



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



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

PRELAZNI METALI - uvod

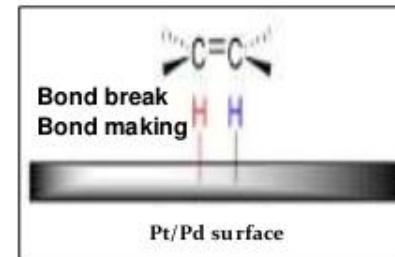
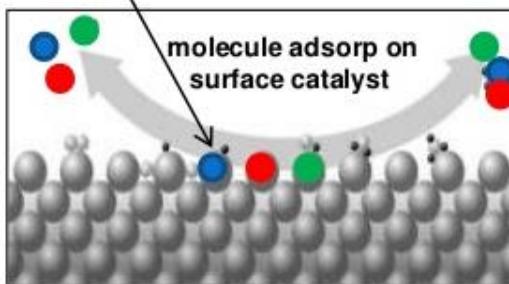
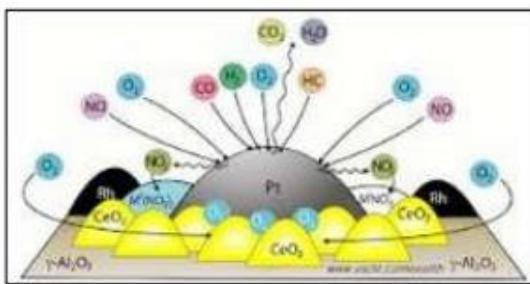
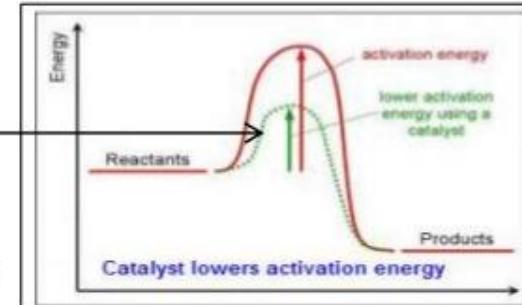
- preko 90 hemijskih elemenata.
- u sastavu litosfere oni učestvuju u granicama od nekoliko *ppb* pa do više desetina procenata.
- među 10 najrasprostranjenijih elemenata na Zemlji, sedam su metali, a samo Fe, Ti i Mn *d* metali.
- oko 5 % Zemljine kore izgrađeno je od gvožđa, nešto manje od 1 % od Ti, a svih ostalih pedesetak prelaznih metala zajedno ima manje nego mangana.
- tehnički izuzetno značajni metali i to: Fe, Cu, Cr, Mo, W, Mn, Ni i drugi.
- dragoceni i plemeniti metali Au, zatim Ag, Pt, Ir i Pd.

ELEMENT	MASENI UDEO %	ZAPREMINSKI UDEO
O	46.60	93.77
Si	27.72	0.86
Al	8.13	0.47
Fe	5.00	0.43
Ca	3.63	1.03
Na	2.83	-
K	2.59	-
Mg	2.09	0.29
UKUPNO	98.59	-
Ostali elementi (Ti, H, P, Mn, F, S, Sr, Ba, C, Cl)	1.41	-
Svi ostali elementi	0.353	-

- katalizatori u važnim industrijskim procesima sadrže retke i izuzetno skupe d-metale: Ru, Rh, Re ili platinu na primer.
- Grade veliki broj jedinjenja, medju njima daleko brojnija kompleksna jedinjenja
- Mnoga kompleksna jedinjenja su biološki aktivne hemijske vrste.
- Životno važni procesi u živim organizmima kao što je disanje i fotosinteza odvijaju se posredstvom koordinacionih jedinjenja.
- Kompleksna jedinjenja nekih d-metala (platine, gvožđa, cinka, zlata) su značajni, a neka i nezamenjivi lekovi u lečenju reumatskog artritisa, antikancer terapiji i nekih drugih teških bolesti.

Catalytic Properties of Transition metal

- Variable oxidation state - lose and gain electron easily.
- Use 3d and 4s electrons to form weak bond.
- Act as Homogeneous or Heterogenous catalyst – lower activation energy
- Homogeneous catalyst – catalyst and reactant in same phase/state
- Heterogeneous catalyst – catalyst and reactant in diff phase/state
- Heterogenous catalyst- Metal surface provide active site (lower Ea)
- Surface catalyst bring molecule together (close contact) -bond breaking/making easier

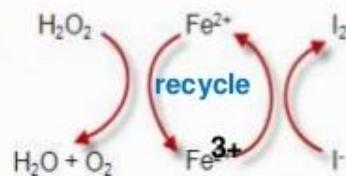
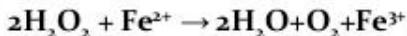


Fe²⁺ catalyst

How catalyst work ?

Nickel catalyst

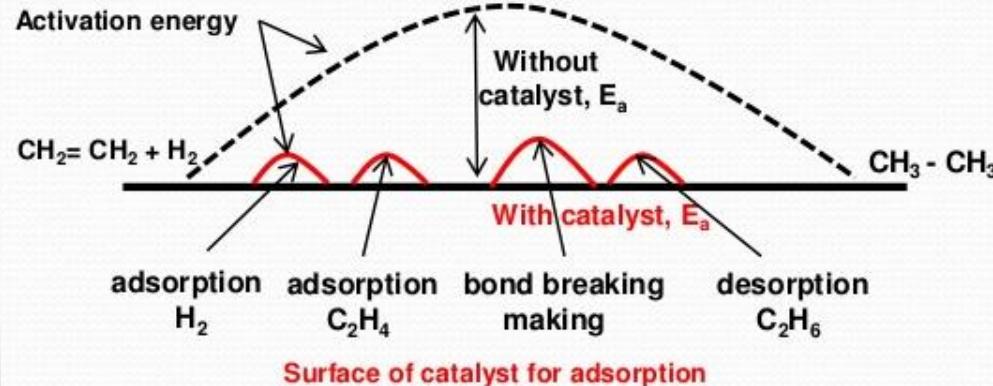
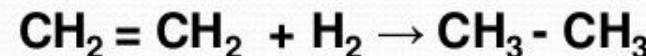
Transition metal as catalyst with diff oxidation states



Rxn slow if only I⁻ is added $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

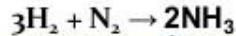
Rxn speed up if Fe^{2+}/Fe³⁺ added}

Fe²⁺ change to Fe³⁺ and is change back to Fe²⁺ again

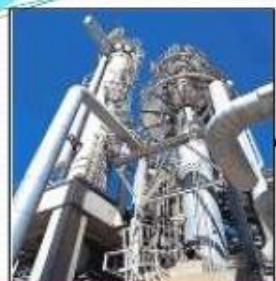


Uses of transition metal as catalyst in industrial process

- Haber Process – Production ammonia for fertiliser/ agriculture



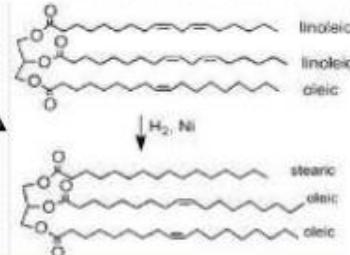
Iron , Fe



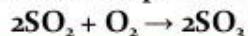
- Hydrogenation Process- Margerine and trans fat



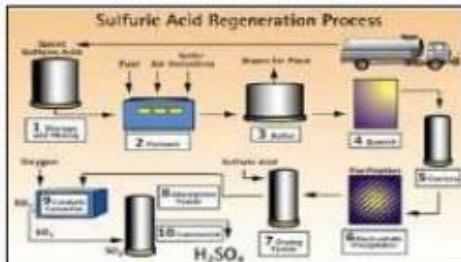
Nickel, Ni



- Contact Process – Sulphuric acid/batteries

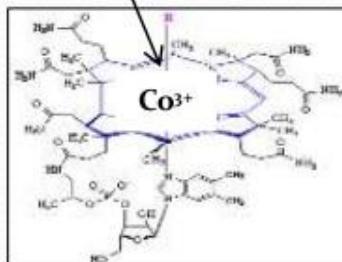


Vanadium (V) oxide, V₂O₅



- Vitamin B₁₂ – RBC production

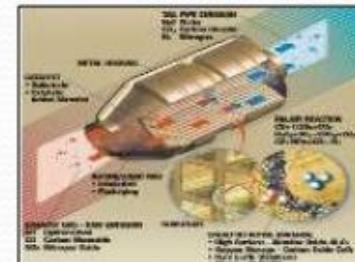
Cobalt, Co³⁺



- Catalytic converter – Conversion to CO₂ and N₂

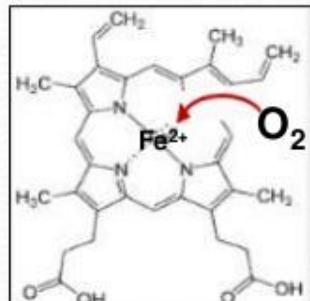
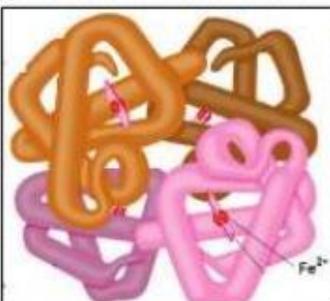


