

A kristálytérelmélet alapjai

oktatási segédanyag
a Szervetlen kémia II. előadáshoz
vegyészek és kémia tanárok számára

Dr. Lázár István

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
2004. augusztus 30.

A kristálytérelmélet alapjai

Bevezetés

A komplex vegyületek színének és mágneses tulajdonságainak magyarázatára már több elméletet kidolgoztak,¹ ezek közül a továbbiakban részletesen csak a kristálytér elmélettel fogunk megismerkedni. A kristálytér elmélet néhány finomszerkezeti kérdésre nem ad választ, a leggyakrabban előforduló komplexek esetében azonban segítségével megfelelően értelmezni tudjuk a komplexek legfontosabb optikai és mágneses tulajdonságait, valamint a komplexképződés/átrendeződés során bekövetkező változásokat. Az elmélet nagy előnye, hogy alapszinten könnyen és gyorsan elsajátítható, és haladó használatához sincs szükség számítógépre, csupán kézikönyvekben megtalálható táblázatokra.

A ligandum és a fémionok között kialakuló kovelens jellegű kötéssel, a fémion és ligandum atomi ill. molekulapályáinak a szerepével és az azokból levonható következtetésekkel a ligandumtérelmélet foglalkozik, az azonban nehezen átlátható, használatához minimálisan a csoportelmélet és a szimmetriaműveletek ismeretére van szükség.

A modern számítások kvantumkémiai alapokon nyugvó molekulapálya módszert (MO) és a sűrűségfukcionálok elméletét (DFT) alkalmazzák a komplexek szerkezetének, optikai, mágneses és NMR tulajdonságainak számítására. Bár ezek a módszerek általánosak, csak a nagyon gyors számítógépek, különösen pedig a több tíz vagy száz összekapcsolt gépből létrehozott klaszter szuperszámítógép-rendszerek megjelenésével kezdenek szélesebb körben elterjedni. Az ilyen számítások elvégzéséhez a harver követelmények mellett nagyon magas szintű elméleti felkészültségre van szükség, aminek következtében jelenleg még csak kevesen tudják a módszerben rejlő lehetőségeket kihasználni.

¹ A kémiai kötéselmélet, és azon belül a kristálytér elmélet és ligandumtér elmélet történetéről olvasható angol nyelvű összefoglaló a *Journal of Chemical Education* című folyóiratban megjelent három részes közleményben: *J. Chem. Ed.* **1979** Vol. 56 pages 215-218, 294-297, 357-361.

A kristálytér elmélet alapfogalmai

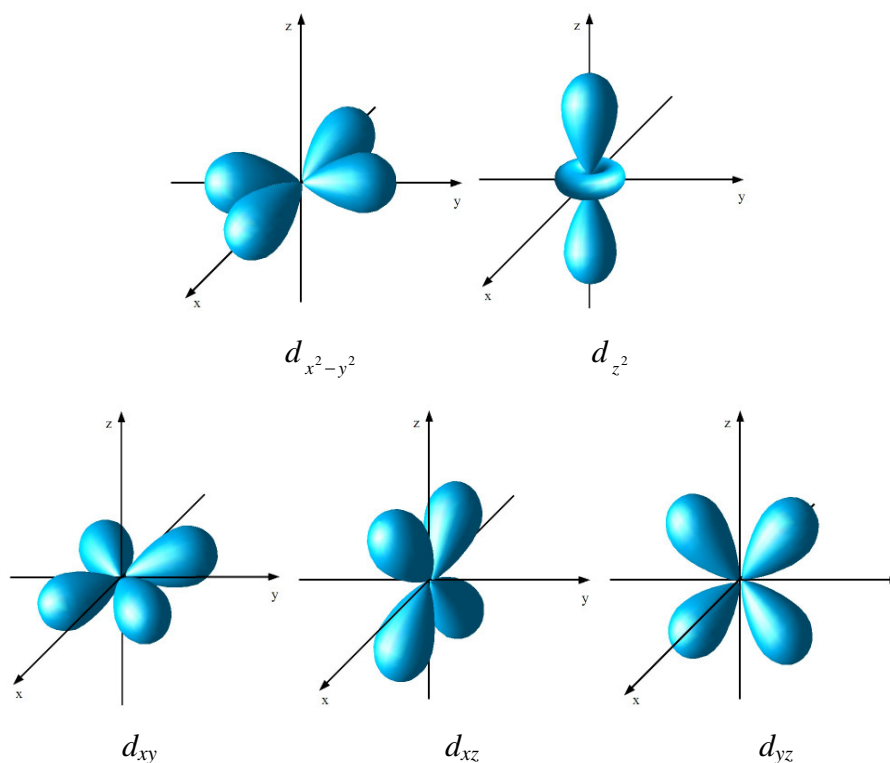
Amikor Werner kidolgozta a komplexek szerkezetére vonatkozó elméletét, a kémiai kötésről még meglehetősen egyszerű képpel, a vegyértékkötési (VB) elmélettel rendelkeztek, a komplexekben lévő koordinációs kötetést pedig bizonyos mellékvegyértékekkel képzeltek el. Majdnem egyidőben azzal, hogy a kémikusok kidolgozták VB elméletet, a fizikusok a kristályos szilárd anyagok mágneses és optikai tulajdonságainak értelmezésére egy alternatív elmélettel álltak elő, amelyet kristálytér elméletnek neveztek.² Maga az elmélet kezdeti formájában sokat merített az ionrácsos vegyületek szerkezetére vonatkozó elektrosztatikus Kossel-Magnus-féle elméletből, valamint Thomsonnak a pontszerű töltések eloszlására vonatkozó számításaiból. Eredeti formájában ez az elmélet leírta a szomszédos anionok által létrehozott adott geometriájú elektromos tér hatását egy a kristályban lévő kation elektronpályáira. Az elmélet a későbbiekben kiterjeszhetőnek bizonyult nem csak a kristályos vegyületek, hanem monomer fémkomplexek szerkezetének és tulajdonságainak értelmezésére is.

