



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



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

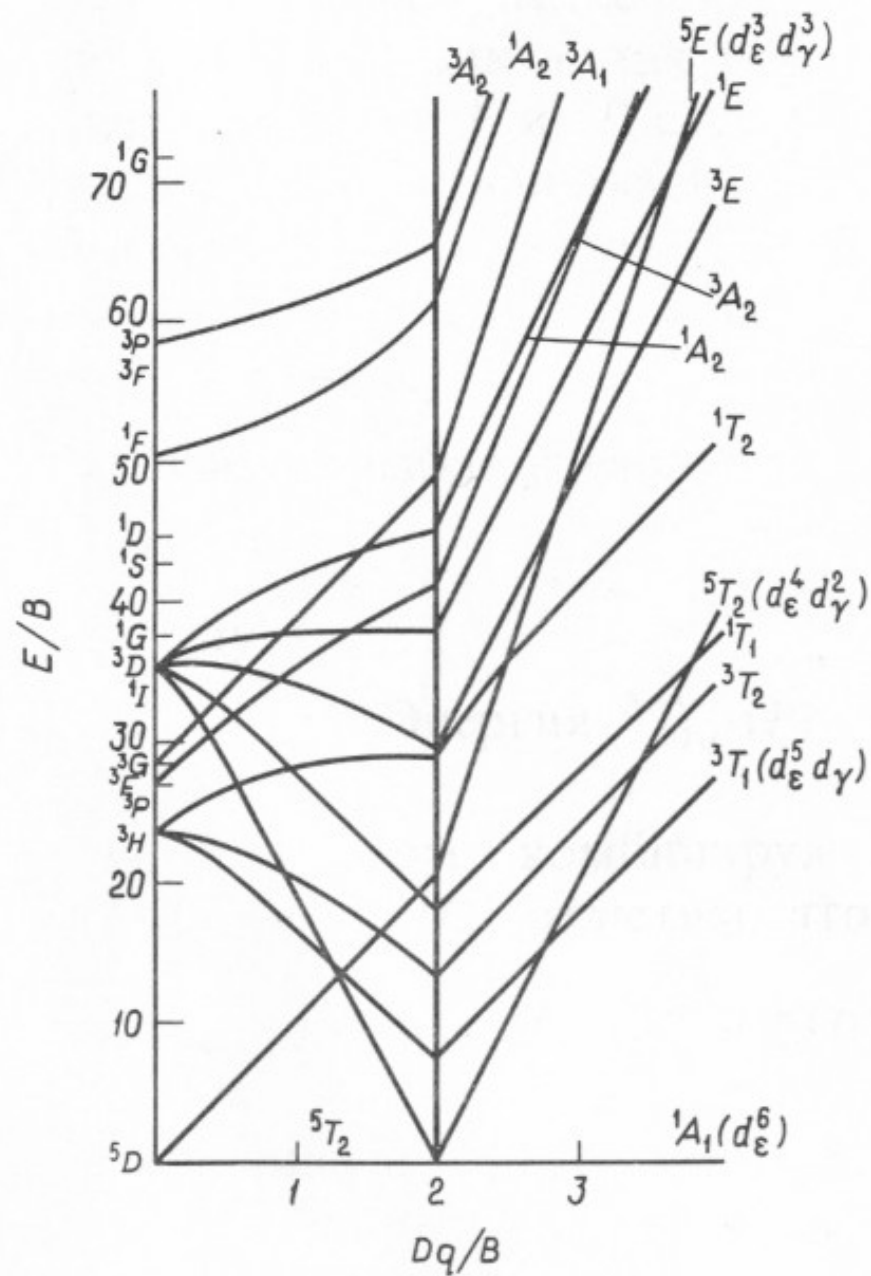
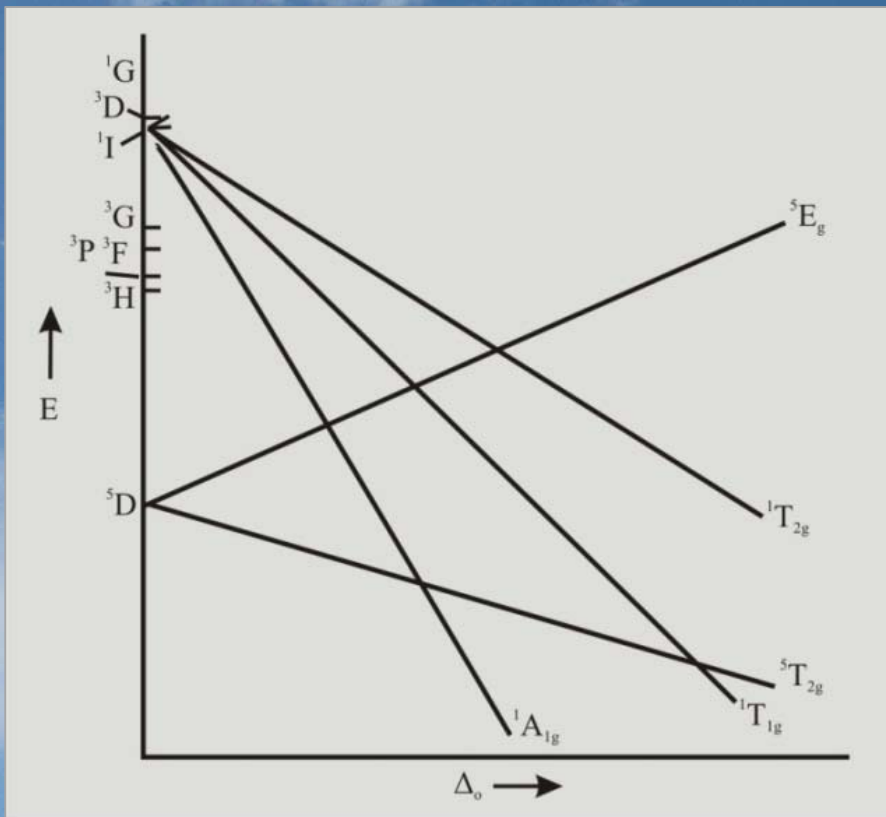
Prof. Dr. Nenad S. Krstić

K7_P9

Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^6 elektronske konfiguracije

- Joni metala elektronske konfiguracije d^6 su Co^{3+} i Fe^{2+} .
- Slobodni Co(III) jon ima osnovni term 5D
- Joni ove konfiguracije imaju jedinstveno kvintetno stanje, sva energetski viša stanja su tripletna ili singletna.
- Posledica toga je, da je u slabom O_h polju liganada $^5T_{2g}$ osnovno stanje jona, a jedinstveno pobuđeno stanje iste multipletnosti 5E_g , nastalo takođe iz terma 5D .

