredményeként a B valójában egy illesztendő paraméter, amely értékének megállapításához figyelembe kell venni a központi atom és a ligandumok között fellépő kovalens kölcsönhatást. Vagyis a B illesztésével vesszük figyelembe a ligandumtér hatását. A fém-ligandum kapcsolat kovalens jellege két tényezőtől fakad:

- i.) A fémion elektronjai részben delokalizálódnak a ligandumok megfelelő pályáira.
- ii.) A központi atom effektív töltése csökken a komplexképződés során.

Az előzőekben már említettük, hogy a színekép értelmezéséhez ismernünk kell az egyes termek (állapotok) energiáját. Elméleti kémikusok számára természetesen igen érdekes probléma az egyes termek energiáját leíró explicit függvények elméleti levezetése. A koordinációs kémikus elsősorban azok alkalmazását helyezi előtérbe. Fogadjuk el, tehát az alábbi elméletileg levezetett függvényeket:

$$E({}^3T_{1g}(F)) = 1/2[15B - 3\Delta/5 - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] \quad (2.25)$$

$$E({}^3T_{2g}(F)) = \Delta/5 \quad (2.26)$$

$$E({}^3T_{1g}(P)) = 1/2[15B - 3\Delta/5 + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] \quad (2.27)$$

$$E({}^3A_{2g}(F)) = 6\Delta/5 \quad (2.28)$$

Mindhárom 3F termből származó alterm energiája zérus kristálytér-paraméter esetén zérus, a 3P termből származó ${}^3T_{1g}$ term energiája viszont, $\Delta = 0$ -nál $15B$. A látható fény tartományában észlelhető sávoknak megfelelő átmenet energiáját a 2.26-2.27 egyenletek alapján számítjuk ki:

$$\Delta E [{}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)] = 0,5[\Delta - 15B + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] \quad (2.29)$$

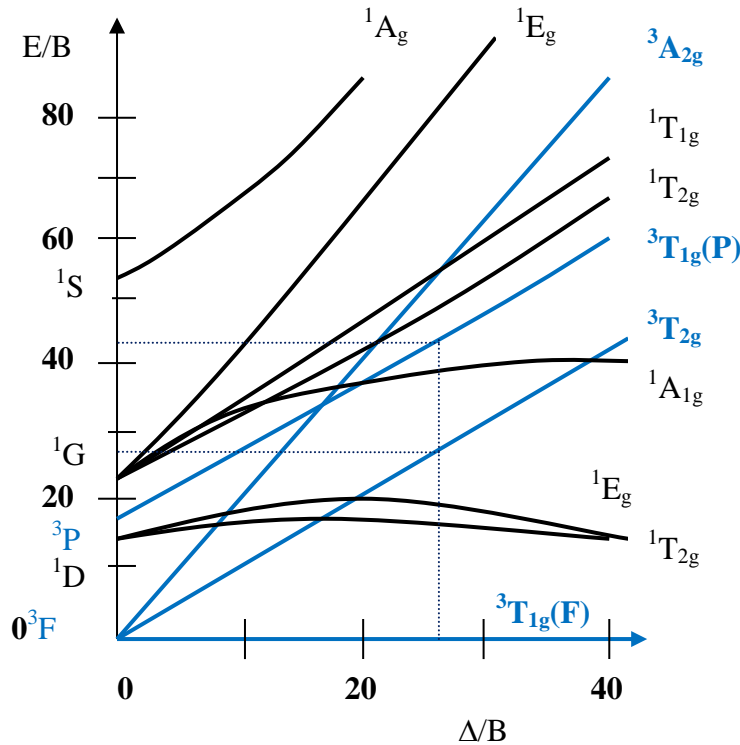
$$\Delta E [{}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)] = (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2} \quad (2.30)$$

A fenti nemlineáris egyenletekben Δ , B és ΔB tagokat is találhatunk, ami miatt azok kezelése nehézkes. Ugyanakkor, ha minden tagot elosztunk B -vel az egyenletek mindkét oldalán, akkor csak Δ/B -től függő tagok maradnak:

$$\Delta E_1/B = 0,5[\Delta/B - 15 + (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}] \quad (2.31)$$

$$\Delta E_2/B = (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2} \quad (2.32)$$

Ahol $\Delta E_1 = \Delta E [{}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)]$ és $\Delta E_2 = \Delta E [{}^3T_{1g}(P)^3 \leftarrow T_{1g}(F)]$. Tanabe és Sugano publikálta azokat a diagramokat először, amelyek lényegében ezeket a függvényeket foglalják magukba, azaz az adott term energiája és az alapterm energiája közötti különbség és a B Racah-paraméter hányadosát ábrázolja a Δ/B függvényében (2.31. ábra). Vegyük észre, hogy egy ilyen diagram abszcisszája egybe esik az alapállapot energiájával. Az ábrázolásmód nagy előnye, hogy vegyület minőségétől függetlenül, valamennyi d^2 elektronkonfigurációjú oktaéderes komplexre érvényes.



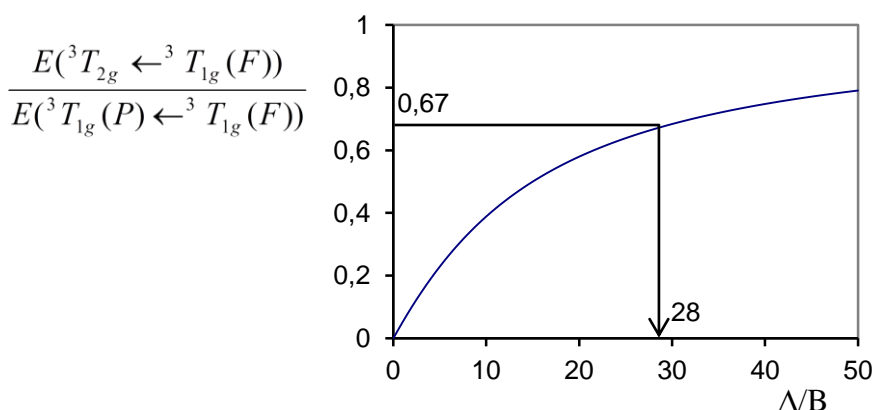
2.31. ábra. Az oktaéderes d^2 konfigurációjú komplex Tanabe-Sugano diagramja

Fordítsuk figyelmünket ismét a színekpre és a további elemzéshez használjuk fel a (2.31) és (2.32) egyenleteket, és képezzük hányadosukat. Az így kapott egyenlet baloldalán a két sáv energiájának hányadosa (jelen esetben $17\ 200/25\ 600$) szerepel, a jobboldal pedig csak Δ/B függvénye:

$$\Delta E_1/\Delta E_2 = [\Delta/B - 15 + (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}] / [2(225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{1/2}] \quad (2.33)$$

Az így kapott függvény $\Delta/B = 0$ -nál zérus, és könnyen belátható, hogy végtelen nagy Δ/B értékeknél határértékhez tart. Tehát (2.33) monoton növekedő függvény, melynek meredeksége fokozatosan csökken. A Tanabe-Sugano diagram alapján ez megszerkeszthető (2.32. ábra), illetve numerikus értékei kiszámíthatók a (2.33) egyenlet felhasználásával. Ennek ismeretében viszont a mérési eredményből számított $17200/25600 = 0,67$ hányadosból Δ/B határozható meg az adott komplexre, amiből a Tanabe-Sugano diagram segítségével bármely átmenetnek megfelelő energia becsülhető. A $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -re a színekp adataiból $\Delta/B = 28$ adódik. Behelyettesítve ezt a (2.31) és (2.32) egyenletekbe a mérési adatokból $\Delta E_1/B$ és $\Delta E_2/B$ hányadosokat kiszámíthatjuk, és ezek ismeretében a színekpből meghatározott ΔE_1 és ΔE_2 értékeket felhasználva B paraméterre mindkét adatból 665 cm^{-1} adódik. Mivel $\Delta/B = 28$, $\Delta = 28 \times 665 = 18600 \text{ cm}^{-1}$.

A Δ kristálytér-, vagy ligandumtér-felhasadás meghatározása ezzel a módszerrel lényegében a ligandumtér közelítés. Eszerint a B nem a szabad ion elektronjai közötti taszítás energiáját kifejező integrál értéke, hanem a ligandumok és a központi atom közötti kölcsönhatás kovalens jellegétől is függ, ahogy azt az előzőekben már kifejtettük.



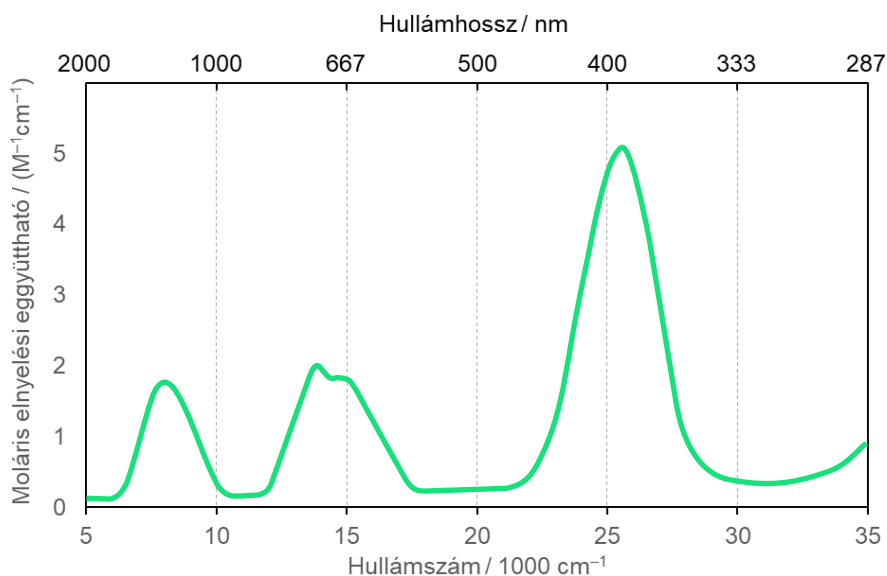
2.32. ábra. Az d^2 elektronkonfigurációjú központi atomokkal képzett oktaéderez komplexekre vonatkozó (2.33) összefüggés ábrázolása

Ha a „tisztá” kristálytérelméletet alkalmazzuk, akkor a szabad ion B paraméterének értéke 860 cm^{-1} . Ebből következik, hogy a $\Delta E_1/B = 20$ és $\Delta E_2/B = 29,8$ adódik, amely adatokból $\Delta/B = 22,5$, illetve $18,0$; vagyis Δ -ra két különböző értéket kapunk (19400 , illetve 15500 cm^{-1}) a két sáv maximuma alapján.

Ez a belső ellentmondás nem jelentkezik a ligandumtér-elmélet alapján végzett kiértékelés során. Ezt azonban azért értük el, hogy egy paramétert vezettünk be, és következésképpen nincs további olyan adat, amellyel ellenőrizhetnénk az eredményt. Két kísérleti adatból határoztunk meg két paramétert. Az ellenőrzést csak akkor tudnánk megtenni, ha a $^3A_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(F)$ átmenetnek megfelelő sávot észlelnénk. A Δ és B paraméterek ismeretében ezt megbecsülhetjük. Eredményül kb. 36000 cm^{-1} adódik. Az elnyelési

színekben ilyen energiáknál már általában megjelennek a spin- és szimmetriamegengedett átmenetek, amelyek nagyságrendekkel nagyobb moláris elnyelési együtthatóik miatt elfedik a kis intenzitású d-d átmenetnek megfelelő sávot. Mindazonáltal néhány hasonló komplex színekében ebben a tartományban egy kis intenzitású sáv észlelhető.

A következő példaként vizsgáljuk meg a $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ színeképét, amely a látható fény tartományában három maximumot mutat 8500, 14100 és 25300 cm^{-1} hullámszánnál, amelyeket ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ átmenetként azonosítunk.



2.33. ábra. A $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ elnyelési színeképe

A középső sáv finomszerkezetű, aminek okaira még később visszatérünk. Az egyes állapotok energiaszintjeit az előzőekben már ismertetett összefüggéseket felhasználva számíthatjuk ki, figyelembe véve, hogy a d^8 konfiguráció esetében a kristálytér-paraméter előjele éppen ellenkező, mint a d^2 konfigurációnál.

$$E({}^3\text{T}_{1g}(\text{P})) = 1/2[15B + 3\Delta/5 + (225B^2 - 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] \quad (2.34)$$

$$E({}^3\text{T}_{1g}(\text{F})) = 1/2[15B + 3\Delta/5 - (225B^2 - 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] \quad (2.35)$$

$$E({}^3\text{T}_{2g}(\text{F})) = -\Delta/5 \quad (2.36)$$

$$E({}^3\text{A}_{2g}(\text{F})) = -6\Delta/5 \quad (2.37)$$

A legkisebb energiájú átmenetnek megfelelő foton energiája:

$$E({}^3\text{T}_{2g}(\text{F})) - E({}^3\text{A}_{2g}(\text{F})) = \Delta = 8\,500 \text{ cm}^{-1} \quad (2.38)$$

A következő átmenetnek megfelelő energia pedig:

$$E({}^3\text{T}_{1g}(\text{F})) - E({}^3\text{A}_{2g}(\text{F})) = 0,5[15B + 3\Delta - (225B^2 - 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}] \quad (2.39)$$

Elosztva az egyenlet mindkét oldalát B -vel:

$$\frac{E(^3T_{1g}(F)) - E(^3A_{2g}(F))}{B} = \frac{1}{2} \left[15 + 3\frac{\Delta}{B} - \left(225 - 18\frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2} \right] \quad (2.40)$$

A szabad nikkell(II)ion B paramétere 1082 cm^{-1} . Ennek felhasználásával a kristálytér modell szerint a (2.40) egyenletből $\Delta/B = 7,71$, amiből $\Delta = 8340 \text{ cm}^{-1}$. Ez az érték alig különbözik az előbbi ligandumtér modell szerint meghatározott 8500 cm^{-1} -től. A kristálytér modell ebben az esetben tehát jó közelítő értéket ad, mivel a központi atom és a ligandumok közötti a kovalens jelleg szerepe kisebb, mint az elektrosztatikus kölcsönhatásé. A ligandumtér modell $\Delta = 8500 \text{ cm}^{-1}$ paramétere felhasználásával az előző egyenlet alapján $B = 900 \text{ cm}^{-1}$ adódik, ami a kristálytér modell alapján számoltól mintegy 20%-kal eltér. Következésképpen a B paraméter érzékenyebben mutatja a koordinatív kötés kovalens jellegét, mint a kristálytér-felhasadás (Δ).

Vizsgáljuk meg, hogy a két modell közül melyik ad pontosabb eredményt a harmadik sáv figyelembevételével. A $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}(F) = \Delta E_3$ átmenet energiája a következő egyenlettel számítható:

$$\Delta E_3 = \frac{1}{2} \left[15B + 3\Delta + (225B^2 - 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2} \right] \quad (2.41)$$

Végezzük el a számításokat a kristálytér (CF) és a ligandumtér (LF) modell paramétereivel és azok kombinációjával is, és hasonlítsuk össze a számított ΔE_3 adatokat a mért értékekkel!

2.14. táblázat. A $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex legnagyobb energiájú d-d átmenetének kiszámítása különböző Δ és B paraméterek felhasználásával, valamint a számított értékek összehasonlítása a mért adattal

$\Delta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta E_3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
		számított	mért
8340 (CF)	1082 (CF)	27150	25300
8340 (CF)	900 (LF)	24660	25300
8500 (LF)	1082 (CF)	27390	25300
8500 (LF)	900 (LF)	24900	25300

A táblázat adataiból egyértelmű, hogy a „tisztá” ligandumtér modell adja a legjobb illeszkedést. Az is jól érzékelhető, hogy a B paraméterek mintegy 20%-os különbsége következtében a ligandumtér modell Racah-paraméterével mindkét Δ -ra jó közelítést kapunk.

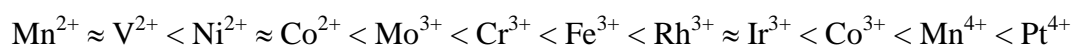
Visszatérve a 2.33. ábrán bemutatott színek középső sávjának finom szerkezetére, észszerű magyarázat lehet, hogy a nikkell(II)ion spin-pálya csatolási állandója 703 cm^{-1} , ami megközelíti a $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ színekében megjelenő második sáv mintegy 850 cm^{-1} felhasadását. Ezért ez a felhasadás spin-pálya csatolásként is értelmezhető.

Az itt tárgyalt komplexek színekének azonos sajátja, hogy az ábrákon látható minden egyes sáv spinmegengedett átmenet eredménye. A spintiltott átmenetek moláris fényelnyelési együtthatója több nagyságrenddel kisebb, mint a szimmetriatiltott és spinmegengedett d-d átmeneteké. Ezért ezek általában 1 M-nál nagyobb koncentrációjú oldatok esetében észlelhetők a spinmegengedett és szimmetriatiltott d-d átmeneteknek megfelelő sávok „vállaként”. A ligandumtér-elmélet természetesen nemcsak a d^2 és d^8 elektronkonfigurációjú központi atomok komplexeinek színeképi és elektronszerkezeti sajátosságainak leírására alkalmas. A 2.31. ábrán bemutatott Tanabe-Sugano diagram valamennyi d^n ($1 < n < 9$) konfigurációjú központi atomra megtalálható az irodalomban. Érdeemes megemlíteni, hogy a d^1 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképiében egyetlen d-d átmenet észlelhető, amelyből a Δ paraméter közvetlenül meghatározható, értéke a sáv maximum helyével azonos.

A Racah-féle B paraméter mind a központi atom, mind a ligandumok sajátosságaitól függ. A $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ és $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplexek vizsgálata során már rámutattunk, hogy a központi atom és a ligandum kölcsönhatásának kovalens jellege csökkenti a B paraméter értékét. Minél erősebb tehát a fém és a ligandumok megfelelő pályájának átfedése annál kisebb a B paraméter. Ezt szemléletesen úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a kovalens kötés eredményeként a központi atom d-elektronjai nagyobb teret töltenek ki, mint a szabad fémion esetében. Bebizonyosodott, hogy az oktaédres komplexek B paraméter értékeit figyelembe véve a ligandumok sorrendbe rakhatók a következők szerint:



Ezt a ligandumok nefelauxetikus sorozatának nevezzük. Az idegen szó jelentése „felhőkiterjedés”, ami az előzőekkel összhangban arra utal, hogy koordinatív kötés kovalens jellegének erősödésével a d-elektronok tartózkodási valószínűségi terének mérete megnövekszik, kiterjed, aminek következménye a B paraméter csökkenése. Hasonló sorozatot a fémionok is alkotnak, azonban ebben az esetben olyan egyszerű és egyben szemléletes értelmezés aligha adható. A következő fémionok B paraméterének csökkenése a komplexképződés során balról jobbra haladva növekedik, vagyis ebben a sorrendben csökken maga a B paraméter.



A sorrend és az elektronszerkezet között néhány kvalitatív kapcsolat megállapítható. Így pl. teljesen egyértelmű, hogy minél nagyobb egy adott központi atom oxidációfoka, annál nagyobb a B paramétert csökkentő hatás. Az is kitűnik, hogy egy-egy csoportba tartozó és azonos oxidációfokú fémionok közül a legkisebb B Racah-paraméter – természetesen azonos ligandumok esetén – a legkisebb rendszámú központi atomé.

A spintiltott átmenetek értékelésénél kell számolni C Racah-paraméter hatásával, ugyanis ez a paraméter döntően az alapállapotútól eltérő termék energiáját módosítja. A spintiltott átmenet energiájának és a B paraméternek a hányadosa tehát magába foglal egy C/B

hányadost is. Következésképpen a Tanabe-Sugano diagramok különböző C/B hányadosok esetén különbözőek. Hangsúlyozni kell azonban, hogy csak az alapállapotétől eltérő spin-multiplicitású termék energiája változik ettől, a ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$, ${}^3T_{2g}$ és ${}^3T_{1g}(F)$ értékét nem befolyásolja C/B , hiszen azok nem függenek ettől a hányadostól. A diagramokat leggyakrabban $C/B = 4,5$ érték felhasználásával ábrázolják, annak ellenére, hogy ez viszonylag nagy érték. Az átmenetifémek első sorában a C/B hányados 3,2-től 4,8-ig változik, következésképpen az átlagos érték kb. 4,0. Korábban, amikor még a számítógépek használata nem volt elterjedt az ilyen problémák megoldására a Tanabe-Sugano-diagramokat a spintiltott átmenetek azonosítására is használták, és általában kiváló egyezést kaptak a kísérleti és a diagram alapján számított értékekre. A személyi számítógépekkel ez ma már rutin feladatnak tekinthető, annak ellenére, hogy a d^2 , illetve a d^8 konfigurációnál bonyolultabb esetekre az energiaszinteket meghatározó összefüggések is bonyolultabbak.

2.7.4.4.3 d^3 és d^7 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színe

Változatos összetételű Cr^{3+} komplexeket ismerünk, amelyekben a központi atomnak három párosítatlan elektronja van. Az oktaédes komplexek mágneses momentuma 3,7–4,0 BM között változik, ami jól mutatja, hogy lényegében a csak spin érték (3,83 BM) a meghatározó. Ez az első sor átmenetifém ionokkal képzett komplexeknél általában érvényes. Az oktaédes szerkezetű komplexek színeiben két spinmegengedett és szimmetriatiltott átmenetnek megfelelő sáv jelenik meg a látható tartományban. A harmadik, szimmetriatiltott átmenet sokszor egy intenzív töltésátviteli sáv fedti el. A $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ komplex színeiben ez a sáv 37800 cm^{-1} -nél vállként érzékelhető. A kisebb energiájú átmenetekhez rendelhető sávok jól láthatók (17360 , illetve 24550 cm^{-1}), bár kissé átfednek. Oktaédes térben ${}^4A_{2g}$ az alapterm. A megfelelő energiájú fotonok elnyelése a következő átmenetekhez vezet: ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$. Vegyük észre, hogy a termék jele és energetikai sorrendje hasonló a $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ komplexéhez. A különbség csupán az, hogy a nikkell(II)ionnak két párosítatlan elektronja van, aminek következtében a termjeinek spinmultiplicitása nem 4, hanem 3. Ráadásul a króm(III)komplex sávjai rendre nagyobb energiáknál jelennek meg a nikkell(II) megfelelő sávjaihoz viszonyítva. Érdemes megemlíteni, hogy a $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ komplex legkisebb energiájú spinmegengedett sávján, a maximumnál kisebb energiáknál egy váll is kimutatható, ami spintiltott ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ átmenetként értelmezhető. A $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ komplex két kisebb energiájú átmenetnek megfelelő sávja ~ 21500 , illetve $\sim 28500\text{ cm}^{-1}$ -nél mutat maximumot, vagyis a $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ komplex színeéhez hasonlítva ezek a sávok nagyobb energiák felé tolódnak. Az NH_3 ligandumoknál is nagyobb térerősségű CN^- -ionokkal képzett $[Cr(CN)_6]^{3-}$ komplex színeiben még nagyobb energiáknál jelennek meg a ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ($\sim 26600\text{ cm}^{-1}$), illetve ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (32200 cm^{-1}) átmenetnek megfelelő elnyelési sávok (2.15.táblázat).

2.15. táblázat. Néhány [Cr(L)₆]- és [Cr(LL)₃]-típusú komplex elnyelési sávjai maximumának energiája (ν_{st} : spintiltott, és ν_1, ν_2, ν_3 : spinmegengedett sávok) és számított paraméterei (B és C : Racah-paraméterek és $\beta = B_{komplex}/B_{ion}$)

komplex	$\nu_{st}(cm^{-1})$	$\nu_1(cm^{-1})$	$\nu_2(cm^{-1})$	$\nu_3(cm^{-1})$	$B(cm^{-1})$	β	$C(cm^{-1})$
[Cr(DMSO) ₆] ³⁺	–	15770	22520	35180	692	0,73	–
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	15000	17360	24550	37800	728	0,77	3203
[Cr(NCS) ₆] ³⁻	–	17700	23800	37940	585	0,62	–
[Cr(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	14200	17700	24100	38320	621	0,66	3133
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	15300	21500	28490	45940	662	0,70	3353
[Cr(en) ₃] ³⁺	15000	21800	28500	46320	628	0,66	3325
[Cr(CN) ₆] ³⁻	–	26600	32200	55100	500	0,53	–

A táblázatban a legkisebb energiájú spinmegengedett és szimmetriatiltott átmenetek energiája szerint rendeztük az adatokat. Jól látható, hogy ez az érték a [Cr(DMSO)₆]³⁺ komplexétől a [Cr(CN)₆]³⁻ komplexéig monoton növekedést mutat. Ez nem mondható el a második elnyelési sáv helyzetével kapcsolatban. A Racah-paraméterek közül a B érzékeny a ligandumok változására. A táblázatban megadott komplexek közül a hexaakva-króm(III) komplex B értéke a legnagyobb és a hexaciano-kromát(III) komplexé a legkisebb. A B paraméter a komplexben a d-elektronok eloszlásának változását mutatja. Nevezetesen, minél nagyobb a d-elektronok delokalizációja annál kisebb a közöttük fellépő taszítás, és ennek megfelelően csökken a B paraméter. A C paraméter viszont csak szűk tartományban változik, ami arra utal, hogy a ligandumok minőségétől a ²E_g¹ és ⁴A_{2g} termék energiái közötti különbség csak kis mértékben függ.

A d⁷ elektronkonfigurációjú központi atomokkal alkotott oktaédes komplexek jellegzetes képviselői a kobalt(II) koordinációs vegyületek. A nagy spinszámú, vagy kis ligandumterű komplexek alapállapota ⁴T_{1g} [(t_{2g})⁵(e_g)²], míg a nagy LF-erősség esetében kialakuló kis spinszámú komplexek alapállapota ²E_g [(t_{2g})⁶(e_g)¹]. A 2.16. táblázatban három nagy spinszámú kobalt(II)komplex színképének jellemző adatait hasonlíthatjuk össze. Az adatok azt mutatják, hogy a ligandumok erőterének növekedésével mindhárom elnyelési sáv nagyobb energiák felé tolódik.

2.16. táblázat. A kobalt(II) központi atommal képzett oktaéderez akva, ammin és etilén-diamin komplexek spinmegengedett és szimmetriatiltott átmenetei

komplex	$\nu_1 =$ ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ (cm^{-1})	$\nu_2 =$ ${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ (cm^{-1})	$\nu_3 =$ ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ (cm^{-1})
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8350	~17800 (váll)	20000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9000	18500	21100
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	9420	18700	21700

A tetraéderez kobalt(II)komplexek egyik legfőbb jellemzője, hogy a központi atomjuk elektronkonfigurációja nagy spinszámú. Az elnyelési színeképükben három szimmetriatiltott sáv észlelhető 4000–5000, 8000–9000 és 19000–21000 cm^{-1} tartományban. Ezek rendre ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$, ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ és ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ elektronátmenetek következményei. A komplexek $10D_q$ értéke általában kicsi (4000–5000 cm^{-1}), és a színekép további jellegzetessége, hogy a sávok intenzitása különböző: $\epsilon_{\nu_1} \leq \epsilon_{\nu_2} \ll \epsilon_{\nu_3}$. Legtöbb ilyen komplexnél a tetraéderez szimmetria torzul, illetve a spin-pálya csatolás következtében az elnyelési sávok nem szimmetrikusak, azaz több komponensből tevődnek össze. A $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (ahol $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) komplexek színeképében észlelhető sávfelhasadást gyakran Jahn–Teller-hatással magyarázzák.

2.7.4.4.4 A d^4 és d^6 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexek színeképe

Viszonylag nagyobb gyakorisággal előforduló $3d^4$ elektronkonfigurációjú központi atomok a Cr(II) és a Mn(III). Az alapállapotú „szabad” gázionok négy elektronja párosítatlan, következésképpen az alapterm 5D . Ez oktaéderez térben két altermre hasad (5E_g és ${}^5T_{2g}$), amelyek közül a 5E_g a kisebb energiájú, azaz az alapállapotú alterm. A két alterm energiaszintje oktaéderez kristálytérben;

$$E({}^5E_g) = 6A - 21B - 6D_q \quad \text{vagy} \quad E({}^5E_g) = 6A - 21B - 0,6\Delta, \quad (2.42)$$

$$E({}^5T_{2g}) = 6A - 21B + 4D_q \quad \text{vagy} \quad E({}^5T_{2g}) = 6A - 21B + 0,4\Delta, \quad (2.43)$$

ahol A és B a Racah-paraméterek és $\Delta = 10D_q$ a kristály-, illetve ligandumtér-paraméter.

Gyenge oktaéderez térben a d^4 elektronkonfiguráció $t_{2g}^3 e_g^1$ konfigurációnak felel meg, azaz – éppúgy, mint a szabad „gázionok” esetében – a 5D term 5E_g és ${}^5T_{2g}$ altermekre hasad. Ebből adódóan egyetlen átmenet (${}^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g$) várható a komplexek színeképének látható tartományában. A $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex színeképében 14000 cm^{-1} -nél, a $[\text{MnF}_6]^{3-}$ komplex esetében pedig 21700 cm^{-1} -nél észlelhető sáv azonosítható ${}^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g$ átmenetként. Vegyük észre, hogy a $[\text{MnF}_6]^{3-}$ komplexnél nagyobb energiájú fotonok szükségesek ahhoz, hogy a ${}^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g$ átmenet bekövetkezzen. Erős terű ligandumok koordinációjakor, pl. a $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ komplexben, a központi atom elektronkonfigurációja t_{2g}^4 . Alapállapotban két párosítatlan

elektron van, aminek következtében ${}^3T_{1g}$ az alapszint. A nagyobb energiájú állapotokra (1E_g , ${}^1T_{2g}$, ${}^1A_{1g}$) bekövetkező átmenetek spin- és szimmetriatiltottak, ezért kis intenzitásúak. A $[Mn(CN_6)]^{3-}$ vizes oldatában 21000 cm^{-1} -nél észlelhető egy gyenge sáv.

Az $3d^6$ elektronkonfigurációjú központi atomokkal képzett komplexek jellegzetes képviselői a Fe(II)- és Co(III)-komplexek. E két központi atom hexaakvakomplexe jól ismert, amelyek elnyelési színekében lényeges különbségek mutatkoznak. A $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ esetében egy közepes intenzitású, összetett sáv észlelhető, amelyet ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ átmenetként értelmeznek. A 10400 cm^{-1} -nél maximumot mutató sáv kisebb energiáknál lecsengő oldalán egy váll jelenik meg (8300 cm^{-1}). Az összetett sáv két jellemző adata közötti mintegy 2100 cm^{-1} energiakülönbség alapján a jelenség dinamikus Jahn–Teller-hatással magyarázható. Meg kell említeni, hogy a *transz*- $[Fe(\pi)_4X_2]$ komplexek (π = piridin, $X = Cl^-$, Br^-) színeképei nagyon hasonlítanak $Fe(H_2O)_6]^{2+}$ színeképeire. A két vegyesligandumú komplex esetében észlelt sávfelhasadást tetragonális torzulással értelmezik. Tetragonális térben mind a kvintett alapállapotú, mind a kvintett gerjesztett állapotú term felhasad; ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5B_{2g} + {}^5E_g$, illetve ${}^5E_g \rightarrow {}^5A_{1g} + {}^5B_{1g}$. A $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ színeképeiben két szimmetriatiltott sáv (maximumok; 16200 és 23800 cm^{-1} -nél) mellett, a kisebb energiájú sáv nagyobb hullámhosszagnál leszálló ágán található egy spin- és szimmetriatiltott, kis intenzitású átmenetnek megfelelő sáv is. A $[CoF_6]^{3-}$ kivételével, a kobalt(III) jól ismert komplexei diamágnesesek, azaz az alapállapotú komplexek elektronkonfigurációja $[Ar]d^6 [t_{2g}^6]$. Ennek megfelelően az alapállapot ${}^1A_{1g}$. A spinmegengedett és szimmetriatiltott átmeneteknek (ν_1 : $(t_{2g})^5(e_g)^1 {}^1T_{1g} \leftarrow (t_{2g})^6 {}^1A_{1g}$ és ν_2 : $(t_{2g})^5(e_g)^1 {}^1T_{2g} \leftarrow (t_{2g})^6 {}^1A_{1g}$) megfelelő sávok 15000 cm^{-1} -nél nagyobb energiáknál jelennek meg az elnyelési színeképekben. Kisebb energiáknál pedig, gyakran a ν_1 vállaként, spintiltott átmenet (ν_{st1} : $(t_{2g})^5(e_g)^1 {}^3T_{1g} \leftarrow (t_{2g})^6 {}^1A_{1g}$) is észlelhető (2.17. táblázat).

Az átmenetek energiakülönbségei rendre;

$$\nu_1 = 10D_q - C \quad (2.44)$$

$$\nu_2 = 10D_q + 16B - C \quad (2.45)$$

$$\nu_{st1} = 10D_q - 3C \quad (2.46)$$

Ezek ismeretében a Racah-paraméterek (B , C) és a kristálytér-felhasadási energia ($10D_q$) is meghatározható a következők szerint. A (2.44) és a (2.45), illetve a (2.44) és a (2.46) egyenletekből;

$$B = (\nu_2 - \nu_1)/16 \quad (2.47)$$

$$C = (\nu_1 - \nu_{st1})/2 \quad (2.48)$$

A C értékét behelyettesítve (2.44) egyenletbe;

$$10D_q = \nu_1 + C. \quad (2.49)$$

A 2.17. táblázat színeképek alapján meghatározott adatait (ν_{st} , ν_1 , ν_2) felhasználva a (2.47-2.49) összefüggésekkel a $10D_q$, B , C és β paraméterekre megadott értékeket kapjuk.

2.17. táblázat. Néhány kis spinszámú $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}_6]$ komplex színeképének adatai és a számított paraméterek (ν_{st}, ν_1, ν_2 , $10D_q$, B és C mértékegysége cm^{-1} , $B_{\text{ion}} = 1056 \text{ cm}^{-1}$, $\beta = B/B_{\text{ion}}$)

komplex	ν_{st}	ν_1	ν_2	$10D_q$	B	β	C
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	8500	16600	24900	20650	519	0,49	4050
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	13250	20900	28800	24730	494	0,46	3825
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	13200	21050	29500	24980	528	0,50	3925
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	25000	32400	39000	36100	413	0,39	3700

A táblázat adatai alapján a következő megállapításokat tehetjük:

- Az alapállapot és a gerjesztett állapotok energiái közötti különbségeket elsősorban a ligandumok térerőssége ($10D_q$) határozza meg.
- A B paraméter (az $X = \text{NH}_3$ kivételével) lényegében csökken a $10D_q$ növekedésével.
- β és a C paraméter kismértékben változik. A tendencia B változásához hasonló.

Ki kell hangsúlyozni, hogy a kobalt(III) különböző, hatos koordinációs számú komplexei igen változatos összetételük és térszerkezetük következtében hasznosnak bizonyultak a komplexek színeképének részletes elemzése és a különböző sajátosságú ligandumok hatásainak tanulmányozásában. A továbbiakban néhány táblázat segítségével mutatunk be figyelemre méltó eredményeket. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ komplexek színeképének vizsgálata és az elméleti megfontolások alapján végzett elemzések tanulságosak. Ezek a komplexek C_{4v} -szimmetriájúak. Az oktaédes szimmetria csökkenése azzal a következménnyel jár, hogy a $(t_{2g})^5(e_g)^1$ gerjesztett elektronkonfigurációból levezethető termek (${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$, ${}^1T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$) közül az alapállapottal (${}^1A_{1g}$) – ami C_{4v} -szimmetria esetén 1A_1 – azonos spinmultiplicitásúak felhasadnak. A szimmetriaváltozás következtében a ${}^1T_{2g}$ altermjei ${}^1E^1$ és 1A_2 , a ${}^1T_{1g}$ altermjei 1B_2 és ${}^1E^2$, ahogyan azt a 2.34. ábra is mutatja. Elméleti megfontolások alapján a színeképekben észlelt sávok a következő átmeneteknek felelnek meg, amelyek energiái rendre:

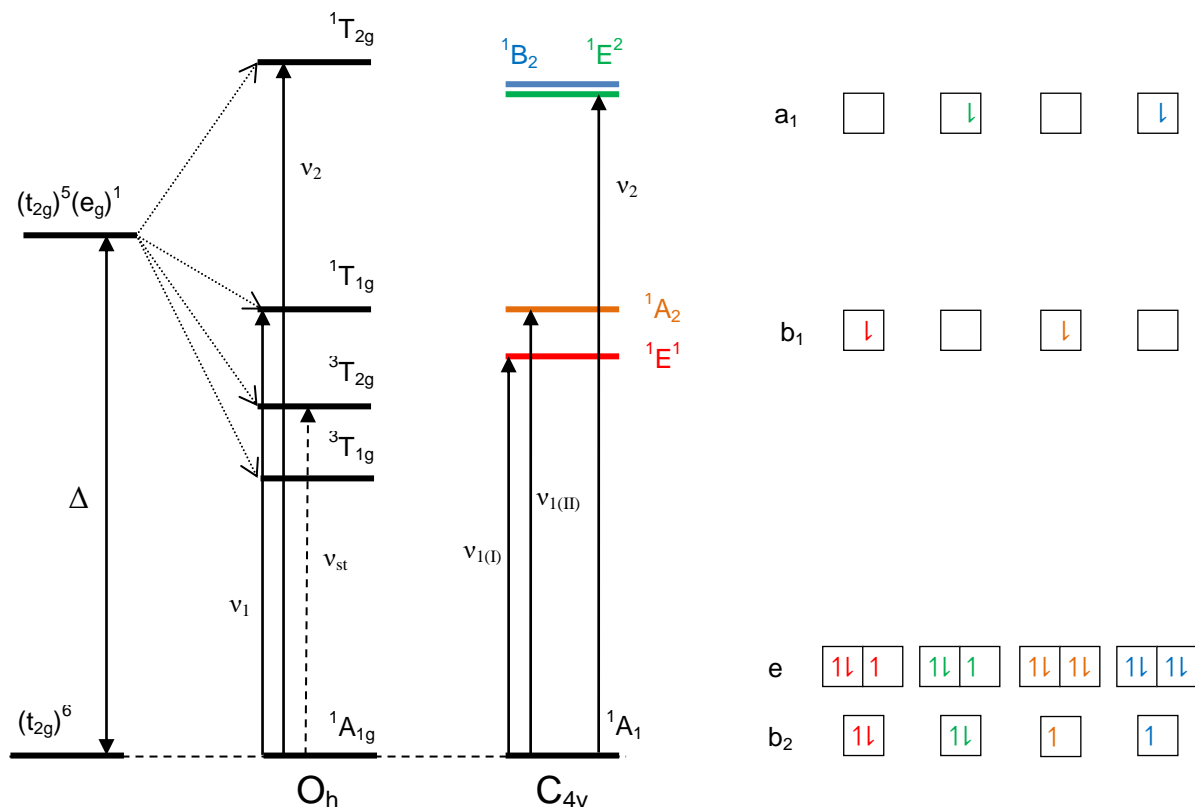
$$\nu_1(\text{I}) = \Delta E({}^1E_1 \leftarrow {}^1A_1) = 10D_q - C - 35/4D_4(4), \quad (2.50)$$

$$\nu_1(\text{II}) = \Delta E({}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1) = 10D_q - C, \quad (2.51)$$

$$\nu_2(\text{I}) = \Delta E({}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1) = 10D_q + 16B - C - 4D_2(4) - 5D_4(4), \quad (2.52)$$

$$\nu_2(\text{II}) = \Delta E({}^1E_2 \leftarrow {}^1A_1) = 10D_q + 16B - C + 2D_2(4) - 25/4D_4(4). \quad (2.53)$$

Ezekben az egyenletekben megjelenő $D_2(4)$ és $D_4(4)$ paraméterek az oktaédres szerkezet tetragonális torzulásának mértékére jellemzőek. A $D_2(4)$ a ${}^1T_{2g}$ állapot energiájának felhasadásával, míg a $D_4(4)$ mind a ${}^1T_{1g}$ mind a ${}^1T_{2g}$ stabilizációjával arányos energia.