A kristálytér elmélet azt feltételezi, hogy a központi ion és a ligandum között tisztán ionos jellegű kölcsönhatás alakul ki. Az elméletben a ligandumokat pontszerű töltésnek tekintik, a komplex képződésének az energetikai hajtóereje a fémion és a ligandum közötti elektrosztatikus vonzás. Ilyen megszorítások mellett vizsgáljuk azt, hogy a pontszerű töltések hogyan változtatják meg a fémion pályáinak energiáját és betöltöttségét. Az elmélet nem tudja helyesen kezelni az olyan komplexeket, amelyekben a ligandumok nem csak pontszerű töltésként vesznek részt, hanem például viszonykoordináció révén elektronokat fogadnak a fémion irányából, többcentrumú kötések alakulnak ki (hapto-komplexek), vagy a kialakuló kötések erősebben kovalens jellegűek. Az elmélet semmilyen formában nem foglalkozik a ligandum szerkezetében, elektroneloszlásában bekövetkező változásokkal.

² Az elmélet egyes részleteinek kidolgozásában úttörő szerepet játszottak: *Hans Bethe, John Van Vleck* és *Leslie Orgel*

A fémionban az atomi pályák energiájának változása azért következik be, mert az egymás közvetlen közelébe került fémionhoz és a ligandumhoz tartozó elektronok kölcsönösen taszítják egymást.³ Ennek a taszításnak a következménye az, hogy a fémionban lévő elektronok energiaszintjei megváltoznak, mindegyik energiája megnő az alapállapothoz képest, de nem egyforma mértékben. A mértéket a fémion elektronszerkezete, valamint a koordinálódó ligandumok tulajdonságai közösen határozzák meg. Mivel kezdetben a vizes oldatokban létrehozott komplexekben szereplő ligandumok túlnyomó része színtelen és diamágneses volt, az a feltetelezés, hogy a komplexekben tapasztalható színek és a mágneses tulajdonságok túlnyomó részben a fémion komplexbeli elektronszerkezetével hozhatók kapcsolatba, mindenképpen egy jól használható közelítésnek számított.

Ahhoz, hogy a legnagyobb jelentőséggel bíró átmenetifém komplexekben megértsük a ligandumok által okozott energiaszint-felhasadásokat, fel kell elevenítenünk emlékezetünkben a d pályák alakját és szimmetriáját egy képzeletbeli koordinátarendszerben (1. ábra).



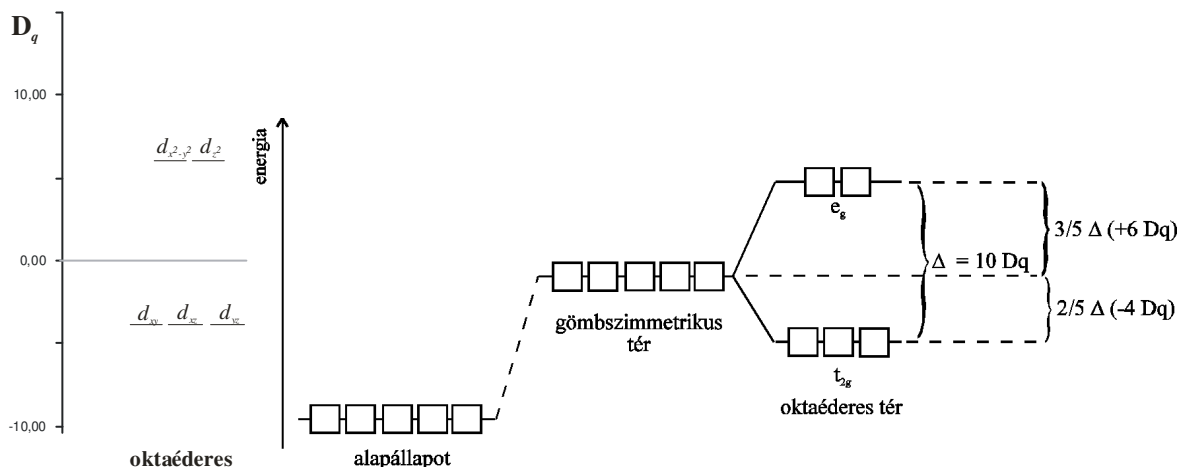
1. ábra A $3d$ atomi pályák alakja és térbeli irányultsága. Jegyezzük meg, hogy a felső sorban lévő négyzetes pályák az indexbetűvel jelzett tengelyeken (a tengelyt v. tengelyeket magukba foglalva), míg az alsó sorban lévő két betűs indexű pályák az indexben szereplő koordinátatengelyek által meghatározott síkban (a síkot magukba foglalva) helyezkednek el.

³ Bővebb magyarázatért lásd az elektronok között fellépő Born-Landé féle taszítást, amivel annak magyarázata során találkozhatunk, hogy miért nem omlanak össze az ellentétes töltésű ionokból felépülő ionrácsos kristályok.

A komplexek geometriájának öt olyan alapesete van, amelyeket a következőkben tárgyalni fogunk, ezek az oktaédes, a tetraédes, a köbös, a sík négyzetes és a lináris elrendeződések. Az alapfogalmat az oktaédes kristálytér példáján keresztül mutatjuk be.