Platinum/Palladium, Pt/Pd

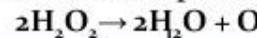


- Biological enzyme
Hemoglobin – transport oxygen

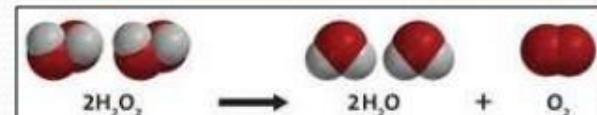
Iron , Fe²⁺ ion



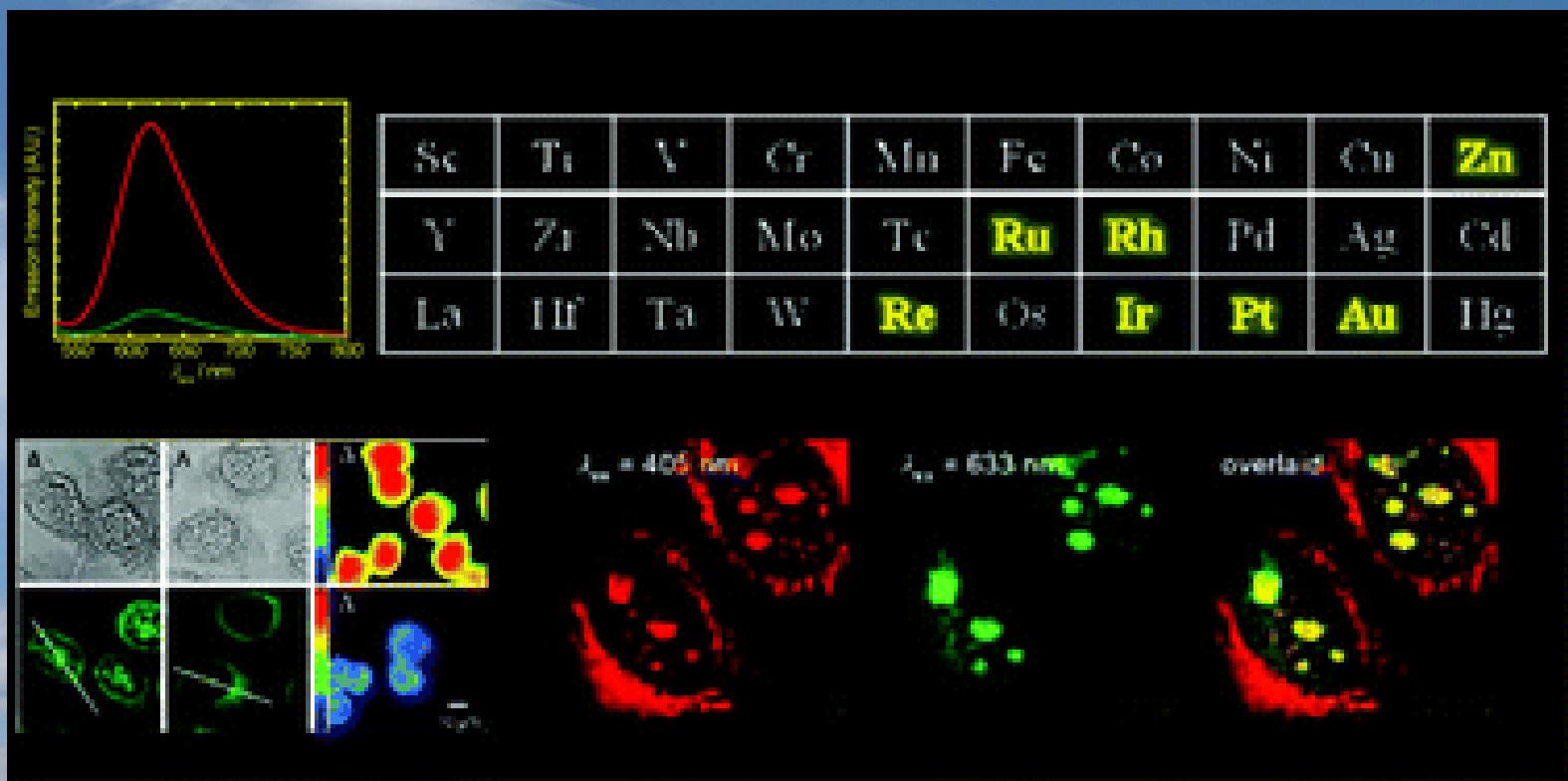
- Hydrogen peroxide decomposition – O₂ production



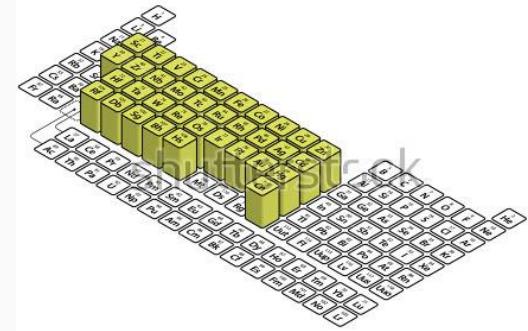
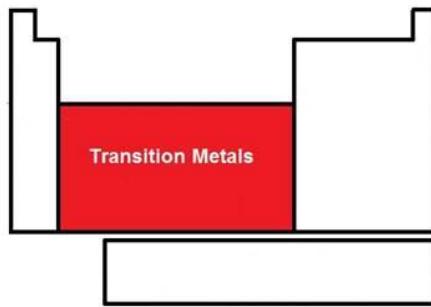
Manganese (IV) oxide, MnO₂



- Kompleksna jedinjenja nekih retkih elemenata, europijuma, lutecijuma i tehnicijuma su neophodni dijagnostički reagensi u medicini za primenu tehnika magnetne rezonance.
- Pored korisnog dejstva, sva ta kompleksna jedinjenja imaju i toksično delovanje na ljudski organizam, što ograničava njihovu primenu



- Prelazni metali su oni hemijski elementi koji u osnovnom stanju imaju delimično popunjene energetske podnivoe elektronima:



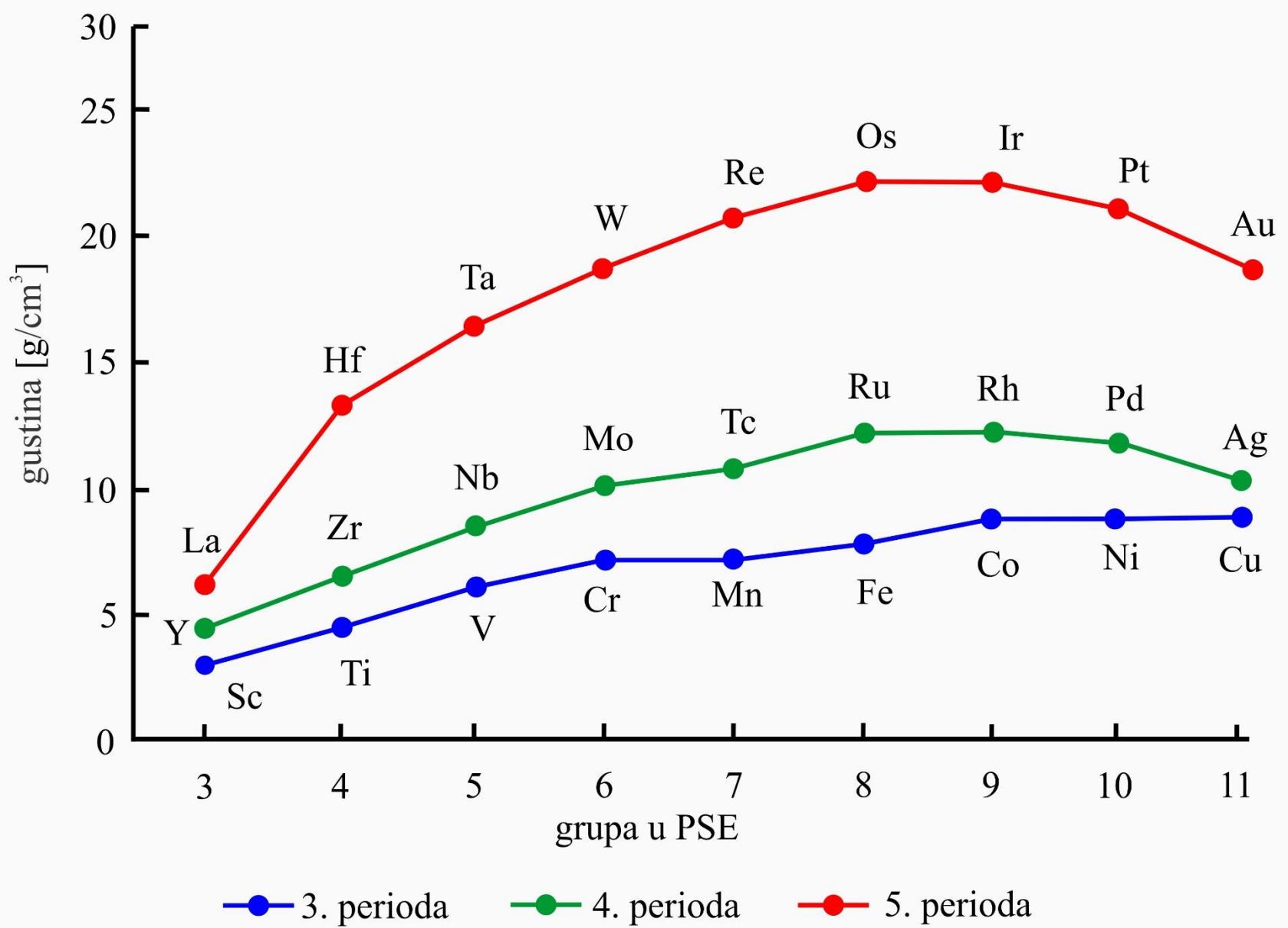
- U širem smislu, prelaznim se smatraju oni elementi koji imaju delimično popunjene *d* ili *f* energetske podnivoe u nekim svojim realnim jonima. To onda znači da su prelazni metali i tzv. "*monetarni metali*" - bakar, srebro i zlato, jer u nekim svojim jonima, oni imaju delimično popunjene d-energetske podnivoe:



