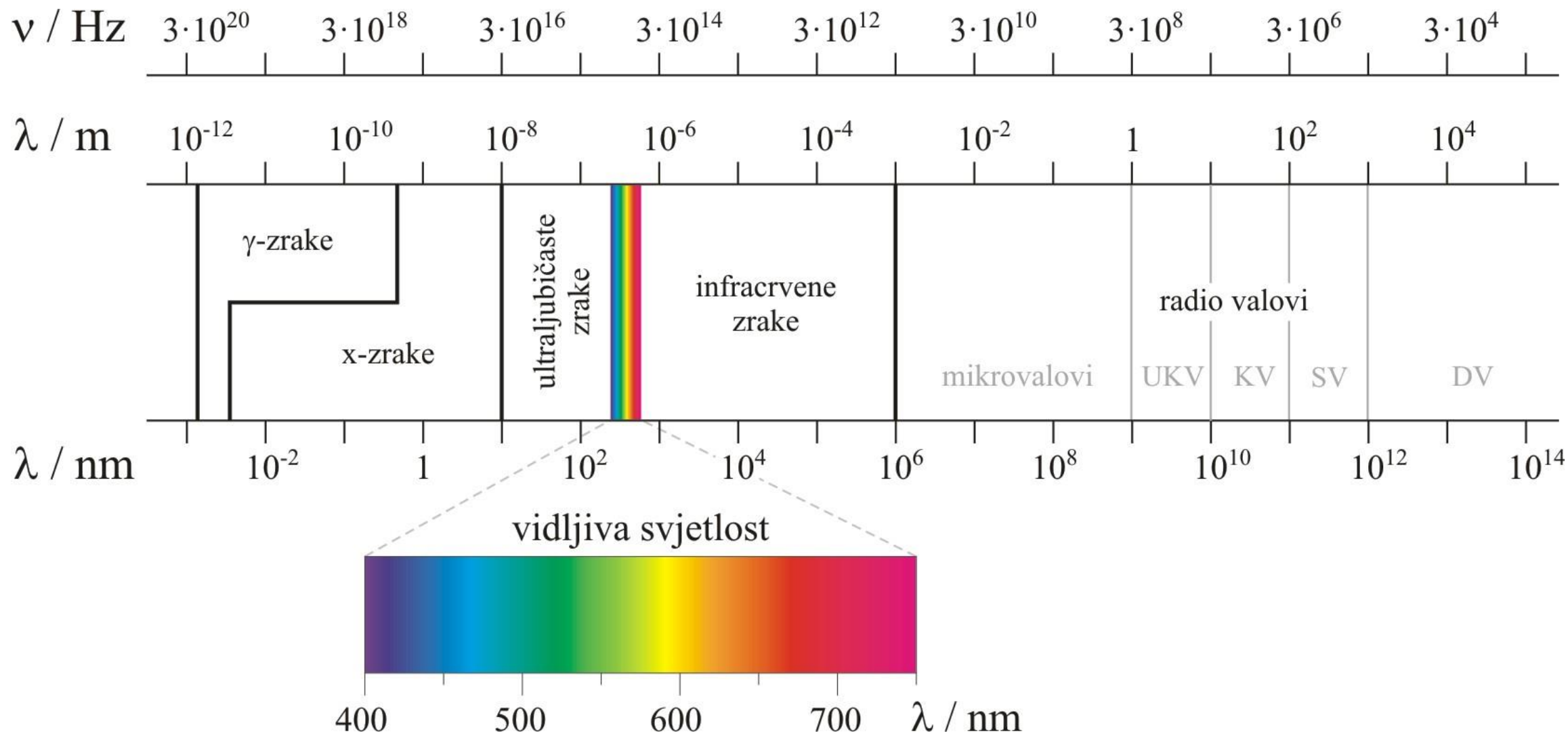


Kvadratni, tetraedarski, ... kompleksi

Anorganska kemija 2

Seminar

EM spektar



Elektronski prijelazi

- Izborna pravila
 - Spinsko: $\Delta S = 0$
 - Laporteovo: $\Delta l = +/-1$
- Dozvoljeni prijelazi: $S \leftrightarrow P, P \leftrightarrow D, D \leftrightarrow F \dots$
- Zabranjeni prijelazi: $S \leftrightarrow S, P \leftrightarrow P, D \leftrightarrow D \dots$

- Dozvoljeni $d \leftrightarrow d$ prijelazi: vibronska sprega – privremeni gubitak centra simetrije

Prijelaz	$\epsilon_{max.} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	
Spin zabranjen	< 1	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (visokospinski)
Laporte-zabranjen, spin-dozvoljen	1 – 10 10 – 1000	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
Prijenos naboja	1000 – 50000	$[\text{MnO}_4]^-$

Zadatak 1.

- Kod visokospinskog oktaedarskog kompleksa nekog metala elektronske konfiguracije d^2 prijelaz elektrona s nižeg na viši energetski nivo je spinski dozvoljen, dok u slučaju niskospinskog oktaedarskog kompleksa metala elektronske konfiguracije d^4 nije dozvoljen. Objasnite odgovor!