Oktaédes kristálytér

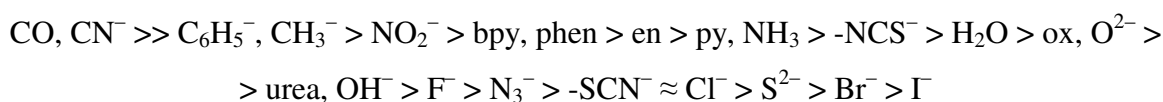
A komplexek legelterjedtebb térbeli elrendeződése az oktaédes, nézzük meg tehát, hogy ebben az esetben hogyan alakulnak az egyes d -elektronoknak az energiái. Ha elképzelünk egy olyan (a valóságban nem létező) esetet, amikor egy folytonos eloszlású ligandum a tér minden irányából egyenlő mértékben venné körül a fémiont, akkor az elrendeződés teljesen gömbszimmetrikus lenne, a fémorbitálok energiája magasabb lenne mint alapállapotban volt, de az egyes pályák energiája nem különbözne a többiétől, azok egymástól megkülönböztethetetlenek lennének (azaz az állapot degenerált lenne). Oktaédes elrendeződés esetén általánosan elfogadott *megállapodás szerint* a ligandumok pontosan a koordinátatengelyek irányából közelítenek a fémion felé. A fémion atomi orbitáljai közül a d_{z^2} és a $d_{x^2-y^2}$ a koordinátatengelyek irányában helyezkednek el, ezeket együttesen a csoportelméletől átkerült elnevezéssel e_g orbitáloknak, a d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitálokat pedig t_{2g} orbitáloknak nevezzük. A hat ligandum közeledése során a fém elektronjainak energiája emelkedik, de a pályáktól függően nem azonos mértékben. Az e_g orbitáloké lényegesen jobban növekszik, mint a t_{2g} orbitáloké, hiszen ezek kerülnek közelebb a ligandum elektronjaihoz. Az alapállapotú fémionhoz képest a 2. ábrán látható módon mind az e_g , mind a t_{2g} energiája magasabb, az oktaédes ligandumtér eredményezi azonban azt, hogy a gömbszimmetrikus térhez képest az e_g orbitálok energiája nagyobb, a t_{2g} orbitáloké pedig alacsonyabb lesz.



2. ábra A fémion d pályái energiájának változása egy képzeletbeli gömb-szimmetrikus térben, valamint a pályák energiaszintjeinek felhasadása oktaéderez geometriájú kristálytérben.

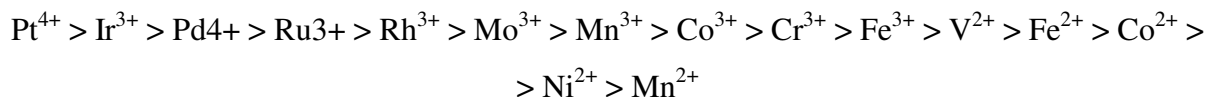
A 2. ábrán szereplő, energia jellegű Δ értéket *kristálytér felhasadásnak* nevezzük. Oktaéderez tér esetén ennek jelölésére általában az alsó indexbe tett kis o betűvel történik (Δ_o), megkülönböztetendő pl. a tetraéderez térnél használt Δ_t jelöléstől. A D_q az energiaskálának a mértékegysége, oktaéderez tér esetén például $\Delta_o = 10 D_q$. A kristálytér felhasadás értéke nem egy állandó érték, hanem a kialakult geometriától, valamint a fémion és a ligandum minőségétől függően változik. A szakirodalomban lévő táblázatokban D_q -ban kifejezve találhatjuk meg az egyes d -pályák energiáját a képzeletbeli gömb-szimmetrikus térben lévő értékhez, mint nullához viszonyítva.

Kísérleti tapasztalatok alapján a ligandumokat az általuk kiváltott, egyre növekvő nagyságú kristálytér felhasadásnak megfelelően sorrendbe állították, és az így nyert sorozatot elnevezték a ligandumok *spektrokémiai sorának* (az adatokat az ultraibolya és a látható spektrumvonalak eltolódásából határozták meg). Egy adott fémion és állandó geometria esetén a legerősebb ligandumok a spektrokémiai sorban a következő sorrendet foglalják el.



A sor bal oldalán a legerősebb, a jobb oldalán pedig a leggyengébb terű ligandumok állnak. Minél erősebb terű egy ligandum, annál nagyobb az általa okozott kristálytér felhasadás

értéke. Természetesen elvégezhetjük a fémionok sorrendbe állítását is a kristálytér felhasadás alapján. Egy adott ligandum és állandó geometria esetén a fémionokat a következő sorrendbe állíthatjuk:



A bal oldalon állnak az erős terű ionok, a jobb oldalon pedig a gyenge terű ionok találhatóak.

Milyen tényezők befolyásolják a Δ kristálytér felhasadás értékét?

- A fémion oxidációs állapota: minél nagyobb az oxidációs szám, annál nagyobb a Δ értéke.
Egy egységgel nagyobb oxidációs szám kb. 50%-kal nagyobb Δ értéket jelent.
- A fémion természete: a $3d$ ionokhoz képest a $4d$ ionok kb. 50%-kal, az $5d$ ionok kb. még 25%-kal nagyobb Δ értékkel rendelkeznek.
- A ligandumok száma: az oktaédes térre vonatkozó Δ_o érték kb. 50%-kal nagyobb, mint a tetraédes térre vonatkozó Δ_t érték.
- A ligandumok természete: a ligandumok spektrokémiai sora által meghatározott módon növekszik a Δ értéke.

Jorgenson javasolt egy képletet, amely segítségével hozzávetőlegesen kiszámíthatjuk a ligandum és a fémion hatását a Δ értékére:

$$\Delta = f \cdot g$$

ahol az f és g paraméterek a ligandum és a fémion függvényei

Az 1. táblázatban találhatunk néhány példát a Jorgenson-faktorok lehetséges értékeire. A táblázatban mind a gyenge terű, mind az erős terű ligandumok, mind pedig az erős és a gyenge terű fémionok megtalálhatók.

