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

# Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

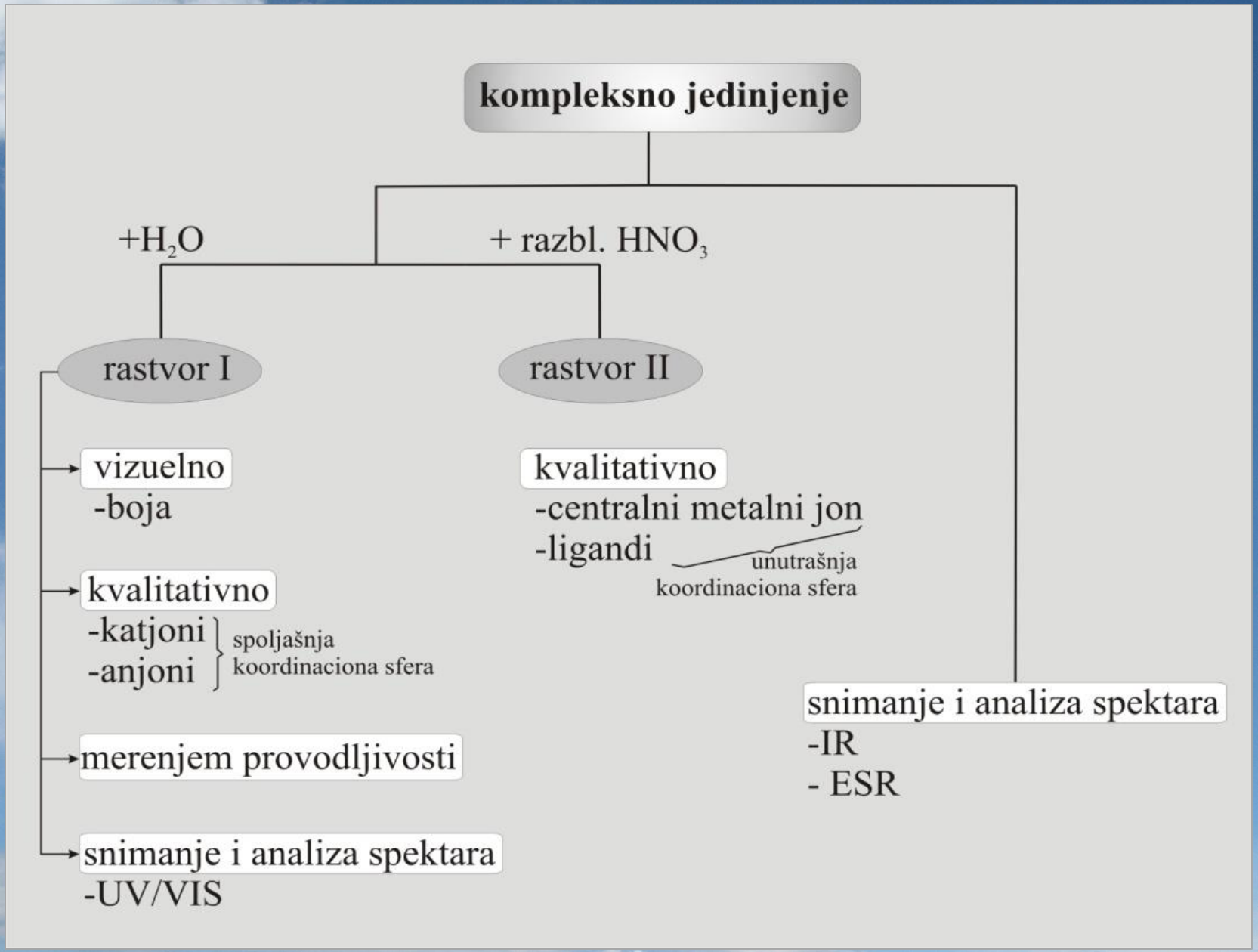
***Školska:*** 2018/2019. godina

**Prof. Dr. Nenad S. Krstić**

*K8_P10*

# UTVRĐIVANJE STRUKTURE KOMPLEKSNIH JEDINJENJA

1. kvalitativno:
   - ✓uočavanjem različite boje jedinjenja
   - ✓identifikacijom anjona ($Cl^-$,$SO_4^{2-}$,$NO_3^-$) van unutrašnje koordinacione sfere,
2. kvantitativnim određivanjem pojedinačnih komponenti,
3. merenjem provodljivosti rastvora,
4. snimanjem i analizom UV/VIS spektara,
5. snimanjem i analizom IR i Ramanovih spektara,
6. snimanjem i analizom ESR spektara,
7. primenom specifičnih tehnika analize.