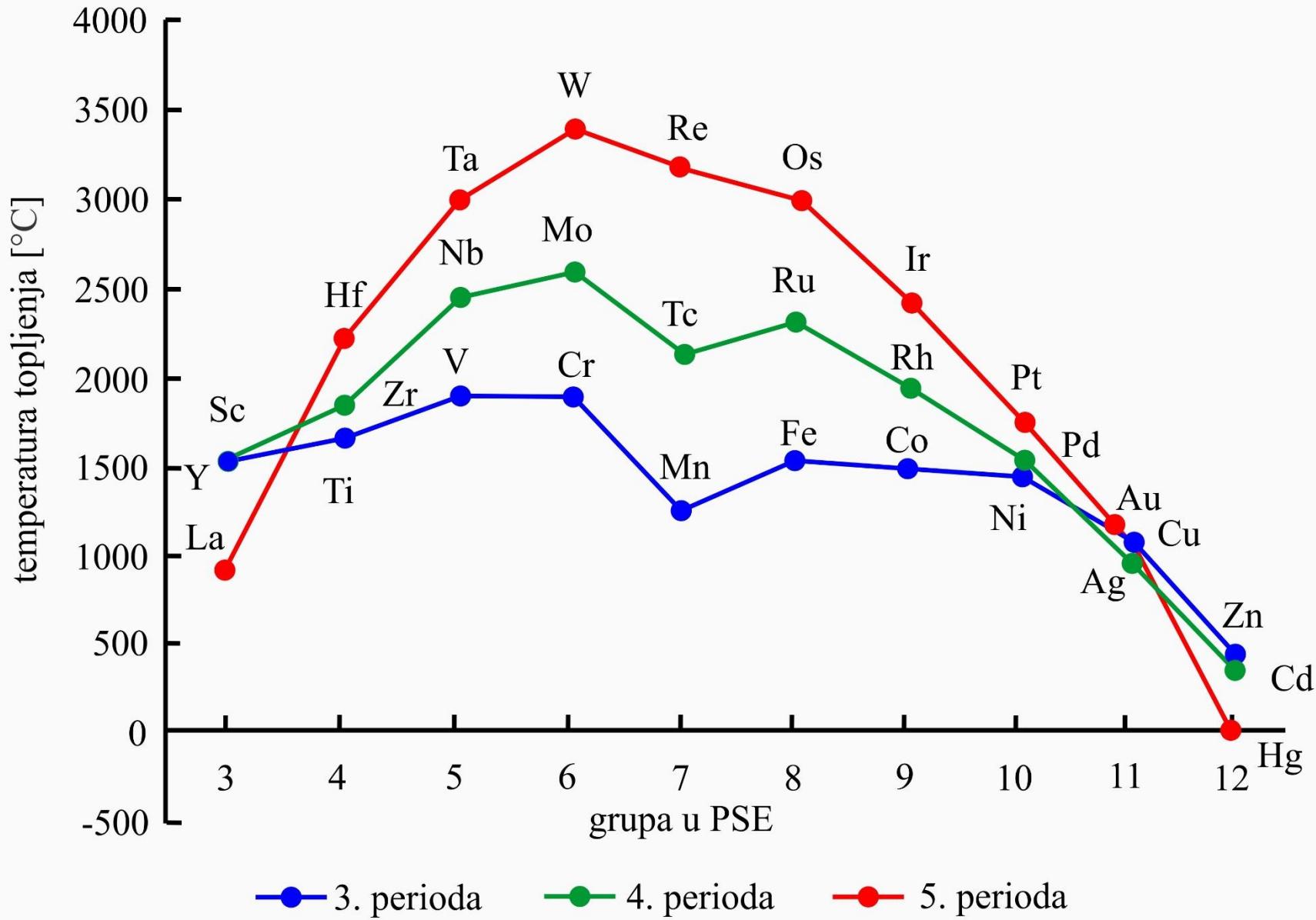
➤ **Neke opšte zajedničke osobine prelaznih metala:**

- 1) Svi su metali,
- 2) Uglavnom su to tvrdi, teško topljivi metali, koji dobro provode toplotu i elektricitet,
- 3) Grade legure kako međusobno, tako i sa drugim elementima,
- 4) Sa malim izuzecima, to su elementi promenljive valentnosti i grade jedinjenja u različitim oksidacionim stanjima,
- 5) Njihovi joni, bar u nekom oksidacionom stanju grade obojena jedinjenja i u čvrstom stanju i u rastvorima,
- 6) Svaki od njih ima sposobnost da gradi paramagnetna jedinjenja,
- 7) Imaju izrazitu težnju da grade kompleksna jedinjenja i
- 8) Joni ovih elemenata u vodenim rastvorima hidrolizuju.

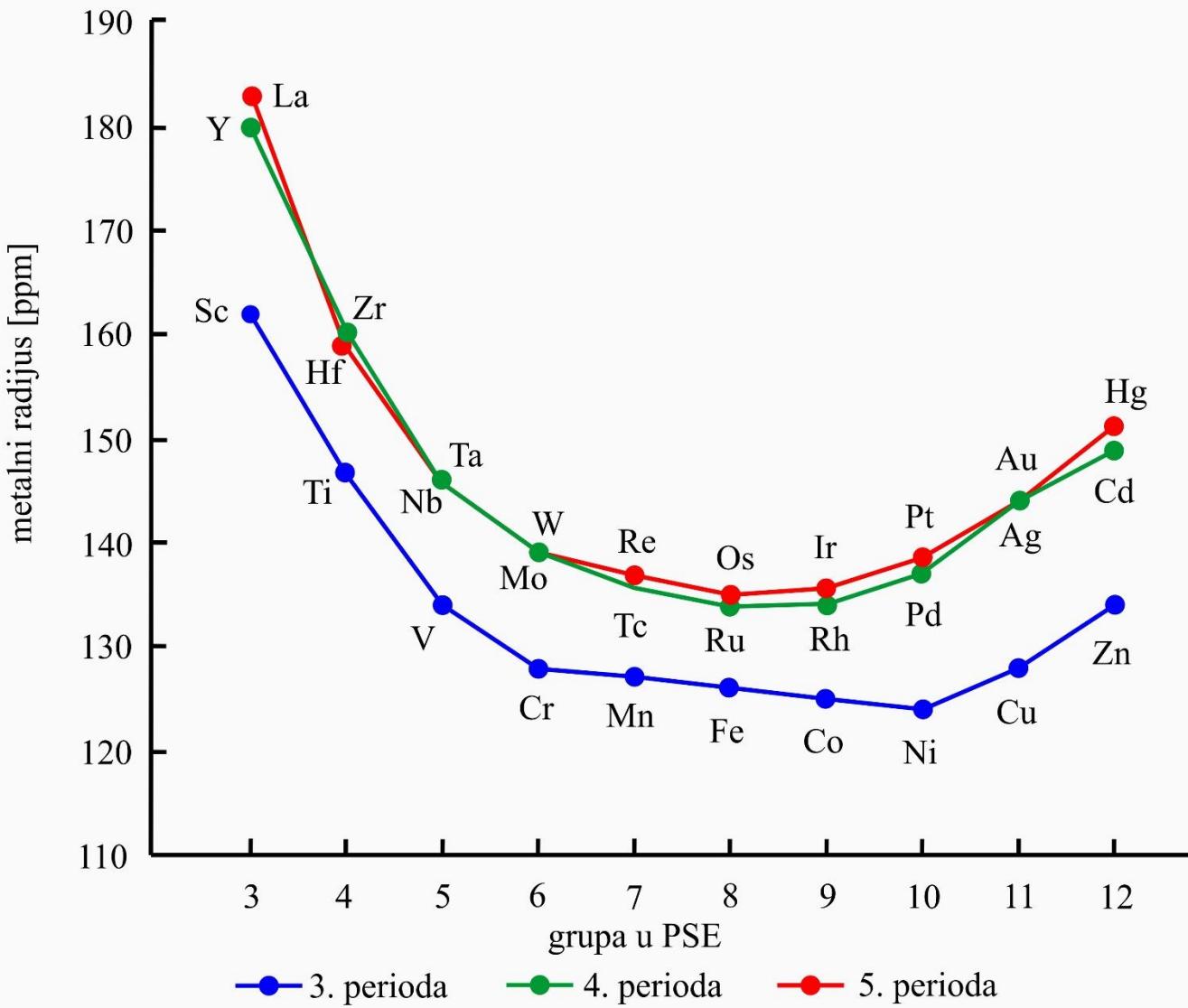
- Sve navedene osobine prelaznih metala mogu se objasniti elektronskom konfiguracijom njihovih atoma. Osim nekoliko izuzetaka (Cu, Ag, Au, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt), svi oni u poslednjem energetskom nivou imaju dva elektrona, a međusobno se razlikuju po broju elektrona u *d* podnivoima.
- Osnovne fizičke osobine ovih elemenata (gustina, tvrdoća, tačka topljenja) rastu duž periode sa porastom broja protona u jezgru i broja nesparenih *d* elektrona. Ti nespareni elektroni iz *d* energetskih podnivoa grade veći broj veza između susednih atoma i jona u kristalnim strukturama metala koje vode do porasta vrednosti navedenih osobina.
- Daljim povećanjem broja *d* elektrona dolazi do njihovog sparivanja a sa opadanjem broja nesparenih elektrona opada gustina, tvrdoća i tačka topljenja.