Uprošćeni i dijagram energetske nivoe jona d^6 konfiguracije u O_h ligandnom polju

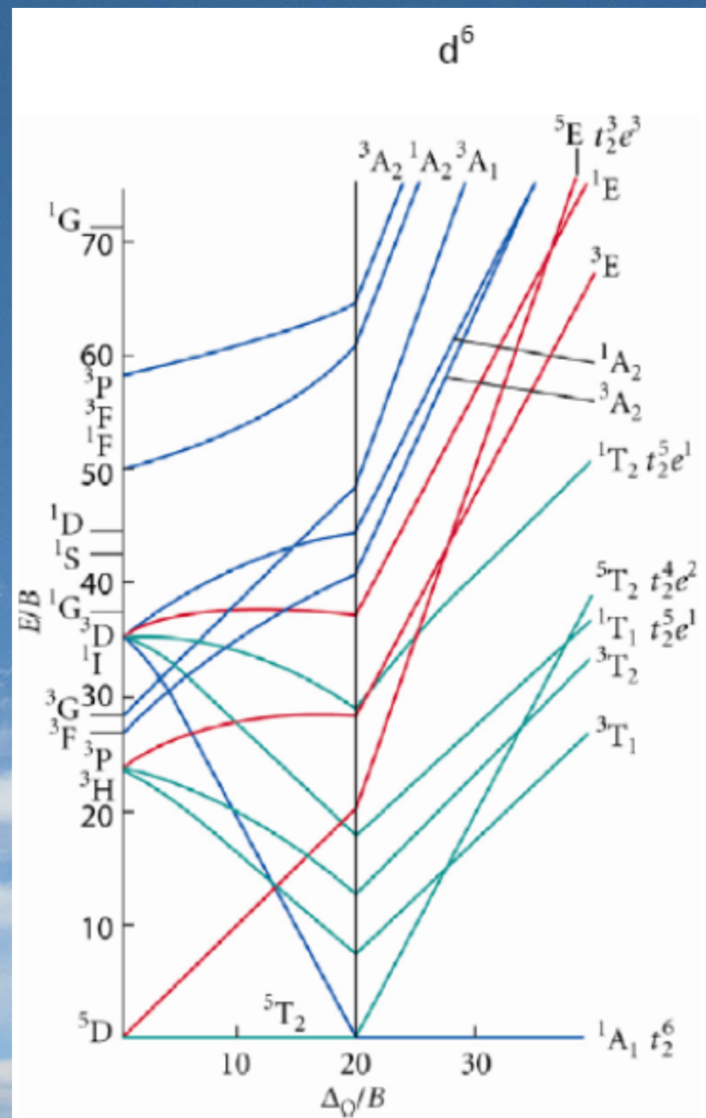


- Postoji mogućnost, da u jakom ligandnom polju, singletno stanje nastalo iz jednog po energiji višeg stanja, postane dovoljno niske energije - osnovno stanje ($^1A_{1g}$).
- Kod kompleksa Fe(II) do sparivanja elektrona dolazi samo u vrlo jakom ligandnom polju i zato je praktično najveći broj kompleksa Fe(II) visokospinski.
- Izuzetak su sledeći niskospinski dijamagnetni kompleksi: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CNR)_6]^{2+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$.
- U spektrima visokospinskih kompleksa registruje se prelaz $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ koji se u heksaakva jonu ostvaruje na 1000 nm.

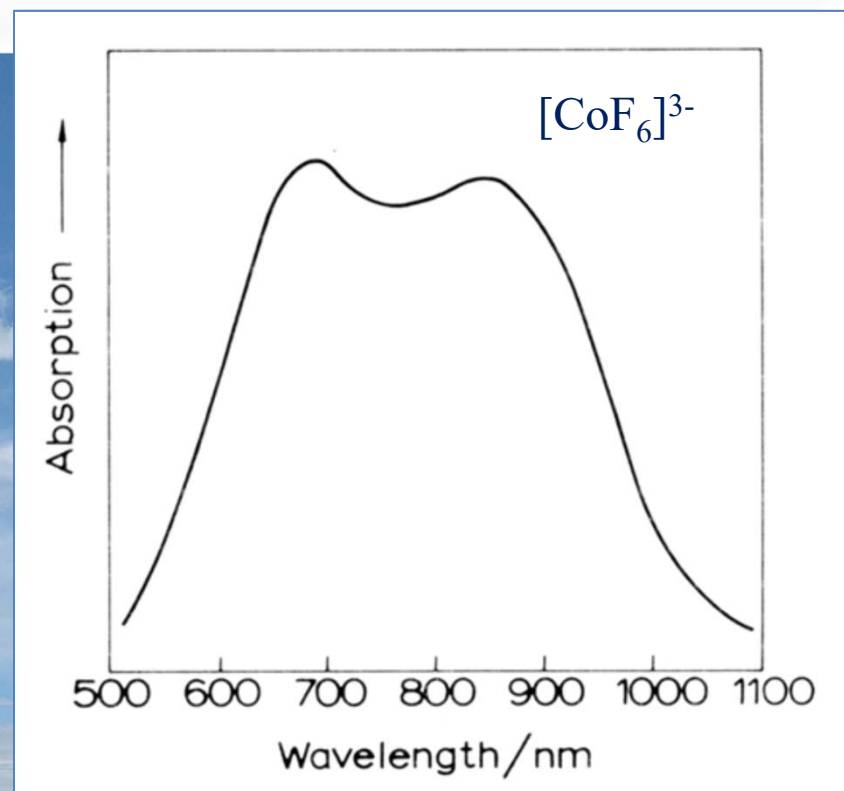
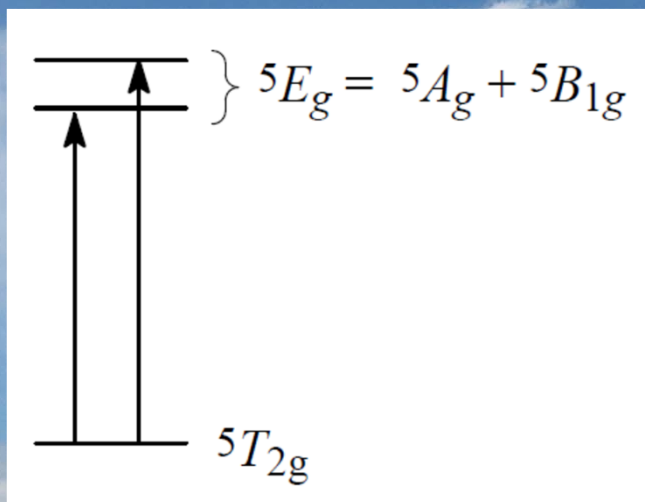
➤ Slobodni jon Co(III), d^6 elektronske konfiguracije ima isti dijagram energetske stanja kao i Fe(II).