kompleksno jedinjenje
+$H_2O$
+ razbl. $HNO_3$
rastvor I
rastvor II
vizuelno
-boja
kvalitativno
-katjoni
-anjoni
spoljašnja koordinaciona sfera
merenjem provodljivosti
snimanje i analiza spektara
-UV/VIS
kvalitativno
-centralni metalni jon
-ligandi
unutrašnja koordinaciona sfera
snimanje i analiza spektara
-IR
- ESR

# Vizuelno određivanje boje kompleksnog jedinjenja

| Jon matala | Kompleks | Boja kompleksa | Apsorpcija u * |
|---|---|---|---|
| $Cu^{2+}$ | $[CuCl_4]^{2-}$ | zeleno-smeđ | narandžastom |
| | $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ | plav | žutom |
| | $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ | plavo-ljubičast | žuto-zelenom |
| | $[Cu(CN)_4]^{2-}$ | bezbojan | ultra-ljubičastom |
| $Ni^{2+}$ | $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ | zelen | crvenom |
| | $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ | ljubičast | zelenom |
| | $[Ni(CN)_4]^{2-}$ | žut | plavom |
| $Cr^{3+}$ | $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ | zelen | crvenom |
| | $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ | svetlo-ljubičast | zelenom |
| | $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ | tamno-ljubičast | zelenom |
| $Fe^{2+}$ | $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ | svetlo-zelen | infracrvenom |
| | $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | žut | plavom |

**** apsorpcija u odgovarajućem delu spektra***

# Kvalitativno dokazivanje liganada (jona) u rastvoru

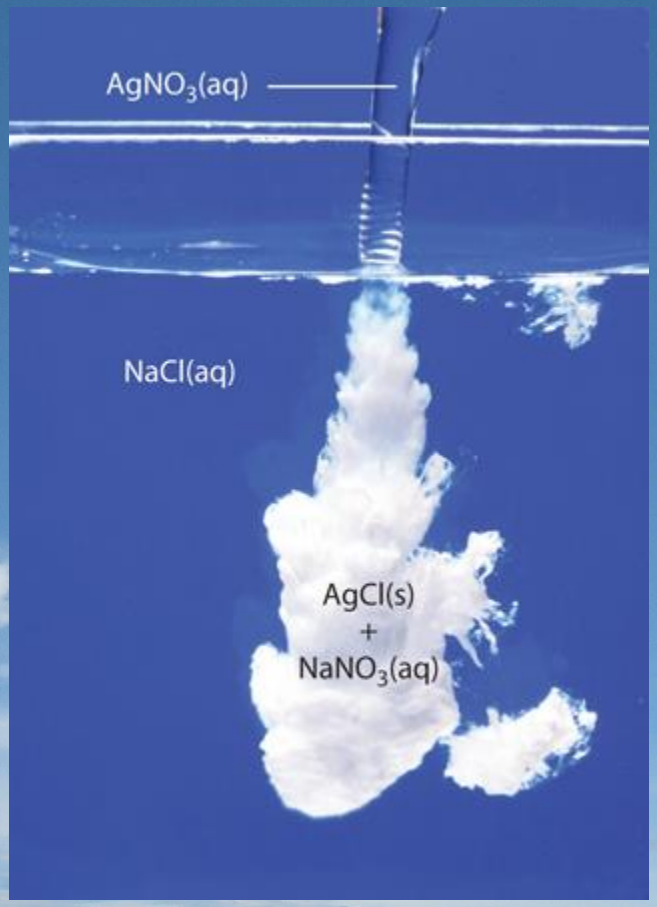
**Primer 1.**

***Utvrđivanje spoljašnje i unutrašnje sfere kompleksa date molekulske formule***

**koordinacionojedinjenja bruto formule $CrCl_3 \cdot 6H_2O$**

rastvaranje kompleksa $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (proba I) i $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ (proba II) u vodi

- taloženjem hlorida pomoću $AgNO_3$ iz dobijenih rastvora
- dobijaju se različite količine taloga AgCl



