



INSTRUKCJA DO ĆWICZEŃ

Zastosowanie spektroskopii UV/VIS w określaniu struktury elektronowej związków koordynacyjnych kobaltu(II)

I. Cel ćwiczenia

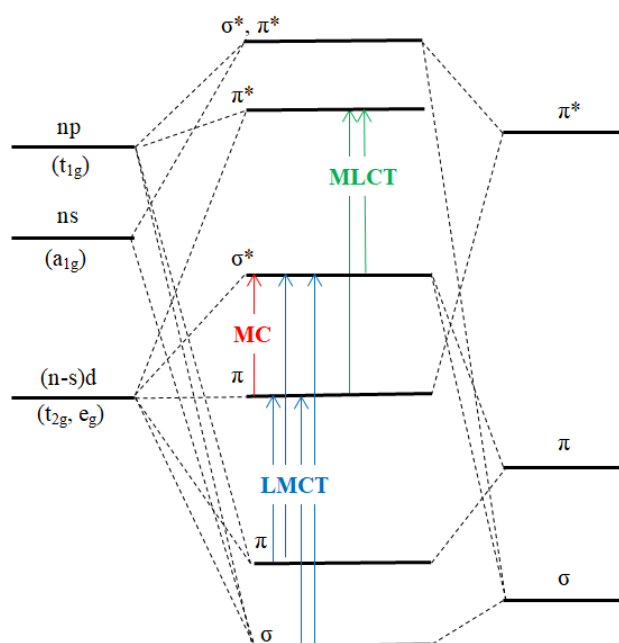
Głównym celem ćwiczenia jest wyznaczenie struktury elektronowej kompleksu, w tym energii przejść elektronowych, a także określenie wartości parametru rozczepienia w polu krystalicznym (Δ) i parametru Racaha (B) na podstawie zarejestrowanych widm UV-VIS związków koordynacyjnych kobaltu (II).

II. Wstęp teoretyczny

Podstawowe pojęcia i definicje

Spektroskopia elektronowa jest jedną z najważniejszych metod dostarczających informacji na temat struktury elektronowej centrum koordynacyjnego cząsteczki. Absorpcja promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni, światła widzialnego oraz nadfioletu związana jest z przejściami elektronów walencyjnych z zajętych na niezajęte orbitale molekularne.

W związkach kompleksowych metali przejściowych możemy wyróżnić trzy główne rodzaje przejść elektronowych (i) przejścia z π -wiążących na σ -wiążące orbitale d zlokalizowane na atomie centralnym (**MC** z ang. *Metal Centered*, zwane też przejściami d-d), (ii) przejścia z orbitali π -wiążących na π -antywiążące, zwane przejściami zlokalizowanymi na ligandach (**LC** z ang. *Ligand Centered*) lub przejściami wewnątrzligandowymi (**IL** z ang. *Internal Ligand*) oraz (iii) przejścia połączone z przeniesieniem ładunku od liganda do metalu (**LMCT** z ang. *Ligand-To-Metal Charge Transfer*) lub od metalu do liganda (**MLCT** z ang. *Metal-To-Ligand Charge Transfer*).



Rys. 1. Przejścia elektronowe w obrębie kompleksu [ML₆] o geometrii oktaedrycznej.