2.34. ábra A d^6 elektronkonfigurációjú központi atom energiaszintjeinek felhasadása oktaédres és tetragonális szimmetriájú (C_{4v}), erős ligandumtérben

Ahogy az ábra is sugallja, a 1B_2 és ${}^1E^2$ állapotok energiaszintje csaknem azonos. Ennek következtében a $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ komplexek elnyelési színekében a ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ és a ${}^1E^2 \leftarrow {}^1A_1$ átmenetekhez rendelhető sávok olyan erősen átfednek, hogy lényegében egyetlen maximumhoz tartozó frekvencia határozható meg $27000 - 32000 \text{ cm}^{-1}$ tartományban. Ez azt jelenti, hogy $\nu_2(I) = \nu_2(II) \equiv \nu_2$, és ebben az esetben elméleti megfontolások alapján $D_2(4) = 5/24D_4(4)$. Ezt figyelembe véve belátható, hogy egyfelől $D_2(4) < D_4(4)$, másfelől ν_2 az alábbi egyenlettel egyenlő akár a (2.52), akár a (2.53) egyenletbe helyettesítjük be a $D_2(4) = 5/24D_4(4)$ -et.

$$\nu_2 = 10D_q + 16B - C - 35/6D_4(4), \quad (2.54)$$

Nyilvánvaló, hogy ha $\nu_2(I)$ és $\nu_2(II)$ sávok olyan mértékben átlapolnak, hogy lényegében egyetlen sávnak tekinthetők, akkor $D_2(4)$ olyan kicsi, hogy nem határozható meg a színek alapján. A 2.7.8. táblázat adatai azt is mutatják, hogy $X = H_2O, NCS^-, NO_2^-, N_3^-, CN^-$ komplexek színekében $\nu_1(I)$ és $\nu_1(II)$ erősen átfed, ezért ennek a sávnak az energiája ($\nu_{1\text{átl}}$) a $\nu_1(I)$ és $\nu_1(II)$ energiák átlaga, azaz;

$$v_{1\text{átl}} = 10D_q - C - 35/8D_4(4) \quad (2.55)$$

Ezen túlmenően érdemes azt is kiemelni, hogy még az $X = \text{Cl}^-$, OH^- és F^- ligandumokkal képzett komplexek színekében is jelentős a $v_1(\text{I})$ és $v_1(\text{II})$ sávok átfedése. Ráadásul a nagyobb energiájú sáv vállként jelenik meg, ezért maximumához tartozó energia viszonylag nagy hibával becsülhető, még akkor is, ha megfelelő matematikai eljárással végezzük el a sávok felbontását. Ezért a paraméterek ($D_4(4)$, B , C) meghatározásakor a $v_1(\text{II})$ energiát az oktaéderez $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ komplex $v_1(\text{O}_h)$ energiájával azonosnak tekinthetjük. Mindezeket figyelembe véve a színeképek adatai alapján a jellemző paramétereket a következő lépések szerint határozzuk meg:

1. A (2.50) és a (2.51), illetve a (2.55) és a (2.51) egyenletek különbségét képezve és $v_1(\text{II}) = v_1(\text{O}_h)$ közelítést elfogadva;

$$D_4(4) = 4(v_1(\text{O}_h) - v_1(\text{I}))/35 \quad (X = \text{Cl}^-, \text{OH}^- \text{ és } \text{F}^-) \text{ komplexeknél}$$

$$D_4(4) = 8(v_1(\text{O}_h) - v_{1\text{átl}})/35 \quad (X = \text{H}_2\text{O}, \text{NCS}^-, \text{NO}_2^-, \text{N}_3^-, \text{CN}^-) \text{ komplexeknél}$$

2. A (2.54) és (2.51) egyenlet különbsége alapján – felhasználva a már kiszámolt $D_4(4)$ adatot – B is meghatározható;

$$B = (v_2 - v_1(\text{O}_h) + 35D_4(4)/6)/16$$

Sajnos a spintiltott átmenetek energiáinak hiányában a (2.50)–(2.55) egyenletek felhasználásával a többi számított adat ($10D_q$ és C) értékeit nem tudjuk ellenőrizni.

Mindazonáltal érdemes a táblázat adatainak kvalitatív elemzését is elvégezni. Látjuk, hogy a $10D_q$ érték tág határok között változik ($11140 \text{ cm}^{-1} < 10D_q < 38180 \text{ cm}^{-1}$), ami azt mutatja, hogy a heteroligandum minőségétől jelentősen függ a ligandumtér energia, és emellett a tetragonális torzulást jellemző $D_4(4)$ tényező is ($-377 \text{ cm}^{-1} < D_4(4) < 395 \text{ cm}^{-1}$). Hasonló megállapítás tehető a *transz*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ komplexek $10D_q$ és $D_4(4)$ paramétereinek változását illetően is, azzal a megjegyzéssel, hogy kevesebb ligandumtér erősség változás ($11380 \text{ cm}^{-1} < 10D_q < 31700 \text{ cm}^{-1}$) a $D_4(4)$ paraméter jelentősebb változásához ($-384 \text{ cm}^{-1} < D_4(4) < 777 \text{ cm}^{-1}$) vezet. Ez utóbbi alátámasztja azt az észszerű sejtést, hogy az X ligandum térerősségének növekedése nagyobb mértékű tetragonális torzulást eredményez a *transz*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ komplexek szerkezetében, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ komplexekében.

2.18. táblázat. Néhány [Co(NH₃)₅X]-típusú komplex elnyelési színeképre jellemző adatok; spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei és ligandumtér paraméterek ($\nu_1(\text{I}), \nu_1(\text{II}), \nu_2, 10D_q, D_4(4), B$, és C mértékegysége cm^{-1} , $\beta = B/B_{\text{Co(III)-ion}}$)

X	$\nu_1(\text{I})$	$\nu_1(\text{II})$	ν_2	$10D_q$	$D_4(4)$	B	β	C
H ₂ O	20500		30400	20580	126	630	0,59	–
NCS [–]	20600		27150	21380	103	419	0,38	–
NO ₂ [–]	21750		30800	30580	–160	551	0,52	–
N ₃ [–]	19320		27150	11140	395	525	0,49	–
CN [–]	22700		30600	38180	–377	459	0,43	–
Cl [–]	18720	21400	27500	15660	266	500	0,47	3575
OH [–]	19000	21500	27100	16780	234	463	0,43	3925
F [–]	19450	21800	28270	18580	183	518	0,49	3175

A tetragonális, D_{4h}-szimmetriájú ligandumtér természetesen a *transz*-[Co^{III}(NH₃)₄X₂] komplexek színeképre jellemzőségeiben is érzékelhető. A D_{4h}- és a C_{4v}-szimmetriájú térben az oktaéderez termék felhasadása hasonló (2.34. ábra) azzal a különbséggel, hogy a C_{4v} szimmetriájú komplex fő szimmetriatengelyére merőleges sík nem tükörsík, ezért a „g” jelölés elmarad.

A legtöbb ilyen komplexnél a ν_1 felhasadása érzékelhető. Vagy a két maximum közvetlenül azonosítható, vagy a deformált és kiszélesedett sáv könnyen felbontható két sávra, amelyeknek maximuma a sávfelbontást követően megállapítható. A felhasadás azoknál a komplexeknél jelentkezik, amelyekben az X ligandum az NH₃-tól viszonylag távol van a ligandumok spektrokémiai (illetve nefelauetikus) sorában. Azonban olyan komplexekkel is találkozhatunk – pl. az X = NO₂[–], H₂O, N₃[–] – amelyek színeképre lényegében egyetlen, igaz kissé kiszélesedett, ν_1 sáv jelenik meg. Ezeknél az X ligandumok az NH₃ közelében találhatók a spektrokémiai sorban.

A 2.19. táblázat adatait úgy rendeztük, hogy az első három sorban a nehezen érzékelhető ν_1 felhasadást mutató komplexek kerüljenek. Ezeket követik azoknak a komplexeknek az adatai, amelyeknél egyértelműen azonosítható a $\nu_1(\text{I})$ és $\nu_1(\text{II})$. A két csoporton belül a fő rendező elv a ν_1 sávok energiája volt. Ezeket az adatokat összehasonlítva a $10D_q$ értékekkel megállapítható, hogy a $10D_q$ növekedése a ν_1 sáv(ok) nagyobb energiák felé tolódásához vezet. Ezt a megállapítást figyelembe véve a *transz*-[Co^{III}(en)₂X₂] megfelelő adatait növekvő $10D_q$ szerint rendeztük. Ennek megfelelően a színeképre megjelenő sávok energiáinak sorrendje Br[–] < Cl[–] < F[–] < NCS[–] < H₂O < NH₃.

2.19. táblázat. Néhány *transz*-[Co(NH₃)₄X₂] komplex elnyelési színeképének jellemző adatai; spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei és a ligandumtér-paraméterek ($\nu_1(\text{I})$, $\nu_1(\text{II})$, ν_2 , $10D_q$, $D_4(4)$, B , és C) cm^{-1} -ben megadva, $\beta = B/B_{\text{Co(III)-ion}}$)

X	$\nu_1(\text{I})$	$\nu_1(\text{II})$	ν_2	$10D_q$	$D_4(4)$	B	β	C
NO ₂ ⁻	22730		~28850	31700	-384	348	0,33	-
H ₂ O	19530		28000	18900	347	561	0,53	-
N ₃ ⁻	17650		~25250	11380	777	546	0,51	-
CH ₃ CO ₂ ⁻	18150	21700	27470	19180	331	552	0,49	3275
MCIA	18020	21800	27620	18920	346	537	0,50	3175
DCIA	17920	21800	27860	18720	358	556	0,52	3175
TCIA	17760	21900	28010	18400	376	572	0,54	3075
Cl ⁻	15880	21050	24950	14640	591	459	0,43	3925

Összehasonlítva a 2.19. és 2.20. táblázat azonos X ligandumokhoz tartozó adatait, azt is megállapíthatjuk, hogy a kétfogú ligandummal (en) képzett komplexekben mind a $10D_q$, mind a sávok maximumához tartozó energiák nagyobbak, mint a megfelelő tetraammin komplexeké. Ezek után érdemes összehasonlítani a *transz*-[Co^{III}(en)₂X₂] és *cisz*-[Co^{III}(en)₂X₂] komplexek elektrongerjesztési színeképének jellemzőit és a ligandumtér paramétereit. A *cisz*-[Co^{III}(en)₂X₂] komplexek színeképében általában két jól definiált, különálló és lényegében szimmetrikus lefutású, közepes intenzitású sáv észlelhető a látható fény tartományában. Tehát nem hasad fel a ν_1 sáv. A 2.20. és 2.21. táblázatok adatait összehasonlítva a következőket állapíthatjuk meg:

- A *transz* komplexek [Co(en)₃]³⁺ oktaéderes szerkezetéből levezethető tetragonális szerkezetté változását a $D_4(4)$ paraméter, a *cisz*-komplexeknél pedig ezt a geometriai (és energetikai) módosulást a $D_4(2)$ paraméter mutatja.
- A *transz* komplexeknél a tetragonális torzulás mértékének csökkenése ($709 \text{ cm}^{-1} > D_4(4) > 0 \text{ cm}^{-1}$) a ligandumtér erősségének változásához ($12930 \text{ cm}^{-1} < 10D_q < 25330 \text{ cm}^{-1}$) viszonyítva jelentősebb, mint a *cisz*-komplexeknél, a $D_4(2)$ paraméter csökkenése ($485 \text{ cm}^{-1} > D_4(2) > -750 \text{ cm}^{-1}$) a ligandumtér erősség változásához ($12980 \text{ cm}^{-1} < 10D_q < 44450 \text{ cm}^{-1}$) viszonyítva.

2.20. táblázat. Néhány *transz*-[Co(en)₂X₂] komplex elnyelési színeképére jellemző adatok (spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei) és ligandumtér-paraméterei (ν₁(I), ν₁(II), ν₂, 10D_q, B és C mértékegysége cm⁻¹)

X	ν ₁ (I)	ν ₁ (II)	ν ₂	10D _q	D ₄ (4)	B	β	C
Br ⁻	15250	21720	26120	12930	709	550	0,52	3605
Cl ⁻	16200	22480	25850	14830	600	494	0,46	2845
F ⁻	17200	22640	27620	16830	486	563	0,53	2685
NCS ⁻	19730		29720	18450	393	660	0,62	–
H ₂ O	18200	22500	29120	18830	371	615	0,58	2825
NH ₃	21450		29720	25330	0	517	0,49	–

2.21. táblázat. Néhány *cisz*-[Co(en)₂X₂] komplex elnyelési színeképére jellemző adatok (spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei) és ligandumtérparaméterei (ν₁, ν₂, D_q, D₄(2) és B mértékegysége cm⁻¹)

X	ν ₁	ν ₂	10D _q	D ₄ (2)	B	β
OH ⁻	19330	27000	12980	485	524	0,49
H ₂ O	20200	28170	18050	286	524	0,49
NCS ⁻	20370	–	19040	247	–	–
NH ₃	21470	29800	25460	–5	520	0,49
NO ₂ ⁻	23000	–	34340	–354	–	–
CN ⁻	24730	32370	44420	–750	409	0,39

2.7.4.4.5 A d⁵elektronkonfigurációjúközponti atommal képzett komplexek színeképe

Az előzőekben már említettük, hogy néha a nagyon kis intenzitású spin- és szimmetriatiltott átmenetek is észlelhetők a komplexek látható színeképében. Az ilyen átmenetek „legszebben” a nagy spinszámú d⁵ konfigurációjú központi atomok esetében figyelhetők meg. A Mn(II)- és Fe(III)-komplexek alapállapota ilyen feltételek mellett (gyenge ligandumtér) ⁶A_{1g}, és mivel az összes gerjesztett állapotú term spin-multiplicitása az alapállapoténál kisebb, minden egyes átmenet spintiltott. A spinmegengedett átmenetek hiányában ezek jól észlelhetők, a komplexek viszonylag nagy koncentrációjú oldatairól (c ~1 mol dm⁻³), valamint szilárd kristályokról készült színeképében. A [Mn(H₂O)₆]²⁺ vizes oldatának színeképében nyolc igen kis intenzitású spintiltott (st) átmenet azonosítható, az alábbiak szerint;

$v_{st,1} = {}^4T_{1g} (G) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(18870 cm^{-1})
$v_{st,2} = {}^4T_{2g} (G) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(23120 cm^{-1})
$v_{st,3} = {}^4E (G) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(24960 cm^{-1})*
$v_{st,3} = {}^4A_{1g} (G) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(24960 cm^{-1})*
$v_{st,4} = {}^4T_{2g} (D) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(25280 cm^{-1})
$v_{st,5} = {}^4E_g (D) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(27980 cm^{-1})
$v_{st,6} = {}^4T_{1g} (G,P) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(29750 cm^{-1})
$v_{st,7} = {}^4A_{2g} (F) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(32960 cm^{-1})
$v_{st,8} = {}^4T_{1g} (F) \leftarrow {}^6A_{1g}$	(40810 cm^{-1})

Az első négy sáv maximumának helyzete elméleti számításokkal jó egyezést mutat. A $10D_q$ értéke 8480 cm^{-1} . Különböző szerzők által a komplexre meghatározott $B = 860 \text{ cm}^{-1}$, illetve $B = 671 \text{ cm}^{-1}$. Mivel az utóbbi kisebb, mint B_0 ($B_0 = 786 \text{ cm}^{-1}$) valószínűleg az utóbbi a pontosabb érték.

2.8 Ellenőrző kérdések, feladatok

1. Milyen sajátságok alapján csoportosíthatók a központi atomok és a ligandumok?
2. Milyen csoportokba sorolhatók az anyagok mágneses viselkedésük alapján?
3. A negyedik periódusban lévő átmenetifémekkel képzett komplexek mágneses momentuma hogyan számítható ki?
4. Mi a komplex egyensúlyok leírásában fontos disszociációs, képződési- és stabilitási állandók közötti kapcsolat?
5. Az ML_8^{n-} általános képletű komplexek milyen térszerkezetűek lehetnek?
6. A cisz-transz izoméria milyen térszerkezetű komplex molekulák, ionok esetében figyelhető meg.
7. Hány term jellemzi a „szabad” Ni(II)-iont és ennek az ionnak az alaptermje hogyan hasad fel oktaéderes, illetve tetraéderes kristálytérben?
8. Mi a diamágneses $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ térszerkezete?
9. Milyen változás következik be valamely $[FeL_6]^{4-}$ komplex elektronszerkezetében, ha az eredetileg σ -donor sajátságú ligandumokat σ -donor és π -akceptor tulajdonságú ligandumokra cserélünk ki?
10. Mi a magyarázata annak, hogy a B Racah-féle paraméter értéke egy adott központi atom esetében jelentősen csökken a koordinált ligandumok erőterének növekedésével. Hasonlítsa össze pl. valamely csak σ -donor, illetve σ -donor és π -akceptor sajátságú ligandumokkal képzett komplexek B paramétereit!

3 Komplex egyensúlyok kémiája

A koordinációs kémia alapjait lerakó Werner-féle kísérleteket és eredményeket követően csupán mintegy fél évszázadnak kellett eltelti ahhoz, hogy a kémia eme új ága a fejlődés következtében a szervetlen kémia egy részéből a kémia egészét átszövő, abba integrálódó tudományterületté váljon. Werner szinte kizárólag kinetikailag inert komplexek térszerkezetével foglalkozott, ezért munkássága idején egyensúllyal kapcsolatos kérdések vagy nem merültek fel, vagy megválaszolásuk nem okozott nehézséget. A komplex egyensúlyok kémiájának kialakulásában mérföldkőnek számít Jannik Bjerrum 1941-ben közzé tett dolgozata, amelyben az átmenetifém-amminkomplexek képződési állandóinak meghatározására kidolgozott általános módszert ismertette. A tudomány fejlődése szempontjából különösen érdekes lenne megállapítani, hogy miért kellett oly sokáig várni a probléma ilyen szintű megoldásáig annak ellenére, hogy a komplex egyensúlyok mennyiségi kezeléséhez szükséges feltételek, ismeretek már rendelkezésre álltak.

A komplex egyensúlyok leírásának kérdése természetesen elválaszthatatlan az elektrolitok szerkezetével kapcsolatos nehézségek megoldásától. A komplex egyensúlyok kezeléséhez előfeltétel volt az elektrolitos disszociáció elvének és a tömeghatás törvényének ismerete. Ennek ellenére, még ezt megelőzően, számos elektrokémiai kísérleti eredmény azt mutatta, hogy bizonyos átmenetifém-ionok oldatában kell képződni olyan – a fémiont magába foglaló – komplex részecskéknek, amelyek töltése negatív.

Ostwald volt az, aki összekapcsolta Arrhenius elektrolitos disszociációra vonatkozó elméletét a tömeghatás törvényével, és különböző gyenge savak disszociációs állandóját vezetőképességi mérések alapján meghatározta. A komplex ionok jelenlétére lehetett volna következtetni megoszlási, oldhatósági és kinetikai kísérletek adataiból is.

Néhány korai kutatás eredményeként még a komplex ionok stabilitási állandóját is megadták. Valamely ML_n komplex ion képződése a következő egyenlettel adható meg:



Mj.: az egyszerűség kedvéért az egyensúlyi reakciók felírása során eltekintünk az egyes részecskék töltéseinek megadásától és a komplex képletében szereplő []-jelek használatától.

Alkalmazva a tömeghatás törvényét:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (3.2)$$

Természetesen, a fémiont és a ligandumot tartalmazó oldatban nem csupán egy adott összetételű komplex ion, hanem a különböző összetételű ionok sorozata létezik, amelyeket M_qL_r általános képlettel adhatunk meg. Az M_qL_r részecske disszociációs állandója a tömeghatástörvény értelmében:

$$K = \frac{[M]^q [L]^r}{[M_q L_r]} \quad (3.3)$$

Az egyik felmerülő probléma a részecskék összetételének meghatározása (q és r). Erre lehetőséget ad a koncentrációs elemek elektromotoros erejének (E) mérése, amellyel nagy stabilitású részecskék összetételét tudjuk meghatározni. Ha a fenti egyensúlyi állandót felírjuk két különböző koncentrációjú oldatra, és képezzük a két egyenlet hányadosát, az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\frac{[M]_1^q}{[M]_2^q} = \frac{[M_q L_r]_1 [L]_2^r}{[M_q L_r]_2 [L]_1^r} \quad (3.4)$$

Tekintsük a fenti hányadost arra az esetre, ha különböző fém analitikai koncentrációk ($T_M = [M] + q[M_q L_r]$) mellett alkalmazunk jelentős ligandumfelesleget úgy, hogy a ligandum analitikai koncentrációja ($T_L = [L] + r[M_q L_r]$) mindkét oldatra megegyezik. Ekkor a szabad ligandum koncentrációja ($[L]$) lényegesen nagyobb, mint a kötött ligandumé ($r[M_q L_r]$), és így $[L]_1 \approx [L]_2 \approx T_L$, azaz:

$$\frac{[M]_1^q}{[M]_2^q} = \frac{[M_q L_r]_1}{[M_q L_r]_2} \quad (3.5)$$

Az előbb leírt módon készített két különböző T_M koncentrációjú oldatból összeállított koncentrációs elem elektromotoros ereje ezt figyelembe véve:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[M]_1}{[M]_2} \right) = \frac{RT}{nFq} \ln \left(\frac{[M_q L_r]_1}{[M_q L_r]_2} \right) \quad (3.6)$$

Mivel a nagy ligandum felesleg azt jelenti, hogy a fémion szinte csak komplexált formában van jelen, vagyis $[M_q L_r]q = T_M$, így a q kiszámítható.

Az r/q hányados pedig a ligandum koncentrációjának változtatásával határozható meg, miközben a fém analitikai koncentrációját állandó értéken tartjuk. Az állandó T_M és a nagy ligandumfelesleg miatt a fémion itt is csak komplexált formában van jelen, és mivel T_M állandó, ezért $[M_q L_r]$ is állandó. Ezzel egyszerűsítve a 3.4 egyenletet, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{[M]_1}{[M]_2} = \left\{ \frac{[L]_2}{[L]_1} \right\}^{r/q} \quad (3.7)$$

Összevetve ezt a 3.6 egyenlettel:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[M]_1}{[M]_2} \right) = \frac{RT}{nFq} \ln \left(\frac{[L]_1}{[L]_2} \right) \quad (3.8)$$

Természetesen, ebben az esetben nem tudjuk megmondani, hogy különböző körülmények között milyen egyéb összetételű és milyen stabilitású komplexek vannak az oldatban. A módszer akkor alkalmas összetétel meghatározására, ha a komplex „egy lépésben” keletkezik, és annak nagy a stabilitása.

Meglepő lehet, de már egy 1914-ben megjelent könyv (szerzője Jaques) függelékében megtalálhatók azok az összefüggések, amelyek alapján az egycentrumú komplexek lépcsőzetes képződési állandói elvileg meghatározhatók potenciometriás mérések eredményeiből. A fémion analitikai koncentrációja a szabad ion és különböző koordinációs számú komplex részecskék koncentrációinak összege,

$$T_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]. \quad (3.9)$$

Ahol, N a maximális koordinációs szám. A lépcsőzetes disszociációs állandókat figyelembe véve,

$$T_M = [M] \left\{ 1 + \frac{[L]}{K_{d1}} + \frac{[L]^2}{K_{d1}K_{d2}} + \dots + \frac{[L]^N}{K_{d1}K_{d2}\dots K_{dN}} \right\} \quad (3.10)$$

Az egyenlet N ismeretlen állandót foglal magába, tehát ha N különböző ligandumkoncentrációnál meg tudjuk határozni a szabad fémion koncentrációját a disszociációs állandók kiszámíthatók a következő egyenletrendszerből:

$$T_M = [M]_1 \left\{ 1 + \frac{[L]_1}{K_{d1}} + \frac{[L]_1^2}{K_{d1}K_{d2}} + \dots + \frac{[L]_1^N}{K_{d1}K_{d2}\dots K_{dN}} \right\} \quad (3.11)$$

⋮

$$T_M = [M]_N \left\{ 1 + \frac{[L]_N}{K_{d1}} + \frac{[L]_N^2}{K_{d1}K_{d2}} + \dots + \frac{[L]_N^N}{K_{d1}K_{d2}\dots K_{dN}} \right\} \quad (3.12)$$

Az egyenletrendszer megoldását az nehezíti, hogy a „szabad” ligandum egyensúlyi koncentrációja, $[L]$ nem ismert. Ha azonban nagy ligandum felesleget alkalmazunk, ami azt jelenti, hogy a szabad ligandum koncentrációja mellett a koordinált ligandumoké elhanyagolhatóan kicsi, az egyenletrendszer könnyen megoldható. Ennek ellenére ezt az elvet egészen 1940-ig nem alkalmazták.

Azt, hogy a komplexek egész sorozatát kell figyelembe venni a képződési állandók pontos meghatározása során, először Niels Bjerrum bizonyította, a króm(III) tiocianáttal képződő komplexeinek szisztematikus vizsgálata alapján, már 1915-ben. Niels Bjerrum választása azért esett a króm(III)komplexek egyikére, mert a különböző tiocianáto komplexeinek képződése és disszociációja lassú folyamat; ezek a komplexek kinetikailag inerteek! Ezért megfelelő, gyors kísérleti módszerekkel az egyensúly elérését követően a rendszer egyes részecskéinek egyensúlyi koncentrációja kellő pontossággal meghatározható. Az észszerűen kiválasztott rendszer tehát alkalmas volt arra, hogy a lépcsőzetes képződési

állandókat, a folyamatban részt vevő részecskék egyensúlyi koncentrációjának mérése alapján számolják ki. Bjerrum munkájának legnagyobb eredménye az volt, hogy kísérletileg igazolta a lépcsőzetes komplexképződést. Csupán röviden foglalkozott a képződési állandók számításának matematikai leírásával, ugyanis meg volt győződve arról, hogy ha alkalmazzuk a tömeghatás törvényét, s ismerjük a képződési állandókat, akkor csupán egyszerű algebrai számításokat kell végeznünk ahhoz, hogy egy komplex egyensúlyi rendszer összetételét megadjuk.

Bjerrum alapvető munkáját követően azonban az oldatkémiai kutatások fő irányát az elektrolit oldatok tulajdonságainak leírása, az aktivitás tisztázása jelentette. Ezek a kutatások kiemelkedő eredményekhez vezettek és a Debye-Hückel elmélet sikere meglehetősen háttérbe szorította a komplex egyensúlyokkal foglalkozó kutatásokat. Bizonyos vélemények alapján arra gondoltak, hogy a komplex egyensúlyokat csak kivételes esetekben kell figyelembe venni, ugyanis az oldatokra vonatkozó törvények „sérülését” nem a tömeghatás törvényén alapuló komplex egyensúlyok okozzák, hanem az ionok között még nagy távolságok esetén is fellépő erők.

A két világháború között csak néhány komplex egyensúlyokkal foglalkozó jelentős közlemény látott napvilágot, mint pl. Jannik Bjerrum réz(II)-ammin komplexekről és Moller vas(III)-tocianátó komplexekről szóló dolgozata, de még ezekre is csak alig figyeltek fel a nemzetközi tudományos életben.

Újabb kiemelkedő érdeklődést kiváltó kutatási eredmények elérését a pH közvetlen mérését biztosító üvegelektrod felfedezése tette lehetővé. Jannik Bjerrum ismerte fel, hogy a komplex egyensúlyi folyamatok pH-metriáisan nyomon követhetők és a mérési eredményekből a lépcsőzetes képződési állandók meghatározhatók. Az 1941-ben írt tézisében a kadmium(II)-halogenokomplexek egyensúlyi állandóinak potenciometriás mérések alapján végzett meghatározását foglalja össze. Ebben a munkában adja meg a Jaques által megfogalmazott sejtés pontos megoldását. A disszertáció kiemelkedő tudományos eredményét és sikerét az bizonyítja, hogy azt 1957-ben másodszor is kiadták.

J. Bjerrum munkáját követően a szervetlen kémia történetében korábban nem tapasztalt fejlődés következett be, amit nemcsak a különböző rendszerekben meghatározott egyensúlyi állandók hihetetlenül nagy száma mutat, hanem az is, hogy a komplex egyensúlyokról szerzett ismeretek a kémia szinte valamennyi területének fejlődéséhez alapvetően hozzájárultak. Elég arra gondolnunk, hogy a komplexkémiai módszerek új elemek, új vegyületek és analitikai módszerek felfedezéséhez vezettek.

Ha csupán a komplex egyensúlyok fejlődését követjük nyomon, akkor is három jól megkülönböztethető területet emelhetünk ki. Nevezetesen, az oldatokban megfigyelhető lépcsőzetes komplexképződések egyensúlyával, a többkomponensű gázfázisú rendszerek egyensúlyával és a biológiai fontos rendszerek, a biopolimerek komplex egyensúlyával foglalkozó kutatásokat.

3.1 Komplex egyensúlyok és egyensúlyi állandók

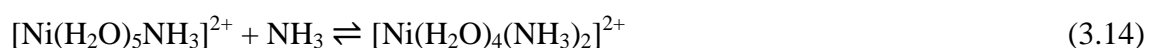
3.1.1 Egyensúlyok típusai

A kémiai egyensúlyok különböző összetett rendszerekben figyelhetők meg, amelyek lehetnek homogének és heterogének. A koordinációs vegyületek esetében a homogén, folyadék fázisú rendszerek gyakorlati jelentősége a legnagyobb, éppen ezért az oldatokban lejátszódó folyamatok egyensúlyi állapotának leírásával foglalkozunk.

3.1.1.1 Szolvatáció kezelése

Figyelembe véve a fémionok töltését és méretét nyilván való, hogy oldatokban „szabad” ionként nem létezhetnek. Egyrészt az oldószer molekulák nemkötő elektronpárjai révén koordinálódhatnak a fémionok üres atompályáihoz, másrészt az oldatban lévő ellenionokkal asszociátumokat képezhetnek. A központi atomhoz koordinálódott semleges oldószer molekulát, negatív, vagy pozitív töltésű iont, semleges molekulát ligandumnak nevezzük. Az esetek többségében az oldószer molekulák erős σ -donor tulajdonságúak. Ekkor a szolvatált fémion lényegében egy szolvo-komplex, vizes oldatban akvakomplex. A fémionhoz koordinálódott vízmolekulák száma általában azonos a maximális koordinációs számmal.

Ha az oldatban más ligandum is található a koordinált vízmolekulák lépcsőzetes helyettesítése játszódik le. Ha a ligandumcsere folyamatban résztvevő komplex is semleges molekula, akkor a különböző komplex részecskék töltése azonos a központi fémion töltésével. Ha például a nikkell(II)-klorid vizes oldatában az ammónia koncentrációt növeljük, a halvány zöld színű oldat fokozatosan kékül, és nagy ammónia koncentrációnál jellegzetesen mély kék színű lesz a reakcióelegy. A tapasztalt jelenség a következő egyensúlyi reakciók lejátszódásával értelmezhető.



⋮

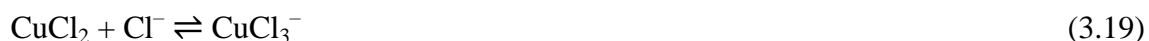


A köztitermékek – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NH}_3)_{(6-n)}]^{2+}$ ahol $n = 1, 2, 3, 4, 5$ – vegyesligandumú komplexek. Azonban, ahogy arra majd a későbbiekben rámutatunk, a híg oldatokban a koordinálódó vízmolekulákat nem kell figyelembe vennünk, és ezért a nikkell(II)-amminkomplexeit pl. egycentrumú, biner komplexeknek tekintjük. Mindazonáltal mindig szem előtt kell tartani, hogy valójában ez csak egy egyszerűsítés, ami nem minden esetben alkalmazható. Az oldószer koordinációját mindig fel kell tüntetni (kinetikailag) inert komplexek képződésekor, viszont csak bizonyos esetekben célszerű megadni (kinetikailag)

labilis komplexeknél. Érdeemes megemlíteni, bár nem minden esetben szükségszerűen igaz, hogy egy egyfogú ligandum koordinációjakor egy oldószer molekula távozik a koordinációs övezetből. Az egycentrumú, biner komplexeket gyakran „forrás” komplexeknek nevezzük, amelyekből a többi bonyolultabb összetételű komplex képződik.

3.1.1.2 *Ligandum protonálódása*

Ha a ligandum anion, akkor a lépcsőzetes komplexképződés során a központi fémion pozitív töltése fokozatosan semlegesítődik, és gyakran bekövetkezik, hogy a komplex ion negatív töltésűvé válik.



A lépcsőzetes komplexképződés lényegében hasonlít a lépcsőzetes protonálódáshoz. Ebből két fontos következtetést vonhatunk le: 1.) A sav-bázis és a komplexképződéssel járó egyensúlyok matematikai leírása lényegében azonos. 2.) A ligandumok donoratommjaiért a protonok és a fémionok versengenek. Néhány ligandum, mint pl. a klorid, bromid és jodid ionok esetében a konjugált sav olyan erős, hogy ezt a versenyt figyelmen kívül hagyhatjuk. Általában azonban a ligandum konjugált savának disszociációját nem hagyhatjuk figyelmen kívül a komplex egyensúlyok pontos leírásakor. Meg kell említeni, hogy a koordinált ligandumok protonálódása nem vezet szükségszerűen a fém-ligandum kötés felhasadásához, különösen akkor, ha a kérdéses ligandum két, vagy kettőnél több donoratommal rendelkezik.



Nagyon sok olyan ligandumot ismerünk, amelyek két vagy több donoratomot illetve atomcsoportot tartalmaznak. Az ilyen ligandumok koordinációja valamely központi atomhoz, a fémiont magába foglaló gyűrűs szerkezetek kialakulásához vezet. Az egyik donoratom protonálódása következtében a kérdéses fém-ligandum kötés felszakadhat, ami nyilván valóan a gyűrűs szerkezet megszűnését eredményezi, de a fém ligandum kapcsolatot egy másik fém-ligandum kötés még fenntartja. A fémiont magába foglaló gyűrűs szerkezetű komplexeket Morgan és Drew után kelát komplexeknek nevezzük. Az ilyen komplexek stabilitása általában nagyobb, mint a megfelelő donor sajátosságú egyfogú ligandumokkal képzetteké. Kezdetben a kelát megjelölést csak magukra a két vagy többfogú ligandumokra használták, később az ilyen ligandumokkal képzett komplexeket is kelátoknak (kelát komplexeknek) nevezték. A kelát ligandumok donoratommjaiak számával azonos számú koordinációs helyet képesek betölteni. A koordinatív kötés kialakítására képes atomok száma határozza meg tehát, hogy valamely ligandum hány kötést képes kialakítani egyetlen, vagy több fémionnal, azaz azt, hogy hány fogú

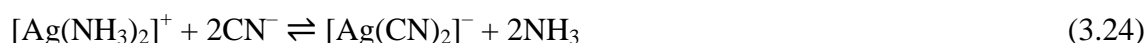
a ligandum. Ha két- vagy többfogú ligandumok egyetlen központi atomhoz koordinálódnak, akkor egycentrumú komplexek képződnek. Ezek a ligandumok azonban egyidejűleg több fémionhoz is koordinálódhatnak létrehozva többcentrumú komplexeket. Természetesen a többfogú ligandumok esetében egyetlen fémionhoz a maximális koordinációs számnál kevesebb ligandum kapcsolódik. Ha a donorcsoportok száma elég nagy és azok lehetséges térbeli elrendeződése kedvező nagyon stabilis 1:1 komplexek képződnek (pl. EDTA).

A telített koordinációs övezetű komplexek és koordinációra képes ligandumok is képezhetnek asszociátumot. Ilyen esetben főként elektrosztatikus kölcsönhatás eredményeként jön létre asszociátum. Erre példa a trisz-etiléndiamin-kobalt(III) komplex és klorid-, vagy szulfácionok között kialakuló részecske. Az ilyen asszociátumokat gyakran külsőszféra-komplexnek nevezzük.



3.1.1.3 *Kicserélődési reakciók*

A koordinációs vegyületeket tartalmazó rendszerekben kétféle kicserélődési egyensúlyt is megkülönböztetünk. Nevezetesen a ligandum helyettesítéses és a központi atom kicserélődésével járó egyensúlyi folyamatokat. Az előbbi csoportba tartoznak lényegében véve azok az egyensúlyi reakciók is, amelyeknek eredményeként az oldószer molekulákat a központi atomhoz sokkal erősebben kötődő ligandumok kiszorítják ki a koordinációs övezetből. A ligandumcsere reakciók egyik tipikus példája a minőségi analízisből jól ismert reakció, amelynek során a cianidionok kiszorítják az ammin ligandumokat az ezüst központi atomról:



A fémion helyettesítésre példaként az alábbi reakciót mutatjuk be, amelynek hajtóereje a higany(II)komplex nagyobb stabilitása:



A két vagy több donoratómmal rendelkező ligandumok gyakran nem csak egyetlen fémcentrumhoz koordinálódnak, hanem hídligandumként két vagy több fémiont is összekapcsolnak. Érdeemes megemlíteni, hogy hídligandumként szerepelhetnek az egyatomos halogenidionok is. A többcentrumú átmenetifém-komplexek között fém-fém kötéssel is képzett ún. klaszter szerkezetek is ismeretesek. Az egyik viszonylag egyszerű szerkezetű és összetételű komplex két egymáshoz kapcsolódó nikkell(I) központi atomot foglal magába: $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$. Ebben a diamágnészes komplexben mindkét központi atom négyes koordinációs számú. A többcentrumú komplexek lehetnek homonukleárisak és hetereonukleárisak, attól függően, hogy a komplex fémcentrumai azonosak, vagy különbözőek.

3.1.2 Egyensúlyi állandók

Ebből a rövid áttekintésből is jól érzékelhető, hogy oldatokban számos fémion és nagyon sok, szinte megszámlálhatatlan, ligandum képezhet igen változatos összetételű komplexeket. Mivel az oldatok fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságait az oldat különböző részecskéinek minősége és mennyisége határozza meg, nyilvánvaló, hogy alapvető fontosságúak azok a módszerek és eszközök, amelyekkel az oldat részecskéinek összetételét és koncentrációját meghatározzuk. Az egyensúlyok kvantitatív kezelése a tömeghatás törvényén alapszik.

A tömeghatás törvénye pontosan meghatározza egy egyensúlyi reakcióban a reaktánsok és termékek koncentrációjának arányát. Az egyensúlyi állandó numerikus értéke a koncentráció mértékegységétől függ. Tekintsük a következő egyensúlyi reakciót.



A tömeghatás törvénye értelmében

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.27)$$

Az egyensúlyi állandó mértékegysége tehát 1/koncentráció. A komplex egyensúlyi számítások során leggyakrabban használt koncentráció egység a molaritás (mol dm^{-3}), ezen kívül használatos még a molalitás ($C_R = 1000$ g oldószerben oldott mólok száma) és az egységnyi dimenziójú móltört skála. Híg oldatokban általában molaritás és a molalitás közötti különbség elhanyagolható. Tömény oldatok esetében a két koncentráció közötti kapcsolatot az alábbi egyenlet írja le:

$$c = \frac{1000 \rho C_R}{(1000 + C_R M)} \quad (3.28)$$

Ahol c a molaritásban, C_R a molalításban kifejezett koncentráció, M az oldott anyag moláris tömege és ρ az oldat sűrűsége. Híg oldatokban a móltörrel könnyen kifejezhető a mólos koncentráció,

$$c \cong (1000/M_{\text{osz}})x \quad (3.29)$$

Ahol, x az oldott anyag móltörtje, M_{osz} pedig az oldószer molekulatömege. Vizes oldatokban $c \cong (1000/18)x \cong 55,6x$.

3.1.2.1 Lépcsőzetes és bruttó stabilitási állandók

Valamely komplex lépcsőzetes képződési állandói a következő egyenletekkel adható meg.

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.30)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} \quad (3.31)$$

⋮

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]} \quad (3.32)$$

Ezek az egyensúlyi állandók a komplex stabilitását jellemzik, amiket éppen ezért lépcsőzetes stabilitási állandónak, röviden stabilitási állandóknak nevezünk. Néha, elsősorban régebbi irodalomban ezen állandók reciprokával, az ún. bomlási vagy disszociációs állandókkal találkozunk. Az egyes lépcsőzetes stabilitási állandók szorzata a kumulatív vagy bruttó stabilitási állandó, amit β_N -el jelölünk.

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad (3.33)$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2} \quad (3.34)$$

⋮

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (3.35)$$

Általánosan fogalmazva

$$\beta_j = \prod_{i=1}^j K_i = \frac{[\text{ML}_j]}{[\text{M}][\text{L}]^j} \quad (3.36)$$

Annak ellenére, hogy a IUPAC Egyensúlyi Adatok Bizottsága egyértelmű ajánlást dolgozott ki az egyensúlyi állandók egységes jelölésére vonatkozóan még mindig találkozhatunk az irodalomban attól eltérő jelöléssel. Éppen ezért nagyon fontos minden esetben az egyértelmű definíció és az adott állandó jelölésének pontosítása. Ebben a jegyzetben a IUPAC ajánlást követi a különböző egyensúlyi folyamatokat jellemző állandók jelölésének rendszere.

3.1.2.2 *Ligandum protonálódása*

Azokra a reakciókra, amelyekben egy protonált ligandum reagál a fémionnal;



vagy



hasznos a következő jelölés bevezetése.

$${}^*K_n = \frac{[\text{ML}_n][\text{H}^+]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{HL}]} \quad (3.39)$$

és

$${}^*\beta_n = \frac{[\text{ML}_n][\text{H}^+]^n}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (3.40)$$

Ezek a *-gal jelölt állandók összetett egyensúlyi állandók, lényegében a képződési állandók és savi disszociációs állandók (K_a) szorzatai, amit könnyen beláthatunk, ha bővítjük a törtet [L]-val:

$${}^*K_n = \frac{[\text{ML}_n][\text{H}^+][\text{L}]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{HL}][\text{L}]} = K_n K_a \quad (3.41)$$

Hasonlóképpen a bruttó stabilitási állandókra:

$${}^*\beta_n = \beta_n K_a^n. \quad (3.42)$$

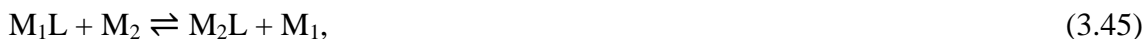
Az



ligandumcsere-reakció egyensúlyi állandója természetesen a két lépcsőzetes képződési reakció, $\text{M} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}$ és $\text{M} + \text{X} \rightleftharpoons \text{MX}$ állandójának hányadosa;

$$K = \frac{[\text{MX}][\text{L}]}{[\text{ML}][\text{X}]} = \frac{K_{\text{MX}}}{K_{\text{ML}}} \quad (3.44)$$

Hasonló módon az



központi fémion kicserélődési reakciójának állandója:

$$K = \frac{[\text{M}_2\text{L}][\text{M}_1]}{[\text{M}_1\text{L}][\text{M}_2]}. \quad (3.46)$$

Éppúgy, mint a komplexképződési reakciók a protonálódás és a deprotonálódás is jellemezhető különböző állandókkal. A ligandumok sav-bázis reakcióját tehát a protonálódási és a savi disszociációs állandó jellemzi. A $K_{a,n}$ állandó a ligandum n -edik protonjának disszociációjára, a $K_{\text{H},n}$ pedig az n -edik proton és a ligandum közötti reakcióra jellemző állandó. A következő egyenletek definiálják ezeket az állandókat és az állandók közötti kapcsolatot.

