



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

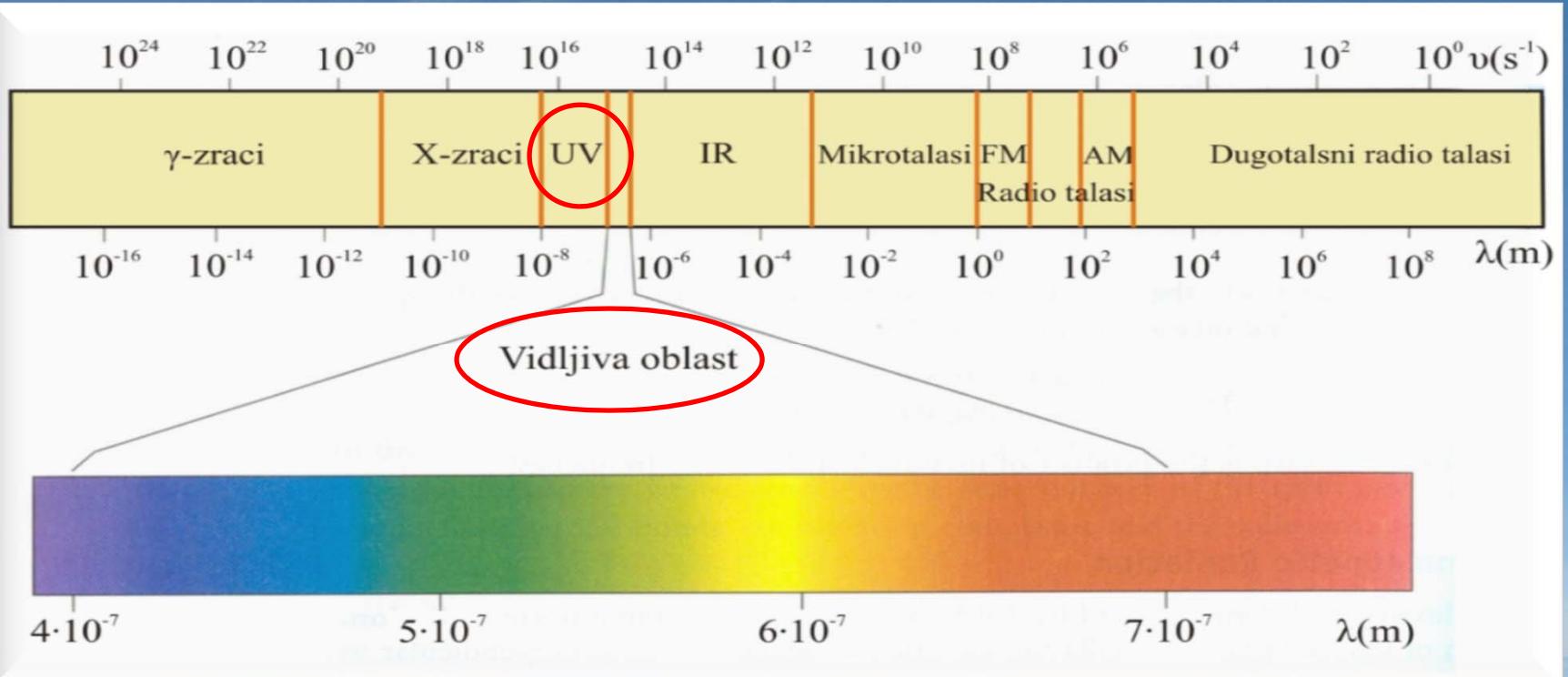
Školska: 2018/2019. godina

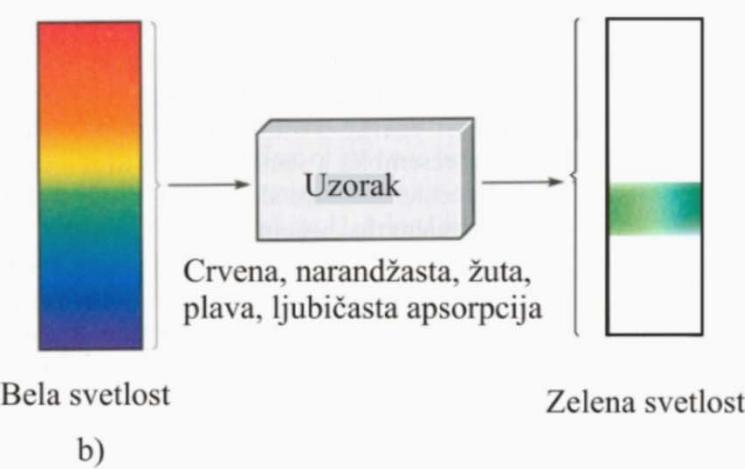
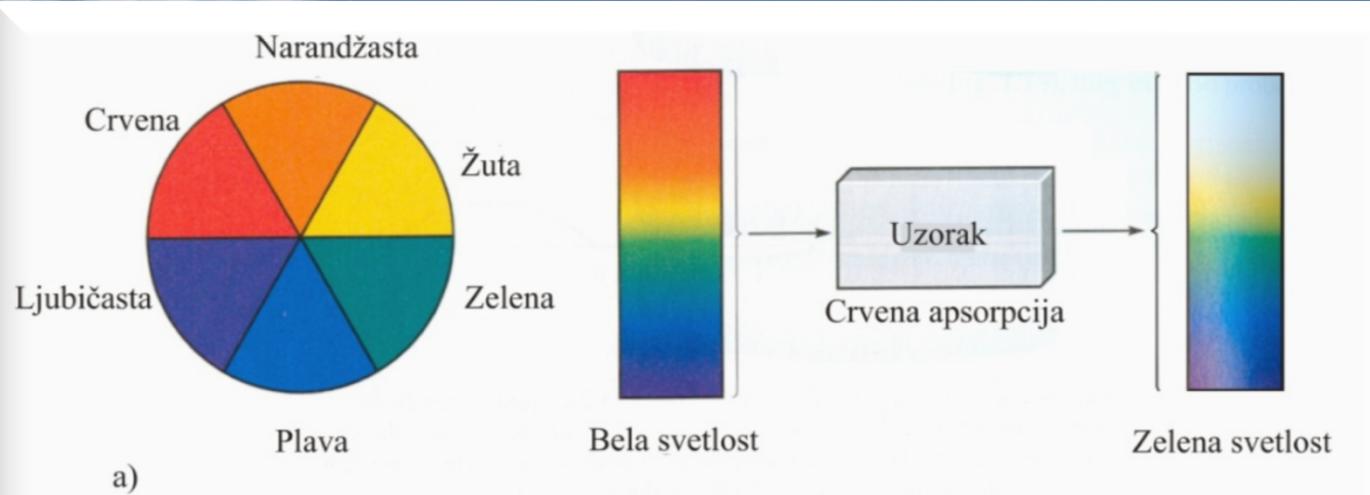
Prof. dr Nenad S. Krstić

K6_P8

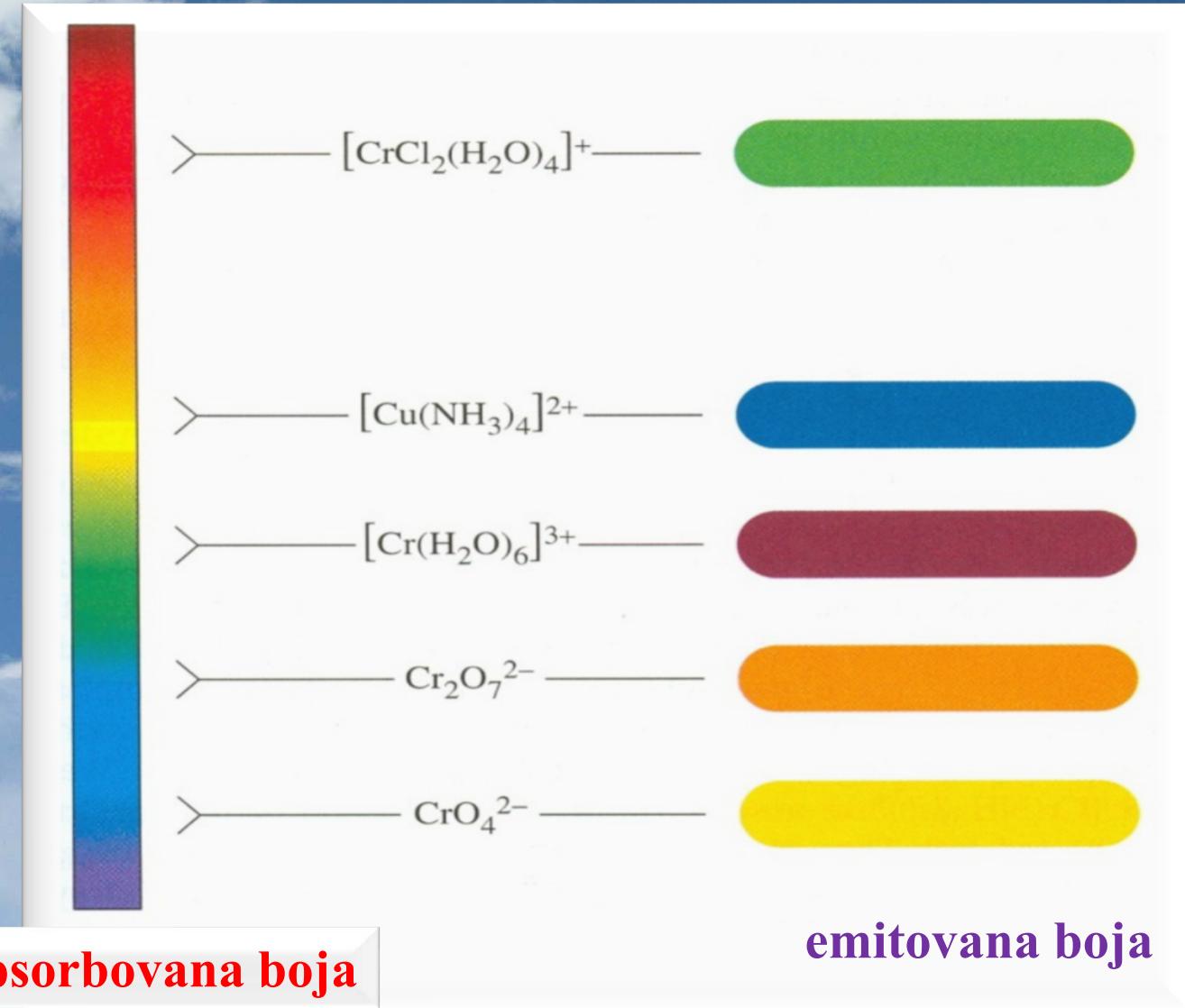
Boja kompleksnih jedinjenja

- Boja se javlja kao rezultat apsorpcije svetlosti određene talasne dužine iz spektra bele svetlosti
- Na osnovu boje supstance ne može se pouzdano zaključiti koji deo spektra je apsorbovan, a koji nije.
- Snimljeni apsorpcioni spektar pokazuje pouzdano koji deo spektra je apsorbovan, a koji propušten





Komplementarne boje (a) i apsorpcija svetlosti i boja uzorka (b)