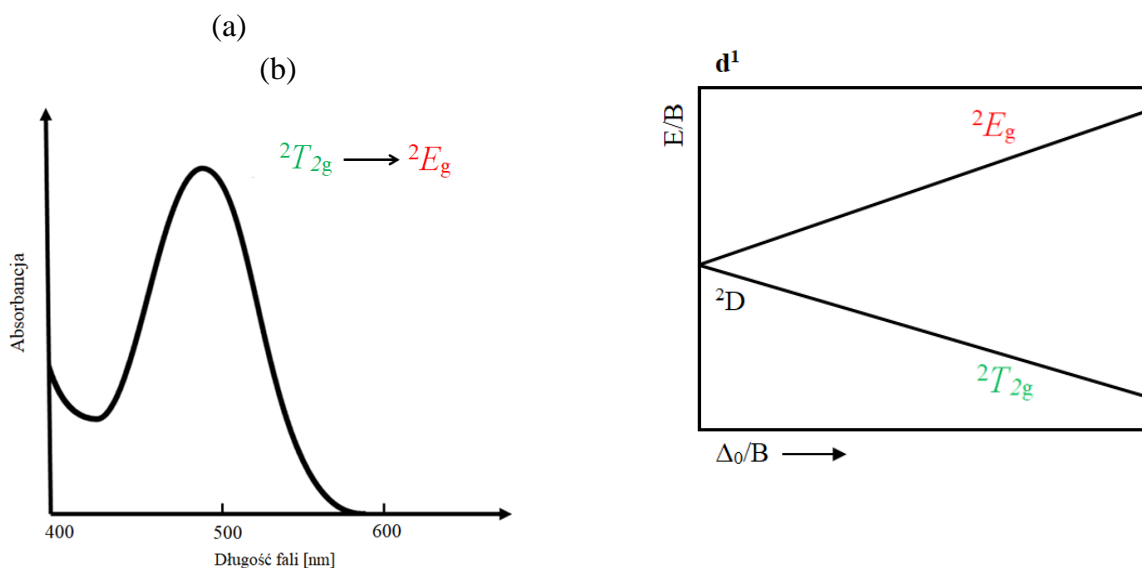
Dodatkowo, w kompleksach zawierających ligandy π -donorowe lub π -akceptorowe obserwuje się także wysokoenergetyczne przejścia elektronowe związane z przeniesieniem ładunku w obrębie ligandów (**LLCT**, z ang. *Ligand-To-Ligand Charge Transfer*), a w związkach wielordzeniowych mogą wystąpić przejścia z przeniesieniem ładunku z jednego do drugiego centrum metalicznego (**MMCT**, z ang. *Metal-To-Metal Charge Transfer*).

O charakterze danego przejścia można wnioskować nie tylko na podstawie położenia maksimum, lecz także biorąc pod uwagę intensywność pasma. „Moc” przejścia elektronowego możemy ocenić na podstawie wartości molowego współczynnika absorpcji (ϵ) występującego w równaniu:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

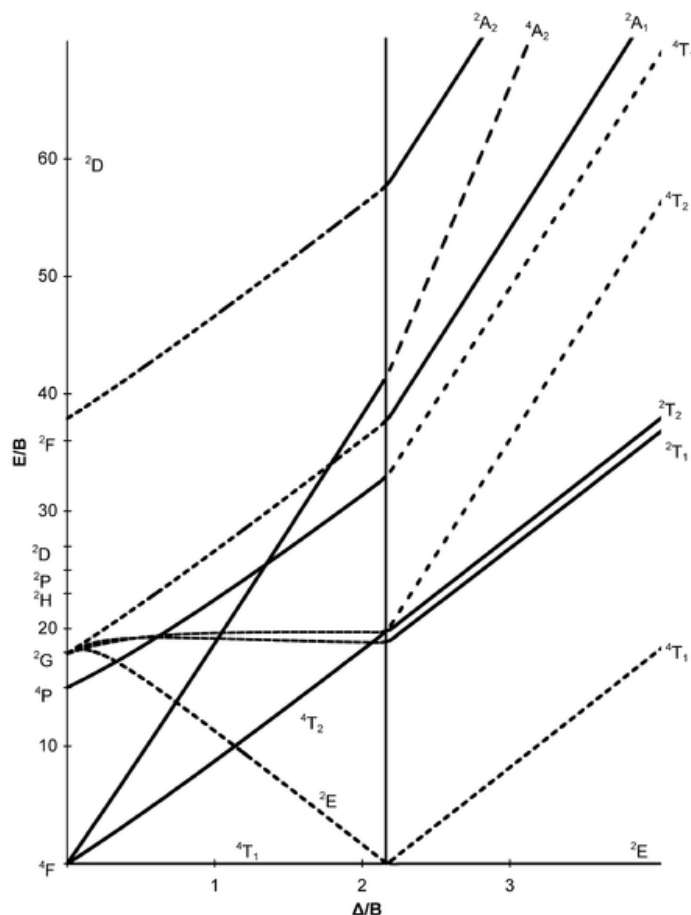
gdzie c – stężenie, l – długość drogi optycznej.