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_{z-1}\text{L}][\text{H}]}{[\text{H}_z\text{L}]} = \frac{1}{K_{H,Z}} \quad (3.47)$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}_{z-2}\text{L}][\text{H}]}{[\text{H}_{z-1}\text{L}]} = \frac{1}{K_{H,Z-1}} \quad (3.48)$$

⋮

$$K_{a,Z+1-n} = \frac{[\text{H}_{n-1}\text{L}][\text{H}]}{[\text{H}_n\text{L}]} = \frac{1}{K_{H,n}} \quad (3.49)$$

⋮

$$K_{a,Z} = \frac{[\text{L}][\text{H}]}{[\text{HL}]} = \frac{1}{K_{H,1}} \quad (3.50)$$

A Z a disszociálós protonok számát jelöli, amiből $n - Z$ a nehezen disszociáló protonok száma. A borkősav, pl. a két karboxil-csoportjának protonjait könnyen leadja, ezek a könnyen disszociálódó protonok, míg a két alkoholos hidroxil-csoport csak nehezen deprotonálódik. Az utóbbi két csoport olyan gyenge sav, hogy azok sav jellegét egyszerű sav-bázis reakciókban általában nem is kell figyelembe venni. Komplexképződési reakciókban azonban ezek is jelentős szerepet játszanak, ezért ezekben az egyensúlyokban nem szabad figyelmen kívül hagyni az OH-csoportok deprotonálódását sem. A borkősavra és anionjaira (tartarátok) a következő jelöléseket használják: T^{2-} , T^{4-} , H_2T , H_2T^{2-} , H_4T . Látható, hogy a „T” jelölés nem minden esetben jelenti ugyanazt. A disszociációs és protonálódási állandók közötti kapcsolat a Z értékétől függ. Ha a borkősavat H_4T -vel jelöljük (négyértékűnek tekintjük), akkor

$$K_{a,1} = 1/K_{H,4}; \quad K_{a,2} = 1/K_{H,3}; \quad K_{a,3} = 1/K_{H,2}; \quad K_{a,4} = 1/K_{H,1} \quad (3.51)$$

Ha azonban a borkősavat H_2T -vel jelöljük, akkor

$$K_{a,1} = 1/K_{H,2}; \quad K_{a,2} = 1/K_{H,1} \quad (3.52)$$

Éppen ezért, hogy elkerüljük az egyes folyamatok egyensúlyi állandójának összekeverését, mindig pontosan kell definiálni a ligandumokat, és ezzel összhangban a ligandumok protonálódását, deprotonálódását jellemző állandókat.

3.1.2.3 Egyensúlyok izomer részecskékkel

Számos komplex egyensúlyi rendszerben megfigyelhető, hogy kémiaiilag különböző, de azonos összetételű részecskék képződnek, pl. izomerek közötti egyensúlyok esetén. Az azonos összetételű részecskék között az egyensúly-analízis nem tesz különbséget és ilyen esetben bizonyos egyensúlyi állandók összetett konstansok, amelyeknek felbontásához egyetlen részecskét jellemző állandók, „extra termodinamikai” adatok szükségesek. Nagyon sok olyan rendszer ismeretes, amelyben különböző izomerek képződnek. Ilyenek pl. a külső-

és belsősféra-komplexek, a különböző konformációjú ligandumokkal képzett komplexek, geometriai, optikai és kötési izomeriát mutató komplexek.

Szigorúan véve az $M(H_2O)_5L$ belsősféra- és a $M(H_2O)_6L$ külsősféra-komplexek nem izomer részecskék, de mivel a víz nagy feleslegben van, egyensúlyi analízissel nem különböztethetők meg (ML), ezért a K_1 egyensúlyi állandó a belsősféra- és külsősféra-komplexek képződési állandójának összegével egyenlő:

$$K_1 = K_i + K_o. \quad (3.53)$$

Ha figyelembe vesszük a két részecske közötti egyensúlyt:

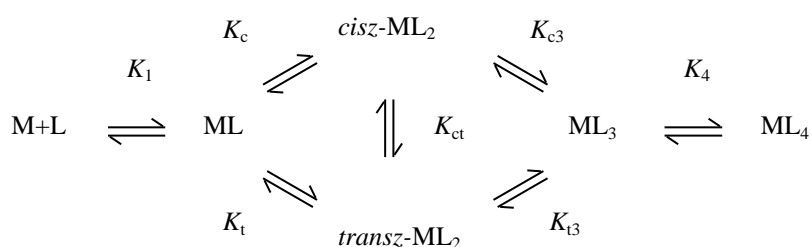


bevezethető az izomerizációs egyensúlyi állandó, ami a két részecske képződési állandójának hányadosa:

$$K_{i,o} = K_o/K_i. \quad (3.55)$$

Az a rendszer, amelyben ez a két részecske képződik (M és L komponensekből) a következő négy egyensúlyi állandó közül bármely kettővel egyértelműen jellemezhető: K_1 , K_o , K_i , $K_{i,o}$

A „mikro egyensúlyokat” magukba foglaló rendszerek leírásakor szükséges megfontolások jól szemléltethetők olyan vegyesligandumú, síknégyzetes szerkezetű komplexek esetében, amelyeknek különböző (*cisz* és *transz*) geometriai izomerei képződnek. Ilyen típusú komplexeket képeznek a d^8 elektronkonfigurációjú féionok, mint pl. a Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ Ir^+ és Au^{3+} . A rendszerben lejátszódó egyensúlyi folyamatokat a következő séma szemlélteti.



3.1. ábra. Síknégyzetes komplex kialakulásának egyensúlyi sémája

Könnyű belátni, hogy az ML_2 komplexek képződésére vonatkozó állandó a K_c és K_t összege.

$$K_c = \frac{[cisz-ML_2]}{[ML][L]}, \quad K_t = \frac{[transz-ML_2]}{[ML][L]} \quad (3.56)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (3.57)$$

Mivel

$$[\text{ML}_2] = [\text{cisz-ML}_2] + [\text{transz-ML}_2] \quad (3.58)$$

$$K_2 = K_c + K_t. \quad (3.59)$$

Hasonló megfontolások alapján kimutatható, hogy

$$\frac{1}{K_3} = \frac{1}{K_{c3}} + \frac{1}{K_{t3}}, \quad (3.60)$$

ahol

$$K_{c3} = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{cisz-ML}_2][\text{L}]} \quad \text{és} \quad K_{t3} = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{transz-ML}_2][\text{L}]} \quad (3.61)$$

A (3.60) összefüggést könnyű belátni. Az ML_3 részecske képződési állandója:

$$K_3 = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{ML}_2][\text{L}]} \quad (3.62)$$

Tekintsük az egyenlet reciprokát:

$$\frac{1}{K_3} = \frac{[\text{ML}_2][\text{L}]}{[\text{ML}_3]} \quad (3.63)$$

Mivel $[\text{ML}_2] = [\text{cisz-ML}_2] + [\text{transz-ML}_2]$

$$\frac{1}{K_3} = \frac{[\text{cisz-ML}_2][\text{L}]}{[\text{ML}_3]} + \frac{[\text{transz-ML}_2][\text{L}]}{[\text{ML}_3]} \quad (3.64)$$

A 3.61 egyenleteket behelyettesítve 3.60 egyenletet kapjuk.

Az izomerizációt jellemző egyensúlyi állandót ($K_{ct} = [\text{cisz-ML}_2]/[\text{transz-ML}_2]$) bevezetve további összefüggések mutathatók ki:

$$K_{ct} = \frac{K_c}{K_t} = \frac{K_{t3}}{K_{c3}}, \quad (3.65)$$

$$K_c = \frac{K_2 K_c}{K_{ct} + 1}, \quad (3.66)$$

$$K_t = \frac{K_2}{K_{ct} + 1}, \quad (3.67)$$

$$K_{t3} = K_3(1 + K_{ct}), \quad K_{c3} = K_3(1 + 1/K_{ct}). \quad (3.68)$$

Az egyensúlyi rendszer egyértelmű leírásához az alább felsorolt egyensúlyi állandók közül az első négy és az azt követő öt közül bármelyik, azaz összesen öt lineárisan független állandó elégséges.

$$K_1, K_2, K_3, K_4, \quad K_c, K_t, K_{c3}, K_{t3}, K_{ct}$$

A mikroállandók értelmezése és felhasználása különösen azoknak a komplex egyensúlyi rendszereknek a leírásánál jelentős, amelyekben többfogú protonált ligandumok képeznek különböző összetételű koordinációs részecskéket valamely központi atommal, ionnal. Az ilyen rendszerek esetében vezette be Noszál és Burger a csoport állandó fogalmát, feltételezve, hogy az azonos funkciós csoportokra vonatkozó makroállandók különbsége csupán statisztikai okok alapján értelmezhető. Ezzel a megközelítéssel csökkenthető a rendszer leírásához szükséges egyensúlyi állandók száma, és kedvező esetekben a kérdéses ligandum hidrogén kötéseinek számát is meg lehet becsülni.

3.1.3 Az egyensúlyi állandó határai

Az egyensúlyi állandó értéke a definícióból adódóan elvileg zérus és plusz végtelen között változhat azaz: $0 < K < \infty$. A kémiai reakciók szabadentalpiaváltozása (ΔG°), azonban nagyságrendileg a kémiai kötések energiájának tartományába eshet. Vizes oldatokban tehát M-L és M-OH₂ kötések energiájának különbségét kell figyelembe venni, azaz $-150 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta G^\circ < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Az egyensúlyi állandó és a reakció szabadentalpiaváltozása között fennálló, jól ismert összefüggés ($\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$) alapján:

$$10^{-9} < K^\circ < 10^{26} \quad (3.69)$$

Ezeket az elvi határértékeket – különösen az alsót – kísérletileg nehéz meghatározni. Az eddig kísérletileg megmért és az alsó határt leginkább megközelítő érték a következő egyensúlyi reakció állandója:



3.2 Kémiai egyensúlyi rendszerek általános leírása numerikus módszerrel

Korábbi tanulmányokból ismeretes, hogy kémiai egyensúlyban a kérdéses rendszert alkotó részecskék mennyiségi viszonyait a tömeghatás törvénye alapján a tömegmérleg figyelembe vételével adhatjuk meg. A tömeghatás törvénye és a tömegmérleg alapján levezetett explicit matematikai összefüggések még a kevés részecskéből álló rendszerek esetében is nemlineáris egyenletek. Vizsgáljuk meg, pl. a legegyszerűbb egyensúlyi rendszerek egyikét, valamely gyenge sav (HL) disszociációs egyensúlyát vizes oldatban. A tömeghatás törvénye értelmében, ha az oxonium ionok, illetve a hidroxidionok koncentrációját az egyszerűség kedvéért [H]-val és [OH]-val jelöljük:

$$K_D = \frac{[H][L]}{[HL]} \quad (3.71)$$

$$K_v = [H][OH]. \quad (3.72)$$

Az egyensúlyi koncentrációkkal felírt tömegmérleg egyenletek;

$$T_L = [L] + [HL], T_H = [H] + [HL] - [OH] \text{ és } T_L = T_H. \quad (3.73)$$

Vegyük észre, hogy $[L] = [H] - [OH]$ helyettesítés a töltésmérlegből adódik, vagyis abból, hogy a rendszerben levő pozitív és negatív töltések mennyisége azonos. A (3.71)–(3.73) egyenletek megfelelő átrendezésével az oxoniumion koncentrációra a következő, egyensúlyi állandókat és ismert, vagy meghatározott analitikai koncentrációkat tartalmazó harmadfokú egyenlet adódik:

$$[H]^3 + K_D[H]^2 - (K_D T_L + K_w)[H] - K_D K_w = 0 \quad (3.74)$$

A harmadfokú egyenlet természetesen analitikusan megoldható, azonban gyakran elegendően pontos becslést kapunk akkor is, ha a koncentráció viszonyokat is figyelembe véve, észszerű elhanyagolásokat teszünk. Mindazonáltal ez az egyszerű példa is sejteti, hogy többlépcsős egyensúlyi folyamatok leírásakor meglehetősen bonyolult, nemlineáris egyenletrendszerekkel kell számításokat végeznünk, ha ismert egyensúlyi állandók és analitikai koncentrációk alapján akarjuk meghatározni a rendszer egyes részecskéinek egyensúlyi koncentrációját, vagy fordítva, ha az egyensúlyi állandókat akarjuk meghatározni jól megtervezett mérési sorozatok eredményeit felhasználva. Mindez szükségessé tette olyan fogalmak és függvények bevezetését, amelyek egyfelől segítik a bonyolult rendszereken végzett mérések kiértékelését, másfelől szemléletesen mutatják a rendszerek legfontosabb sajátosságait. Ilyen függvények a Bjerrum által bevezetett komplexképződési függvény, ami az átlagos koordinációs szám és az egyensúlyi „szabad” ligandum koncentráció közötti kapcsolatot mutatja, vagy a részecskék koncentráció viszonyait leíró eloszlásfüggvények (parciális móltört vs. pL).

Összetett rendszerek esetében azonban még a komplexképződési függvény vagy eloszlásfüggvények alapján végzett számítások is meglehetősen bonyolultak és időigényesek voltak a számítógépek megjelenéséig. A számítástechnika rohamos fejlődése azonban lehetővé tette, hogy szinte korlátlanul bonyolult egyensúlyi rendszereken is kívánt pontossággal végezhetőek el számítások, mégpedig közvetlenül az alap összefüggések, tehát a tömeghatás törvénye és a tömegmérleg egyenletek alapján. Ennek ellenére a komplex egyensúlyi rendszerek egyensúlyi állandóinak meghatározását követően általában bemutatjuk a komplexképződési és az eloszlási függvényeket is, amelyek révén az egyensúlyi rendszer jellegzetes sajátosságai szemléletesen ragadhatók meg. Ki kell hangsúlyozni, hogy a számítástechnika jelentős szerepet játszott a komplex egyensúlyok egységes kezelésén alapuló elméleti rendszer kifejlesztésében is. Ebben a kutatómunkában meghatározóak voltak Beck Mihály és Nagypál István nevével fémjelzett magyar komplexkémiailag iskolák eredményei. A továbbiakban ennek a rendszernek az alapjaival kívánjuk megismertetni az

olvasót, amely magába foglalja a korábbi eredményeket és az egyensúlyok kémiai okaira is rámutat.

3.2.1 Definíciók, alapösszefüggések

A definíciók és alapegyenletek, mint látni fogjuk ebben a fejezetben, olyan rendszert alkotnak, amely minden eleme természeti törvényeken alapszik és úgy épül egymásra, hogy az nemcsak a számítógépi programot megalkotók, hanem a felhasználók számára is könnyen követhető, és elvileg korlátlanul kiterjeszhető.

Mindenekelőtt célszerű az egyensúlyi rendszert alkotó komponenseket meghatározni. *Valamely kémiai egyensúlyi rendszer komponensei azok a részecskék, amelyek nem disszociálnak tovább az adott körülmények között.* Ebben az értelemben tehát komponensek alatt értjük a kémiai egyensúlyi rendszer alkotó elemeit („elemi részecskéit“). A komponenseket rendre $k_1, \dots, k_i, \dots, k_m$ -mel, analitikai (totál) koncentrációjukat pedig $T_1, \dots, T_i, \dots, T_m$ -mel jelöljük, ahol m a rendszert alkotó komponensek számát mutatja. A komponensek egyensúlyi folyamatok révén összetett molekuláris képződményeket, *részecskéket* képeznek, s ezeket $A_1, \dots, A_j, \dots, A_n$ -nel jelöljük. Valamely, A_j részecskében lévő i . komponens számát az α_{ji} sztöchiometriai együtthatóval adjuk meg. A rendszer részecskéit úgy rendezzük sorba, hogy az első m a komponensekkel legyen azonos, azaz $A_1 = k_1, \dots, A_j = k_j, \dots, A_m = k_m$, vagyis $A_j = k_j$, ha $j \leq m$. Ebből következik az is, hogy a komponensek sztöchiometriai együtthatóinak értéke 1 és 0, nevezetesen $\alpha_{ji} = 1$; ha $j = i$ és $\alpha_{ji} = 0$, ha $j \neq i$.

A bevezetett jelölések szemléltetésére előbb tekintsünk egy nagyon egyszerű rendszert, amelynek komponensei egy olyan fémion (M), amelynek maximális koordinációs száma kettő, és egy egyfogú ligandum (L). A rendszerre jellemző legfontosabb adatokat a 3.1. táblázat mutatja. A táblázat α_{ji} elemeinek megadott elrendeződését az egyensúlyi rendszer összetételmatrixnak nevezzük (**kék színnel kiemelve**). Az összetételmatrix első m sora egy m -ed rendű egységmatrix, ami lényegében a komponenseket adja meg, míg a többi sor a komponensekből képződő különböző asszociátumokra vonatkozik, tetszőleges sorrendben. A jobb áttekinthetőség érdekében azonban célszerű meghatározott sorrendet követni. Mivel a rendszer komponenseit a táblázat fejlécében megjelöltük, nem szükséges azokat a részecskék között is feltüntetni. Ismétlésüket csupán az a tény indokolja, hogy a rendszer matematikai kezelése így egyszerűbb. A 3.1. táblázattal jellemezhető nagyon egyszerű egyensúlyi rendszer a valóságban csak különleges körülmények között figyelhető meg. Sokkal gyakrabban előfordul, hogy a ligandum protonálódhat, vagyis egyfajta verseny van a ligandumért a fémion és a proton között. Lényegében ugyanilyen folyamatok szabályozzák a hidroxo komplexek kialakulását is vizes oldatokban. A fémion és a proton deprotonált ligandumért folytatott versengése minden autoprotolízist mutató oldószer esetén szerepet játszhat az egyensúlyi összetétel kialakulásában.

3.1. táblázat. Kétkomponensű, négyrészesecsés egyensúlyi rendszer sztöchiometriai együtthatói

Részecskék (A_j)		Komponensek (k_i) és együtthatóik ($\alpha_{i,j}$)	
		k_1 : M	k_2 : L
$A_1 \equiv k_1$	M	1	0
$A_2 \equiv k_2$	L	0	1
A_3	ML	1	1
A_4	ML_2	1	2

Célszerű tehát megvizsgálni egy olyan modell rendszert is, amelyben protonált ligandumok és többkomponensű asszociátumok, valamint hidroxoligandumot tartalmazó részecskék is vannak. Legyen tehát három komponens (H, L és M) mellett meg hét további részecske (HL, H_2L , ML, ML_2 , MLH, ML(OH) és OH^-) az egyensúlyi rendszerben különböző körülmények között. Egészítsük ki a 3.1. táblázatot egy további, az egyes részecskék képződési állandóját magába foglaló oszloppal. Az A_9 jelű részecske összetétele MLH_{-1} képlettel van megadva. A proton negatív sztöchiometriai együtthatója azt jelzi, hogy amikor komplex képződik a fémionból (M) és a ligandumból (L), a koordináció valamely molekula deprotonálódásához vezet. Ez a proton nem disszociál, ha nincs jelen fémion, vagy ligandum. A kérdéses proton olyan ligandumokkal képezhet asszociátumot, amelyek Lewis-féle bázisok, azaz valamely atomjukon lévő nemkötő elektronpár(ok) miatt erős elektrondonorok. Ilyenek, pl. az -OH, $-CONH_2$, vagy $-CONH$ -csoportokat tartalmazó molekulák. Vizes oldatokban, azonban, gyakori hogy a fémion koordinációs övezetében maradó vízmolekula veszít protont, ezért az MLH_{-1} a megfelelő vegyes hidroxokomplext (ML(OH)) is jelölheti. Valójában tehát a negatív sztöchiometriai együttható abból adódik, hogy az oldószer molekula nem szerepel az összetételmatrixban még akkor sem, ha az autoprotolízisre hajlamos. Következésképpen a hidroxidion úgy jelenik meg a táblázatban, mint olyan részecske, amelyről hiányzik egy proton, azaz a protonnal kifejezett sztöchiometriai együtthatója -1 . Az összetételmatrix, eltekintve az első három, valamint az utolsó sorától, minden sora egy-egy kémiai reakciónak felel meg, és azt mutatja meg, hogy a kérdéses részecske képződése a komponensek milyen sztöchiometriája mellett zajlik. Az A_j részecske képződése tehát általánosan adható meg:

$$\alpha_{j1}k_1 + \alpha_{j2}k_2 + \dots + \alpha_{jm}k_m = A_j, \text{ azaz } \sum \alpha_{ji}k_i = A_j. \quad (3.75)$$

A táblázat A_8 részecskéje esetében:



A tömeghatástörvény értelmében valamely részecske képződési állandója szintén egyszerűen adható meg az összetételmatrix megfelelő elemeinek figyelembe vételével.

$$\beta_j = \frac{[A_j]}{[k_1]^{a_{j1}} [k_2]^{a_{j2}} \dots [k_m]^{a_{jm}}}, \text{ azaz } \beta_j = \frac{[A_j]}{\prod_{i=1}^m [k_i]^{a_{ji}}} \quad (3.77)$$

Ebből a definícióból adódóan a komponensek képződési állandója 1, ezért a rendszer egyértelmű leírásához $n-m$ számú egymástól független képződési állandó szükséges. Ha az előző egyenletet a hidroxidion képződési állandójának kifejtéséhez használjuk fel, a következő egyszerű és a korábbiak alapján várható eredményhez jutunk:

$$\beta_{10} = \beta_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-]/[\text{H}^+]^{-1} = [\text{OH}^-][\text{H}^+], \text{ azaz } [\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_v. \quad (3.78)$$

Vagyis következetesen alkalmazva az alapelvet a hidroxidion képződési állandója a víz ionszorzata.

Ha a képződési állandó definícióegyenletet (3.77) pl. a MLH_{-1} részecskére alkalmazzuk, a következőket kapjuk:

$$\beta_9 = \beta_{\text{MLH}_{-1}} = \frac{[\text{MLH}_{-1}]}{[\text{M}][\text{L}][\text{H}]^{-1}} = \frac{[\text{MLH}_{-1}][\text{H}]}{[\text{M}][\text{L}]}. \quad (3.79)$$

Mint korábban már utaltunk rá, MLH_{-1} a vegyes hidroxó-komplexet is jelölheti:

$$\beta_9 = \beta_{\text{ML(OH)}} = \frac{[\text{ML(OH)}]}{[\text{M}][\text{L}][\text{OH}]}, \quad (3.80)$$

ami az alábbi reakciónak felel meg:



3.2. táblázat. A H, L és M komponenseket, valamint a HL, H₂L, ML, ML₂, MLH és ML(OH) részecskéket tartalmazó egyensúlyi rendszer teljes jellemzése

Részecskék (A _j)		Komponensek (k _i) és együtthatóik (α _{i,j})			Képződési állandók
		k ₁ : H	k ₂ : L	k ₃ : M	
A ₁ ≡ k ₁	H	1	0	0	β ₁ = 1
A ₂ ≡ k ₂	L	0	1	0	β ₂ = 1
A ₃ ≡ k ₃	M	0	0	1	β ₃ = 1
A ₄	HL	1	1	0	β ₄ = [HL]/[H][L]
A ₅	H ₂ L	2	1	0	β ₅ = [H ₂ L]/[H] ² [L]
A ₆	ML	0	1	1	β ₆ = [ML]/[M][L]
A ₇	ML ₂	0	2	1	β ₇ = [ML ₂]/[H][L] ²
A ₈	MLH	1	1	1	β ₈ = [MLH]/[M][L][H]
A ₉	MLH ₋₁ ^a	-1	1	1	β ₉ = [MLH ₋₁]/[M][L][H] ⁻¹
A ₁₀	OH ^b	-1	0	0	β ₁₀ = [OH][H] = K _w

^aMLH₋₁ ≡ MLOH,

^bAz egyszerűbb kezelés érdekében OH = OH⁻

Összevetve (3.79) és (3.80) egyenleteket megállapíthatjuk, hogy:

$$\beta_{\text{MLH-1}} = \beta_{\text{ML(OH)}}[\text{OH}][\text{H}] = \beta_{\text{ML(OH)}}K_v, \text{ és} \quad (3.82)$$

$$\lg \beta_{\text{MLH-1}} = \lg \beta_{\text{ML(OH)}} - pK_v. \quad (3.83)$$

A jelölésrendszert és az alapelveket következetesen alkalmazva a komponensek analitikai koncentrációja a részecskék koncentrációja és az összetételmatrix függvényeként egyszerűen adható meg:

$$T_i = \sum \alpha_{ji} [A_j]. \quad (3.84)$$

A rendszer három komponensének teljes koncentrációja kifejtve:

$$T_1 = T_H = \sum \alpha_{j1} [A_j] = [\text{H}] + [\text{HL}] + 2[\text{H}_2\text{L}] + [\text{MLH}] - [\text{MLH}_{-1}] - [\text{OH}], \quad (3.85)$$

$$T_2 = T_L = \sum \alpha_{j2} [A_j] = [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + [\text{MLH}] + [\text{MLH}_{-1}], \quad (3.86)$$

$$T_3 = T_M = \sum \alpha_{j3} [A_j] = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + [\text{MLH}] + [\text{MLH}_{-1}]. \quad (3.87)$$

Figyelembe véve, hogy $\beta_j = [A_j]/(\prod [k_i]^{\alpha_{ji}})$, amiből az egyes részecskék egyensúlyi koncentrációja kifejezhető: $[A_j] = \beta_j (\prod [k_i]^{\alpha_{ji}})$. Ezt behelyettesítve a fenti egyenletekbe az egyes komponensek analitikai (össz) koncentrációja: $T_i = \sum \alpha_{ji} \beta_j \prod [k_i]^{\alpha_{ji}}$, amiből a képződési állandókat és a komponensek egyensúlyi koncentrációját magába foglaló explicit egyenleteket kapjuk:

$$T_1 = T_H = \sum \alpha_{j1} [A_j] = [H] + \beta_4 [H][L] + 2\beta_5 [H]^2 [L] + \beta_8 [M][L][H] - \beta_9 [M][L][H]^{-1} - K_v [H]^{-1}, \quad (3.88)$$

$$T_2 = T_L = \sum \alpha_{j2} \beta_j \prod [k_2]^{o_{j2}} = [L] + \beta_4 [H][L] + \beta_5 [H]^2 [L] + \beta_6 [M][L] + 2\beta_7 [M][L]^2 + \beta_8 [M][L][H] + \beta_9 [M][L][H]^{-1}, \quad (3.89)$$

$$T_3 = T_M = \sum \alpha_{j3} [A_j] = [M] + \beta_6 [M][L] + \beta_7 [M][L]^2 + \beta_8 [M][L][H] + \beta_9 [M][L][H]^{-1} \quad (3.90)$$

Az egyenletek baloldalán lévő teljes koncentrációt gyakran analitikai koncentrációnak nevezik. Míg a fémion és a ligandum esetében az analitikai és teljes koncentráció jelentése azonos, addig a protonra vonatkozó teljes és analitikai koncentráció, különböző fogalmak! A proton analitikai koncentrációja ugyanis egyenlő a rendszerbe bevitt proton koncentrációjával, a teljes proton koncentrációt pedig az (3.85) és (3.88) egyenletek definiálják. Ezért a teljes protonkoncentráció lehet negatív érték is, a negatív sztöchiometriai együtthatók miatt! Hasonló eljárást kell követnünk minden olyan esetben, amikor az oldószer autoprotolízist mutat, és a keletkezett ionok részt vesznek az egyensúlyi folyamatokban.

Az egyensúlyi rendszerek leírásakor gyakran használják a töltésmérleg egyenletet, ami lényegében azon alapszik, hogy az oldatokban a pozitív és a negatív töltések mennyisége azonos, azaz a rendszer „kifelé” semleges. Az előzőekben már utaltunk rá, hogy a töltésmérleget mindig valamely komponens tömegmérlege helyett használhatjuk. Mindkettő egyidejű figyelembe vétele redundanciához vezet.

3.2.2 Az összetételmatrix transzformációja

Az előző fejezetben kifejtett gondolatmenet kiindulópontja az volt, hogy a rendszer komponensei azok a részecskék, amelyek nem disszociálnak tovább adott körülmények között. Ez valójában összhangban van azzal, hogy kémiai szempontokat figyelembe véve teljes koncentráció alatt értjük a kérdéses komponens megfelelő analitikai eljárással mérhető koncentrációját. Ugyanakkor arra is rámutattunk, hogy a proton esetében a teljes és az analitikai koncentráció, különböző fogalmak. Termodinamikai értelemben ugyanis a komponenseket nem csak annak alapján választhatjuk ki, hogy képesek-e további disszociációra vagy sem. Az összes n számú részecskéből m ($m < n$) ugyanis elvileg $n!/[m!(n-m)!]$ féleképpen választható ki komponensként. Azonban a lehetséges kombinációk közül csak azok adnak megfelelő komponens készletet, amelyeknek részecskéi lineárisan függetlenek egymástól. A lineáris függetlenség matematikai követelménye az, hogy a kiválasztott, m számú részecske összetételmatrixa (komponensmatrixa) nem lehet zérus. A 3.2. táblazattal jellemzett egyensúlyi rendszerben, ha eltekintünk a hidroxidiontól, elvileg $9!/[(3!6!)] = 84$ három komponensből álló készletet lehet kiválasztani. Ha azonban megvizsgáljuk valamennyi készlet összetételmatrixát, kiderül, hogy közülük 13-nak a determinánsa zérus. A zérus determináns kémiai jelentése az, hogy a figyelembe vett részecskék koncentrációja között valamely egyensúlyi reakció következtében határozott, szoros kapcsolat van. A 3.3. táblázat

összefoglalja azokat a részecske készleteket, amelyek nem alkotnak komponens készletet, és bemutatja azokat az egyensúlyi összefüggéseket, amelyek két részecske koncentrációjának ismeretében egyértelműen meghatározzák a harmadik koncentrációját. Mindezekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a vizsgált rendszer esetében összesen $84 - 13 = 71$ komponens készlet választható ki, úgy, hogy a három komponens egymástól lineárisan független.

Gyakorlatban a komplex egyensúlyi rendszerekben képződő asszociátumok összetételét és stabilitását a teljes koncentrációk meghatározott intervallumában tanulmányozzák. Nem biztos (és általában nem is valószínű), hogy a rendszer fő asszociátumainak összetétele változatlan olyan koncentráció viszonyoknál, amelyek nagyon különböznek a kísérletileg vizsgáltakétól. A koncentrációtartomány változtatása azt eredményezheti, hogy olyan részecskék, amelyek nem voltak detektálhatók a kísérletileg tanulmányozott feltételek mellett, szignifikáns koncentrációval lehetnek jelen. Mindazonáltal a 3.3. táblázatban részletesen bemutatott lineáris kapcsolatok léteznek. Másként fogalmazva nem érdekes, hogy melyik egyensúlyi rendszer vizsgálatáról van szó, ha bármelyik a 3.3. táblázatban felsorolt részecskékészletek közül jelen van, akkor a koncentrációik között fennáll a megadott kapcsolat.

3.3. táblázat. Egymástól lineárisan nem független részecske készletek ($m = 3$)

	Részecske készlet	Egyensúlyi reakció	Koncentráció korreláció
1.	A_1, A_2, A_4 H,L,HL	$H+L \rightleftharpoons HL$	$[HL] = \beta_4[H][L]$
2.	A_1, A_2, A_5 H,L,H ₂ L	$2H+L \rightleftharpoons H_2L$	$[H_2L] = \beta_5[H]^2[L]$
3.	A_1, A_4, A_5 H,HL,H ₂ L	$H+HL \rightleftharpoons H_2L$	$[H_2L] = (\beta_5/\beta_4)[H][HL]$
4.	A_1, A_6, A_8 H,ML,MLH	$H+ML \rightleftharpoons MLH$	$[MLH] = (\beta_8/\beta_6)[ML][H]$
5.	A_1, A_6, A_9 H,ML,MLH ₋₁	$ML \rightleftharpoons MLH_{-1}+H$	$[MLH_{-1}] = (\beta_9/\beta_6)[ML][H]^{-1}$
6.	A_1, A_8, A_9 H,MLH,MLH ₋₁	$MLH \rightleftharpoons MLH_{-1}+2H$	$[MLH_{-1}] = (\beta_9/\beta_8)[MLH][H]^{-2}$
7.	A_2, A_3, A_6 L,M,ML	$M+L \rightleftharpoons ML$	$[ML] = \beta_6[M][L]$
8.	A_2, A_3, A_7 L,M,ML ₂	$M+2L \rightleftharpoons ML_2$	$[ML_2] = \beta_7[M][L]^2$
9.	A_2, A_4, A_5 L,HL,H ₂ L	$H_2L+L \rightleftharpoons 2HL$	$[HL] = [(\beta_4^2/\beta_5)[H_2L][L]]^{1/2}$
10.	A_2, A_6, A_7 L,ML,ML ₂	$ML+L \rightleftharpoons ML_2$	$[ML_2] = (\beta_7/\beta_6)[ML][L]$
11.	A_3, A_4, A_8 M,HL,MLH	$M+HL \rightleftharpoons MLH$	$[MLH] = (\beta_8/\beta_4)[M][HL]$
12.	A_3, A_6, A_7 M,ML,ML ₂	$ML_2+M \rightleftharpoons 2ML$	$[ML] = [(\beta_6^2/\beta_7)[ML_2][M]]^{1/2}$
13.	A_6, A_8, A_9 ML,MLH,MLH ₋₁	$MLH_{-1}+MLH \rightleftharpoons 2ML$	$[ML] = [(\beta_6^2/\beta_8\beta_9)[MLH_{-1}][MLH]]^{1/2}$

Láttuk tehát, hogy a kombinatorikailag 84 lehetséges komponenskészletből, 13 nem lehet a rendszer komponens készlete. A többi 71 közül viszont bármelyik lehet a komponens hármas, ugyanis bármelyik készlet három komponensének koncentrációja elégséges a rendszer teljes matematikai leírásához. Ha a választás egy másik készletre esik, akkor az természetesen magával vonja a rendszer összetételmatrixának változását, és módosítani kell a képződési állandókat és a mérlegegyenleteket is.

3.2.3 A komplex egyensúlyi rendszerek komponensei közötti kölcsönhatások leírása

3.2.3.1 Egykomponensű rendszerek leírása

Vizsgáljuk meg néhány olyan egyensúlyi rendszert, amelyben jellemző a részecskék közötti korreláció. A legegyszerűbb egyensúlyi rendszerek egykomponensűek. Gondoljunk csak arra, hogy a szerves savak hidrogénkötések révén általában dimerizálnak, vagy arra, hogy a nitrogén-dioxid gázfázisban dinitrogén-tetraoxidá alakul. Bár meg kell jegyezni, hogy a koordinációs vegyületek esetében viszonylag kisebb jelentőségűek azok a rendszerek, amelyekben (csak) dimerizáció játszódik le, az egykomponensű rendszer dimerizációs egyensúlyával azért célszerű foglalkozni, mert leírására kifejlesztett módszer a két és többkomponensű rendszerek esetében is eredményesnek bizonyult.

Ha egykomponensű rendszerben dimerizáció játszódik le, a dimer és a monomer egyensúlyi koncentrációját a képződési állandó (β_2) határozza meg:

$$\beta_2 = [A_2]/[A_1][A_1] = [A_2]/[k_1][k_1]. \quad (3.91)$$

Az összetétel mátrix ebben az esetben természetesen rendkívül egyszerű:

3.4. táblázat. Összetételmatrix dimerizáció esetén

	Komponens (k_1)	
Részecskék	Összetételmatrix ($\alpha_{i,j}$)	Képződési állandók
$A_1 = k_1$	1	$\beta_1 = 1$
A_2	2	$\beta_2 = [A_2]/[k_1]^2$

A komponens teljes koncentrációja:

$$T = [k_1] + 2\beta_2[k_1]^2 \quad (3.92)$$

A monomer részecskék hányadát jelöljük r -rel, ami definíciószerűen $[k_1]/T$, ezért

$$r = \frac{[k_1]}{[k_1] + 2\beta_2[k_1]^2} = \frac{1}{1 + 2\beta_2[k_1]}. \quad (3.93)$$

Vizsgáljuk meg az $r([k_1])$ függvény alakját. Ismeretes, hogy az egyensúlyi rendszerekben valamely komponens koncentrációjának változását logaritmikus skálában célszerű követni, ezért ebben az esetben is $r = f(\lg[k_1])$ alakra vagyunk kíváncsiak. Deriváljuk $[k_1]$ szerint $r = f([k_1])$ függvényt:

$$\frac{dr}{d[k_1]} = -\frac{2\beta_2}{(1+2\beta_2[k_1])^2}. \quad (3.94)$$

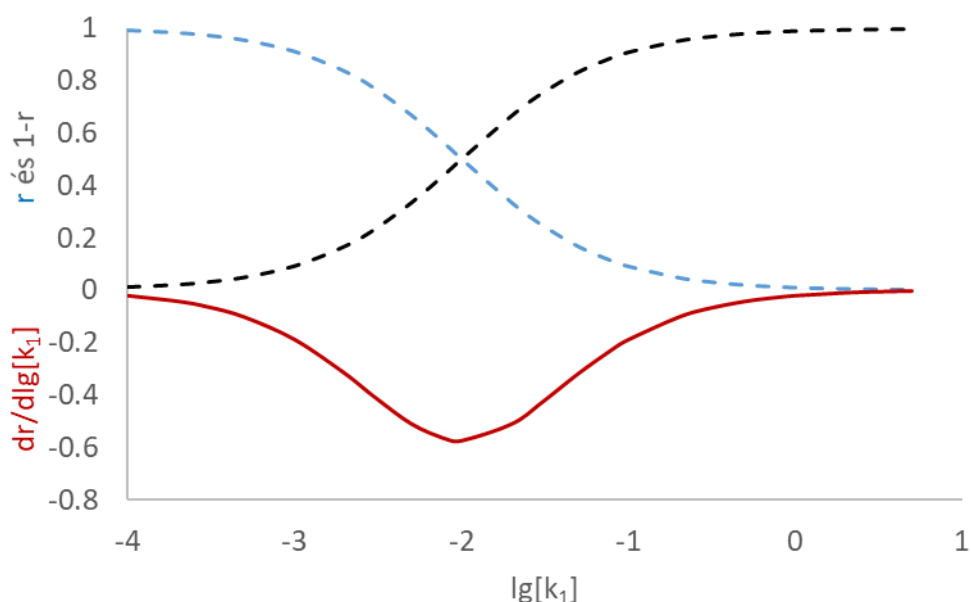
Megszorozva az egyenlet mindkét oldalát $[k_1]$ -el:

$$\frac{[k_1]dr}{d[k_1]} = -\frac{2\beta_2[k_1]}{(1+2\beta_2[k_1])^2}. \quad (3.95)$$

Vegyük észre, hogy ennek az egyenletnek a baloldala $dr/d\ln[k_1]$ jobboldala pedig $-r(1-r)$, azaz:

$$\frac{dr}{d\ln[k_1]} = -r(1-r), \text{ vagyis } \frac{dr}{d\lg[k_1]} = -2,303r(1-r). \quad (3.96)$$

Ez az egyenlet azt mutatja, hogy a differenciálhányados csak r függvénye és bármely lehetséges r értéknél negatív, vagyis a függvény monoton csökkenő. A függvény alakja ezért minden olyan rendszerre, amelyben csak dimerizáció játszódik le azonos. Az is könnyen belátható, hogy a (3.96) egyenletnek $r = 0,5$ -nél minimuma van, és a függvény szimmetrikus, ugyanis $r = 0,5$ -től bármely irányba azonos mértékben távolodva azonos $dr/d\lg[k_1]$ értékeket kapunk.



3.2. ábra. Az $r = f(\lg[k])$ (kék), az $(1 - r) = f(\lg[k])$ (fekete) és a $dr/d\lg[k] = f(\lg[k])$ (bordó) függvények egykomponensű rendszerben lejátszódó dimerizáció esetén ($\beta_2 = 50$)

A minimum és szimmetriahely alapján megállapítható, hogy az r vs $\lg[k_1]$ függvény fordított S-alakú. A görbe helyzetét a $\lg[k_1]$ skálán β_2 , a dimer képződési állandója határozza meg. A rendszer matematikai analízise pontosan mutatja az $(1-r)$ vs. $\lg[k_1]$ függvény, azaz a dimer mólhányadának alakulását is. Ez nyilván valóan az r vs. $\lg[k_1]$ tükörképe, s pontosan az $r = 0,5$ értéknél metszi egymást a monomer és a dimer eloszlásfüggvénye (3.2. ábra).