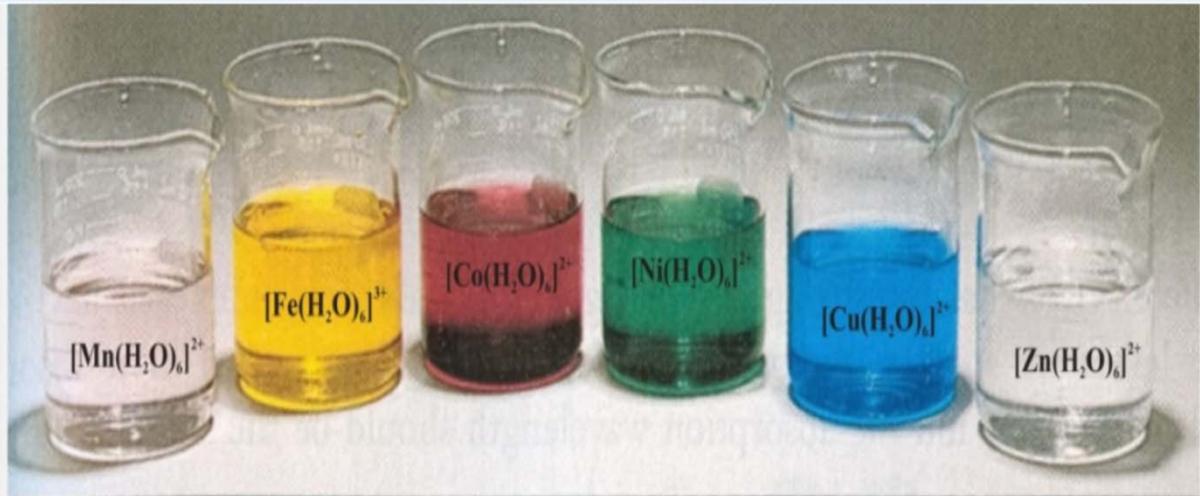


Korelacija između apsorbovane boje i odgovarajuće emitovane boje svetlosti na primerima nekih kompleksnih jona

Boje hidrata $[M(H_2O)_6]^{n+}$ kompleksnih jedinjenja metala I prelazne serije elektronske konfiguracije d^1-d^9

d^n	jon	boja	λ_{max} [nm]
d^1	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	ljubičasta	493
d^2	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	plava	389, 562
d^3	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	ljubičasta	407, 580
d^5	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	bezbojan	/
d^6	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	svetlo-zelena	960
d^7	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	ružičasta	515, 625, 1220
d^8	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	zelena	395, 741, 1175
d^9	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	plava	794
d^9	$[CuCl_4]^{2-}$	žuto-narandžasta	650

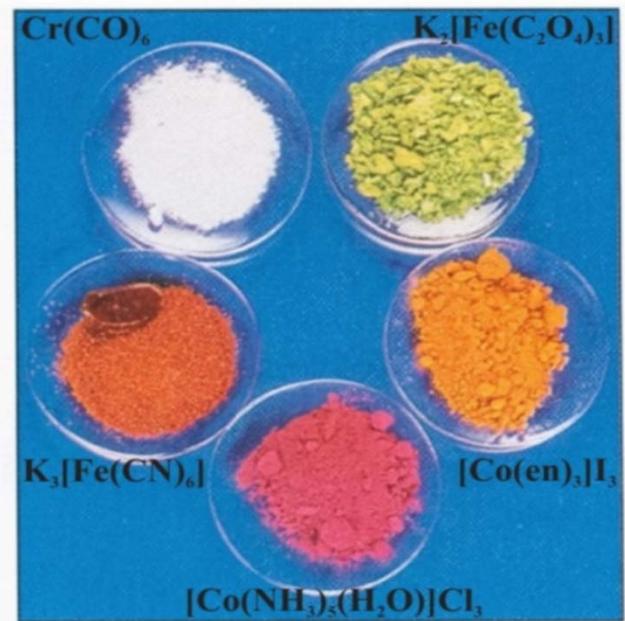
Vodeni rastvori soli metala I prelazne serije



Primeri obojenih kompleksnih jedinjenja

Za svaki spektar karakteristični podaci su:

- položaj apsorpcionog maksimuma,
- širina,
- intenzitet.



Intenzitet traka

- Pri snimanju elektronskih spektara kompleksa prelaznih metala u UV i VIS oblasti dobija se jedna ili više traka relativno slabog intenziteta. Te trake se pripisuju ***d→d prelazima***, tzv. ***d-d trake***. Kako ti prelazi nastaju i pod uticajem liganada, nazivaju se još i ***prelazima ligandnog polja***.
- U UV oblasti, spektar obično sadrži nekoliko traka visokog intenziteta. Te trake odgovaraju elektronskim prelazima u ligandima (unutrašnje ligandni prelazi) i prenosu naelektrisanja sa centralnog jona metala na ligande sa liganada na jon metala i obratno (prenos naelektrisanja), pa se zajedno nazivaju ligandne trake.
- Kad dolazi do prelaza elektrona sa nivoa koji ima preovlađujuće ligandni karakter na nivo koji ima energiju blisku energiji slobodnog jona metala odgovarajući prelaz je ***ligandno-metalni prenos naelektrisanja (LMPN)***.
- Kod nekih kompleksa dolazi do prenosa elektrona sa metala ka ligandu pa se takav prelaz naziva se ***metalo-ligandni prenos naelektrisanja (MLPN)***.

- Prema teoriji ligandnog polja za proučavanje osobina jona metala i koordinacionih jedinjenja od interesa su pre svega **$d \rightarrow d$ prelazi**.
- Isti su relativno slabog intenziteta, odvijaju se između podnivoa orbitala iste parnosti (istih simetrijskih karakteristika) i nominalno su zabranjeni. Međutim dolazi do odstupanja od te zabrane, te se neki prelazi se realizuju.
- Jedno od objašnjenja zasniva se na mešanju (interferenciji) talasnih funkcija d orbitala sa talasnim funkcijama druge parnosti (npr. p orbitale). Takva interferencija talasnih funkcija je moguća kod molekula kompleksa koji nema centar inverzije.
- Oktaedarski kompleksi imaju centar inverzije, ali se njihova simetrija narušava uvođenjem talasnih funkcija koje se odnose na vibracije liganada ili kombinaciju vibracionih i elektronskih talasnih funkcija.
- Zato oktaedarski kompleksi imaju **$d \rightarrow d$ trake** sa niskim molarnim koeficijentom apsorpcije (apsorptivnost). Sa druge strane taj nizak intenzitet traka ukazuje na zabranjeni karakter **$d \rightarrow d$ prelaza**.

- Energija cepanja se računa po obrascu:

$$\Delta_0 = E = \frac{h \cdot v}{\lambda} \cdot N_A$$

gde je:

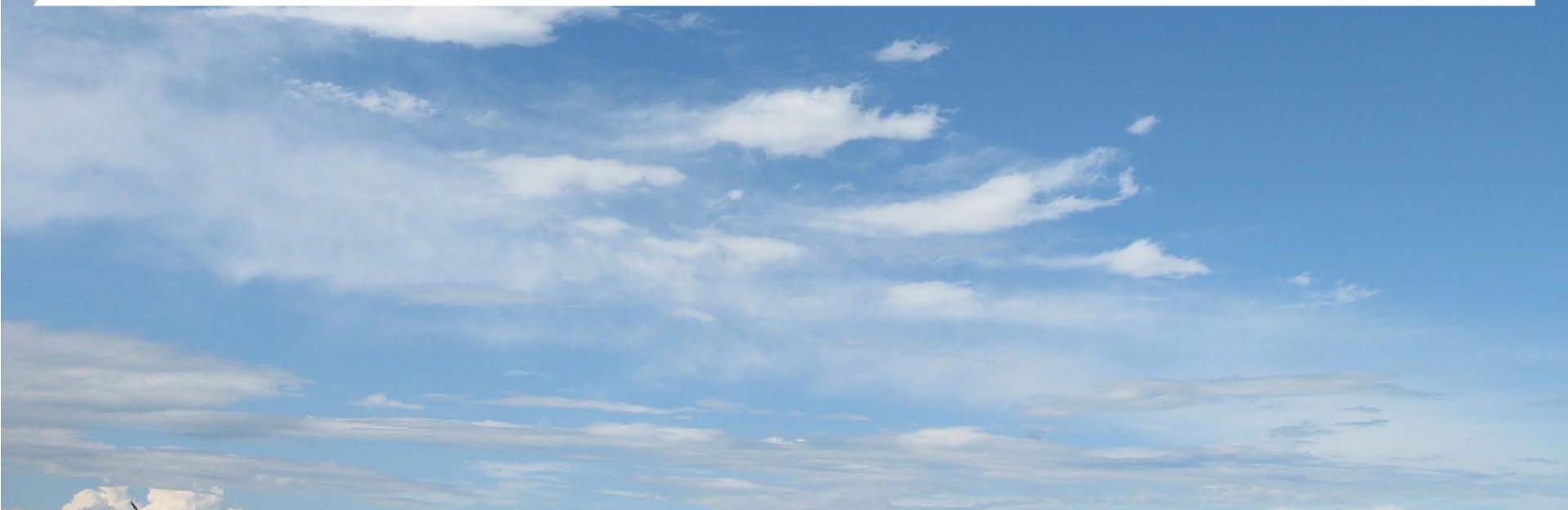
E – energija cepanja,

h – Plankova konstanta,

v – frekvencija zračenja,

λ – talasna dužina,

N_A – Avogadrov broj



Dijagrami energetskih nivoa *d* elektrona u ligandnom polju i UV/VIS spektri

Orgelovi dijagrami - data je energetska zavisnost atoma/jona date elektronske konfiguracije (spektralnih termova) od energije cepanja u ligandnom polju počev od stanja sa najnižom energijom.
Ovi dijagrami uvek počinju od terma koji je najniži po energiji.

Tanabe-Sugano dijagrami - umesto apsolutnih jedinica energije, koriste se parametri međuelektronskog odbijanja B , parametar $R_{\text{ack-a}}$, koji ima različite vrednosti za različite metale.
Ovi dijagrami počinju od nule.

