

Priprava i magnetska svojstva alkalida i elektrida

Nastupno predavanje

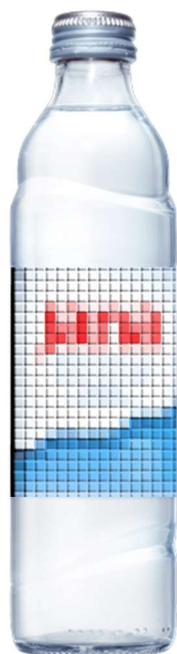
dr. sc. Edi Topić

Zagreb, 9. siječnja 2025.

Polarna otapala uglavnom burno reagiraju s alkalijskim metalima

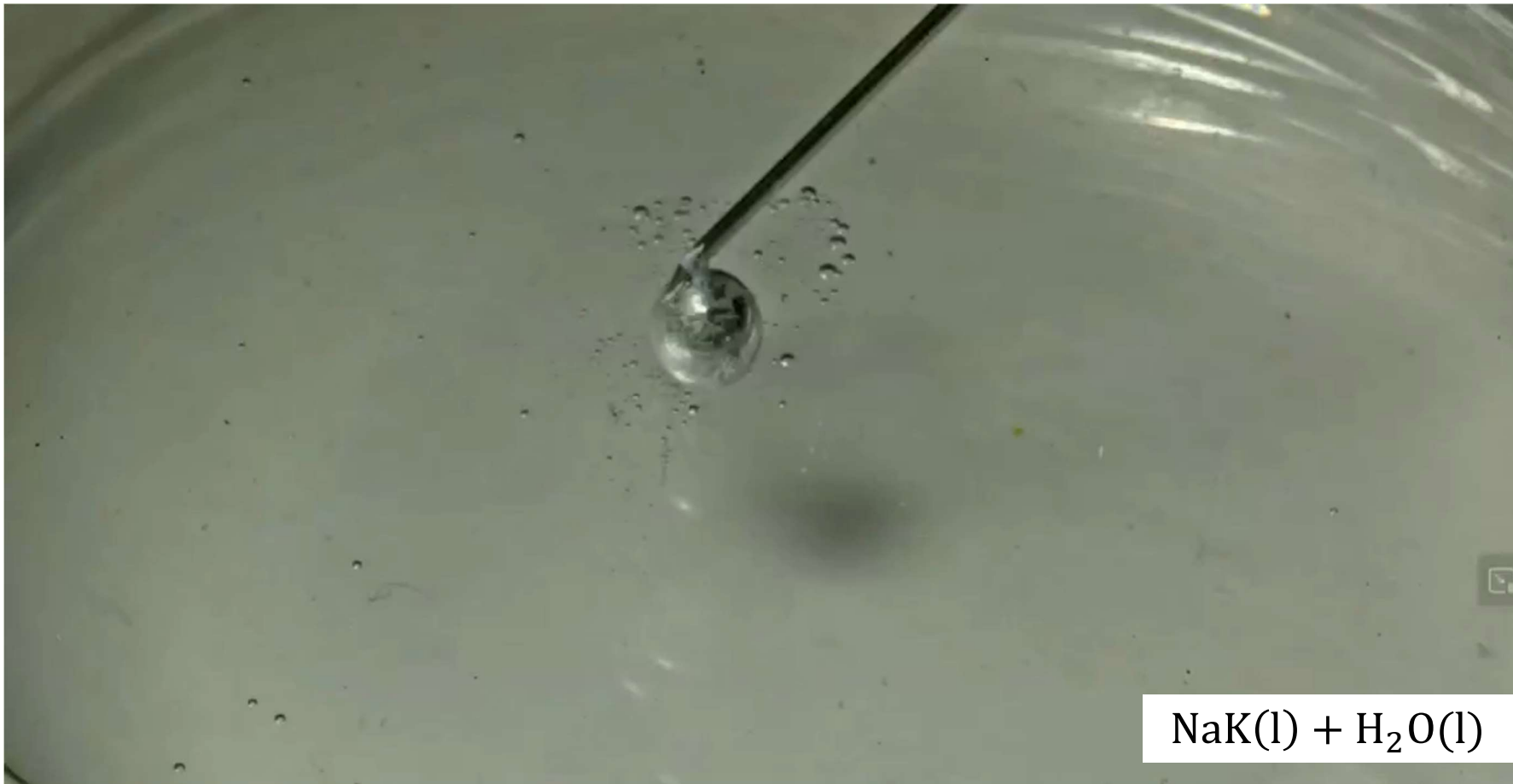


+



Jednadžba kemijske reakcije?

Lako je previdjeti detalje burne reakcije

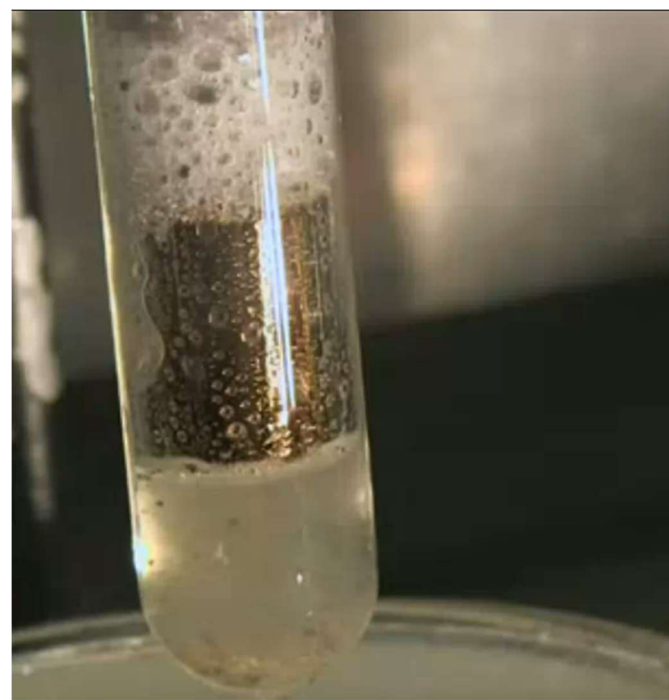


Tekući amonijak *otapa* alkalijske metale



Niska koncentracija

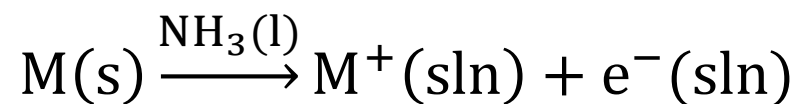
M(sln)



Visoka koncentracija

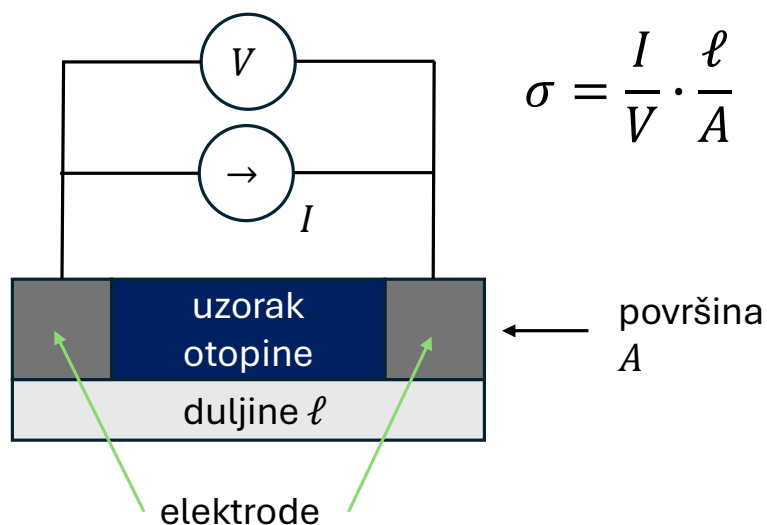
Hipoteza

Atomi alkalijskih metala u tekućem amonijaku disociraju na solvatirane katione metala i **solvatirane elektrone**



Kako se to dokazalo?

