

Átmenetifém-komplexek mágneses momentuma

Csakspin-momentum

$$|\vec{\mu}| = g_e \sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B$$

$$|\vec{\mu}| = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$$

A komplexek mágneses momentuma többnyire közel van ahhoz a **csakspin-momentum** értékhez, ami az adott elektronkonfigurációjú **szabad ion** esetén adódik a párosítatlan elektronok lehetséges számából.

$3d^n$ n	ION	μ_{eff} (Bohr-magneton)			
		$g \sqrt{J(J+1)}$	$\sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}$	"CSAKSPIN" $\sqrt{4S(S+1)}$	KÍSÉRLETI
1	Ti ³⁺	1.55	3.00	1.73	1.7 - 1.8
2	Ti ²⁺ , V ³⁺	1.63	4.47	2.83	2.7 - 2.9
3	V ²⁺ , Cr ³⁺	0.70	5.20	3.87	3.7 - 3.9
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	0	5.48	4.90	4.8 - 4.9
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	5.92	5.92	5.92	5.7 - 6.0
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	6.71	5.48	4.90	5.0 - 5.6
7	Co ²⁺	5.63	5.40	3.87	4.3 - 5.2
8	Ni ²⁺	5.59	4.47	2.83	2.9 - 3.5
9	Cu ²⁺	3.55	3.00	1.73	1.8 - 2.1

1
2
3
4
5
4
3
2
1

Eltérések a fentebbi megállapítástól:

1) Esetenként a mágneses momentum kevesebb párosítatlan elektronnak felel meg: vannak ún. **kisspinszámú komplexek**.

Nagyspinszámú komplexnek azt a komplexet nevezzük, amelyben annyi párosítatlan elektron található, mint az adott szabad, gáz halmazállapotú fémionban lehetséges az elektronkonfigurációnak megfelelően.

2) Vannak olyan komplexek, amelyeknek a mágneses momentuma a kísérleti hibahatárnál nagyobb mértékben tér el a csakspin-momentumtól. (A különbséget akkor tekintjük szignifikánsnak, ha meghaladja a $0,05 \mu_B$ -t.)

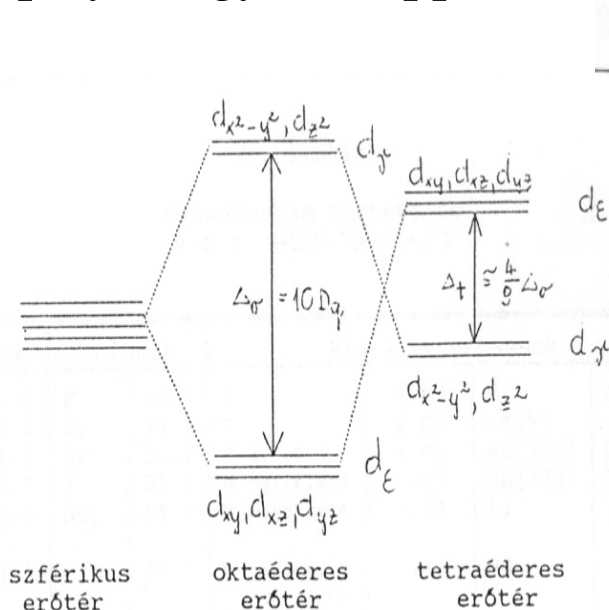
Ilyenkor azt mondjuk, van **pályamomentum-hozzájárulás**.

Az első átmentifém sorba tartozó ionok komplexeinek
mágneses momentuma (B.M.)

Ion	3d elek- tronok száma	NAGYSPINSZÁMÚ			KISSPINSZÁMÚ	
		Párosítatlan elektronok száma	Csak spin momentum (B.M.)	Kísérleti érték (B.M.)	Párosítatlan elektronok száma	Kísérleti érték (B.M.)
Ti ³⁺	1	1	1.73	1.73	-	-
V ⁴⁺				1.68-1.78		
V ³⁺	2	2	2.83	2.75-2.85	-	-
V ²⁺	3	3	3.88	3.80-3.90		
Cr ³⁺				3.70-3.90	-	-
Mn ⁴⁺				3.8 -4.0		
Cr ²⁺	4	4	4.90	4.75-4.90	2	3.20-3.30
Mn ³⁺				4.90-5.00	2	3.18
Mn ²⁺	5	5	5.92	5.65-6.10	1	1.80-2.10
Fe ³⁺				5.70-6.0	1	2.0 -2.5
Fe ²⁺	6	4	4.90	5.10-5.70	0	-
Co ³⁺				-	0	-
Co ²⁺	7	3	3.88	4.30-5.20	1	1.8
Ni ³⁺				-	1	1.8 -2.0
Ni ²⁺	8	2	2.83	2.80-3.50	0	-
Cu ²⁺	9	1	1.73	1.70-2.20	-	-

Kisspinszámú – nagyspinszámú komplexek

Mindig az **energetikailag kedvezőbb** forma alakul ki **$d^4 - d^7$ elektron-konfiguráció** esetén. Más elektronkonfigurációknál az energiaszintek, ill. a d-pályák egyféleképpen töltődhetnek be.

