

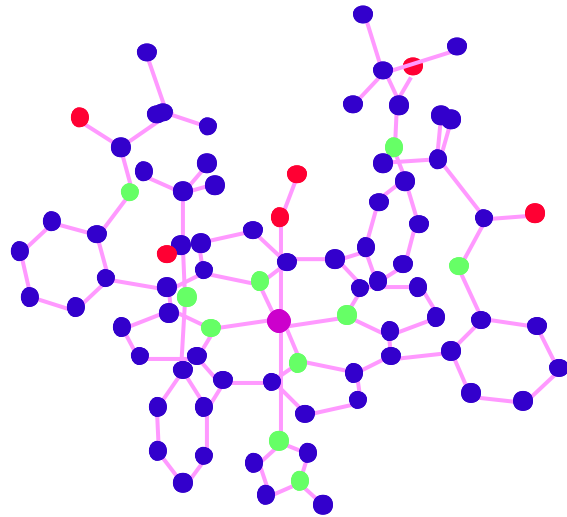
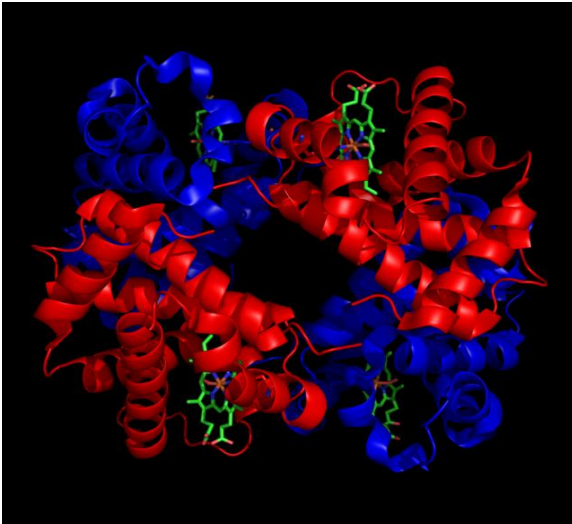
# Koordinazio-konposatuak



Lan hau Creative Commons-en Nazioarteko 3.0 lizentziaren mendeko Azterketa-Ez komertzial-Partekatu lizentziaren mende dago. Lizentzia horren kopia ikusteko, sartu <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/> helbidean.

## 11. Koordinazio-konposatuak

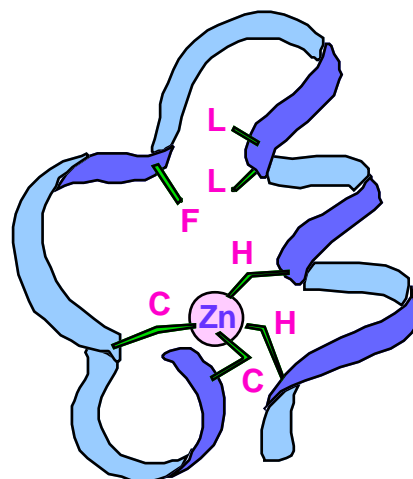
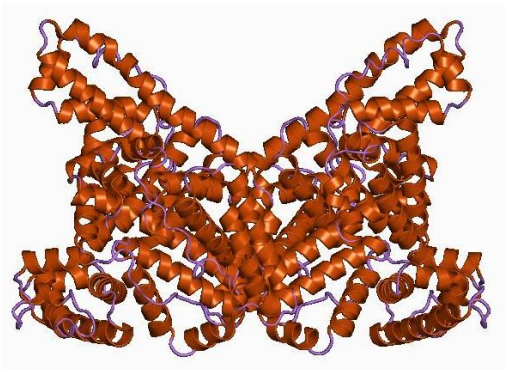
Koordinazio-konposatuak arruntak dira, baina ez oso ezagunak. Halere, bizitzarako nahitaezko biomolekula askoren partaideak dira. Adibidez, hemoglobina oxigenoaren garraioan erabiltzen da, eta bere zentru eraginkorrean konplexu oktaedrikoa bat dauka. Bere zentruan, burdina dago eraztun porfiriniko bati lotuta. Hori da, hain zuzen ere, "hemo" taldea (1. Irudia).



"1GZX Haemoglobin" by Zephyris at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons.. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons - [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:1GZX\\_Haemoglobin.png#/media/File:1GZX\\_Haemoglobin.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:1GZX_Haemoglobin.png#/media/File:1GZX_Haemoglobin.png)

**1. Irudia. Hemoglobina eta hemo taldearen detailea: Fe (morea), N (berdea), O (gorria) eta C (urdina).**

2. irudian beste adibide bat ikus daiteke: alegia, albumina, Zn-aren garraioan parte hartzen duena. Biomolekula honen zentro eraginkorrean zink atomoa dago lotuta hainbat aminoazidori: leuzina (L), fenilamina (F), histidina (H) eta zisteina (C).



<http://www.ebi.ac.uk/pdbe-srv/view/images/entry/1ao6600.png>, displayed on <http://www.ebi.ac.uk/pdbe-srv/view/entry/1ao6/summary> (egilea, Jawahar Swaminathan eta MSD staff at the European Bioinformatics Institute)

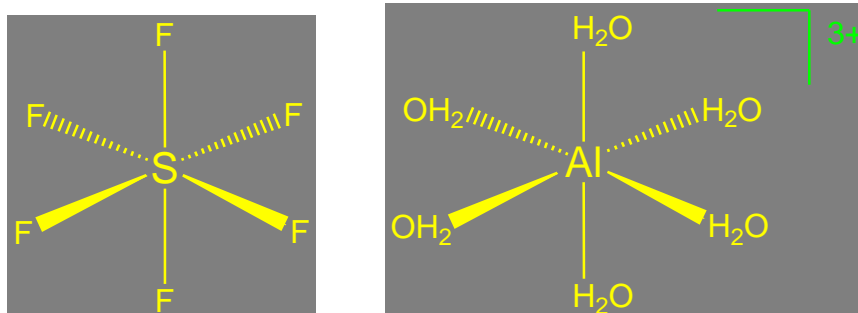
**2. Irudia. Albumina eta zinkaren konplexu tetraedrikoa**

## 11. Koordinazio-konposatuak

Hemoglobinan, burdina dago lotuta nitrogenu eta oxigeno atomoei. Berriz, albuminan, zinka lotzen da nitrogenu eta sulfrearekin. Izan ere, N, C eta O atomo emale ohikoenak dira koordinazio-konposatuetan.

## 1. IOI KONPLEXUAK

Io konplexuak ioi polinuklearrak dira non atomo zentrala metalikoa baita. Izan ere, ioi konplexu eta molekula eta anioi polinuklearraren artean antzekotasun nabariak daude (3. Irudia)



## 3. Irudia. Molekula eta ioi konplexuetako geometria oktedrikoa

Katioi metalikoak uretan disolbatuta daudenean, ur molekulekin lotuta daude kimikoki. Eratzen diren konposatuak konplexuak (edo koordinazio-konposatuak) dira, eta  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  formula orokorra daukate. Adibidez,  $Al^{III}$  katioiaren kasuan, ioi konplexua oktaedrikoa da, non  $x=6$  eta  $n=3$ .

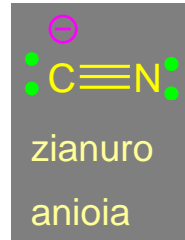
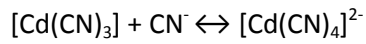
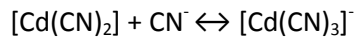
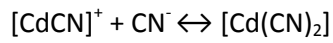
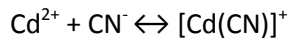
Ur molekula eta atomo metalikoaren arteko lotura oxigeno atomoen bidez gauzatzen da. Izan ere, atomo hauek bi bikote bakarti daukate, eta dentsitate hori ematen diote katioiari (positiboki kargatuta dagoena). Eratutako konplexuan ur molekulei **ligando** deritze.