➤ U ligandnom polju energija stanja $^1A_{1g}$, koje nastaje iz visokoenergetskog singletnog stanja slobodnog jona 1I , naglo pada i seče liniju stanja $^5T_{2g}$ pri relativno niskoj vrednosti energije polja liganada Δ_o , a rezultat toga je da su svi poznati kompleksi Co(III) u osnovnom stanju dijamagnetni,

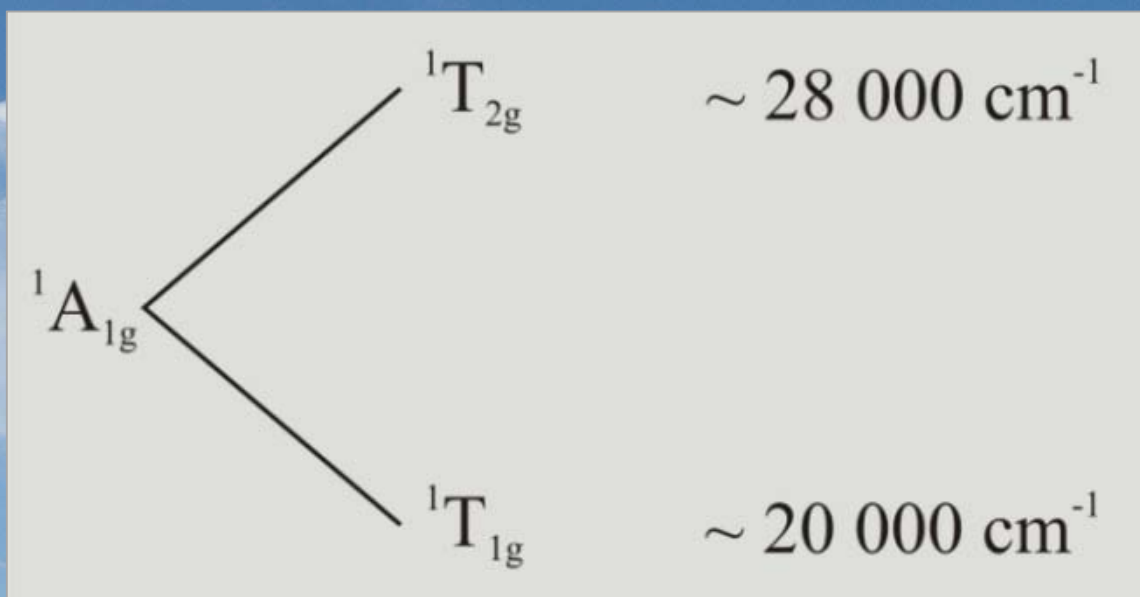
➤ Jedinstveni primer visokospinskog kompleksa je $[CoF_6]^{3-}$ kompleksni jon sa četiri nesparena elektrona.

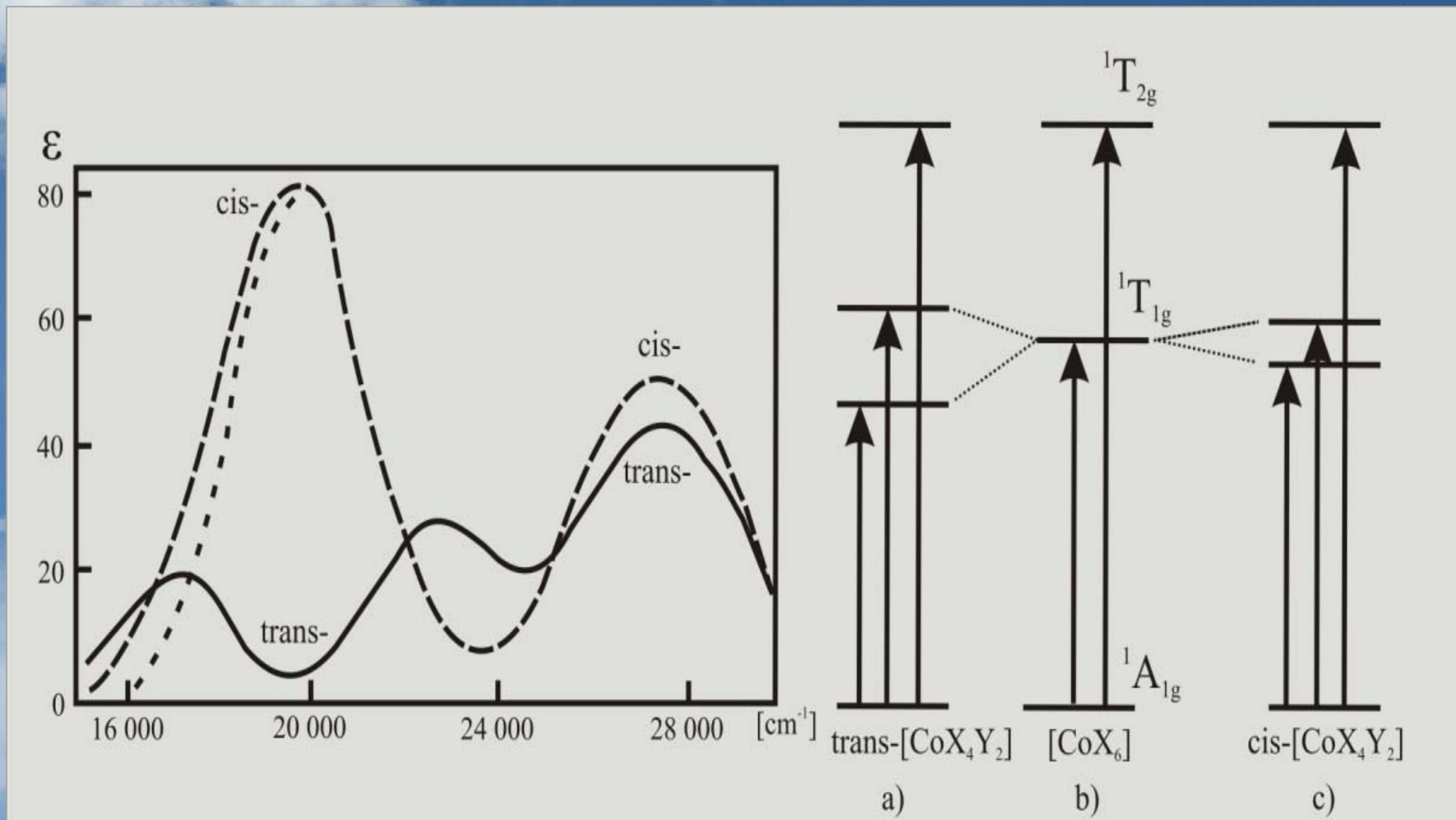


- Jedinstveni primer visokospinskog kompleksa je $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksni jon sa četiri nesparena elektrona.
- U spektru se zapažaju dve trake, iako je očekivana samo jedna od ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$
- Osnovno stanje (${}^5T_{2g}$) je samo blago zakrivljeno, dok je pobuđeno stanje (5E_g) jače zakrivljeno.
- Stanje (5E_g) se cepa na dva nova stanja (${}^5A_g + {}^5B_{1g}$ u D_{4h}) čije različite energije dovode do novih energijskih prelaza pa samim tim i pojave dve trake (Jahn-Teller)