Zadatak 2.

- a) Kod kojeg od sljedeća dva kompleksa $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i niskospinskog kompleksa kroma(II) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ elektronski prijelaz je spinski dozvoljen. Objasnite!
- b) Vrijednost ε maks je za oko 100 puta veća u elektronskom spektru $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ od one u spektru $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksa. Objasnite!
- c) Objasnite zašto je elektronski prijelaz iz visokospinskog $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ spin-zabranjen, dok je u slučaju $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ spin-dozvoljen.

Zadatak 3.

- Zeleni kloro kompleks bakra(II) priređen je reakcijom otopine kalijevog klorida i otopine bakrovog(II) klorida. Nastali produkt je podvrgnut kemijskoj analizi i dobiveni su sljedeći rezultati:
- 0,2571 g uzorka kompleksa otopi se u razrijeđenoj HCl i bakar istaloži sumporovodikom. Nastali talog se profiltrira, ispere i reducira vodikom te važe kao bakrov(I) sulfid (0,0641 g). Filtratu se smanji volumen uparavanjem, dopuni do 100 mL i u alikvotni volumen od 50 mL doda otopina natrijevog tetrafenilborata. Dobiveni talog se osuši i vagne i dovaga iznosi 0,2883 g. Druga odvaga soli bakra (0,1643 g) otopi se u razrijeđenoj dušičnoj kiselini i dodatkom srebrovog nitrata istaloži srebrov klorid. Opran i osušen talog važe 0,2955 g. Razlika do 100 % odgovara sadržaju vode.
- Napišite jednadžbe reakcija do kojih dolazi tijekom analitičke identifikacije kompleksa. Na osnovi navedenih podataka napišite empirijsku formulu kompleksa. Na osnovi elektronskih spektara dobiveni su podaci o energijama d-orbitala metala: $E(d_{z^2}) > E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{xz}) \approx E(d_{yz}) > E(d_{xy})$. Nacrtajte odgovarajući energetska dijagram d-orbitala bakrovog iona s razmještajem elektrona i objasnite ga. Na osnovi svih podataka nacrtajte strukturnu formulu kompleksa i nazovite ga po pravilima anorganske nomenklature.

Zadatak 4.

- Neutralni makrociklički ligand s 4 donorska atoma daje crveni dijamagnetični kompleks Ni(II) s perkloratom kao anionom. Kada se perkloratni anion zamijeni s dva tiocijanatna liganda kompleks postaje ljubičast i paramagnetičan. Objasnite navedenu promjenu! Odgovor mora sadržavati i odgovarajuće prikaze cijepanja *d*-orbitala pod utjecajem kristalnog polja za crveni i za ljubičasti kompleks Ni(II).

Zadatak 5.

- a) Objasnite značenje pojmova kelatni kompleks odnosno kelatni ligand
- b) Izračunajte vrijednost magnetskog momenta po jednoskopskoj (samospinskoj) formuli za komplekse $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ i $[\text{MnF}_6]^{3-}$
- c) Prikažite cijepanje d -orbitala metala pod utjecajem kvadratnog kristalnog polja liganada

Zadatak 6.

- Reakcijom niklovog(II) hidroksida i pentan-2,4-diona nastaje modrozeleni kompleks A u čiji sastav ulaze i dvije molekule vode. Taj se kompleks, sublimacijom uz sniženi tlak, prevodi u bezvodni kompleksni spoj B. Kemijska analiza spoja B dala je sljedeće rezultate: uzorku kompleksa B (0,1285 g) dodana je klorovodična kiselina, a zatim je nikal istaložen dodatkom dimetilglioksima. Dobiveno je 0,1445 g crvenog taloga, molekulske formule, $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Spaljivanjem uzorka kompleksa (5,138 mg) dobiveno je 8,801 mg CO_2 i 2,539 mg H_2O . Razlika do 100% odgovara sadržaju kisika. Koordinacijski broj nikla u kompleksu B iznosi 6.
- Otapanjem kompleksa B u piridinu nastaje kompleks C. Kemijska analiza dala je sljedeće podatke: 0,236 g kompleksa C otopljeno je u klorovodičnoj kiselini i otopina je podvrgnuta elektrolizi. Na katodi je opažen porast mase od 0,0335 g. Druga odvaga uzorka kompleksa C (0,210 g) spaljena je metodom po Dumasu i dobiveno je 12,10 mL N_2 pri 20 °C i tlaku od $1,01325 \cdot 10^5$ Pa. Treća odvaga istog kompleksa (8,630 mg) spaljivanjem je dala 18,300 mg CO_2 i 4,500 mg H_2O . Razlika do 100% odgovara sadržaju kisika.

a) Napišite molekulske formule kompleksa A i C.

b) Kompleksi A i C su *trans* izomeri. Nacrtajte njihove strukturne formule.

c) Smije li se uzorak kompleksa C sušiti iznad H_2SO_4 ?

Zadatak 7.

- Kako biste objasnili da je $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ tamnoplave boje dok je vodena otopina koja sadrži $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ružičasto obojena?

- Prikažite cijepanje d orbitala u spoju $[VO(acac)_2]$.