Przejścia zlokalizowane na atomie centralnym (**MC**) są źródłem pasm o najniższej energii i niewielkiej intensywności. Liczba i intensywność tych pasm w głównej mierze zależy od wartości parametru Δ ($= 10Dq$), charakteryzującego rozszczenie orbitali d w oktaedrycznym polu krystalicznym (Rys. 2.), który z kolei jest ściśle związany z konfiguracją elektronową atomu centralnego i geometrią kompleksu.



Rys. 2. (a) Widmo kompleksu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ w zakresie widzialnym; (b) rozszczenie termu 2D w oktaedrycznym polu ligandów.

Dla konfiguracji zawierających więcej niż jeden elektron odpychanie pomiędzy elektronami atomu centralnego sprawia że, podstawowy poziom energetyczny ulega rozszczeniu na więcej niż dwa termy atomowe. Wykresy obrazujące rozszczenie termów atomowych w zależności od wartości energii rozszczenia Δ w jednostkach $1/B$ (gdzie B oznacza parametr Racah) noszą nazwę diagramów Tanabe-Sugano (Rys. 3).



Rys. 3.. Diagram Tanabe-Sugano dla konfiguracji d^7

Parametr Racah B odzwierciedla odpychania między-elektronowe w kompleksie. Jego wartość zależy, od delokalizacji elektronów. W wyniku delokalizacji średnia odległość pomiędzy elektronami ulega zwiększeniu, a tym samym zmniejsza się przeciętne odpychanie kulombowskie elektronów i wartość parametru Racah B maleje. Za bezpośredni udział wiązania kowalencyjnego uważa się zmniejszenie oddziaływania międzyelektronowego w jonie metalu w kompleksie w porównaniu z jonem metalu w stanie gazowym (parametr β w równaniu poniżej). Wartość parametru Racah B wyznaczona z widma absorpcyjnego kompleksu jest zawsze mniejsza od wartości tego parametru dla wolnego jonu. Można to przedstawić równaniem:

$$B = \beta B_0,$$

gdzie:

B - parametr Racah dla jonu związanego w kompleksie,

B_0 - parametr Racah dla wolnego jonu.

Współczynnik β , zwany parametrem nefeloauksetyczny (rozszerzającym chmurę elektronów) spełnia następujące równanie:

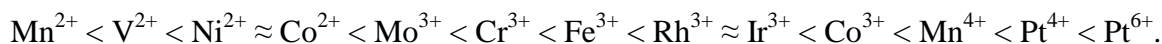
$$\beta = 1 - h(\text{liganda}) \times k(\text{jonu centralnego})$$

Kolejność wzrostu parametrów h (liganda) i k (jonu centralnego) określa szereg nefeloauksetyczny ligandów:

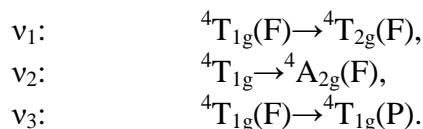




lub jonów centralnych:



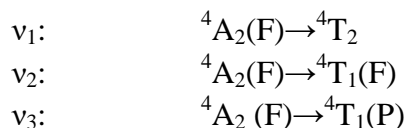
Dla konfiguracji d^7 i geometrii okteadrycznej teoria pola krystalicznego przewiduje trzy przejścia elektronowe d-d dozwolone spinowo:



Energię przejść tego typu opisać można za pomocą trzech równań, uwzględniających parametry B i Dq :

$$\begin{aligned} {}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F}) & \quad v_1 = 5Dq - (15/2)B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2} \\ {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(\text{F}) & \quad v_2 = 15Dq - (15/2)B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2} \\ {}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P}) & \quad v_3 = (225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2} \end{aligned}$$

Z drugiej strony, dla kompleksów kobaltu(II) o geometrii tetraedrycznej stanem podstawowym jest term A_2 . W tego typu związkach oczekiwane są również trzy przejścia spinowo dozwolone:



które można wyrazić za pomocą następujących równań:

$$\begin{aligned} {}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_2 & \quad v_1 = 10Dq \\ {}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{F}) & \quad v_2 = (15/2)B + 15Dq - 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2} \\ {}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{P}) & \quad v_3 = (15/2)B + 15Dq + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}. \end{aligned}$$

Poprzez przekształcenie tych równań (Tabela 1) można obliczyć wartości parametrów B i Dq .

Tabela.1 Równania umożliwiające obliczenie parametrów Dq i B dla cztero- i sześciokoordynacyjnych związków kobaltu(II).

Równania do obliczeń parametrów Dq i B

Obserwowane przejścia	Stan podstawowy A_2		Stan podstawowy T_1	
	Dq	B	Dq	B
v_1, v_2, v_3	$v_1/10$	$(v_3 + v_2 - 3v_1)/15$	$(v_2 - v_1)/10$	$(v_3 + v_2 - 3v_1)/15$
v_1, v_2	$v_1/10$	$(v_2 - 2v_1)(v_2 - v_1)/3(5v_2 - 9v_1)$	$(v_2 - v_1)/10$	$-v_1(v_2 - 2v_1)/3(4v_2 - 9v_1)$
v_1, v_3	$v_1/10$	$(v_3 - 2v_1)(v_3 - v_1)/3(5v_3 - 9v_1)$	$[(5v_3^2 - (v_3 - 2v_1)^2)^{1/2} - 2(v_3 - 2v_1)]/40$	$(v_3 - 2v_1 + 10Dq)/15$
v_2, v_3	$[9(v_2 + v_3) - (85(v_2 - v_3)^2 - 4(v_2 + v_3)^2)^{1/2}]/340$	$(v_2 + v_3 - 30Dq)/15$	$[(85v_3^2 - 4(v_3 - 2v_2)^2)^{1/2} - 9(v_3 - 2v_2)]/340$	$(v_3 - 2v_2 + 30Dq)/15$

Porównanie rozszczepienia w tetraedrycznym i okteadrycznym polu ligandów prowadzi do wniosku, że chociaż w obu przypadkach powstają orbitale t_2 i e , to ich rozkłady energetyczne, energie rozczepienia, a także właściwości symetrii są różne. To z kolei, prowadzi to wyraźnych



.....
różnic w widmach elektronowych kompleksów tetraedrycznych i okteadrycznych, nawet dla tego samego centrum metalicznego i takich samych ligandów.

III. Część eksperymentalna

Odczynniki	Aparatura pomiarowa
Wybrane cztero- i sześciokoordynacyjne związki kobaltu(II)	Spektrofotometr UV-Vis-NIR Nicolet iS-50 z przystawką do pomiarów w ciele stałym.

1. Sproszkuj próbkę wybranego związku w moździerzu agatowym i umieść w kuwecie do ciała stałego.
2. Następnie przygotuj spektrofotometr UV-Vis-NIR Nicolet iS-50 do pomiarów w ciele stałym. W tym celu zamontuj sferę całkującą w komorze pomiarowej oraz filtr w komorze porównawczej. Ustaw pomiar w części UV-Vis na zakres 1100-200nm (czas integracji 0,25s, szczelina: materiały, wygładzanie: średnie).
3. Wykonaj pomiar linii bazowej na próbkę referencyjną (SPECTRALON®)
4. Wykonaj pomiar widma absorpcji właściwej próbki.
5. Przygotuj raport widma CSV dla zmierzonej próbki.