- Apsorpcioni spektri kompleksa Co(III) u vidljivom delu spektra nastaju prelazom iz osnovnog stanja $^1A_{1g}$ u druga viša stanja.
- Ne ulazeći u sve detalje dijagrama energetske nivoa Co(III) jona, koji nije do detalja poznat, ipak se dve apsorpcione trake u vidljivom delu spektra u pravilnim O_h kompleksima Co(III) pripisuju prelazima, koji su dati na sledećoj slici





Spektri *cis*- (- - -) i *trans*- (—) izomera kompleksa $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ sa odgovarajućim dijagramom energetskih nivoa

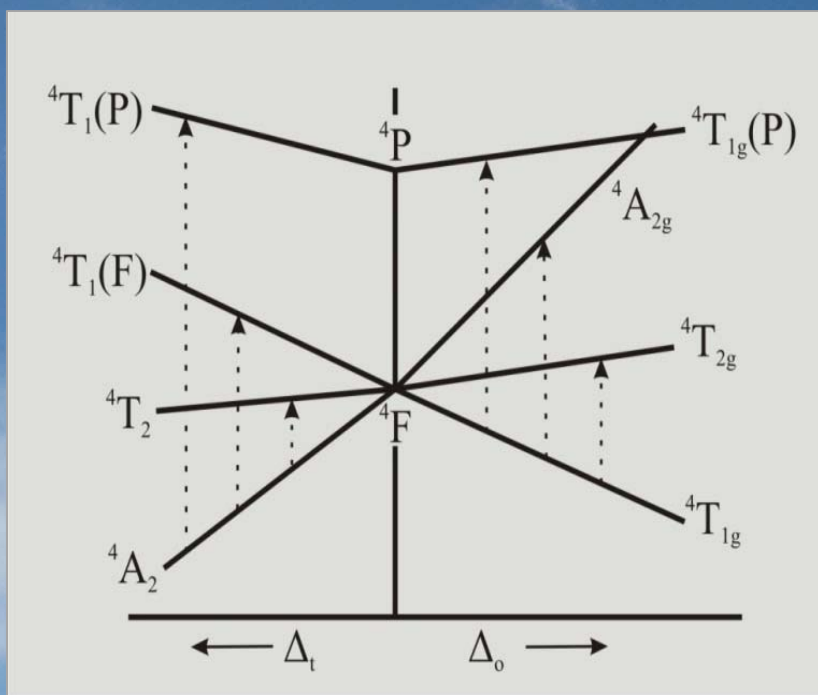
Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^7 elektronske konfiguracije

- najstabilniji jon d^7 konfiguracije gradi kobalt, Co(II)-jon.
- Co(II) gradi brojna kompleksna jedinjenja tetraedarske, kvadratno planarne i oktaedarske strukture.
- Među metalima I prelazne serije, Co(II) gradi najveći broj tetraedarskih kompleksa
- U oktaedarskom okruženju ligandima Co(II) gradi kompleksna jedinjenja koja mogu imati jednu od dve moguće konfiguracije jona d^7 i to:

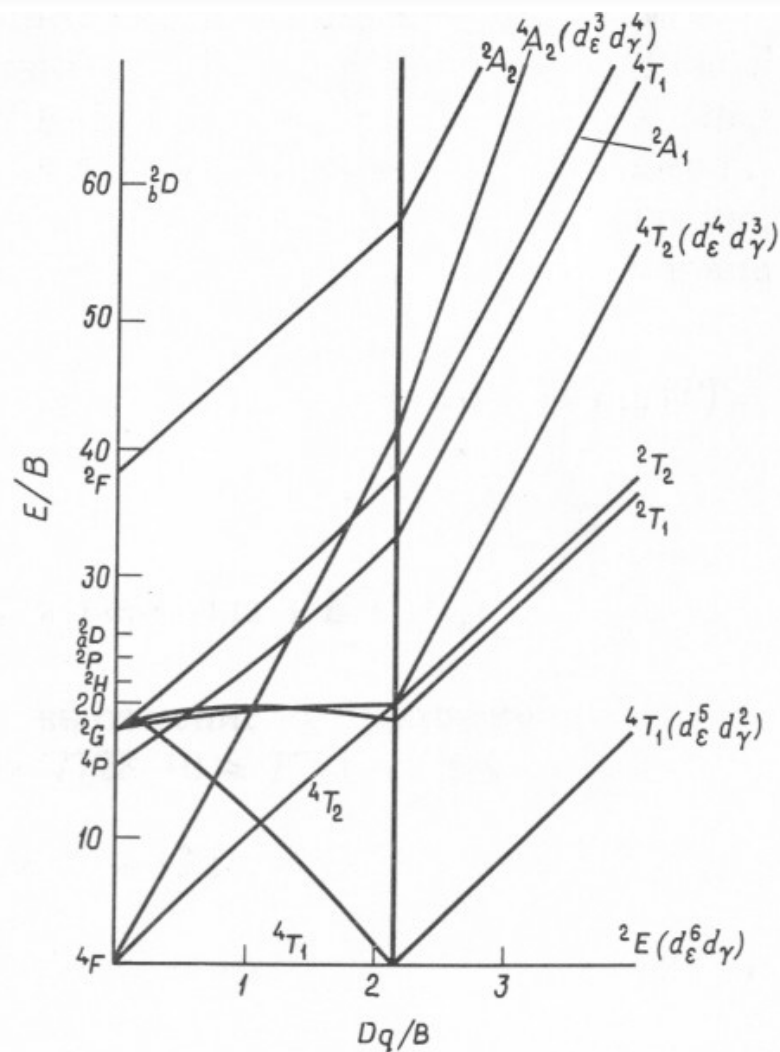
1) $t_{2g}^5 e_g^2$ u slabom ligandnom polju ili

2) $t_{2g}^6 e_g^1$ sa ligandima jakog polja.

- Pri dovoljno visokim vrednostima jačine ligandnog polja osnovno stanje ovog jona postaje 2E , a nastalo je iz terma 2G slobodnog jona (polje jače od $15\ 000\ \text{cm}^{-1}$, obrazuju se niskospinski O_h , $t_{2g}^6 e_g^1$, trpi jaku tetragonalnu deformaciju).