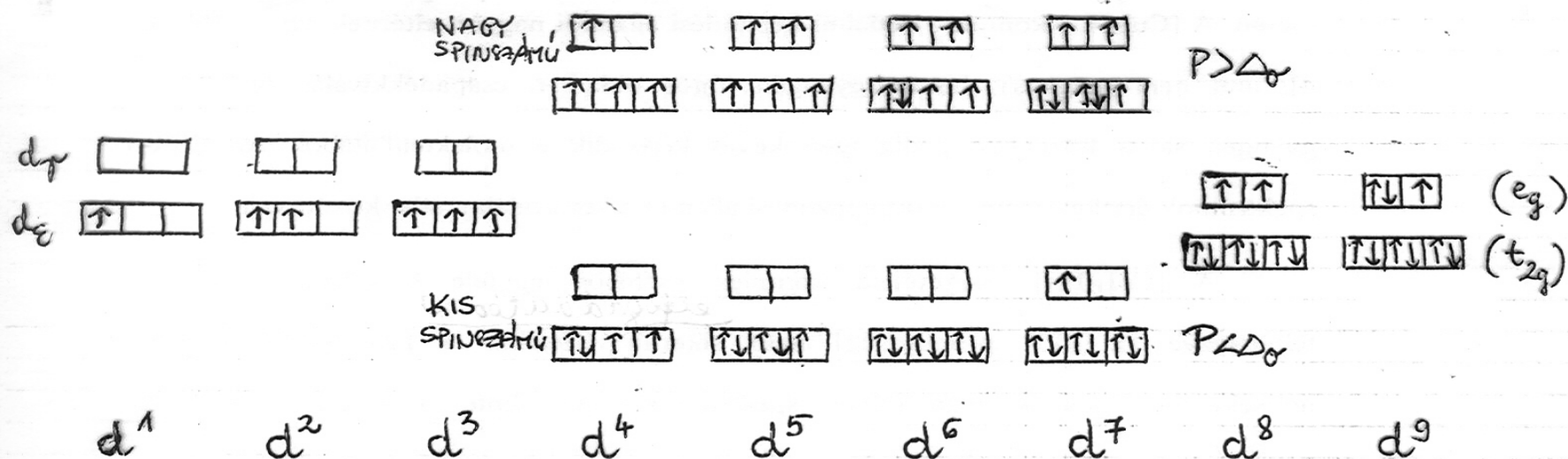


Néhány átmenetifém-ion elektronpárosítási-energiája

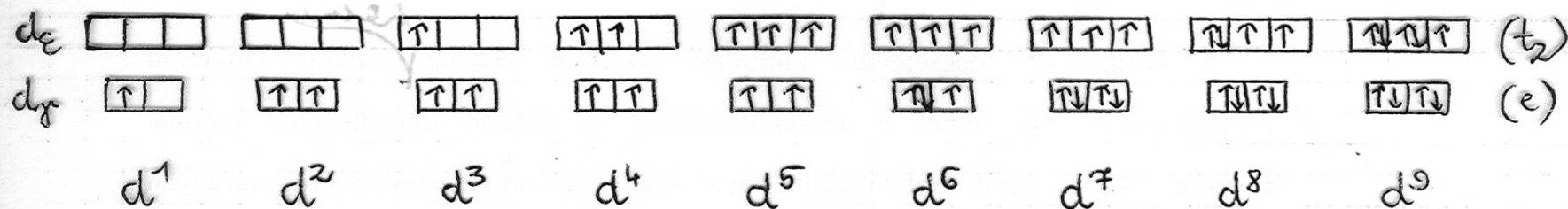
Elektron-konfiguráció	Ion	Elektronpárosítási energia kcal cm ⁻¹ egy párra, P	
		kcal	P/cm ⁻¹
$3d^4$	Cr ²⁺	67	23 520
	Mn ³⁺	80	28 000
$3d^5$	Mn ²⁺	73	25 490
	Fe ³⁺	86	30 000
$3d^6$	Fe ²⁺	50	17 620
	Co ³⁺	60	21 000
$3d^7$	Co ²⁺	64	22 520
	Ni ³⁺	80	27 000

Ha **$\Delta < P$** , vagyis kevesebb energia szükséges ahhoz, hogy egy elektron a magasabb energiájú pályát töltsse be, mint ahhoz, hogy az alacsonyabb energiájú pályára lépjen ugyan, de kialakuljon egy elektronpár, akkor **nagyspinszámú komplex** jön létre, ellenkező esetben kisspinszámú.