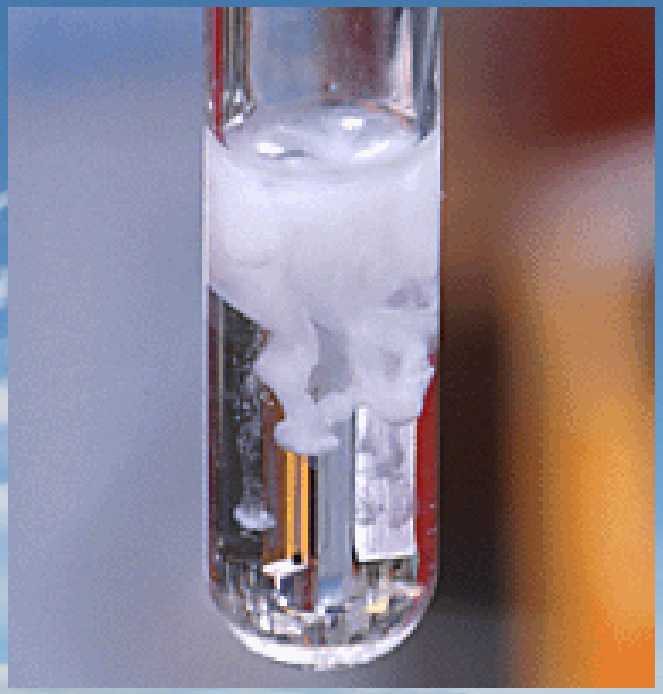

- rastvaranje ovih dveju proba vrši u nekoj kiselini (najčešće razblažena $HNO_3$), taloženjem hlorida iz rastvora ove dve probe dobijaju se iste količine taloga jer kiselina razara kompleks u potpunosti i oslobađa jone koje taloži -jon

**Primer 2.**

***Utvrđivanje oblika u kome je prisutan sulfat u kompleksu***

- rasvaranje kompleksa $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ (proba I) i $[Co(NH_3)_5\ SO_4]Br$ (proba II) u vodi,
- taloženje sulfata pomoću $BaCl_2$ iz dobijenih rastvora
- dobijaju se rayličite količine istaloženih sulfata

- Rastvaranjem ova dva kompleksa u kiselini (najčešće razblažena $HNO_3$) dolazi do razaranja kompleksa u potpunosti i taloženja istih količina sulfata, po dodavanju taložnog reagensa koji sadrži $Ba^{2+}$ jone



# Gravimetrijsko taloženje

- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

**+ $Ag^+$**

- $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$
- $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$
- $[Co(NH_3)_5SO_4BrCo(NH_3)_5]Br_4$

**+$BaCl_2$**

# Merenje molarne provodljivosti

- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \times 2H_2O$

**različite vrednosti za provodljivost**

| jedinjenje ⇆ disocijacija | $AgCl_{(s)}$ [*mol*] | Provodljivost slična elektrolitu |
|---|---|---|
| $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \leftrightarrows [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$ | 3 | $AlCl_3$ |
| $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \leftrightarrows [Co(NH_3)_5Cl]^{2-} + 2Cl^-$ | 2 | $CoCl_2$ |
| $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl \leftrightarrows [CoCl_2(NH_3)_4]^+ + Cl^-$ | 1 | NaCl |
| $[CoCl_3(NH_3)_3] \leftrightarrows$ / | / | / |

# Spektroskopske metode

- Snimanjem UV/VIS spektara iz rastvora određuje se položaj apsorpcionog maksimuma i izračunava energija cepanja.

- Iz IR spektara dobijaju se potpunije informacije o interakcijama metal-ligand i oblicima prisustva $H_2O$ u jedinjenju

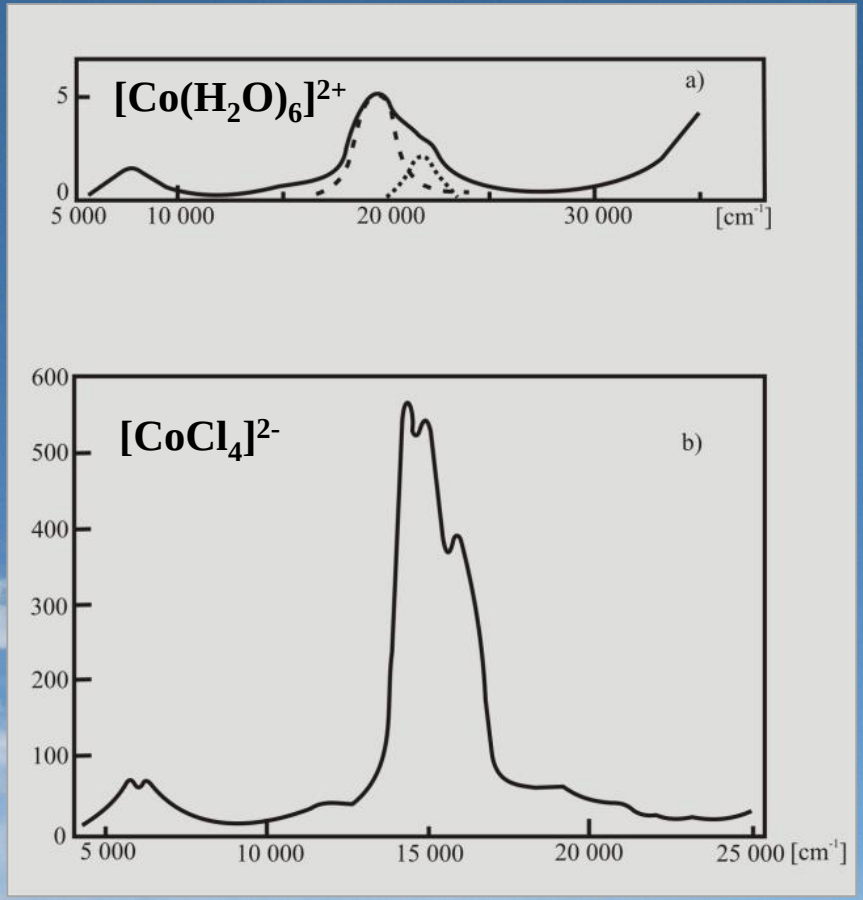
- Dodatne informacije o ispitivanom uzorku dobijaju se iz ESR spektara paramagnetnih kompleksa.