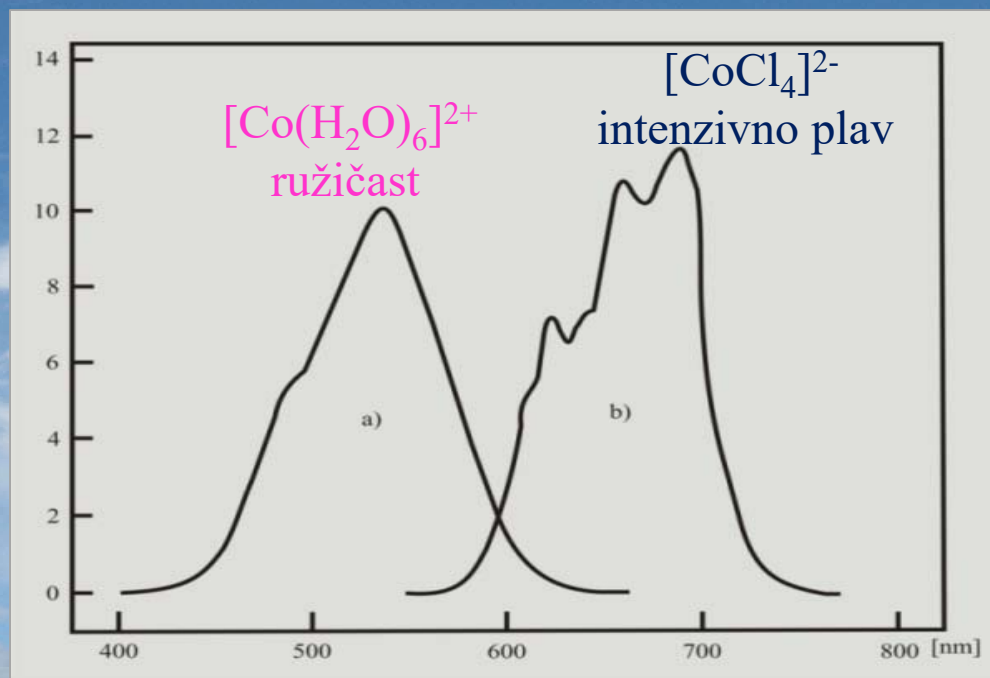
Uprošćeni i dijagram energetske nivoa jona d^7 konfiguracije u O_h ligandnom polju



- Boja oktaedarskog kompleksa potiče od prelaza ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Iz dijagrama energetske nivoa vidi se da bi prelaz u stanje ${}^4A_{2g}$ trebalo da se ostvari za mnogo niže vrednosti energija u odnosu na prelaz ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$.

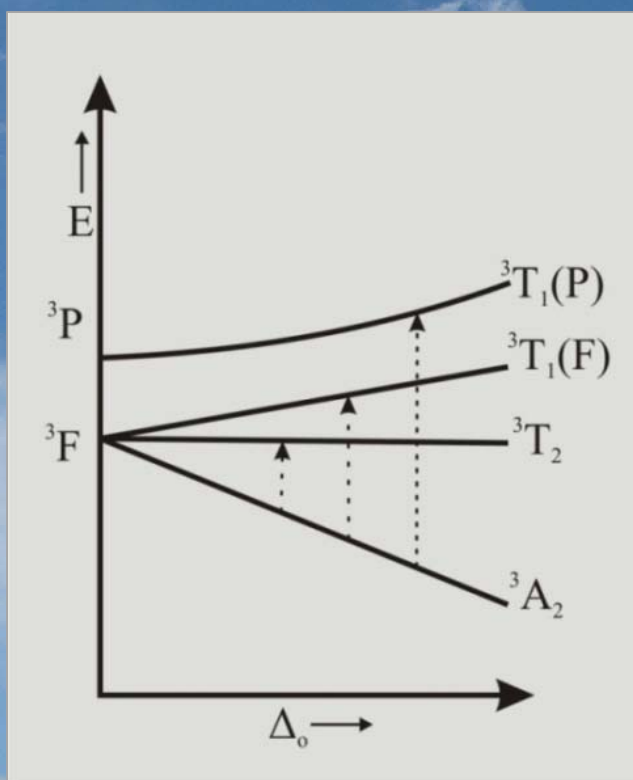
O_h ligandno polje		T_d ligandno polje	
Prelaz	Intenzitet [nm]	Prelaz	Intenzitet [nm]
${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	~560	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	~700
${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$	~560	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$	~1 250 - 2 500
${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$	~1 200	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	ispod 2 000

- Cepanje termova u T_d polju za d^7 elektronsku konfiguraciju analogno cepanju za d^3 konfiguraciju u O_h polju (Cr(III)), T_d kompleksi kobalta će biti visokospinski nezavisno od jačine polja liganada i intezivnije obojeni od onih sa jonom d^7 u oktaedarskoj koordinaciji.