1. táblázat A Jorgenson-faktorok értékei néhány kiválasztott fémion és ligandum esetén. A táblázatban szereplő számértékeket olyan szempontból mindenképpen érdemes végignézni, hogy lássuk, a paraméterek értékei elég széles határok között változhatnak. Jól látható, hogy a kristálytér felhasadás nagysága szempontjából a fémionnak sokkal nagyobb a szerepe, mint a ligandumnak. (A faktorok mértékegységét az egyszerűség kedvéért elhagytuk).

Fémion	ligandum	<i>f</i> faktor	<i>g</i> faktor
Mn(II)	Br ⁻	0.72	8.0
Ni(II)	SCN ⁻	0.73	8.7
Co(II)	Cl ⁻	0.78	9
V(II)	N ₃ ⁻	0.83	12.0
Fe(III)	F ⁻	0.9	14.0
Cr(III)	oxalát (C ₂ O ₄ ²⁻)	0.99	17.4
Co(III)	H ₂ O	1.00	18.2
Ru(II)	NCS ⁻	1.02	20
Mn(IV)	glicinát (NH ₂ CH ₂ COO ⁻)	1.18	23
Mo(III)	piridin (C ₅ H ₅ N)	1.23	24.6
Rh(III)	NH ₃	1.25	27.0
Tc(IV)	etilén-diamin	1.28	30
Ir(III)	2,2'-bipiridin	1.33	32
Pt(IV)	CN ⁻	1.7	36

Egy adott geometria esetén a *kristálytér stabilizációs energiát* (Crystal Field Stabilization Energy = CFSE) úgy lehet kiszámítani a kristálytér felhasadás értékének felhasználásával, hogy a kisebb energiájú pályán (oktaédeses térnél a **t_{2g}**) lévő elektronok számának és a pályák energiájának szorzatából kivonjuk a nagyobb energiájú pályákon (oktaédeses térnél az **e_g**) lévő elektronok számának és a pályák energiájának a szorzatát.:

$$CFSE_o = t \cdot (-4D_q) - e \cdot (6D_q)$$

ahol *t* a **t_{2g}** pályán, *e* pedig az **e_g** pályán lévő elektronok száma.

Látható, hogy ilyen módon az oktaédeses geometria esetén a legnagyobb kristálytér stabilizációs energiát az erős terű *d*⁶ elektronszerkezetnél találjuk, míg a későbbiekben tárgyalandó tetraédeses tér esetét is figyelembe véve az is nyilvánvaló, hogy a *d*¹⁰ elektronkonfiguráció esetén (pl. Zn²⁺), amikor minden pálya teljesen feltöltött, energetikailag nem különbözik egymástól számottevően az oktaédeses és a tetraédeses geometria és a CFSE értéke mindkét esetben nulla. Érdemes megjegyeznünk, hogy a CFSE értéke igen széles

határok között változhat, például a $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion esetén ez az érték csupán 100 kJ/mol, míg a $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion esetén 520 kJ/mol.

Mi határozza meg a pályák feltöltődési sorrendjét egy komplexben?

A 3d átmenetifémek legelterjedtebb oxidációs számainál az ionok vegyértékhéján az elektronok száma és spinállapota a 3. ábrán látható, erre a továbbiak megértéséhez szükségünk lesz. (Csak emlékeztetőül: egy adott 3d átmenetifémion esetén az ionban lévő d elektronok számát akkor kapjuk meg helyesen, ha figyelembe vesszük, hogy az ion keletkezése során először a külső pályán lévő 4s elektronok szakadnak ki, és csak azokat követik a d elektronok).

<i>Ion</i>	<i>3d pályák</i>	<i>Ion</i>	<i>3d pályák</i>
Ti ³⁺	↑ ○ ○ ○ ○	Fe ²⁺	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑
V ³⁺	↑ ↑ ○ ○ ○	Co ³⁺	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑
Cr ³⁺	↑ ↑ ↑ ○ ○	Co ²⁺	↑↓ ↑↓ ↑ ↑
Cr ²⁺	↑ ↑ ↑ ↑ ○	Ni ²⁺	↑↓ ↑↓ ↑ ↑
Mn ²⁺	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	Cu ²⁺	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑
Fe ³⁺	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	Zn ²⁺	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

3. ábra A 3d mezőben lévő elemek elterjedt oxidációs számai esetén kialakult elektronkonfigurációk

Általános szabályként annyit mondhatunk, hogy az e_g és a t_{2g} orbitálok feltöltésének sorrendjét mindig az energiaminimumra való törekvés elve határozza meg. Oktaéderez tér esetén az első három elektron elhelyezkedése nyilvánvaló és egyértelmű, csak a t_{2g} pályát foglalhatják el, és a már általános anyagszerkezeti tanulmányaink során megismert Hund szabály szerint csak párosítatlan spinnel. A negyedik elektron elhelyezése azonban már két helyre történhet. Vagy párosított spinnel kerül az alacsonyabb energiájú t_{2g} pályára, vagy párosítatlan spinnel kerül a magasabb energiájú e_g pályára. Azt, hogy a két eset közül melyik valósul meg, az határozza meg, hogy mekkora a kristálytér felhasadás értéke az elektronok közötti kölcsönhatások energiájához képest. Az elektronok párosítása során energiát kell befektetni ahhoz, hogy ugyanazon az atomi orbitálon egyszerre két elektron tartózkodjon. Ez az úgynevezett *spinpárosítási energia* két részből tevődik össze, az egyik a Coulomb-féle taszítási energia, a másik pedig a spincsere energia. Az elektronpár képződéséhez le kell