Ha az egykomponensű rendszerben di- és trimerizáció is lejátszódik, az itt nem részletezett matematikai levezetés alapján megállapítható, hogy r vs $\lg[k_1]$ általában aszimmetrikus, fordított S-alakú függvény, valamint az, hogy inflexiós pontjának helye és értéke a β_2^2/β_3 hányados függvénye.

Egykomponensű rendszerben lejátszódó polimerizáció esetén az $r = [k_1]/T$ vagy $r = f(\lg[k_1])$ függvény egyfelől igen bonyolult alakú, másfelől, mivel 1 és 0 között változik közvetlenül nem ad felvilágosítást a rendszer gyakorlati szempontból fontos jellemzőjére a polimerizáltság fokára. Ezért bevezettek egy az utóbbira jellemző hányadost:

$$p = \frac{\sum \alpha_j^2 \beta_j [k_1]^{\alpha_j}}{T}. \quad (3.97)$$

Hasonlóan r -hez p -függvény is az asszociáció mértéket írja le, de van egy lényeges elvi és gyakorlati különbség a kettő között. Gyakorlati szempontból a legnagyobb különbség az, hogy a teljes koncentráció ismeretében r meghatározható kísérletileg a monomer koncentrációjának mérése alapján, míg a p számításához az összes asszociátum egyensúlyi koncentrációját ismerni kell. A p -függvény előnye viszont az, hogy értéke $\alpha_{j_{\max}}$ -hoz tart k_1 egyensúlyi koncentrációjának növekedésével, ezért elvileg $\alpha_{j_{\max}}$ meghatározására használható.

A két függvény közötti kapcsolat egyszerű matematikai megfontolások alapján könnyen kimutatható. Tekintsük az $r = f([k_1])$ függvényt, majd deriváljuk $[k_1]$ szerint:

$$r = \frac{[k_1]}{\sum \alpha_j \beta_j [k_1]^{\alpha_j}}, \quad (3.98)$$

$$\frac{dr}{d[k_1]} = \frac{\sum \alpha_j \beta_j [k_1]^{\alpha_j} - \sum \alpha_j^2 \beta_j [k_1]^{\alpha_j}}{\left(\sum \alpha_j \beta_j [k_1]^{\alpha_j}\right)^2}. \quad (3.99)$$

Beszorozva az egyenlet mindkét oldalát $[k_1]/r = \sum \alpha_j \beta_j [k_1]^{\alpha_j}$ -nel:

$$\frac{dr [k_1]}{d[k_1] r} = \frac{d \lg r}{d \lg [k_1]} = 1 - p, \quad (3.100)$$

tehát:

$$p = 1 - \frac{d \lg r}{d \lg [k_1]}. \quad (3.101)$$

Ezen egyenlet alapján tehát p értéke közvetlenül meghatározható a $\lg r = f(\lg[k_1])$ függvény különböző $\lg[k_1]$ értékeihez tartozó differenciálműveletekből. A $\lg r = f(\lg[k_1])$ függvény monoton csökkenő és meredeksége határértékhez tart.

3.2.3.2 Kétkomponensű rendszerek leírása

A koordinációs vegyületek esetében az egyensúlyi rendszer minimum kétkomponensű. Ezért célszerű megvizsgálni, hogy az egykomponensű rendszerek esetében bevezetett fogalmak hogyan használhatók a kétkomponensű rendszerek sajátosságainak vizsgálatakor. Az r -függvény a kétkomponensű rendszerekben is használható, lényegében ugyanúgy, ahogy azt az előzőekben tárgyaltuk. A lényeges változás azonban az, hogy az r -függvényt mindkét komponensre definiálni kell, és mindkét esetben kétváltozós függvényt kapunk:

$$r_1 = \frac{[k_1]}{T_1} = \frac{[k_1]}{\sum \alpha_{j1} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}, \quad (3.102)$$

$$r_2 = \frac{[k_2]}{T_2} = \frac{[k_2]}{\sum \alpha_{j2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}. \quad (3.103)$$

Az r -függvény egykomponensű rendszerben az önasszociációra jellemző. Ez lényegében a kétkomponensű rendszerekre is igaz, de a fogalom kémiai tartalma más. Míg az egykomponensű rendszerben az asszociáció azt jelenti, hogy két azonos részecske kapcsolódik össze egy (vagy több) kémiai kötés révén. Ezzel szemben, kétkomponensű rendszerekben az önasszociáció úgy valósul meg, hogy valamelyik komponensből több képes kapcsolódni a másik komponenshez. Ismert egyszerű példák a többszörösen protonálható oxo-anionok és protonokból álló rendszerek, azaz a többértékű savak vizes oldatai. Bár az r_1 és r_2 definíció egyenlete azt sugallja, hogy azok csupán a k_1 és k_2 önasszociációját fejezi ki, valójában mindkét összefüggés jellemzi a két komponens közötti kölcsönhatást is.

A r -függvényekhez hasonlóan kétkomponensű rendszerekre is célszerű definiálni a p -függvényeket:

$$p_{11} = \frac{\sum \alpha_{j1}^2 \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}{T_1} = \frac{\sum \alpha_{j1}^2 \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}{\sum \alpha_{j1} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}, \quad (3.104)$$

$$p_{22} = \frac{\sum \alpha_{j2}^2 \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}{T_2} = \frac{\sum \alpha_{j2}^2 \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}{\sum \alpha_{j2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}}}. \quad (3.105)$$

Éppúgy, mint az r -függvények, p_{11} és p_{22} is magába foglalja nemcsak az önasszociációt, hanem a két komponens kölcsönhatását is. Csak a két komponens egymásra hatását kifejező függvény számlálójában jelennek meg a komponensek sztöchiometriai együtthatói:

$$p_{12} = \frac{\sum \alpha_{j_1} \alpha_{j_2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j_1}} [k_2]^{\alpha_{j_2}}}{T_1} = \frac{\sum \alpha_{j_1} \alpha_{j_2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j_1}} [k_2]^{\alpha_{j_2}}}{\sum \alpha_{j_1} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j_1}} [k_2]^{\alpha_{j_2}}}, \quad (3.106)$$

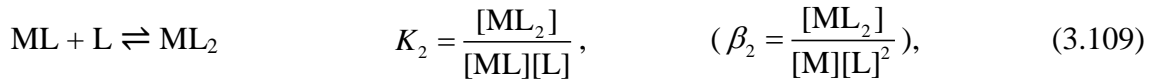
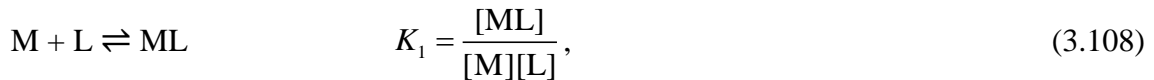
$$p_{21} = \frac{\sum \alpha_{j_1} \alpha_{j_2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j_1}} [k_2]^{\alpha_{j_2}}}{T_2} = \frac{\sum \alpha_{j_1} \alpha_{j_2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j_1}} [k_2]^{\alpha_{j_2}}}{\sum \alpha_{j_2} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j_1}} [k_2]^{\alpha_{j_2}}}. \quad (3.107)$$

Könnyű belátni, hogy ezekből az egyenletekből $p_{12}/p_{21} = T_2/T_1$ adódik.

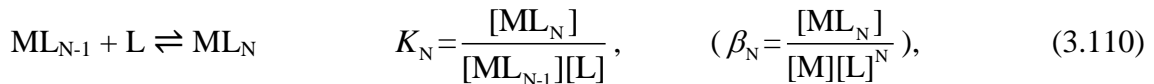
3.2.4 A komplexképződési függvény

3.2.4.1 A lépcsőzetes asszociáció képződési függvénye

A lépcsőzetes komplexképződés fogalmat már korábban érintettük. Lépcsőzetes asszociációról beszélünk olyan rendszerek esetében, amelyek valamilyen fémiont (M) és ligandumot (L) tartalmaznak, és a komponensek között fellépő kölcsönhatás miatt a következő reakcióegyenletekkel és a megfelelő egyensúlyi állandókkal jellemezhető egyensúlyi folyamatok játszódhatnak le, különböző koordinációs számú komplex részecskéket eredményezve:



⋮



ahol az N a maximális koordinációs számot jelöli. Az eddigi ismereteket felhasználva adjuk meg a kétkomponensű rendszer összetételmatrixát.

A komponensek teljes, analitikai koncentrációját az egyensúlyi összefüggések felhasználásával adhatjuk meg:

$$\begin{aligned} T_M &= [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_{N-1}] + [ML_N] = \sum_{j=0}^N \beta_j [M][L]^j = \\ &= [M] \sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j, \end{aligned} \quad (3.111)$$

ahol $\beta_0 = \beta_M = 1$

$$T_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] = [L] + [M] \sum_{j=1}^N j\beta_j [L]^j \quad (3.112)$$

A komplexképződés mértékének jellemzésére Niels Bjerrum vezette be a *komplexképződési függvényt*, ami lényegében az egyensúlyi állapotban mérhető átlagos koordinációs szám.

$$\bar{n} = \frac{T_L - [L]}{T_M} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]}, \quad (3.113)$$

ahol T_L és T_M a ligandum és a fémion teljes (analitikai), $[L]$ pedig a ligandum egyensúlyi koncentrációja. Ebből következik, hogy T_L és $[L]$ különbsége éppen a központi atomokhoz koordinált ligandumok koncentrációját adja. Korábban már láttuk, hogy a különböző összetételű részecskék egyensúlyi koncentrációját célszerű a megfelelő egyensúlyi állandóval és a rendszer komponenseinek egyensúlyi koncentrációjával kifejezni. Ezt figyelembe véve a számláló és a nevező minden tagjából kiemelhető a „szabad” fémion egyensúlyi koncentrációja, ezért a (3.113) egyenlet a következő egyszerű alakban írható fel.

$$\bar{n} = \frac{T_L - [L]}{T_M} = \frac{\sum_{j=1}^N j\beta_j [L]^j}{\sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j} \quad (3.114)$$

Vegyük észre, hogy $\sum_{j=1}^N j\beta_j [L]^j = \sum_{j=0}^N j\beta_j [L]^j$

A (3.113) összefüggés alapján két fontos következtetést vonhatunk le. Az egyik az, hogy elvileg pontosan meghatározhatók az egyensúlyi állandók N számú, különböző (n ; $[L]$) adat párból. Az is megállapítható, hogy az átlagos koordinációs szám nem a ligandum és a fémion analitikai koncentrációjától, hanem csupán a ligandum egyensúlyi koncentrációjától függ. Éppen ezért azokat az oldatokat, amelyekben a T_L és T_M különböző, de az $[L]$ egyensúlyi ligandum koncentráció azonos, *megfelelő oldatoknak* nevezzük.

3.5. táblázat. Egycentrumú komplexképződés összetétel mátrixát, a lépcsőzetes komplexképződést, a képződési állandókat és a lépcsőzetes képződési állandókat meghatározó egyenleteket összefoglalása

Részecskék	Komponensek		Képződési állandók	Lépcsőzetes stabilitási állandó
	M	L		
M	1	0	$\beta_M = \beta_0 = 1$	$K_0 = 1$
L	0	1	$\beta_L = 1$	
ML	1	1	$\beta_1 = \beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$	$K_1 = K_{ML} = \beta_1$

Részecskék	Komponensek		Képződési állandók	Lépcsőzetes stabilitási állandó
	M	L		
ML ₂	1	2	$\beta_2 = \beta_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$	$K_2 = K_{ML_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$
⋮				
ML _j	1	j	$\beta_j = \beta_{ML_j} = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j}$	$K_j = K_{ML_j} = \frac{\beta_j}{\beta_{j-1}}$
⋮				
ML _N	1	N	$\beta_N = \beta_{ML_N} = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$	$K_N = K_{ML_N} = \frac{\beta_N}{\beta_{N-1}}$

Az egyensúlyi rendszer összetételét jellemezhetjük még az adott komponens képződési fokával. Ha pl. a komplexképződési függvény értékét osztjuk a maximális koordinációs számmal, megkapjuk, hogy koordináció mértéke mekkora ahhoz viszonyítva, ha minden fémion koordinációs övezete teljesen betöltött a kérdéses ligandummal.

$$\alpha = n/N \quad (3.115)$$

A fémiont tartalmazó részecskék képződésének mértéke hasonló módon határozható meg:

$$\alpha_{ML_j} = \alpha_j = \frac{[ML_j]}{T_M} = \frac{\beta_j [L]^j}{\sum_{k=0}^N \beta_k [L]^k} \quad (3.116)$$

Az α_{ML_j} értékeket a komplex móltörtjének is szokták nevezni. Azonban ebben az esetben nem beszélhetünk termodinamikai értelemben vett móltörtről. A pontosabb megjelölés a **parciális móltört**, vagy **mólhányad**, ami azt fejezi ki, hogy a kérdéses részecske koncentrációját (anyagmennyiségét) csak a fémiont tartalmazó részecskék koncentrációjának (anyagmennyiségének) összegéhez viszonyítjuk.

Mind a Bjerrum-féle komplexképződési függvény, mind a parciális móltört függvények alkalmasak az egyensúlyi rendszer sajátságainak szemléltetésére. Éppen ezért nagyon fontos ezeket a függvényeket megvizsgálni. A 3.3. ábrán bemutatott komplexképződési függvény jellemzői az inflexiós pontjai, amelyek szemmel láthatóan az egyes lépcsők felének környezetében (félértékpontnál) vannak, valamint a lépcsők „platóján”, egész értékeknél található. Könnyű belátni, ha két egymást követő komplexképződés jól elkülönül, akkor egy bizonyos egyensúlyi ligandum koncentrációnál csupán két részecske koncentrációja összemérhető és a többi elhanyagolhatóan kicsi. Ekkor a fém analitikai koncentrációja lényegében a két részecske koncentrációjának összegével egyenlő.

$$T_M = ML_{j-1} + ML_j \quad (3.117)$$

Ha ilyen esetben

$$n = j - 1/2 = n^*, \quad (3.118)$$

vagyis, ha az átlagos koordinációs szám éppen „félérték”, akkor

$$[ML_{j-1}] = [ML_j], \quad (3.119)$$

amiből következik, hogy

$$K_j = \frac{[ML_j]}{[ML_{j-1}][L]_{n^*}} = \frac{1}{[L]_{n^*}}. \quad (3.120)$$

Ez az eredmény azt mutatja, hogy kísérletileg mért komplexképződési függvényből, ha az egyes komplexképződési lépések jól elkülönülnek, a lépcsőzetes komplexképződési állandók egyszerűen meghatározhatók.

Könnyű belátni, hogy a (3.119) egyenlet akkor is érvényes, ha a lépcsők nem különülnek el megfelelő mértékben, de a további részecskék ($(j - 1)$ -nél kisebb, és j -nél nagyobb koordinációs számú komplexek) átlagos koordinációs száma a félérték pontnál ugyancsak $j - 1/2$. Ilyen esetekre belátható, hogy

$$(\beta_j/\beta_{j-1})^{2i+1} = \beta_{i+j}/\beta_{j-i-1} \quad (3.121)$$

Ez az egyenlet ekvivalens a következő két összefüggéssel.

$$K_j^2 = K_{j-1} K_{j+1} \quad (3.122)$$

$$K_j^{(2i+1)} = \Pi K_{j-1} \dots K_{j+1} \quad (3.123)$$

Ezeknek az egyenleteknek az a fizikai tartalma, hogy az egymást követő lépcsőzetes képződési állandók hányadosa az egész rendszerre nézve állandó. Ebből következik, hogy ilyen „ideális” rendszerek esetében N állandó helyett mindössze két állandóval leírható a rendszer viselkedése. Nevezetesen, egy képződési állandóval és az állandók hányadosával. Ez az alapja azoknak a módszernek, amelyek a lépcsőzetes képződési állandók sorozatát egyszerű összefüggések alapján számolják. Ilyen pl. a Van Panthaleon és Van Eck által javasolt egyenlet.

$$K_j/K_{j+1} = 10^{2\lambda}. \quad (3.124)$$

Számos valóságos rendszer esetében találták azt, hogy a fenti összefüggéssel jól leírható a többlépcsős komplexképződés. Különösen azoknál a komplexeknél lehet észszerű hibán belül leírni pl. a komplexképződési függvény menetét, amelyeknél a komplexképződés során bekövetkező polarizációs hatás nem jelentős.

A komplexképződési függvény további jellegzetes pontjai az ún. egészértékpontok, vagyis azok a pontok, amelyeknél az átlagos koordinációs szám éppen valamely egész szám, azaz, 1, 2, ..., N . Ezeknek a pontoknak meghatározott fizikai jelentése van. Nevezetesen, függetlenül a lépcsőzetes képződési állandók hányadosától, a $j = n$ értéknél a kérdéses j koordinációs számú részecske parciális móltörtje éppen maximumot mutat.

$$\frac{d\alpha_j}{d[L]} = 0. \quad (3.125)$$

A parciális móltört $[L]$ szerinti deriváltja

$$\frac{d\alpha_j}{d[L]} = \frac{j\beta_j[L]^{j-1} \sum_{j=0}^N \beta_j[L]^j - \beta_j[L]^j \sum_{j=0}^N j\beta_j[L]^{j-1}}{\left(\sum_{j=0}^N \beta_j[L]^j \right)^2}. \quad (3.126)$$

Szorozzuk meg $[L]$ -lel az egyenlet mindkét oldalát.

$$\frac{[L]d\alpha_j}{d[L]} = \frac{j\beta_j[L]^j \sum_{j=0}^N \beta_j[L]^j - \beta_j[L]^j \sum_{j=0}^N j\beta_j[L]^j}{\left(\sum_{j=0}^N \beta_j[L]^j \right)^2}. \quad (3.127)$$

Vegyük észre, hogy (3.114) és (3.116) egyenletek ismeretében a fenti egyenlet jobb oldala egyszerű alakra hozható, azaz

$$\frac{[L]d\alpha_j}{d[L]} = j\alpha_j - \alpha_j n. \quad (3.128)$$

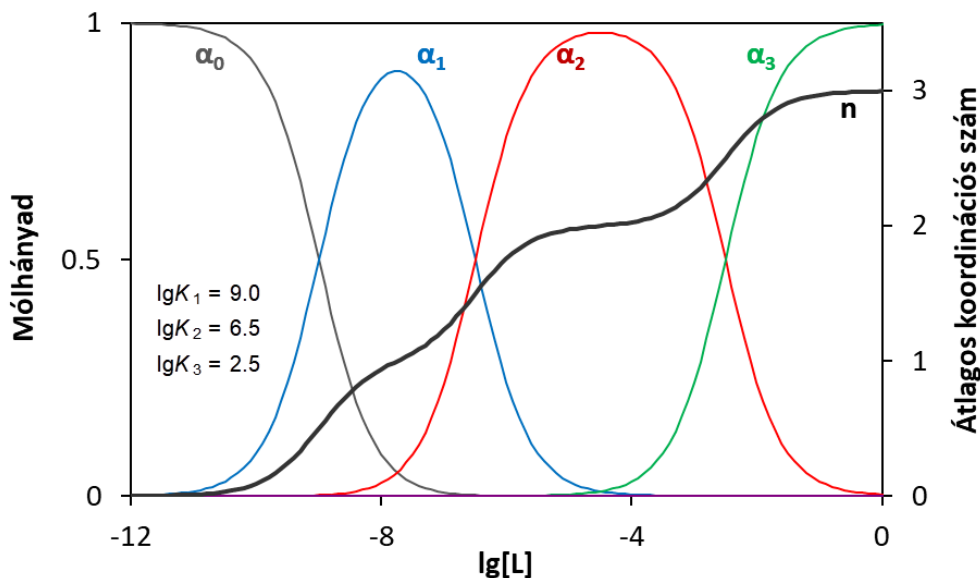
Az egyenlet mindkét oldalát elosztva α_j -vel, majd az így kapott egyenlet bal oldalát egyszerűbb alakra hozva kapjuk a számunkra fontos eredményt:

$$\frac{d \ln \alpha_j}{d \ln [L]} = j - n. \quad (3.129)$$

Mivel $d\alpha_j/d[L] = 0$,

$$\mathbf{n = j} \quad (3.130)$$

Tehát bizonyítottuk, hogy a parciális móltörtek maximumánál a komplexképződési függvény éppen egész értéket (j) mutat.



3.3. ábra. Az M és L komponensekből képződő M (szürke), ML (kék), ML₂ (piros) és ML₃ (zöld) részecskék parciális móltörtjének, valamint a komplexképzőségi függvénynek (fekete) a változása a lg[L] függvényében. (A maximális koordinációs szám három, $\log\beta_1 = 9,0$, $\log\beta_2 = 15,5$ és $\log\beta_3 = 18$.)

Az egyensúlyi rendszerek egy jelentős részében – különösen akkor, ha azokban többfajú vagy két fémcentrum összekötésére képes egy, vagy többatomos ligandum az egyik komponens – többcentrumú komplexek is képződnek. Ezzel a jelenséggel gyakran találkozunk a fémionok hidrolízisekor. Az előzőekben láttuk, hogy a csak egycentrumú komplex részecskékből álló egyensúlyi rendszerekben a komplexképződési függvény, továbbá a parciális móltört függvények függetlenek a fémion koncentrációjától, és azok lényegében az egyensúlyi állandók mellett csak a ligandum egyensúlyi koncentrációjának függvényei.

Vagyis $n = f([L])$ és $\alpha_M = f([L])$ egyszerű egyváltozós függvények és azonosak az előzőekben bevezetett p (3.97) illetve r (3.98) függvényekkel. Az r - és p -függvények a többcentrumú komplexek képződésének leírására is alkalmasak. Mindazonáltal az ilyen rendszerek esetében is célszerű a komplexképződési függvényt használni. Mint tudjuk, definíció szerint

$$n = (T_L - [L])/T_M \quad (3.131)$$

A T_L és T_M értékeket egyensúlyi állandókkal és a két komponens egyensúlyi koncentrációjával kifejezve,

$$n = \frac{\sum \alpha_{jL} \beta_j [M]^{\alpha_{jM}} [L]^{\alpha_{jL}} - [L]}{\sum \alpha_{jM} \beta_j [M]^{\alpha_{jM}} [L]^{\alpha_{jL}}} \quad (3.132)$$

Ez az egyenlet egyértelműen mutatja, hogy a komplexképződési függvény mindkét komponens egyensúlyi koncentrációjától függ.

Ha a (3.131) egyenletet kissé átalakítjuk, kimutatható, hogy a komplexképződési függvény és r_L -függvény között egyszerű kapcsolat áll fenn:

$$n = \frac{T_L - [L]}{T_M} = \frac{T_L}{T_M} \left(1 - \frac{[L]}{T_L} \right) = \frac{T_L}{T_M} (1 - r_L). \quad (3.133)$$

A különböző fémtartalmú részecskék parciális móltörtjét szintén az eredeti definíciót használva adhatjuk meg. Pl. egy M, L, ML, M₂L és ML₂ részecskét tartalmazó rendszerre az M₂L részecske mólhányada a következő:

$$\alpha_{M_2L} = \frac{2[M_2L]}{T_M} = \frac{2\beta_{21}[M][L]}{1 + \beta_1[L] + 2\beta_{21}[M][L] + \beta_2[L]^2}. \quad (3.134)$$

Könnyű belátni, hogy a többcentrumú komplex részecskék parciális móltörtje érzékeny a fémion analitikai koncentrációjára. A T_M növelése a többcentrumú komplexek képződésének kedvez.

3.3 Ellenőrző kérdések, feladatok

1. Milyen összefüggéssel írható le a lépcsőzetes stabilitási állandók és a bruttó stabilitási állandók közötti kapcsolat?
2. Hány egyensúlyi álladoval jellemezhető egy olyan egyensúlyi rendszer, amelyben ML, ML₂, ML₃ és ML₄ komplexek képződnek és az ML₂ komplexnek két izomerje (cisz és transz) is létezik?
3. Mi az oka annak, hogy valamely átmenetifém hatos koordinációs számú, egymagvú, metilamin (NH₂CH₃), illetve etilén-diamin (en) ligandumokkal képzett komplexének stabilitási állandója különböző? Melyik komplexé nagyobb, és miért?
4. Adja meg egy L, M, ML, ML₂ és ML₃ részecskét tartalmazó egyensúlyi rendszer teljes jellemzését összefoglaló táblázatot, amely magába foglalja a komponensek együtthatóit és képződési állandóit is!
5. Adja meg egy H, L, M komponensekből képződő HL, ML, ML₂ egyensúlyi részecskét tartalmazó rendszer komponenseinek teljes koncentrációját kifejező összefüggéseket!
6. Mit fejez ki az egymagvú komplexek komplexképződési függvénye? Az ilyen rendszer melyik komponense határozza meg ezt a függvényt.
7. Mi a parciális móltört függvény definíciója egymagvú komplexek esetében?
8. Milyen kapcsolat mutatható ki a parciális móltört, és komplexképződési függvények között egymagvú komplexeket tartalmazó egyensúlyi rendszerekben?
9. Mely komponens koncentrációja határozza meg a komplexképződési függvényt, ha az egymagvú komplexek mellett kétmagvú komplexek is képződnek?
10. Adja meg egy olyan kétkomponensű egyensúlyi rendszer komplexképződési függvényét és a komponensek teljes koncentrációját leíró függvényeket, amely a következő részecskét tartalmazza: L, M, ML, ML₂ és M₂L₃!

4 A koordinációs vegyületek reakcióinak kinetikája és mechanizmusa

A szerves kémiai reakciók mechanizmusának feltárására irányuló, a reakciókinetikát megalapozó kísérleteket döntően a huszadik század első felében végezték. Ezzel szemben a koordinációs vegyületek körében a hasonló kutatások csak a XX. század második felében kezdődtek. Az okokat természetesen a vegyületek tulajdonságaiban, s nem a komplexkémikusok aktivitásának hiányában kell keresnünk.

Az egyik alapvető tényező az, hogy a koordinációs vegyületekben az egyes atomcsoportok nem viselkednek olyan megkülönböztethetően sajátosan, mint a szerves vegyületek ún. funkciós csoportjai. A karbonil vegyületek családján belül, pl. teljesen különböző reakciókat mutatnak az aldehidek és a ketonok. Ennek az a következménye, hogy a szerves vegyületek reakcióinak mechanizmusa a vegyületek csoportosításával együtt, azzal összhangban tárgyalható. Ez sajnos nem tehető meg a koordinációs vegyületek körében. Példaként az egyik legismertebb ligandumot, az NO-t említhetjük. Ismeretes, hogy számos átmenetifém képez OC–6 típusú pentaciano-nitrozil komplexet, így pl. a vas(III), és a króm(III) is. A két komplex kálium sójának szilárd fázisú termikus bomlásreakciója mégis teljesen különböző. A vasvegyület hevítésekor a fém-nitrogén kötés felszakadása NO keletkezéséhez vezet, tehát ligandum elimináció megy végbe. Ezzel szemben a Cr(III)-komplex esetében cianát és dinitrogén képződik, tehát redoxireakció játszódik le a koordinációs övezeten belül.

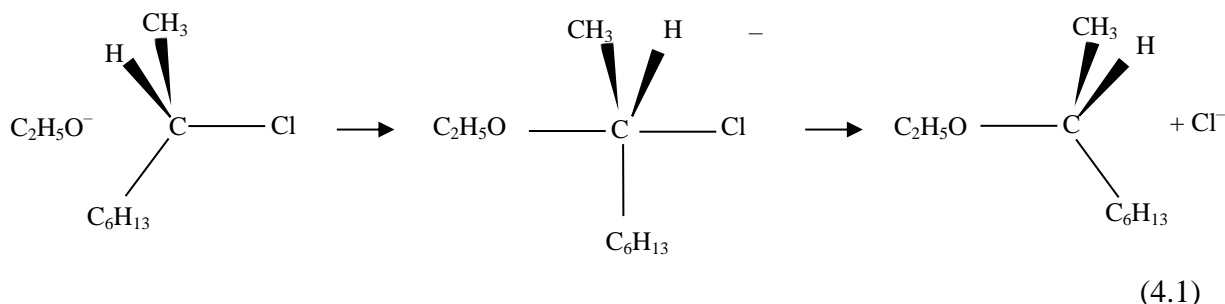
A szerves reakciók többsége – ellentétben a szerves reakciókkal – nagyon gyors, pillanatszerűen zajlik le. A reakciósebesség méréséhez tehát olyan módszereket és eszközöket kellett kifejleszteni, amelyek alkalmasak a másodperc töredékei alatt bekövetkező változások követésére. Az ilyen készülékek és módszerek (megállított áramlás, hőmérséklet- vagy nyomásugrás, NMR relaxáció, villanófény-fotolízis, stb.) az 1950-es években kezdtek megjelenni, azóta viszont mérföldes léptekkel halad a tudomány ezen a területen is. Ma már számos szubsztitúciós reakció esetében pontosan nyomon lehet követni az atomok kicserélődését, néhányszor tíz femtomásodperc felbontással működő készülékek segítségével. Éppen ennek köszönhetően a szerves kémia újabb reneszánszát éli. A molekulák szerkezetének és kémiai folyamataik dinamikájának megismerésére irányuló kísérletek eredményei várhatóan újabb lehetőséget kínálnak a molekulák végtelenül változatos, színes világának megismeréséhez, amelyben lezajló változások elvezettek az önmagukat reprodukálni képes „óriás molekuláris szerkezetekhez”, az élő szervezetekhez.

A koordinációs vegyületek reakcióit alapvetően két csoportra oszthatjuk:

1. Fém-ligandum kötés kialakulásával, vagy megszűnésével járó reakciók, amelyeket helyettesítéses (szubsztitúciós), a koordinációs vegyületek körében pedig ligandumcsere-reakciónak nevezünk.

- Elektronátadásos, vagy redoxireakciók, amelyekben vagy a központi atom, vagy valamely ligandum, vagy mindkettő környezetében megváltozik az elektronok száma.

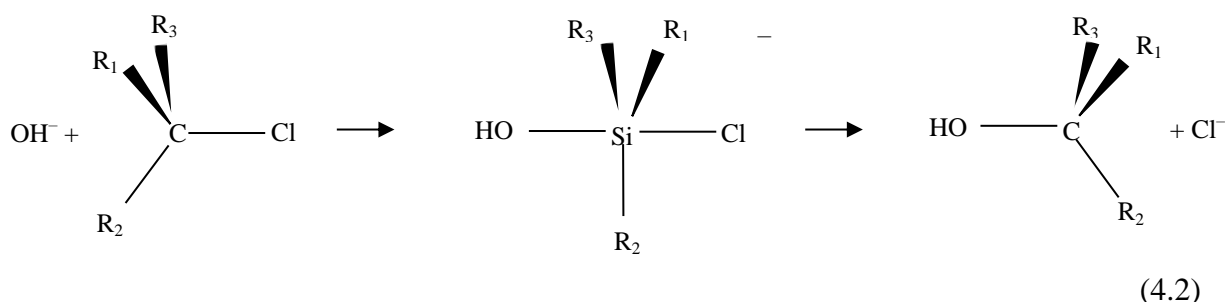
A helyettesítéses reakciók a szerves vegyületek körében megismert fogalomrendszerrel értelmezhetők. Éppen ezért, s a könnyebb érthetőség érdekében tekintsünk egy szerves kémiából jól ismert reakciót a Walden-féle inverziót (4.1), a (+)2-klór-oktán reakcióját etoxid ionnal etanolban, amelynek során (-)2-etoxi-oktán keletkezik.



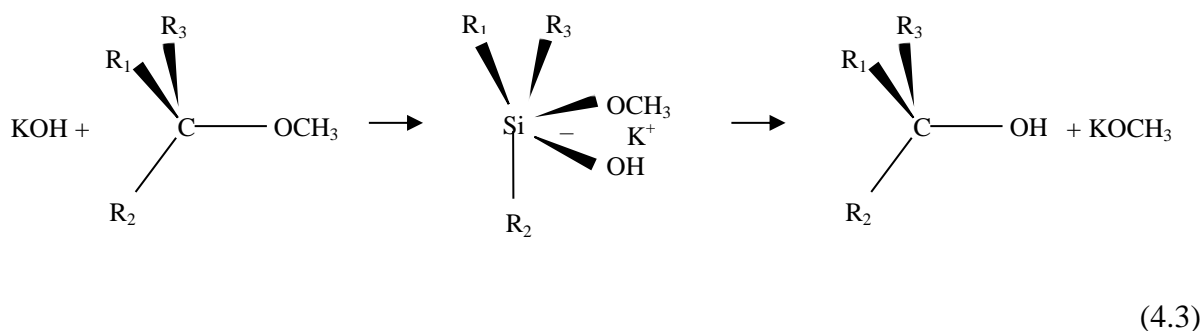
A reakció részletes kinetikai vizsgálata alapján megállapították, hogy a fenti reakció $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmussal megy végbe. Az állítást az alábbiak támasztják alá:

- A reakció mind a szubsztrátra (2-klór-oktán), mind a nukleofil reaktánsra elsőrendű.
- A reakció sebességét a reaktáns nukleofil jellege határozza meg; erősebb nukleofil csoport, pl. cianidion esetében gyorsabb a reakció, és a sebesség lényegében független a szubsztráttól. A jellegzetes csoportok nukleofilitásuk sorrendjében a következők: CN^- , $\text{I}^- > \text{OH}^- > \text{C}_2\text{H}_5^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- A szubsztrát elektronszívó vagy elektronküldő csoportjai lényegesen nem változtatják meg a reakció sebességét.
- A szubsztrát nagy kiterjedésű csoportjai gátolják a reakciót, sebességét lényegesen csökkentik.
- Az oldószer polaritásának változása nem, vagy csak nagyon kis mértékben változtatja a reakció sebességét.
- Azokban az esetekben, amelyek során csak részleges inverziót észleltek, izotópcserével igazolták, hogy a racemizáció sebessége összemérhető, vagy meg is haladja a szubsztitúció sebességét.

Ha csupán annyit teszünk, hogy a szénatomot a vele azonos főcsoportban lévő szilíciumatomra cseréljük, és az így kapott királis molekula szubsztitúcióját vizsgáljuk meg, az előzőekhez képest lényeges változásokat tapasztalunk. A szilíciumvegyület esetében a helyettesítés általában sokkal gyorsabb, mivel a szilícium elektronegativitása kisebb, mint a szénéé. Ezért a szilíciumvegyület könnyebben támadható nukleofil reaktánsokkal. A további különbség az, hogy bizonyos esetekben nem tapasztalunk inverziót! Bár a Ph_3SiCl éppen kisebb reaktivitású, mint az analóg szénvegyület, reakciója a hidroxidionnal $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmussal megy végbe, trigonális bipiramisos szerkezetű köztiterméken keresztül. Az $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiCl}$ megfelelő reakciója inverzióhoz vezet:

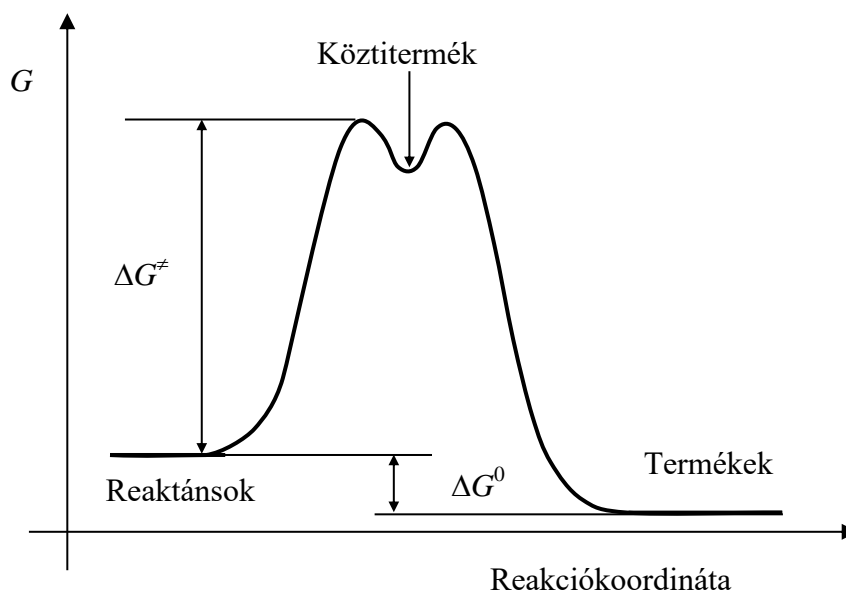


Ez annak a következménye, hogy a kloridion un. könnyen eltávozó „csoport”. Számos atomcsoport azonban nehezen távozik a szilícium központi atomról, ekkor viszonylag hosszú élettartamú ötös koordinációjú köztitermékhez jutunk. Ilyenkor a termék gyakran ugyanolyan optikai tulajdonságú, mint a reaktáns. Ez főként akkor következik be, ha a köztitermék egy négyatomos gyűrűs szerkezetet foglal magába;



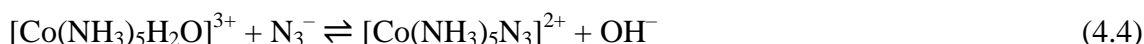
A szénvegyület esetében S_N2 szubsztitúciós reakció mechanizmus egy lépéses, ami azt jelenti, hogy az új kötés kialakulása és a régi kötés felszakadása egyidejűleg megy végbe. Pontosabban fogalmazva az ötös koordinációs számú részecske valójában egy nagyon rövid élettartamú átmeneti állapot. Az átmeneti állapot egyik legfontosabb jellemzője, hogy a reakciókoordináta mentén a reaktánsoktól a termékekig vezető úton a rendszer energiája ebben az állapotban maximális. Ha annak ellenére, hogy az ötös koordinációjú részecske energiája mind a reaktánsoknál, mind a termékeknél nagyobb, mégis a rendszer energiafüggvénye a reakciókoordináta mentén TBPY-5 konfigurációnál egy lokális minimumot mutat, akkor köztitermék kialakulásáról beszélünk (4.1. ábra). Az átmenetifém-komplexek ligandumcsere-reakciói általában köztiterméken keresztül zajlanak le.

Az átmenetifém központi atomot tartalmazó komplexek reakciói természetesen még változatosabb képet mutatnak. Az egyik szembevetendő különbség az, hogy bizonyos esetekben a reaktáns és a komplex kölcsönhatása első lépésben nem a központi atom és a támadó részecske, hanem valamely ligandum és a reaktáns között jön létre. Mint ismeretes az átmenetifém-ionokhoz oldatban oldószer molekulák koordinálódnak, főleg σ -kötéssel.



4.1. ábra. A rendszer szabadentalpiájának változása, exoterm, kimutatható köztiterméken keresztül lejátszódó reakció alatt a reakciókoordináta függvényében

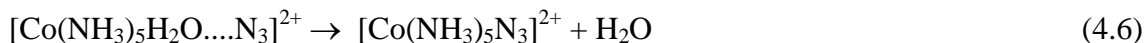
A komplex molekula tehát M^{2+} központi atom esetében, vizes oldatban valamely akvakomplex formában (általában $[M(H_2O)_6]^{2+}$) található. Komplexeket tartalmazó vizes oldatok szerkezetének feltárására irányuló vizsgálatok azt mutatják, hogy a komplex ion ún. belső szférájában lévő hat vízmolekula és az oldószer fő tömegében lévő vízmolekulákon kívül, még megkülönböztethetőek azok is, amelyek közvetlenül a hat koordinált ligandumot övező térben találhatók. Ezek gyenge kölcsönhatásban vannak a komplexszel, a belső szférán kívül, ezért külsőszféra-ligandumoknak tekinthetők. A külsőszféra-komplexek létezését jól mutatják, pl. a következő ligandumcsere-reakció részletes vizsgálata során nyert eredmények.



A reakció első lépésében külsőszféra-azidokomplex jön létre;



amit a reakcióelegy színekének 200–300 nm tartományban bekövetkező „pillanatszerű” változása, majd egy lassú, a termék színekéhez vezető átalakulás igazol. Az utóbbi eredményeként koordinálódik az azidion a központi atomhoz:



A jelenséget tehát úgy értelmezhetjük, hogy az első gyors lépésben az azidion egy a külső szférában lévő vízmolekulát cserél le. Majd a következő, lassú folyamatban az azidion a belső szféra egyik ligandumának helyére lép, kiszorítva azt a külső szférába.

4.1 A ligandumcsere-reakciók kinetikája és mechanizmusa

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ előzőekben ismertetett ligandumcsere-reakciója is mutatja, hogy a szerves kémia kinetika és mechanizmus fejezetének fogalomrendszerét nem lehet változtatlanul „átmenteni” a koordinációs vegyületek kémiájának reakciómechanizmussal foglalkozó fejezetébe. Mindazonáltal, az ott szerzett ismeretek gyümölcsözően hatottak és hatnak is. A kérdést tehát úgy kellett a kutatóknak megfogalmazni, hogy miként őrizhető meg – legalább részben – az a fogalomrendszer, amit a XX. század húszas-harmincas éveiben kialakítottak a szerves vegyületek szubsztitúciós reakcióinak mechanizmusára vonatkozóan. Mint tudjuk a szénvegyületek esetében alapvetően kétféle mechanizmus létezik; (1) $\text{S}_{\text{N}}1$, amelyben a szubsztitúció első lépése egy disszociáció és (2) $\text{S}_{\text{N}}2$, amelyben az addíció és az elimináció „szinkronban” megy végbe, egy nagyobb koordinációs számú, rövid élettartamú köztiterméken keresztül.