Uwaga: Przed wykonaniem pomiaru widm należy uruchomić spektrofotometr (około 15-20 minut przed zaplanowanym pomiarem, w celu kalibracji sprzętu).

6. Ustaw pomiar widma NIR, w tym celu uruchom program OMNIC.
7. Wprowadź konfigurację pomiarów ze sferą integrującą na fluorek wapnia i pomiar w zakresie 770-2700nm.
8. Kuwetę z próbka referencyjną zamontuj w komorze pomiarowej i zmierz widmo tła.
9. Po pomiarze tła zamień próbkę referencyjną na próbkę badanego związku i zmierz widmo kompleksu.
10. Za pomocą programu OMNIC wprowadź korekcję widma tła i dokonaj konwersji na zależność absorbancji od długości fali.
11. Do widma NIR importuj widmo w zakresie UV-Vis (plik CSV) i dokonaj scalenia obu widm.
12. Zanotuj długości odpowiadające maksimum na widmach absorpcji.
13. Znajdź pasma odpowiadające przejściom wewnątrz liganda (IL) oraz przejściom *d-d*



IV. Opracowanie wyników

Na podstawie ćwiczeń student zobowiązany jest do przygotowania sprawozdania, w którym należy zamieścić:

1. Widma absorpcji (wykresy zależności absorbancji od długości fali) dla wszystkich zmierzonych kompleksów
2. Uzupełnioną poniższą tabelę:

Związek	λ_{abs} [nm] (cm^{-1})	Charakter przejścia	B [cm^{-1}]	Dq [cm^{-1}]	β

3. Wnioski wyciągnięte na podstawie uzyskanych danych.

V. Zadania dodatkowe:

1. Z poniższych zdań wybierz (podkreśl) założenia teorii pola krystalicznego.
 - Wiązanie chemiczne powstaje w wyniku nakładania się orbitali atomowych jonu metalu i ligandów.
 - Wiązanie w związkach koordynacyjnych jest w 100% wiązaniem jonowym.
 - W tworzeniu wiązania koordynacyjnego biorą udział donorowe elektrony liganda i akceptorowe, zhybrydyzowane orbitale jonu centralnego.
 - Atom centralny i ligandy traktowane są jako ładunki punktowe.
 - Zmiany poziomów energetycznych elektronów walencyjnych atomu centralnego zachodzą pod wpływem ujemnych ładunków elektrycznych ligandów.
2. Ułóż następujące ligandy w kolejności wzrastającej siły pola ligandów: Br^- , F^- , $[\text{CN}]^-$, NH_3 , $[\text{OH}]^-$, H_2O .
3. Wśród wymienionych par kompleksów wybierz te związki dla których wartość Δ_{oct} jest wyższa: (a) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ i $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$; (b) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ i $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; (d) $[\text{MnF}_6]^{2-}$ i $[\text{ReF}_6]^{2-}$.
4. Wyjaśnij dlaczego jon Ni^{2+} nie mogą tworzyć kompleksów wysoko i niskospinowych.
5. Na podstawie diagramu rozczepienia orbitali d w oktaedrycznym polu ligandów, oblicz się energię stabilizacji w polu krystalicznym jonu o wysokospinowej konfiguracji d^6 .
6. Wśród podanych poniżej par kompleksów określ dla którego związków energia stabilizacji w polu krystalicznym (ESPK) jest wyższa: (a) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]_2$ i $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]_2$