# UV/VIS spektroskopija kompleksnih jedinjenja

**Primer 1.**

***Utvrđivanje geometrijske strukture***

- Spektri kompleksa $Co^{2+}$ oktaedarske $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ i tetraedarske strukture $[CoCl_4]^{2-}$, značajno se razlikuju po intenzitetu (oko 100 puta)

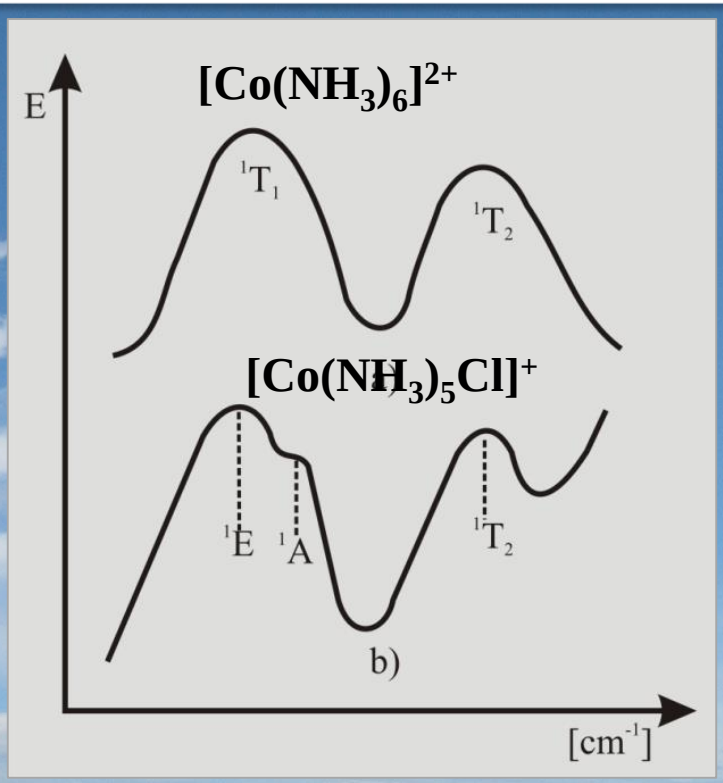


**Primer 2.**

***Predviđanje vrste veze u kompleksima***

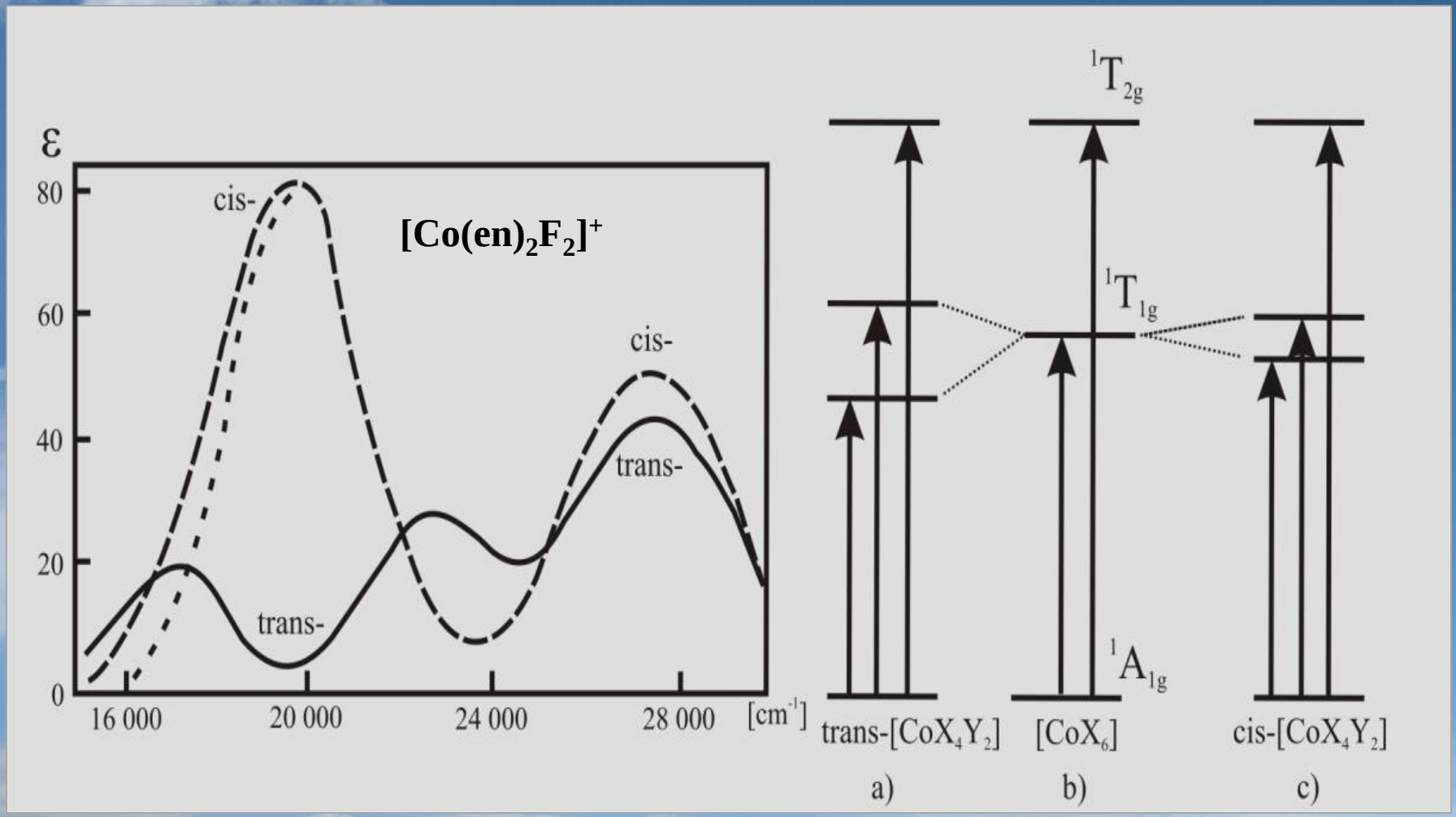
- Uvođenjem hloridnog jona umesto jedne $NH_3$ grupe u koordinacionoj sferi kobalta stvara se mogućnost za π interakciju Co–Cl što delimično slabi odgovarajuću σ vezu, samim tim se remete odnosi između d-podnivoa centralnog jona metala.