Esan bezala, molekula arrunt batekin konparatuz, antzekotasun nabariak daude (4. Irudia). Adibidez,  $SF_6$  molekula oktaedrikoan sei muturreko atomo daude. Sufre atomo zentrala +VI oxidazio-egoeran dago, eta F atomoak -1. Beraz, molekula guztietan lez, atomo zentrala muturrekoen dentsitatea lortzen du. Halere, ez da ahaztu behar molekuletako atomo guztiak ez-metalikoak direla, eta euren arteko lotura kobalentea dela.

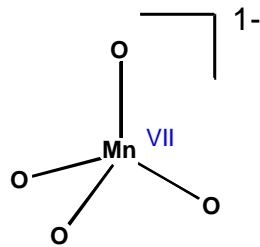
Konplexuetako ligandoak, beraz, dentsitate elektronikoaren emaleak dira (alegia, Lewis-en baseak). Ioi hidratatuen kasuan, atomo metalikoari koordinatuta (kimikoki lotuta) dauden ligandoak pH-aren arabera dira. Izan ere, pH basikoetan  $H_2O$  molekula batzuen ordez,  $OH^-$  ioiak ager daitezke: esaterako,  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  eta  $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$  konplexuak.

Zer esanik ere ez, atomo metalikoari koordinatutako ligandoak bestelakoak izan daitezke. Adibidez,  $Cd^{II}$  katioia ondorengo konplexuak eratzen ditu zianuroarekin koordinatuta:

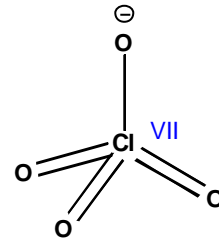
## 11. Koordinazio-konposatuak



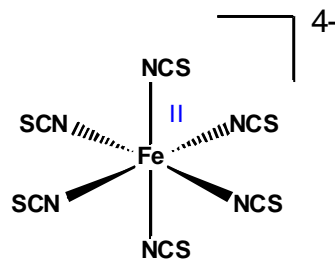
Ligandoen ohiko atomo emailleak oxigeno, nitrogenoa eta sufrea dira. Batzuetan, karbonoak ere jokatzen du atomo emaille modura. Katioi metaliko eta karbonoaren arteko lotura dagoenean, **konplexu organometalikoa** eratu da.



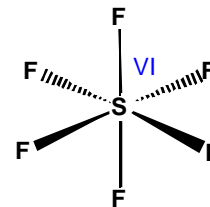
permanganato ioia  
tetraoxomanganato (VII)



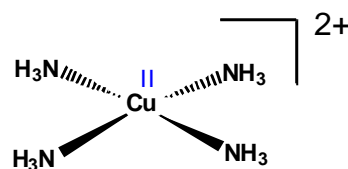
perklorato ioia  
tetraoxoklorato (VII)



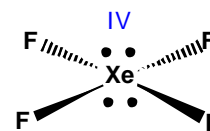
hexatiozianatoburdinato(II)  
hexatiozianatoburdinato(4-)



hexafluorosufrea



tetraamminkobre(II),  
tetraamminkobre(2+)

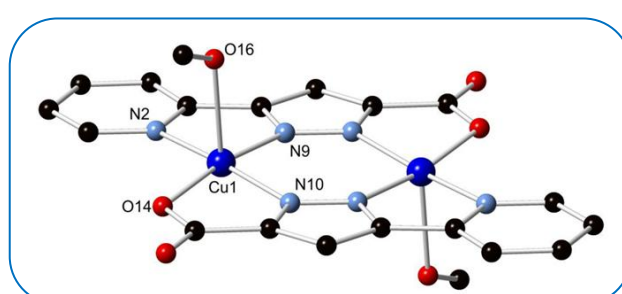
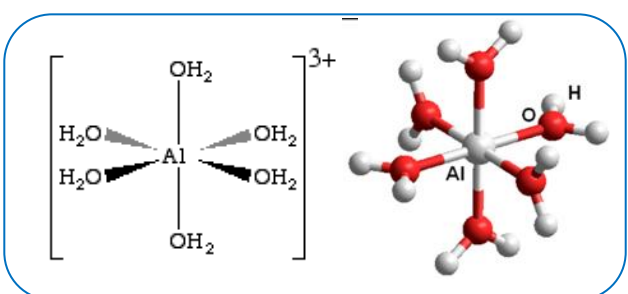
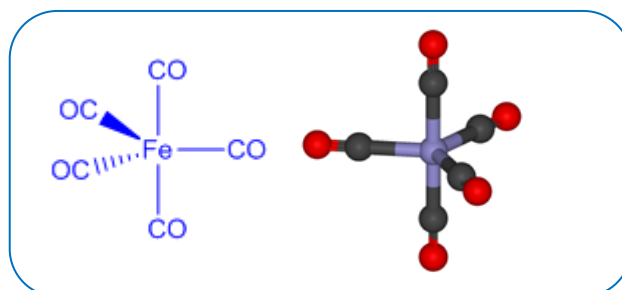
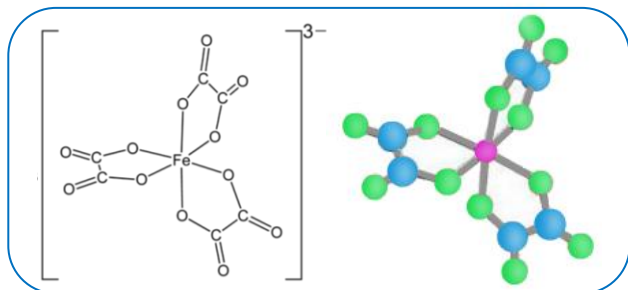


tetrafluoroxenon

## 4. Irudia. Molekula eta ioi konplexuen arteko antzekotasunak

## 11. Koordinazio-konposatuak

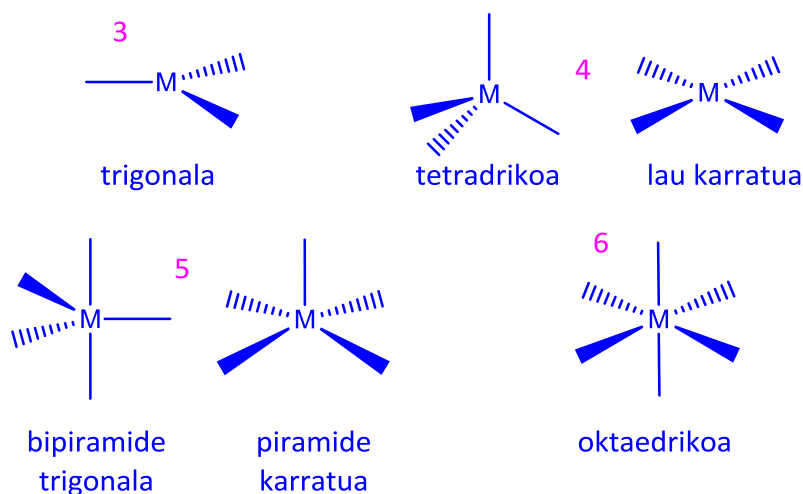
Ionikoak izateaz gain, konplexuak neutroak ere izan daitezke:  $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ , esaterako. Gainera polinuklearrak ere izan daitezke (5 irudia):



## 5. Irudia. Konplexu ioniko eta neutroak eta mono eta polinuklearrak

## 2. KONPLEXUEN GEOMETRIAK

Konplexuak ohiko geometria batzuetan eratzen dira. Horrela, atomo zentralaren inguruan lau atomo emale daudenean geometria izan daiteke tetradrikoa eta lau karratua; bost daudenean, bipiramide trigonala eta piramide karratua; sei daudenean, oktaedrikoa; eta zortzi, daudenean, kubikoa. Bestelako atomo-emaleen kopuruak eta geometriak badaude, baina aipatutakoak ohikoenak dira (6. Irudia)



## 6. Irudia. Atomo emale kopuruaren arabera ohiko geometriak

## 11. Koordinazio-konposatuak

## 3. KOORDINAZIO-KONPOSATUAK

Koordinazio-konposatuena konplexuen kontzeptua baino zabalagoa da. Konplexu ioinikoak ez dira konposatuak, azken horiek neutroak baitira eta horregatik:

- **[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> diamminokobre(II) kloruroa** koordinazio-konposatua da, katioi konplexua ([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) daukalako.
- **Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> burdin(III) hexazianoburdinato(II) konposatua** (prusia-urdina izen arruntekoa) koordinazio-konposatua da, anioi ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub><sup>4-</sup>) konplexua daukalako.
- **[Fe(CO)<sub>6</sub>] konplexua** neutroa denez, koordinazio-konposatu bat da.