győzni a negatív töltésű elektronok között fellépő Coulomb-féle taszítást, amelynek értéke a legnagyobb a legtömörebb szerkezetű $3d$ pályáknál és fokozatosan csökken az egyre diffúzabb $4d$ és $5d$ pályák esetén. A másik tényező, amit le kell győzni, a spincsere energia, ami annál nagyobb, minél nagyobb a párhuzamos spinű elektronok száma. Minél több párosítatlan spinű elektron van egy ionban, annál nagyobb energiát igényel egy meglévő spin ellentétes irányúvá történő átbillentése⁴, vagy egy ellentétes spinű elektron bevitele. Ha összehasonlítjuk egymással a Coulomb-taszítás és a spincsere energiáját, akkor láthatjuk, hogy az utóbbi számottevően nagyobb. Ennek az energiának más módon történő megfogalmazása a Hund-szabály, amely szerint az elektronok mindig úgy töltik fel a rendelkezésre álló orbitálokat, hogy azokon maximális számban legyenek a párosítatlan elektronok. A spincsere energia nagyságának következménye az, hogy a d^5 konfigurációjú ionoknak (Fe^{3+} , Mn^{2+}) van a legnagyobb hajlama arra, hogy nagy spinszámú komplexeket képezzenek.

Gyenge terű ligandumok esetén a Δ_o kicsi, ezért energetikailag kedvezőbb, ha az elektronok spinpárosodás helyett először maximális spinnel feltöltik a rendelkezésükre álló orbitálokat, először a t_{2g} -t, majd pedig az e_g -t, és csak azután kezdődik meg a spinek párosodása.

Erős terű ligandumok esetén a Δ_o nagy, ezért energetikailag kedvezőbb lesz, ha az elektronok először párosítatlan, majd párosított spinnel teljesen feltöltik a t_{2g} orbitálokat, és csak ezután kerülnek fel először párosítatlan, majd pedig párosított spinnel az e_g orbitálra.

Tájékoztatásul a 2. táblázatban feltüntettük, hogy egyes átmenetifémionok esetén konkrétan mekkora energiaértéket jelent a Coulomb-féle taszítás, illetve a spincsere energia.

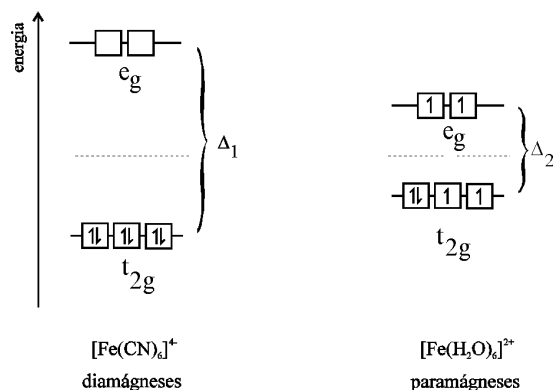
⁴ A szervetlen kémiában jól ismert, hogy a két párosítatlan elektront tartalmazó dioxid alapállapotban paramágneses és triplet állapotú, mert a π^* pályáin lévő két párosítatlan elektron spinje azonos irányú. A gerjesztett állapotban létező, nagyobb energiájú szinglet oxigén szintén két párosítatlan spinű elektront tartalmaz a π^* pályákon, de azok egymással ellentétes irányúak, ezért a szinglet oxigén diamágneses.

2. táblázat A Coulomb-taszítás és a spincere energia értéke néhány átmenetifémion esetén. (Az adatokat a köv. közleményekben megjelent képlettel számították: Orgel, I.E., *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1819, Griffith, J.S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 1, 229. Az értékek a szabad ionokra vonatkoznak, a komplexben lévő ionok esetén 15-30%-kal kisebbek lehetnek.)

El. szerk.	Ion	Coulomb-taszítás (P_C) (kJ/mol)	Spincere energia (P_e) (kJ/mol)	Spinpárosítási energia ($P_i = P_C + P_e$) (kJ/mol)
d^4	Cr^{2+}	71.2	173.1	244.3
	Mn^{3+}	87.9	213.7	301.6
d^5	Cr^+	67.3	144.3	211.6
	Mn^{2+}	91.0	194.0	285.0
	Fe^{3+}	120.2	237.1	357.4
d^6	Mn^+	73.5	100.6	174.2
	Fe^{2+}	89.2	139.8	229.1
	Co^{3+}	113.0	169.6	282.6
d^7	Fe^+	87.9	123.6	211.5
	Co^{2+}	100	150	250

A komplexek mágneses tulajdonságai

Az előbb látott két eltérő feltöltődési módnak a mágneses tulajdonságokban is jól mérhető következményei vannak. Amint azt a spektrokémiai sorban láttuk, a ligandumok között a legerősebb terű a cianidion. Ha megvizsgáljuk a Fe^{2+} -iont tartalmazó, erősterű $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplexiont, amelyben hat d -elektron található, akkor azt tapasztaljuk, hogy a komplex *diamágneses*, ami az elektronszerkezet vonatkozásában azt jelenti, hogy a komplexben nincsenek párosítatlan elektronok. Ha megvizsgáljuk az erősterű komplexek feltöltődési sorrendjét, akkor láthatjuk, hogy a spinek eredő értéke maximum 1.5 (azaz $3 \times \frac{1}{2}$) lehet. Az erősterű komplexeket a mágneses tulajdonságaik alapján *kis spinszámú komplexeknek* nevezzük (eredő spinquantumszám = a párosítatlan elektronok száma szorozva $\frac{1}{2}$ -del). (Általános szabályként elmondható, hogy a $4d$ és az $5d$ átmenetifémek mindig kis spinszámú komplexeket képeznek.)