Mjerenjem električne
provodnosti otopine



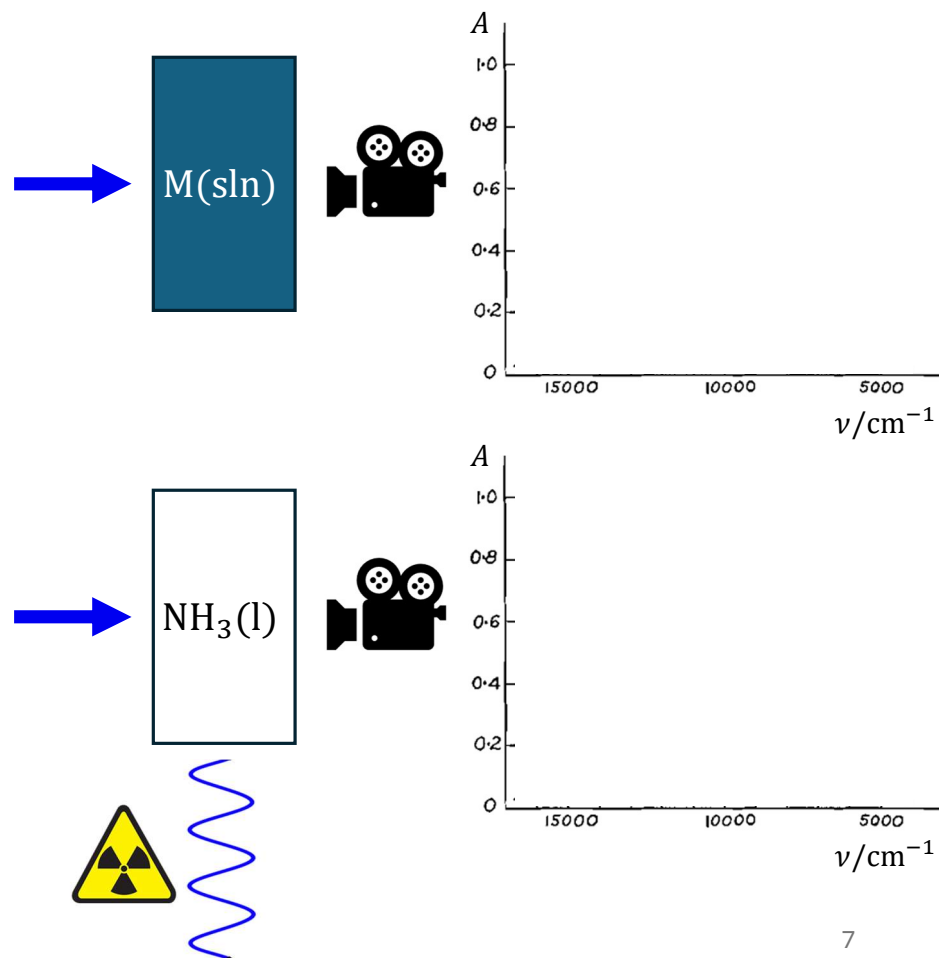
$$\sigma(\text{M(sln)}) \sim \sigma(\text{M(s)})$$

Provodnost proporcionalna
 $c(\text{M(sln)})$.
Nisu opažene reakcije na
elektrodama.

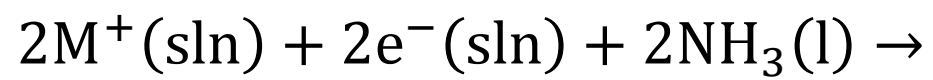
Kako se to dokazalo?

Mjerenjem apsorpcijskog spektra otopine u Vis/NIR području

M(sln) ima apsorpcijski spektar sličan e^- (sln) dobiven npr. pulsnom radiolizom

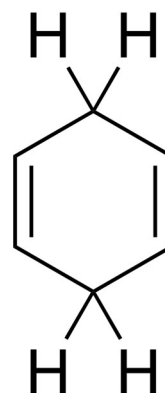
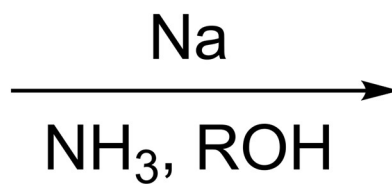
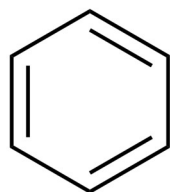


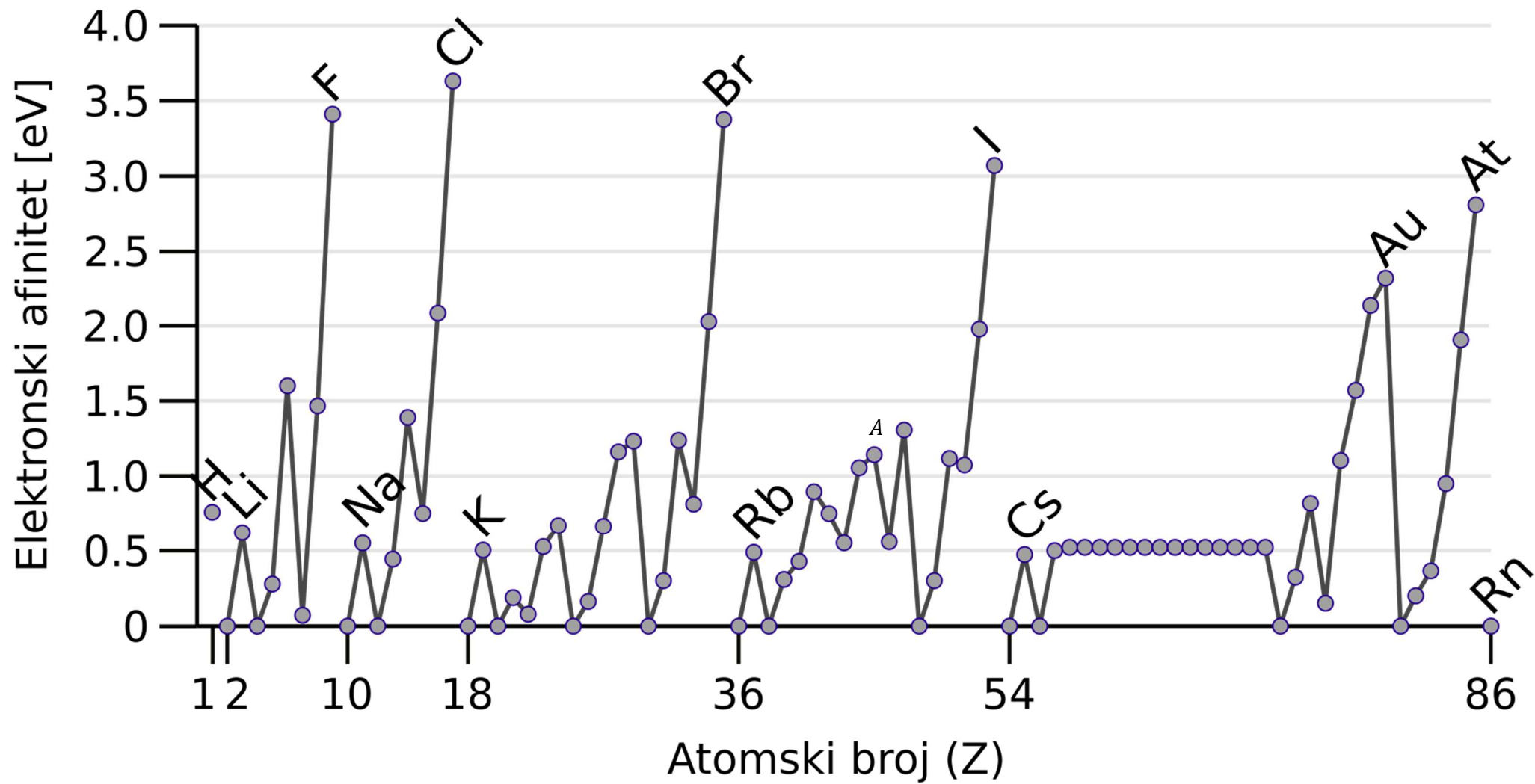
Solvatirani elektron je jak reducens



?

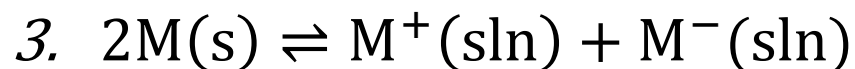
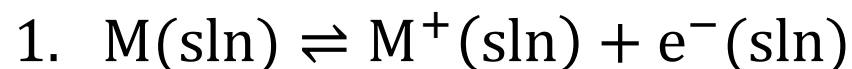
Birchova redukcija





Alkalidi u otopini

Priprava alkalida može se opisati s tri kemijske ravnoteže:



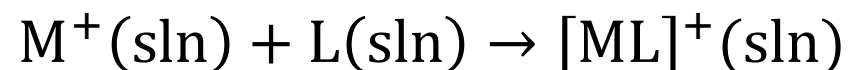
U tekućem amonijaku ravnoteže 1 i 2 pomaknute su prema produktima – koncentracija alkalida mala

Stabilizacija alkalida u otopini

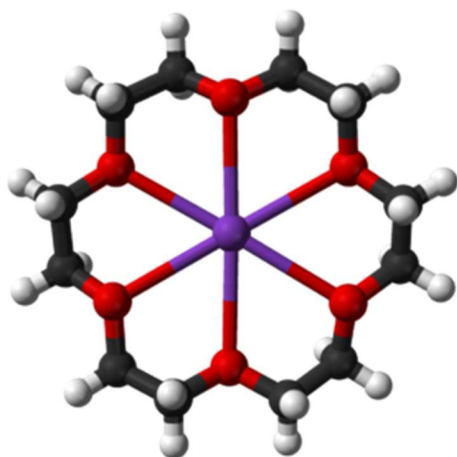
1. $M(\text{sln}) \rightleftharpoons M^+(\text{sln}) + e^-(\text{sln})$ – **pogoduje** →
2. $M^-(\text{sln}) \rightleftharpoons M(\text{sln}) + e^-(\text{sln})$ – **pogoduje** ←
3. $2M(\text{s}) \rightleftharpoons M^+(\text{sln}) + M^-(\text{sln})$ – **pogoduje** →

Jed(i)na strategija:

Uklanjanje $M^+(\text{sln})$ iz ravnoteže



Kemijski „zatvori”



Kruna eteri

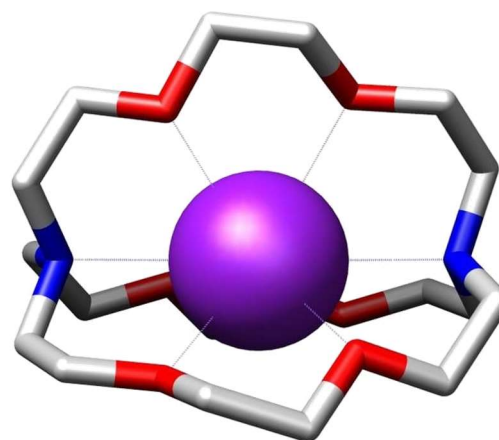
Nomenklatura:

N-kruna-M (*NCM*)

N = ukupan broj atoma u prstenu

M = broj atoma kisika u prstenu

Kako bi nazvali
ove primjere?