## 4. KONPLEXUEN EZAUGARRIAK ETA SAILKAPENA

Konplexuak honelakoa dira: [M L<sub>a</sub> L'<sub>b</sub>]<sup>±n</sup>. Hots, konplexuen osagaiak hauexek dira: 1) M atomo zentrala (metalikoa) eta 2) L<sub>a</sub> eta L'<sub>b</sub> ligandoak. Ligandoak atomo, molekula eta ioiak izan daitezke. Bestalde, ±n = konplexuaren karga da: alegia, osagai guztien kargen batura.

Konplexua izan dadila, bai atomo zentrala eta bai ligandoak existitu behar dira era independentean. Horrela, modu desberdinetan sailka daitezke konplexuak:

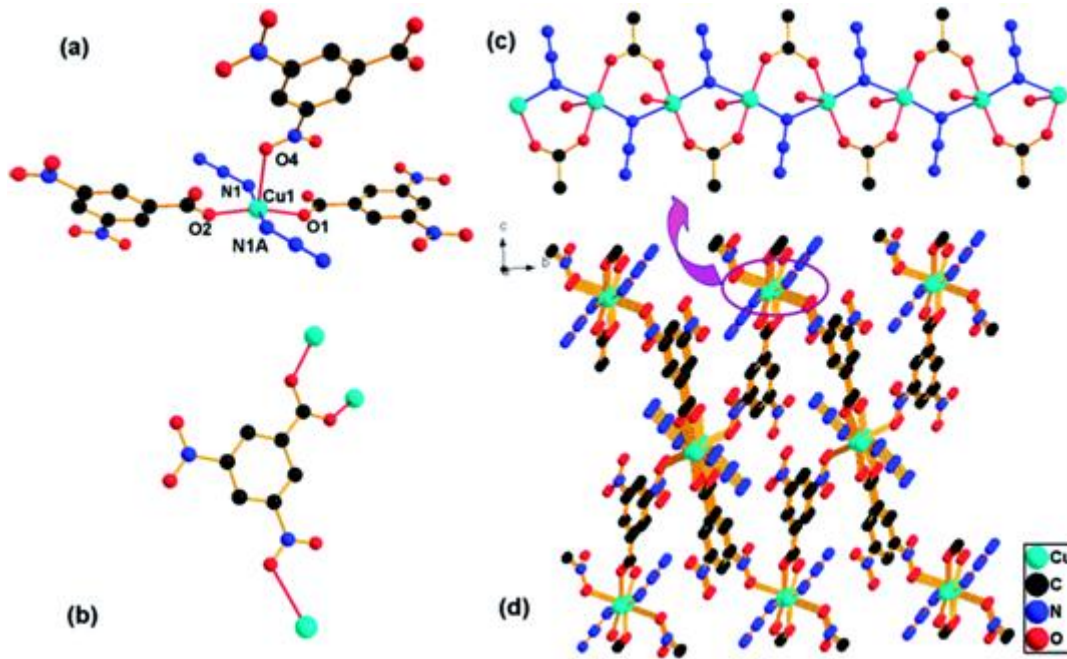
1. **Atomoen kopuruaren arabera:** atomo bakarrekota edo polinuklearra
2. **Zubietan parte hartzearen arabera:** muturreko ligandoa (ez du parte hartzen, zubiak egon ala ez) edo zubi-ligandoa (bai)
3. **Ligandoaren atomoetatik loturan parte hartzen duten atomoen kopuruaren arabera (atomo-taldeko ligandoetarako soilik):** monohorzdunak (atomo bakarrek hartzen du parte) edo polihorzdunak (bitik gora)
4. **Kargaren arabera:** neutroa, anionikoa eta kationikoa (oso eskasak).

2. eta 3. kategoriak ez dira absolutuak, konplexuz konplexu alda daitezkeelako ligando berbererako. 7. Irudian adibide bat ikus daiteke zeinean ligandoek jokaera desberdinak adierazten dituzte.

Karga bakarrekota anioi polinuklear handiek (esaterako, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> eta PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ez dute normalean jokatzen ligando modura oso polarizagarriak direlako. Karga handitzean, koordinatzeko gaitasunak gora egiten du (adibidez, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

Karga bakarrekota anioi polinuklear handiek (esaterako, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> eta PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ez dute normalean jokatzen ligando modura oso polarizagarriak direlako. Karga handitzean, koordinatzeko gaitasunak gora egiten du (adibidez, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

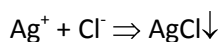
## 11. Koordinazio-konposatuak



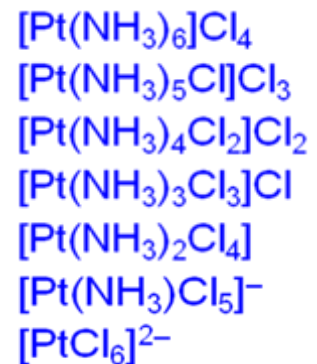
## 7. Irudia. Ligandoen balizko jokabideak

Jørgensen eta Werner zientzialariak izan ziren arlo honetan aitzindariak. Izan ere, Werner-i Nobel sariora eman zioten 1913an konplexuen gaineko “Koordinazioaren teoria” saritzeko. “Metalen aminak” aintzinatik ezagutzen dira. Hauek lortzen dira gatz metalikoak eta amoniakoa kantitate estekiometrikotan erreakziona eraziz. Kolore-aldaketa erreakzioaren froga da. Adibidez,  $\text{NiCl}_2$  berdea da; eta  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  morea.

Werner-ek  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ,  $\text{NH}_3$  eta  $\text{Cl}^-$  espezieen arteko konposatuak ikertu zituen, eta zazpi identifikatu zituen eroankortasuna aztertuz. Bestalde,  $\text{PtCl}_4$ -tik abiatuta soberako kloruro ioiak hauspeatzen zituen zilar(I) katioarekin:



eta horren bidez determinatzen zuen  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  katioiarekin lotuta ez zegoen kloruroaren kantitatea. Horrela, ohartu zuen ohizko “balentziaz” gain, metalek zeukatela koordinatzeko joera handia. Horrela, Werner-ek **koordinazio-zenbakiaren** kontzeptua sartu zuen,.



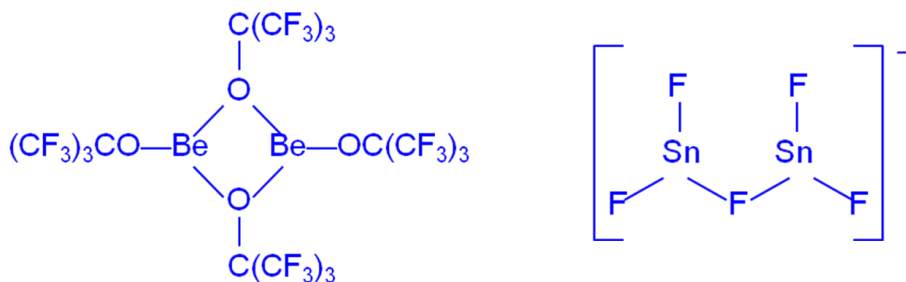
Aurreko adibide guztietan  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  katioiaren KZ koordinazio-zenbakia 6 da.  $\text{Co}^{3+}$  eta  $\text{Cr}^{3+}$  katioiek ere KZ=6 izaten dute. Berriz,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  eta  $\text{Pd}^{\text{II}}$  katioiena KZ=4 ohi da.