- Kao rezultat svega toga ukida se degeneracija stanja $^1T_1$ koje se deli na $^1A_1$ i $^1E$ stanja što daje mogućnost za dodatni prelaz elektrona što se registruje preko novih pikova u spektru



**Primer 3.**

***Razlikovanje cis- i trans- izomera.***



**Primer 4.**

***Primena metode molskih odnosa za određivanje sastava i konstanti stabilnosti relativno stabilnih kompleksa***

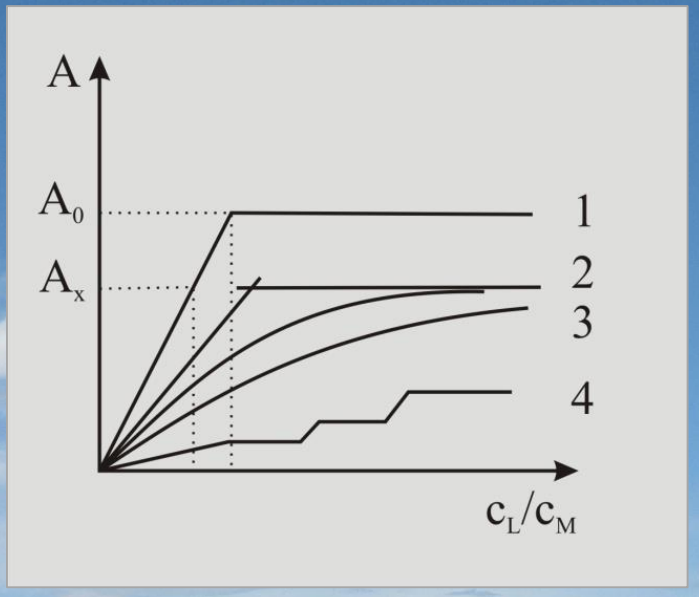
- Eksperimentalni postupak se sastoji u merenju apsorbancije serije rastvora u kojima se koncentracija jedne komponente održava konstantnom (obično metala), a menja koncentracija druge komponente tako što se polazi od nižih koncentracija ka višim u odnosu na prvu komponentu.