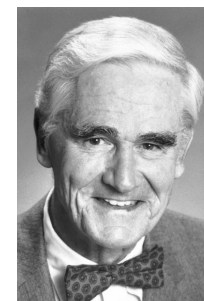


Kriptandi

Nomenklatura:

[x.y.z]-kriptand (Cx. y. z)

x, y, z – broj atoma kisika u
pojedinom lancu



Donald J. Cram



Jean-Marie Lehn



Charles J. Pedersen

Nobelova nagrada 1987.

Značajno **povećavaju topljivost** alkalijskih metala u
tekućem amonijaku!

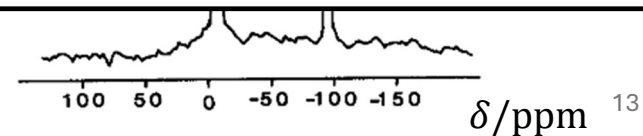
U otopini je M^- (sln) upravo monoanion M^-

Kemijski pomaci alkalidnih aniona ne ovise značajno o otapalu!

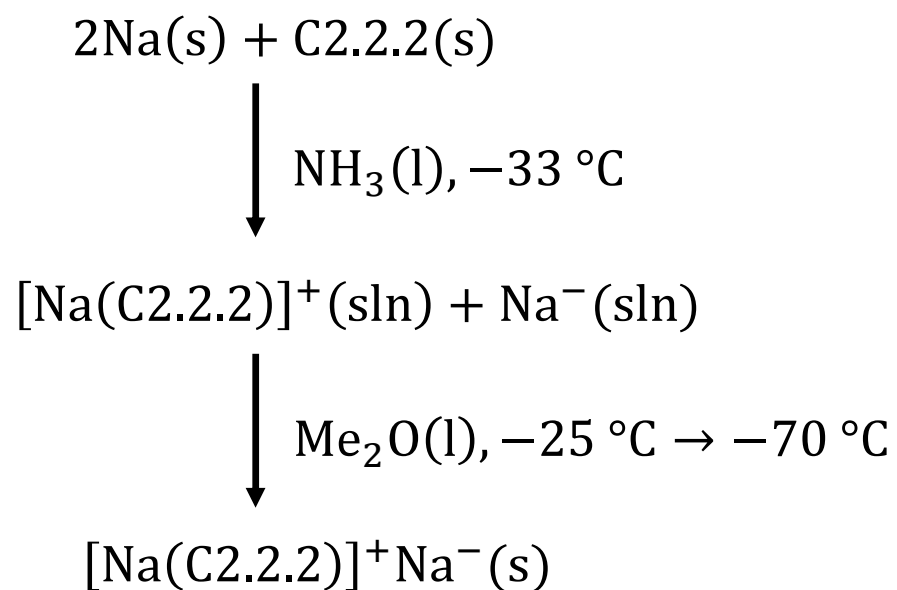
Što možemo zaključiti o solvataciji M^- ?

„Prošireni ion”

Ionski par
[kation, dielektron]



Alkalidi mogu kristalizirati iz otopine



Očekujete li da su kruti alkalidi stabilni?

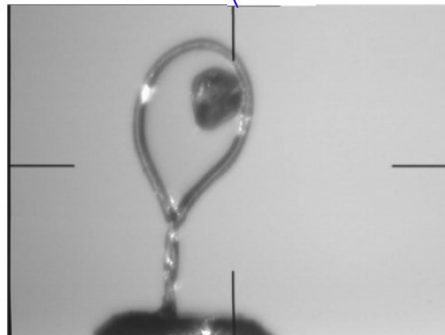
U kakvim uvjetima ih treba čuvati?



Strukturalna karakterizacija krutina

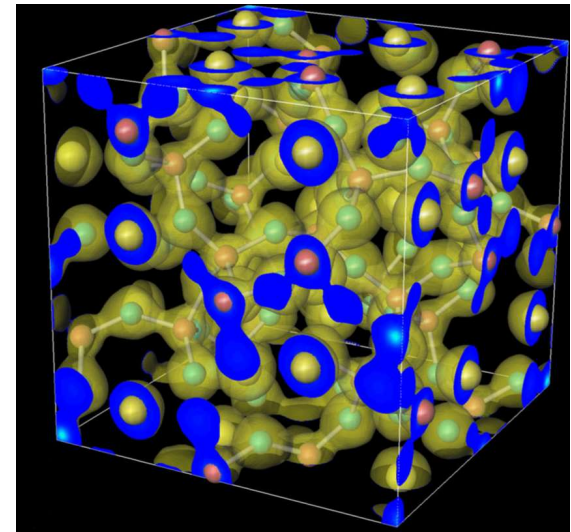


Kristalni uzorak



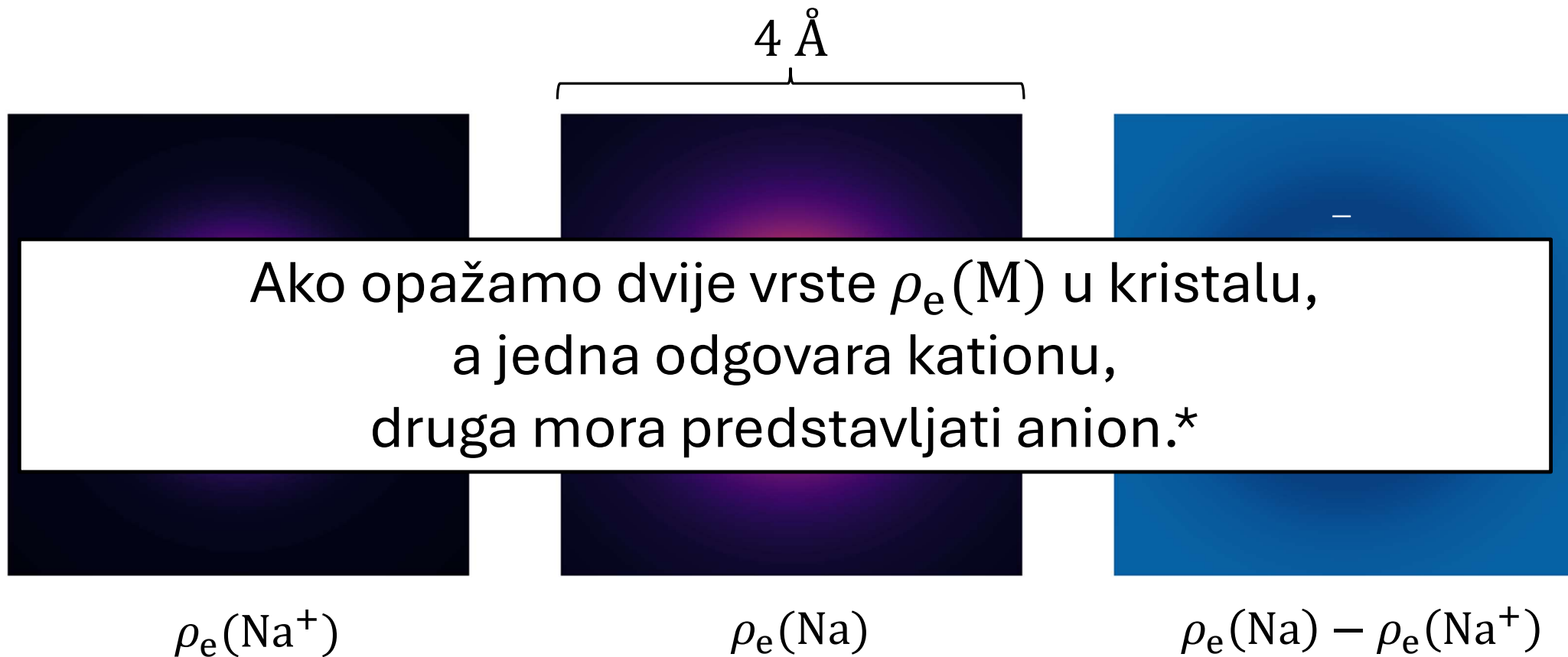
Difrakcija rendgenskog zračenja
na jediničnom kristalu

malo
trigonometrije



$\rho_e(\text{kristal})$

Iz difrakcijskih podataka možemo razlikovati kation i atom



$\rho_e(\text{Na}^+)$

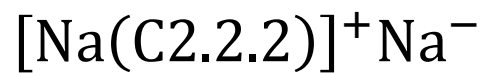
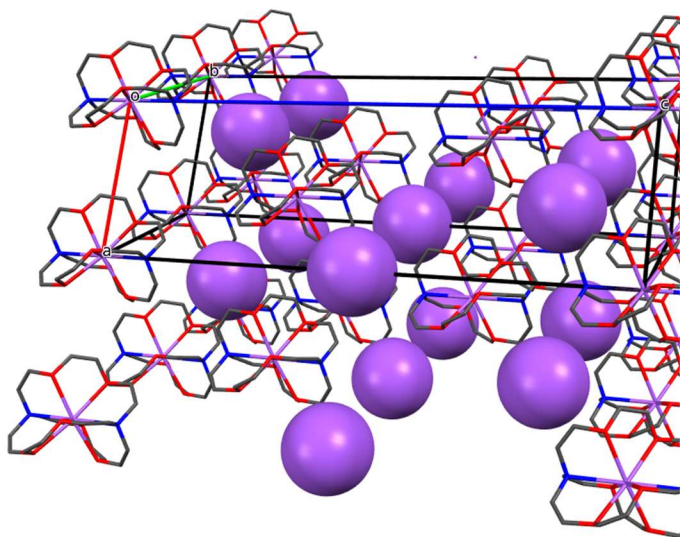
$\rho_e(\text{Na})$