**Koordinazio lineala (KZ=2)** ez da batere arrunta; halere, hainbat adibide aipa daitezke  $d^{10}$  ioi ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  eta ligando hani-handien artean: adibidez,  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^-$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ . Gainera,

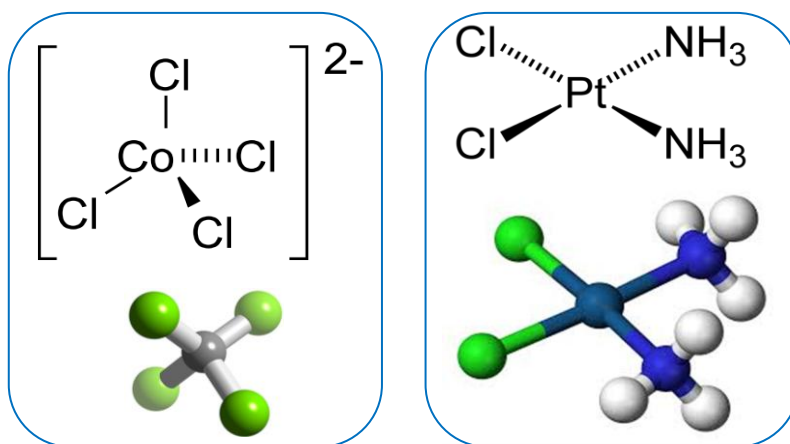
## 11. Koordinazio-konposatuak

hainbat kasuetan formulak aditzera eman dezake koordinazio-lineala dagoela, baina estekiometrika baino ez. Izan ere,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  formulako konposatua polímero bat da non koordinazio trigonala baitago.

**Koordinazio trigonala (KZ=3)** ere ez da arrunta. Aurreko ioiek eratzen dituzte halako konposatuak, eta baita ere aurkitzen da gas noble motako konfigurazioa daukaten ioietan.



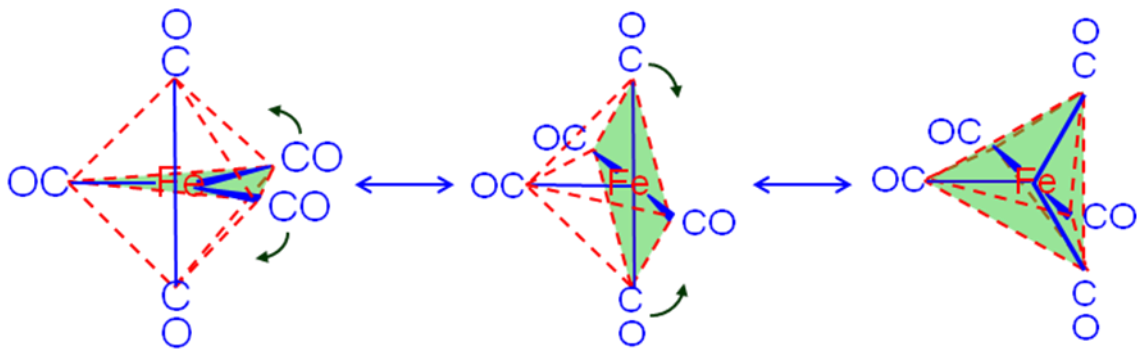
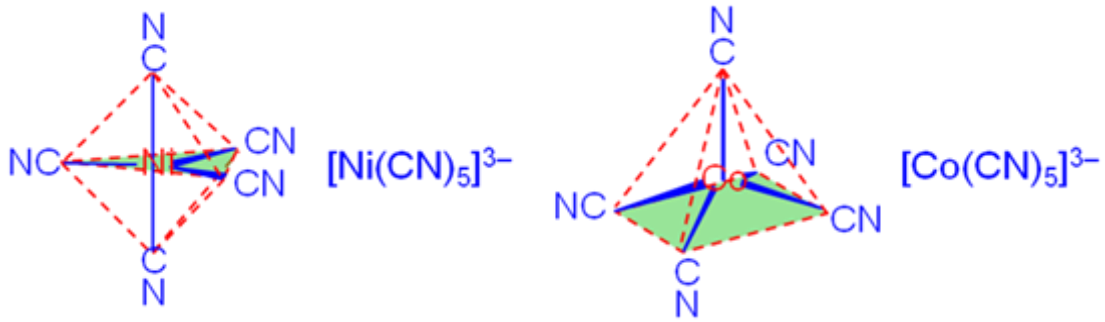
**Koordinazio tetragonala (KZ=4)**, berriz, oso arrunta da. Esan bezala, bi geometria aurki daitezke: tetraedrikoa eta lau-karratua. Orokorrean, bigarren periodoko zein  $d^5$  eta  $d^{10}$  konfigurazioan dauden metaletan daukate koordinazio tetraedrikoa: adibidez,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  eta  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Koordinazio lau-karratua, ordea,  $d^8$  konfigurazioa duten katioietan da arrunta ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ , ...); adibidez,  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{PdCl}_4]$ .



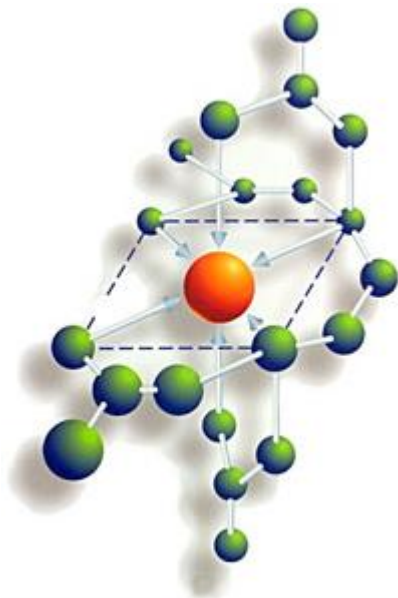
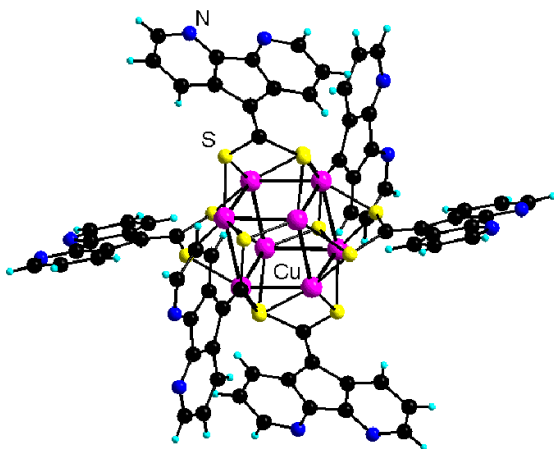
**Koordinazio pentagonalean (KZ=5)** ere bi ohiko geometria daude: bipiramide trigonala (BPT) eta piramide karratua (PK). Bien arteko energi-aldea txikia da, eta horregatik haien arteko transformazioak dira (8. Irudia). ohikoak. Adibide gisa  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_5]^{3-}$  eta  $[\text{Co}(\text{CO})_5]^{3-}$  aipa daiteke.



## 11. Koordinazio-konposatuak

8. Irdia. BPT eta PK geometrien arteko transformazioa  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  konplexuan

**Koordinazio hexagonala (KZ=6)** ohikoena da, eta ia metal guztietan aurkitzen da. Salbuespenak haxek dira: bigarren periodo  $sp^3$  hibridazioa daukaten ioi metalikoak eta katioi txiki eta ligando handien arteko konposatuak.