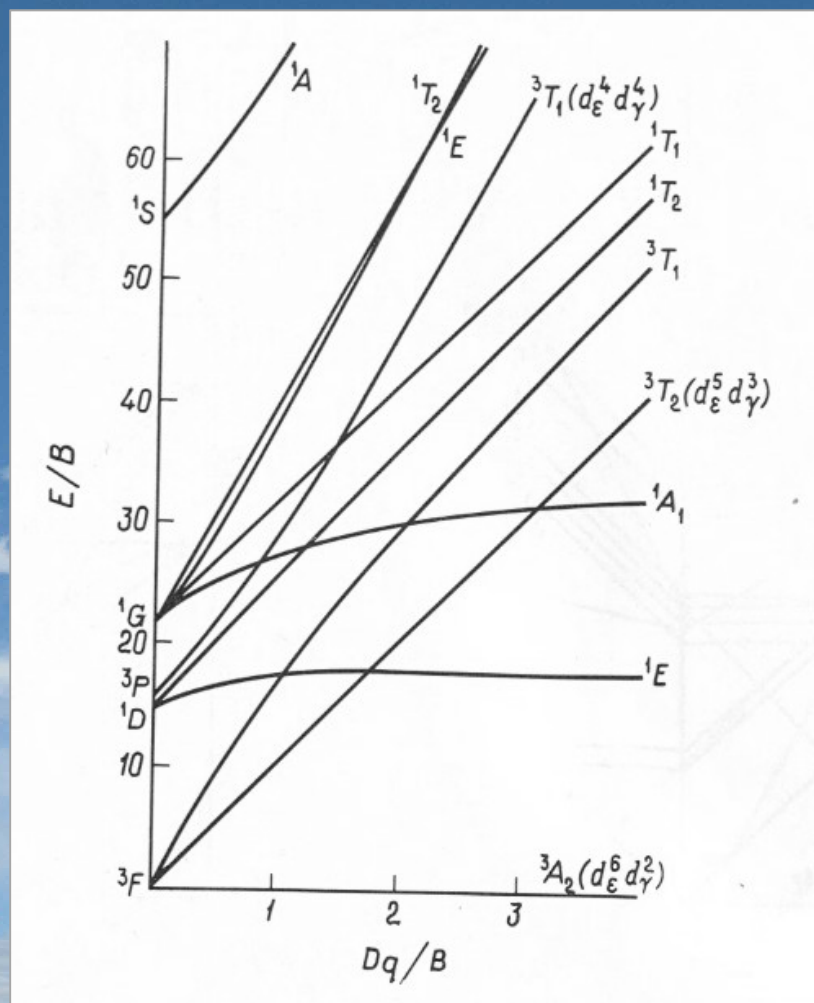


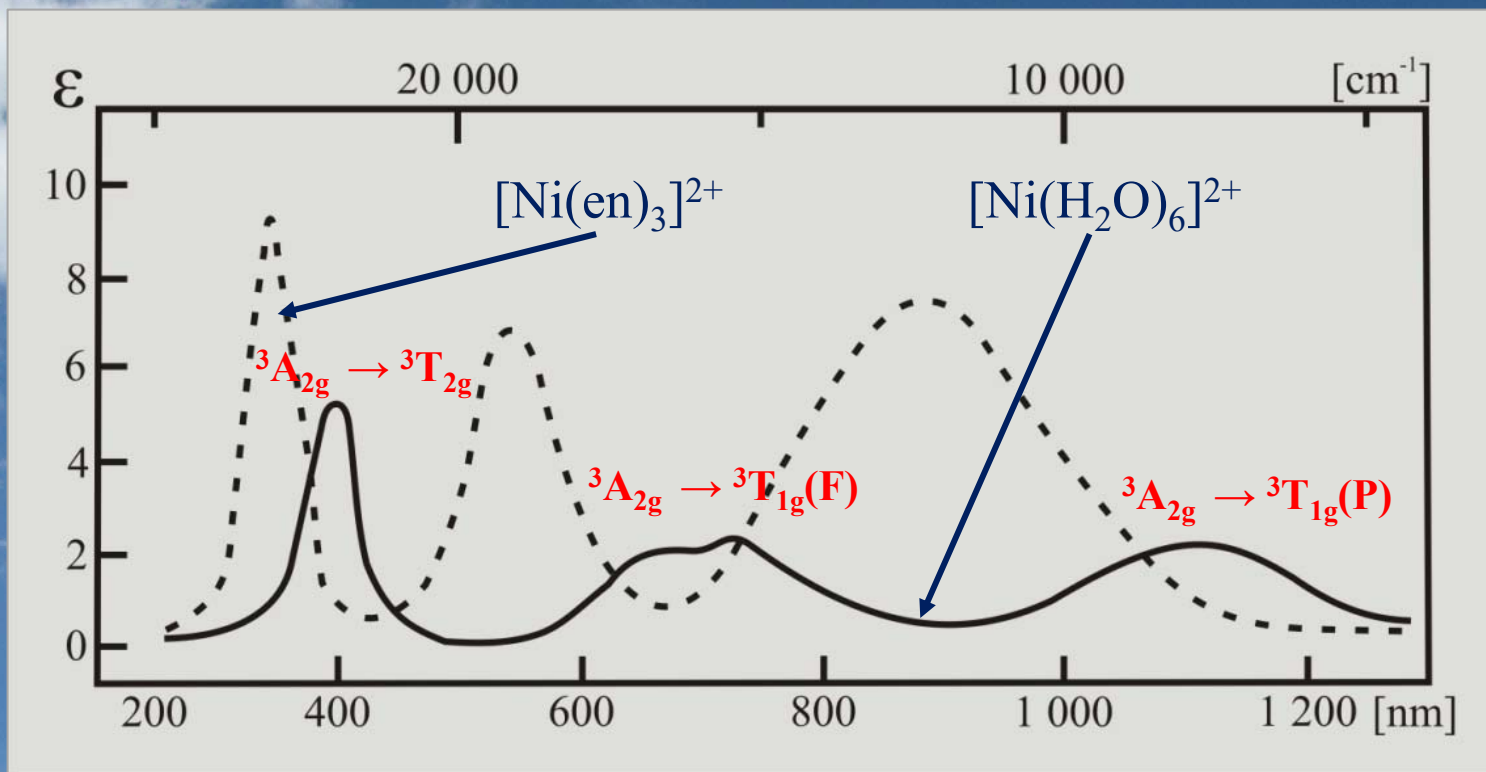
Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^8 elektronske konfiguracije

- Termovi jona d^8 konfiguracije su isti kao i jona d^2 konfiguracije samo su drugojačije raspoređeni u energetske dijagramu



Uprošćeni i dijagram energetske nivoa jona d^8 konfiguracije u O_h ligandnom polju





Prelaz	Intenzitet trake [cm ⁻¹]	
	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Ni(en) ₃] ²⁺
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	9 000	11 000
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	14 000	18 500
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25 000	30 000

- U spektru $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ uočava se cepanje srednjeg pika, što je posledica jakog spin orbitalnog dejstva koje snižava razliku u energiji između stanja ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ i ${}^1\text{E}_g$ koja su u toj oblasti jačine ligandnog polja Δ_o bliskih energija.
- U ligandnom polju etilendiamina (*en*) nivoi su dovoljno udaljeni pa se u spektru dobija jedna traka.
- Etilendiamin je ligand jačeg polja od molekula vode kao liganda.
- Prema magnetnim karakteristikama oktaedarski kompleksi Ni su paramagnetni (2 nesparena elektrona i odgovarajući $\mu = 2,83$ BM).

Tetraedarski kompleksi Ni²⁺ jona

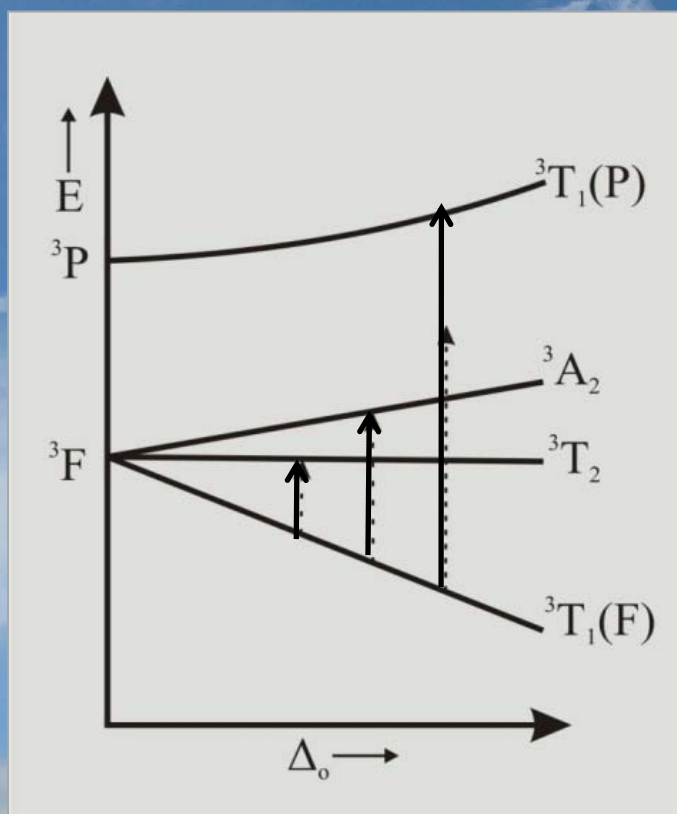
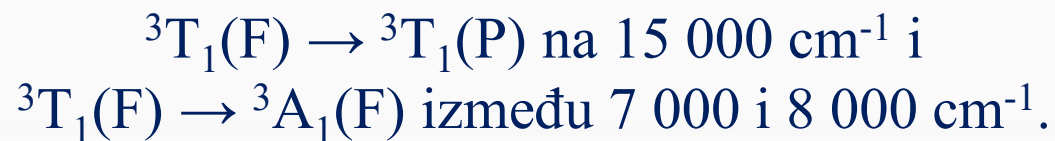
- Kompleksima Ni(II) sa koordinacionim brojem 4 su tetraedarske strukture, stehiometrijskog sastava tipa:



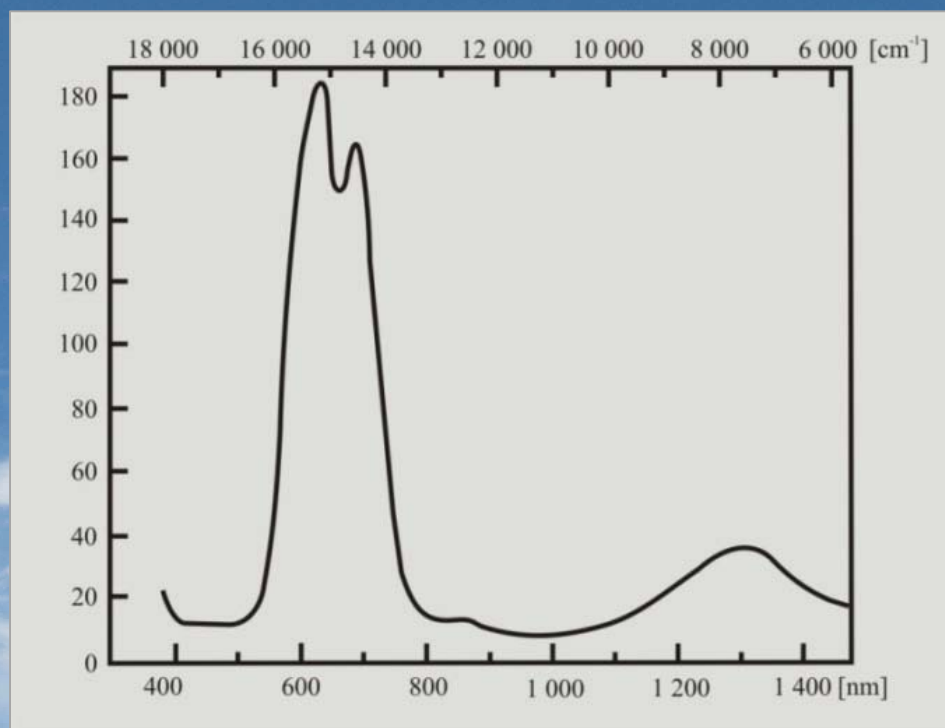
u kojima je L neutralni ligand (NH₃, AsH₃, PHO₂), a X-ligand halogenidni anjon (F⁻, Cl⁻, Br⁻), a L–L bidentatni anjonski ligand.

- Svi tetraedarski kompleksi Ni²⁺ obojeni su plavom bojom, zbog apsorpcije u crvenom delu spektra

- Na osnovu dijagrama energetskih nivoa maksimumi u apsorpcionom spektru Ni^{2+} -jona potiču od sledećih prelaza:



Uprošćeni dijagram energetskih nivoa jona d^8 konfiguracije u T_d ligandnom polju



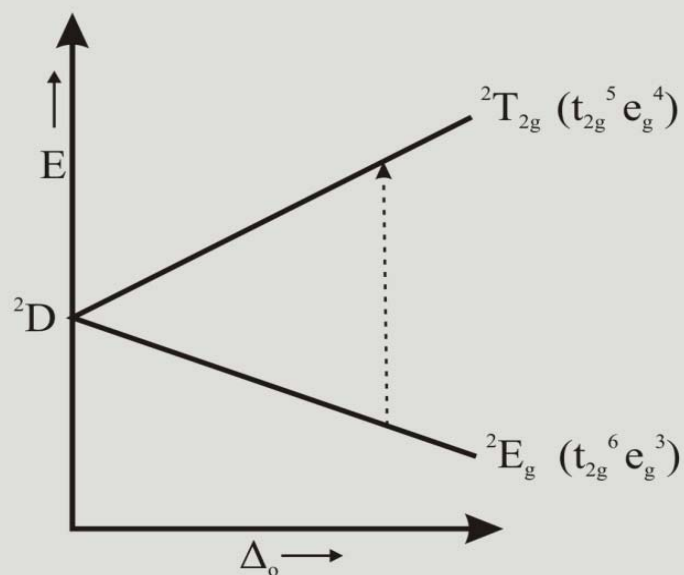
Apsorpcioni spektar tipičnog tetraedarskog kompleksa Ni^{2+}

A wide-angle photograph of a clear blue sky filled with various types of white clouds, including cumulus, cirrus, and some wispy clouds. The clouds are scattered across the frame, with a denser cluster in the upper left and more sparse clouds towards the bottom.

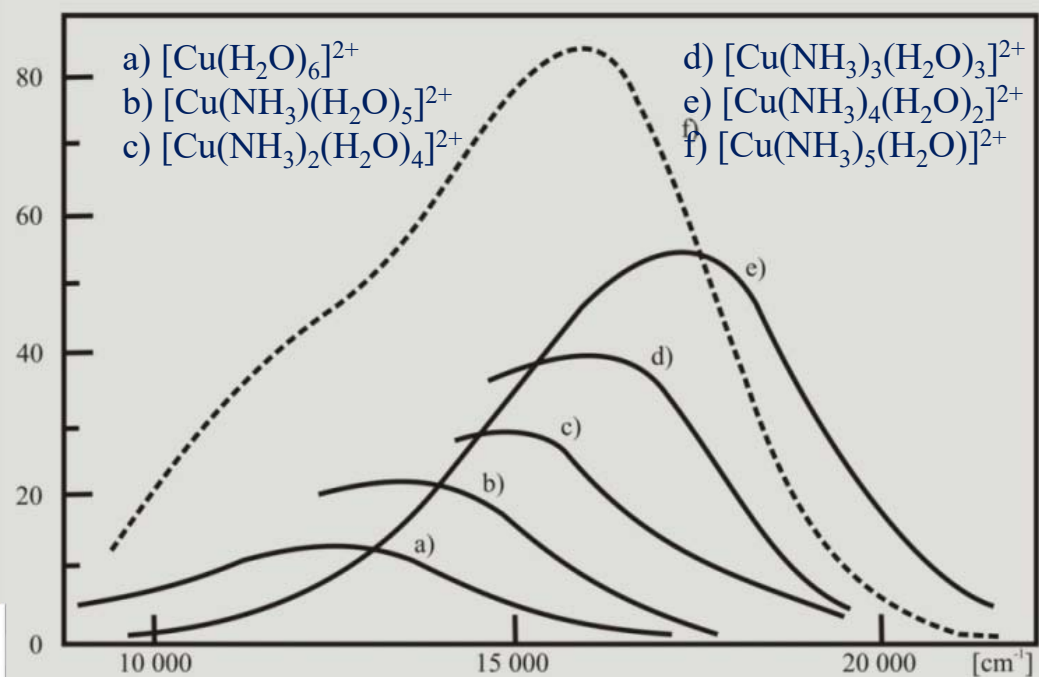
<https://www.youtube.com/watch?v=hDt2OUUnOcug>