A d-pályák betöltődése oktaédres átmenetifém-komplexekben



d-pályák betöltődése tetraédres átmenetifém-komplexekben



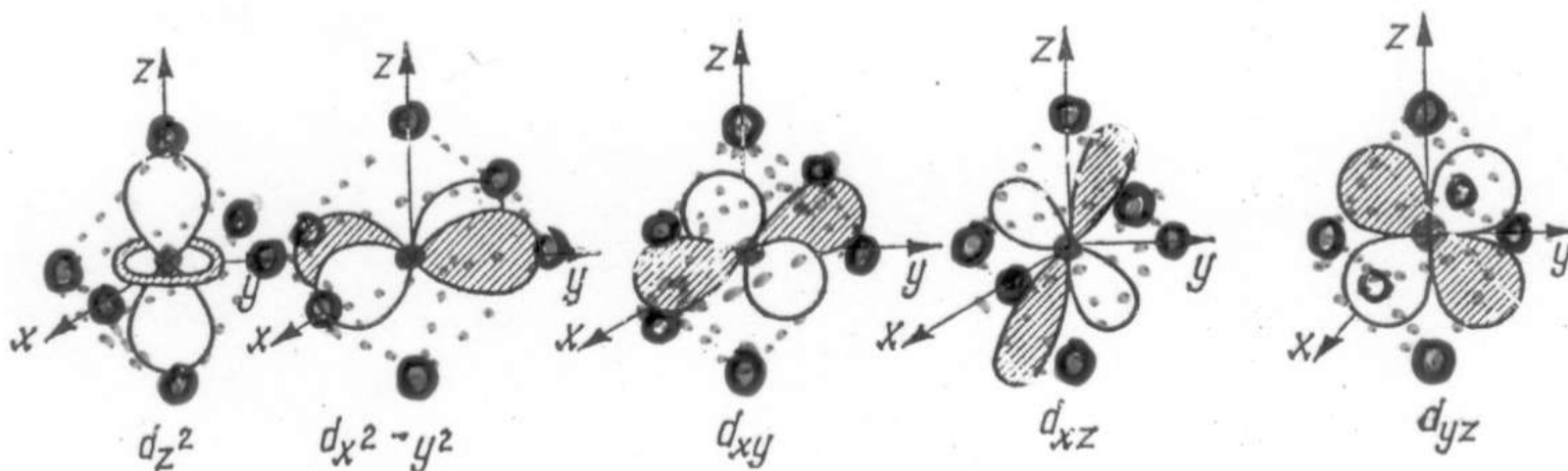
$P > \Delta_t \Rightarrow$ NAGY SPINÁRÁNY

Pályamomentum – hozzájárulás O_h és T_d szimmetria esetén

Akkor jön létre, ha vannak **egymásba forgatható d-pályák** a komplexben.

Ennek feltétele, hogy a **pályák alakja és energiája megegyezzen, betöltöttségük eltérjen** (ne legyenek egy-egy elektronnal vagy elektronpárral betöltve az azonos energiájú és alakú d-pályák).

A **szabad fémionban** lehet a legnagyobb a PMH, mert itt valamennyi pálya energiája azonos, és az azonos energiájú pályák közül négynek az alakja is megegyezik; itt a pályák betöltöttsége a meghatározó.



Szabályos oktaéderes és tetraéderes komplexekben egy kétszeresen elfajult (E_g , ill. E) és egy háromszorosan elfajult (T_{2g} , ill. T_2) energiaszintre hasad föl a szabad ion ötszörösen elfajult energiaszintje.

A kétszeresen elfajult energiaszintnek megfelelő d-pályák eltérő alakúak, ezért hiába egyezik meg az energiájuk, még megfelelő betöltöttségük esetén sem eredményezhetnek PMH-t.

Elegendő tehát a másik három, azonos alakú és energiájú d-pálya betöltöttségét vizsgálni. Ha ezek nem egyeznek meg, várható pályamomentum-hozzájárulás.