**Koordinazio altuagoak (KZ>6)** ez dira arruntak, eta gertatzen dira katioi metaliko handi eta ligando txikien artean.

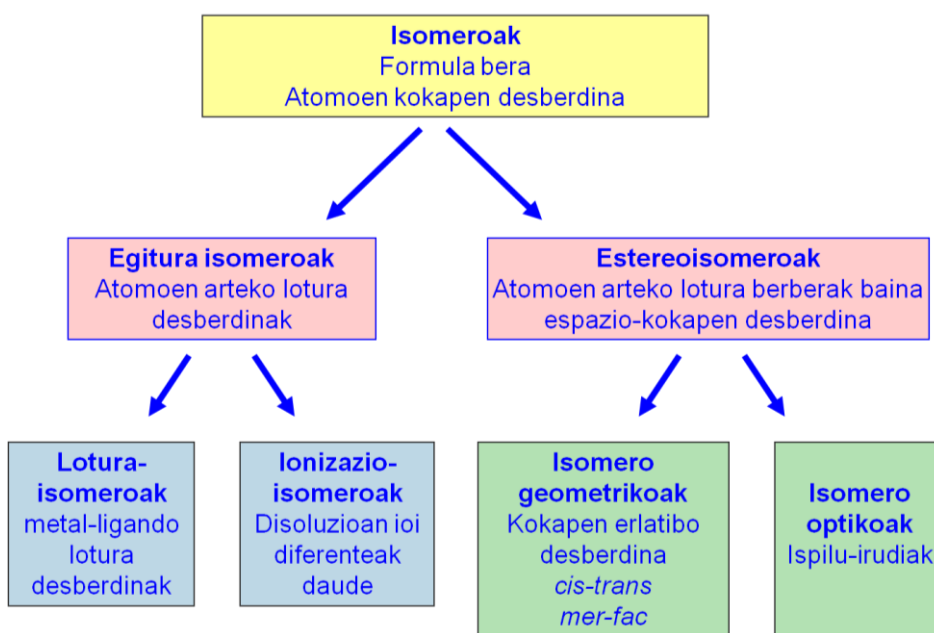
Konplexuen artean **kelatoak** gaineratu behar dira. Horietan ligano polihorzdun batek atomo emaille bi (edo gehiago) erabiltzen ditu atomo berberera koordinatzeko, eta horrela eratzun bat eratzen da. Bost eta

## 11. Koordinazio-konposatuak

sei erpineko eraztunak oso egonkorak dira. Hori dela eta, gizakien gorputzean metal baten dosia normala baino altuagoa denean kelanteak erabiltzen dira metalak harrapatzeko. EDTA esaterako, erabilienetako bat da.

## 4. KONPLEXUEN ISOMERIA

Konplexuen ezaugarri nabaria **isomeroen** existentzia da; alegia, formula bera baina atomoen kokapen desberdina izatea. 9. Irudian isomeroen motak ikus daitezke.



## 9. Irudia. Konplexuen isomeroak

**Egitura-isomeroetan** atomoen arteko lotura desberdinak daude. Haien artean lotura-isomeroak eta ionizazio-isomeroak bereiz daitezke.

**Lotura-isomeroetan** metal-ligando lotura desberdinak daude (10. Irudia). Kasu bat  $\text{NO}_2^-$  anioiarena da: M- $\text{NO}_2$  motako loturari "nitro" deritzo; eta M-O-N-O motakoari, "nitrito".

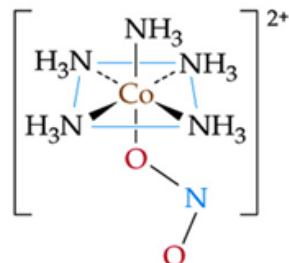
## 11. Koordinazio-konposatuak

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$   
Pentaamminonitrokobalto(III)



horia

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$   
Pentaamminonitritokobalto(III)

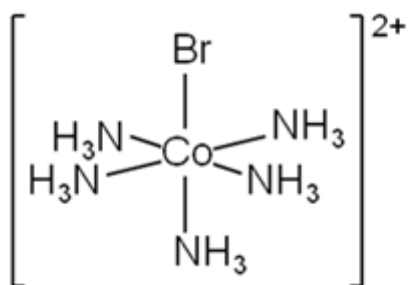


gorria

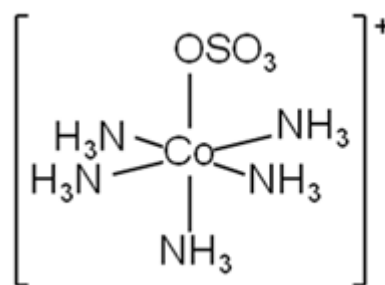
## 10. Irudia. Egitura-isomeroak: lotura-isomeroak

**Ionizazio-isomeroetan** atomo berberak dauzketen konplexuek ioi desberdinak daukate (11. Irudia).

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$   
pentaamminobromokobalto(III) sulfato



$[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$   
pentaaminsulfatocobalto(III) bromuro



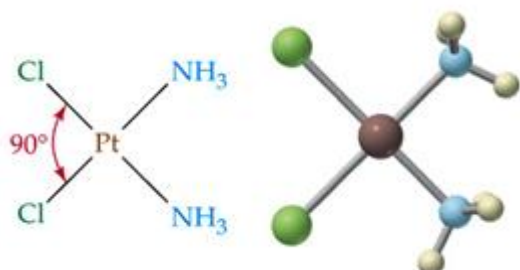
## 11. Irudia. Egitura-isomeroak: ionizazio-isomeroak

**Estereoisomeroetan** atomoen arteko lotura berberak daude baina espazio-kokapen desberdinean agertzen dira, eta bi motakoak daude: isomero geometrikoak eta optikoak.

**Isomero geometrikoetan** kokapen erlatibo desberdinaren ondorioz *cis-trans* eta *mer-fac* isomeriak ager daitezke. Konplexu lau-karratuetan *cis-trans* isomeria aurki daiteke (12. Irudia). Isomeroen portaera kimikoa ez du zertan bera iza behar. Izan ere, *cis*-platin farmakoa minbiziari aurre egiteko erabiltzen da; baina, *trans* isomeroak ez dauka eraginkortasun terapeutikotik.

## 11. Koordinazio-konposatuak

*cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
*cis*-platin  
minbiziaren aurkako eraginkorra



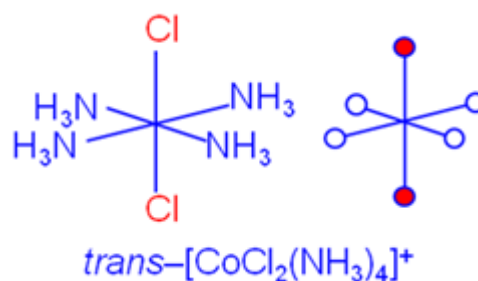
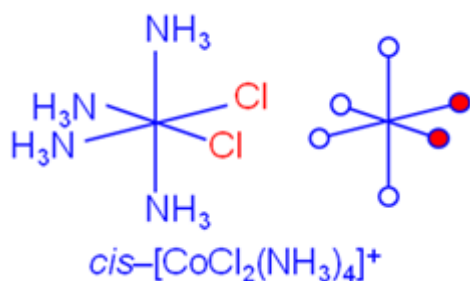
*trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
*trans*-platin  
minbiziaren aurkako eraginkortasunik ez



## 12. Irudia. Estereoisomeroak: isómero geometrikoak konplexu lau-karratuetan

Konplexu oktaedrikoetan *cis-trans* zein *mer-fac* isomeriak aurki daiteke (13. Irudia).