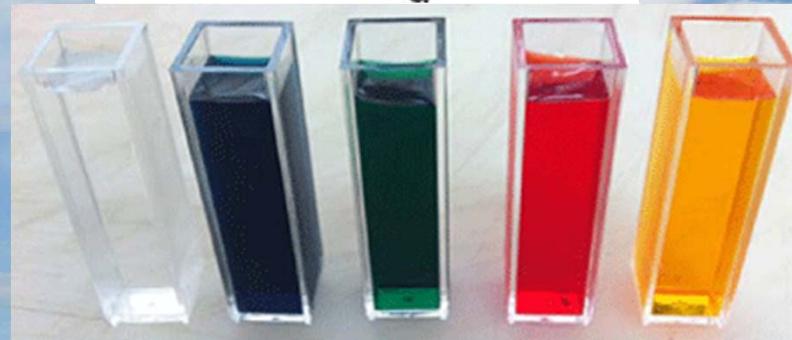
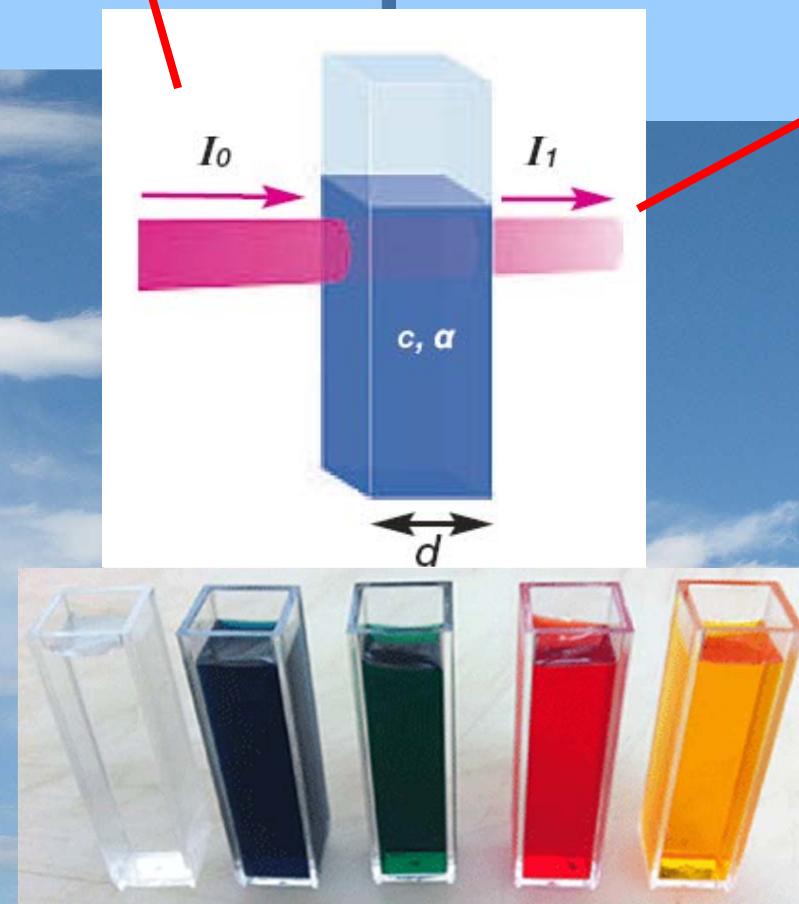
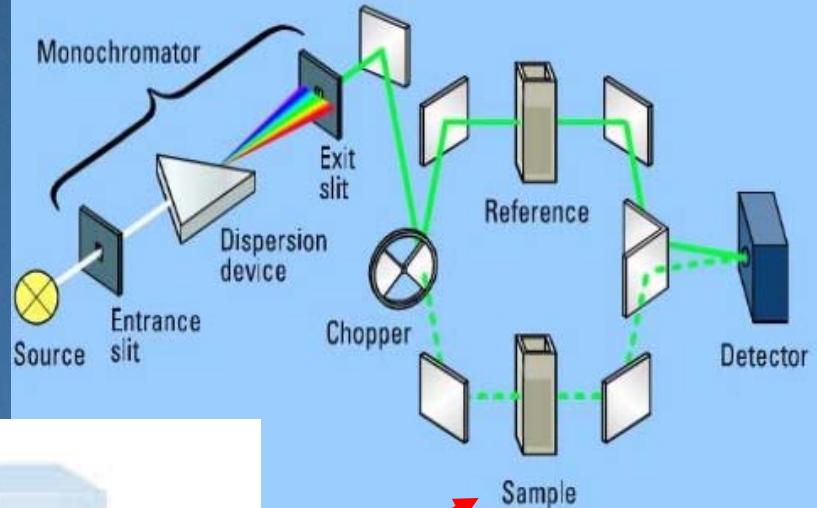
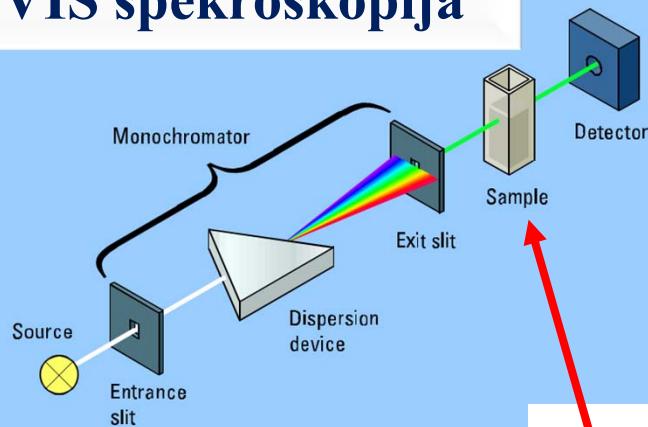
Bitne karakteristike svih dijagrama su:

- 1) linije stanja istih simbola se ne seku,
- 2) sva stanja imaju istu multipletnost u kristalnom polju kao i u slobodnom jonu

Cepanje termova osnovnog stanja jona metala u Oh i Td ligandnom polju

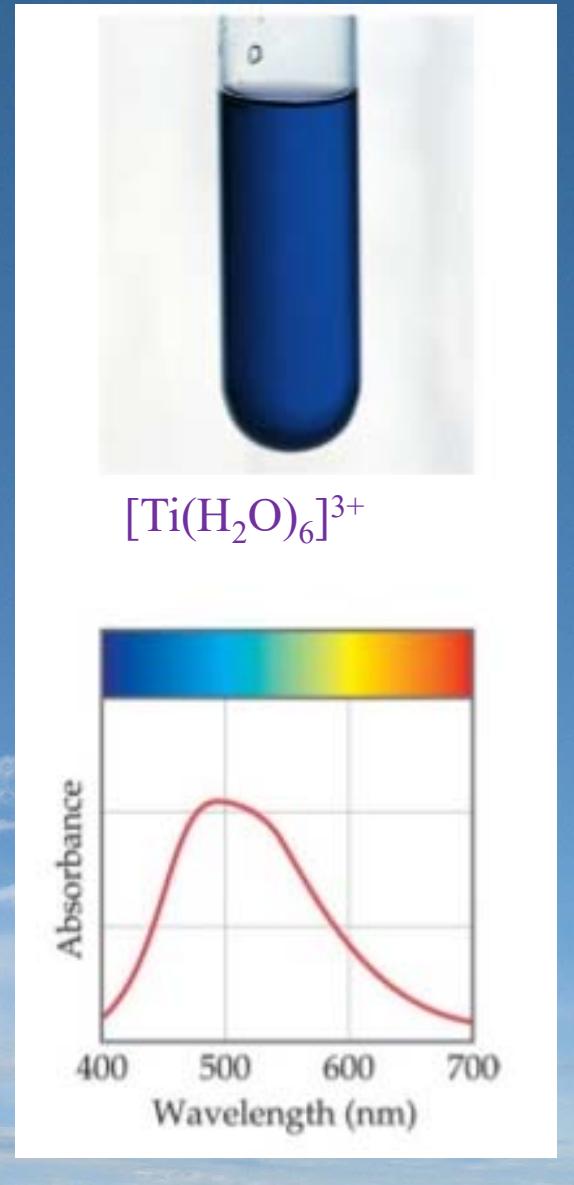
Term slobodnog jona	O _h ligandno polje	T _d ligandno polje
S	A _{1g}	A ₁
P	T _{1u}	T ₁
D	E _g +T _{2g}	E+T ₂
F	A _{2g} +T _{1u} +T _{2g}	A ₂ +T ₁ +T ₂
G	A _{1g} +E _g +T _{1u} +T _{2g}	A ₁ +E+T ₁ +T ₂
H	E _g +2T _{1u} +T _{2g}	E+2T ₁ +T ₂

UV/VIS spekroskopija

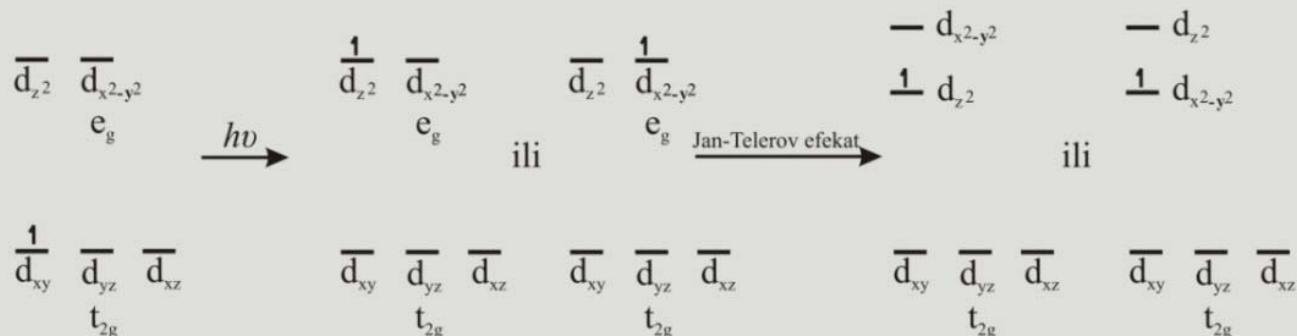
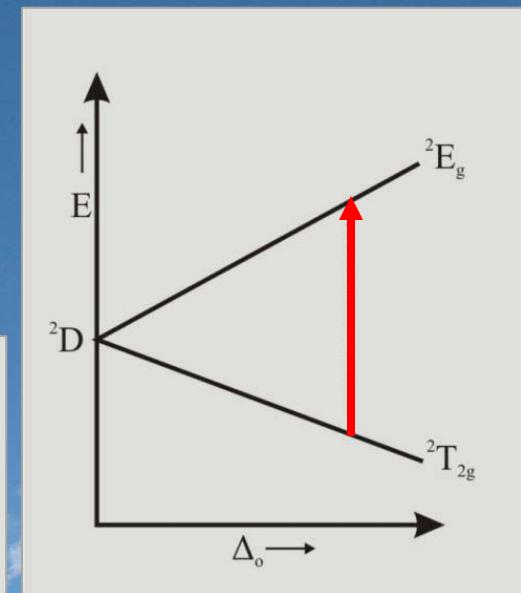
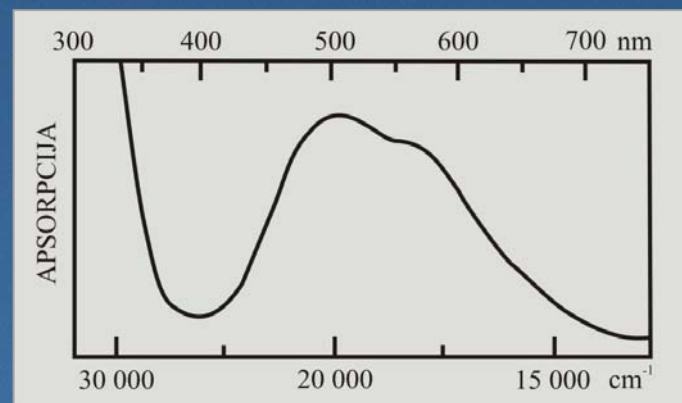


Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^1 elektronske konfiguracije

- Joni d^1 elektronske konfiguracije: Ti^{3+} , V^{4+} , VO^{2+} (dioksovanadijum(IV) jon, vanadil jon)
- Jon Ti^{3+} gradi heksaakva kompleks $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ crveno-ljubičaste boje
- Rastvor ovog kompleksnog jona apsorbuje svetlost u oblasti talasnih dužina od 450-600 nm (žuto-zelena), a propušta sve fotone koji odgovaraju ljubičastoj (380-450 nm) i crvenoj boji (600-700 nm).
- Apsorpcioni maksimum odgovara veličini rascepa $\Delta\lambda = 20400 \text{ cm}^{-1}$.