$\rho_e(\text{Na}) - \rho_e(\text{Na}^+)$

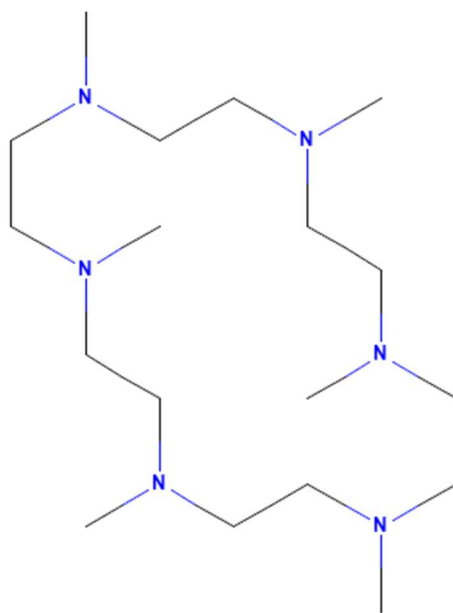
Još uvijek ne znamo kako izgleda $\rho_e(\text{M}^-)$!

*Ili smo se grdno zeznuli

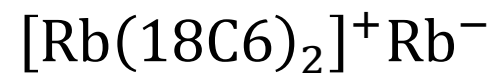
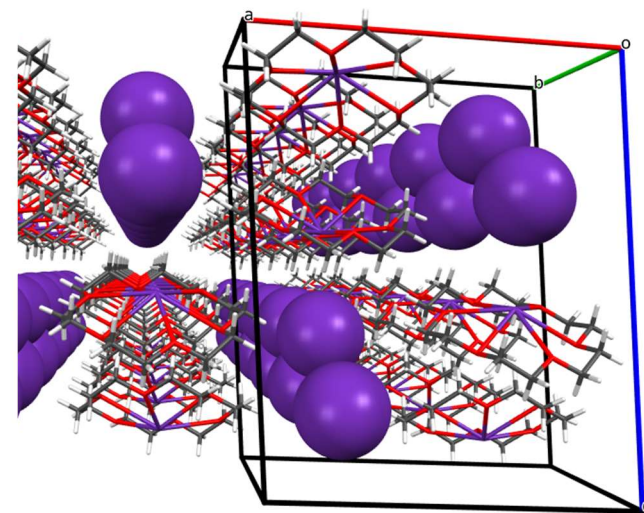
Strukture kristalnih alkalida



Izolirani anioni



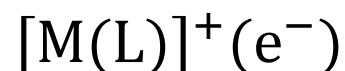
Ionski parovi
Nema prijenosa naboja



Anionski lanci

Elektron kao anion – elektridi

Iz otopine $M(\text{sln})$ sa suviškom liganda kristaliziraju elektridi:

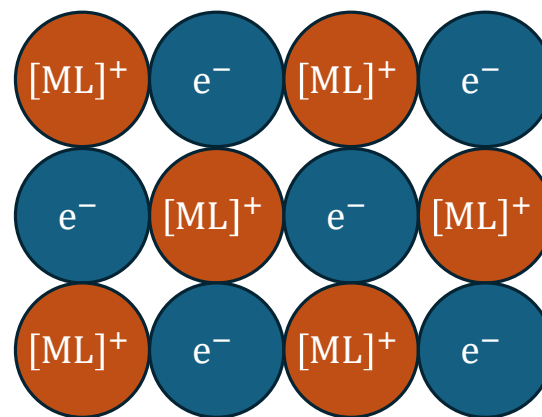
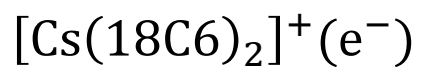
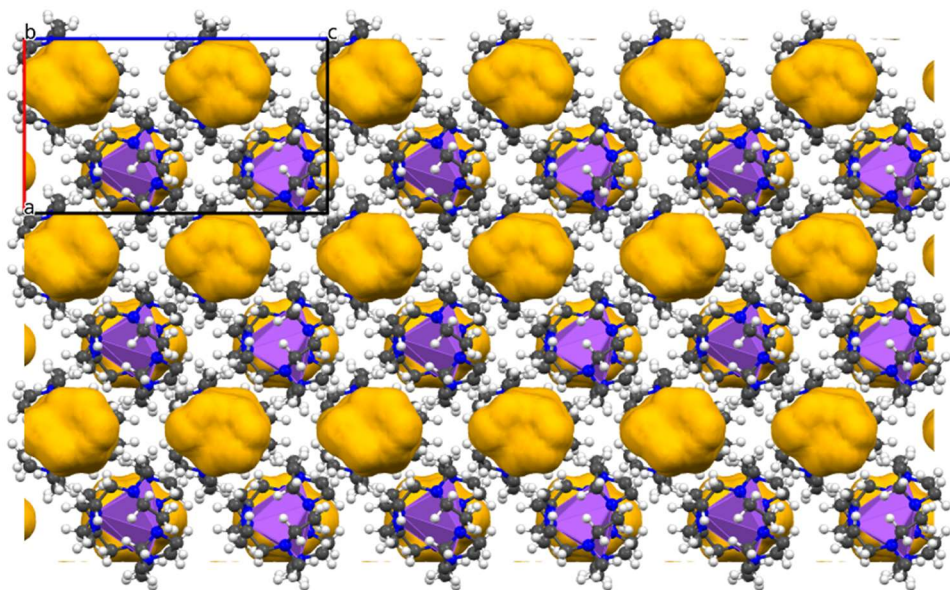


Kristalne strukture elektrida imaju šupljine s niskom ρ_e , pa zaključujemo da u njima obitavaju elektroni.

Elektridi su tamnoplave ili crne nestabilne krutine.

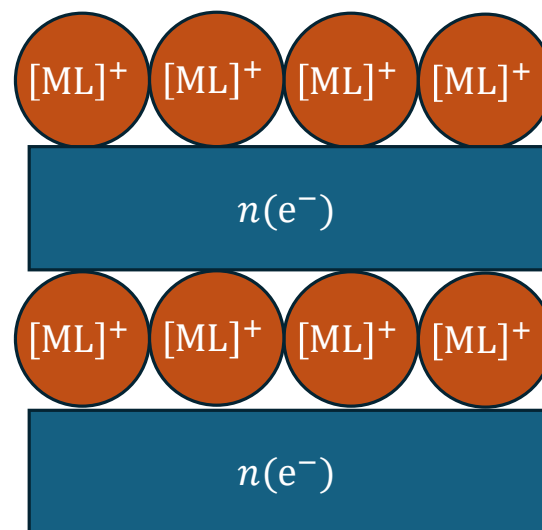
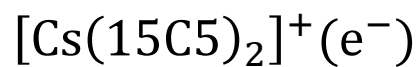
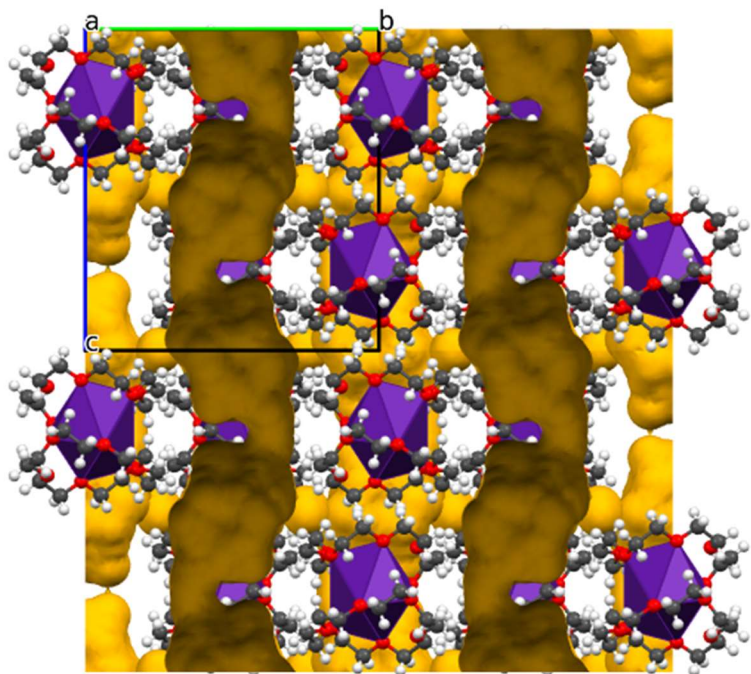
Svojstva im se razlikuju ovisno o geometriji šupljina.