4.1.1 A ligandumcsere-reakciók csoportosítása

Az előző reakció, a kobalt(III)komplex helyettesítéses reakciója, jó példa arra, hogy a mechanizmus egy újabb lépéssel „finomodik”, vagyis bonyolultabbá válik. Ezt figyelembe véve javasolta C. H. Langford és H. B. Gray a koordinációs vegyületek ligandumcsere-reakcióinak csoportosítását három, kísérletileg megkülönböztethető mechanizmus szerint:

1. Disszociatív folyamatok (D-vel jelöljük) azok, amelyekben a köztitermék koordinációs száma kisebb, mint a reaktánsé (az első – sebességmeghatározó – lépés valamely ligandum disszociációja).
2. Asszociatív mechanizmus során, melynek jele A, a megfigyelhető köztitermék koordinációs száma nagyobb, mint a reaktánsé (az első – sebességmeghatározó – lépés valamely ligandum asszociációja).
3. A kicserélődési reakciókban a reakció egylépéses folyamat, vagyis másképpen megfogalmazva nincs kísérleti bizonyíték arra, hogy létezik köztitermék. Ennek a mechanizmusnak a jele I.

Természetesen az A típusú folyamatok várhatóan másodrendűek. Észszerű feltételezni azt is, első közelítésben, hogy az I mechanizmussal lejátszódó ligandumcsere-reakciók is másodrendűek. A lényeges különbség az A és I között azonban nemcsak az, hogy az utóbbi esetében nem észlelhető köztitermék, hanem az is, hogy a reakció lehet elsőrendű és másodrendű is, továbbá a reakciósebesség nem szükségszerűen függ a belépő ligandum tulajdonságától. Ha a reakciósebesség elsősorban a támadó ligandum sajátosságaitól függ, akkor I_{a} (asszociatív kicserélődés) reakciómechanizmusról beszélünk, ellenkező esetben a kicserélődés disszociatív, I_{d} . Az I_{a} folyamat részlépéseit tekintve hasonlít a szénvegyületek $\text{S}_{\text{N}}2$ szubsztitúciós mechanizmusához. Az I_{d} mechanizmusban a támadó ligandum csak akkor lép be a fémcentrum koordinációs övezetébe, ha az eredeti ligandum már elhagyta azt. Az itt megfogalmazottakat a 4.1 táblázatban foglaltuk össze.

4.1. táblázat. A koordinációs vegyületek ligandumcsere-reakcióinak csoportosítása a reakció mechanizmusa alapján

Kimutatott Köztermék	kisebb koordinációs szám	nincs köztermék	nagyobb koordinációs szám
belépő ligandum tulajdonságától	nem függ		függ
Csoportosítás: Langford-Gray	D	I _d	I _a A
Csoportosítás: Hughes-Ingold	S _N 1	S _N 1	S _N 2 S _N 2

Bár a mechanizmust a támadó ligandum és a komplex együttesen határozzák meg, mégis azt kell mondanunk, hogy a komplex szerepe sokkal nagyobb, mint a támadó ligandumé. Ez nyilvánvalóan annak a következménye, hogy a központi atom és ligandumok sajátosságai mellett a reakcióképeséget a komplex térszerkezete alapvetően befolyásolja. Míg a kis koordinációs számú komplexek esetében az asszociatív mechanizmus a kedvezményezett, a nagy koordinációszámú komplexek ligandumcsere-reakciói között sokkal több a disszociatív mechanizmussal lejártsódó, mint az asszociatív reakció. Jelentős különbség mutatkozhat az azonos koordinációs számú, de különböző térszerkezetű komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusa között is. A síknégyzetes szerkezetek általában könnyebben támadhatók a nukleofil ionokkal, vagy molekulákkal, gyökökkel, mint a tetraéderes komplexek.

Az MA₂B₂ síknégyzetes komplexek *cisz*- és *transz*-izomerjei is különböző reakcióképeségűek. Hasonló megállapítást tehetünk az MA₄B₂ OC–6 típusú komplexekről is. Ráadásul ez utóbbi esetben általában – a nem azonos ligandumok következtében – az oktaéderes szerkezet torzul. A térszerkezet az átmeneti állapot és a köztermék állapot élettartama szempontjából is döntő tényező.

A két leggyakrabban előforduló szerkezet a tetraéder (T–4) és az oktaéder (OC–6). Ennek egyik oka az, hogy az ilyen komplexek reakcióit, a nagyszámú kísérleti adatok következtében, ismerjük talán legjobban. A másik az lehet, hogy különösen az átmenetifémek első sorának ionjai főként oktaéderes komplexeket képeznek. Síknégyzetes szerkezetűek általában a négyes koordinációs számú d⁸ elektronkonfigurációjú központi atomot tartalmazó, így pl. a Ni(II)-, Rh(I)-, Pd(II)-, Ir(I)-, Pt(II)- és Au(III)-komplexek. A nikkel(II) központi atom körül gyakran tetraéderes (T–4), oktaéderes (OC–6), négyzetes piramisos (SPY–5), vagy trigonális bipiramis (TBPY–5) térszerkezetű koordinációs övezet is kialakulhat.

Mindazonáltal a síknégyzetes (SP–4) szerkezetek helyettesítési reakcióinak mechanizmusát vizsgáljuk meg először. Az ilyen szerkezetű Pt(II)-komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusát igen részletesen és nagyszámú komplexen tanulmányozták, ezért az ezekre vonatkozó törvényszerűségeket ismertnek tekinthetjük. A széleskörű vizsgálatokra az adott lehetőséget, hogy a kérdéses reakciók viszonylag lassúak. Mielőtt azonban, a Pt(II)-

komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusát részleteiben elemeznénk célszerű megfontolni, hogy a reakciók asszociatív, vagy disszociatív mechanizmus szerint játszódnak le. Annak ellenére, hogy a Pt(II)-komplexek nagy többsége (SP-4) szerkezetű néhány ötös koordinációs számú Pt(II)-komplex is ismert (pl. $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$). Öt σ -donor ligandum koordinációjakor a Pt(II) központi atom nemesgáz konfigurációjává (18 vegyértékelektron) válik, ami várhatóan viszonylag stabilis szerkezet. Mindezek azt sugallják, hogy az asszociatív mechanizmus stabilis köztiterméket eredményezhet, ezért ez valószínűsíthető. Az észszerű feltételezést azonban kinetikai vizsgálatok eredményeivel is alá kell támasztani.

4.1.2 A síknégyzetes szerkezetű komplexek ligandumcsere-reakcióinak kinetikája és mechanizmusa

4.1.2.1 A ligandumcsere-reakció sebességi egyenlete

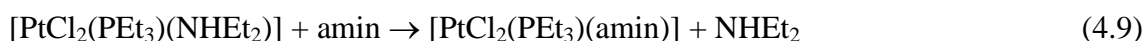
A szénvegyületek helyettesítéses reakciói többnyire vagy „tisztán” első- vagy „tisztán” másodrendűek. Ezzel szemben a kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az SP-4 szerkezetű komplexek ligandumcsere-reakcióinak sebessége (v) mind a koordinációs vegyület, mind a reakciópartner koncentrációjától függ. Ráadásul az adatok nem illeszkednek kizárólagosan csak az első, vagy csak a másodrendű sebességi egyenletnek megfelelő kinetikai görbére. Ehelyett a sebességi egyenletek többsége egy első és egy másodrendű kifejezés összegeként írható fel;

$$v = k_1[\text{komplex}] + k_2[\text{komplex}][\text{reaktáns}] \quad (4.7)$$

Jól ismert példa a *transz*- $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ reakciója bromidionnal;



Annak ellenére, hogy meglehetősen szokatlan, és első közelítésben nehezen értelmezhető, hogy két különböző mechanizmus ugyanazon termékhez vezet, el kell fogadnunk, hiszen a kísérleti eredmények azt mutatják. Gyakran előfordul azonban, hogy a másodrendű tag nemcsak domináns, hanem az elsőrendű tag teljesen hiányzik a kinetikai eredményekre illeszthető egyenletből. Ilyen mechanizmus szerint megy végbe, pl. a következő reakció.



Ugyanakkor más reakcióknál csak az elsőrendű reakcióút létezik, mint pl. a következő reakciónál.



Milyen okokra vezethető vissza a két különböző mechanizmus? A kérdés megválaszolásához előbb meg kell fontolnunk a reakciókat szerkezeti kémiai szempontból.

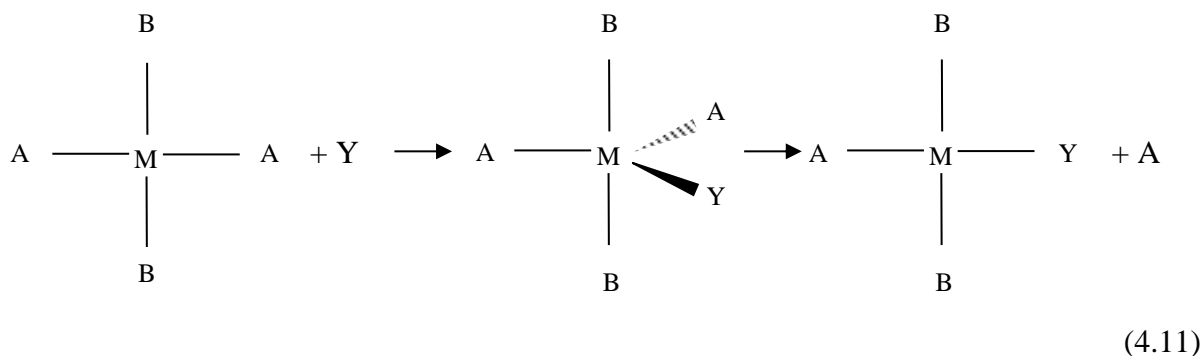
4.1.2.2 *A reakciómechanizmus és a szerkezet kapcsolata*

A kinetikai eredmények alapján nem tudunk különbséget tenni az A és az I_a mechanizmus között. Azt, hogy egy reakció A mechanizmussal megy végbe, biztosan csak akkor állíthatjuk, ha az ötös koordinációs számú részecske létezését kísérletileg is alátámasztjuk. Ötös koordinációs szám elvileg kétféle térszerkezettel alakulhat ki; TBPY-5 és SPY-5. Azt azonban, hogy egy adott összetétel mellett melyik jön létre nehéz megjósolni, mert energetikai szempontból csak kis különbség van közöttük.

4.2. táblázat. A d-pályák felhasadása különböző szimmetriájú térben

A komplex térszerkezete	Szimmetria szimbóluma	A d-pályák szimmetriája				
		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
Síknégyzetes	D_{4h}	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_g	
Trigonális bipiramis	D_{3h}	a_1'	e'		e''	
Tetragonális piramis	C_{4v}	a_1	b_1	b_2	e	

Milyen kísérleti módszerrel dönthető el, hogy az átmeneti komplex (vagy köztitermék) TBPY-5 vagy SPY-5 szerkezetű? Arra sajnos ritkán van lehetőség, hogy a köztiterméket izoláljuk, és szerkezetét röntgen diffrakcióval pontosan meghatározzuk. A kémia azonban csodálatos, hiszen kellő ügyességgel kiválaszthatók azok a molekulák, amelyekben a megfelelő jelzőrendszer is megtalálható. Gondoljunk csak meg! A szénvegyületek reakció mechanizmusának felderítésében nagy segítséget jelentett a királis centrum létezése. A síknégyzetes komplexek azonban nem királisak. Előállíthatók viszont a *cisz*- és *transz*-szerkezetek. Könnyű belátni, hogy a ligandumcserét a geometriai izomer megmaradása, vagy éppen a megváltozása kíséri. Ha a reakció során a szerkezet nem változik, vagyis a folyamat *cisz* \rightarrow *cisz* vagy *transz* \rightarrow *transz*, akkor a köztitermék TBPY-5.



Ezzel szemben, ha a *cisz*- és *transz*-izomer közel azonos valószínűséggel képződik bármely izomerből kiindulva, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a köztitermék négyzetes piramis

szerkezetű. A támadó ligandum (Y) ekkor ugyanis az eredeti síknégyszetes szerkezetű komplex síkjára merőleges tengely mentén közelíti meg a központi atomot. Ezt követően vagy az Y ligandum távozik el a komplex belső koordinációs övezetéből, vagy az xy sík valamelyik liganduma. Ha a különböző ligandumok fém-ligandum kötése közel azonos erősségű, akkor mindegyik azonos valószínűséggel távozik a koordinációs övezetből. Ezt követően a támadó ligandum elfoglalja a távozó ligandum helyét. Mivel az eredeti ligandumok azonos valószínűséggel távoznak ezért a termék *cisz*- és *transz*-szerkezetek azonos valószínűséggel képződnek.

4.1.2.3 A reakció sebességét meghatározó tényezők

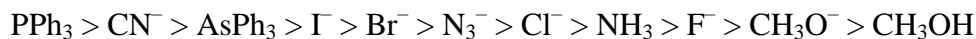
Vizsgáljuk meg most ezt az esetet részletesebben! Mik a reakciósebességet meghatározó tényezők? Ha akár a trigonális bipiramis, akár a tetragonális piramis átmeneti állapotban, vagy köztiterméken keresztül megy végbe a ligandumcsere belátható, hogy a támadó és távozó, valamint a koordinációs övezetben maradó ligandumok egyaránt szerepet játszanak abban, hogy a reakció gyors vagy lassú. A kérdés tehát sokkal inkább az, hogy melyik a meghatározó és melyik hatása kicsi. Természetesen azokra a kérdésekre is választ kell keresni, hogy vajon melyek a leghatékonyabb támadó ligandumok, és melyek azok a távozó ligandumok, amelyek leginkább elősegítik a ligandumcsere-reakciót. A továbbiakban ezeket vizsgáljuk meg részletesen.

4.1.2.3.1 A támadó ligandum szerepe

Az asszociatív folyamat sebessége szükségszerűen függ a belépő csoport sajátosságaitól. Elsősorban attól, hogy milyen erős kötés kialakítására képes a támadó atomcsoport. Ez pedig várhatóan a nukleofil jelleggel mutat szoros kapcsolatot. Vizsgáljuk meg, pl. a következő modellreakciót:



A reakció k_2 sebességi együtthatója a különböző ligandumok esetében az alábbi sorrend szerint változik:



A hidroxidion hiányzik a felsorolásból. Ennek oka az, hogy a hidroxidion (4.12) egyenlet szerinti reakciója nem ismert. Éppúgy, mint a szénvegyületek $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióinál tapasztalt sorrendet, a fentit is nagyon sok Pt(II)- és Pd(II)-komplexnél érvényesnek találták. Ezzel szemben az Au(III)-komplexek reakcióképessége és az előbb bemutatott nukleofil erősségi sorrend között nincs kapcsolat.

Ha a nukleofil erősségi sorrend és az egyes ligandumok koordinatív kötésének erőssége közötti kapcsolat valóban szoros, akkor a következő reakciók képződési állandóiból képzett sorozatnak hasonló sorrendet kell mutatni.



A (4.13) reakcióban képződő komplexek stabilitási állandójának sorrendje:



Bár ez a sorrend a halogenidekre nézve megegyezik az előzővel, a nukleofil erősségi sorrendet illetően több ligandum esetében jelentős eltérést tapasztalunk. A ligandumok nukleofil erősségi sorrendje és komplexük stabilitási sorrendje tehát nem egyezik meg. A nyilvánvaló különbség oka az, hogy a (4.13) reakcióban a Pt-X kötés energiája a meghatározó, a (4.12) reakcióban viszont a Pt-Cl és a Pt-Y egyaránt jelentős szerepet játszik. Ez azt sugallja, hogy a helyettesítési reakciók k_2 sebességi együtthatójának értékét részben az távozó ligandum is meghatározza.

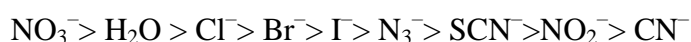
4.1.2.3.2 A távozó ligandum szerepe

A távozó ligandum hatásának vizsgálata azzal kecsegtet, hogy az átmeneti komplexben (átmeneti állapot komplexben) lejátszódó kötésfeszakadásról és magáról a köztiterméről megtudhatunk valamit. A legtöbb reakcióban azonban csupán egyetlen ligandum távozik, ami leszűkíti a lehetőségeket. Ráadásul az, hogy valamely ligandum kicserélődése milyen könnyen megy végbe a koordinációs övezet többi ligandumának sajátosságaitól is függ.

A legegyszerűbb esetben csak egyetlen ligandum cserélhető le más ligandumokra. Ilyen reakciók vizsgálhatók pl. a $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ komplexeknél.



A háromfogú ligandum kitüntetett stabilitása biztosítja, hogy minden reakcióban az X^- távozik. Megvizsgálva számos X^- esetében az asszociatív reakció sebességi együtthatóját a következő sorrend adódik:



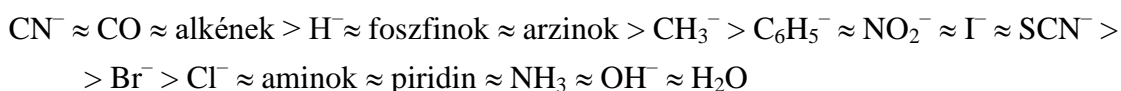
A sorozat elejétől a végéig k_2 hat nagyságrendet csökken! Ez a sorrend lényegében fordítottja a belépő ligandumok nukleofil erősségi sorrendjének. Ez egyértelműen mutatja, hogy az asszociatív mechanizmus esetében a támadó csoport nukleofil erőssége mellett a távozó ligandum kötése erőssége is jelentős szerepet játszik a reakciósebesség alakulásában.

4.1.2.3.3 A komplex (szubsztrát) nemlabilis ligandumának szerepe a ligandumcsere-reakció mechanizmusában

Mielőtt a koordinációs övezetben maradó ligandumok szerepét részletesen elemeznénk, a többi ligandumhoz viszonyított térbeli helyzetüket kell megvizsgálni. A síknégyzetes szerkezetű (SP-4) komplexek ligandumcsere-reakciója trigonális bipiramisos (TBPY-5) köztiterméken keresztül valósul meg. A belépő és távozó ligandumokhoz viszonyítva megkülönböztethetünk *cisz*- és *transz*-helyzetű koordinációs övezetben maradó ligandumokat. Ez a mechanizmus szempontjából egy nagyon fontos jellemzője az SP-4 komplexek ligandumcsere-reakciójának. A tetraédes molekulák (T-4), mint például a szénvegyületek, helyettesítési reakcióiban ugyanis a központi atomhoz kapcsolódó és a reakció során

koordinációs övezetben maradó három atom vagy atomcsoport a belépő és távozó csoportokhoz viszonyított helyzetét tekintve nem különböztethető meg. A síknégyzetes szerkezetű (SP-4) komplexek ligandumcsere-reakciói során a koordinációs övezetben maradó *cisz* és *transz* ligandumoknak a szerepe jelentősen különbözik. A tapasztalatok azt mutatják, hogy a *transz*-helyzetű ligandum szerepe sokkal nagyobb, mint a *cisz*-helyzetűé. Éppen ezért elsősorban a *transz* ligandumok hatásával foglalkozunk.

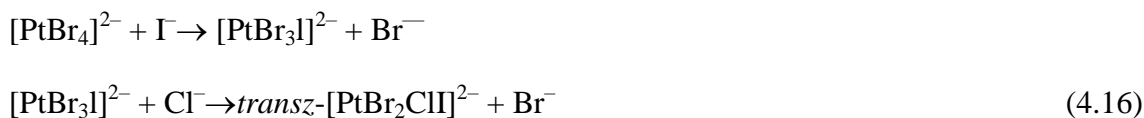
Főként a síknégyzetes komplexek esetében, illetve kisebb mértékben az oktaédereknél is, egy ligandum a vele *transz*-helyzetben lévő másik ligandum és a központi fématom közötti kötést gyengíti. Ez az ún. *transz*-hatás a ligandum minőségétől függ. Mivel az SP-4 komplexek ligandumcsere-reakciói kinetikailag ellenőrzött folyamatok, a termékeloszlást az egymással versengő reakciók sebességének aránya határozza meg. Következésképpen a *transz*-hatás alapján megjósolhatjuk a ligandumcsere-reakció legvalószínűbb termékét. A *transz*-hatás figyelembevételével elvileg különböző izomerek szintézise tervezhető és valósítható meg. A leggyakrabban előforduló egyfogú ligandumok *transz* irányító képességének sorrendje – amit nagyszámú komplexszel végzett ligandumcsere-reakciók tanulmányozása alapján állítottak fel – a következő:



A felsorolt ligandumok relatív reaktivitásában mintegy 10^6 -szoros különbség van. A *transz*-hatás alkalmazhatóságát különböző izomerek előállítására a következő példa szemlélteti. A feladat az, hogy elő kell állítani a $[\text{PtBr}_2\text{ClI}]^{2-}$ *cisz*- és *transz*-izomerjét $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ komplexből kiindulva. A *cisz*-komplex szintézise a következő két lépésben valósítható meg.



A *transz*-izomer előállítása során a ligandumcsere-reakciókat fordított sorrendben kell elvégezni;



A bromid ligandumnál a klorid kisebb, a jodid pedig nagyobb *transz* irányító hatása biztosítja, hogy a (4.15) reakcióúton a *cisz*-komplex, a (4.16) szerinti lépéseken keresztül pedig a *transz*-módosulat képződik nagyobb valószínűséggel. Mindezekhez azt kell feltételeznünk, hogy a domináns *transz*-hatás mellett egyéb tényezők, mint pl. a távozó ligandum hatása, elhanyagolhatók. A *transz*-hatás figyelembevétele tehát alapvető szempont a különböző típusú (SP-4) platina(II)komplexek szintézisének tervezésekor. Annak ellenére, hogy a Pd(II)- és az Au(III)-komplexek körében kevesebb adat áll rendelkezésünkre, megállapítható, hogy a *transz*-hatás általános érvényű az (SP-4) komplexekre.

A ligandumok *transz* irányító hatásának erősségét mutató sorrend és a ligandumok elektronszerkezetének összehasonlító vizsgálata alapján adható meg a *transz*-hatás észszerű magyarázata. Erős *transz*-hatást mutatnak azok a ligandumok, amelyek donor erőssége (σ vagy π) és π -akceptor képessége is nagy. Az erős elektrondonor ligandum ugyanis a fémcentrum ligandummal szemben lévő oldalát nukleofillá alakítja azáltal, hogy a központi atom elektronszerkezetét jelentősen polarizálva ott parciális negatív töltést hoz létre. Ez a negatív parciális töltés a *transz* helyzetű ligandumot, amely szintén σ -donor sajátosságú, taszítja, vagyis a kötését gyengíti. A *transz*-irányító ligandum üres π^* -pályái pedig a központi atom tengelyközi orientációjú pályájával átfedve éppen abban a térrészben csökkentik az elektronok tartózkodási valószínűségi sűrűségét, amely irányból a nukleofil ligandum támadhat, és a támadása eredményeként keletkező 18 elektronos átmeneti állapot (TBPY–5) szerkezetének stabilizációját elősegíti. A *transz*-irányító hatás tehát három tényező egyidejű hatásának eredménye, amelyek összefoglalva a következők:

- 1. az erős *transz*-hatású ligandum gyengíti a vele szemben lévő ligandum és a központi atom közötti kötés erősségét (σ - vagy π -donor tulajdonság),**
- 2. lehetővé teszi a nukleofil támadást (π -akceptor képesség), és**
- 3. stabilizálja a trigonális bipiramisos átmeneti állapotot (π -akceptor képesség).**

A sebességi egyenlet másodrendű tagja tehát A, illetve I_a mechanizmus alapján értelmezhető. A nagyszámú kísérleti adatból az is nyilvánvaló, hogy a támadó és a távozó ligandum nukleofil jellege, valamint a koordinációs övezetben maradó ligandumok közül a *transz*-helyzetű elektrondonor (σ vagy π) és π -akceptor sajátosságai határozzák meg a reakció sebességét.

4.1.2.4 A sebességi egyenlet elsőrendű tagjának értelmezése

Fordítsuk figyelmünket most a (4.8) reakció sebességét leíró (4.7) egyenlet első tagjára. Ha a bromidion mellett más nukleofil reaktánsal is megvizsgáljuk a ligandumcsere-reakció sebességét, azt tapasztaljuk, hogy a különböző támadó ligandumok k_2 sebességi együtthatója a ligandum nukleofilerősségével nő, viszont a k_1 sebességi együttható valamennyi ligandum esetében azonos, ha az oldószert nem változtatjuk. Ez azt sugallja, hogy a k_1 sebességi együtthatóval jellemezhető folyamatban nincs szerepe a nukleofil támadásnak. Egy másik észszerű magyarázat az lehetne, hogy a k_1 -gyel jellemzett reakció disszociatív mechanizmussal játszódik le. Ez a következtetés azonban azon alapszik, hogy a sebességi egyenlet és molekuláris események között közvetlen kapcsolat áll fenn, amiről tudjuk, hogy nem szükségszerűen igaz. Milyen esetben nem tükrözi a reakció rendősége a molekuláris szinten lejátszódó elemi folyamatok lényegét? Ha egy bimolekulás reakció egyik reaktánsa nagy feleslegben van jelen, akkor a reakció elsőrendű, pontosabban pseudo-elsőrendű sebességi egyenlettel írható le a változások. Ez pl. akkor észlelhető, ha az oldószert molekulák cserélik le a komplex valamely ligandumát. Elvileg tehát az elsőrendű reakcióútra két magyarázat lehetséges; egymolekulás (unimolekulás) mechanizmus (A: 4.17–4.18) és

kétmolekulás (bimolekulás) mechanizmus (B: 4.19–4.20), amelyben az oldószer molekula a nukleofil támadó.

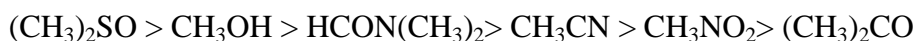
A:



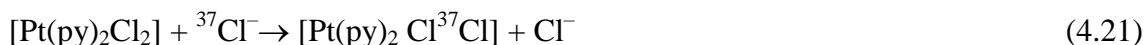
B:



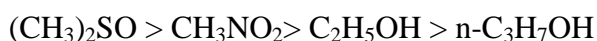
Mindkét reakcióút elsőrendű kinetikához vezet, ezért a sebességi egyenlet alapján nem tudjuk eldönteni, hogy melyik mechanizmus (A) vagy (B) szerint játszódik le a reakció. Más módszerhez kell folyamodnunk. A szénvegyületek egymolekulás helyettesítései reakcióinál a szubsztrát nagyméretű csoportjai megkönnyítik a szubsztitúciót a sztérikus hatás révén. Ezt a lehetőséget az (SP–4) komplexek ligandumcsere-reakcióinál is megvizsgálhatjuk. Azt, hogy az oldószer molekula játszik szerepet a platina komplexek ligandumcsere-reakcióiban kísérletileg könnyen bizonyíthatjuk. Egymolekulás reakció esetén poláris oldószerben kedvezményezett a reakció, mert a poláris oldószer stabilizálja az aktivált komplexet, ami az egyik fém-klór kötés megnyúlásával jön létre. A bimolekulás reakcióra az oldószer polaritás hatása sokkal kisebb. A (4.8) reakció esetén a k_2 sebességi együttható csak közel egy nagyságrendet változik a különböző oldószerekben a következő sorrend szerint.



Másrészről bimolekulás mechanizmus esetén elvileg az oldószer nukleofil jellegének erősödése a k_1 sebességi együttható növekedéséhez vezet. A következő reakció k_1 sebességi együtthatója, pl. több mint százszor akkora dimetil-szulfoxidban, mint vízben, ami a bimolekulás reakciómechanizmust valószínűsíti.



A két oldószerben mért sebességi együtthatók különbsége nem értelmezhető egymolekulás mechanizmussal. Más oldószerrel végzett mérések is a bimolekulás mechanizmust valószínűsítik, a sebességi együttható növekedése ugyanis az oldószer molekulák nukleofil erősségével van összhangban.

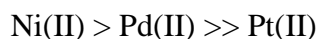


Extrém esetben, amikor az oldószer csak gyengén koordinálódó molekula, mint pl. a benzol a k_1 zérus. Mindezek alapján az a következtetés vonható le, hogy az (SP–4) Pt(II)-komplexek ligandumcsere-reakciója asszociatív mechanizmus szerint játszódik le mind a k_2 , mind a k_1

sebességi együtthatókkal jellemzett úton. Mindezt az a tapasztalat is alátámasztja, hogy a nemlabilis ligandumok (akár *transz*, akár *cisz*) cseréje a k_1 és k_2 értékének megváltozását vonja maga után.

4.1.2.5 A központi atomok szerepe

A továbbiakban a központi atomoknak a síknégyzetes komplexek ligandumcsere-reakcióiban betöltött szerepét vizsgáljuk meg. A központi atomok szerepének tisztázását sokáig az nehezítette, hogy csak az (SP-4) Pt(II)-komplexek ligandumcsere-reakcióinak sebessége olyan kicsi, hogy klasszikus módszerekkel jól mérhető. A d^8 elektronkonfigurációjú fémek közül az Ir(I)-, Pt(II)-, Au(III)-komplexeinek reakciói közvetlenül nehezen összehasonlíthatók, mert a központi atomok töltése különböző, ami a fémion és az oldószer molekula kölcsönhatásában is megnyilvánul. Célszerű tehát a Ni(II)-, Pd(II)- és Pt(II)-komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusát és sebességét összehasonlítani. Ekkor azzal a nehézséggel találjuk magunkat szemben, hogy a nem Pt(II) központi atomú komplexeknek a reakciói sokkal gyorsabbak, mint az előző fejezetekben tárgyalt platina komplexeké. Ebből következik, hogy ezek a reakciók csak gyors kinetikai módszerekkel tanulmányozhatók. Szerencsére a VIII. mellékcsoport átmenetifémek síknégyzetes komplexei színesek, ezért ligandumcsere-reakcióik jól nyomon követhetők a fotometriás érzékeléssel kombinált megállított áramlás módszerével. A Ni(II)-, Pd(II)- és Pt(II)-komplexeinek reakcióinak összehasonlítása alapján egyértelmű, hogy a síknégyzetes komplexeik ligandumcsere-reakcióinak sebessége a következő sorrendet mutatja:



Meg kell jegyezni, hogy a Pt(II)-komplexek körében tapasztalt kétagú sebességi egyenlet általában a nikkell, palládium és más d^8 konfigurációjú komplexekre is érvényes. A különböző vizsgálatok eredményei azonban a részleteket illetően eltérő sajátosságokra is felhívják a figyelmet. Az Au(III)-komplexek megfelelő reakcióinak sebessége, pl. öt nagyságrenddel nagyobb, mint a megfelelő Pt(II)-komplexeiké. Ez természetesen összhangban van azzal, hogy a nagyobb töltésű központi atom nukleofil támadása kedvezményezettebb. E kísérleti tapasztalatok alapján egy másik különbség is könnyen értelmezhető. Nevezetesen, az Au(III)-komplexeinél a ligandumok nukleofil sorrendje a Pt(II)-komplexek és más d^8 elektronkonfigurációjú központi atom síknégyzetes komplexeire általánosan érvényesnek talált nukleofil sorrendjétől eltérő. Ezt azzal magyarázzák, hogy az átmeneti komplexben a nukleofil támadás során kialakult Au(III)-L kötések meghatározóbbak, mint a Pt(II)-komplexeinél. Az Au(III)-komplexek esetében a nukleofil támadó és a központi atom közötti kötés kialakulása, valamint a távozó ligandum és a központi atom közötti kötés felszakadása csatoltabb, vagyis a mechanizmus sokkal inkább I_a , mint A. Mivel a Pt(II)-komplexek ligandumcsere-reakciói A mechanizmussal mennek végbe, észszerű feltételezni, hogy az asszociatív mechanizmus még kifejezettebb az egyszerűen pozitív töltésű központi atomok, mint pl. a Rh(I)- és Ir(I)-komplexeinél. Nem meglepő tehát, hogy a Rh(I)-komplexek körében

a gyorsan képződő és viszonylag stabilis ötös koordinációs számú komplexet sikerült is spektroszkópiai módszerrel azonosítani. Igazolták azt is, hogy a sebesség meghatározó lépés a köztitermék disszociációja.

A síknégyszetes komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusával kapcsolatos ismereteinket célszerű összefoglalni, az alábbiak szerint.

1. Annak ellenére, hogy az oktaéderez komplexek sokkal gyakoribbak, mint a síknégyszetesek, az utóbbiak ligandumcsere-reakciói viszonylag lassúak, így néhány esetben klasszikus módszerrel is tanulmányozhatók. Ez a megállapítás elsősorban a Pt(II)-komplexekre érvényes, amelyeknek a kérdéses reakcióit kellő részletességgel tanulmányozták ahhoz, hogy mechanizmusukra vonatkozóan általánosítható megállapításokat tegyünk.
2. A ligandumcsere reakciók sebességi egyenlete két, nevezetesen egy első rendű és egy másodrendű tagból áll. Mindkét egymással párhuzamosan lejátszódó reakció bimolekulás (I_a vagy A) mechanizmus szerint megy végbe.
3. A ligandumcsere-reakció során a komplex szerkezete nem változik, vagyis *cisz* \rightarrow *cisz*, *transz* \rightarrow *transz* szubsztitúció megy végbe. A köztitermék trigonális bipiramisos szerkezetű.
4. A nukleofil reaktánsok reaktivitásuknak megfelelő sorrendbe állíthatók, amely sorrend általában igaz a d^8 konfigurációjú központi atomok esetében. A ligandumok nukleofil sorrendje (a) hasonló a ligandumokkal képzett komplexek stabilitási sorrendjéhez (b);
 - a. $PPh_3 > CN^- > AsPh_3 > I^- > Br^- > N_3^- > Cl^- \approx NH_3 > F^- \approx CH_3O^- > CH_3OH$
 - b. $CN^- > NH_3 > OH^- > I^- > Br^- > N_3^- > Cl$
5. A távozó ligandumok hasonló módon sorrendbe állíthatók (c), ami az Au(III)-komplexek kivételével szintén általános érvényűnek tekinthető. Ismét megfigyelhető kapcsolat a távozó ligandum sajátságai és a komplexük stabilitása között; általában a könnyen távozó ligandumok gyenge nukleofil reagensek.
 - c. $NO_3^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > N_3^- > SCN^- > NO_2^- > CN^-$
6. A távozó ligandumhoz viszonyítva a koordinációs övezetben maradó ligandumok helyzete *cisz* vagy *transz*. A *transz*-helyzetű ligandumok szubsztitúcióra gyakorolt hatása általában sokkal nagyobb, ezért megjósolható, hogy melyik ligandum helyettesítése következik be. A *transz* irányító hatás erősség szerint is sorrendbe állíthatók a ligandumok (d), ami alapján a különböző összetételű és szerkezetű komplexek szintézise megtervezhető.
 - d. $CN^- \approx CO \approx$ alkének $> H^- \approx$ foszfinok \approx arzinok $\approx CH_3^- \approx C_6H_5^- \approx NO_2^- \approx I^- \approx$
 $\approx SCN^- > Br^- > Cl^- >$ aminok $\approx py \approx NH_3 \approx OH^- \approx H_2O$
7. A sztérikus gátlások mind a pseudo-elsőrendű, mind a másodrendű reakció sebességét csökkentik, az igen nagy sztérikus gátlást mutató komplexek esetében a pseudo-elsőrendű reakció nem észlelhető.

8. Az oldószer helyettesítéssel lejátszódó reakció (pszeudo-elsőrendű folyamat) nagyon érzékeny az oldószer nukleofil erősségére.
9. A d^8 konfigurációjú központi atomokkal képzett síknégyzetes szerkezetű komplexek ligandumcsere-reakciói általában nagyon hasonlóak, de bizonyos részleteket, elsősorban a sebességüket illetően különbözőek.

4.1.3 Oktaéderes komplexek ligandumcsere-reakcióinak kinetikája és mechanizmusa

Az oktaéderes komplexek ligandumcsere-reakciói elvileg kétféle mechanizmussal mehetnek végbe. Az egyik lehetőség az, hogy első lépésben egy ligandum távozik a központi atom koordinációs övezetéből, négyzetes piramisos átmeneti állapotú komplexet eredményezve. A koordinatív kötés heterolitikus hasadása a lassú, sebességet meghatározó lépés, amit a támadó ligandum gyors koordinációja követ. Ekkor tehát a D vagy I_d mechanizmussal játszódik le a ligandumcsere.

A másik lehetséges határeset az, amelynek során a támadó ligandum az oktaéderes komplexszel reakcióba lép, és hetes koordinációs számú köztiterméket hoz létre. Ezt az első lépést követi a távozó ligandum lehasadása a központi atomról. Az ilyen A , illetve I_a mechanizmussal lejátszódó reakciókban is az első lépés a sebességhatározó, lassú folyamat.

Ezek alapján azt gondolhatnánk, hogy az oktaéderes komplexek ligandumcsere-reakcióinak kinetikai vizsgálata alapján egyszerűen megállapítható, hogy a helyettesítés négyzetes piramisos, vagy pentagonális bipiramisus köztiterméken keresztül zajlik. Ha ugyanis a sebességi egyenlet elsőrendűnek adódik, akkor az előbbire következtethetünk, míg ha másodrendűnek, akkor asszociatív mechanizmust kell valószínűsíteni. A valóságban azonban a helyzet nem ilyen egyszerű, ugyanis további, a reakció mechanizmusa szempontjából egyéb hatásokkal is kell számolnunk. Így pl. az oldószerhatással, amellyel már a síknégyzetes komplexek ligandumcsere-reakcióinak vizsgálatánál is találkoztunk. Erős elektrondonor sajátságot mutató oldószerekben ugyanis a ligandumcsere-reakció első lépésében gyakran az oldószer szorítja ki a koordinációs övezetből az egyik ligandumot, és csak ezután következik be – rendszerint az első lépésnél gyorsabb folyamatban – az oldószer és a támadó ligandum cseréje. Az ionos komplexek gyakran asszociátumot, ionpárt képeznek az ellenionokkal. Ha egy ligandumcsere-reakcióban a támadó részecske a komplexszel ellentétes töltésű ion, a reakció első lépéseként gyors egyensúlyi folyamatban ionpár vagy külsőszféra-komplex képződik. A külsőszféra-komplex disszociációjával verseng a támadó ligandum és a távozó ligandum kicserélődése. Egy további gyakran előforduló jelenséggel akkor kell számolnunk, ha legalább egy olyan ligandum koordinálódik a központi atomhoz, amely protonálódhat, vagy deprotonálódhat. Ekkor ugyanis korrespondáló sav, illetve bázis képződhet a koordinációs övezetben a reakció első, gyors protonátmenettel járó lépéseként. Ezt követően az első lépésben kulcs szerepet játszó ligandum kicserélődik.

Mielőtt a két „alap mechanizmussal” valamint az előbbieken említett hatásokkal részletesebben foglalkoznánk célszerű a mechanizmus és a komplex elektron- és térszerkezete közötti kapcsolattal foglalkozni.

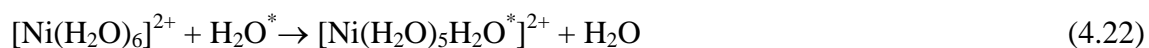
4.1.3.1 *A reakciómechanizmus és a szerkezet kapcsolata*

Az egycentrumú átmenetifém-komplexek körében kétségtelenül leggyakoribb szerkezet az oktaéder. Különösen kedvezményezett ez a térszerkezet a d^3 , d^8 és a kis spinszámú d^6 konfigurációjú központi atomok esetében.

A disszociatív mechanizmussal lejártszódo ligandumcsere köztiterméke egy ötös koordinációs számú komplex. Ezzel szemben az asszociatív mechanizmus hetes koordinációs számú intermedieren keresztül vezet a termékhez. Bármelyik (ötös, vagy hetes) stabilis koordinációs egység kialakulása kulcsfontosságú a mechanizmust illetően. Bár az ötös és hetes koordinációs számú komplexek nem oly gyakoriak, mint az oktaéderekek, tetraéderekek és síknégyszetesekek, az átmenetifém-komplexek körében találkozunk ilyenekkel, különösen, ha a ligandumok sztérikus hatása kedvez a kialakulásuknak. Éppen ezért nehéz megjósolni a mechanizmust annak alapján, hogy az ötös vagy hetes koordinációs számú köztitermék stabilitása nagyobb. A kristálytérelméletet már felhasználták arra, hogy meghatározzák a különböző tér- és elektronkonszerkezetű részecskék reaktivitásának viszonyát, és ennek alapján kimutatták, hogy a disszociatív mechanizmus valószínűbb, mint az asszociatív. Azonban, az elméleti megfontolások elemzése helyett célszerű azokat a kísérleti eredményeket megmutatni, amelyek alapján igazolható az oktaéderes komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusa. A továbbiakban először a hexaakvakomplexek vízcsere-reakcióit vizsgáljuk meg.

4.1.3.2 *Az akvakomplexek reakciói*

Ultraibolya és NMR spektroszkópiái vizsgálatok eredményei alapján minden kétséget kizáróan megállapították, hogy sok átmenetifém ion akvakomplexe oktaéderes szerkezetű. A $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dinamikus ^1H és ^{17}O NMR vizsgálata igazolta, hogy a koordinált víz molekulák és az oldószer fő tömegét alkotó víz molekulák kicserélődése nagyon gyorsan lejártszódik. A legtöbb komplex vízcsere-reakciója olyan gyors, hogy 1 ms-nál is rövidebb idő alatt zajlik le, tehát csak gyors kinetikai módszerekkel követhető.