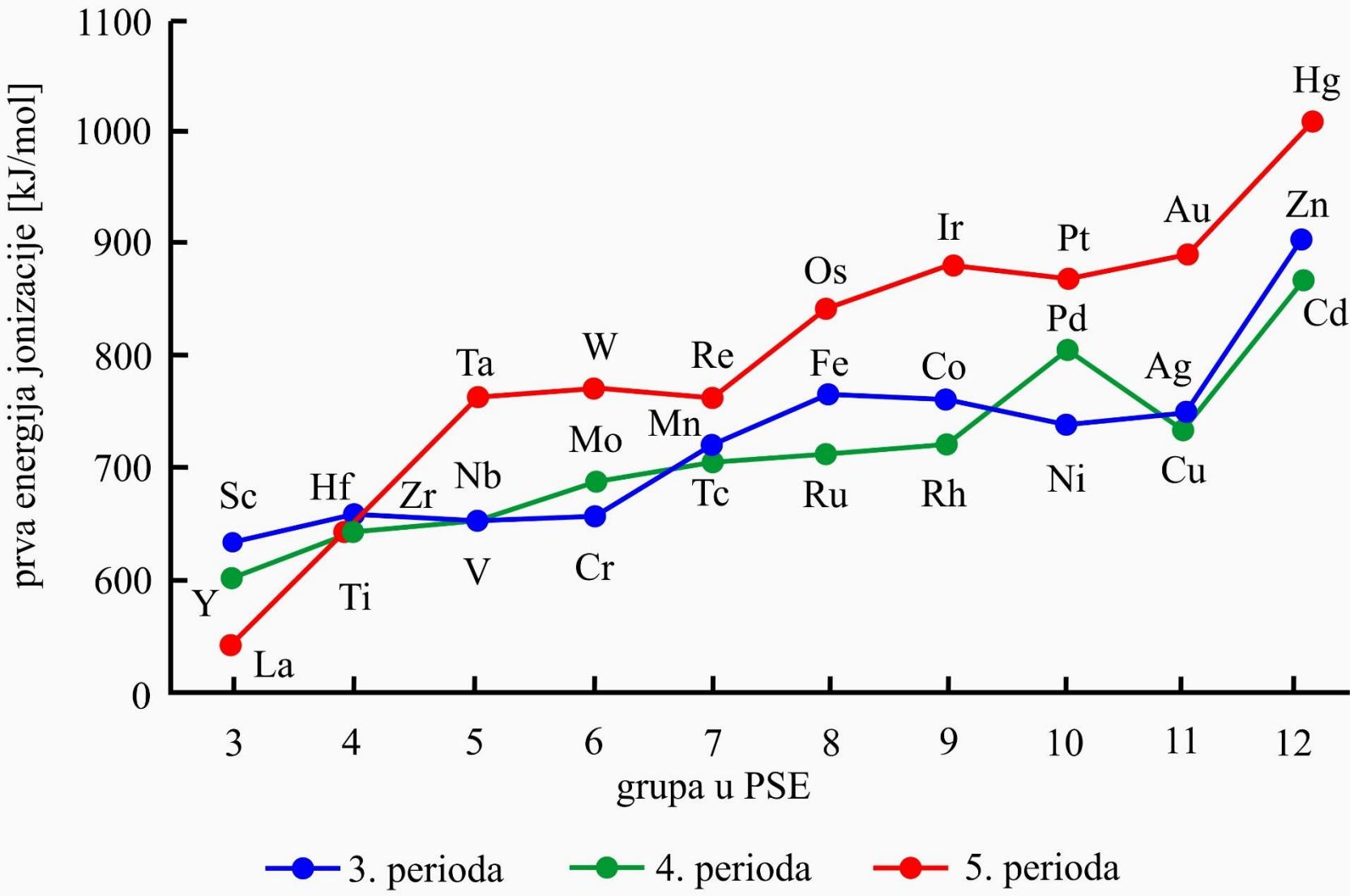
Promena gustine prelaznih metala 3., 4. i 5. periode



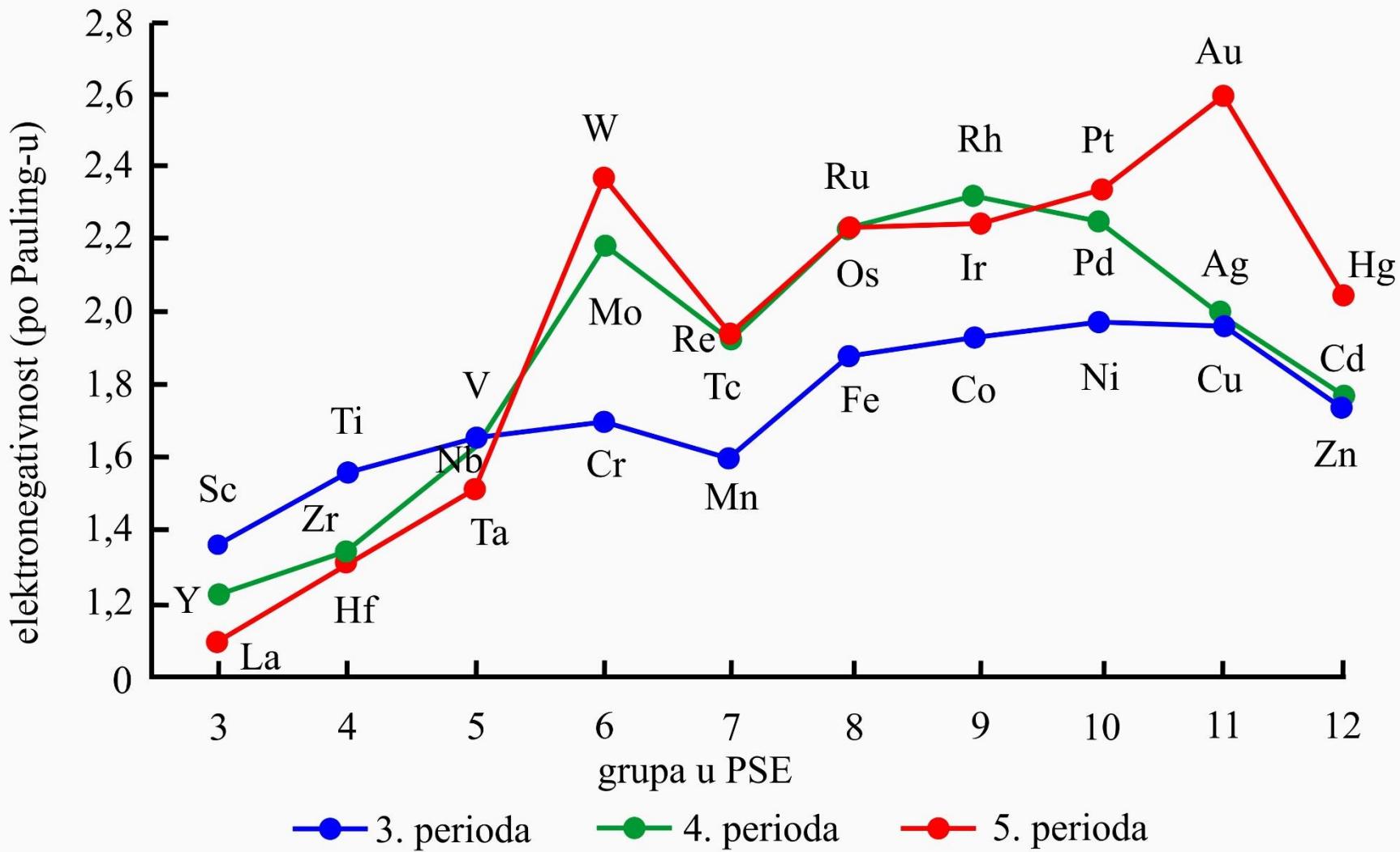
Promena temperature topljenja prelaznih metala 3., 4. i 5. periode



Promena metalnih radijusa prelaznih metala 3., 4. i 5. periode



Promena prve energije jonizacije prelaznih metala 3., 4. i 5. periode



Promena elektronegativnosti prelaznih metala 3., 4. i 5. periode

Transition Metal

Physical properties

↓

Element properties

- High electrical/thermal conductivity
- High melting point
- Malleable
- Ductile
- Ferromagnetic

Atomic properties

↓

- Ionization energy
- Atomic size
- Electronegativity

Chemical properties

- Formation of complex ion
- Formation coloured complexes
- Variable oxidation states
- Catalytic activity

Transition Metal (d block)

Ionization energy

↓

- IE increase ↑ slowly
- ↓ Shielding of nuclear charge by 3d elec
- ↓ Electrostatic force attraction ↓

Atomic size

↓

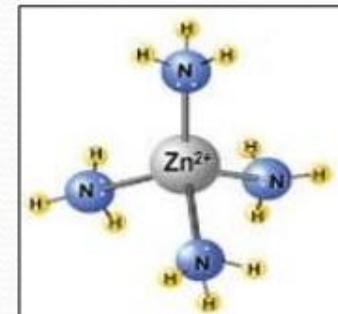
- Decrease ↓ slowly
- ↓ Shielding of outer electron from nuclear charge by 3d elec