4. ábra Erős terű ligandum által létrehozott kis spinszámú Fe^{2+} -komplex (balra), illetve gyenge terű ligandum által létrehozott nagy spinszámú Fe^{2+} -komplex (jobbra) elektronszerkezete.

A vízmolekulákkal képzett, gyenge terű $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ akvakomplex az előzőekhez hasonlóan szintén Fe^{2+} -iont tartalmaz, a komplex azonban erősen *paramágneses*⁵, mert négy párosítatlan elektront tartalmaz. A gyengeterű komplexeket mágneses tulajdonságaikra tekintettel *nagy spinszámú komplexeknek* nevezzük.

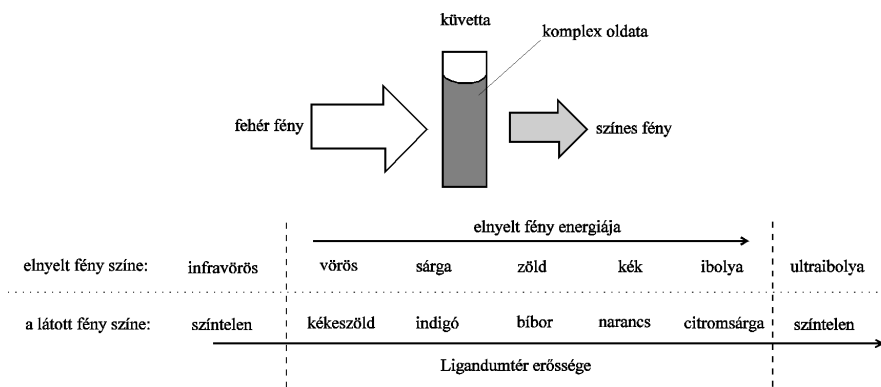
A komplexek optikai tulajdonságai

Korábbi anyagszerkezeti tanulmányaink során már láttuk, hogy az elnyelt vagy kibocsátott fény hullámhosszát az elektronátmenetben részt vevő két orbitál energiájának különbsége határozza meg. Minél kisebb a két pálya energiájának különbsége, annál nagyobb a két pálya közötti elektronátmenetbe tartozó fény hullámhossza. Ugyanez az elv érvényes az átmenetifém-komplexek esetén is, a gerjesztés során például oktaéderes tér esetén a t_{2g} orbitálról kerül egy elektron az e_g orbitálra, miközben a megfelelő energiájú elektromágneses sugárzást elnyeli. (Gerjesztett állapot természetesen csak akkor jöhet létre, ha az e_g orbitál még nem telített.) Alapállapotba történő visszatérése során az elektron az energiakülönbséget jellemző hullámhosszúságú fényként kisugározza. Átmenetifém-komplexek esetén az elnyelt

⁵ Ha nagyon erős mágnespatkó két pólusa közé lógatunk vékony műanyag szállal egy analitikai mérleg kiegyensúlyozott karjára erősített *paramágneses* anyagot, azt tapasztaljuk, hogy azt a mágnes a pólusok közé vonzza, a kifejtett erő a mérleggel jól mérhető. Ha *diamágneses* anyaggal végezzük el ugyanezt a kísérletet, akkor azt látjuk, hogy a diamágneses anyagot enyhén kifelé taszítja a mágnes a pólusok közül. A mágneses anyagok harmadik csoportját a *ferromágneses* anyagok képezik, amelyeknél már nagyon kis mágneses térerősség esetén is erős vonzás tapasztalható. A hétköznapiakban alkalmazott gyenge állandó mágnesek (játékmágnesek) esetén csak a ferromágneses kölcsönhatást tudjuk „saját kezűleg” kimutatni.

illetve kisugárzott fény gyakran a látható színek tartományába esik, az ilyen komplexek színesek, míg a látható tartományon kívül elnyelő komplexek színtelenek.

Minél erősebb terű ligandumok képeznek egy adott fémmel komplexet, annál nagyobb energia szükséges a gerjesztéshez. Ennek az a következménye, hogy a legerősebb terű ligandumokkal képezett komplexek színtelenek, mert az elektronátmenet energiája az ultraibolya tartományba esik. Minél gyengébb terű egy ligandum, annál kisebb energia szükséges a gerjesztéshez, az elnyelt fény színe egyre inkább a vörös felé tolódik el, sőt olyan kicsi is lehet, hogy az már az infravörös tartományba esik.



5. ábra Egy vegyület színének kialakulása. Mint az a színelméletből ismert, ha fehér fényt vezetünk át egy színes oldaton, akkor a fehér fény egyes komponensei elnyelődnek, a túlóldalon pedig az elnyelt színek kiegészítő (ún. komplementer) színeit figyelhetjük meg. Összefüggés állapítható meg a ligandumter erőssége és a komplex oldatának megfigyelt színe között. Láthatjuk, hogy mind a nagyon gyenge terű komplexek, mind pedig a nagyon erős terű komplexek esetén az oldat színtelen, ugyanis a lehetséges elektronátmenethez tartozó energia vagy az infravörös, vagy az ultraibolya tartományba esik.

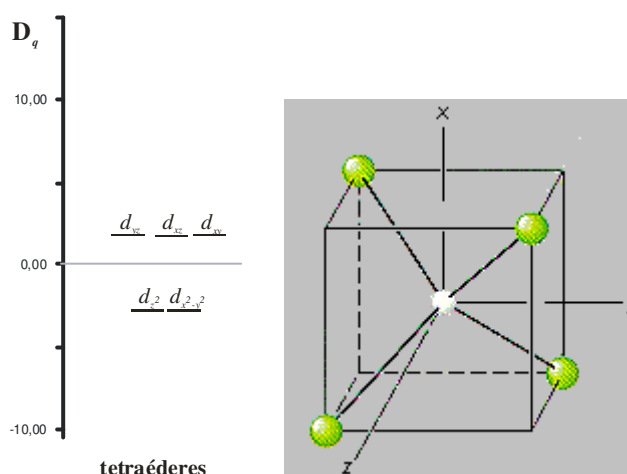
A fényelnyelést ugyanazon fémmel esetén a ligandumok száma és minősége határozza meg. Ezzel értelmezhetjük azt, hogy a réz(II)-ionok különböző ligandumokkal képzett komplexeinek a színe gyakran különböző, pl.: a $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ kék, a $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ zöld, a $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ pedig ibolya színű.