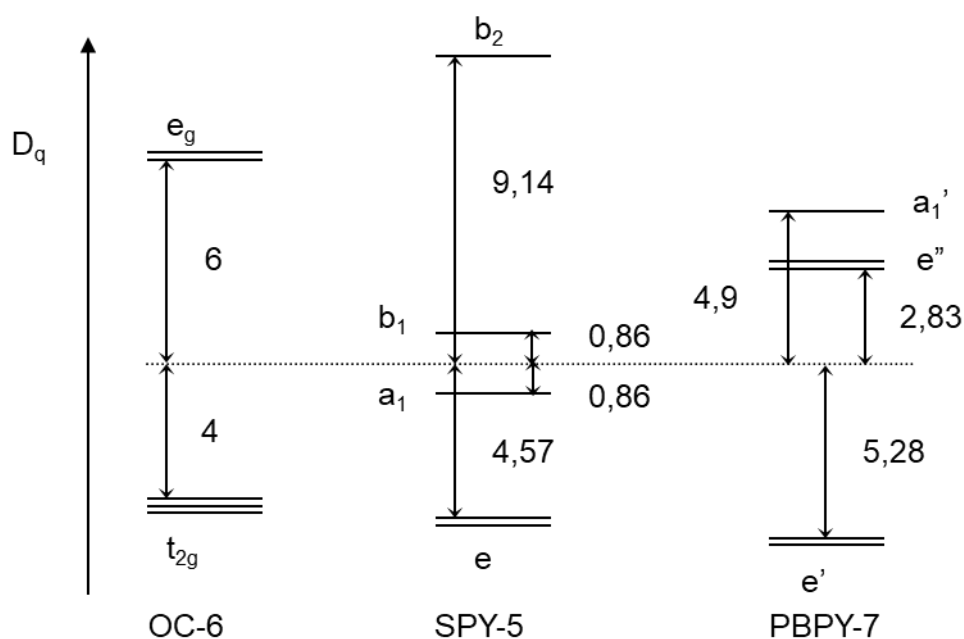


Ebben a reakcióegyenletben az eredetileg oldószerként szereplő vízmolekulát csillaggal jelöltük. Az ezzel analóg reakciók látszólag elsőrendűek, az oldószer koncentrációjának hatása ugyanis nem vizsgálható. Néhány nagy spinszámú akvakomplex víz-kicserélődési reakciójának sebességi együtthatóját mutatja a következő táblázat.

4.3. táblázat. Néhány hexaakvakomplex vízcsere-reakciójának sebességi együtthatója

konfiguráció	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
ion		V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
k		10 ²	8x10 ⁹	3x10 ⁶	3x10 ⁶	3x10 ⁶	4x10 ⁴	7x10 ⁹	2x10 ⁷
ion	V ³⁺	Cr ³⁺		Fe ³⁺	Co ³⁺				
k	3x10 ³	5x10 ⁻⁷		3x10 ³	10 ³				

A táblázat adatai alapján néhány fontos következtetést vonhatunk le. A d³ konfigurációjú króm(III) komplex kicserélődési reakciója nagyon lassú. Ezzel szemben a Cr(II) reakciója nagyon gyors. A hexaakva-króm(III) komplex tehát kinetikailag inert, míg a hexaakvakróm(II) kinetikailag labilis komplex. Ha az elektronszerkezettel keresünk összefüggést, azt láthatjuk, hogy a d³ és d⁸ elektronkonfigurációjú fémkomplexek a leginertebbek (leglassabban reagálnak), míg a d⁴ és d⁹-esek a leglabilisabbak (reakciójuk a leggyorsabb). Mi lehet ennek a magyarázata? Hívjuk segítségül a kristálytérelméletet, és vegyük figyelembe, hogy a víz nagy spinszámú komplexeket képez. A reakciónak a mechanizmustól függően kétféle köztiterméke lehet; disszociatív mechanizmus esetén tetragonális piramis (TPY-5), míg asszociatív mechanizmussal lejátszódó reakciókban pentagonális bipiramis (PBPY-7). Ezekre a geometriákra a d-pályák felhasadását a következő ábra szemlélteti:



4.2. ábra. d atompályák felhasadása különböző geometriák esetében. A közeli párhuzamos vonalak azonos energiaszintű molekulapályákat jelölnek

Számoljuk ki az egyes elektrkonfigurációk kristálytér stabilizációs energiáját (CFSE) mindkét lehetséges köztitermék-geometriára, és vessük össze azokat a kísérleti sebességi együtthatókkal! Példaként tekintsük a d^4 konfigurációt:

1. lépés: számoljuk ki az energia-változást D_q egységekben, ha a d atompályát különböző ligandumtérbe helyezzük:

$$\text{OC-6: } t_{2g}^3 e_g^1: \Delta E_6 = 3*(-4) + 1*(+6) = -6 D_q.$$

$$\text{SPY-5: } e^2 a_1^1 b_1^1: \Delta E_5 = 2*(-4,57) + 1*(-0,86) + 1*(+0,86) = -9,14 D_q.$$

$$\text{PBPY-7: } e^2 e'^2: \Delta E_7 = 2*(-5,28) + 2*(+2,83) = -4,9 D_q.$$

2. lépés: Számoljuk ki az egyes köztitermékek képződésével járó változást:

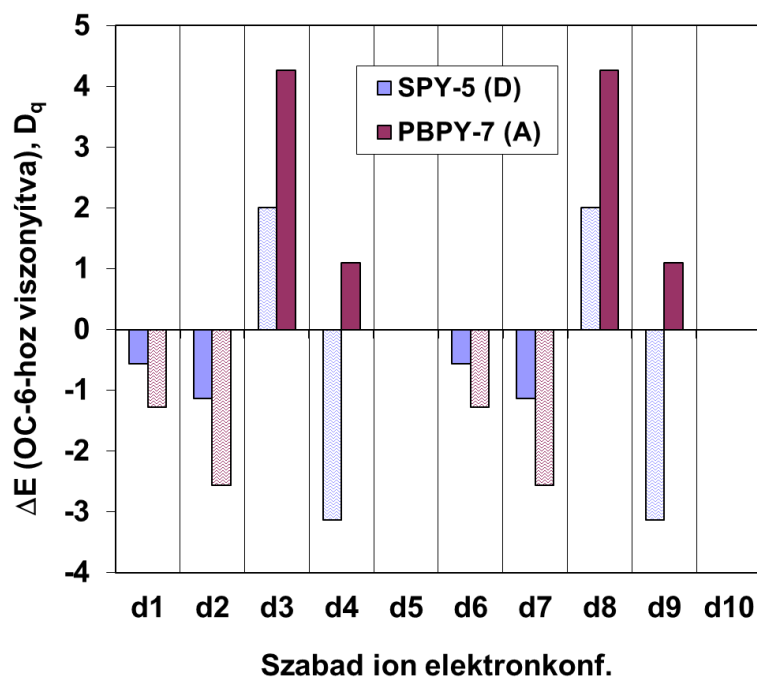
$$D \text{ mechanizmus: OC-6} \rightarrow \text{SPY-5: } \Delta \text{CFSE}_D = \Delta E_5 - \Delta E_6 = -3,14 D_q.$$

$$A \text{ mechanizmus: OC-6} \rightarrow \text{PBPY-7: } \Delta \text{CFSE}_A = \Delta E_7 - \Delta E_6 = +1,10 D_q.$$

A negatív előjel energianyereséget jelöl, tehát a disszociatív mechanizmus a kedvezményezettebb. A $3,14 D_q$ energiakülönbség elég jelentős, így a reakció várhatóan gyors. A hasonló módon számolt értékek az alábbi táblázatban láthatók. A vastagon szedett adatok tartoznak a kedvezményezett mechanizmushoz. Az eredményeket a 4.3. ábra szemlélteti.

4.4. táblázat. Köztitermékek kialakulására számolt kristálytér-stabilizációs energiák

e-konf:	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Mechanizmus										
Disszociatív	-0,57	-1,14	2,00	-3,14	0	-0,57	-1,14	2,00	-3,14	0
Asszociatív	-1,28	-2,56	4,27	1,10	0	-1,28	-2,56	4,27	1,10	0



4.3. ábra. Köztitermékek kialakulására számolt kristálytér-stabilizációs energiák. A vonalkázott oszlopok jelzik a kedvezményezett mechanizmust

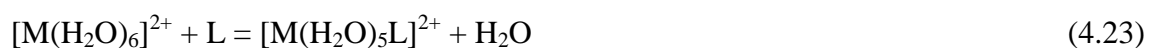
Az eredményekből az alábbiakban összefoglalt következtetéseket vonhatjuk le:

- A d^4 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atomok esetén a disszociatív mechanizmussal képződő átmeneti komplex vagy köztitermék az energetikailag kedvezményezett, míg a hetes koordinációs számú részecske képződéséhez energiát kell befektetni. Ebből következik, hogy az ilyen komplexek esetében disszociatív mechanizmussal megy végbe a ligandumcsere. Ez összhangban van a vízcserereakciók nagy sebességi együtthatójával!
- Ezzel szemben a d^8 és a d^3 elektronkonfigurációjú központi atomok esetében a disszociatív, és különösen az asszociatív mechanizmussal képződő köztitermékek csak jelentős aktiválási energia befektetésével képződhetnek. Ezért egyfelől az ilyen központi atommal képzett hexaakvakomplexek vízcserereakcióinak sebességi együtthatója kicsi, másfelől a két lehetséges reakcióút közül ebben az esetben is a disszociatív lépésen keresztül lejátszódó a valószínűbb.
- A d^5 és d^{10} elektronkonfigurációk esetén a szimmetria megváltozása nem jár együtt energiaváltozással.
- A d^1 , d^2 , d^6 és d^7 elektronkonfigurációk esetén pedig mindkét mechanizmus szerint energetikai szempontból előnyös az SPY-5 és az PBPY-7 szerkezetek kialakulása, ráadásul az utóbbi szerkezetnél nagyobb az energianyereség. Vagyis leginkább az ilyen elektronkonfigurációjú komplexeknél várható az asszociatív mechanizmus

A víz nagyon fontos szubsztituens vizes oldatban, vagyis abban a közegben, amelyben az oktaéderes komplexek reakciói gyakran lejátszódnak. Erre tehát mindig figyelemmel kell lennünk, amikor az oktaéderes komplexek ligandumcsere-reakcióit tanulmányozzuk.

4.1.3.3 A hexaakva komplexek ligandumcsere-reakciói

Vizsgáljuk meg ezek után a következő reakciót, amelyben a koordinációs övezetből vízmolekulát „szorít ki” egy ligandum. Ez a reakció az átmenetifém ionokkal bármely más koordinatív kötés kialakítására képes oldószerben is lejátszódnak, mindazonáltal az alábbi tekinthető az egyik legegyszerűbb ligandumcsere-reakciónak, amely a leggyakrabban használt oldószerben, a vízben, megy végbe.



Ésszerű feltételezni, hogy a reakció sebessége a központi atom és az L ligandum sajátosságaitól függ. Ennek a reakciónak a kinetikai vizsgálatát nagyon sok ligandummal elvégezték. Az eredmények azt mutatják, hogy egy adott fémion és a legkülönbözőbb egyfogu ligandumok esetében a reakció sebessége, azonos ligandum koncentráció mellett, alig két nagyságrendet változik. Ez a viszonylag csekély változás arra utal, hogy a reakció sebessége csaknem független a ligandum sajátosságaitól, ami azt sugallja, hogy a reakció a szénvegyületek szubsztitúciós reakciójához hasonlóan S_N1 vagy D mechanizmussal megy végbe. Ugyanakkor a reakció sebessége függ az L ligandum koncentrációjától. Mindazonáltal figyelemmel kell lennünk arra, hogy a fémion koordinációs övezetén kívül szolvátburok található, amit külső

szférának is nevezünk. A gyors kinetikai reakciók vizsgálatára alkalmas eszközökkel, pl. a megállított áramlás módszerrel végzett kísérletek eredményei alapján rámutattak arra, hogy sok esetben a gyors egyensúlyi folyamatban (4.24) képződő külsőszféra-komplex jelentős szerepet játszik a reakcióban.



A reakció második lépése (4.25) lassabb. Ebben a külső szférában lévő támadó ligandum helyet cserél az egyik koordinált (belső szférában lévő) víz ligandummal.



Tehát az utóbbi a (4.23) reakció sebességét meghatározó lépés. Vagyis a reakció sebességi egyenlete a következő:

$$v = k_2 [[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6 \dots \text{L}]^{2+}] \quad (4.26)$$

A külsőszféra-komplex koncentrációját viszont a (4.24) egyensúlyi reakció egyensúlyi állandójával fejezhetjük ki; $[[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6 \dots \text{L}]^{2+}] = K [[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}] [\text{L}]$. Ezért a reakció sebességi egyenlete:

$$v = k_2 K [[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}] [\text{L}] \quad (4.27)$$

Ez az egyenlet azt sugallja, hogy a reakció sebessége mind a komplex, mind a ligandum koncentrációjával arányos, tehát összességében másodrendű a reakció. Figyelembe véve, hogy a fémion analitikai koncentrációja

$$T_M = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] + [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5 \dots \text{L}] = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] + K [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{L}], \quad (4.28)$$

a sebességi egyenlet végső alakja, – amelyben a reakció sebességét két mérhető mennyiség ([L] és T_M) határozza meg – a következő:

$$v = \frac{k_2 T_M K [\text{L}]}{1 + K [\text{L}]} \quad (4.29)$$

Megvizsgálva ezt a sebességi egyenletet, megállapítható, hogy a fémion koncentrációjával arányos a reakciósebesség, a ligandum koncentrációtól függő tényező ($K[\text{L}]/(1 + K[\text{L}])$) azonban nem lineáris függvénye [L]-nek. Két határesettel kel számolnunk.

i.) Ha $K[\text{L}]$ sokkal kisebb egynél:

$$v = k_2 T_M K [\text{L}] \quad (4.30)$$

Ekkor az egyensúlyi reakcióban, k_1 sebességi együtthatóval jellemezhető sebességgel képződő külsőszféra-komplex koncentrációja ($[[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6 \dots \text{L}]^{2+}]$) elhanyagolhatóan kicsi a hexaakva komplex koncentrációjához viszonyítva. Az utóbbi pedig jó közelítéssel egyenlő a fémion

analitikai koncentrációjával, tehát arra következtetésre juthatunk, mint a (4.27) egyenlet vizsgálatával.

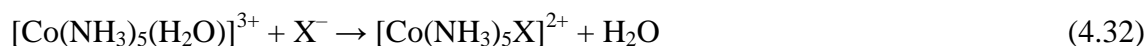
ii.) Ha azonban $K[L]$ sokkal nagyobb, mint egy, a reakció sebessége csak a komplex analitikai koncentrációjától függ:

$$v = k_2 T_M \quad (4.31)$$

Ebből arra következtethetünk, hogy a reakció disszociatív (D , vagy I_d) mechanizmussal játszódik le, és éppúgy, mint a (vízkicserélődési) vízcserereakció sebessége a központi atom elektronszerkezetétől függ. Ha megvizsgáljuk a különböző fémionokkal képzett komplexek ligandumcsere-reakcióinak sebességét jellemző sebességi együtthatókat, valamint a hexaakva-komplexük vízcserereakciójának sebességi együtthatóját, ezek között korreláció mutatható ki. Ez azt sugallja, hogy a két ligandumcsere-reakció mechanizmusa azonos.

4.1.3.4 Az oktaédres komplexek anációs reakciója

Az előző fejezetben azt vizsgáltuk meg, hogy milyen jellemző sajátságokat mutatnak azok a reakciók, amelyek során valamely átmenetifém vizes oldatban képződő $[M(H_2O)_6]^{n+}$ komplex koordinációs övezetének egyik koordinált vízmolekulája kicserélődik egy L -el jelölt egyfogú ligandumra. Ezzel tulajdonképpen, a komplex egyensúlyokkal foglalkozó fejezetben már találkozott az olvasó, $[ML_6]^{n+}$ komplex lépcsőzetes képződésének első lépéseként. Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk meg, hogy a $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ komplex vizes oldatában a koordinációs övezet egyetlen vízmolekulája milyen mechanizmussal cserélődik ki valamely X^- támadó ligandumra. Hogyan függ a reakció sebessége a ligandum koncentrációjától és minőségétől.



Sok ilyen reakció kinetikai vizsgálatának eredménye azt mutatta, hogy a reakció sebessége függ a támadó ion minőségétől, de nem karakterisztikusan. Néhány kivételtől eltekintve a reakció elsőrendű mind a komplexre mind a ligandumra. Ezzel összhangban a sebességi egyenlet a következő:

$$v = k[\text{komplex}][X^-] \quad (4.33)$$

Ez az egyenlet azonban az alábbi általános sebességi egyenlet egyik, $K[X^-] \ll 1$ feltétel teljesülésekor adódó, határeset.

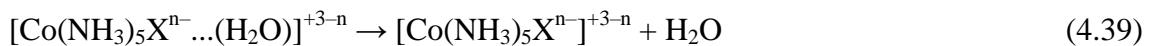
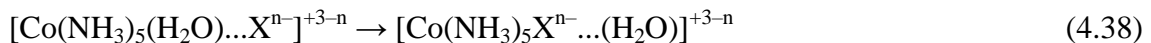
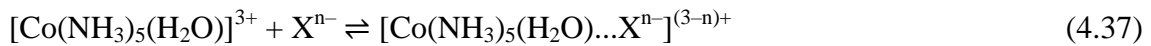
$$v = k_1 \frac{K[\text{komplex}][X^-]}{1 + K[X^-]} \quad (4.34)$$

Vizes oldatokban ritkán tapasztalható a (4.33) egyenlettől eltérő másik határeset aminek ($K[X^-] \gg 1$) feltétele, hogy a reakció nagy iontöltésű reaktánsokkal játszódjon le. Első rendű sebességi egyenlet (4.36) írja le a reakció kinetikáját, ha a támadó ligandum pl. a két negatív töltéssel rendelkező SO_4^{2-} anion (4.35).



$$v = k_1[\text{komplex}] \quad (4.36)$$

Ekkor a külsőszféra-komplex képződése a reakciópartnerek különböző és viszonylag nagy töltése következtében erősen vonzó kölcsönhatás miatt kedvezményezett (nagy a (4.37) reakció K egyensúlyi állandója). A (4.32) reakció kissé általánosabban megfogalmazva (a támadó nukleofil anion töltése egynél nagyobb is lehet) következő lépésekkel játszódik le

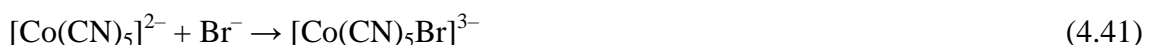


Az X^{n-} ligandum és a vízmolekula kicserélődési reakcióját (4.38) jellemző sebességi együtthatót (k_1) meghatározták több hasonló komplexszel lejátszódó reakció kinetikai vizsgálatának eredményeiből, és ezeket összehasonlították a megfelelő vízcserereakciók sebességi állandójával. Azt tapasztalták, pl., hogy $\text{X}^{n-} = \text{SO}_4^{2-}$ reakció k_1 értékei a vízcserereakciók sebességi együtthatóinak egy hatoda. NMR vizsgálatokkal kimutatták, hogy vizes oldatokban az ilyen komplexek külső szférájában hat vízmolekula található. A k_1 és a vízcserereakció hányadosaként kapott 1/6-ot úgy értelmezték, hogy a szulfácion esélye a belső koordinációs szférából kilépő vízmolekula helyének betöltésére a hat külső szférában lévő víz molekulával versengve éppen 1/6. Ez az értelmezés azt sugallja, hogy az M-X kötés képződésének valószínűsége az aktivált komplexben akkor nő meg, ha k_1 nagyobbak adódik, mint vízcserereakció sebességi együtthatója, ami néha előfordul. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a reakció disszociatívól eltérő mechanizmussal játszódhat le.

Valamely komplex nukleofil támadását gátolja, ha a reagáló ionok töltése negatív. Ez megvalósítható olyan komplexekkel, amelyek ligandumai is negatív töltésűek. Erre a célra kiválóan megfelelő negatív töltésű ligandum a Co(III) központi atommal erős kötést létesítő σ -donor és π -akceptor CN^- , amivel a $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ modell komplex előállítható. Vizes oldatban ezzel a komplexszel a Br^- -ion reagál. Kinetikai eredmények igazolják, hogy a reakció első lépésében $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$ köztitermék képződik az alábbiak szerint;



Második lépésben az üres koordinációs helyet foglalja el a bromidion.

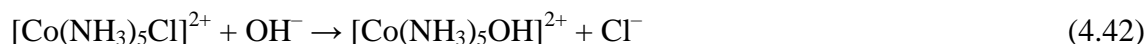


Vizes oldatban az utóbbi reakciólépéssel verseng a víz koordinációs övezetbe lépése, azaz a $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ visszaalakulásával járó folyamat. A disszociatív mechanizmust versengő (kompetitív) kinetikai vizsgálatokkal igazolták. A bizonyítás alapja az volt, hogy ha a fenti reakció valóban disszociatív mechanizmussal játszódik le, a $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Br}]^{3-}$ illetve a $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ komplexek vizes oldatában $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$ ionoknak kell képződni, és ennek

komplexnek a reaktivitása független attól, hogy milyen forrásból származik. Tiocianátionok jelenlétében vizes oldatban a $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{2-} : [\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ arányt valóban azonosnak találták akár a $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Br}]^{3-}$ akár a $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ forrásból képződött a pentaciano-kobaltát(III) köztitermék.

4.1.3.5 Az oktaédes komplexek bázikus hidrolízise

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ hidroxidionnal lejátszódó reakciójának (4.42) a sebességi egyenletét másodrendűnek (4.43) találták.

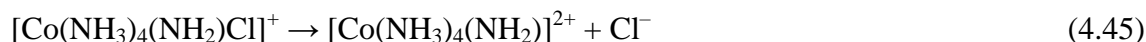


$$v = k_2[\text{komplex}][\text{OH}^-] \quad (4.43)$$

Azonban ennek a reakciónak a sebességi együtthatója több nagyságrenddel nagyobb, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ hidroxidionhoz hasonló nukleofil erősségű támadóval lejátszódó reakciók sebességi együtthatója. A sebességi egyenlet ugyan bimolekulás (asszociatív) mechanizmust sugall, azonban a sebességi együttható kiugróan nagy értéke alapján más magyarázat merült fel. Az ilyen nagy sebességi együtthatókat olyan komplexek bázikus hidrolízisénél figyeltek meg, amelyekben a komplex Brönsted sav tulajdonságú, azaz protont képes leadni. Ezért a (4.42) reakció esetében a bázis-katalizált mechanizmust találták ésszerű javaslatnak, amelynek első lépésében a komplex konjugált bázisa képződik:



A következő disszociatív lépésben távozik a kloridion a koordinációs övezetből.



Végül a nagy koncentrációban jelenlévő oldószer-molekulákkal lejátszódó reakciólépés vezet a termékhez:



A reakcióban a bázis szerepe tehát az, hogy protont vonjon el a komplexből, aminek eredményeként a komplex konjugált bázisa keletkezik. Ezt követően a koordinációs övezetéből disszociatív lépésben távozik el a kloridion. Ezért nevezzük az ilyen reakciókat bázis-katalizált disszociatív mechanizmusúnak (D_{cb}^*). Az itt vázolt mechanizmus alapján értelmezhető több Co(III)- és Ru(III)-komplex (4.44)-hez hasonló ligandumcsere-reakciója. Néhány Cr(III)- valamint Rh(III)-komplexek hidrolízise is magyarázható ezzel a mechanizmussal. A D_{cb}^* mechanizmust is kompetitív kinetikai kísérletekkel támasztották alá. Nagy koncentrációjú nukleofil támadó NO_2^- a víz (4.46) reakciójával olyan nagy sebességgel versengett a komplex koordinációs helyének betöltésért NO_2^- szubsztituált terméket eredményezve, amely nem játszódhatott volna le „normál” mechanizmus szerint, csakis D_{cb}^* -

vel. Nemvizes közegben lejátszódó reakciók esetén megfigyelt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)]^{2+}$ köztitermék is alátámasztja a bázis-katalizált disszociatív mechanizmust.

4.1.3.6 *Oktaéderes komplexek szolvólízise*

Még a legnagyobb stabilitású komplexek esetén is bekövetkezhet – a szabad ligandum koncentrációjától függően – a ligandumok kicserélődése oldószer molekulára. Az ilyen típusú ligandumcsere reakciót szolvólízisnek nevezzük.



Ahol S az oldószer molekulát jelöli.

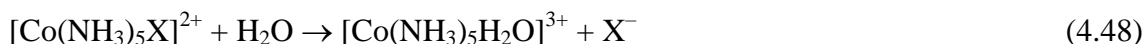
A komplex vegyületek ligandumcsere-reakciói során az előzőekben tárgyalt mechanizmus szerint jelentős szerepet játszhatnak az oldószer molekulák. Ennek okát abban kell keresnünk, hogy számos oldószer erős koordinatív kötés kialakítására képes. Kinetikai szempontból pedig az tekinthető lényegesnek, hogy az oldószer koncentrációja nagy és lényegében állandó. Annak ellenére, hogy egyszerű kinetikai mérésekkel (a koncentrációk változásának nyomon követésével) az oldószer hatása nem mérhető, más kísérleti tapasztalatok arra engednek következtetni, hogy az oktaéderes komplexek szolvólízise általában disszociatív mechanizmussal megy végbe.

A ligandumcsere sebességére elvileg a távozó és a nemlabilis ligandumok sajátosságai is hatást gyakorolnak. Vizsgáljuk meg előbb a távozó ligandum szerepét!

4.1.3.6.1 *A távozó ligandum szerepe*

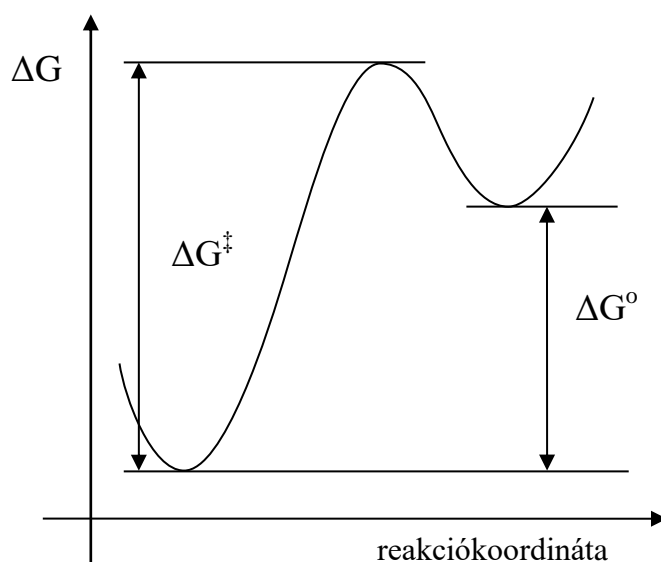
Ha a reakció disszociatív, a sebességének jelentősen kell függeni a távozó ligandum sajátosságaitól. Ha különböző X távozó ligandumokkal képzett komplexek szolvólízisének sebességi együtthatóját határozzuk meg mintegy nyolc nagyságrendnyi változást tapasztalhatunk. A HCO_3^- kicserélődése oldószerre sokkal gyorsabb, mint a CN^- ligandumé. Ebből arra következtethetünk, hogy fém-ligandum kötés erősségének meghatározó szerepe van. Ez kétségtelenül jelentős, de nem az egyetlen tényező. A mechanizmus felderítésére a termodinamikai és a kinetikai adatok együttes értelmezése alapján nyílik lehetőség.

Az acido-pentaammin-kobalt(III) komplexek vizes oldatban lejátszódó szolvólízisének (4.48) vizsgálatakor kapott eredmények azt mutatják, hogy a reakció sebességi együtthatójának logaritmusát a reakció egyensúlyi állandóinak logaritmusában függvényében ábrázolva olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége közelítőleg egy.



Ez az eredmény alátámasztja azt, hogy a reakcióban döntő szerepe van az Co-X kötés felszakadásának, vagyis az aktivált komplexben a Co-X kötés csaknem teljesen felszakad. Ezek a reakciók általában termodinamikailag nem kedvezményezettek, ami azt jelenti, hogy a termékek és az aktivált komplex szabadentalpiája között sokkal kisebb a különbség, mint a reaktánsok és az aktivált komplex szabadentalpiája között. Egy ilyen rendszer

szabadentalpiájának változása a reakciókoordináta függvényében a 4.4. ábra szerint alakul. A Hammond-féle posztulátum értelmében – ami szerint azok a részecskék, amelyek energiájukat tekintve közel vannak egymáshoz a G vs reakciókoordináta diagramon hasonló szerkezetűek – a termék szerkezete az acido-pentaammin-kobalt(III) komplexek szolvólízise esetében hasonló az aktivált komplex szerkezetéhez. Ez azt a kérdést veti fel, hogy valójában milyen is a köztitermék. Ötös, vagy hetes koordinációs számú, azaz a mechanizmus disszociatív (D), vagy asszociatív (I_a)? Mind a szerves vegyületek szubsztitúciós, mind a síknégyzetes komplexek ligandumcsere-reakciói mechanizmusának felderítésére irányuló kutatások eredményeiből tudjuk, hogy a különböző izomerek használata lehetőséget nyújt az átmeneti komplex térszerkezetének megállapítására. Könnyű belátni, hogy az $[ML_5X]$ típusú komplexek erre nem alkalmasak, mert a bármilyen szerkezetű is a közti termék, vagy aktivált komplex a reaktáns és a termék komplex térszerkezete azonos. Ezzel szemben az $[ML_4AX]$ komplexek, mivel *cisz*- és *transz*-izomerjük lehet, alkalmas „jelző molekuláknak” bizonyultak.



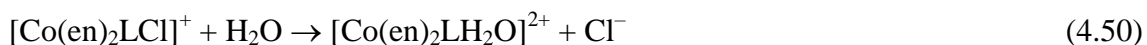
4.4. ábra. A szabadentalpia változása a reakciókoordináta mentén az OC-6 komplexek termodinamikailag nem kedvezményezett ligandumcsere-reakciójában

Vizsgáljuk meg a következő reakció lejátszódásakor elvileg várható térszerkezeti változásokat.



Az X ligandum távozásakor elvileg két lehetséges szerkezet marad hátra: TBPY–5, vagy SPY–5. A TBPY–5 szerkezetű átmeneti komplexből vagy köztitermékéből *cisz*- és *transz*- $[ML_4AS]$ egyaránt képződhet. Ezzel szemben az SPY–5 köztitermékéből csakis *transz*- $[ML_4AS]$ terméket kaphatunk. Vagyis, ha csak *transz*-szerkezetű termék képződik, akkor a köztitermék SPY–5, ha mindkét izomer megjelenik a reakcióelegyben, és a *cisz*-*transz* izomerizáció kizárható, akkor viszont az átmeneti komplex TBPY–5 szerkezetű.

A szolvólízis mechanizmusát, ahogy korábban már említettük a nem labilis ligandumok is befolyásolják. A $[\text{Co}(\text{en})_2\text{LCl}]^+$ komplexek vizes oldatában lejátszódó szolvólízist részletesen tanulmányozták, és meghatározták a reakciók sebességi együtthatóját (k_1).



A 4.5. táblázatban gyűjtöttük össze az adatokat, amelyeket a *cisz*- és *transz*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{LCl}]^+$ komplexek szolvólízisének tanulmányozása eredményeként meghatároztak.

4.5. táblázat. A nemlabilis ligandumok (L) szerepe a $[\text{Co}(\text{en})_2\text{LCl}]^+$ komplexek akvációjában

L	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ <i>cisz</i>	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ <i>transz</i>
OH^-	1200	160
Cl^-	24	3,5
N_3^-	20	22
Br^-	14	4,5
NO_2^-	11	98
NCS^-	1,1	0,005
H_2O	0,16	0,25
CN^-	0,062	8,2
NH_3	0,05	0,034

A táblázat adataiból levonható következtetések;

a.) Mivel a reakciók sebességi együtthatói között 6 nagyságrendnyi különbség van, a nemtávozó ligandum szerepe jelentős.

b.) Néhány kivételtől eltekintve L helyzete nem befolyásolja lényegesen a reakció sebességét.

c.) A *cisz*- és *transz*-komplexek reakciójának sebességi állandójában akkor van lényeges különbség, ha az L ligandum erős *transz*-irányító. Ilyen ligandumok a cianid, a nitrit és a szulfít.

A következő reakcióban pl. csak a szulfitligandummal szemben lévő ammónia cseréje következik be:

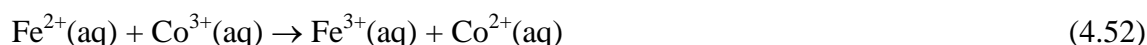


Mindazonáltal a *cisz* és *transz* oktaéderes kobalt(III)komplexek szolvólízisének tanulmányozása során nyert eredmények nem adnak olyan segítséget a különböző izomerek szintézisének tervezéséhez, mint amelyet a síknégyzetes komplexek körében tapasztaltuk.

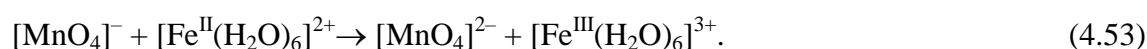
4.2 A redoxireakciók kinetikája és mechanizmusa

A koordinációs vegyületek ligandumcsere-reakcióinak vizsgálatakor a szerves vegyületek reakcióira vonatkozó fogalom és eszközrendszer felhasználásával és finomításával kerestük az összefüggéseket a reakciók mechanizmusa és a reaktánsok szerkezete között. A komplex vegyületek redoxireakcióinak tanulmányozásakor a szerves- és komplexkémiai reakciók összehasonlítása nem célravezető. A szerves vegyületek körében a redukció gyakran hidrogén addíció, míg a hidridion koordinációja (addíciója) formálisan valamely átmenetifém központi atomhoz az utóbbi oxidációja. Mindazonáltal az átmenetifém-komplexek redoxireakciói elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontosak, és mechanizmusuk önmagukban is érdekesek.

Az átmenetifém-komplexek redoxireakciói is rendkívül különbözőek lehetnek. Talán a legismertebbek és legkézenfekvőbbeknek tűnhetnek azok a reakciók, amelyekben két különböző komplex központi atomjának oxidációs száma változik a reakció során, vagyis az egyik oxidálódik, miközben a másik redukálódik.

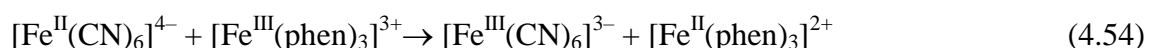


Az ilyen típusú reakciók formálisan a legegyszerűbbek, hiszen a donor csupán egy elektront ad át az akceptornak. Mint később látni fogjuk, a reakciót valójában a belső és külső koordinációs övezet átalakulása kíséri. Az oxidációs szám változása különböző reaktánsok esetén egynél nagyobb is lehet, vagyis többelektronos redoxi folyamatok is ismeretesek. Az ilyen reakciók mechanizmusának feltárása során egyik kulcsfontosságú kérdés, hogy egyetlen elemi lépésben hány elektron átadása következik be. Mielőtt, azonban ezekkel az összetett folyamatokkal foglalkoznánk célszerű az egyelektronos reakciók mechanizmusát alaposan megismerni. A példaként ismertetett reakciók többségében oktaéderes komplexek szerepelnek, annak ellenére, hogy a redoxireakciók kisebb és nagyobb koordinációs számú komplexek esetében is általánosnak mondhatók. Jól ismert reakció, pl. a következő,



Első közelítésben azt mondhatjuk, hogy ebben az esetben nem kérdéses a mechanizmus, hiszen nem történt más, mint egy elektron az egyik fémcentrumról a másikra „ugrott”. A kérdés azonban kissé összetettebb, mivel folyadékfázisban még az „egyszerű” fémionok is solvatáltak, vizes oldatban pedig hidratált formában, akvakomplekként vannak jelen. Következésképpen vizes oldatokban lejátszódó reakciók tanulmányozásakor figyelembe kell vennünk azt, hogy az elektron, mint a legerélyesebb redukáló részecske magát az oldószert, a vizet is redukálhatja, hidrogénfejlődés közben. Ez a reakció azonban nem „pillanatszerű”, ugyanis a hidratált elektron sajátosságainak megismerésére irányuló lézervillanófény-fotólízis és impulzusradiolízis kísérletek eredményeiből tudjuk, hogy a hidratált elektron „élettartama” nagytisztaságú vízben 100 ms-nál is nagyobb. Mindazonáltal valószínűtlen, hogy az elektronátadásos reakciók során solvatált elektron keletkezik a reakció első lépésében.

Sokkal észszerűbb eleve azt feltételezni, hogy az elektronátadás akkor következhet be, ha a redukáló (elektront átadó) és az oxidáló (elektron átvevő) komplex molekula koordinációs övezete érintkezik, azaz a két komplex ütközik egymással. Azt, hogy a reakció lejátszódásához a két komplexnek nem kell egymás koordinációs övezetébe behatolni, jól mutatja, hogy számos ligandumcsere szempontjából kinetikailag inert komplexek közötti redoxireakció sebességi együtthatója a diffúzióellenőrzött reakciókra jellemző nagyságrendű. A következő reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten, pl. $\sim 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



E reakció során mindkét komplex koordinációs övezete változatlan az ütközéskor. Az ilyen reakciót külső szférás redoxireakciónak nevezzük.

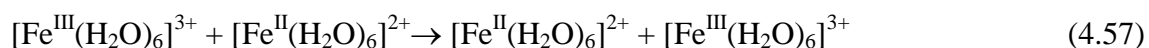
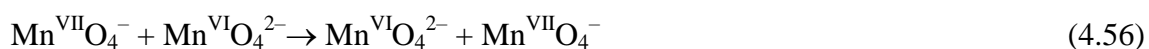
Számos redoxireakció során, azonban a reaktánsok koordinációs övezete is megváltozik. Ez általában akkor észlelhető, ha a reagáló részecskék közül legalább az egyik kinetikailag labilis a ligandumcsere-reakciók szempontjából. Az oktaéderez komplexek ligandumcsere-reakcióinak mechanizmusával foglalkozó fejezetben rámutattunk, hogy a $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kinetikailag labilis, míg a $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kinetikailag inert komplex. Hasonló megállapítás érvényes a különböző Co(II) és Co(III) komplexekre is. Egyik legismertebb és egyben legjelentősebb belső szférás elektronátadással járó redoxireakció a következő.



Vegyük észre, hogy mind a reaktánsokra, mind a termékekre jellemző, hogy az egyik kinetikailag labilis a másik pedig kinetikailag inert. E reakció részletes elemzésével a 4.2.2. fejezetben foglalkozunk.

4.2.1 Külső szférás reakciók

A külső szférás redoxireakciók egyik jellegzetes csoportját képezik azok, amelyek során változás nem észlelhető, ha csupán a rendszer sztöchiometriáját vizsgáljuk. Ilyen reakciók a következők:

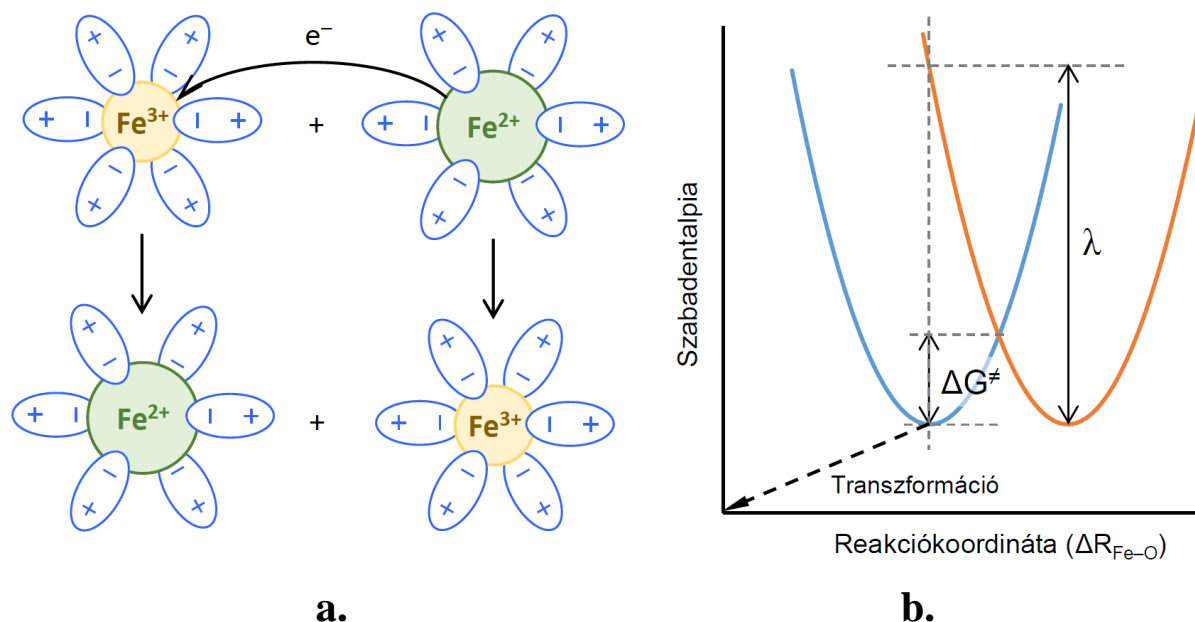


Ezeknek a reakcióknak a sebességét izotópos nyomjelzéssel (^{17}O) NMR technika alkalmazásával lehet meghatározni. A látszólagos egyszerűségük ellenére a (4.56) és (4.57) reakciók elméleti szempontból igen érdekesek. A (4.57) reakció aktiválási energiája pl. 40 kJ mol^{-1} , ami alapján észszerű azt megvizsgálni, hogy mi az oka ennek a viszonylag nagy aktiválási energiának egy olyan reakcióban, amelynek során a rendszer szabadentalpiája nem változik. A (4.57) reakció és további, különböző hajtóerejű (szabadentalpia változással (ΔG°) jellemzett) elektronátadásos reakció sebességi együtthatójának elméleti meghatározása

Rudolph A. Marcus nevéhez fűződik. Érdeemes megemlíteni, hogy a Marcus-elmélet kísérleti alátámasztására több mint két évtizedet kellett várni.