- Jon Ti^{3+} ima jedan d elektron u t_{2g} nivou koji apsorpcijom svetlosti prelazi na energetski viši e_g nivo i ukida degeneraciju podnivoa (d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$) u ovom nivou (Jan-Telerov efekat u pobuđenom stanju jona d^1 , i zato je ova apsorpciona traka ***nesimetrična i ima blago sedlo na 550 nm***)
- Ova apsorpciona traka je široka i relativno slabog intenziteta zbog zabranjenih d-d prelaza



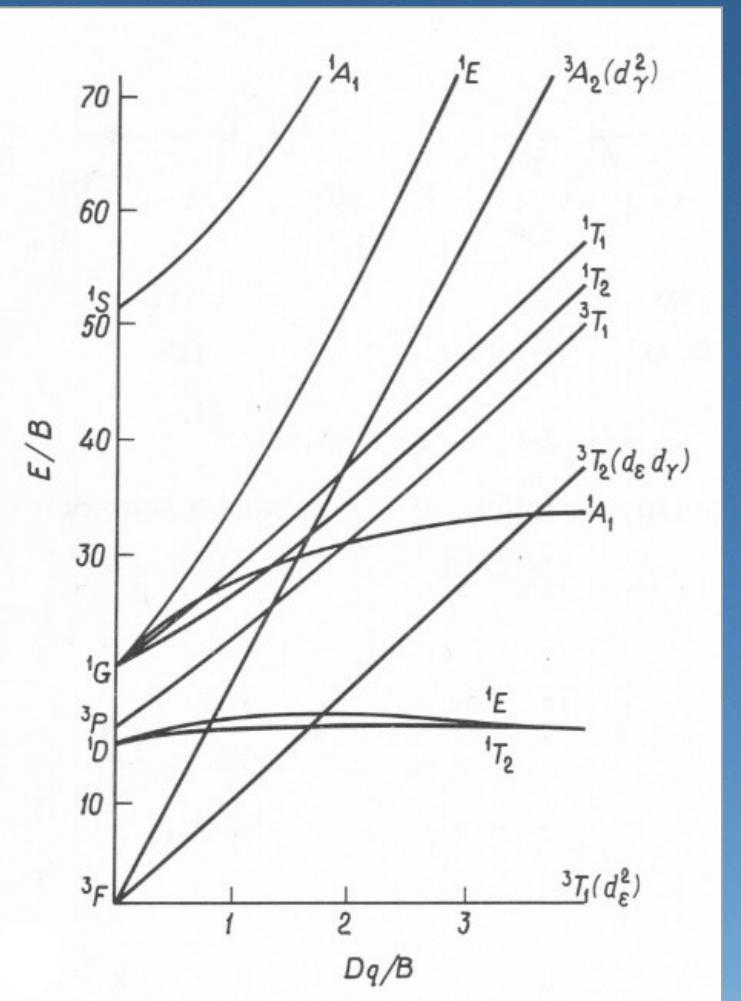
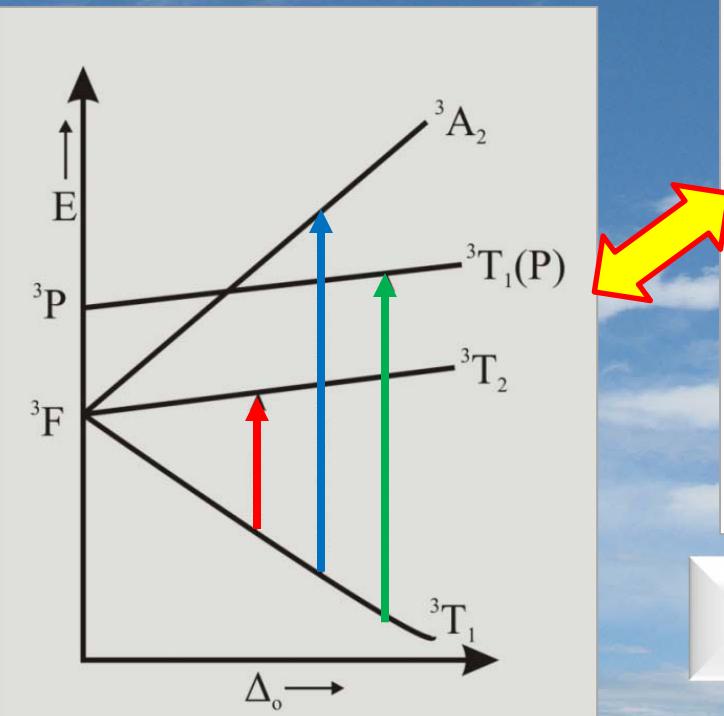
Ilustracija Jan-Telerovog efekta u pobuđenom stanju na primeru jona d^1 elektronske konfiguracije

Dijagram energetskih nivoa za d^1 konfiguraciju u O_h ligandnom polju

Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^2 elektronske konfiguracije

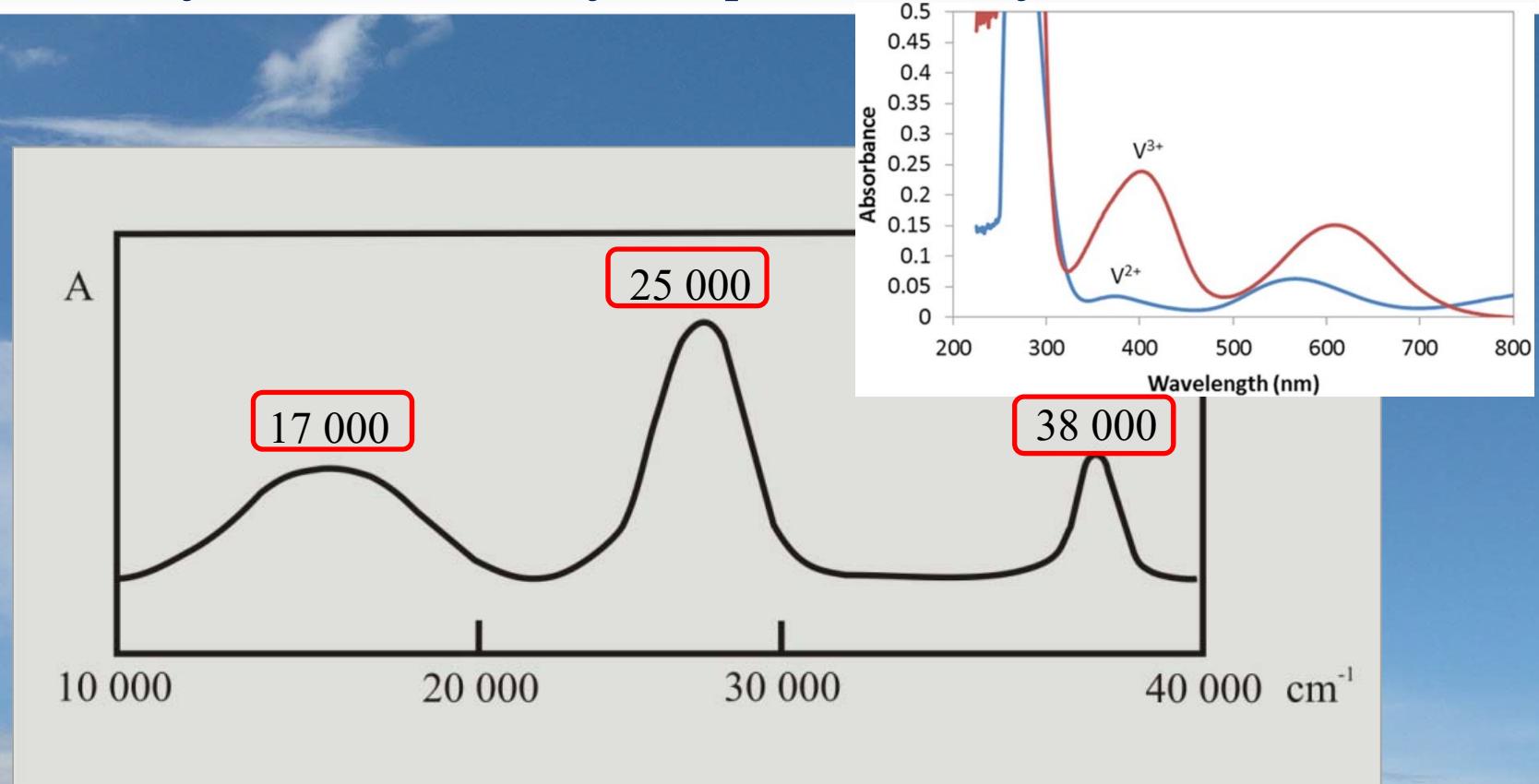
- Term osnovnog stanja za jon d^2 konfiguracije je 3F . Na dijagramu se vidi da je tripletno stanje najniže po energiji.
- Iz osnovnog stanja ${}^3T_1(F)$ mogući su prelazi elektrona u tri pobuđena stanja ${}^3T_2(F)$, ${}^3A_2(F)$ i ${}^3T_1(P)$.

Uprošćeni dijagram energetskih nivoa za d^2 konfiguraciju u O_h ligandnom polju

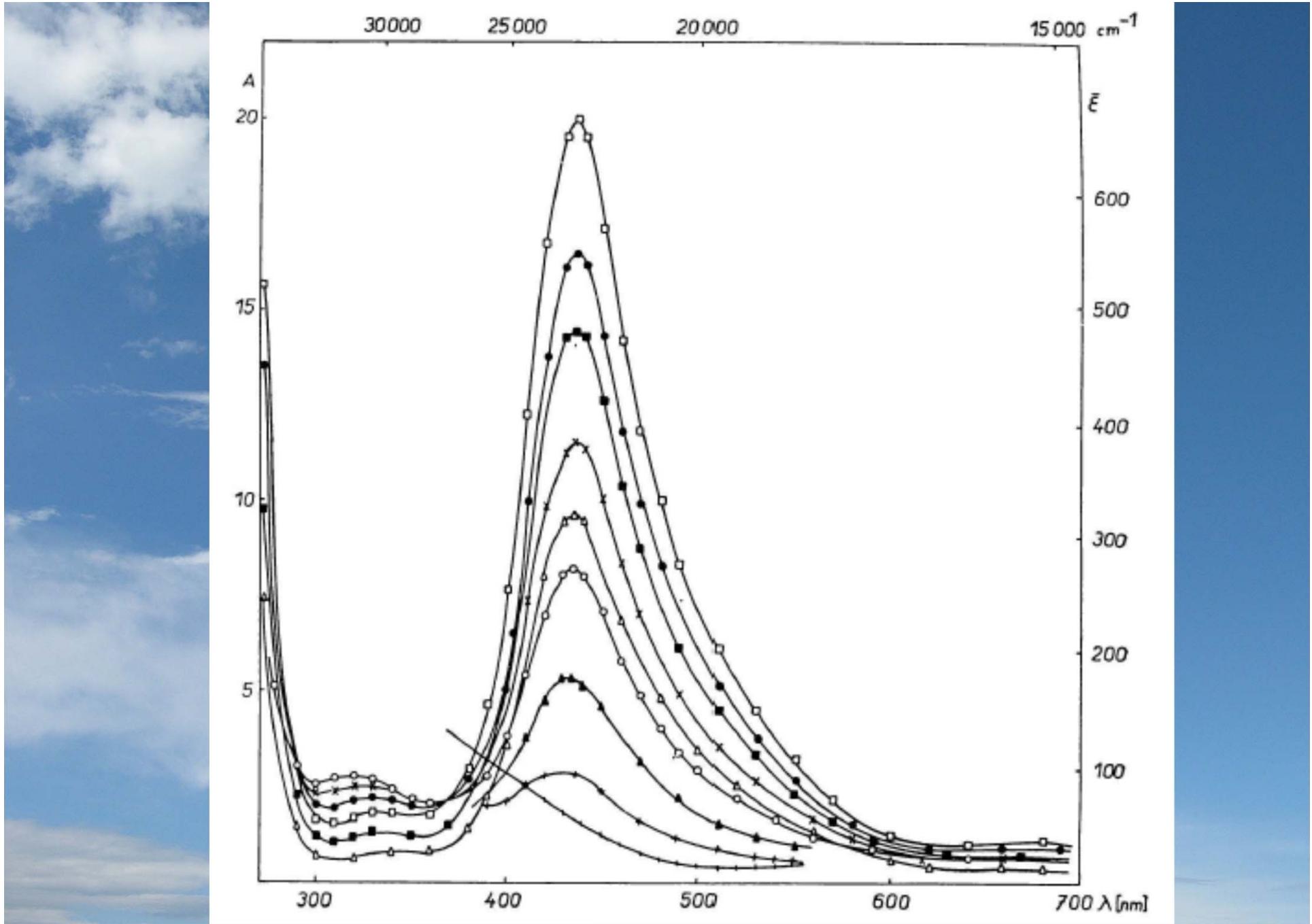


Dijagram energetskih nivoa za d^2 konfiguraciju u O_h ligandnom polju

- Na osnovu dijagrama energetskih nivoa mogu se izračunati energije ova tri prelaza, za jon V^{3+} ($\Delta_o = 21500 \text{ cm}^{-1}$) oni se ostvaruju na **17 300**, i **25 500** **38 600** cm^{-1} .
- Eksperimentalno dobijeni spektar jona $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ prikazan je na slici. U ovom spektru eksperimentalno su dobijene tri trake 17 000, 25 000 i 38 000 cm^{-1} , što je u skladu sa teorijskim proračunavanjima.