Elektronska struktura i spektar kompleksa jona d^9 elektronske konfiguracije

- Najpoznatiji jon d^9 -elektronske konfiguracije je Cu(II)-jon. Osnovni term ovog jona je 2D koji u kristalnom polju (O_h - T_d) daje 2E_g i $^2T_{2g}$ odnosno E i T_2 nivoe
- Apsorpcioni spektri jona Cu(II) u vodenom rastvoru nemaju jednu simetričnu apsorpcionu traku već nekoliko bliskih traka koje se prekrivaju, pa je rezultujući spektar oblika kao na slici



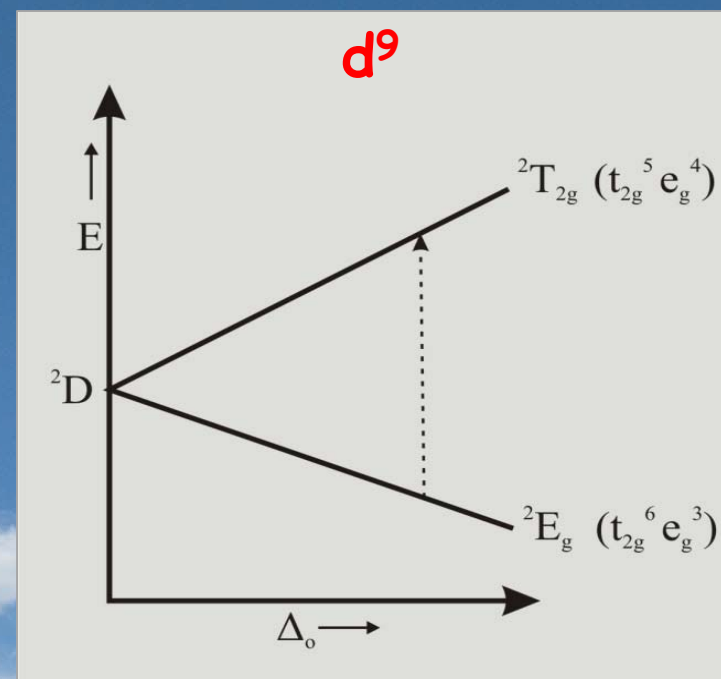
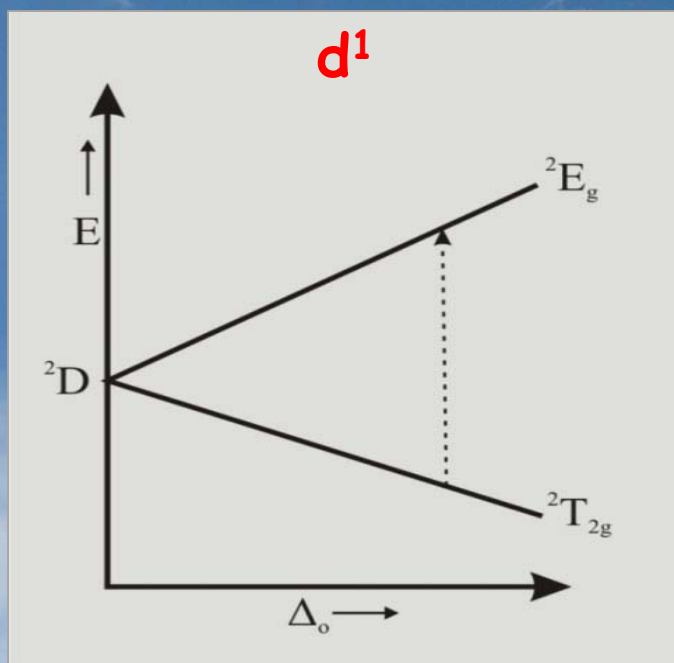
Uprošćeni dijagram energetskih nivoa jona d^9 konfiguracije u O_h ligandnom polju



A wide-angle photograph of a clear blue sky filled with various types of white clouds, including fluffy cumulus clouds and thin, wispy cirrus clouds. The clouds are scattered across the frame, with some appearing in small groups and others as thin streaks.

<https://www.youtube.com/watch?v=6yyIpS3mXr8>

Energetski dijagram jona d^1 i d^9 konfiguracije za O_h ligandno polje



Izračunavanje energije cepanja

Prilikom apsorpcije svetlosti kod kompleksnog jona dolazi do prelaska elektrona sa nižeg na viši nivo (ako na njemu postoji nepopunjena orbitala). Ovaj prelaz određuje boju kompleksnog jedinjenja, jer je energija apsorbovanog kvanta svetlosti (E) jednaka energiji cepanja (Δ).

Za jedan mol supstance koja apsorbuje svetlost važi odnos:

$$\Delta = E \cdot N_A$$

$$\Delta = h \cdot \nu \cdot N_A$$

$$\Delta = h \cdot c \cdot N_A / \lambda = (1/\lambda_{\max}) \cdot 0,1192554 \text{ [m} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Gde je:

N_A – Avogadrov broj ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

h - Plankova konstanta ($6,6 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

λ_{\max} – talasna dužina

c – brzina svetlosti ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ako se Δ_o izražava u jedinicama cm^{-1} , tj. talasnim brojem ($\nu = 1/\lambda$), energija cepanja je:

$$\Delta_o = \nu = 1/\lambda_{\max}$$

Izračunavanje energije cepanja

Izračunati energiju cepanja ako se maksimum apsorpcije kompleksnog jona $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nalazi na 492,6 nm.

$$\Delta_o = (1/\lambda_{\text{max}}) \cdot 0,1192554 [\text{m} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_o = (1/492,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}) \cdot 0,1192554 [\text{m} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_o = 242\,093,79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_o = \underline{\underline{242,093 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Maksimum apsorpcije vidljivog spektra jonom $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ odgovara talasnoj dužini od 304 nm. Izračunati energiju cepanja d-podnivoa u jedinicama kJ/mol-u.

$$\Delta_o = (1/\lambda_{\text{max}}) \cdot 0,1192554 [\text{m} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_o = (1/304 \times 10^{-9} \text{ m}) \cdot 0,1192554 [\text{m} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_o = 392\,287 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_o = \underline{\underline{392,287 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$