- (b) $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]_2$ i $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]_3$; (c) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]_3$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i $[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$; (e) tetraedryczny $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ i tetraedryczny $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.
7. Określ konfiguracje (w formie $t_{2g}^x e_g^y$ lub $e^x t_2^y$), podaj liczbę niesparowanych elektronów, a także oblicz energie stabilizacji w polu ligandów (ESPK) dla następujących związków koordynacyjnych. (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (b) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, (d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (e) $[\text{W}(\text{CO})_6]$, (f) tetraedryczny $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, (g) tetraedryczny $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Na podstawie uzyskanych informacji określ czy wymienione kompleksy są nisko-, bądź wysokospinowe.
8. Oblicz energie stabilizacji pola krystalicznego (ESPK) dla okteadrycznych jonów o konfiguracji (a) $3d^3$ (b) wysokospinowej $3d^5$ (c) wysokospinowej $3d^6$ (d) niskospinowej $3d^6$ i (e) $3d^9$.
9. Określ konfiguracje (w formie $t_{2g}^x e_g^y$ lub $e^x t_2^y$) oraz wyznacz term podstawowy dla (a) niskospinowego kompleksu $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (b) $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, (c) wysokospinowego kompleksu $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.
10. Przedstaw wysoko- i niskospinową konfiguracje elektronową d^6 w (a) okteadrycznym polu ligandów, (b) w tetraedrycznym polu ligandów.
11. Który z wymienionych związków: heksacyjanożelazian (III) czy tetrachlorożelazian (III) jest kompleksem wysokospinowym, a który niskospinowym. Odpowiedź uzasadnij.
12. Wśród wymienionych par kompleksów wybierz te związki dla których wartość Δ_{oct} jest wyższa: (a) $[\text{MnF}_6]^{2-}$ i $[\text{ReF}_6]^{2-}$ (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
13. Wyjaśnij dlaczego wartości energii rozszczepienia Δ_o dla trzech aminowych kompleksów kobaltu (Tabela 1) są różne.

Tabela 1. Wartości energii rozszczepienia Δ_o dla aminowych kompleksów kobaltu.

Związek	Δ_o (cm^{-1})
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 200
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	5 900



14. Wyjaśnij, dlaczego wartości energii rozszczepienia Δ_o dla czterech kompleksów chromu (Tabela 1) są różne.

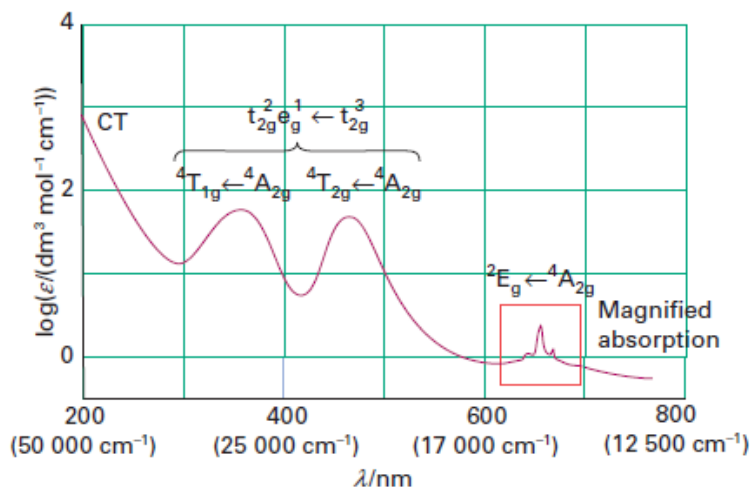
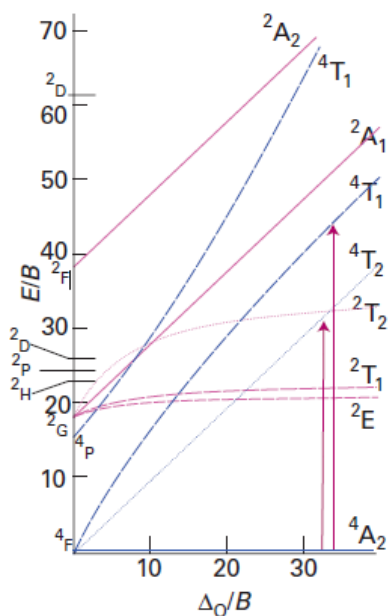
Tabela 1. Wartości energii rozszczepienia Δ_o dla kompleksów chromu.