Electronegativity

↓

- EN increase ↑ slowly

Formation complex ion



Formation coloured complexes



Gp 1

Physical Properties

Sc

IE increase ↑

EN increase ↑

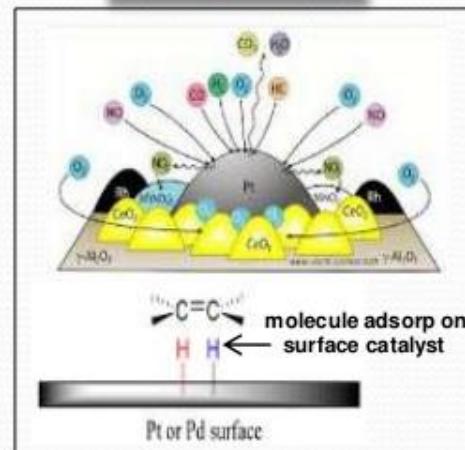
Atomic size decrease ↓

Gp 17

Physical Properties

Zn

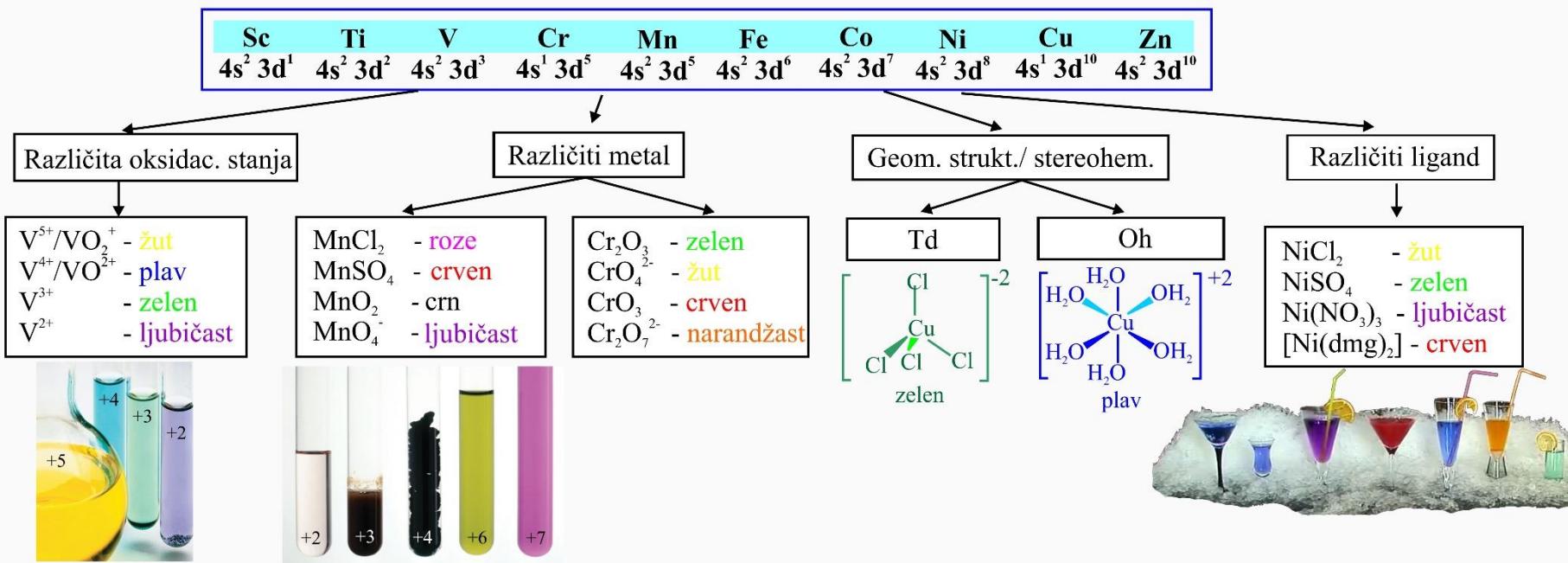
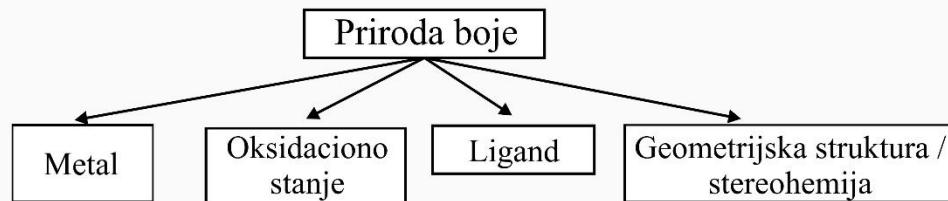
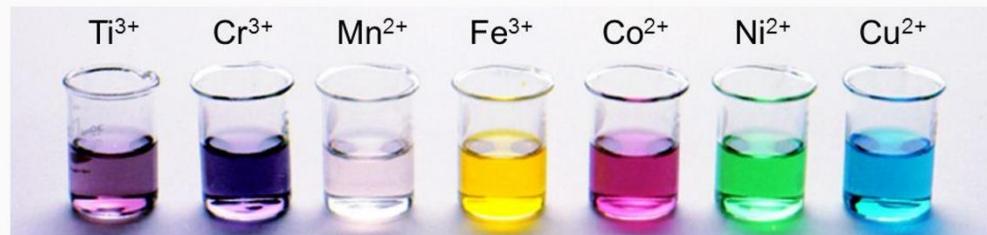
Catalytic activity



Variable Oxidation states

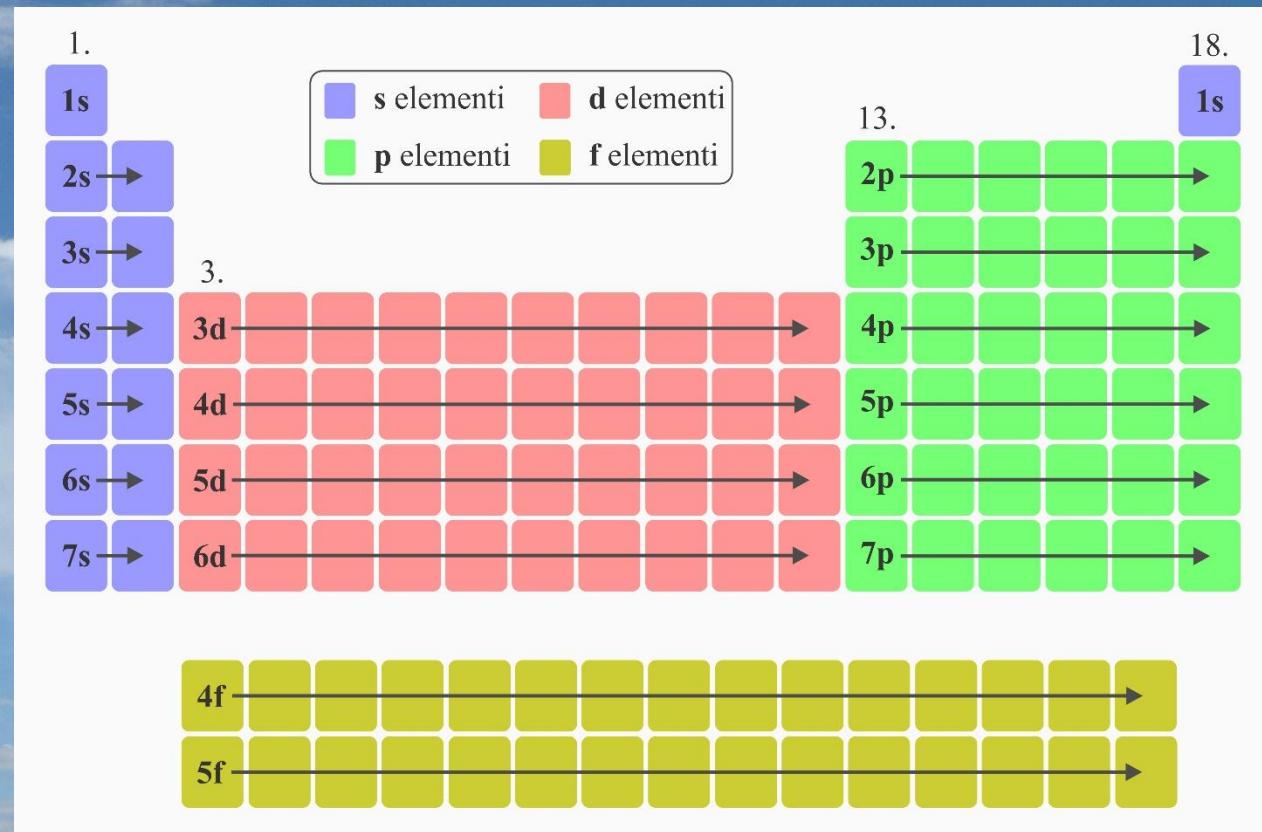
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3
+4	+4	+4	+4	+4	+4
+5	+5	+5	+5	+5	+5
	+6	+6	+6		
		+7			

- U jednoj periodi, sa porastom broja d- elektrona, raste i maksimalno mogući stepen oksidacije d- metala pri čemu pojedinačni elementi mogu graditi jedinjenja angažujući bilo koji broj raspoloživih d- elektrona.
- Za prelazne metale je karakteristično da grade kompleksna jedinjenja sa brojnim ligandima, jonima ili neutralnim molekulima, angažujući pritom raspoložive s, p i d valentne orbitale.