Apsorpcioni spektar $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ u vidljivoj oblasti

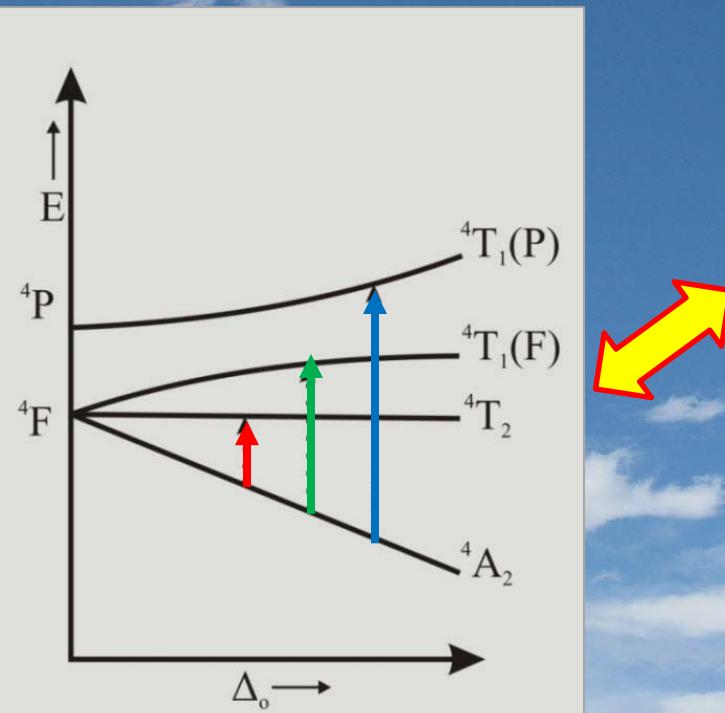


Apsorpcioni spektar $V(III)$ u 1M rastvoru $NaCl$ na različitim pH vrednostima [Pajdowski, 1965]

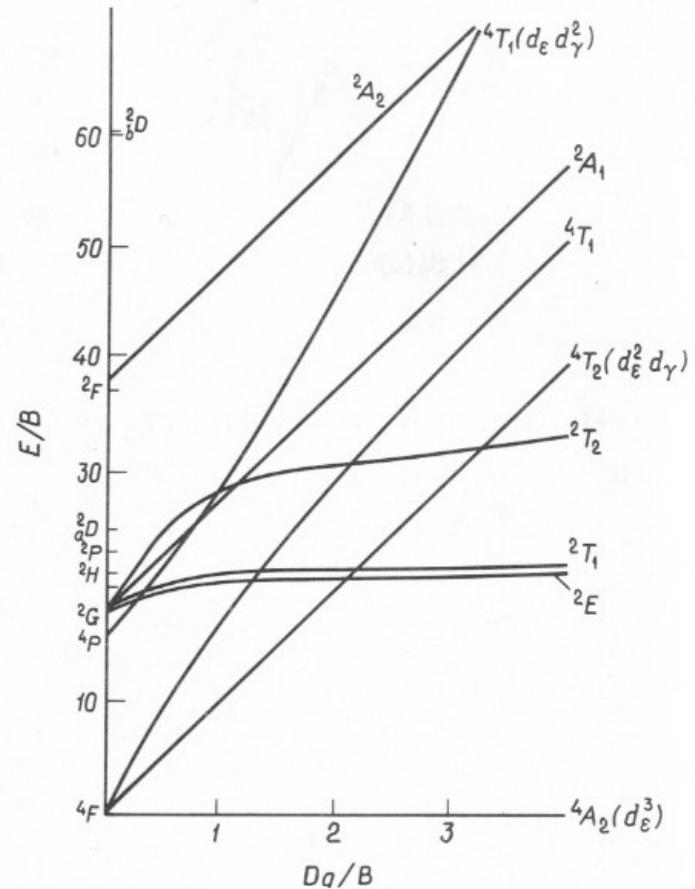
Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^3 elektronske konfiguracije

- Osnovni term Cr³⁺-jona je 4F i on se u polju O_h -simetrije ceva na 4A_2 nivo i nivoe 4T_2 i 4T_1 .

Uprošćeni dijagram energetskih nivoa za d^3 konfiguraciju u O_h ligandnom polju

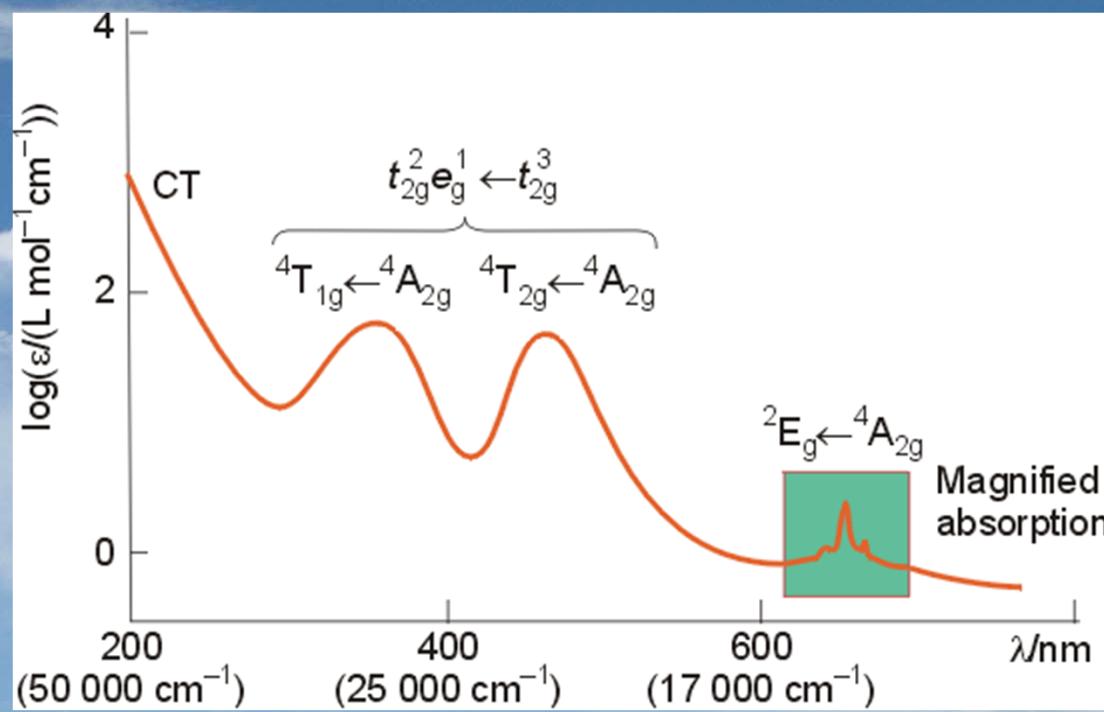


Dijagram energetskih nivoa za d^3 konfiguraciju u O_h ligandnom polju

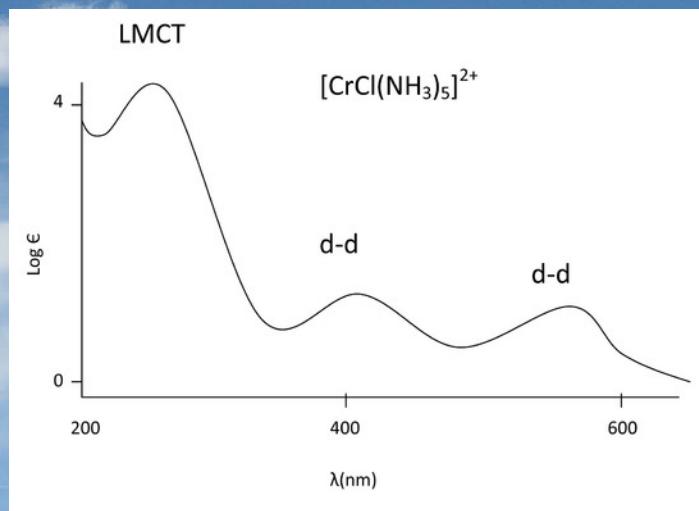
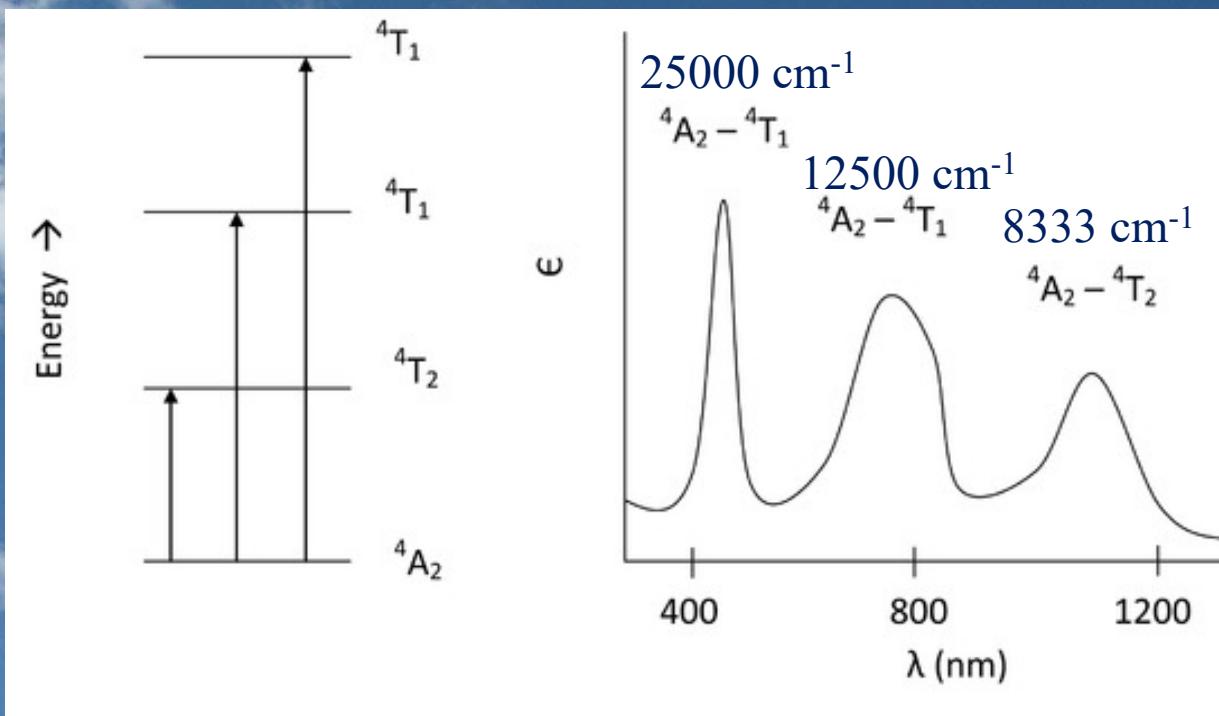


- U kompleksima ovog jona hroma postoje tri po spinu dozvoljena prelaza i to $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ i $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ i u spektru $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ registriraju se tri apsorpciona maksimuma ($17400, 24700$ i 37000 cm^{-1}).