Związek	Δ_o (cm ⁻¹)
[CrF ₆] ³⁻	15 000
[Cr(OH) ₆] ³⁺	17 400
[CrF ₆] ²⁻	22 000
[Cr(CN) ₆] ³⁻	26 000

15. Określ symbole termów o konfiguracji (a) s^1 (b) p^1 (c) s^1p^1 .
16. Wyznacz term podstawowy dla konfiguracji (a) $3d^5$ (Mn²⁺), (b) $3d^3$ (Cr³⁺).
17. Jaki term pola krystalicznego odpowiada termowi atomowemu ³P w przypadku konfiguracji d^2 .
18. W podanych zestawach termów zaznacz term podstawowy: (a) ¹P, ³P, ³F, ¹G; (b) ³P, ⁵D, ³H, ¹I, ¹G; (c) ⁶S, ⁴P, ⁴G, ²I
19. Wyznacz komplet termów dla konfiguracji nd^2 .
20. Na widmie UV-VIS związku koordynacyjnego [Ti(OH₂)₆]³⁺ występuje pasmo elektronowe przy 510 nm. Jaki kolor światła jest absorbowany, a jaki kolor będzie miał wodny roztwór kompleksu [Ti(OH₂)₆]³⁺ ?
21. Wśród wymienionych przejść elektronowych wybierz te które spełniają spinową regułę wyboru
- ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F), {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2A_{1g}(F), {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F), {}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$
22. Wyjaśnij dlaczego dla kompleksu [Mn(OH₂)₆]²⁺ (konfiguracja wysokospinowa d^5) przejście elektronowe jest spinowo zabronione, natomiast dla [Co(OH₂)₆]²⁺ (konfiguracja wysokospinowa d^7) przejście elektronowe jest spinowo dozwolone.
23. Dla wolnego jonu V³⁺ termem podstawowym jest term ³F. Energie termów ¹D i ³P wynoszą odpowiednio 10 642 i 12 920 cm⁻¹. Energie wymienionych termów określają następujące kombinacje parametrów Racaha $E({}^3F) = A - 8B$, $E({}^3P) = A + 7B$, $E({}^1D) = A - 3B + 2C$.



24. Na podstawie diagramu Tanabe-Sugano oraz widma UV-VIS przedstawionego poniżej określ wartości parametrów Δ_o i B dla kompleksu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Energia dwóch najniższych położonych pasm wynosi odpowiednio $21\,550$ i $28\,500\text{ cm}^{-1}$.



25. Na podstawie diagramu Tanabe-Sugano oszacuj położenie dwóch najniższych energetycznych pasm elektronowych dla kompleksu $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, jeżeli $\Delta_o = 17\,600\text{ cm}^{-1}$, a $B = 700\text{ cm}^{-1}$.

VI. Literatura:

1. A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WN-T, W-wa 1997.
2. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, W-wa, 2004
3. M. Cieślak-Golonka, M. Wasilewski, J. Starosta, *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, PWN, W-wa, 2010
4. Z. Stasickiej, G. Stochel, *Podstawy chemii koordynacyjnej*, tom 1, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2014
5. J. G. Małecki, *Chemia koordynacyjna. Podstawy.*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2016, Katowice.
6. Y.-S. You, *J. Chem. Educ.* 67 (1990) 134.
7. C. E. Housecroft, A. E. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Fourth edition published, Pearson Education Limited, 2012, England
8. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Inorganic Chemistry*, Fifth edition, 2010, Oxford University Press, Great Britain.
9. G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, Fifth edition, W. H. Freeman and Company, 2010, New York.



Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
Zakład Krystalografii