Elektrid s diskretnim šupljinama



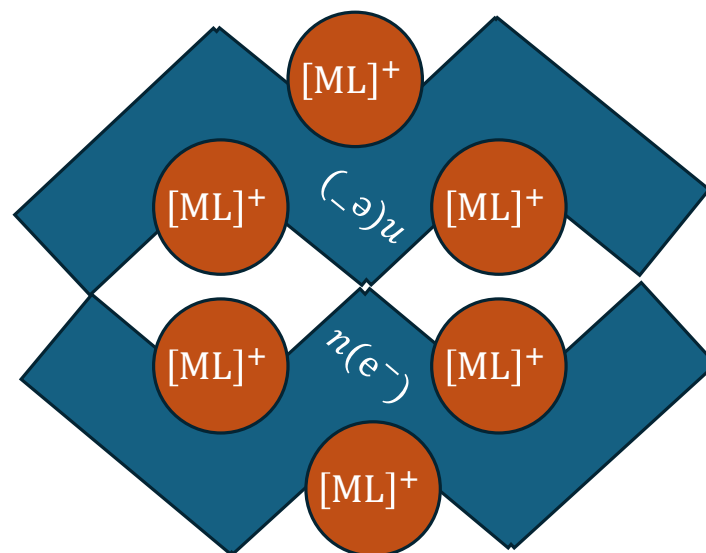
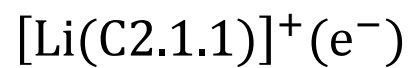
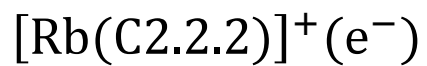
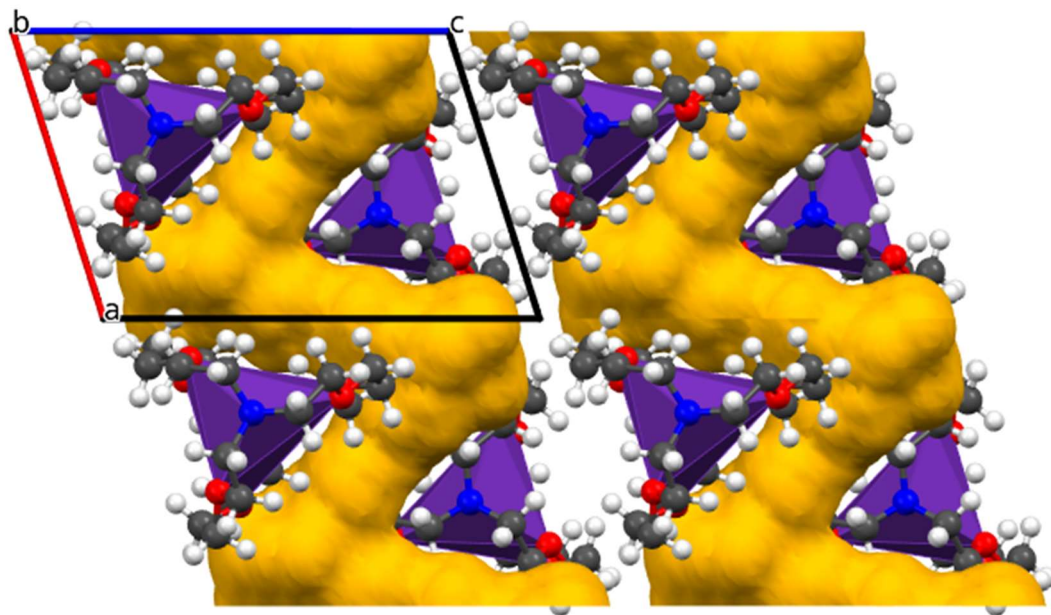
(Ne baš) gusta slagalina
kationa i aniona

Elektrid s ravnim kanalnim šupljinama

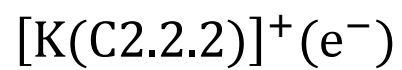
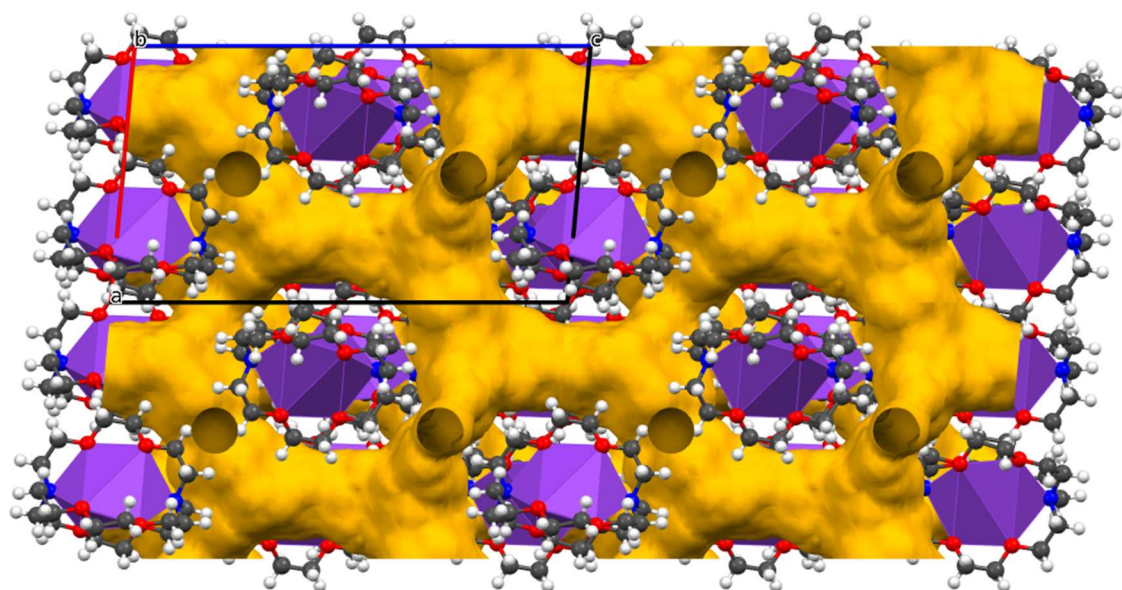


Djelomična delokalizacija elektrona

Elektridi s cik-cak kanalnim šupljinama



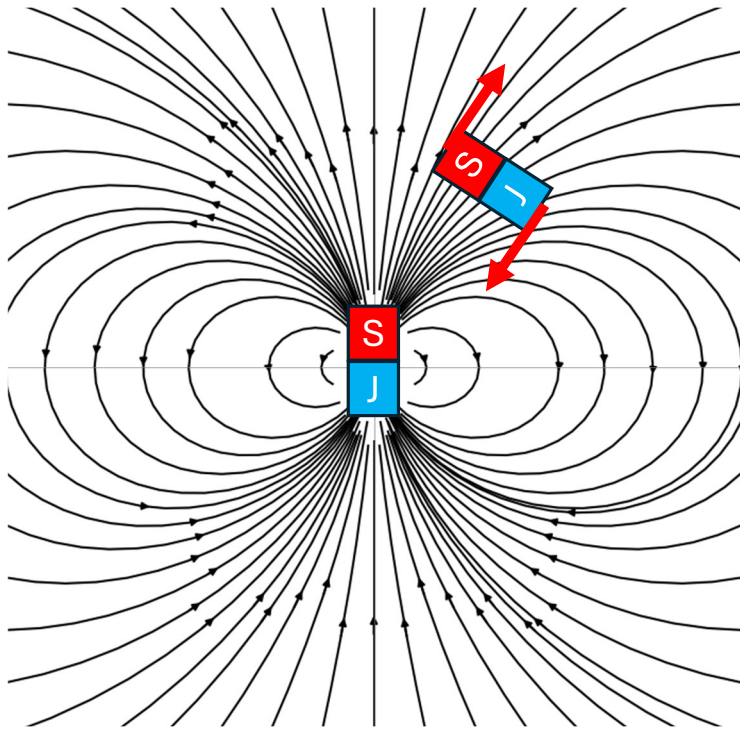
Elektridne saće



Elektroni delokalizirani
Visoka provodnost

Magnetska svojstva alkalida i elektrida

Magnetizam ukratko



Magnetske silnice oko magnetskog dipola

Gibanje naboja uzrokuje magnetsko polje

Naboj koji se giba unutar nekog volumena tvori magnetski dipol („magnetić”).

Na magnetski dipol u magnetskom polju djeluje moment sile.