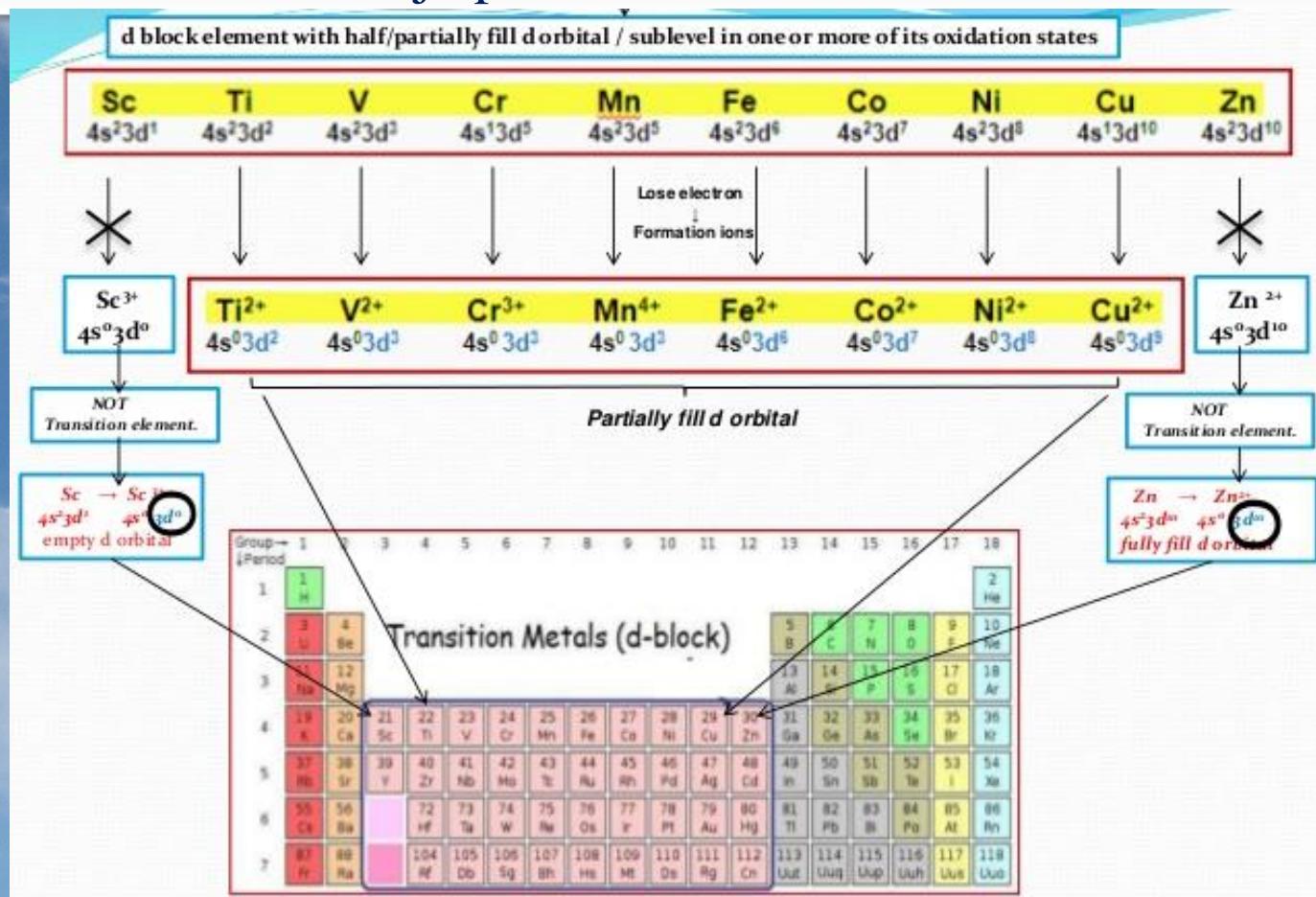
Svi prelazni metali se dele na tri velike grupe:

- 1) Prelazni metali sa delimično popunjеним d energetskim podnivoima u trećem, četvrtom i petom energetskom nivou (I, II, III serija prelaznih metala),
- 2) Lantanidi, elementi kod kojih su valentni elektroni u $4f$ energetskim podnivoima, valentnih konfiguracija od $5d^1 6s^2 4f^1$ do $4f^{14}$ i
- 3) Aktinidi sa valentnim elektronima u $5f$ podnivoima.



I serija prelaznih metala

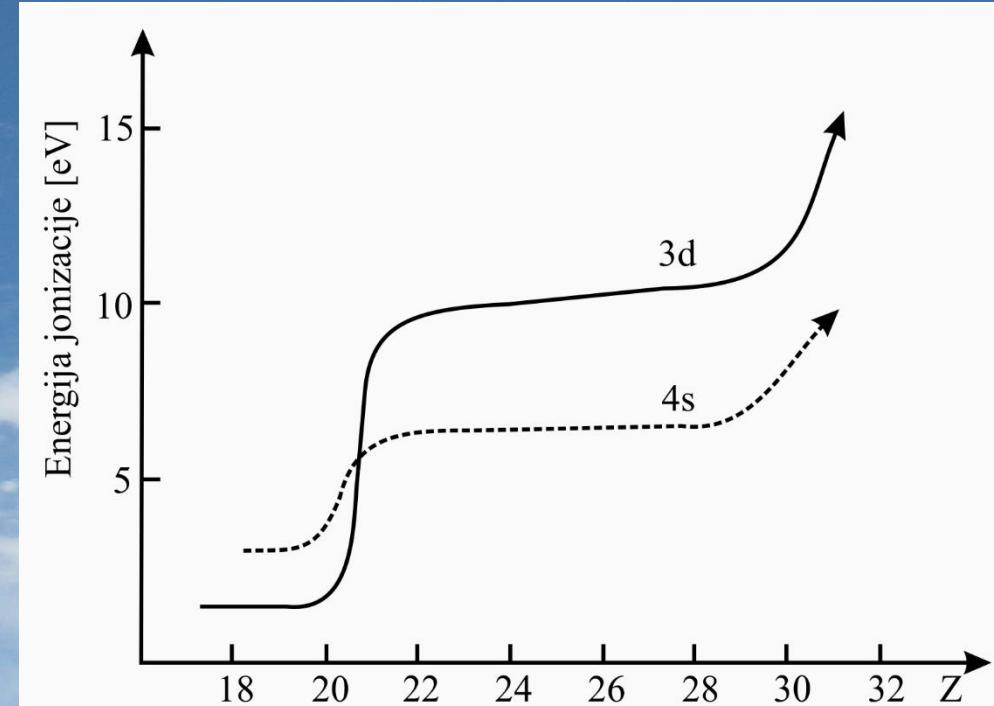
- Elementi, počev od $_{21}\text{Sc}$ pa do $_{30}\text{Zn}$ imaju elektrone u $3d$ energetskim podnivoima i čine I seriju prelaznih metala.



- To su lakši metali i po mnogim osobinama se bitno razlikuju od analoga koji pripadaju II i III seriji prelaznih metala.

- U neutralnim atomima elektroni iz $3d$ i $4s$ energetskih podnivoa su bliskih energija.
- Energija $4s$ orbitala je niža od energija $3d$ orbitala i elektroni iz ovih energetskih podnivoa su jače vezani za jezgro.
- Međutim, sa porastom atomskog broja u nizu od K do Zn, već kod Sc ($Z = 21$) energija $3d$ podnivoa je niža, za jonizaciju d elektrona potrebno je utrošiti više energije, jer su oni čvršće vezani za jezgro nego $4s$ elektroni.

➤ Prilikom jonizacije atoma I prelazne serije elemenata najpre udaljavaju $4s$ elektroni pa je elektronska konfiguracija jona Fe^{3+} na primer:



Zavisnost (EI) $3d$ - i $4s$ - elektrona od atomskog broja elemenata

- U jonima, elektroni iz d podnivoa su stabilizovani u odnosu na s elektrone (maksimumi radijalne gustine i gustine verovatnoće su bliže jezgru) i stoga je najveći stepen oksidacije u jedinjenjima sa jonskom vezom +2 ili +3.
- Zbog specifične elektronske konfiguracije bakar ima relativno visoku II energiju jonizacije, pa u hemiji bakra stanje Cu(I) ima izuzetnu važnost. Visoke vrednosti za III energiju jonizacije kod Cu i Ni ukazuju na činjenicu da ovi metali teško grade jedinjenja sa oksidacionim brojem +3.
- Različita oksidaciona stanja pojedinih elemenata su različita po stabilnosti i neka od njih mogu se ostvariti samo pod posebnim uslovima, na primer: na visokoj temperaturi, u gasnoj fazi, u vakuumu, u rastopu nekih soli ili u čvrstим rastvorima.

- kada se uporede stabilnosti i postojanost jona čija se naelektrisanja razlikuju za jedinicu, u jedinjenjima sa istim anjonima, kao na primer: Fe^{2+} - Fe^{3+} ili Cr^{2+} - Cr^{3+} , to su hemijske vrste koje se potpuno različito ponašaju.
- Ta različitost je posledica različitih jonizacionih potencijala, veličine jona, njihove sposobnosti za polarizaciju, elektronske strukture, sposobnosti da grade donorske $p\pi$ - ili akceptorske $d\pi$ -veze, a nesumnjiva je i uloga rastvarača i stereohemija nastalih asocijata.

- U hemiji prelaznih metala postoji značajna analogija u ponašanju jona istih d^n elektronskih konfiguracija, ta d^n - sličnost elektronskih konfiguracija se u mnogim slučajevima gubi zbog različite prirode jona metala, njihovih energetskih nivoa i različitih naelektrisanja.

➤ neke opšte zakonitosti među prelaznim metalima:

1) Od Ti do Mn najviša valentnost metala postoji u hloridima, fluoridima i oksidima, a odgovara ukupnom broju d i s elektrona u atomu. Stabilnost najviših oksidacionih stanja opada u nizu od Ti(IV) – Mn(VII). Elementi posle mangana Fe, Co, Ni i Cu vrlo teško mogu dostići najviša moguća oksidaciona stanja.

- 2) Pod običnim uslovima, ovi elementi teško stupaju u reakcije sa drugim elementima, a izuzetak su gvožđe i mangan koji su relativno reaktivni metali.
- Pri zagrevanju, svi oni lako reaguju sa halogenim elementima, kiseonikom, sumporom i drugim nemetalima. Takođe grade boride, nitride i karbide koji nisu strogo stehiometrijskog sastava.