A következő táblázatban összefoglalva a várakozásokat, kiviláglik, hogy a PMH megléte vagy hiánya alapján valószínűsíteni lehet, hogy tetraéderes- vagy oktaéderes geometriájú-e a kérdéses komplex (ha más adatok alapján az alacsonyabb szimmetria kizárható).

Ion	n	OKTAÉDERES KISSPINSZÁMÚ		OKTAÉDERES (NAGYSPINSZÁMÚ)		TETRAÉDERES (NAGYSPINSZÁMÚ)	
		P.M.H. VAN NINCS		P.M.H. VAN NINCS		P.M.H. VAN NINCS	
Ti ³⁺	1	–		d _ε ¹			d _γ ¹
Ti ²⁺ , V ³⁺	2	–		d _ε ²			d _γ ²
V ²⁺ , Cr ³⁺	3	–			d _ε ³	d _γ ² d _ε ¹	
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	4	d _ε ⁴			d _ε ³ d _γ ¹	d _γ ² d _ε ²	
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	5	d _ε ⁵			d _ε ⁶ d _γ ²		d _γ ² d _ε ³
Fe ²⁺ , Co ³⁺	6		d _ε ⁶	d _ε ⁴ d _γ ²			d _γ ³ d _ε ³
Co ²⁺	7		d _ε ⁶ d _γ ¹	d _ε ⁵ d _γ ²			d _γ ⁴ d _ε ³
Ni ²⁺	8	–	–		d _ε ⁶ d _γ ²	d _γ ⁴ d _ε ⁴	
Cu ²⁺	9	–	–		d _ε ⁶ d _γ ³	d _γ ⁴ d _ε ⁵	

Tetraédres és oktaédres kobalt(II) és nikkel(II) vegyületek μ_{eff} értéke

vegyület	μ_{eff}	sztereokémia	vegyület	μ_{eff}	sztereokémia
$\text{Co}(\text{pi})_2\text{Cl}_2$	5,15	oktaéder	RbNiCl_3	2,95	oktaédres
$\text{Co}(\text{pi})_2\text{Br}_2$	4,50	tetraéder	RbNiBr_3	2,83	oktaédres
$\text{Co}(\text{pi})_2\text{I}_2$	4,47	tetraéder	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{NiCl}_4$	3,89	tetraédres
$\text{Co}(\text{pi})_2(\text{NCO})_2$	4,48	tetraéder	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{NiBr}_4$	3,80	tetraédres
$\text{Co}(\text{pi})_2(\text{NCS})_2$	5,11	oktaéder			
$\text{Co}(\text{pi})_2(\text{NCSe})_2$	5,14	oktaéder			

Alacsonyabb szimmetriáknál már legfeljebb két azonos energiájú d-pálya marad (a tetragonális D_{4h} és C_{4v} szimmetriájú komplexekben), vagy valamennyi d-pálya energiája eltér. Az első esetben bizonyos elektronkonfigurációknál lehetséges PMH, utóbbi esetekben a PMH „kioltódik” (nincs).

A fentebbi megállapítások az **alapállapot** pályamomentum-hozzájárulására vonatkoznak.

Olyan komplexekben azonban, ahol a központi fémionban erős a spin-pálya csatolás, a **gerjesztett állapotok** is befolyásolhatják a mágneses momentumot: adhatnak pályamomentum-hozzájárulást.

A gerjesztett állapotok hozzájárulása O_h és T_d szimmetriánál

$$\mu = \mu_{\text{csakspin}} \left(1 - \alpha \cdot \frac{\lambda}{\Delta} \right) \quad \text{ahol} \quad \begin{array}{l} \lambda \text{ a spin-pálya csatolási állandó} \\ \Delta \text{ az alapállapot és a gerjesztett} \\ \text{állapot közötti energiakülönbség} \\ \alpha \text{ konstans} \end{array}$$

A hozzájárulás λ előjelétől függően lehet pozitív vagy negatív.

A d-elektronok száma, a spin-pálya csatolási állandó és az α konstans az első átmenetifém sorban

fémion	$\Sigma d e^-$	λ_{ion}	α
Ti ³⁺	1	154	2
V ³⁺	2	108	4
Cr ³⁺	3	91	4
Cr ²⁺	4	57	2
Mn ³⁺	4	88	2
Fe ³⁺	5	88	0
Mn ²⁺	5	80	0
Fe ²⁺	6	-102	2
Co ²⁺	7	-177	4
Ni ²⁺	8	-315	4
Cu ²⁺	9	-829	2

Jahn – Teller-hatás (sztatikus ~)

Megmagyarázható ennek alapján, hogy milyen elektronkonfiguráció esetén várható az oktaéderes vagy tetraéderes szimmetria torzulása. A torzulás jellegére és mértékére vonatkozóan nem ad felvilágosítást.