- Osnovni term Cr³⁺-jona je 4F i on se u polju Oh simetrije cepa na $4A_2$ nivo i nivoe 4T_2 i 4T_1 .
- U kompleksima ovog jona hroma postoje tri po spinu dozvoljena prelaza i to $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ i $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ i u spektru $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ očekuju se tri apsorpciona maksimuma na oko 17400 cm^{-1} , 24700 cm^{-1} i 37000 cm^{-1} .
- UV/VIS spektar $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ karakterišu dve trake na oko 25000 cm^{-1} koje su rezultat prelaza u kojima su uključeni d elektronii



UV/VIS spektar i prikaz dozvoljenih prelaza za kompleks $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

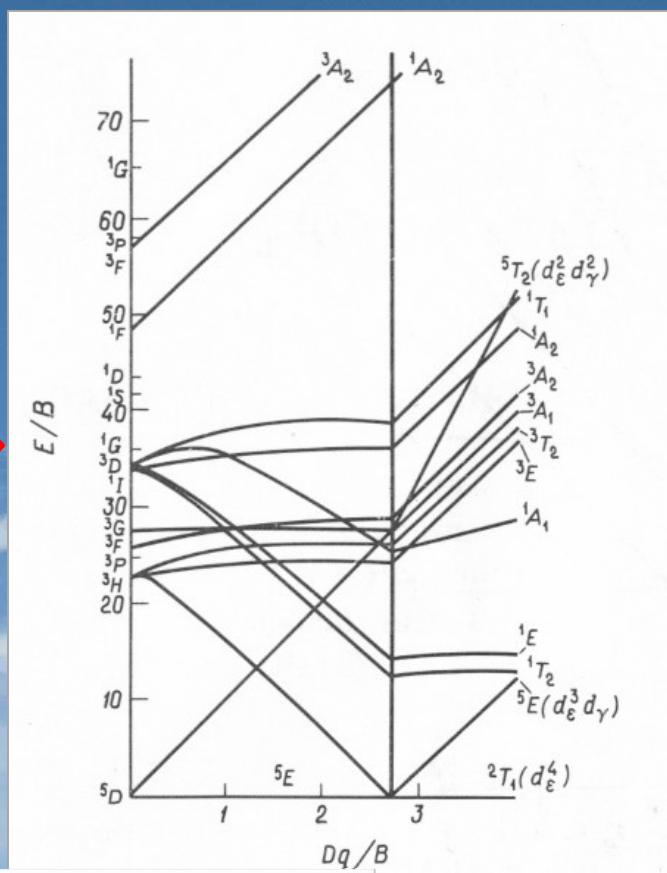
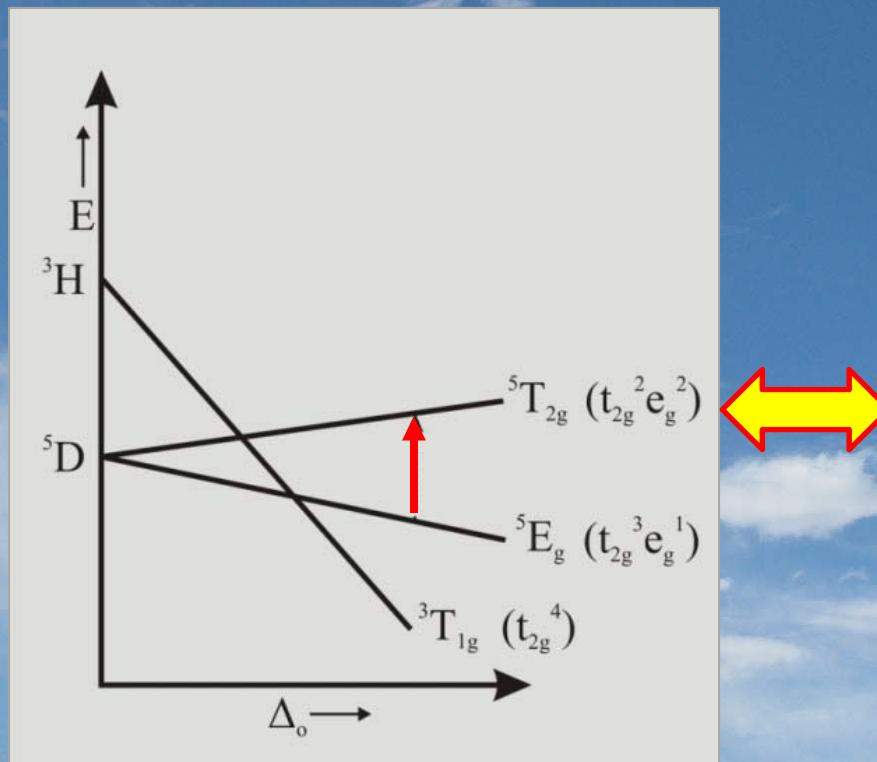


UV/VIS spektar i prikaz dozvoljenih prelaza za kompleks $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$

Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^4 elektronske konfiguracije

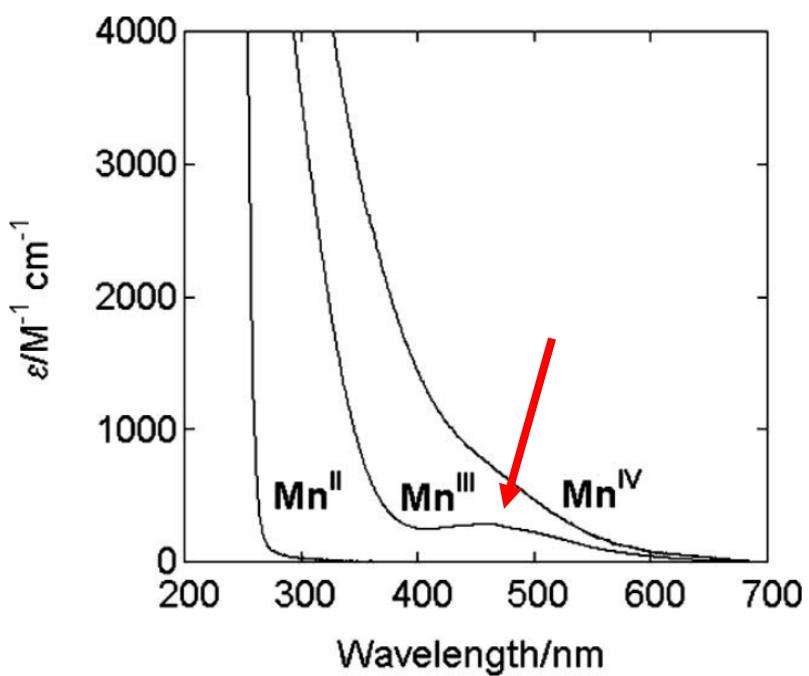
- jedinjenja Mn(III) jona.
- Kompleksi u kojima centralni jon metala vezuje 6 liganada imaju konfiguraciju metalnog jona $t_{2g}^3 e_g^1$ što odgovara stanju 5E .
- U skladu sa teoremom Jan-Teller-a ova struktura trpi jako izobličenje zbog samo jednog elektrona u e_g podnivoima (e_g^1), što smanjuje simetriju nagrađenog sistema (kompleksa), a time se i ukida degeneracija nivoa e_g .
- Iz tog razloga dolazi do udaljavanja dva liganda u *trans*-položaju tako da više nisu sve šest veze M-L iste duzine i molekul trpi tetragonalnu deformaciju.

- Iz dijagrama se vidi da mogu postojati i niskospinski i visokospinski O_h kompleksi jona d^4 konfiguracije.
- Osnovni term ovog jona je 5D , term iste multipletnosti 5F (za konfiguraciju $3d^3 4s^1$ -pobuđeno stanje) je mnogo više energije, tako da postoji mogućnost samo za prelaz elektrona $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ u vidljivoj oblasti.

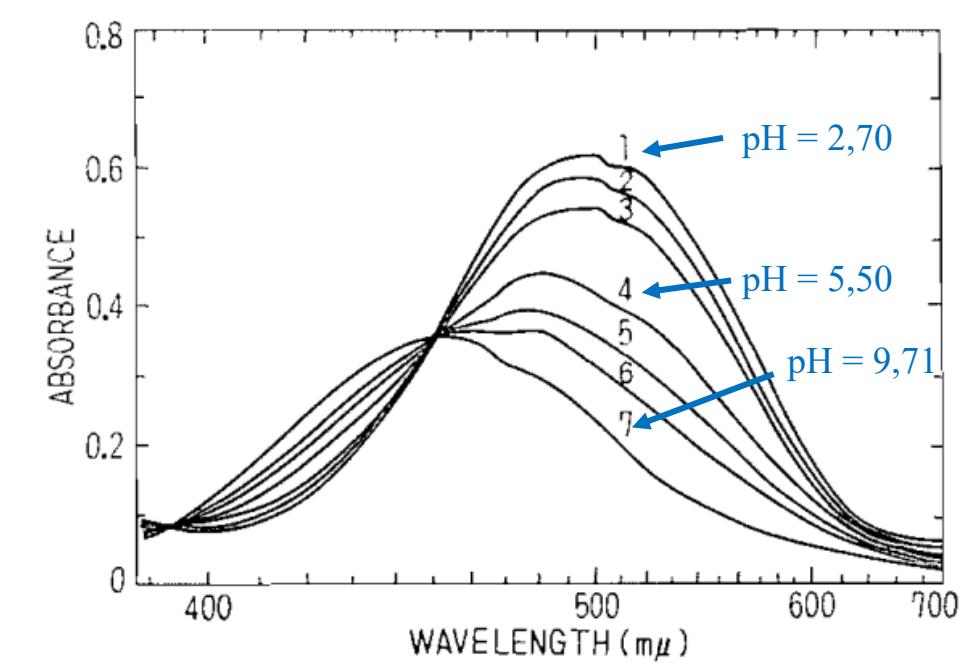


Uprošćeni dijagram i dijagram energetskih nivoa za sistem d^4 konfiguracije jona Mn^{3+} u O_h ligandnom polju

- U spektrima $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{ox})_6]^{3-}$ i $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, registruje se široka apsorciona traka na oko $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (500 nm) tako da su svi joni ove konfiguracije obojeni, a boja je od crvene do braon nijanse.