Tekintsük ismét a (4.57) reakciót. Első közelítésben csupán annyi történik, hogy egy elektron az egyik molekuláról a másikra kerül, miközben a rendszer összetétele, és az alkotórészek szerkezete nem változik. Ebből arra lehetne következtetni, hogy a molekulák vibrációs állapotai sem változnak. Az energiagát nagyságát csupán akkor értelmezhetjük, ha az elektronátadás időskáláján követjük a molekuláris szinten bekövetkező változásokat. A kérdéses folyamat, az elektronátadás, nagyon gyors reakció. Észszerű feltételezni, hogy sebessége összemérhető a molekulán belül lejátszódó elektronátadás sebességével. Egy ilyen folyamat tipikusan $\sim 10^{-15}$ másodperc alatt megy végbe, és legalább két, de inkább három nagyságrenddel gyorsabb, mint a magok vibrációs mozgásából adódó helyváltoztatás. Ez lényegében Franck–Condon-elvvel van összhangban, ami szerint egy molekulán belül az elektronátmenet olyan gyors, hogy az átmenet alatt a molekulát alkotó atomok magjai nem változtatják helyüket. Vagyis abból kiindulva, hogy a molekulát alkotó atomok magjai sokkal lassabban mozognak, mint az elektronok, az atommagokat mozdulatlanak tekinthetjük az elektronátadás alatt. Az elv alapján a molekula potenciálisenergia-diagramján az átmenetet egy függőleges nyíllal jelöljük (vertikális átmenet).

A (4.57) reakció reaktánsai nemcsak abban különböznek, hogy a központi atom oxidációfoka +2 és +3, hanem abban is, hogy a Fe-O kötéshosszuk különböző. Természetesen a vas(III) központi atom esetében kisebb a Fe-O távolság, ami az oxigén egyik nemkötő elektronpárja és a központi fémion között fellépő nagy elektrosztatikus vonzás következménye.



4.5. ábra. A $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ és $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplexek koordinációs övezetének változása (a.), valamint a reaktánsok és termékek szabadentalpiája a reakciókoordináta függvényében a (4.57) elektroncsere-reakcióban (b.)

Ha az elektronátadás alatt a Fe-O távolságok nem változnak, akkor a termékek potenciális energiái sokkal nagyobbak, mint a reaktánsoké. A termékek energiaminimumának eléréséhez meg kell változni a Fe-O távolságoknak. Az energiaminimumnál a termékekben a Fe-O távolságok összeségében azonosak a reaktánsokban mérhetővel, csupán annyi történik, hogy annál a vasatomnál nagyobb a kötéshossz, amelyiknél az elektronátadás előtt rövidebb volt, és fordítva. A reaktánsok és termékek szabadentalpiája tehát azonos, a reakció kémiai hajtóereje zérus. A rendszer energiadiagramját (szabadentalpia diagramját) a reaktánsok és a termékek magkoordinátáinak függvényében – észszerű közelítéseket használva – rajzoljuk fel:

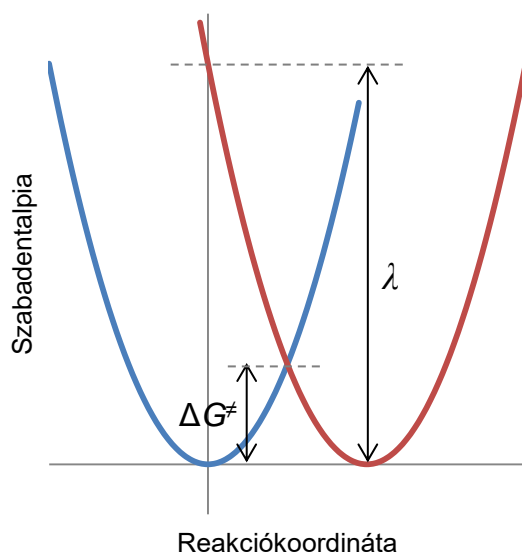
1. Feltételezzük, hogy a molekulákat alkotó atommagok vibrációs állapotai a harmonikus oszcillátor modellel kellő pontossággal adhatók meg.
2. A különböző vibrációs állapotú reaktánsok, illetve a termékek energiáját összegezzük.
3. A magkoordináták változását egyetlen adattal jellemzzük, a modellrendszerben. Ez a Fe-O távolság.
4. A reaktánsok szabadentalpia-függvényénél a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ molekulában, a termékekénél pedig az ebből keletkező $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ molekulában mérhető Fe-O távolság a független változó. A diagramon ekkor két szimmetrikus, egymást metsző parabolát kapunk; a reaktánsok függvénye kisebb, a termékeké nagyobb magkoordinátáknál mutat minimumot, amelynek értéke azonos.

Az így egyszerűsített modell alapján próbáljuk megragadni az elektronátadás lényegét, és értelmezni az első pillanatban meglepően nagy aktiválási energiát. A Franck–Condon-elv értelmében a vertikális elektronátmenethez akkora energia kell, amellyel változatlan magkoordináták mellett éppen a termék szabadentalpia-felületére jut a rendszer. Ez az állapot azonban „nagyon messzire” van a termékek egyensúlyi állapotától, amelyben az atommagok távolsága az energiaminimumnál mérhető értékeknek felel meg. Ennek eléréséhez az atomoknak át kell rendeződni. A komplexek esetében az egyensúlyi állapot eléréséhez a belső szféra ligandumai mellett a komplexeket körülvevő oldószer-molekuláknak is optimálisan kell elhelyezkedni. Az energiaminimum elérésekor, vagyis az újrendeződéskor felszabaduló energia (λ) tehát két tagból tevődik össze; a belső szféra ($\lambda_{\text{belső}}$) és a külső szféra ($\lambda_{\text{külső}}$) újrendeződési energiájából, azaz $\lambda = \lambda_{\text{belső}} + \lambda_{\text{külső}}$. Mivel a termékek és a reaktánsok potenciálfelületeinek minimumai azonos energiáknál vannak, a vertikális átmenet során éppen a λ -át kell befektetni.

Belátható, hogy ha az elektronátadás a Fe-O távolság mentén zajlik, akkor ez a távolság a reakciókoordináta. Amikor két megfelelő vibrációs állapotú reaktáns ütközik, akkor olyan átmeneti komplex képződik, amelynek mindkét molekulájában – az elektrondonorban és az elektronakceptorban – azonos a Fe-O távolság. Az ilyen állapotú molekulák ütközésekor keletkező aktivált komplex energiája ΔG^\ddagger -vel nagyobb a környezettel egyensúlyban lévő molekuláknál. A diagramról leolvasható, hogy ennek az átmeneti állapotnak az eléréséhez sokkal kisebb energiát kell befektetni, mint a vertikális átmenethez.

Határozzuk meg a ΔG^\ddagger és a λ közötti kapcsolatot. Az egyszerűbb matematikai kezelés érdekében az $R_{\text{Fe-O}}$ reakciókoordináta helyett térjünk át $\Delta R_{\text{Fe-O}} = R_{\text{Fe-O}} - R_{\text{Fe-O(reaktáns)}}$

koordinátára. Továbbá ne a rendszer abszolút szabadentalpiáját vizsgáljuk, hanem azt, hogy mekkora a változás a reaktánsok egyensúlyi állapotához viszonyítva. A Fe-O(termék) és Fe-O(reaktáns) távolságok alatt a megfelelő egyensúlyi magtávolságokat értjük. Ezzel az egyszerű lineáris koordináta-transzformációval azt érjük el, hogy a reaktánsok $\Delta G(\Delta R_{\text{Fe-O}})$ függvényének minimuma éppen az origóba kerül; $\Delta G_{\text{reaktáns}} = (\Delta R_{\text{Fe-O}})^2$ és $\Delta G_{\text{termék}} = (\Delta R_{\text{Fe-O}} - \Delta R)^2$, ahol $\Delta R = R_{\text{Fe-O(termék)}} - R_{\text{Fe-O(reaktáns)}}$. A 4.5 ábra alapján könnyen belátható, hogy az újrendeződési energia (λ) a (4.58) összefüggéssel számítható ki, és $\lambda = (\Delta R)^2$ eredmény adódik.



4.6. ábra. A reaktánsok (kék vonal) és a termékek (piros vonal) szabadentalpiájának változása a reakciókoordináta függvényében, a fentebb megfogalmazottak alapján és a koordináta transzformációt követően

$$\lambda = \Delta G_{\text{termék}}(\Delta R_{\text{Fe-O}} = 0) - \Delta G_{\text{termék}}(\Delta R_{\text{Fe-O}} = \Delta R) = (\Delta R)^2 \quad (4.58)$$

Az átmeneti állapotban pedig,

$$\Delta G_{\text{reaktáns}} = \Delta G_{\text{termék}}, \quad (4.59)$$

$$(\Delta R_{\text{Fe-O}})^2 = (\Delta R_{\text{Fe-O}} - \Delta R)^2. \quad (4.60)$$

A (4.60) egyenlet megoldása:

$$\Delta R_{\text{Fe-O}} = \Delta R/2, \quad (4.61)$$

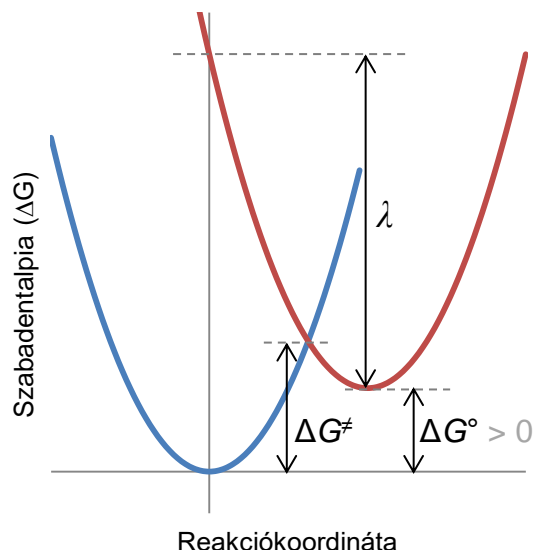
amiből,

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_{\text{reaktáns}}(\Delta R/2) = (\Delta R)^2/4 = \lambda/4. \quad (4.62)$$

Eredményül tehát az adódik, hogy az átmeneti állapot eléréséhez szükséges energia a vertikális átmenet energiájának egy negyede.

Az itt vázolt egyszerűsített gondolatmenet a Marcus-féle elmélet fontos eleme.

Tekintsünk egy termodinamikailag nem kedvezményezett redoxireakciót. Az ilyen folyamatokban a termékek szabadentalpiája nagyobb, mint a reaktánsoké, azaz $\Delta G^\circ > 0$. Határozzuk meg, hogy mekkora energiát kell befektetni az aktivált komplex állapot eléréséhez (ΔG^\ddagger), ha az elektronsere-reakcióban ismertetett egyéb feltételek teljesülnek.



4.7. ábra. A reaktánsok (kék vonal) és a termékek (piros vonal) szabadentalpiájának (ΔG) változása a reakciókoordináta függvényében termodinamikailag nem kedvezményezett elektrónátadás esetén (a fentebb megfogalmazott egyszerűsítéseket megtartva)

Ekkor a reaktánsok és termékek szabadentalpia-függvényei:

$$\Delta G_{\text{reaktáns}} = (\Delta R_{\text{Fe-O}})^2, \quad (4.63)$$

$$\Delta G_{\text{termék}} = (\Delta R_{\text{Fe-O}} - \Delta R)^2 + \Delta G^\circ, \quad (4.64)$$

ahol ΔG° a reakció szabadentalpiája. Figyelembe véve, hogy az átmeneti állapotban $\Delta G_{\text{reaktáns}} = \Delta G_{\text{termék}} = \Delta G^\ddagger$:

$$2\Delta R_{\text{Fe-O}}\Delta R = \Delta R^2 + \Delta G^\circ, \quad (4.65)$$

$$\Delta R_{\text{Fe-O}} = \frac{\Delta R}{2} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\Delta R^2} \right). \quad (4.66)$$

Behelyettesítve a (4.66) egyenletet a (4.63)-ba vagy a (4.64)-be, és figyelembe véve, hogy $\lambda = \Delta R^2$:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda} \right)^2. \quad (4.67)$$

A Marcus-féle elmélet értelmében tehát az elektrónátadási reakció aktiválási szabadentalpiája nem független a reakció szabadentalpiájától!

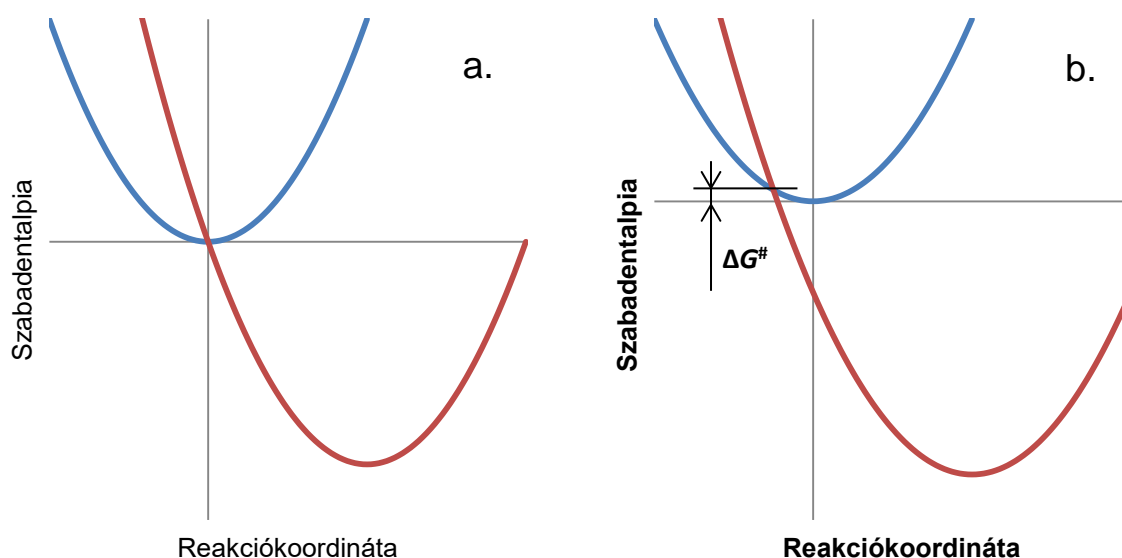
A reakció sebességi együtthatója a következő egyenlettel adható meg, amelyben A-val a frekvenciatényezőt jelöltük.

$$k = Ae^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (4.68)$$

Az egyenlet logaritmizált alakja:

$$\ln k = \ln A - \frac{\frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda}\right)^2}{RT} \quad (4.69)$$

A (4.69) egyenlet alapján könnyen belátható, hogy a reakció sebességi együtthatója akkor a legnagyobb, ha $\Delta G^\circ = -\lambda$. Ebben az esetben a reakció potenciálgátja zérus! Ha a reakció még ennél is exotermebb az elektronátadás potenciálgátja nagyobb, mint zérus, azaz a sebességi együttható kisebb, mint $\Delta G^\circ = -\lambda$ esetben! Vagyis – első megközelítésben – azt a meglepő eredményt kapjuk, hogy a termodinamikai hajtóerő növekedése a $\Delta G^\circ < -\lambda$ tartományban a reakció sebességének csökkenéséhez vezet. Ezt a tartományt Marcus-féle inverz tartománynak nevezzük.



4.8. ábra. A reaktánsok (kék vonal) és a termékek (piros vonal) szabadentalpiájának (ΔG) változása a reakciókoordináta függvényében termodinamikailag kedvezményezett elektronátadás esetén (a fentebb megfogalmazott egyszerűsítésekkel): a) $\Delta G^\circ = -\lambda$, és b) $\Delta G^\circ < -\lambda$

Ha valamely redoxireakcióban az egyik reaktánst szisztematikusan változtatjuk úgy, hogy a redoxi potenciálja változik, de a reakció mechanizmusa, és a reaktánsok újrendeződési paramétere állandó, vagy közel állandó, akkor sebességi együtthatók a redoxi potenciálok különbségének (ΔG°) függvényében olyan parabolát adnak, melynek maximuma $\Delta G^\circ = -\lambda$ helyen található. A Marcus-féle inverz tartomány azonban viszonylag kevés rendszerben észlelhető, mert az elektronátadási reakciókban gyakran a reaktánsok kölcsönös diffúziójának

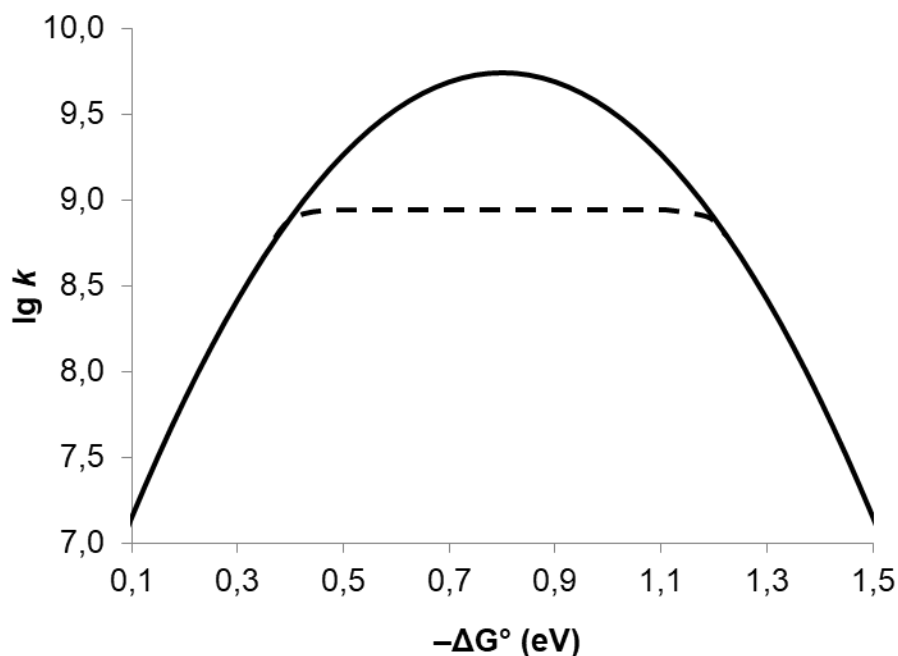
sebessége és nem maga az ütközés során bekövetkező elektronátadás $k = A \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, a sebességet meghatározó lépés (4.9. ábra). Ezért gyakran tapasztalható, hogy egy bizonyos ΔG° -nál nagyobb hajtóerő esetén a sebességi együtthatók értéke közel állandó.

A Marcus-féle elmélet alapján több átmenetifém-komplex homogén oldatában lejátszódó elektronátadásos reakció sebességi együtthatóját kiszámolták, és összehasonlítva azokat a kísérletileg meghatározott értékekkel jó egyezést kaptak, amit a 4.6. táblázat adatai is mutatnak.

4.6. táblázat. Néhány homogén fázisban lejátszódó elektroncsere-reakció mért, illetve Marcus-féle elmélet alapján számított sebességi állandója *

reakció	k ($\text{m}^3 \text{mol s}^{-1}$)($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
	mért	számított
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	$6,1 \times 10^4$	$8,1 \times 10^4$
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$	$3,8 \times 10^2$	$5,7 \times 10^2$
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1,9 \times 10^3$	$1,0 \times 10^3$
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$3,0 \times 10^1$	$2,7 \times 10^1$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	$4,3 \times 10^1$	$5,0 \times 10^1$

*Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei TAMOP 4.2.5 pályázat könyvei



4.9. ábra. A Marcus elmélet alapján várható sebességi együttható értékek változása a hajtóerő növekedésével (ΔG° csökkenésével) elektronátadásos reakciókban, egyazon donor és hasonló koordinációs szférájú, de változó redukciós potenciálú akceptorok esetén (folytonos vonal). A szaggatott vonal azt mutatja, hogy a diffúzió ellenőrzött határ elérésekor az elektronátadás sebességi együtthatója nem változik

Érdemes megemlíteni, hogy a Marcus-féle inverz tartomány kísérleti igazolására az elmélet megalkotását követően több mint húsz évet kellett várni. Ennek egyik oka, hogy a vizsgált modell rendszernek ki kell elégíteni azt a feltételt, hogy kis és nagy hajtóerejű elektronátadás ($0 < -\Delta G^\circ < 2,0$) egyaránt legyen a vizsgált reakciók között, másfelől az újrarendeződési energiának ($\lambda = \lambda_{\text{belső}} + \lambda_{\text{külső}}$) közel állandónak, valamint a vizsgált hajtóerő tartomány középső harmadában esőnek kell lenni. Nagy hajtóerejű elektronátadásokhoz nagy redukciós potenciálú elektrondonorok szükségesek. Ezek különböző módszerekkel generált redukáló részecskék (gyökök, vagy elektrongerjesztett molekulák, ionok). A teljes újrarendeződési energiára vonatkozó feltétel biztosítása különösen nehéz, ha a vizsgált rendszer $\lambda_{\text{belső}}$ és $\lambda_{\text{külső}}$ értékei hasonlóak, és külön-külön változóak.

4.2.2 Belső szférás reakciók

A koordinációs vegyületek belső szférás elektronátadási reakcióinak meghatározó sajátossága, hogy az elektronátadás valamely két-, vagy többmagvú komplex egyik központi atomjáról a másikra történik. Az ilyen legalább két központi atommal rendelkező komplex eleve létezik, vagy ütközéses reakcióban jön létre. Az előbbi esetben a megfelelő hajtóerő érdekében az elektrondonor vagy az elektronakceptor központi atomot érdemes gerjeszteni. Az elektrondonor gerjesztésekor az alapállapotú központi atom legnagyobb betöltött energiájú pályájáról egy nagyobb energiájú molekulapályára került elektron átadása következik be a másik központi atom üres, vagy nem teljesen betöltött molekulapályájára. Az elektronakceptor gerjesztésekor, pedig arra a pályára következik be elektronátadás a donorról, amelyről egy elektron nagyobb energiájú pályára került.

A továbbiakban egy 1993-ban megjelent közlemény figyelemre méltó eredményeinek egyikét mutatjuk meg. A szerzők körültekintő kísérlettervezést követően olyan kétcentrumú $L_2M^I L^S M^{II} L_2$, merev szerkezetű komplexeket állítottak elő, amelyekben az L^S híd-ligandum ($L^S = 1,4\text{-bis[bipiridin-5il]etenil]biciklo[2.2.2]oktán}$) biztosítja a szerkezet merevségét és a két központi atom közötti állandó távolságot (1700 pm). Az L ligandum 2,2'-bipiridin és az M^I Ru(II), Os(II), az M^{II} pedig Ru(III) és Os(III) központi atomok. Könnyű belátni, hogy a fényel előidézett, intramolekuláris elektronátadás tanulmányozásához mind a megfelelő alapállapotú reaktánsokat, mind az alapállapotú termékeket elő kellett állítani (4.7. táblázat). Ismert, hogy az egymagvú trisz-diimin-M (ahol $M = Fe^{II}$ és Fe^{III} , Ru^{II} és Ru^{III} , valamint Os^{II} és Os^{III}) komplexek oxidációjának (M^{II} -ből M^{III}) vagy redukációjának (M^{III} -ból M^{II}) hatására a komplex szerkezete, mérete csak kismértékben változik. Éppen ezért nem meglepő, hogy a 4.7. táblázatban szereplő alapállapotú és gerjesztett állapotú komplexek elektrondonor és elektronakceptor részének mérete azonos és csaknem állandó (~ 430 pm). Ebből következik, hogy a belső szféra újrarendeződési energiája $\sim 0,1$ eV. Megfelelő oldószert választva (acetonitril, vagy acetonitril-víz elegy) biztosítható, hogy $\Delta G^\circ_{\text{min}} < \lambda < \Delta G^\circ_{\text{max}}$ feltétel teljesüljön. Az idézett közleményben kialakított feltételek mellett $\lambda \sim 1,4$ eV-nak adódott a számítások alapján. Tehát, figyelembe véve a 4.7. táblázatban megadott hajtóerőket, az előző

feltétel teljesül. E táblázat adatai alapján készült ábra pontjaira illesztett másodfokú függvény maximuma 1,54 eV-nál található, ami jó egyezést mutat a számított értékkel ($\lambda \sim 1,4$ eV).

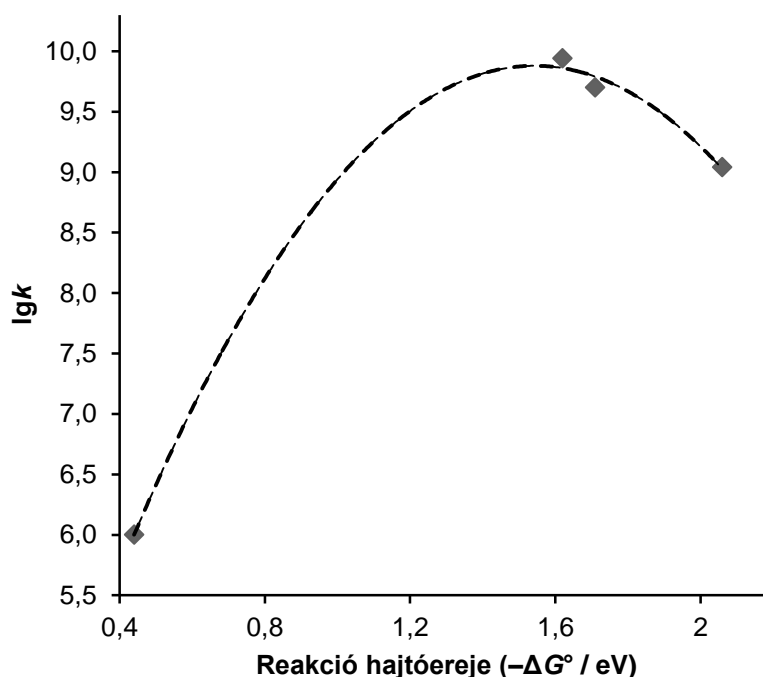
4.7. táblázat. Az $L_2RuL^sOsL_2$ kétmagvú komplexek elektronátadásos reakcióinak sebességi állandója és standard szabadentalpia-változása

reakció	k (s^{-1})	ΔG° (eV)
$L_2^* Ru^{II}L^sRu^{III}L_2 \rightarrow L_2Ru^{III}L^sRu^{II}L_2$	$1,1 \cdot 10^9$	-2,06
$L_2^* Os^{II}L^sOs^{III}L_2 \rightarrow L_2Os^{III}L^sOs^{II}L_2$	$5,0 \cdot 10^9$	-1,71
$L_2^* Ru^{II}L^sOs^{III}L_2 \rightarrow L_2Ru^{III}L^sOs^{II}L_2$	$8,7 \cdot 10^9$	-1,62
${}^aL_2^* Os^{II}L^sRu^{III}L_2 \rightarrow L_2Os^{III}L^sRu^{II}L_2$	$1,0 \cdot 10^6$	-0,44

* A kétmagvú komplex gerjesztett részének központi atomját jelöli

^a A komplex a $L_2Ru^{II}L^sOs^{III}L_2$ fotoindukált reakciójában képződött, és a fotoindukált elektronátadással ellentétes irányú termikus elektronátadás sebességét mérték

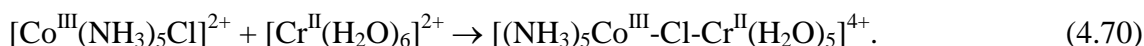
^b A táblázat adatainak forrása: L. De Cola, V. Balzani, F. Barigiletti, L. Flamingini, P. Belsler, A. von Zelewsky, M Frank, F. Vögte, Inorg. Chem. (1993) 32, 5228-5238.



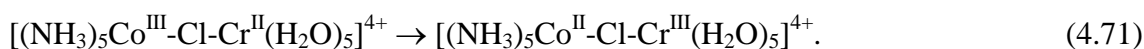
4.10. ábra. A 4.7. táblázat adatai és az azokra illesztett parabola ($lgk = -3,19\Delta G^{\circ 2} - 9,84\Delta G^\circ + 2,29$; $R^2 = 0,99$), valamint a függvény maximumából számítható újrendeződési energia: $\lambda = 1,54$ eV

Az ütközéses belsősféra-mechanizmussal lejátszódó redoxireakciók jellemzője, hogy kétmagvú köztitermék képződésén keresztül vezet az út a termékekhez. Az ilyen reakciókban kulcsszerep jut azoknak a ligandumoknak, amelyek mindkét központi atomhoz koordinálódnak. Az ilyen hídligandumok csak akkor alakulhatnak ki, ha a kérdéses molekulának, vagy ionnak legalább két koordinatív kötés kialakítására képes atomja (legalább két erősen bázikus, jól elkülönült nemkötő elektronpárja) van. A (4.55) egyenlet szerinti reakcióban ilyen ligandum a kloridion, amelynek négy nemkötő elektronpárja közül az egyik a Co^{III} , másik a Cr^{II} atomhoz koordinálódik a kétmagvú komplexben. A vízmolekula két nemkötő elektronpárjának bázicitása kisebb, ezért csak egyfogú, véghelyzetű ligandum lehet különböző koordinációs vegyületekben, viszont a hidroxidion lehet hídligandum is. Egy másik hídligandumként gyakran előforduló ion a cianidion, amely mind a szén-, mind a nitrogénatomon lévő nemkötő elektronpár révén képes koordinatív kötés kialakítására. Annak ellenére, hogy az elkülönült nemkötő elektronpárokat tartalmazó ligandumok esetében gyakori a belsősféra-mechanizmus, nem szükségszerű feltétele a hídképződésnek.

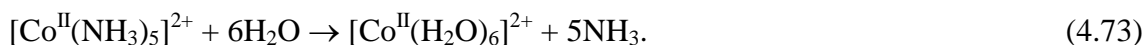
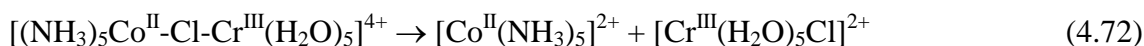
A belsősféra-mechanizmus bizonyítására végezte el Henry Taube a (4.55) reakció részletes kinetika vizsgálatát. Ezek a kísérletek képezték az alapját azoknak a kutatásoknak, amelyek kiemelkedő eredményeinek elismeréseként H. Taube Kémiai Nobel-díjat kapott. Azt, hogy a Cr^{III} központi atomhoz koordinálódó kloridion kizárólag a koobalt(III) koordinációs övezetéből származik izotópos nyomjelzéssel sikerült bizonyítani. (A reakcióelegy vizes oldatának ionerősségét radioaktív ^{36}Cl izotóppal készített NaCl-ot használtak, míg a komplexet nem radioaktív, stabilis ^{35}Cl és ^{37}Cl izotópok keverékéből állították elő. A reakcióban keletkező $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ komplex csak a stabilis izotópot tartalmazta.) A (4.55) reakció lényegében négy lépésben játszódik le. A reakció első lépésében egy kétcentromú komplex képződik:



Az elektronátadás a hídligandummal egymáshoz kapcsolódó fémcentrumok között megy végbe:



Ezt a reakciólépést egy gyors disszociáció, majd akválódás követi:



Ebben a redoxireakcióban tehát kulcs szerepe van annak a lépésnek, amelyben az elektronátadást megelőzően egy hídliganum belép a kinetikailag labilis komplex koordinációs övezetébe. Az ilyen mechanizmussal lejátszódó elektronátadásos folyamatot *belső sférás redoxireakciónak* nevezzük. Meg kell jegyezni, hogy bár a példaként bemutatott reakcióban,

nemcsak elektronátadás zajlik, hanem a hídligandum is átkerül a másik fémcentrumra, a hídligandum gyakran az eredeti központi atomon marad az elektronátadást követően is.

A belsősféra-mechanizmussal lejátszódó elektronátadási reakciókban különböző lépések lehetnek a reakció sebességét meghatározók:

- a kétcentrumú komplex képződése,
- az elektronátadás a hídligandumon keresztül,
- az elektronátadást követő disszociáció.

Ezek közül gyakran a kétmagvú komplex képződése a sebességet meghatározó folyamat, ami valójában egy nukleofil szubsztitúció, és a sebességi együttható ennek megfelelően a kobalt(III)komplex nukleofil erősségétől függ. Meg kell azonban említeni, hogy a támadó komplex nukleofil ereje és a reakció sebességi együtthatója között nincs olyan szoros korreláció, mint a nukleofil helyettesítési ligandumcsere-reakcióknál. Mindazonáltal a Co(III)-komplexek esetében a sebességi együttható várható értéke $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. A 4.8. táblázat adatai jól mutatják, hogy a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ és a $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ kivételével a sebességi együtthatók a várakozásnak megfelelő nagyságrendűek.

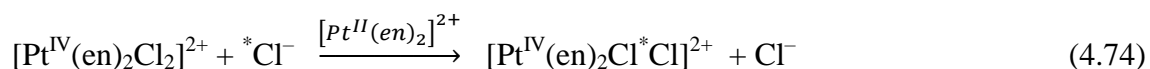
4.8. táblázat. A $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex különböző oxidáló reaktánsokkal lejátszódó reakcióinak sebességi együtthatói

Oxidáló komplex	$k \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	3×10^{-3}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	25
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$	13
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$	110
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	26
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	18 000

A táblázatban szereplő legkisebb és legnagyobb sebességi együttható annak a következménye, hogy a reakció külsősféra-mechanizmussal megy végbe. A vas(III) akvakomplex redukciója sokkal gyorsabb, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ komplexé.

Azokban a reakciókban, amelyekben a kétcentrumú komplexen belül lejátszódó reakciólépés határozza meg a folyamat sebességét, észszerű feltételezni egy gyors előegyensúlyt. Az ilyen típusú reakciókban a reakció sebességét több tényező együttesen határozza meg. Ezek a következők lehetnek: a reaktánsok koncentrációja, a kétcentrumú komplex stabilitását meghatározó hatások, vagyis az oxidáló és redukáló komplex elektronszerkezete és a hídligandum sajátosságai.

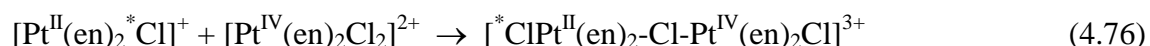
Különleges belső szférás redoxireakció a bisz-etiléndiamin-dikloro-Pt(IV) bisz-tilén diamin-Pt(II) komplex jelenlétében, jelzett klorid izotóppal bekövetkező látszólagos „ligandumcsere” reakciója.



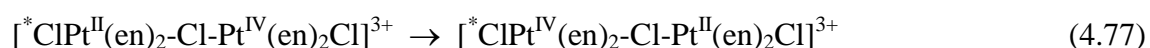
Az első lépésben a síknégyzetes szerkezetű bisz-etilén-platina(II) központi atomjához koordinálódik a jelzett kloridion, aminek eredményként négyzetes-piramisos (SPY-5) komplex jön létre.



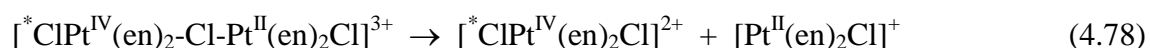
Az így képződő SPY-5 térszerkezetű Pt(II)-komplex és a $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ közötti elektrosztatikus taszítás fele akkora, mint a $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ és a $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ komplexek közötti. Továbbá a (4.75) reakcióban képződő SPY-5 térszerkezetű komplex klorid ligandummal szemben található „üres koordinációs” hely nukleofil támadásra ad lehetőséget. Ezért a második reakciólépésben a Pt(IV)-komplex egyik kloridligandumának valamely „szabad” nemkötő elektronpárjával koordinálódik a Pt(II)-komplex „üres koordinációs” helyére. Így egy klorid hídligandummal összekapcsolt kétmagvú ($\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{IV}}$) komplex képződik:



A Pt^{II} két elektront ad át a Pt^{IV} központi atomnak.



Ennek következtében a redukálódott központi atomú oktaéderes (Pt^{II}) szerkezet válik kinetikailag labilissá, és bekövetkezik a kétmagvú komplex két egymagvú komplexszé válása.



Végül a SPY térszerkezetű Pt(II)-komplex disszociációja is lejátszódik:



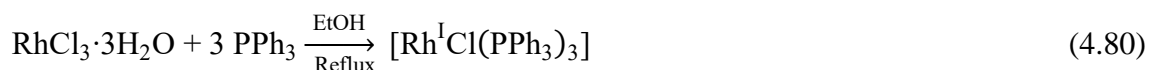
Vegyük észre, hogy a „látszólagos ligandumcsere” reakció valójában a (4.55) Taube-féle reakcióhoz hasonló részlépésekkel megy végbe, amelyekben a kinetikailag labilis, illetve inert egymagvú komplexekből képződik egy klorid hídligandummal összekapcsolt kétcentrumú komplex. Ez utóbbiban bekövetkező elektronátadás megváltoztatja két központi atom koordinációs övezetének labilitását, illetve stabilitását, ami a kétcentrumú komplex disszociációhoz, majd a kinetikailag labilis koordinációs övezetű komplex ligandumszférájának változásához vezet. Egyetlen lényeges különbség mutatkozik, nevezetesen az, hogy Pt(II) és Pt(IV) központi atomok között kételektronos redoxi folyamat megy végbe, szemben a (4.71) reakcióban lejátszódó egyelektronos elektronátlépéssel.

4.3 Néhány kiemelt fontosságú, koordinációs vegyülettel katalizált reakció

A koordinációs vegyületek körében számos természetes (biológiai rendszerekben működő) és ipari folyamatokat katalizáló komplexet ismerünk. A koordinációs vegyületek katalitikus aktivitása egyfelől arra vezethető vissza, hogy a nem telített övezetű komplexekkel a szubsztrát molekulák könnyen létesítenek koordinatív kötést, másfelől a különböző oxidációs állapotban is stabilis fémcentrumok révén a különböző irányú elektronátmenetek (fém→ligandum, ligandum→fém) egyaránt megvalósulnak anélkül, hogy a koordinációs övezet stabilis része megváltozna.

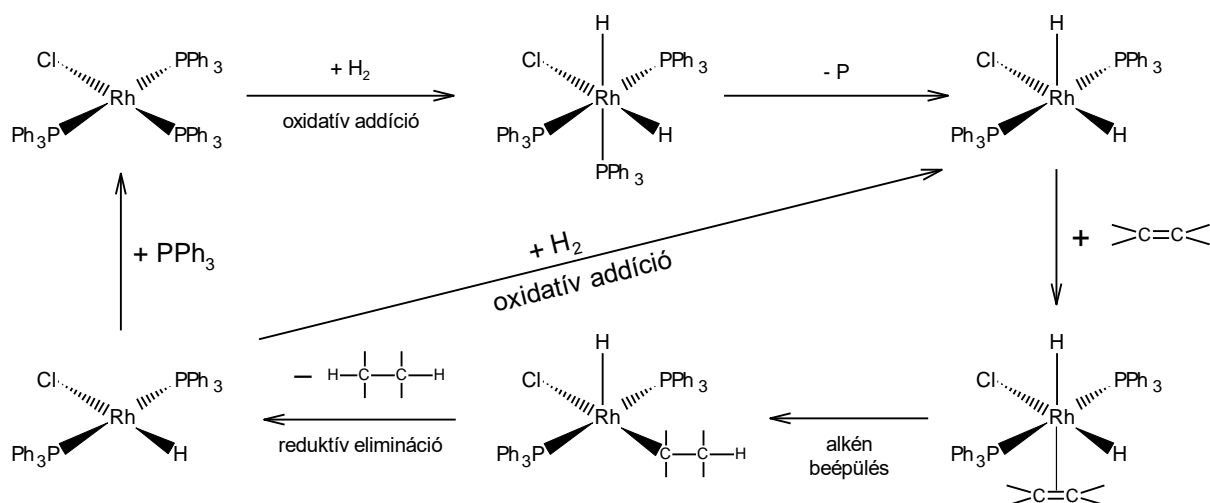
4.3.1 Rh- és Ir-komplexek katalitikus reakciói

Az egyik talán legismertebb homogén rendszerekben működő katalizátor az 1965-ben, a későbbi Nobel-díjas, Wilkinson és munkatársai által felfedezett síknégyszetes szerkezetű $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplex. A vörösesibolya színű komplex könnyen előállítható ródim-trikolidból, a mólónként három mól kristályvizet is tartalmazó ródiium vegyület és trifenilfoszfín alkoholos oldatban lejátszódó reakciójával.