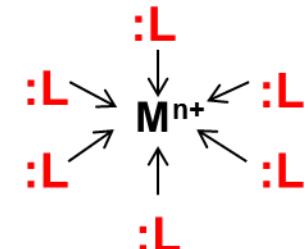
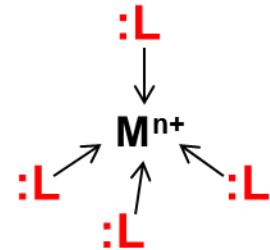
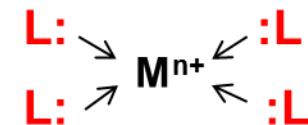
3. U jonima su elektroni iz d energetskih podnivoa značajno stabilizovani u odnosu na elektrone iz $4s$ energetskog podnivoa, pa je najznačajnije oksidaciono stanje ovih elemenata u jonskim jedinjenjima +2, a takođe i u kompleksnim jedinjenjima sa ligandima koji ne grade π -veze. Oksiidi tipa MO su baznog karaktera, sa kristalnom rešetkom tipa NaCl , mada su često to i nestehiometrijska jedinjenja. U vodenim rastvorima svi ovi metali grade heksaakva jone tipa $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, osim Ti^{2+} . Joni V^{2+} , Cr^{2+} i Ti^{2+} se lako oksiduju u vodenim rastvorima u kiseloj sredini.

➤ Akva joni nastaju rastvaranjem metala, oksida i karbonata u kiselinama i elektrolitičkom redukcijom soli M^{3+} - jona. Akva joni postoje i u hidratisanim solima npr. $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$...

Complex ion with diff metal ion, ligand, oxidation state and overall charge

Coordination number	Shape	Complex ion (metal + ligand)	Ligand (charged)	Metal ion (Oxidation #)	Overall charge on complex ion
2	linear	$[\text{Cu}(\text{Cl}_2)]^-$	$\text{Cl} = -1$	+1	-1
		$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{NH}_3 = \text{o}$	+1	+1
		$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\text{CN} = -1$	+1	-1
4	Square planar	$[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$	$\text{Cl} = -1$	+2	-2
		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{NH}_3 = \text{o}$	+2	+2
		$[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$	$\text{Cl} = -1$	+2	-2
4	Tetrahedral	$[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$	$\text{Cl} = -1$	+2	-2
		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{NH}_3 = \text{o}$	+2	+2
		$[\text{Mn}(\text{Cl})_4]^{2-}$	$\text{Cl} = -1$	+2	-2
6	Octahedral	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{H}_2\text{O} = \text{o}$	+2	+2
		$[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\text{OH} = -1$ $\text{H}_2\text{O} = \text{o}$	+3	0
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{CN} = -1$	+3	-3
		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	$\text{NH}_3 = \text{o}$ $\text{Cl} = -1$	+3	+1

Coordination number
- number of ligand around central ion



Types of ligand:

- Monodentate – 1 lone pair electron donor – H_2O , F^- , Cl^- , NH_3 , OH^- , SCN^- , CN^-
- Bidentate – 2 lone pair electron donor – 1,2 diaminoethane $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, ethanedioate (C_2O_4) $^{2-}$
- Polydentate – 6 lone pair electron donor – EDTA $^{4-}$ (ethylenediaminetetraacetic acid)

- u nekim hidratisanim halogenidima ne postoje akva joni, na primer $\text{VCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ je *trans*- $\text{VCl}_2 \times (\text{H}_2\text{O})_4$, a $\text{MnCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ je polimer iz *cis*- $[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ subjedinica. Dihidrati mangana, gvožđa, kobalta, nikla i bakra su linearni polimeri *trans*- $[\text{MCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ subjedinica.
- Molekuli vode u hidratisanim solima mogu biti zamenjeni drugim ligandima: NH_3 , *en*, EDTA, CN^- , *acac*, pa tako nastaju brojni kompleksi od katjonskih do anjonskih, već prema naelektrisanju liganada.
- Jon Mn^{2+} ima vrlo male konstante kompleksiranja u vodenim rastvorima u poređenju sa ostalim metalima zbog odsustva energije stabilizacije u ligandnom polju za jon d^5 konfiguracije.

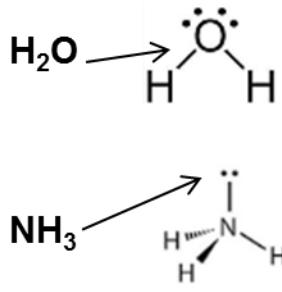
Ligand displacement

Ligand

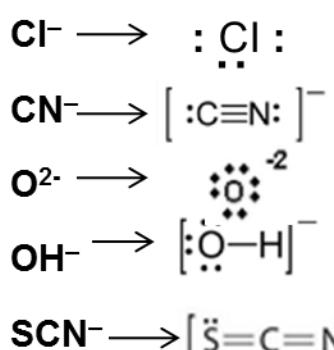
- Neutral/anion species that donate lone pair/non bonding electron pair to metal ion
- Lewis base, lone pair donor – dative bond with metal ion

Monodentate

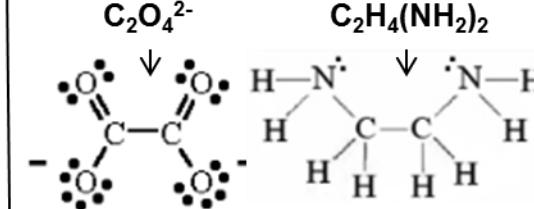
Neutral ligand



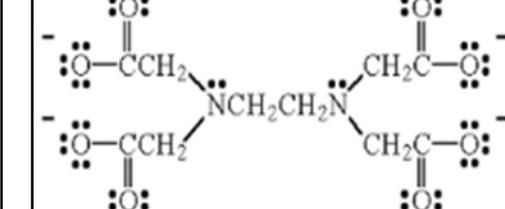
Anion ligand



Bidentate



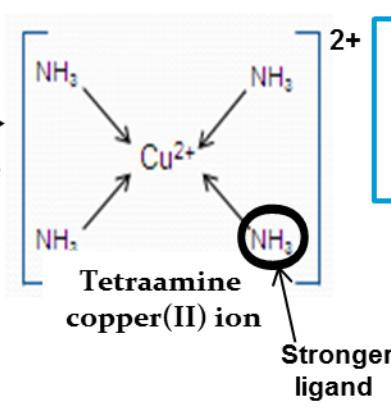
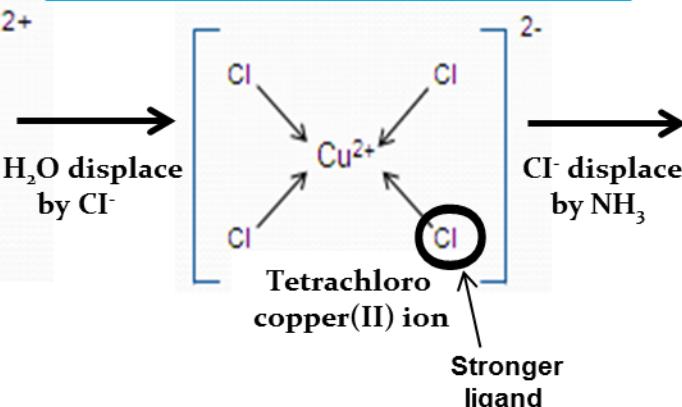
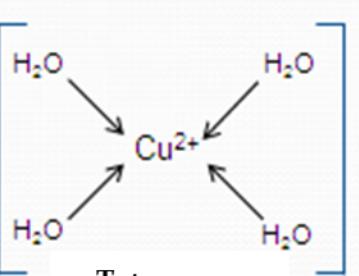
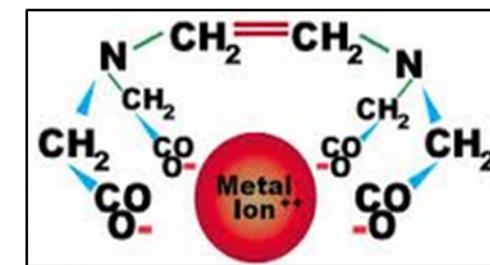
Polydentate