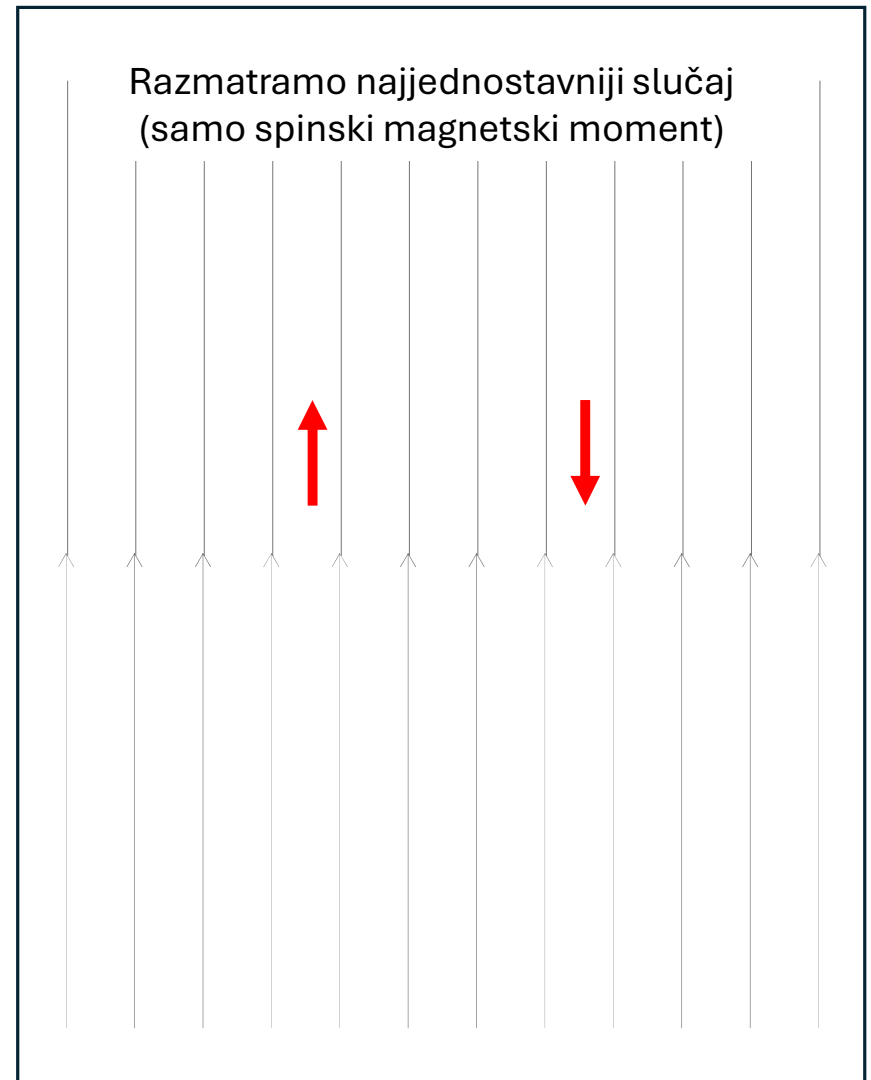
Veličina koja govori koliko jako magnetsko polje zakreće dipol zove se **magnetski moment**.

Magnetizam ukratko

Tvari su pune naboja koji se gibaju – elektrona!

Vrtnja elektrona oko atoma ili iona uzrokuje ***orbitalni magnetski moment***. Kod lokaliziranih elektrona iščezava.

Elektroni imaju i svojstveni, uvijek prisutan tzv. ***spinski magnetski moment***.



Magnetske veličine

Razlikujemo \mathbf{B} [T] (magnetsku indukciju)
i \mathbf{H} [A m⁻¹] (jakost magnetskog polja).

\mathbf{B} mjerimo, a \mathbf{H} kontroliramo (npr. elektromagnetom).

U vakuumu:

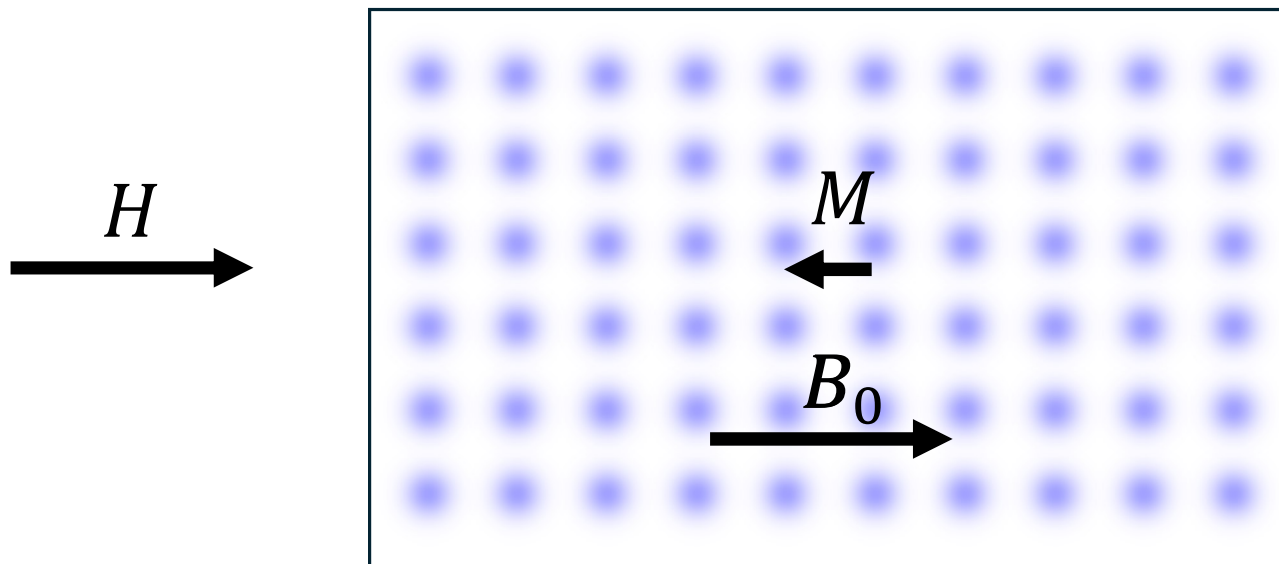
$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

μ_0 - permeabilnost vakuuma $\approx 10^{-6}$ T m A⁻¹

U materijalima \mathbf{B} i \mathbf{H} nisu nužno proporcionalni – *magnetizacija* (v. ploča)

Diamagnetizam se opaža u svim materijalima

Fizika uključena



$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

Je li χ veći ili manji od nule?
Za različite materijale?

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}$$

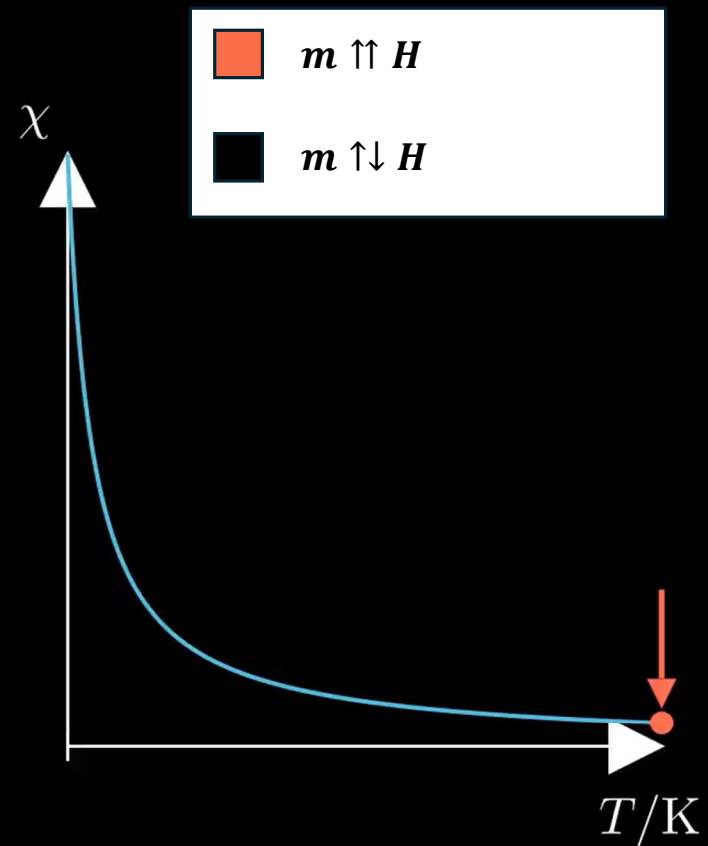
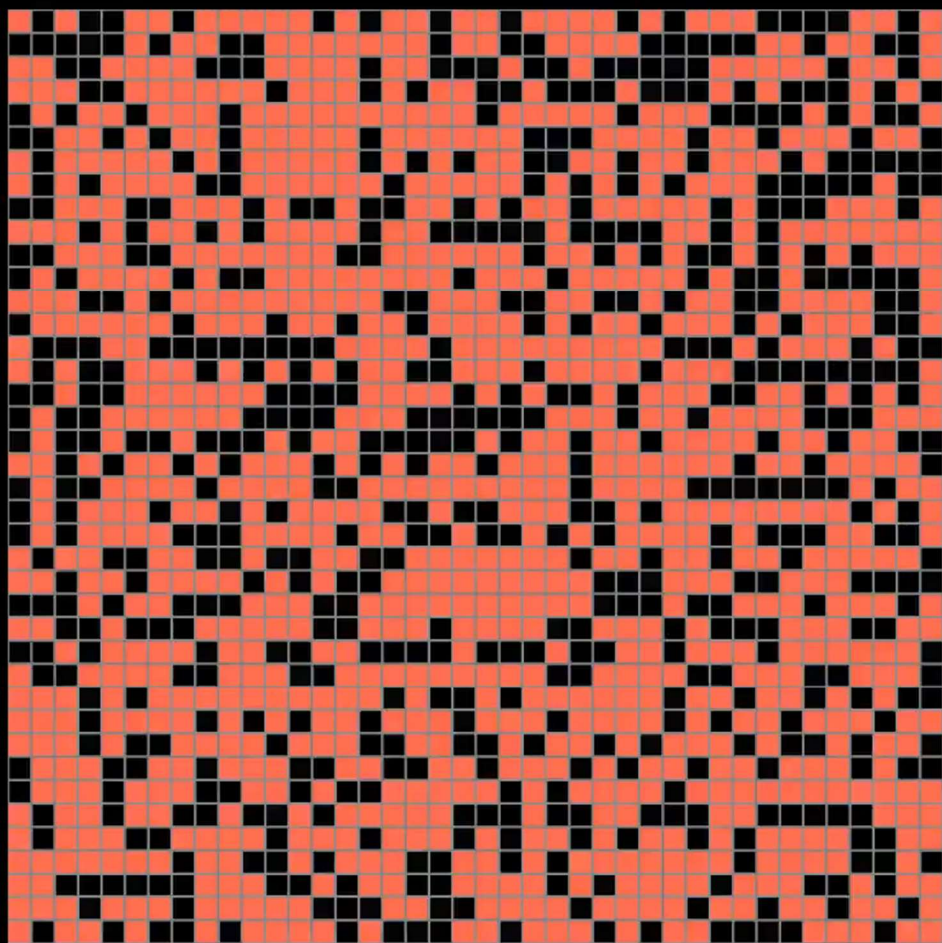
Paramagnetizam