Tetraédes kristálytér

A tetraédes kristálytér esetén a ligandumok a 6. ábrán látható tetraéder négy csúcsában helyezkednek el. Ha megnézzük a d pályák térbeli elhelyezkedését, akkor látjuk, hogy a tengelyek közötti térbe a t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} és d_{yz}) pályák nyúlnak be, így ezek energiája fog megemelkedni a képzeletbeli nullához képest, míg az e_g négyzetes pályáké csökkenni fog.

Általános szabályként megadható, hogy a tetraédes térben a kristálytér felhasadás értéke az oktaédes tér felhasadásának mintegy négy kilenced része:

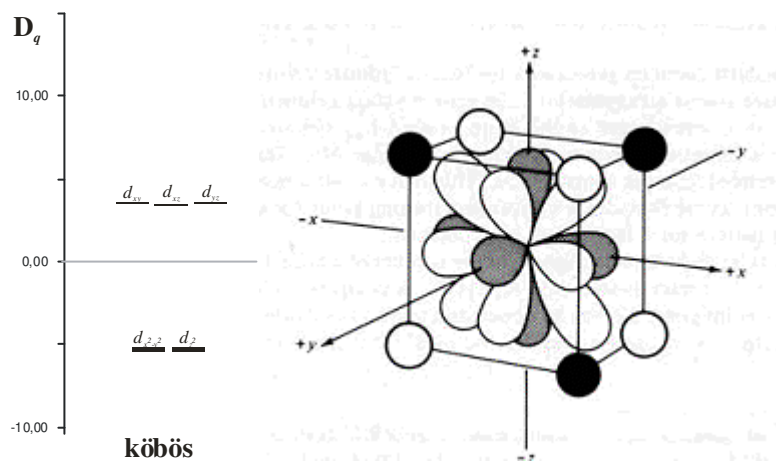
$$\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$$



6. ábra Tetraédes kristálytérben az egyes atomi pályák energiaszintje és a ligandumok elhelyezkedése.

Köbös kristálytér

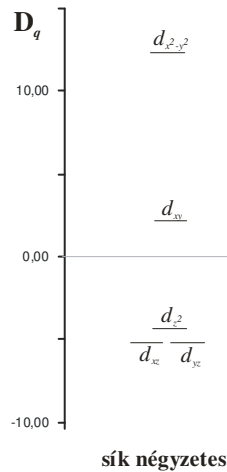
A köbös kristálytér leginkább úgy tekinthető, mintha két tetraédes teret hoztunk volna létre ugyanabban a komplexben (7. ábra). A ligandumok egy képzeletbeli kocka csúcsain találhatók, az általuk okozott kristálytér felhasadás értéke kb. a kétszerese a tetraédes térben tapasztaltnak, azaz majdnem pontosan akkora, mint az oktaédes térnél. Az atomi pályák energetikai elhelyezkedése megegyezik a tetraédes térnél tapasztaltakkal.



7. ábra A köbös ligandumtér esetén a ligandumok egy kocka csúcsain helyezkednek el. Az ábrán jól látható, hogy a fekete és a fehér golyók által képzett idom egy-egy tetraéder, így helytálló az a megállapítás, hogy a köbös tér felfogható két tetraédes tér összegeként. Az energiaszintekből látható, hogy a kristálytér felhasadás megközelíti az oktaédes, az egyes pályák elhelyezkedése azonban az oktaédes fordítottja.

Sík négyzetes kristálytér

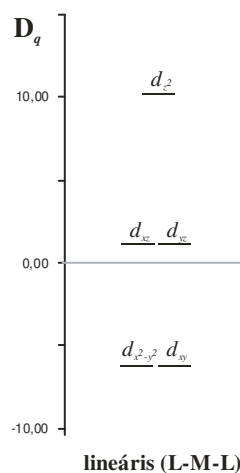
Akkor keletkezik sík négyzetes geometriájú komplex, ha az oktaédes komplexből eltávolítjuk a z tengely irányából kapcsolódó két ligandumot. Az egyes pályák energiaszintjének a változását ennek figyelembe vételével már viszonylag könnyen megérthetjük. A legnagyobb (sőt az oktaédeshez képest jelentősen megnövekedett) energiájú a négyzet síkjában lévő, a ligandumokkal éppen érintkező $d_{x^2-y^2}$ pálya lesz, míg a d_{z^2} pálya energiája drámaian lecsökken, ami nyilvánvalóan annak a következménye, hogy a közelébe nincsenek ligandumok. Valamilyen kisebb mértékben megnövekszik a d_{xy} pálya energiája is, mert ez még a ligandumok síkjában fekszik, míg a d_{xz} és d_{yz} energiája számottevően nem változik (8. ábra)



8. ábra Sík négyzetes kristálytér esetén tapasztalható energiaszintek és pályasorrendek.