UV/VIS spektri Mn(II), Mn(III) I Mn(IV) u 95% sirćetnoj kiselini [Jee sa sar., Dalton Transaction, 2010]

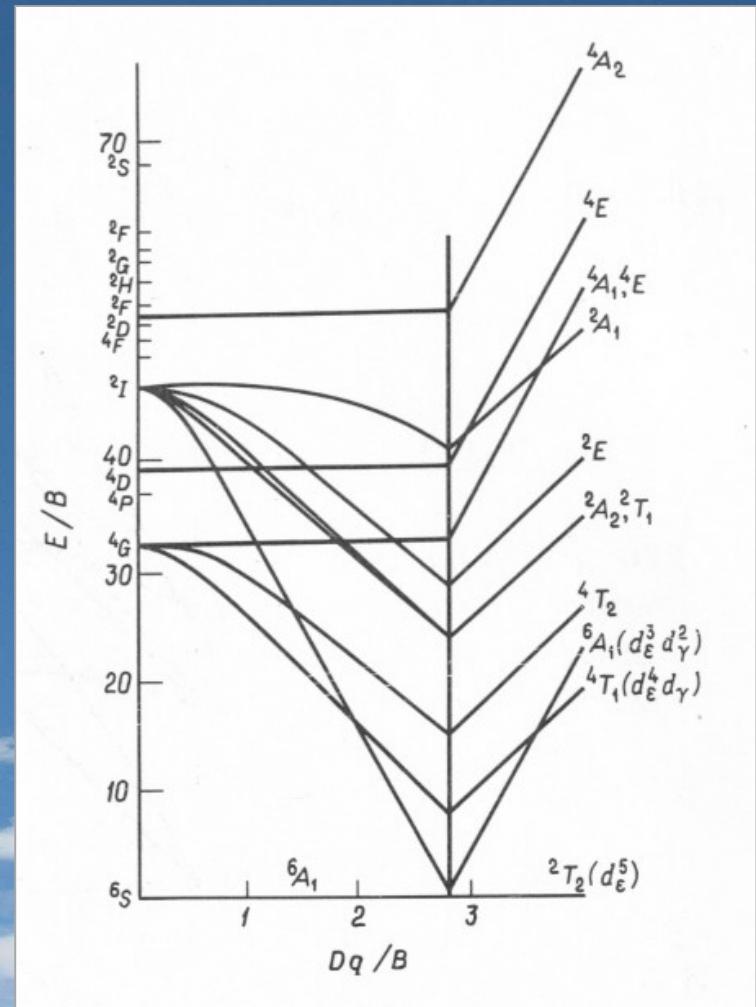
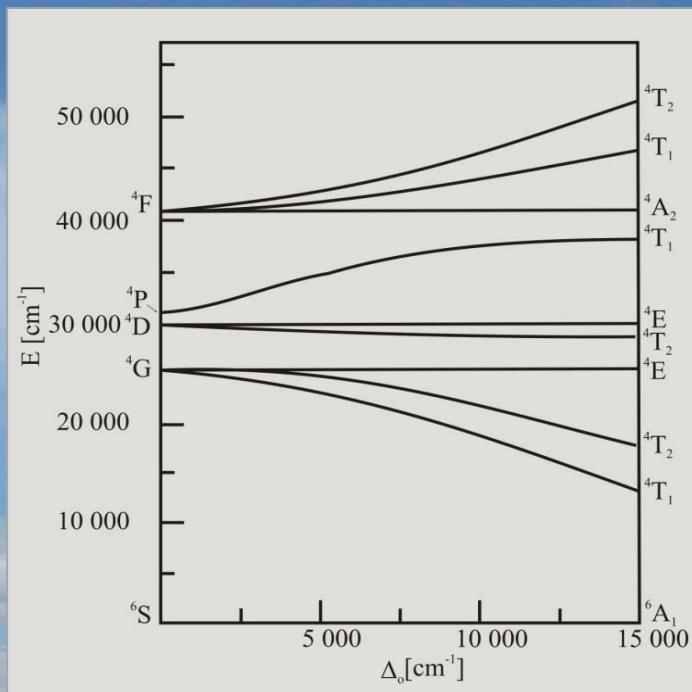


UV/VIS spektri Mn(III)-EDTA kompleksa u acetatnom puferu različitog pH [Ouchi sa sar, Canad. J. Chem., 1962]

Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^5 elektronske konfiguracije

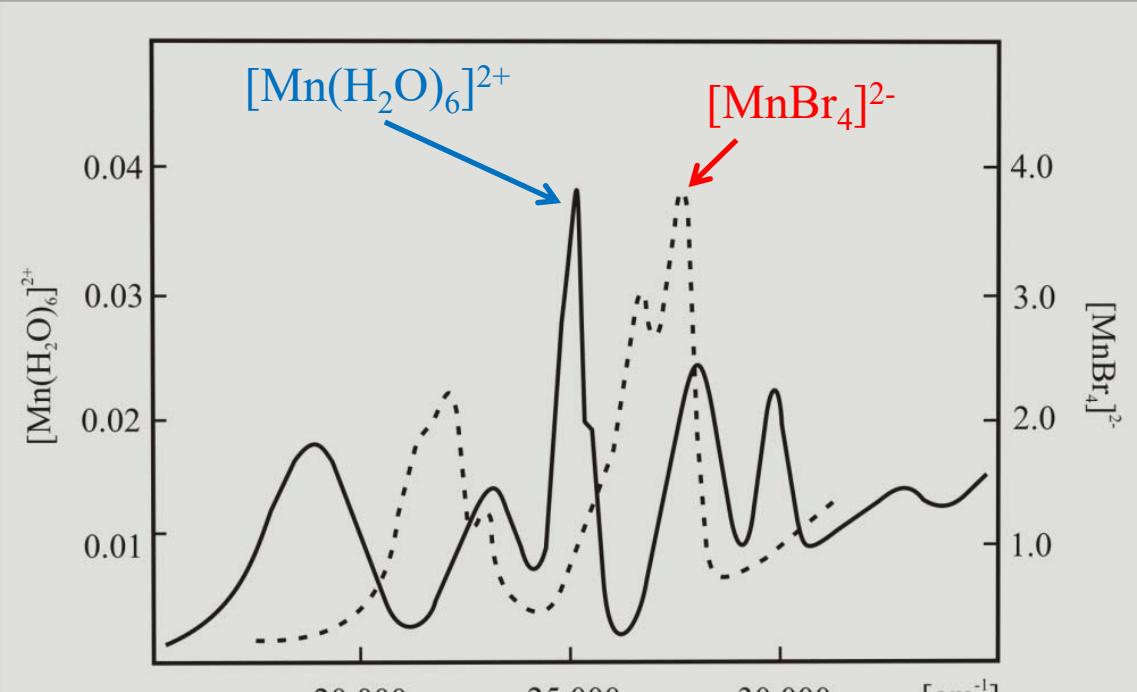
- Osnovno energetsko stanje jona d^5 elektronske konfiguracije je 6S .
 - Najznačajniji joni sa ovom elektronskom konfiguracijom su Mn^{2+} i Fe^{3+} .
 - U literaturi su jedinjenja Mn^{2+} mnogo detaljnije proučena nego jedinjenja Fe^{3+} .
-
- Uzrok tome je što jon Fe^{3+} ima izrazitu tendenciju da ostvaruje prelaze sa prenosom nanelektrisanja u bliskoj UV oblasti, a odgovarajuće apsorcione trake su intenzivne i protežu se i u oblasti nižih energija (u vidljivoj oblasti), i u većini slučajeva potpuno prekrivaju slabe apsorcione trake koje nastaju kao rezultat, po spinu zabranjenih, d-d prelaza.

➤ Osnovno stanje ovog jona u ligandnom polju je 6A , sa pet nesparenih elektrona, po jedan u svakom d podnivou, to stanje je spinski sekstet i nema pobuđenih sekstetnih stanja, svaka promena elektronske konfiguracije $t_{2g}^3 e_g^2$ vodi do sparivanja elektrona, a to daje kvartetna ili dubletna stanja.



Uprošćeni i dijagram energetskih nivoa jona d^5 elektrona

- U visokospinskim kopleksnim jedinjenjima d^5 elektronske konfiguracije nema po spinu dozvoljenih prelaza i to je uzrok vrlo slabe apsorpcije u rastvorima ovih jedinjenja.
- Zato su sva jedinjenja Mn^{2+} bezbojna u vodenom rastvoru, i bledo roze obojena u kristalnom stanju, a odgovarajuće apsorpcione trake u spektru vrlo slabog intenziteta

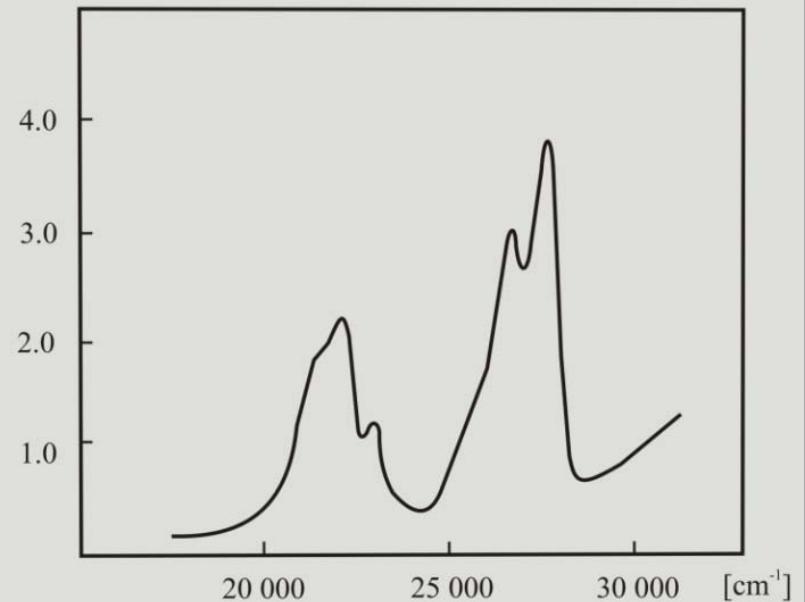


Spektar jona $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (—) u vodenom rastvoru perhlorata u vidljivoj oblasti $[MnBr_4]^{2-}$ (- - -)

- Osnovne karakteristike ovog spektra su:
 - 1) mali intezitet apsorpcionih traka,
 - 2) veliki broj traka ,
 - 3) jedna traka je izrazito uska.
- Teorijska razmatranja pokazuju da je širina spektralnih linija, koje nastaju usled d-d prelaza, proporcionalna nagibu linija koje opisuju više energetsko stanje, u odnosu na liniju osnovnog stanja u dijagramima Tanabe-Sugano.
- U slučaju jona d^5 konfiguracije energija osnovnog stanja ne zavisi od jačine ligandnog polja (6A_1 prava linija) pa su linije viših stanja pod malim uglom, a odgovarajuće apsorpcione trake su uske ili čak vrlo uske (prelazi u stanja nultog nagiba).

- **Objašnjenje:** Pošto atomi liganada neprekidno osciluju, parametar Δ_o koji određuje jačinu polja menja vrednost i varira oko neke srednje vrednosti koja odgovara nekom srednjem položaju liganada.
- Ako energetska razlika osnovnog i pobudenog stanja dosta zavisi od veličine Δ_o onda će se i ona menjati zajedno sa promenom Δ_o u skladu sa promenom rastojanja $Mn^{2+}-L$.
- Kada energetska razlika malo zavisi od jačine polja Δ_o onda se i energija prelaza slabo menja sa promenom rastojanja $Mn^{2+}-L$.