Spareni elektroni ne doprinose* magnetizaciji. **Zašto?**

Nespareni elektroni doprinose magnetizaciji, a koliko točno ovisi o kvantnom stanju u kojem se nalaze, te interakciji sa okolnim elektronima.

Iz temperaturne ovisnosti M , odnosno χ možemo saznati koliki je magnetski moment nesparenih elektrona

*osim diamagnetskog doprinosa 28



Magnetska svojstva alkalida

Alkalidi bi trebali biti diamagneti!

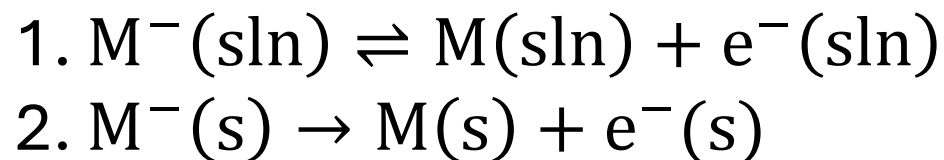
Npr. za $[\text{Na}^+(\text{C2.2.2})]\text{Na}^-$

Elektronska konfiguracija Na^+ je ?

Elektronska konfiguracija Na^- je ?

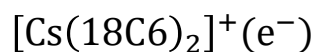
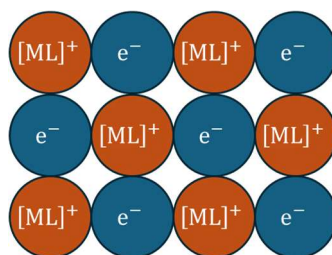
Ali:

1. Izolirani alkalidi su slabi paramagneti!
2. Izolirani alkalidi su obojene krutine!

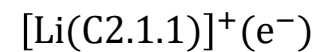
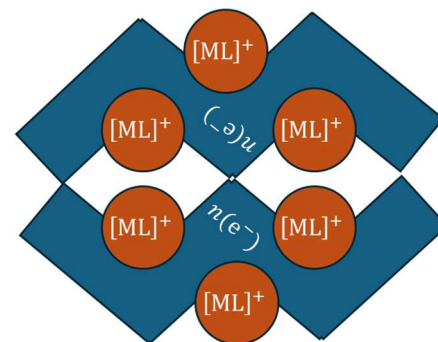
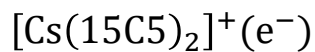
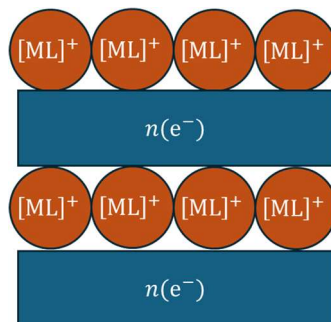


Magnetska svojstva elektrida

Lokalizirani i udaljeni
nespareni elektroni –
paramagnet



Delokalizirani
nespareni elektroni –
nastajanje spinskih
parova ili uređena
magnetska stanja



Primjena M(sln)

- Organska sinteza (Birchova redukcija, kemija radikala)
- Priprava reaktivnih intermedijera
- Priprava nanočestica metala i legura

Primjena krutih alkalida i elektrida

- Nažalost prenestabilni ☹️
- Možda ćete baš Vi otkriti novu primjenu alkalida/elektrida!

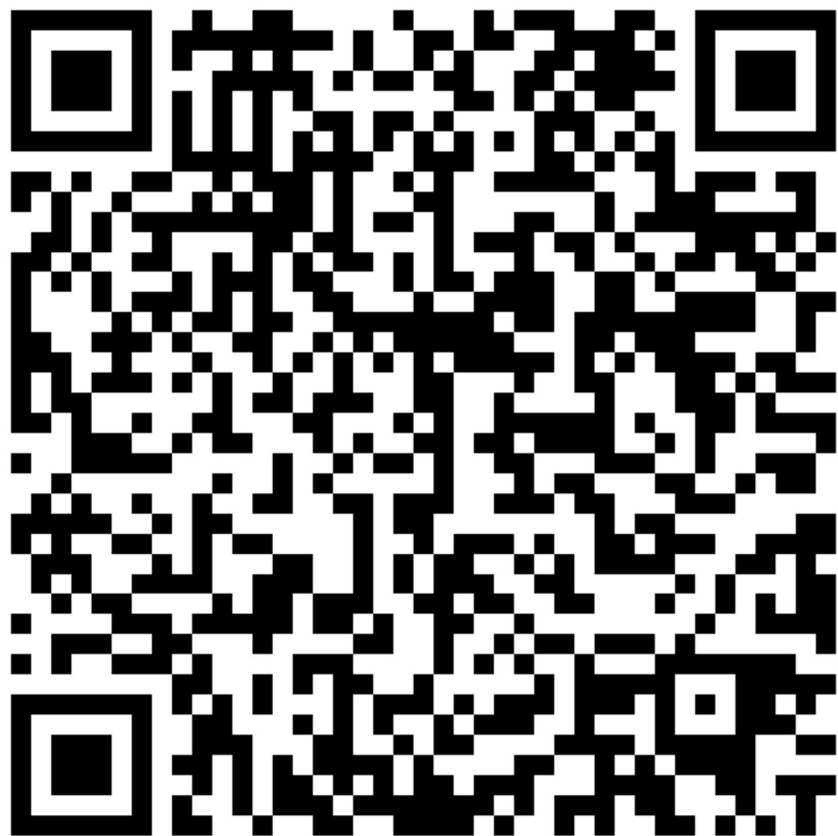
Za ponijeti

- $M(s) \xrightarrow{NH_3(l)} M^+(sln) + e^-(sln)$
- $M(s) + L(s) \xrightarrow{NH_3(l)} [M(L)]^+(M^-)(s)$ ili $[M(L)]^+(e^-)(s)$, ovisno o omjerima M i L
- Anioni alkalijskih metala i elektroni obitavaju u šuplinama između kompleksnih kationa
- Spareni e^- - diamagneti, lokalizirani nesporeni e^- - paramagneti, delokalizirani nesporeni e^- - komplicirano

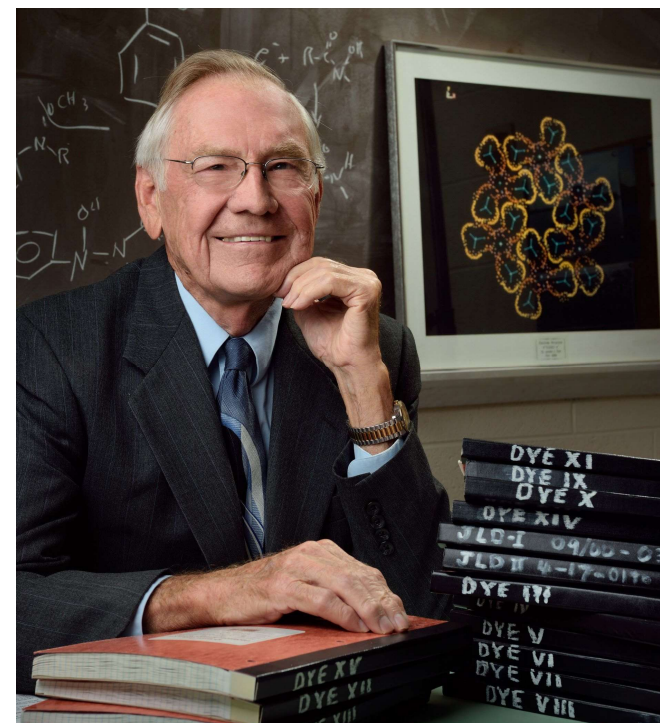
Za razmišljati

1. Koji bi se još metali mogli otopiti u tekućem amonijaku tako da nastane otopina kationa i solvatiranih elektrona? Kako biste to mogli procijeniti?
2. Koji su potencijalni razlozi za to što litidne (Li^-) soli još nisu opažene ili izolirane?
3. Anioni kojih metala, osim alkalijskih metala, bi mogli biti stabilni?