Lineáris kristálytér

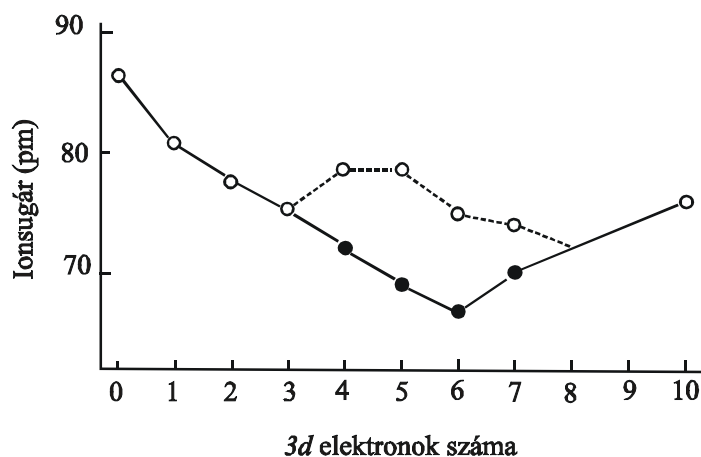
Lineáris kristálytér esetén a ligandumok megállapodás szerint a z tengely irányából koordinálódnak a fémionhoz. Az egyes pályák közül legkiemelkedőbb a d_{z^2} energiájának megnövekedése, és látható, hogy a ligandum viszonylagos közelsége enyhén megnövelte a d_{xz} és d_{yz} pályák energiáját is, míg a ligandumoktól távoli $d_{x^2-y^2}$ és d_{xy} energiája igen alacsony.



9. ábra L-M-L típusú komplex lineáris kristálytere esetén tapasztalható energiaszintek.

A komplexekben mérhető ionsugarak változásának magyarázata

Egy adott oxidációs szám esetén ha erősterű komplexeket vizsgálva végignézzük az átmenetifémionok ionsugarait, akkor azt tapasztaljuk, hogy balról jobbra haladva az ionsugarak monoton csökkennek a d^6 konfigurációig, ami megfelel a t_{2g} pálya teljes betöltöttségének (10. ábra), majd fokozatosan növekednek. Amikor azonban ugyanazon fémionok gyenge terű komplexeit vizsgáljuk (gyenge térnél elektronok kerülnek a nagyobb energiájú pályákra), akkor azt látjuk, hogy az ionméretek d^3 konfiguráció után nőnek, a maximumot a d^5 konfigurációnál érik el, majd ismét csökkennek. Ez azért következik be, mert a gyenge tér esetén a nagy energiájú e_g pályákra kerülő elektronok térkitöltése nagyobb (a ligandumtér elméletben ezeket a pályákat már lazító pályáknak nevezik), ami az ionsugár növekedését eredményezi.



10. ábra Az M^{3+} 3d átmenetifémionok ionsugarának változása erős terű (●) és gyenge terű (○) komplexekben.

A hemoglobin oxigénfelvételének és leadásának értelmezése

A hemoglobin egy a vérben a vörös vértestekben található Fe(II)-tartalmú komplex, amely négy mioglobulin egységet tartalmaz, mindegyik egység egyformán alkalmas oxigén felvételére és leadására. A mioglobulin emellett az izomszövetekben is megtalálható és az oxigén felvételéért és szállításáért felelős az izomszöveten belül. A mioglobulin egy négy donoratomot tartalmazó hem egységből, valamint egy globulin nevű fehérjéből áll, ami a hemben kötött

Fe(II) ötödik koordinációs helyéhez kapcsolódik egy hisztidinen keresztül, a hatodik koordinációs helyet pedig a dioxigén molekula foglalhatja el. A hemoglobin és a mioglobin egyensúlyban vannak az oxigénnel, az oxigénfelvétel során végül a hemoglobinnal oxihemoglobin, a mioglobinnal oximioglobin keletkezik. Bár a hemoglobin formálisan a mioglobin tetramerje, tulajdonságait tekintve bizonyos különbségek figyelhetők meg.

Ahhoz, hogy a hemoglobin hatékonyan szállíthassa az oxigént a tüdőből az izmokhoz, majd ott leadja azt a mioglobinnak, arra van szükség, hogy az oxigén kevésbé erősen kötődjön a hemoglobinhoz az izomsejtek közelében, mint a mioglobinhoz. Amikor hemoglobin egyik hem csoportjából lead egy O_2 molekulát, akkor az kiváltja a másik hem csoportja esetén is az oxigénleadást, azaz *kooperatív oxigénleadás* játszódik le. A felszabaduló oxigénmolekulák így hozzáférhetővé válnak a mioglobin számára.

A kooperatív oxigénleadás mechanizmusa a komplexben lévő Fe(II) ionnak kis spinszámú komplexből nagy spinszámú komplexszé történő átalakulásával és az azzal együtt járó ionsugár változásával értelmezhető.

Az oxihemoglobinban a vas(II) kis spinszámú (erős terű, diamágneses) komplexként van jelen. Amikor az oxigént leadja, átalakul nagy spinszámú (gyenge terű, paramágneses) komplexszé, amelyben két párosítatlan spinű elektron van a nagyobb energiájú d pályákon. Ezek a nagyobb energiájú pályák valamivel nagyobb térkitöltésűek, mint az alacsonyabb energiájú d pályák (az MO elmélet fogalmai szerint ezek lazító pályák). Amikor az oxigénmolekula eltávozik, akkor a vas(II) ionsugara kis mértékben megnő. A kis növekedés is elég nagy azonban ahhoz, hogy a Fe(II)-ion már ne férjen el a hem gyűrű síkjában, hanem kiemelkedik a gyűrű síkja fölé kb. 70 pm-rel, ami igen jelentős változás. Ahogy a vas(II) ion elmozdul, vele mozdul a globin hozzá koordinálódó része is, ami elmozdítja a szomszédos globin láncokat. Ez az elmozdulás tovább terjed a tetramer szomszédos tagjaira is és kiváltja a szomszédos egységekben is az oxigén leadását.