Spectrochemical series



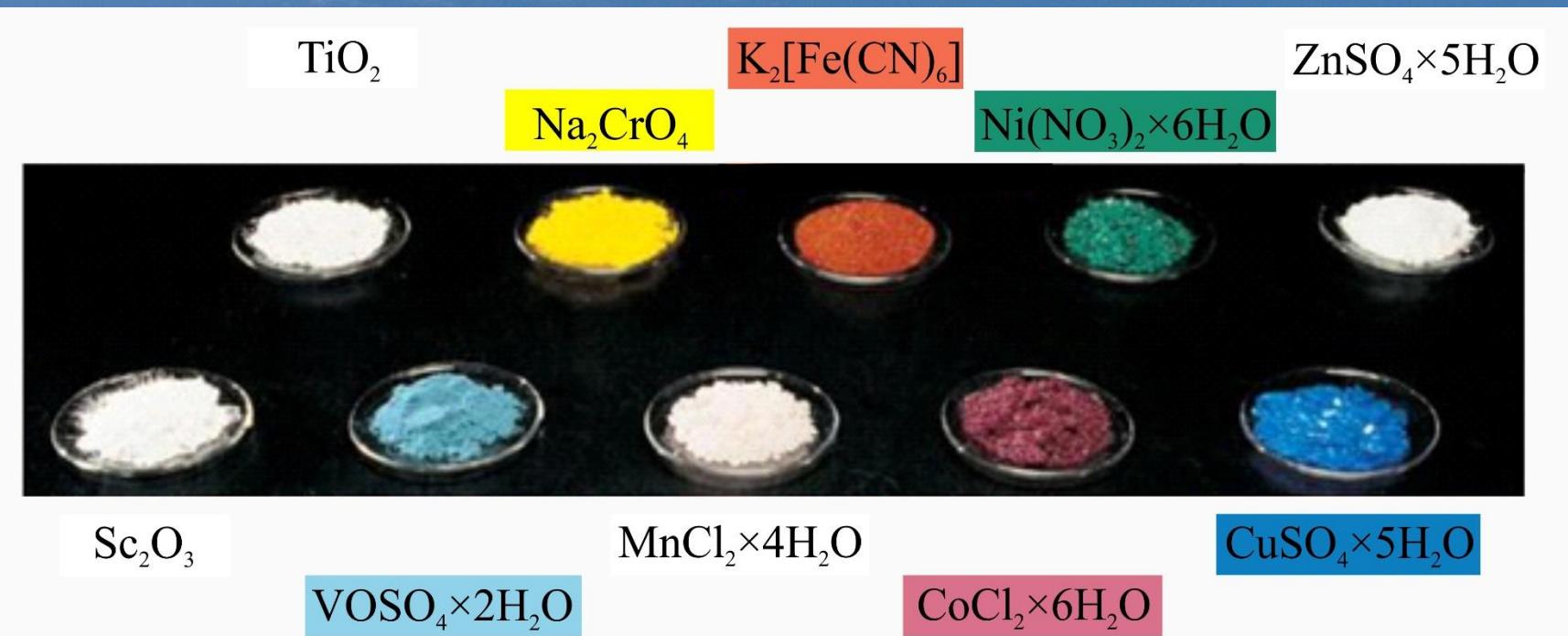
Stronger ligand displace weaker ligand



Chelating agent
EDTA – for removal of Ca^{2+}

- Prevent blood clotting
- Detoxify by removing heavy metal poisoning

- Sa halogenim ligandima i pseudohalogenidima, ovi joni grade i tetraedarske komplekse tipa i MX_2L_2 , a posebno ih lako grade Co, Ni i Cu.
- U alkalnoj sredini, ovi joni grade hidrokside koji nekad kristališu kao $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Ni}(\text{OH})_2$. U prisustvu bikarbonata Mn, Fe, Co, Ni i Cu talože se kao karbonati.



4. Svi ovi elementi imaju bar neko stabilno jedinjenje sa stepenom oksidacije +3, osim bakra koji teško gradi jedinjenja u ovom oksidacionom stanju.

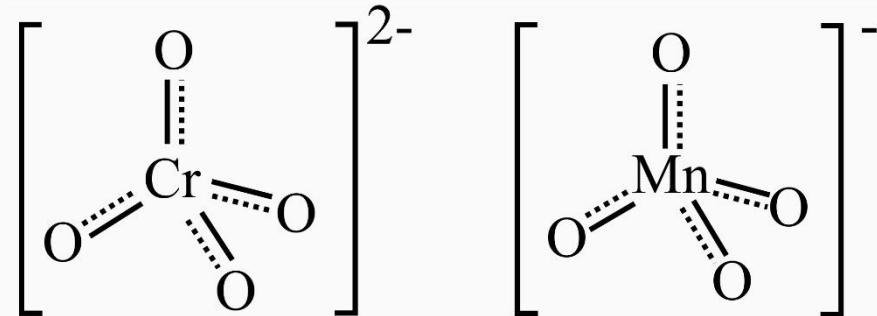
➤ Fluoridi i oksidi MF_3 i M_2O_3 su uglavnom jonska jedinjenja, dok ostali halogenidi u strukturi imaju značajan udeo kovalentne veze u molekulima. Joni Co^{3+} i Mn^{3+} se lako redukuju u vodenim rastvorima, a Ti^{3+} i V^{3+} se lako oksiduju na vazduhu. Njihovi joni u vodenom rastvoru lako hidrolizuju, tj. akva kompleksi disocijacijom otpuštaju jedan ili više protona pa u vodenim rastvorima daju kiselu reakciju:



- U alkalnoj sredini, talože se hidratisani oksidi, a ne pravi hidroksidi.
- U koncentrovanim rastvorima halogenidnih jona nastaju kompleksi tipa $[MCl(H_2O)_5]^{2+}$ i $[MCl_2(H_2O)_4]^+$ a Fe, V i Cr daju proizvode koji imaju strukturu tipa *trans*- $[VCl_2(H_2O)_4]Cl \times 2H_2O$.
- U stipsama opšte formule $M'M''(SO_4)_2 \times 12H_2O$, takođe postoje heksaakva joni d- metala $[M(H_2O)_6]^{3+}$.
- Trovalentni katjoni d- metala I prelazne serije grade brojne komplekse od katjonskih, preko neutralnih do anjonskih i oni su pretežno oktaedarske strukture sa koordinacionim brojem metala 6.
- Halogenidi tipa MX_3 su tipične Luisove kiseline i lako grade adukte, kao na primer $VX_3(NMe_3)_2$.

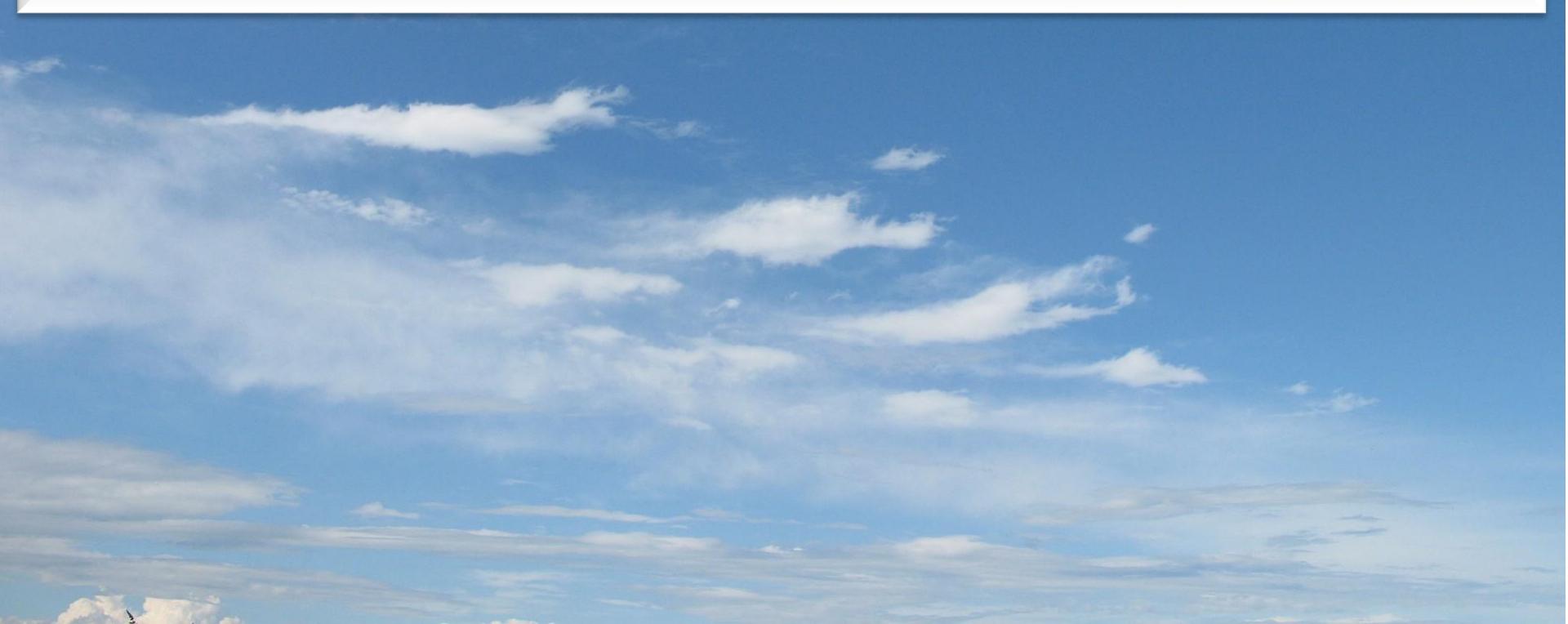
5. Sa porastom stepena oksidacije elemenata u oksidima raste i njihov kiseli karakter, a u halogenidima raste ideo kovalentnog karaktera veze metal-halogenid i sklonost ka hidrolizi.

➤ Za Ti i V karakteristična su visoka oksidaciona stanja u kojima ovi elementi grade stabilna jedinjenja.



5. U tipičnim okso anjonima, u kojima je valentnost metala od IV do VII, centralni atom metala se nalazi u tetraedarskom okruženju oksidnim jonima. U oksidima atom metala se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji prema jonima kiseonika. Okso anjoni sa visokim stepenom oksidacije metala, su dobra oksidaciona sredstva, CrO_4^{2-} i MnO_4^- .

7. Od elemenata I prelazne serije samo Cu gradi stabilna jedinjenja sa stepenom oksidacije +1.
- Ostali elementi u oksidacionom stanju +1, 0, -1 i -2 grade samo komplekse sa ligandima koji su tipične π -kiseline: CO, NO, PR₃ i CN⁻ i komplekse sa organskim ligandima u kojima je metal vezan sa olefinima, acetilenom ili nekim aromatičnim molekulima.



Standardni elektrodni potencijali (V) i boja akva jona $[M(H_2O)_6]^{2+i}$ $[M(H_2O)_6]^{3+}$

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$M^{2+} + 2e^- = M$	/	-1,19	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,24	+0,34
$M^{3+} + e^- = M^{2+}$	-0,37	-0,25	-0,41	+1,5 9	+0,77	+1,8 4	/	/
boja $[M(H_2O)]^{2+}$	/	ljubič asta	nebesko plava	bledo roze	bledo zelena	roze	zelena	plavo zelena
boja $[M(H_2O)]^{3+}$	ljubi časta	plava	ljubičasta	brao n	bledo crvena	plava	/	/