- Apsorbancija rastvora meri se na određenoj talasnoj dužini i grafički pretstavlja u zavisnosti od odnosa stehiometrijskih koncentracija liganada ($c_L$) i metala ($c_M$):

$$A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right).$$

1) Ako se obrazuje samo jedan stabilan kompleks (**kriva 1**) onda apsorbancija raste linearno sa molskim odnosom i postaje konstantna što odgovara potpunom vezivanju jona metala u kompleks, te dalji dodatak liganda ne izaziva promenu apsorbancije. Tačka preloma krive određuje odnos metala i liganda u kompleksu.
2) Kada je disocijacija kompleksa mala dobija se **kriva 2**, a broj liganada u kompleksu određuje se iz preseka tangenti, na početni i završni deo krive.
3) Ako je disocijacija kompleksa jako velika, horizontalni deo krive se ne dostiže čak i ako je ligand u znatnom višku (**kriva 3**).

4) U slučaju obrazovanja većeg broja kompleksnih jedinjenja na krivoj zavisnosti $\mathbf{A} = f\left(\frac{\mathbf{c_L}}{\mathbf{c_M}}\right)$ kada su razlike konstanti stabilnosti kompleksa dovoljno velike javlja se veći broj prevoja odakle se i dobija stehiometrijski odnos metala i liganda u kompleksima (kriva 4).



# Izračunavanje konstante stabilnosti

1) Ako se obrazuje kompleks tipa $ML_n$, sa ligandom koji ili ne podleže disocijaciji, ili je potpuno disosovan, konstanta stabilnosti kompleksa je:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

gde su $[ML_n]$, [L] i [M] ravnotežne koncentracije kompleksa, liganda i jona metala. Molarni apsorpcioni koeficijent kompleksa $\overline{\boldsymbol{\alpha_k}}$, nalazi se iz grafika funkcije $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ za slučaj kada je $c_L$ u višku, po jednačini:

$$\overline{\alpha_k} = \frac{A_0}{[ML_n]b}$$

gde je $\mathbf{A_0}$ apsorbancija koja odgovara horizontalnom delu krive (kriva 1). S obzirom da je tada sav metal preveden u kompleks, onda je $[ML_n] = c_M$, **b** je debljina apsorpcionog sloja.
Pa su koncentracija kompleksa, metala i liganda:

$$[ML_n] = \frac{A}{\overline{\alpha_k} b}$$

$$[M] = c_M - [ML_n]$$

$$[L] = c_L - n[ML_n]$$

Zamenom ovih vrednosti dobija se izraz za određivanje konstante stabilnosti:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{(c_M - [ML_n])(c_L - [ML_n])^n}$$

2) Određivanje konstante stabilnosti kompleksa $[ML_n]$ zasniva se na logaritamskoj zavisnosti apsorbancije rastvora i koncentracije liganda.

$$\beta_n = \frac{L_n}{[M][L]^n}$$

$$\log \frac{[ML_n]}{[M]} = \log \beta_n + n \log [L]$$

Grafik funkcije $\mathbf{\log \frac{[ML_n]}{[M]} = f\ (\log[L])}$ daje pravu za koju je nagib jednak broju vezanih liganada u kompleks, a odsečak na ordinati je $\log \beta_n$.

Odnos $\frac{[ML_n]}{[M]}$ izračunava se po jednačini:

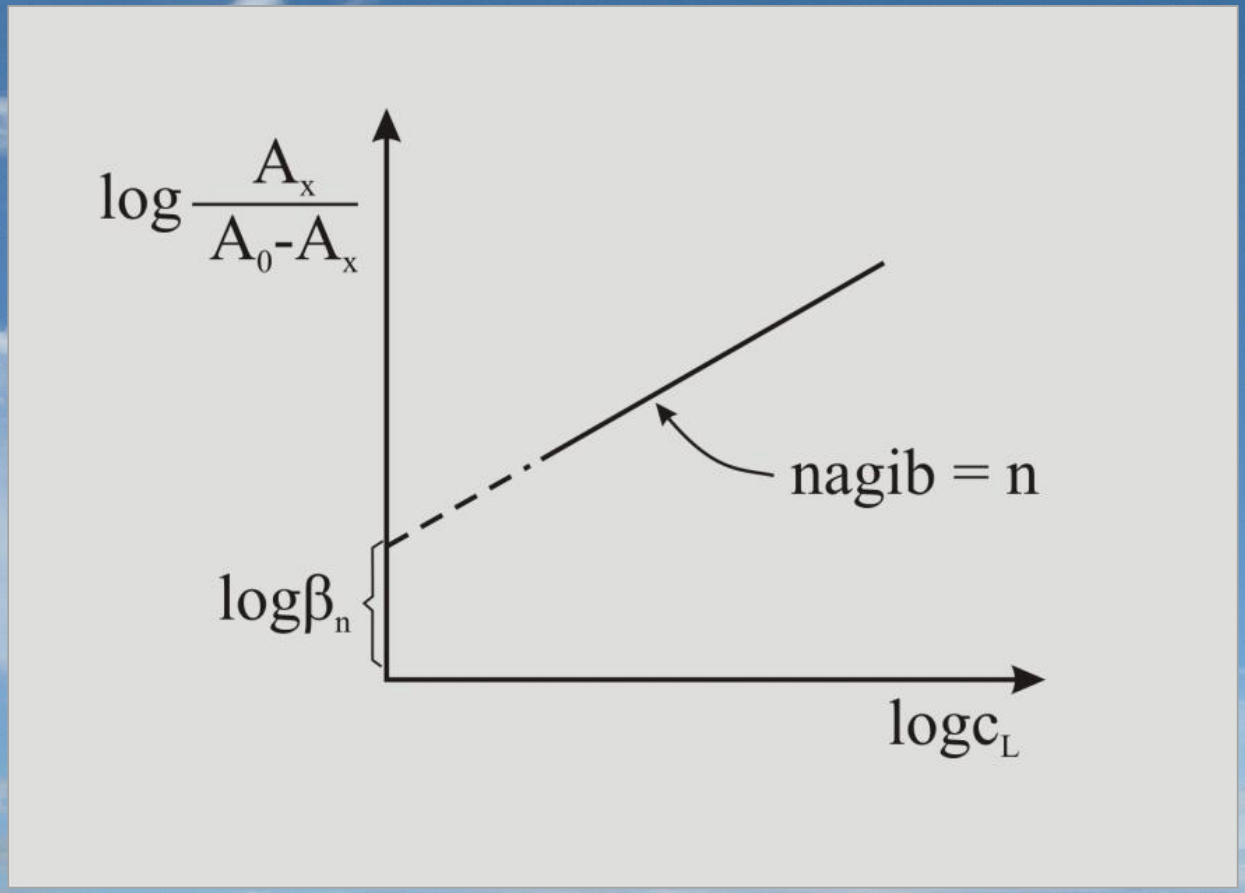
$$\frac{[ML_n]}{[M]} = \frac{A_x}{A_0 - A_x}$$