Tetraedarski kompleksi Mn(II) su žuto-zelene boje i jače obojeni nego O_h kompleksi istog jona, intenzivnijih traka, a koeficijent molarne apsorpcije istih je za dva reda veličine veći. Trake su slične kao i kod kompleksa $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ samo su u ovom slučaju one međusobno bliže.

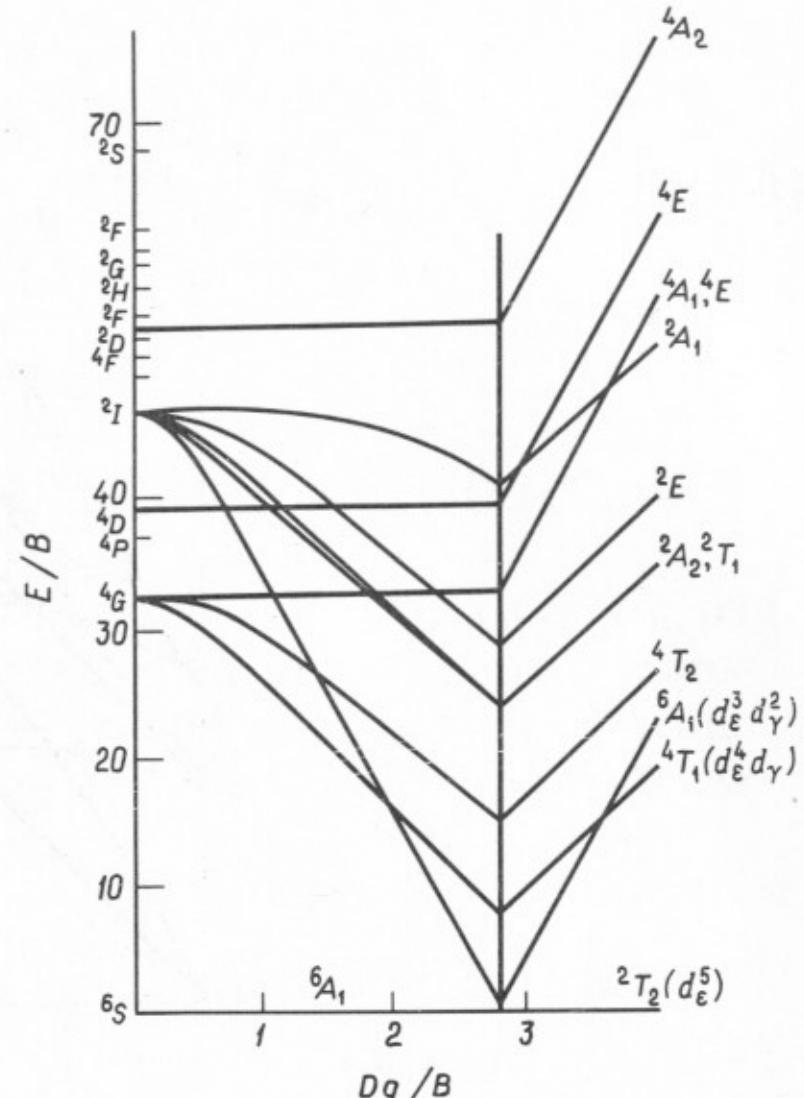


Apsorpcioni spektar tetraedarskog kompleksa $[MnBr_4]^2$

- Najintenzivnija apsorpciona traka, za nižu vrednost energije, odgovara prelazu elektrona na nivo 4E , 4A_1 , a njegova energija ne zavisi od jačine polja i traka je uska, bez obzira na to što se prekriva delom sa dve susedne iz iste grupe.
- U T_d kompleksima ova traka je na oko $22\ 000\ cm^{-1}$, a u O_h kompleksima $\sim 25\ 000\ cm^{-1}$, što govori o jakom nefeloakustičnom efektu u slučaju T_d kompleksa u poređenju sa O_h kompleksima.

Niskospinski kompleksi Mn²⁺

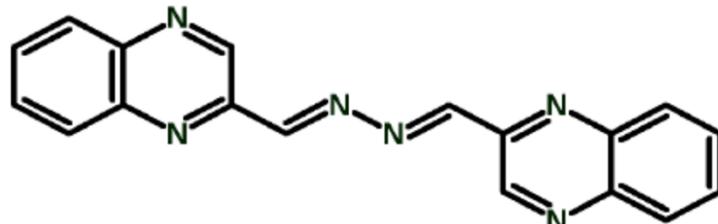
- Sa dijagrama energetskih nivoa jona d⁵ konfiguracije vidi se da sa porastom energije ligandnog polja energija kvartetnog stanja 4T_1 opada, kao i energetski nivo dubletnog stanja i za neku vrednost Δ_o seče liniju osnovnog stanja $^6A_1(^6S)$ pa osnovna konfiguracija postaje t_{2g}^5 sa jednim nesparenim elektronom.
- Znači kod Mn(II) do sparivanja elektrona dolazi samo u koordinacionim jedinjenjima sa malim brojem liganada i to su ligandi sa kojima metalni jon gradi jake π -veze kao što su CN⁻, NO⁺ ili izonitrili.



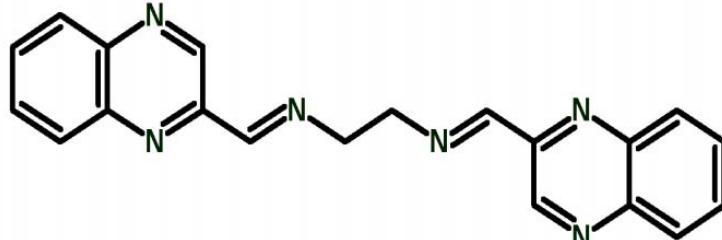
Dijagram energetskih nivoa za d⁵ konfiguraciju

UV/VIS spektri kompleksa Mn²⁺ jona sa Schiff-ovim bazama

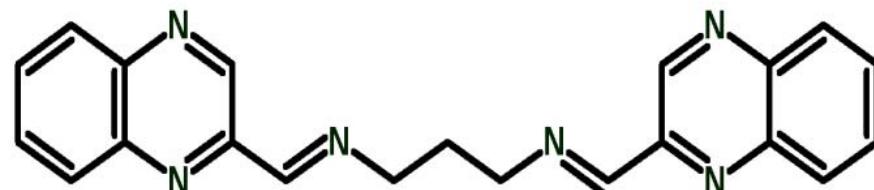
N,N'-bis(quinoxaline-2-carboxalidene)hydrazine (qch)



N,N'-bis(quinoxaline-2-carboxalidene)-1,2-diaminoethane (qce)

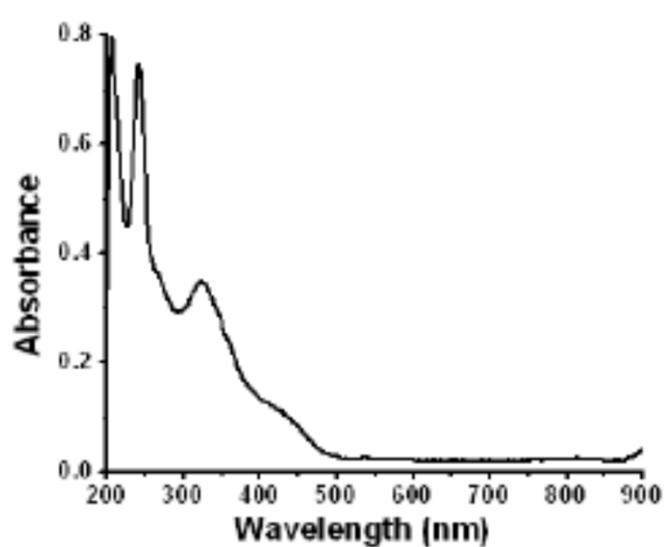


N,N'-bis(quinoxaline-2-carboxalidene)-1,3-diaminopropane (qcp)

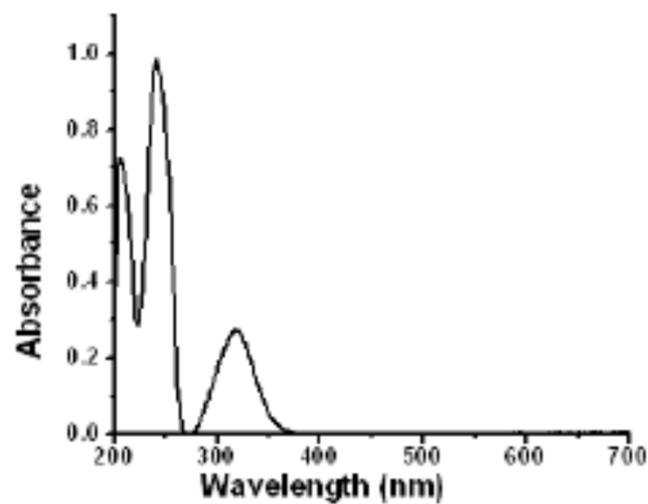


UV/VIS spektri kompleksa Mn²⁺ jona sa Schiff-ovim bazama

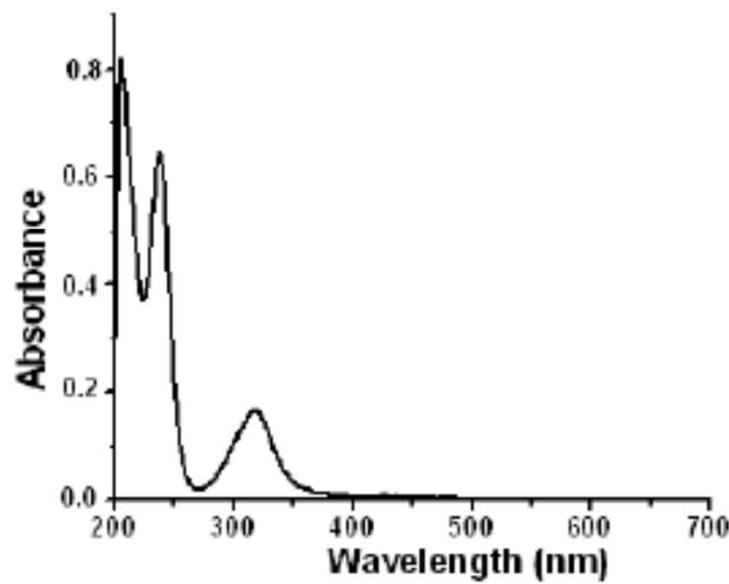
Complex	Absorption Maxima		$\log \epsilon$ $L \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Band Assignment
	nm	cm ⁻¹		
$[\text{Mn}(\text{qch})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1	205	48780	3.90	$\pi \rightarrow \pi^*$
	241	41490	3.86	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	37040	2.70	$\pi \rightarrow \pi^*$
	323	30960	2.30	$\pi \rightarrow \pi^*$
	444	22520	1.48	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
	536	18660	0.95	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$
$[\text{Mn}(\text{qce})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ 2	207	48310	3.84	$\pi \rightarrow \pi^*$
	241	41490	3.97	$\pi \rightarrow \pi^*$
	317	31540	3.39	$\pi \rightarrow \pi^*$
	357	28010	2.84	$\pi \rightarrow \pi^*$
$[\text{Mn}(\text{qcp})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 3	207	48310	3.85	$\pi \rightarrow \pi^*$
	238	42020	3.72	$\pi \rightarrow \pi^*$
	317	31540	3.46	$\pi \rightarrow \pi^*$



UV-Vis spectrum of $[Mn(qch)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$



UV-Vis spectrum of $[Mn(qce)Cl(H_2O)]Cl$



UV-Vis spectrum of $[Mn(qcp)(H_2O)_2]Cl_2$