[MX<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>] konplexu oktaedrikoak  
*cis-trans* isomeria



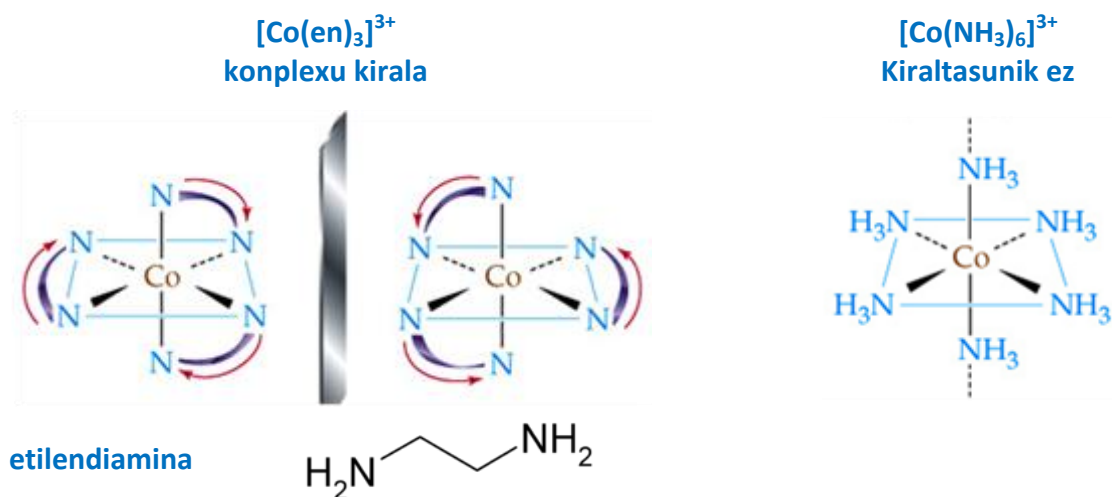
[MX<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>] konplexu oktaedrikoak  
*mer-fac* isomeria



## 13. Irudia. Estereoisomeroak: isómero geometrikoak konplexu oktaedrikoetan

## 11. Koordinazio-konposatuak

**Isomero optikoak** ispilu-irudiak dira. Adibidez,  $\text{Co}^{\text{III}}$  eta etilendiaminaren artean bi isomero optiko (edo **enantiomero**) era daitezke, etilendiamina (en) ligando kelantea baita. Orduan esaten da konposatua kirala dela. Berriz, ligando amoniakoa denean, kiraltasunik ez dago.



## 14. Irudia. Estereoisomeroak: isomero optikoak edo enantiomeroak

## 5. LOTURA KOORDINAZIO-KONPOSATUETAN

Metal eta atomo emailearen artean dagoen lotura kimikoa ez da ionikoa, ezta kobalentea ere ez. Izan ere, konposatu hauetan dagoen lotura azaltzeko hainbat teoria garatu dira Historian zehar.

Balentzia-loturaren teoria

Eremu kristalinoaren teoria

Ligandoen eremuaren teoria

Hemen lehengo biak ikusiko ditugu

## 5.1. Balentzia-loturaren teoria

Pauling-ek proposatu zuen teoria hau, proposatzen duena lotura koordinatuak eratzen direla ioi metaliko eta ligandoaren artean: honela, ioi metalikoak Lewis-en azido modura jokatzen du; eta, ligandoek, base modura. Hori egitean, ioi metalikoak onartzen ditu ligandoen elektroibikoteak orbital egokietan. Lotura-orbitalak hibridoak dira, eta horietan oinarritzen da koordinazio-esferaren geometria.

Pauling-en proposamena

## 11. Koordinazio-konposatuak

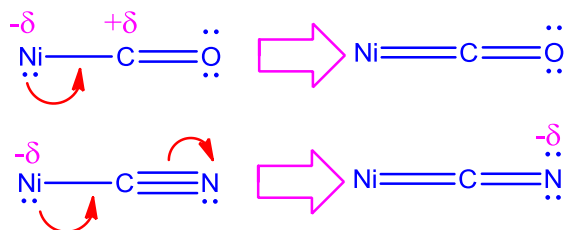
- Ioi (edota atomo= metalikoak dituen orbital erabilgarrien kopuruak determinatzen du koordinazio-zenbakia
- Orbital hibridoak eraikitzeko metalaren *s*, *p* y *d* orbital atomikoak erabiltzen dira
- Orbital degeneratuen Hund-en araua aplikatuz, konplexuen paramagnetismoa azal daiteke

Historikoki, lehen teoria zen koordinazio-konposatuen gainean, eta koordinazio-zenbaki altuak azaltzen zituen. Halere, teoria honen arazo larriena da suposatu behar dela karga negatiboa biltzen dela atomo metalikoaren inguruan. Adibidez,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  konplexuan berilioaren karga -2 izango litzateke:  $+2-4=-2$  (“+2”  $\text{Be}^{\text{II}}$  katioiari dagokio, eta “-4” dira oxigenoek emandako elektroiak). Zer esanik ez, hori nekez onar daiteke. Beraz, Pauling-ek ondoko balioak kalkula eta proposatu zituen, atomoen elektronegativotasunak kontuan hartuz.

$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ Be = -0.08 4 O = -0.24 8 H = 2.32 Guztira = +2.00	$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Be = -1.12 6 O = -0.36 12 H = 3.48 Guztira = +2.00	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Al = -0.12 6 O = -0.36 12 H = 3.48 Guztira = +3.00	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Al = -1.08 6 N = 1.20 18 H = 2.88 Guztira = +3.00
egonkorra	ez egonkorra	egonkorra	ez egonkorra

Horrela, Pauling-ek frogatu nahi zuen metalaren karga koordinazio-konposatuetan ia nulua dela.

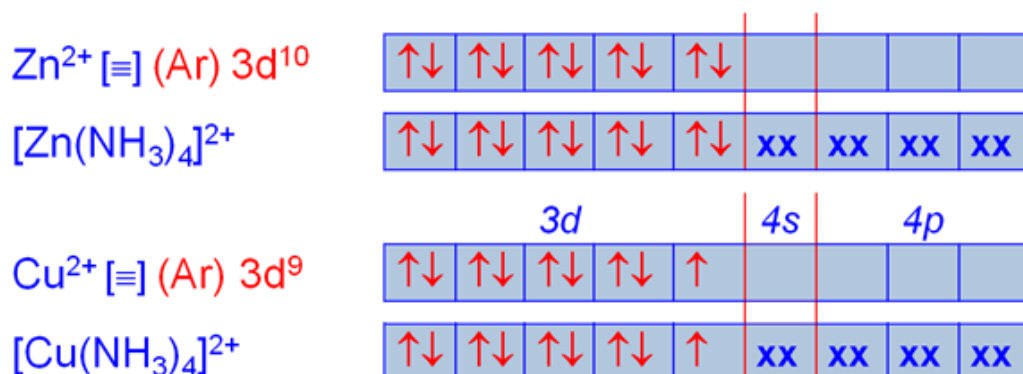
Bestalde, Pauling-ek atzerako koordinazioaren kontzeptua ere sartu zuen, metal-carbono lotura zuzena dagoenean. Kontzeptu horren bidez azaldu nahi zuen CO eta  $\text{CN}^-$  bezalako ligandoen lotura. Hots, ligando hauek daukaten dentsitate elektronikoa emateko ahalmena txikia den arren, konplexu sendoak eratzen dituzte. Hori azaltzeko, Pauling-ek proposatu zuen metalak atzera ematen diola dentsitate elektronikoa ligandoari.