Za čitati



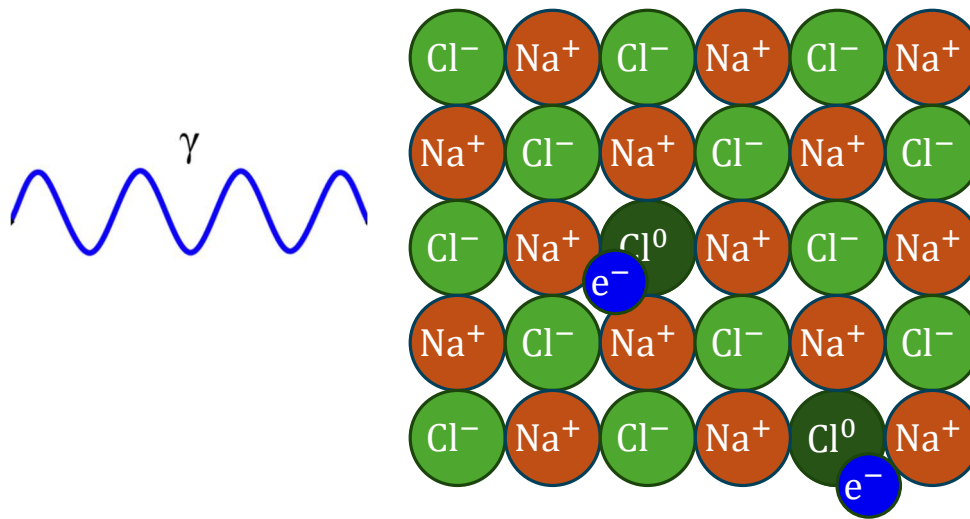
Nekoliko preglednih radova
Python kod za animaciju
Ova prezentacija



James L. Dye

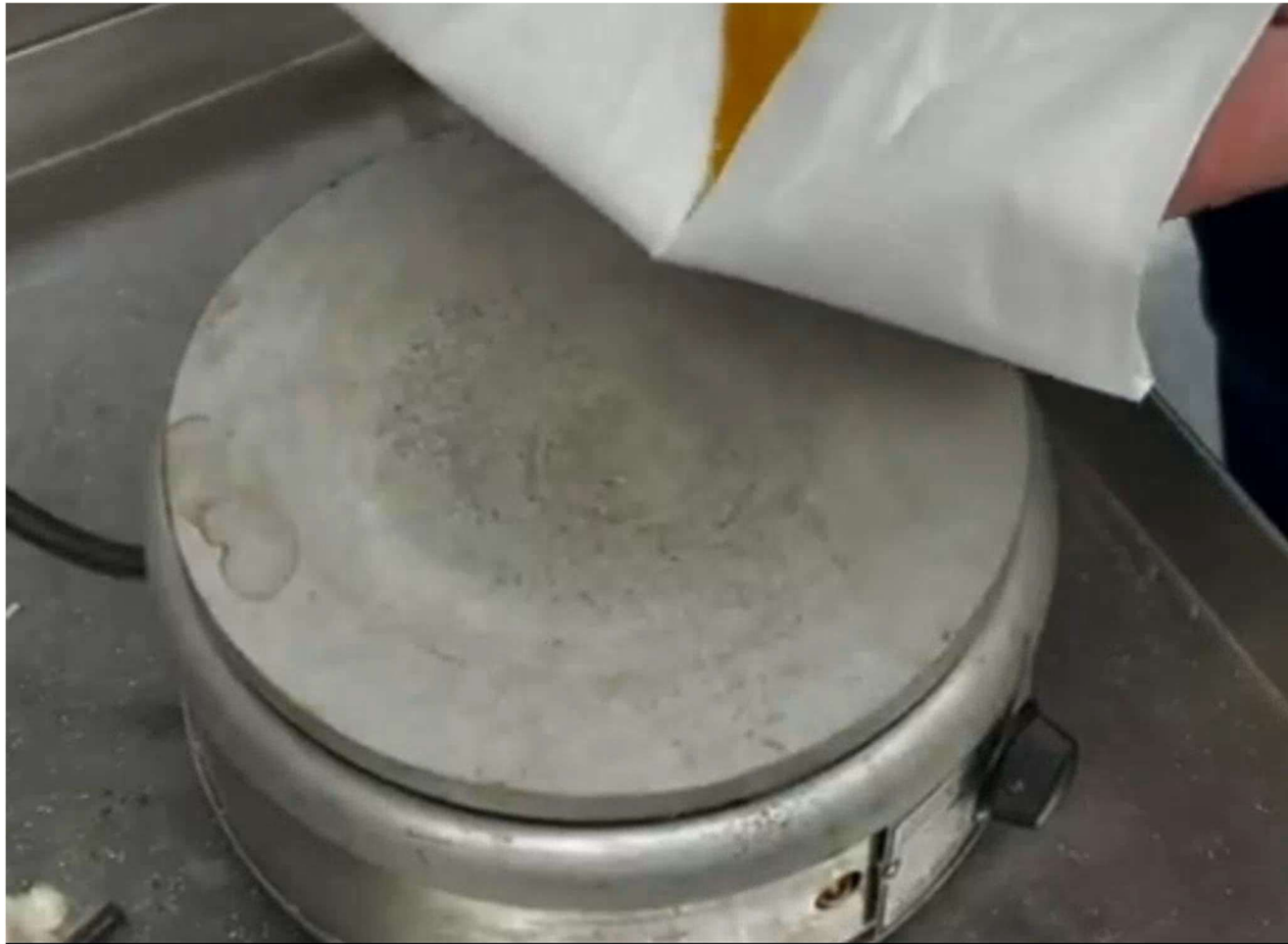
Dodatne zanimljivosti!

F- (*Farbe*) centri u ozračenim materijalima



Defekti sa zarobljenim elektronima

Jako *razrijeđena* varijanta elektrida – ali nisu elektridi

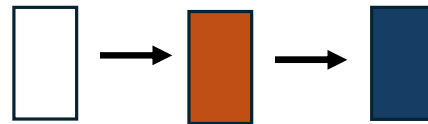
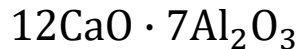


Elektridi se mogu pripraviti i bez $M(sln)$!

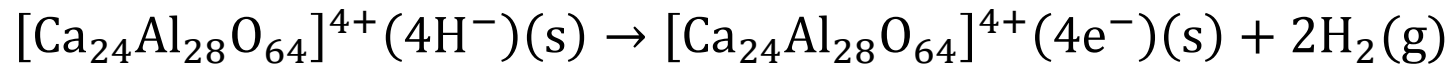
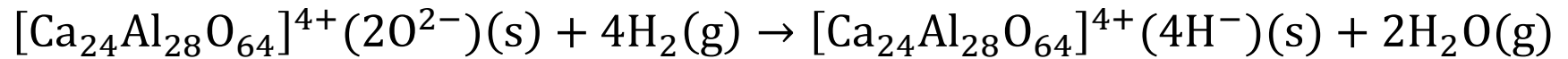
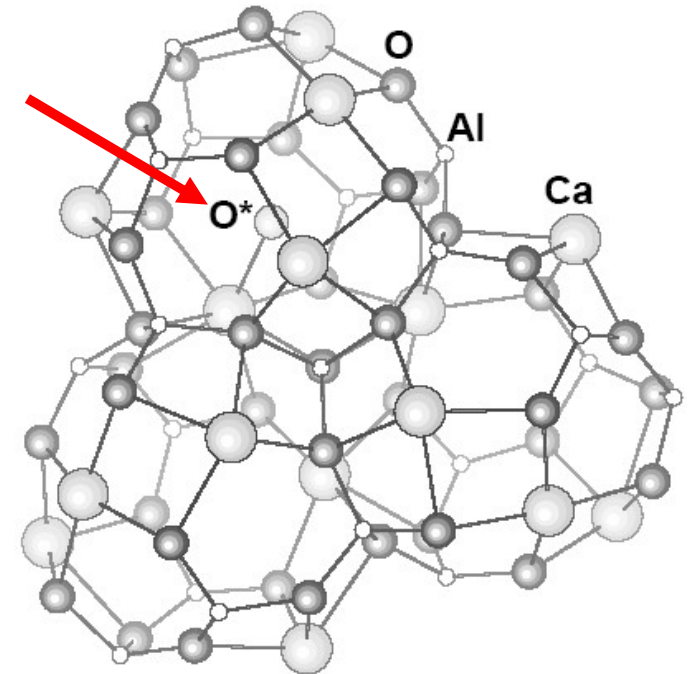
Ioni u šupljinama mogu se zamijeniti elektronima



Majenit – mineral za proizvodnju cementa



Boja se mijenja
napretkom reakcije



Materijali neočekivane stehiometrije nerijetko su elektridi