A torzulás oka szemléletesen értelmezhető a betöltött d-pályáknak a ligandumokra gyakorolt taszító hatásával.

Ha mind az $E_{(g)}$ mind a $T_{2(g)}$ szinthez tartozó d-pályák betöltöttsége megegyezik, akkor ezen a kettő vagy három pályán együttesen gömbszimmetrikus a töltéseloszlás, így mindegyik ligandumra (donoratomra) azonos mértékű taszítás hat. Ilyenkor nem várható torzulás.

Ha viszont a töltéseloszlás aszimmetrikus, torzulás lép föl.

Oktaéderes komplexek, kis- vagy nagyspinszámú

Szimmetrikus töltéseloszlás, szabályos geometria

$$d_{\varepsilon}^3, d_{\varepsilon}^6, d_{\varepsilon}^3 d_{\gamma}^2, d_{\varepsilon}^6 d_{\gamma}^2$$

$$\begin{array}{cccc} d^3 & d^6 & d^5 & d^8 \end{array} \quad [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ szabályos oktaéderes}$$

kisspsz. nagyspsz.

Aszimmetrikus töltéseloszlás, geometriai torzulás

$$d^1, d^3, d^4, d^6, d^8, d^9 \quad [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ erős torzulás (megnyúlt)}$$

Tetraéderes komplexek, nagyspinszámú

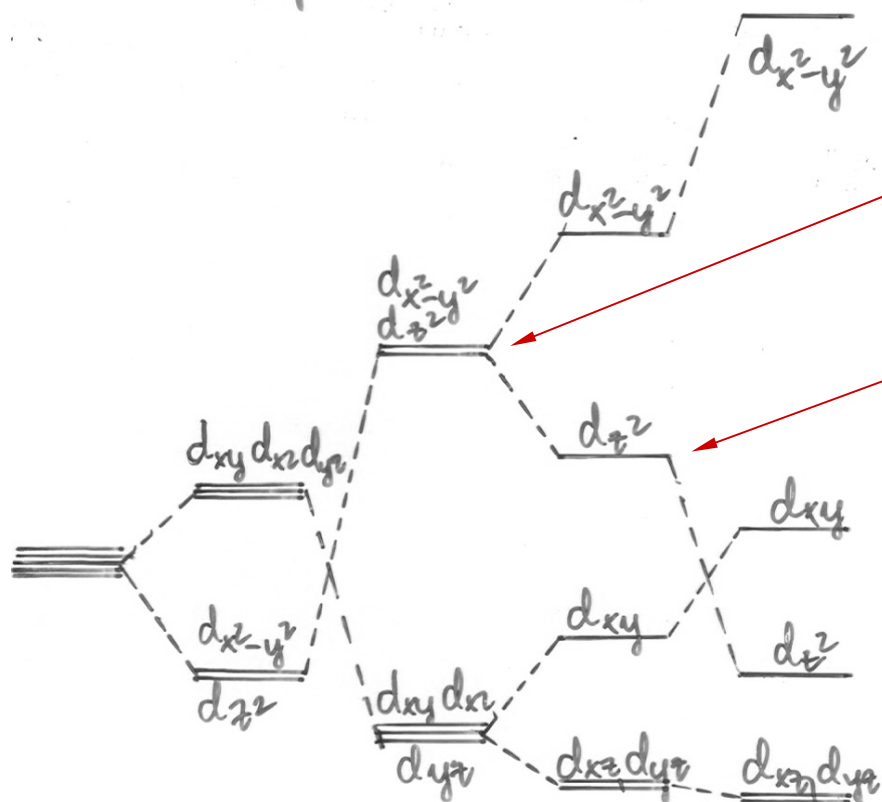
Szimmetrikus töltéseloszlás, szabályos geometria

$$d_{\gamma}^2, d_{\gamma}^2 d_{\varepsilon}^3, d_{\gamma}^4 d_{\varepsilon}^3$$

$$d^2 \quad d^5 \quad d^7$$

Aszimmetrikus töltéseloszlás, geometriai torzulás

$$d^1, d^3, d^4, d^6, d^8, d^9$$



d^4 nagyspínszámú oktaéderes elektron e pályák egyikén

d^4 megnyúlt négyzetes bipiramisos elektron ezen a pályán

ENERGIANYERESÉG