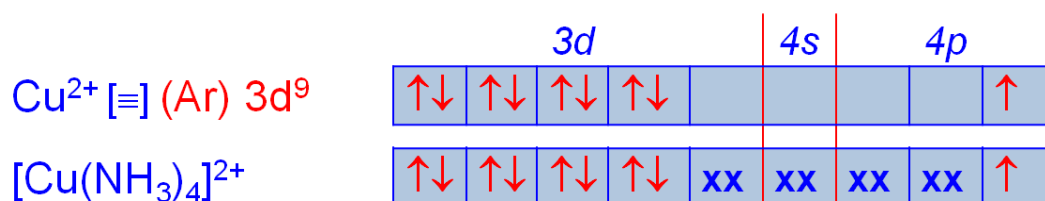
Teoria honek meritu handia dauka koordinazio-konposatuen gaineko lehena izateagatik. Halere, hainbat gaitan huts egiten du. Adibidez, teoriak ez du aurreikusten konplexu tetrakoordinatu bat tetraedrikoa edo lau-karratua den. Hots, konpara ditzagun ondoko konplexuak:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (lau-karratua) eta  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

## 11. Koordinazio-konposatuak

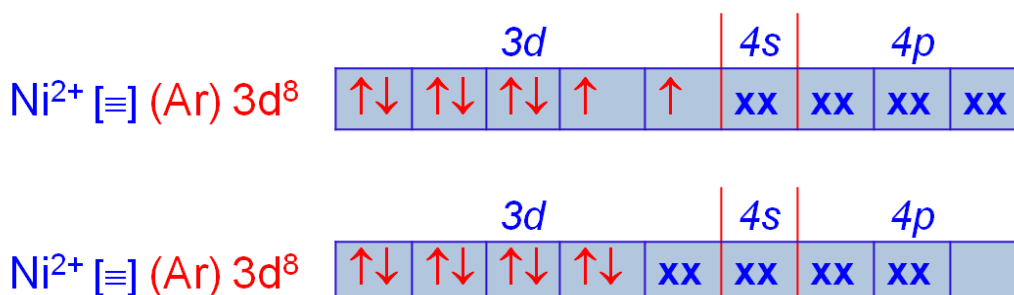
(tetraedrikoa). Ioi metaliko bietan  $4s$  y  $4p$  orbitalak erabilgarri daude, eta tetraedrikoak izan beharko ziren ( $sp^3$  hibridazioa). Baina ez da horrela.



Esan bezala,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  konplexua lau-karratua da. Hori horrela izan dadila,  $3d$  elektroietatik  $4p$  orbitalera promozionatua izan behar du; horrela  $3d$  orbital bat erabilgarri geratzen da, eta  $dsp^2$  hibridoak era daitezke. Zer esanik ez, horren arabera  $dsp^2$  hibridazioak  $sp^3$  delakoa baino egonkorragoa izan behar du, baina ez dago ezer argudio horren alde.



Aurreko adibideetan konfigurazio elektroniko desberdina duten ioiak konparatu dira:  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) eta  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ). Halere, antzeko fenomenoak aurki daitezke ioi metaliko bera duten konposatuetan. Adibidez,  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) katioiak konplexu lau-karratu eta tetraedrikoak eratzen ditu. Orduan, ondoko egoerak izango genituzke:

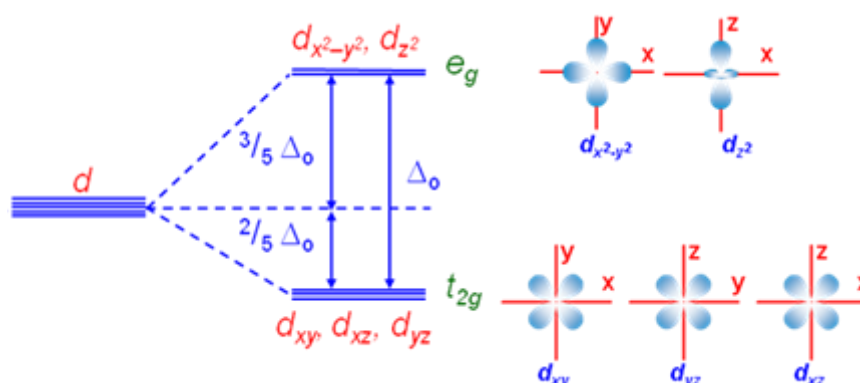


## 11. Koordinazio-konposatuak

## 5.2. Eremu kristalinoaren teoria

## 5.2.1. Eremu oktaedrikoa

Pauling-en balentzia-loturaren teoriaren hutsegiteak ikusita, Bethe (1929) eta Van Vleck (1935) zientzilariek garatu zuten eremu kristalinoaren teoria. Horretan, ligandoak karga puntualak dira, eta ez dute partekatzen haien elektroiak metalerekin. Ligandoen eragina metalean d orbitaletan ikusten da. Izan ere, d orbitalak degeneratuak dira ioia isolatuta dagoenean, eta ligandoen eremuaren ondorioaz degenerazioa galtzen da.



## 15. Irudia. Ligandoek eragindako eremu oktaedriko baten degenerazio-galera d orbitaletan.

Eremu oktaedriko batean, 6 ligandoak hurbiltzen dira ioi metalikora hiru koordinatu-ardatzetan, eta horrela 5 d orbitalak bi taldeetan bereizten dira: energia altuagoa ( $d_{x^2-y^2}$  eta  $d_{z^2}$ ) eta txikiagoa dutenak ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  eta  $d_{yz}$ ). Ikusi bezala, energia altuagoan geratzen direnak daude kokatuta ligandoen hurbiltze-direkzioetan, eta  $e_g$  motako simetria dute. Egonkortzen direnek  $t_{2g}$  simetria daukate.  $\Delta_o$  da bi talde hauen arteko energia-aldea. hain zuzen ere. Izan ere,  $e_g$  simetriako orbitalen egonkortzea da  $\frac{3}{5}\Delta_o$  eta  $t_{2g}$  simetriako orbitalena  $\frac{2}{5}\Delta_o$ .

Hots, bereizketa gertatu arren, sistemaren energia bera da. Gainera,  $d_{z^2}$  orbitala  $d_{z^2-x^2}$  eta  $d_{z^2-y^2}$  orbitalen konbinazio lineala da, baina  $d_{z^2-x^2}$  eta  $d_{z^2-y^2}$  orbitalak ez dira existitzen modu independentean.

Teoria honen oinarritzko ideia da  **$t_{2g}+e_g$  bereizketa** baldintzatzen duela ioiaren konfigurazio elektronikoa ligandoz inguratuta dagoenean. Horrela, aufbau printzipio eta Hund-en arauak aplikatzen dira konfigurazio elektronikoko egonkorrena determinatzeko. Gainera, elektroiak partekatzen direnean orbital berean kontuan izan behar da A parekatze-energiak igoarazten duela sistemaren energia.

Hots,  $t_{2g}+e_g$  bereizketaren bidez ondoko konplexuen ezaugarriak azaltzen dira:

- Konfigurazio elektronikoa eta geometria
- Propietate magnetikoak
- Espektro elektronikoa



## 11. Koordinazio-konposatuak

Konfigurazio elektronikoaren arabera **eremu kristalinoaren egonkortze-energia (EKEE)** kalkula daiteke:

**EREMU KRISTALINOAREN EGONKORTZE-ENERGIA (EKEE)**

$$d^1: \quad t_{2g}^1 \quad \text{EKEE} = -2/5\Delta_o$$

$$d^2: \quad t_{2g}^2 \quad \text{EKEE} = -4/5\Delta_o$$

$$d^3: \quad t_{2g}^3 \quad \text{EKEE} = -6/5\Delta_o$$

$d^4$ : bi aukera

$$\blacksquare t_{2g}^3 e_g^1 \Rightarrow \text{EECC} = 3(-2/5\Delta_o) + (3/5\Delta_o) = -3/5\Delta_o$$

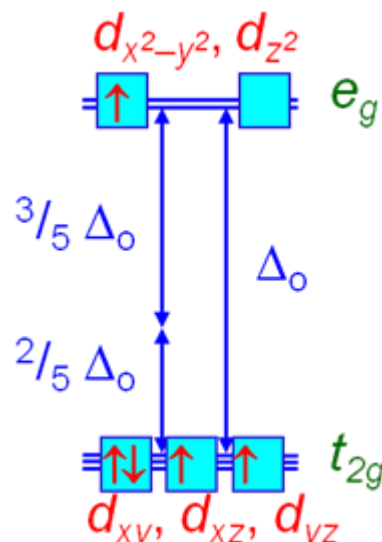
$\Rightarrow 4 e^-$  parekatu gabe (espin altua)

$$\blacksquare t_{2g}^4 \Rightarrow \text{EECC} = 4(-2/5\Delta_o) + A = -8/5\Delta_o + A$$

$\Rightarrow 2 e^-$  parekatu gabe (espin baxua)

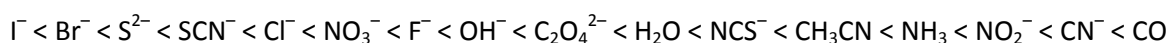
$\blacksquare$  Konfigurazio egonkorrean:

$$-3/5\Delta_o < -8/5\Delta_o + A \Rightarrow \Delta_o < A$$



Horrela,  $\Delta_o$  baxua sorrarazten dute ligandoak “eremu ahuleko” deritze, eta espin altuko konposatuak eraten dituzte. Berriz,  $\Delta_o$  altua sorrarazten dute ligandoak “eremu indartsuko” deritze, eta espin baxuko konposatuak eraten dituzte.