A vegyület számos reakciója ismeretes, beleértve a foszfínligandumok szubsztitúcióját különböző ligandumokkal, mint pl. CO, CS, C₂H₂, O₂, aminek eredményeként, *transz*-komplexek képződnek, és az oxidatív addíciós reakciókat, amelyekben Rh(III)-komplexek a termékek.

A vegyület jelentősége azonban homogén katalitikus rendszerekben mutatott aktivitásában rejlik. A katalitikus hatás bonyolult szerves vegyületek szelektív hidrogénezésére használható fel előnyösen, ami a gyógyszeripar számára alapvető fontosságú. A Wilkinson-féle katalizátorral lehetett megvalósítani hidrogénezést enyhe körülmények között, szobahőmérsékleten és légköri nyomáson. A katalitikus reakció pontos mechanizmusa nagyon bonyolult, az egyszerűsített séma (4.11. ábra) viszont jól érzékelteti a legfontosabb lépéseket.



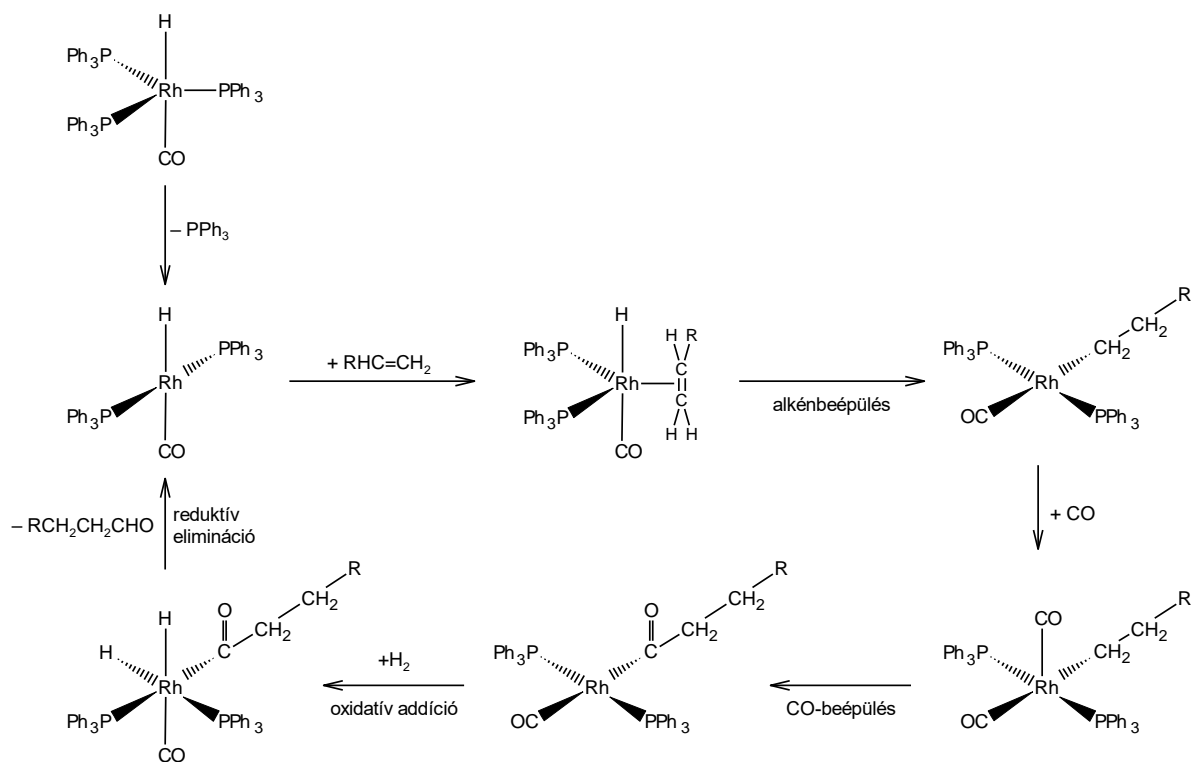
4.11. ábra. Az alkének katalitikus hidrogénezésének ciklusa $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalizátorral benzolban. Az oldószer-molekulák lehetséges koordinációját nem tüntettük fel

A reakció egy oxidatív hidrogénaddícióval indul, aminek eredményeként egy oktaéderes köztitermék jön létre. Ezt követően a dihidrid komplex koordinációs övezetéből eltávozik egy trifenil-foszfín ligandum (PPh_3 -elimináció), és kialakul egy ligandum felvételére képes tetragonális piramisos szerkezet. Az üres koordinációs helyet egy π -donor- π -akceptor alkén ligandum tölti be. Az alkén beépülése után az egyik hidrogén a kettős kötés egyik szénatomjához „vándorol”, aminek következtében kialakult alkil csoport σ -kötéssel kapcsolódik a ródium központi atomhoz. Ezt a lépést egy redukzív elimináció követi, amelynek eredményeként alkán keletkezik, és egy koordinatíván telítetlen komplex marad. Ez utóbbi egy trifenil-foszfín felvételével alakulhat vissza az eredeti komplexszé, vagy oxidatív addíció révén a tetragonális piramisos szerkezetű köztitermékké.

A $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplex katalitikus hatásának felismerését követően természetesen széles körű kutatások indultak meg további katalitikus hatást mutató ródiumkomplexek előállítására céljából. Az egyik ilyen vegyület, amit szintén Wilkinson laboratóriumában azonosítottak, a *transz*- $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$, ami különösen hatékonyan bizonyult az alkének hidroformilezésére, azaz hidrogén és formilcsoport (CHO) kettős kötésekre bekövetkező addíciójára. Ezt az oxosintézisnek is nevezett reakciót használják fel az alk-1-ének aldehiddé alakítására, amiből azután alkoholok állíthatók elő a poli(vinil-klorid) (PVC), polialkének és különböző detergensek gyártásához.



A reakció egyszerűsített sémáját a 4.12. ábra mutatja

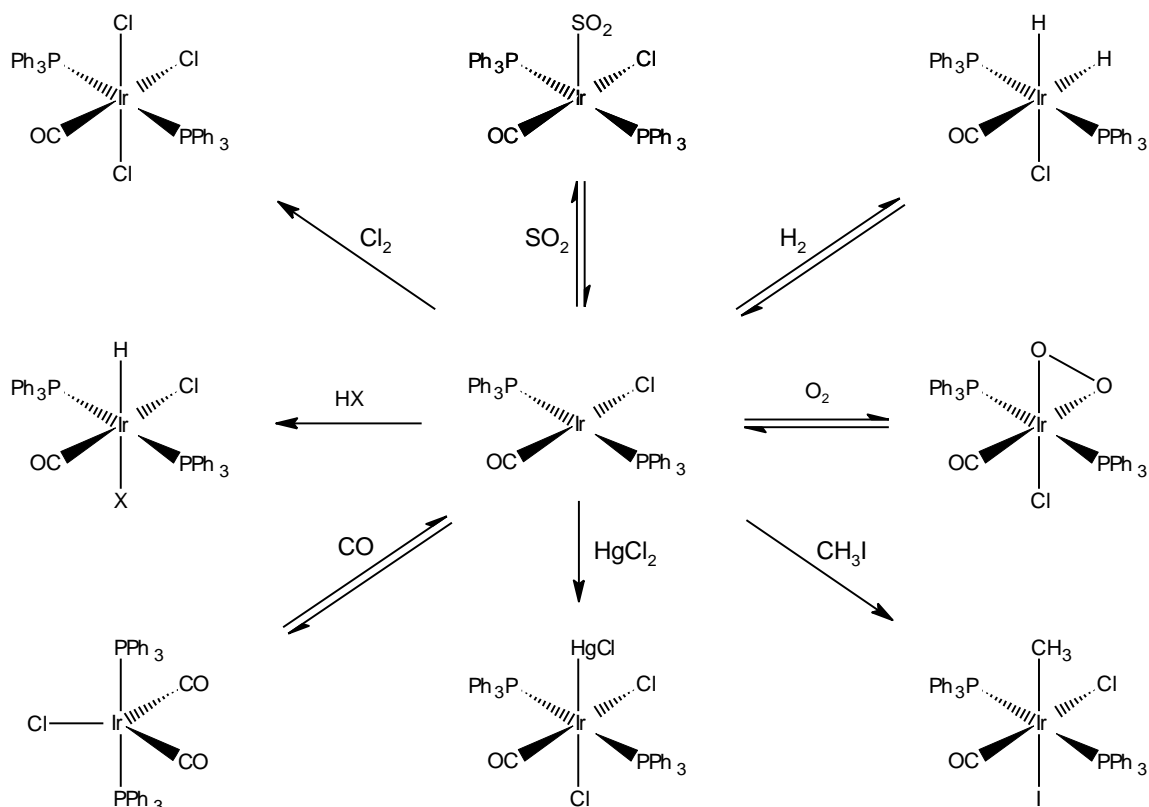


4.12. ábra. Az alkének hidroformilezésének $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$ jelenlétében lejáró katalitikus ciklusa

A trigonális bipiramisos komplex egy foszfin ligandum lehasadásával válik katalitikusan aktív síknégyszetes szerkezetűvé. Ezt a lépést követi az alkén koordinációja, aminek eredményeként ismét trigonális bipiramisos szerkezet alakul ki. A már jól ismert hidrogén (hidrid) vándorlásakor képződő alkil beépülése ismét síknégyszetes komplexhez vezet, amihez könnyen koordinálódik egy újabb karbonil ligandum. Ez az ötös koordinációs számú komplex négyzetes piramisos szerkezetű. A piramis „csúcsán” elhelyezkedő ligandum beékelődik a Rh-C kötésbe ismét síknégyszetes szerkezetet kialakítva. Oxidatív hidrogénaddíció oktaéderes közti termékhez vezet. Ebből reductív eliminációval keletkezik a termék és ezzel egyidőben ismét a katalitikusan aktív síknégyszetes szerkezetű komplexet kapjuk vissza. A szelektivitás oka, az hogy a katalitikus cikluson belül a hidrogén vándorlást követő Rh-C σ -kötés kialakulás a $-\text{CH}_2$, és nem a $-\text{CH}-$ csoport szénatomjára kedvezményezett, amit a nagy térfogatú koordinált trifenil-foszfin ligandumok kényszerítenek ki.

A katalitikus aktivitást mutató $[\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$ komplexhez hasonlóan síknégyszetes szerkezetű, a különleges sajátságú Vaska-féle $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ komplex. Ezt 1961-ben fedezték fel, és megállapították, hogy ideális molekula az oxidatív addíciós reakciók tanulmányozására, mivel származékai általában stabilisak, és ezért sajátságaik könnyen meghatározhatók. Az Ir(I) központi atomot magába foglaló Vaska-féle komplex oxidatív addíciós reakcióiban Ir(III)-komplexek képződnek, amelyekben a két foszfin ligandum *transz*

helyzetű, ezért a másik négy ligandum, köztük az addícióval koordinálódóak is, síknégyzet csúcaiban helyezkednek el, elvileg három különböző izomert képezve (4.13. ábra).



4.13. ábra. A Vaska-féle komplex oxidatív addíciója során képződő komplexek lehetséges izomerjei

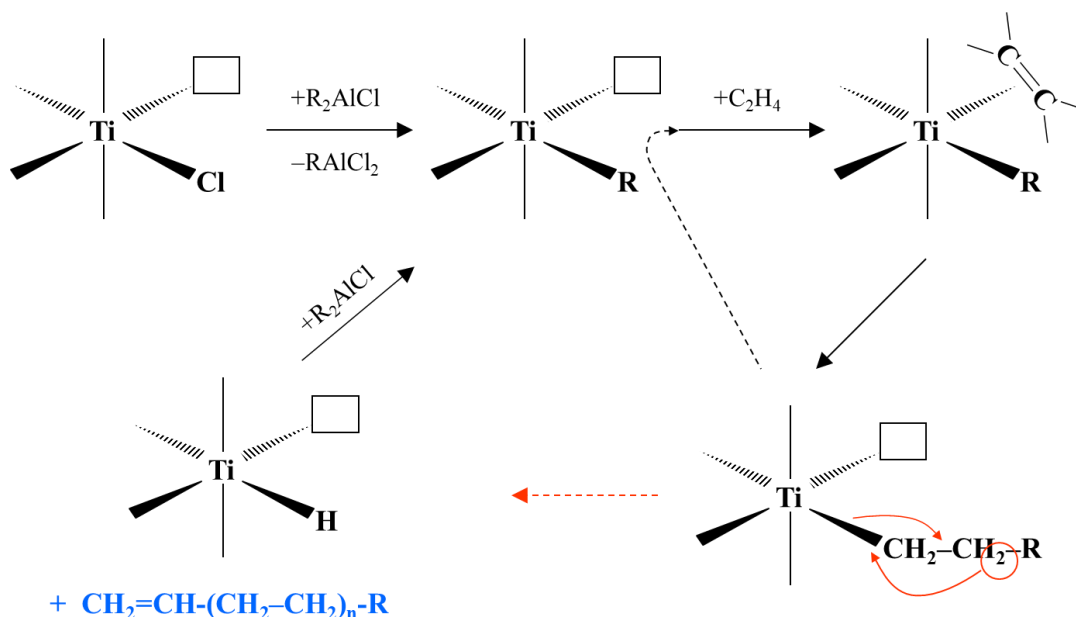
Nem ismeretes általánosan elfogadott szabály annak megállapítására, hogy ezek közül melyik képződik. Ezért a hatos koordinációs számú komplexek szerkezetét kísérletileg kell meghatározni. A változatos szerkezetek kialakulását tovább színesíti az, hogy a Vaska-féle komplex kloridligandumának helyettesítése H-, Me-, vagy Ph-csoportokkal azzal a következménnyel jár, hogy a hidrogén addíció során a koordinációs övezetben maradó trifenil-foszfín ligandumok *cis*-helyzetűek. A Vaska-féle komplex „sikere” azonban elsősorban abban rejlett, hogy reverzibilis oxigénhordozóként működhet különböző rendszerekben.



Ez a felfedezés nemcsak elméleti jelentőségű volt az oxigén felvételére alkalmas komplexek szerkezeti sajátosságainak, stabilitásának meghatározása szempontjából, hanem hozzájárult az oxigénhordozó fémkomplexeket tartalmazó fehérjék (metalloproteinek) biokémiai sajátosságainak megismeréséhez. A Vaska-féle komplex előállítására és oxigénmegkötő sajátosságának megismerése óta számos olyan komplexet állítottak elő, amelyek szintén képesek a di-oxigén megkötésére.

4.3.2 Polimerizáció Ziegler–Natta-féle katalizátorral

A polimerizált alkének előállítására szolgáló Ziegler–Natta-féle katalizátorrendszert lényegében Ziegler fedezte fel, viszont Natta volt az, aki kimutatta, hogy minden $\text{CH}_2=\text{CHR}$ alkénből sztereokémiaileg szabályozott polimerek nyerhetők. A katalizátorrendszer egy koordinatíve telítetlen átmenetifém-komplexből – tipikusan Ti(III)- vagy Ti(IV)-kloridból, illetve ennek alkilezett származékából – és Lewis savként működő tri-alkil-alumíniumból (AlEt_3) áll. Az elágazás nélküli polimer képződésének mechanizmusát a 4.14. ábra mutatja.



4.14. ábra. A Ziegler–Natta-féle katalizátor jelenlétében lejátszódó polimerizáció mechanizmusa

Mechanizmus főbb lépései:

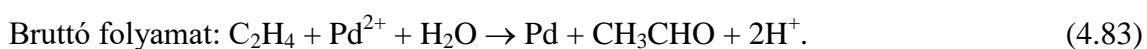
1. Ti-komplex alkilezése, azaz Cl^- ligandumának cseréje alkil (R) csoportra. A keletkező részlegesen alkilezett Ti-komplex, még koordinatíve telítetlen, azaz nem érte el a maximális hatos koordinációs számot, üres, további koordinációra alkalmas helyet tartalmaz (üres négyzettel jelölve a fenti ábrán).
2. Olefin addíciója az üres koordinációs helyre. Mivel a Ti(III)-vegyületeknek a t_{2g} pályáin mindössze 1 elektron tartózkodik, így a viszontkoordináció gyenge. Ennek következtében a kialakuló Ti-olefin kötés is gyenge, ugyanakkor a $\text{C}=\text{C}$ kötés is gyengül mind a koordináció, mind a gyenge viszontkoordináció következtében. Az olefin π -szimmetriájú kötésének gyengülése a polimerizációt lehetővé tevő döntő hatás, amelynek során a kettős kötés felszakad, és beékelődik a szomszédos ligandum és a Ti közötti kötésbe.
3. Olefin beékelődése a Ti-R kötésbe. Ti-C-C-R lánc alakul ki (lánchosszabbodás), és egyúttal újra felszabadul egy koordinációs hely.
4. 2–3. lépések ismétlődése ($\text{Ti}-(\text{-C-C-})_n\text{-R}$ lánc alakul ki).

5. Lánzcárás. A polimerizációs folyamatot β -hidrideltolódás zárhatja le, amelyben az alkilát-csoport lehasad hidrid-ligandumot hagyva a Ti központi atomon, és kettőskötést kialakítva az 1-2 szénatomok között.

Az ily módon megvalósuló polimerizáció előnye a gyökös mechanizmussal szemben, hogy atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten játszódik le a ~ 1000 bar és $100\text{--}200$ °C helyett, a szénhidrogénláncok mindig lineárisak maradnak, így kristályos, magasabb lágyuláspontú és nagyobb szakítószilárdságú terméket kapunk.

4.3.3 Olefinek oxidációja Pd(II) katalizátoron

Palládium(II)komplexek savas vizes közegben viszonylag enyhe reakciókörülmények között reagálnak olefinekkel. A reakció során aldehideket és fém Pd-t kapunk:



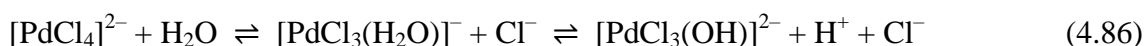
A fenti reakció képezi a Wacker-féle eljárás alapját. A reakció alkalmazhatóságához a Pd-komplex regenerálását kellett megoldani, amelyre a frissen keletkező, még nem kicsapódott, palládium(0) és réz(II) reakciója adott lehetőséget:



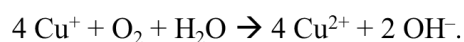
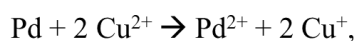
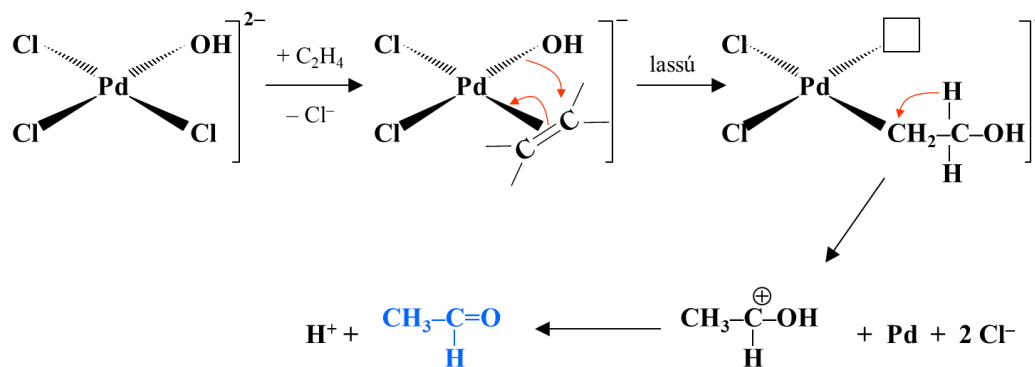
Mivel a képződő réz(I)ion a levegő oxigénjének hatására nagyon könnyen oxidálódik réz(II)-vé, a ciklus bezárul, és visszanyerjük mind a Pd(II)-komplexet, mind pedig a Cu(II)-iont. Ennek megfelelően a Pd-katalizált olefinoxidáció bruttó folyamata a homogénkatalitikus Wacker-eljárásban



A reakció mechanizmusának tanulmányozása során megállapították, hogy a reakció sebessége nemcsak a Pd-komplex és az olefin koncentrációjától, hanem a hidroxid- és a kloridionokétól is függ, ami azt sugallta, hogy a folyamat sebességmeghatározó lépésében egy hidroxo-kloro-palladát(II) vegyesligandumú komplex képződésének egyensúlyi folyamatát is figyelembe kell venni:



Deuterált eténnel végzett kísérletek során megállapították, hogy a reakció sebessége nem változik, ugyanakkor nehézvizes közegben lejátszatott reakcióban nem tapasztalták deuterált aldehyd termék keletkezését, amiből arra következtettek, hogy C–H kötés nem szakad fel, és az aldehyd hidrogénjei az olefintől származnak. Mindezek figyelembevételével az alábbi ábrán bemutatott mechanizmust valószínűsítették.



4.15. ábra. Olefinek oxidációjánakmechanizmusa Pd(II) katalizátoron

Mechanizmus főbb lépései:

1. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ hidrolízise ($\rightarrow [\text{PdCl}_3\text{OH}]^{2-}$)
2. Cl^- ligandum cseréje olefinre (*cisz*- $[\text{PdCl}_2\text{OH}-(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$).
3. Hidroxid-vándorlás (lassú, sebességhatározó, $\rightarrow [\text{PdCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^-$).
4. Disszociáció: $\text{Pd} + 2 \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{CHOH}^+$ (gyors).
5. Főtermék deprotonálódása $\rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.
6. Katalizátor regenerálódás.

4.4 Ellenőrző kérdések, feladatok

1. *Mit mutat meg egy kémiai reakció sebességi egyenlete? Hogyan határozhatjuk meg valamely komplexkéimiai reakció sebességi egyenletét.*
2. *Mit értünk reakció mechanizmus kifejezés alatt? Milyen mechanizmussal játszódhatnak le a koordinációs vegyületek ligandumcsere-reakciói?*
3. *Mitől függ valamely koordinációs vegyület reakciójában képződő köztitermék élettartama kimutathatósága?*
4. *Hogyan változik a rendszer szabadentalpiája a reakciókoordináta mentén, ha a reakció termodinamikailag kedvezményezett, illetve nem kedvezményezett?*
5. *Milyen tényezők határozzák meg az SP-4 komplexek ligandumcsere-reakcióinak sebességét? Milyen mechanizmussal játszódnak le ezek a reakciók?*
6. *Mi a transz-hatás, és mire használható ennek a hatásnak az ismerete? Milyen ligandumokra jellemző az erős transz-hatás, és e ligandumok mely sajátosságaitól függ a hatás mértéke?*
7. *Milyen mechanizmussal játszódnak le az OC-6 komplexek ligandumcsere-reakciói? Hogyan csoportosíthatjuk ezeket a reakciókat?*
8. *Mi a különbség a komplex vegyületek belső, illetve külső szférás elektroncsere-reakciói között?*
9. *A Marcus-féle elmélet szerint az elektroncsere-reakciók sebességi állandója mitől függ? Mit értünk Marcus-féle inverz tartomány alatt?*
10. *Milyen lépésekkel játszódik le az elektronátadás a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplexről a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ komplexre?*

5 Irodalom

1. A. Werner, Z. anorg. allg. Chem **3**, 267 (1893)
2. H. Bethe, Ann. Phys. **513**, 135 (1929)
3. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **9**, 753 (1954)
4. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 766 (1954)
5. L.E. Orgel, J. Chem. Phys. **23**, 1819 (1955)
6. K. Nakamoto, J. Fujita, M. Kobayashi, R. Tsuchida, The Journal of Chemical Physics **27**, 439 (1957); doi: 10.1063/1.1743743
7. L. Vaska „Oxygen-Carrying Properties of a Simple Synthetic System” *Science*, **140** (3568), 809–810 (1963) doi:10.1126/science.140.3568.809
8. Lakatos Béla: „Bevezetés a komplex vegyületek kristály- és ligandumtér-elméletébe” (1965) Akadémiai Kiadó, Budapest
9. J. F. Jounq, J. A. Osborne, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, 131-132 (1965)
10. Inczedy János, Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1970)
11. Császár József, Bán Miklós: „Optikai színek, ligandumtér-elmélet, komplex szerkezet” (1972) Akadémiai kiadó, Budapest
12. Daniel C. Harris and Michael D. Bertolucci: „Symmetry and Spectroscopy; An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy” (1978) Dover Publications, Inc., New York.
13. Papp Sándor: „Szervetlen kémia II.” Tankönyvkiadó, Budapest, (1983) ISBN 963 17 6321 8
14. Zekany, L.; Nagypál, I. "8. PSEQUAD: A comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives". In Leggett. Computational methods for the determination of formation constants. Plenum Press, New York, 1985, 291. ISBN 0-306-41957-2. (1985)
15. M T Beck and I Nagypál: „Chemistry of Complex Equilibria” Akadémiai Kiadó, Budapest (1990)
16. M. Selke and C. S. Foote, *J. Am. Chem. SOC.* **115**, 1166-1167 (1993)
17. L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, and F. Voegtle: „Photoinduced energy and electron transfer processes in supramolecular species, tris(bipyridine) complexes of ruthenium(II)/osmium(II), Ru(II)/Ru(III), Os(II)/Os(III), and Ru(II)/Os(III) separated by a rigid spacer” *Inorganic Chemistry* **32**, 5228-5238 (1993) DOI: 10.1021/ic00075a048
18. Horváth Attila, Szervetlen fotokémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó (1998)
19. S. F. A. Kettle: „Physical Inorganic Chemistry – A Coordination Chemistry Approach” Oxford University Press, UK, (1998) ISBN 0 19 850404 7

20. Michael J. Pilling és Paul W. Seakins: Reakciókinetika Fordították: Keszei Ernő és Turányi Tamás Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1997)
21. Fodorné Csányi Piroska, Simándi László: “Szervetlen kémiai nevezéktan” Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest (1995)
22. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: „Az elemek kémiája I-III.” Tankönyvkiadó, Budapest (1999) ISBN 963 18 9144 5
23. N. G. Connelly, R. M. Hartshorn, T. Damhus, A. T. Hutton (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)): “Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)” RSC Publishing, Norfolk, UK (2005)
24. Hermann Weyl: Szimmetria Typotex Kiadó, (2012)
25. D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armsrton: „Inorganic Chemistry” 6th Ed. Oxford University Press, UK (2014) ISBN-13: 978–1–4292–9906–0

Ábrajegyzék

2.1. ábra. Néhány többfogú ligandum szerkezeti képlete (a kék színnel jelölt atomok a donoratomok)	10
2.2. ábra. [(SP-4)- <i>transz</i> -bisz-(etil-difenil-foszfín)-dibromo-nikkel(II)] (bal) és [(T-4)-bisz-(etil-difenil-foszfín)-dibromo-nikkel(II)] (jobb)	28
2.3. ábra. A <i>cisz</i> -[tetraammin-dikloro-kobaltát(III)] (bal) és a <i>transz</i> -[tetraammin-dikloro-kobaltát(III)] térszerkezete (jobb)	29
2.4. ábra. Az oktaédes bisz-kelát komplexek enantiomerei	30
2.5. ábra. Néhány π -donor π -akceptor ligandum elnevezése	36
2.6. ábra. Az oktaédes kristálytér hatása a központi atom s-pályájára	40
2.7. ábra. Az oktaédes kristálytér hatása a központi atom p-pályáira	40
2.8. ábra. Az oktaédes kristálytér hatása a központi atom d-pályáira	41
2.9. ábra. A d atompályák felhasadása oktaédes kristálytérben	41
2.10. ábra. Az oktaédes kristálytér hatása a központi atom f-pályáira; az f_{xyz} , az $f_{z(x^2-y^2)}$ és az f_z^3 pályák a központi atomhoz oktaédes elrendeződés szerint koordinálódó negatív töltésű ionok terében	42
2.11. ábra. Az f atompályák felhasadása oktaédes kristálytérben	42
2.12. ábra. A kis (nagy Δ) és nagy spinszámú (kicsi Δ) elektronkonfigurációk d^1 - d^9 rendszerekre	43
2.13. ábra. Az tetraédes kristálytér hatása a központi atom d-pályáira	57
2.14. ábra. A d-pályák felhasadása tetragonálisan torzult oktaédes és a síknégyszetes ligandumtérben	58
2.15. ábra. A $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplex ion elektronszerkezetének értelmezése VB módszer szerint	59
2.16. ábra. A $[\text{FeF}_6]^{3-}$ elektronszerkezetének leírása VB módszerrel	60
2.17. ábra. A $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ elektronszerkezetének leírása VB módszerrel	61
2.18. ábra. A $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ elektronszerkezetének leírása VB módszerrel	62
2.19. ábra. A kombinálódó fém és ligandum pályák	66
2.20. ábra. LCAO-MO módszerrel kapott molekulapálya energiaszint-diagram egy általános ML_6 komplexre, ahol L σ -donor ligandum	68
2.21. ábra. LCAO-MO módszerrel kapott molekulapálya energiaszint-diagram egy általános ML_6 komplexre, ahol L σ -donor π -akceptor ligandum	69
2.22. ábra. LCAO-MO módszerrel kapott molekulapálya energiaszint-diagram egy általános ML_6 komplexre, ahol L σ -donor π -donor ligandum	70
2.23. ábra. A központi atomhoz négy ligandum koordinációjával kialakuló tetraédes molekula vázlatos rajza	71
2.24. ábra. A központi atom 4s (a.), 4p _z (b.), 3d _{x²-y²} (c.) és 3d _{xy} (d.) pályáinak, valamint a ligandumok σ -donor pályáinak elrendeződése a tetraédes térben	72
2.25. ábra. Egy d ⁷ elektronkonfigurációjú központi atommal és σ -donor ligandumokkal képződő T-4-es komplex LCAO-MO módszerrel meghatározott molekulapálya energiaszint-diagramja	74
2.26. ábra. d-pályák felhasadása tetragonálisan torzult oktaédes térben	80
2.27. ábra. A $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ elektrongerjesztési színe	83
2.28. ábra. A $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vizes oldatáról készített elektrongerjesztési színekép	84
2.29. ábra. A $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ elnyelési színe	85
2.30. ábra. A d ² konfigurációjú oktaédes komplexek Orgel diagramjának egy részlete. A színek látható és ibolyántúli tartományában megjelenő sávokhoz rendelt átmeneteket függőleges nyilak mutatják	85
2.31. ábra. Az oktaédes d ² konfigurációjú komplex Tanabe-Sugano diagramja	87
2.32. ábra. Az d ² elektronkonfigurációjú központi atomokkal képzett oktaédes komplexekre vonatkozó (2.33) összefüggés ábrázolása	88
2.33. ábra. A $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ elnyelési színe	89
2.34. ábra. A d ⁶ elektronkonfigurációjú központi atom energiaszintjeinek felhasadása oktaédes és tetragonális szimmetriájú (C _{4v}), erős ligandumtérben	97
3.1. ábra. Síknégyszetes komplex kialakulásának egyensúlyi sémája	114
3.2. ábra. Az $r = f(\lg[k])$ (kék), az $(1 - r) = f(\lg[k])$ (fekete) és a $dr/d\lg[k] = f(\lg[k])$ (bordó) függvények egykomponensű rendszerben lejátszódó dimerizáció esetén ($\beta_2 = 50$)	125
3.3. ábra. Az M és L komponensekből képződő M (szürke), ML (kék), ML ₂ (piros) és ML ₃ (zöld) részecskék parciális móltörtjének, valamint a komplexképződési függvénynek (fekete) a változása a $\lg[L]$ függvényében. (A maximális koordinációs szám három, $\log\beta_1 = 9,0$, $\log\beta_2 = 15,5$ és $\log\beta_3 = 18$.)	133
4.1. ábra. A rendszer szabadentalpiájának változása, exoterm, kimutatható köztiterméken keresztül lejátszódó reakció alatt a reakciókoordináta függvényében	138
4.2. ábra. d atompályák felhasadása különböző geometriák esetében. A közeli párhuzamos vonalak azonos energiaszintű molekulapályákat jelölnek	152
4.3. ábra. Köztitermékek kialakulására számolt kristálytér-stabilizációs energiák. A vonalkázott oszlopok jelzik a kedvezményezett mechanizmust	153

4.4. ábra. A szabadentalpia változása a reakciókoordináta mentén az OC-6 komplexek termodinamikailag nem kedvezményezett ligandumcsere-reakciójában	160
4.5. ábra. A $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ és $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplexek koordinációs övezetének változása (a.), valamint a reaktánsok és termékek szabadentalpiája a reakciókoordináta függvényében a (4.57) elektroncsere-reakcióban (b.)	164
4.6. ábra. A reaktánsok (kék vonal) és a termékek (piros vonal) szabadentalpiájának változása a reakciókoordináta függvényében, a fentebb megfogalmazottak alapján és a koordináta transzformációt követően	166
4.7. ábra. A reaktánsok (kék vonal) és a termékek (piros vonal) szabadentalpiájának (ΔG) változása a reakciókoordináta függvényében termodinamikailag nem kedvezményezett elektronátadás esetén (a fentebb megfogalmazott egyszerűsítéseket megtartva)	167
4.8. ábra. A reaktánsok (kék vonal) és a termékek (piros vonal) szabadentalpiájának (ΔG) változása a reakciókoordináta függvényében termodinamikailag kedvezményezett elektron-átadás esetén (a fentebb megfogalmazott egyszerűsítésekkel): a) $\Delta G^\circ = -\lambda$, és b) $\Delta G^\circ < -\lambda$	168
4.9. ábra. A Marcus elmélet alapján várható sebességi együttható értékek változása a hajtóerő növekedésével (ΔG° csökkenésével) elektronátadásos reakciókban, egyazon donor és hasonló koordinációs szférájú, de változó redukciós potenciálú akceptorok esetén (folytonos vonal). A szaggatott vonal azt mutatja, hogy a diffúzió ellenőrzött határ elérésekor az elektronátadás sebességi együtthatója nem változik	169
4.10. ábra. A 4.7. táblázat adatai és az azokra illesztett parabola ($\lg k = -3,19\Delta G^{\circ 2} - 9,84\Delta G^\circ + 2,29$; $R^2 = 0,99$), valamint a függvény maximumából számítható újrendezőési energia: $\lambda = 1,54 \text{ eV}$	171
4.11. ábra. Az alkének katalitikus hidrogénezésének ciklusa $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalizátorral benzolban. Az oldószer-molekulák lehetséges koordinációját nem tüntettük fel	176
4.12. ábra. Az alkének hidroformilezésének <i>transz</i> - $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$ jelenlétében lejátszódó katalitikus ciklusa	177
4.13. ábra. A Vaska-féle komplex oxidatív addíciója során képződő komplexek lehetséges izomerjei	178
4.14. ábra. A Ziegler–Natta-féle katalizátor jelenlétében lejátszódó polimerizáció mechanizmusa	179
4.15. ábra. Olefinek oxidációjának mechanizmusa Pd(II) katalizátoron	181

Táblázatjegyzék

2.1. táblázat. Néhány kadmium(II)komplex képződési állandója és termodinamikai jellemzői	18
2.2. táblázat. A legfontosabb koordinációs poliéderek és jelölésük	24
2.3. táblázat. A d^0 – d^{10} elektronkonfigurációjú fémionok elektronszerkezete szabad állapotban és különböző térerősségű oktaédes kristálytérben. Az egyes elektronkonfigurációkhoz tartozó párosítatlan elektronok számát zárójelben adtuk meg	44
2.4. táblázat. Oktaédes komplexek jellemző kristálytér-paraméterei	46
2.5. táblázat. A d^n konfigurációjú szabad (gáz fázisú) atomok vagy ionok termjei	49
2.6. táblázat. A d^n konfigurációjú atomok alaptermje és az alaptermek felhasadása oktaédes térben. Az egyes elektron konfigurációkból származó termek energiája lentől fölfelé nő	54
2.7. táblázat. A különböző központi atomok elektronkonfigurációja és az elektronkonfigurációk alapján levezethető termek erős terű oktaédes komplexek esetében	55
2.8. táblázat. Az oktaédes termek és felhasadásuk tetragonális és trigonális torzulás hatására	58
2.9. táblázat. Az O pontcsoport karaktertáblázata	64
2.10. táblázat. Az egymásnak megfelelő szimmetriájú központi atom- és ligandumpályák hullámfüggvényei, valamint ezek lineáris kombinációjával kapott molekulapálya-hullámfüggvények σ -donor ligandumokkal képzett oktaédes komplex esetében. Megállapodás szerint a ligandumok sorszáma $1(L_{z+})$, $2(L_{y+})$, $3(L_{x+})$, $4(L_{y-})$, $5(L_{x-})$, $6(L_{z-})$, ahol az L alsó indexe a tengelyt (x,y,z), valamint az adott tengely zérusnál nagyobb (+), illetve kisebb(–) értékeinek tartományát jelöli. A kötőpályák energiaszintjeinél (1), a lazítópályáknál (2) jel látható	67
2.11. táblázat. A T_d pontcsoport karaktertáblázata	71
2.12. táblázat. A tetraédes komplex központi atomjának és a négy ligandum σ -pályáiból képzett megfelelő szimmetriájú ψ hullámfüggvényei. A ψ_M - és ψ_L -függvények megfelelő lineáris kombinációjával a komplex molekulapálya-hullámfüggvényei és a molekulapályák energia-sajátértékei meghatározhatók	73
2.15. táblázat. Néhány $[\text{Cr}(L)_6]$ - és $[\text{Cr}(LL)_3]$ -típusú komplex elnyelési sávjai maximumának energiája (ν_{st} : spintiltott, és ν_1 , ν_2 , ν_3 : spinmegengedett sávok) és számított paraméterei (B és C : Racah-paraméterek és $\beta = B_{\text{komplex}}/B_{\text{ion}}$)	93

2.16. táblázat. A kobalt(II) központi atommal képzett oktaéderes akva, ammin és etilén-diamin komplexek spinmegengedett és szimmetriatiltott átmenetei	94
2.17. táblázat. Néhány kis spinszámú $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}_6]$ komplex színképének adatai és a számított paraméterek ($\nu_{\text{st}}, \nu_1, \nu_2, 10D_q, B$ és C mértékegysége cm^{-1} , $B_{\text{ion}} = 1056 \text{ cm}^{-1}$, $\beta = B/B_{\text{ion}}$)	96
2.18. táblázat. Néhány $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ -típusú komplex elnyelési színképére jellemző adatok; spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei és ligandumtér paraméterek ($\nu_1(\text{I}), \nu_1(\text{II}), \nu_2, 10D_q, D_4(4), B$, és C mértékegysége cm^{-1} , $\beta = B/B_{\text{Co(III)-ion}}$)	99
2.19. táblázat. Néhány <i>transz</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ komplex elnyelési színképének jellemző adatai; spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei és a ligandumtér-paraméterek ($\nu_1(\text{I}), \nu_1(\text{II}), \nu_2, 10D_q, D_4(4), B$, és C) cm^{-1} -ben megadva, $\beta = B/B_{\text{Co(III)-ion}}$)	100
2.20. táblázat. Néhány <i>transz</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]$ komplex elnyelési színképére jellemző adatok (spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei) és ligandumtér-paraméterei ($\nu_1(\text{I}), \nu_1(\text{II}), \nu_2, 10D_q, B$ és C mértékegysége cm^{-1})	101
2.21. táblázat. Néhány <i>cisz</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]$ komplex elnyelési színképére jellemző adatok (spinmegengedett elnyelési sávok maximumának helyei) és ligandumtérparaméterei ($\nu_1, \nu_2, D_q, D_4(2)$ és B mértékegysége cm^{-1})	101
3.1. táblázat. Kétkomponensű, négyrészeszkés egyensúlyi rendszer sztöchiometriai együtthatói	119
3.2. táblázat. A H, L és M komponenseket, valamint a HL, H ₂ L, ML, ML ₂ , MLH és ML(OH) részecskéket tartalmazó egyensúlyi rendszer teljes jellemzése	121
3.3. táblázat. Egymástól lineárisan nem független részecske készletek ($m = 3$)	123
3.4. táblázat. Összetételmatrix dimerizáció esetén	124
3.5. táblázat. Egycentrumú komplexképződés összetétel matrixát, a lépcsőzetes komplexképződést, a képződési állandókat és a lépcsőzetes képződési állandókat meghatározó egyenleteket összefoglalása	129
4.1. táblázat. A koordinációs vegyületek ligandumcsere-reakcióinak csoportosítása a reakció mechanizmusa alapján	140
4.2. táblázat. A d-pályák felhasadása különböző szimmetriájú térben	142
4.3. táblázat. Néhány hexaakvakomplex vízcsere-reakciójának sebességi együtthatója	152
4.4. táblázat. Köztitermékek kialakulására számolt kristálytér-stabilizációs energiák	153
4.5. táblázat. A nemlabilis ligandumok (L) szerepe a $[\text{Co}(\text{en})_2\text{LCI}]^+$ komplexek akvációjában	161
4.6. táblázat. Néhány homogén fázisban lejátszódó elektronsere-reakció mért, illetve Marcus-féle elmélet alapján számított sebességi állandója*	169
4.7. táblázat. Az $\text{L}_2\text{RuL}^{\text{s}}\text{OsL}_2$ kétmagvú komplexek elektronátadásos reakcióinak sebességi állandója és standard szabadentalpia-változása	171
4.8. táblázat. A $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex különböző oxidáló reaktánsokkal lejátszódó reakcióinak sebességi együtthatói	173