Ligandoak ordenatuta daude ahalmen horren arabera **segida espektrokimika**:



Segida espektroskopikoa kontuan hartuz, azal daiteke ondokoa:

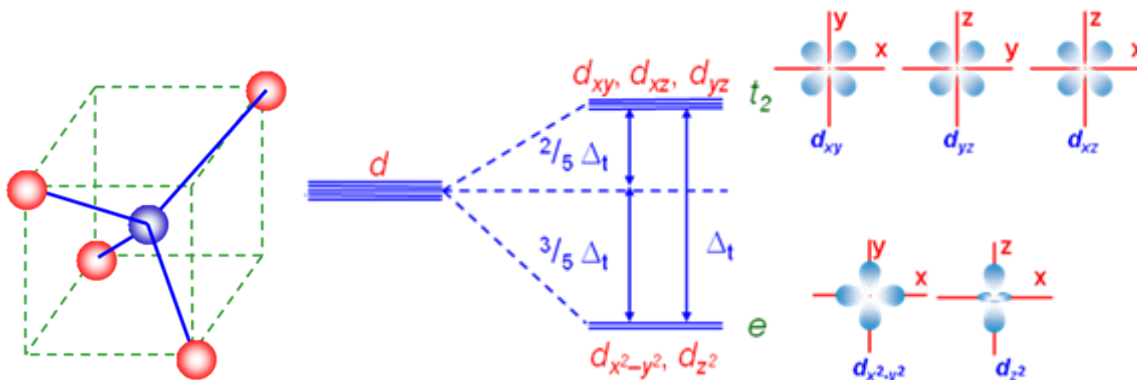
- $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$  espin altua
- $[Mn(CN)_6]^{3-}$  espin baxua

Bestalde, ioiaren karga handitzean eta tamaina txikitzean  $\Delta_{o-ren}$  balioak gora egiten du.

**5.2.2. Eremu tetraedrikoa**

Koordinazio tetraedrikoa azaltzeko kontuan har dezakegu tetraedroa kubo batean sartuta. Hots, erpinak txandaka daude beteta, Beraz, irudiak laguntzen du ikusten ligandoak hurbiltzen direla koordinatu-ardatzen diagonaletatik.

11. Koordinazio-konposatuak



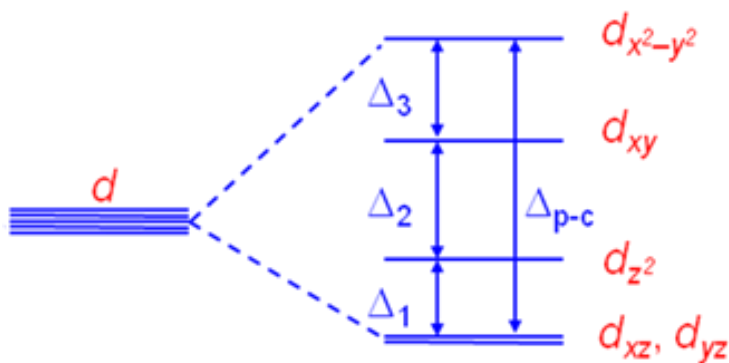
16. Irudia. Ligandoek eragindako eremu tetraedriko baten degenerazio-galera d orbitaletan.

Eremu tetraedriko batean, 4 ligandoak hurbiltzen dira ioi metalikora, eta horrela 5 d orbitalak bi taldeetan bereizten dira: energia altuagoa ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  eta  $d_{yz}$ ) eta txikiagoa dutenak ( $d_{x^2-y^2}$  eta  $d_{z^2}$ ). Bereizketa, kasu honetan,  $t_g+e$  motakoa da; egonkortze eta ezegonkortze energiak  $\frac{2}{5}\Delta_t$  eta  $\frac{3}{5}\Delta_t$  direlarik.

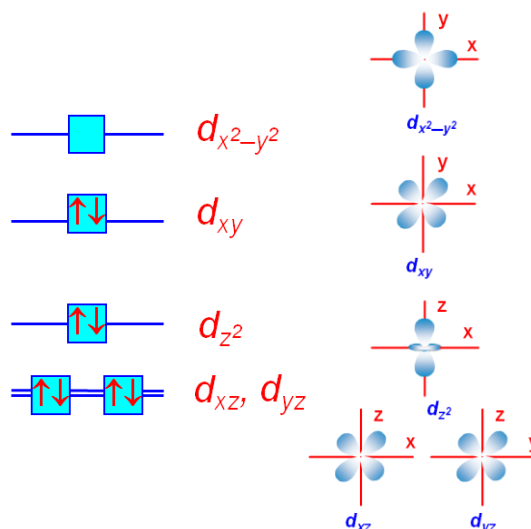
Kasu honetan, lau ligando baino ez daudenez  $A>\Delta_t$ , eta horregatik konplexu tetraedrikoak beti dira espin altukoak.

5.2.3. Eremu lau-karratua

Eremu lau-karratuan 4 ligando daude hurbiltzen direnal x eta y direkzioetan, z delakoa libre geratzen delarik. Beraz, elkarreragin maximoa dago  $d_{x^2-y^2}$  orbitalarekin; eta  $d_{xz}$  eta  $d_{yz}$ , berriz, minimoa.



Egindako kalkuluen arabera,  $\Delta_{p-c} = 1.3 \Delta_o$ ; beraz, koordinazio-lau karratua  $d^8$  konfigurazioa daukate ioietan aurkitzen da maiz ( $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ). Hots, 8 elektroiek beheko orbitaletan kokatzen dira, eta  $d_{x^2-y^2}$  orbitala libre geratzen da. Horrela, ligandoen eremu-indarra handitzean,  $d_{x^2-y^2}$  orbitalaren energiak gora egiten du. Orbital hau hutsik dagoenez, horrek egonkortzen du konplexua.



## 11. Koordinazio-konposatuak

### 5.2.4. Eremu kristalinoaren laburpena

---

Koordinazio-konposatuak geometria anitzetan anitzetan egon daitezke, baina egonkorrenak dira: okeaedriko, tetraedriko eta lau-karratua. Horiek baino ezegonkorragoak diren geometrietan antzeko dedukzioak egin daitezke.

Aldagai garrantzizkoenak koordinazio.konposatuetan hauexek dira:

Eremu kristalinoaren egonkortasuna handitzen da ligandoen kopuru gorakorrekin

Ligandoen artean aldarapenak daudenez, hori minimizatzen da geometria tetraedriko eta lau-karratuan. Beraz ligando handi-handiak direnean, horiexek dira geometria faboragarrienak. Halere, eremu kristalinoa gehiago egonkortzen da geometria lau-karratuan; ondoren, oktaedrikoan; eta azkenez, tetraedrikoa.

Bestalde, katioiaren karga zenbat eta handiagoa izan, EKEE orduan eta altuagoa da. Gainera, koordinazio oktaedrikoa da faboragarriena, eta A orduan eta txikiagoa. Horrek, espin baxuko konplexuen alde jotzen du.