gde je $A_0$-apsorbancija horizontalnog dela krive (kriva 1), a $A_x$-apsorbancija rastvora za bilo koju vrednost koncentracije liganda.

Broj vezanih liganada određuje se iz grafičke zavisnosti:

$$\log\frac{A_x}{A_0 - A_x} = f(c_L)$$

pri čemu se uzima da je $[L] \approx c_L$, što važi u slučaju obrazovanja slabijih kompleksa.



## Job-ova metoda

Job-ova metoda je jedna od metoda za određivanje sastava i konstanti stabilnosti kompleksnih jedinjenja. Najčešće se primenjuje kod nastanka realtivno stabilnog kompleksa prostog tipa, tj. kompleks koji ima maksimum apsorpcije na talasnoj dužini na kojoj ostale komponente sistema ne apsorbuju. Joni metala (M) i liganda (L) obrazuju, u opštem slučaju kompleks:

$$mM + nL = M_mL_n$$

sa konstantom stabilnosti:

$$\beta = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m[L]^n}.$$

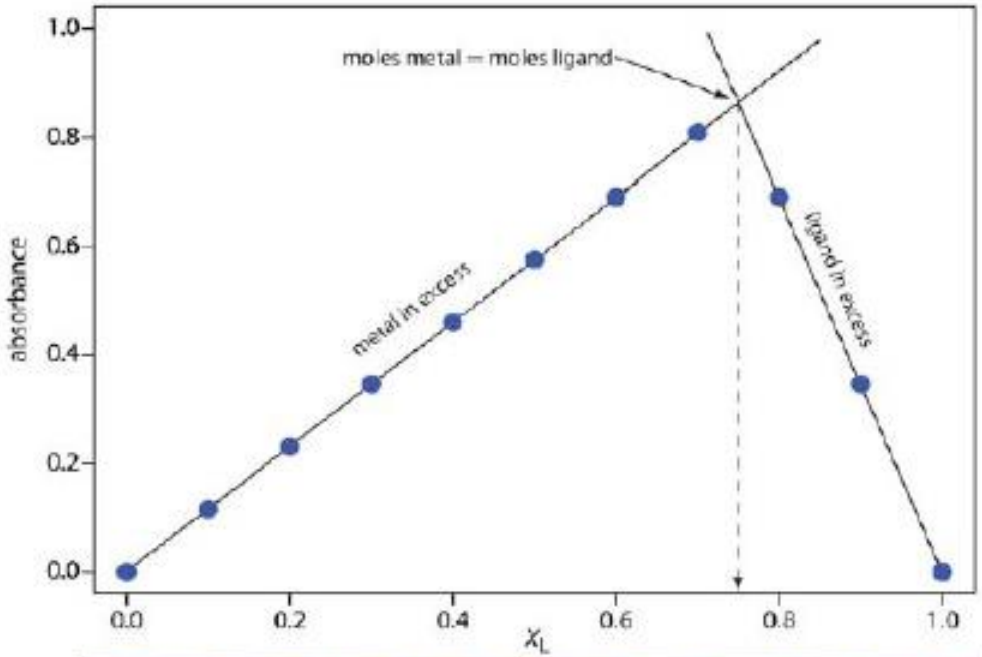
Ako se sa $X_L$ obeleži molska frakcija liganda u rastvoru, a sa $C_M$ i $C_L$ stehiometrisjke kocentracije metala i liganda u rastvoru, dobijamo sledeću relaciju:

$$X_L = \frac{C_L}{C_m+C_L}.$$

U praksi Job-ova metoda podrazumeva pravljenje ekvimolarnih rastvora dveju komponenta (metala i liganda) i njihovo mešanje u poznatim odnosima (1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1), pri čemu ukupna zapremina ovih rastvor ostaje konstantna. Merenjem apsorbancije rastvora dobijaju se podaci za grafičko predstavljanje zavisnosti $A = f(X_L)$, ili $A = f(C_L/C_M)$, ili $A = f(V_L/V_M)$. Položaj maksimuma apsorbancije definiše vrednost $X_L = X_{max}$ na kojoj je koncentracija kompleksa najveća. Izračunavanje odnosa stehiometrijskih koeficijenata vrši se po jednačini:

$$\frac{n}{m} = \frac{X_{max}}{1-X_{max}}.$$

Na osnovu podataka iz tabele dobijena je grafička zavisnost $A = f(X_L)$.



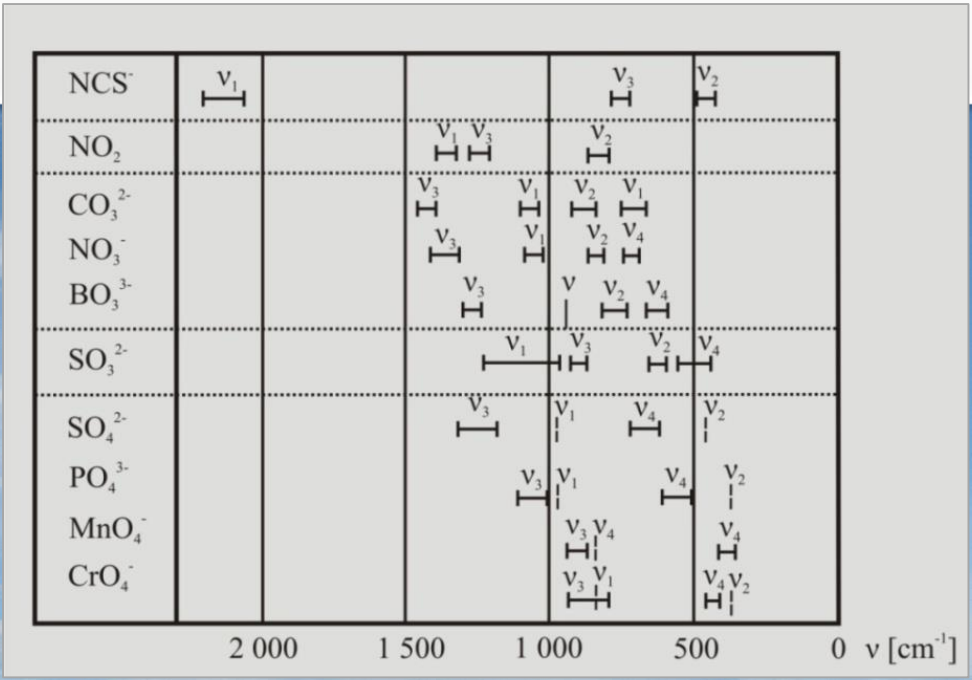

| $X_L$ | Absorbanca |
|---|---|
| **0.0** | 0.000 |
| **0.1** | 0.116 |
| **0.2** | 0.231 |
| **0.3** | 0.347 |
| **0.4** | 0.462 |
| **0.5** | 0.578 |
| **0.6** | 0.693 |
| **0.7** | 0.809 |
| **0.8** | 0.693 |
| **0.9** | 0.347 |
| **1.0** | 0.000 |

$X_{max} = 0,75$

$\frac{n}{m} = \frac{0,75}{1-0,75} = \frac{0,75}{0,25} = \frac{3}{1}$ prema tome $[Fe(o\text{-phenantroline})_3]^{2+}$

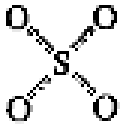
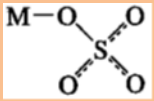
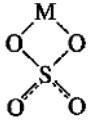
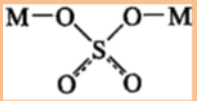
# Infracrvena (IC ili IR) spektroskopija kompleksnih jedinjenja

- Metodom IR spektroskopije dobijaju se značajniji podaci o kompleksnim jedinjenjima i to o:
  - prisustvu vode u kompleksima i načinu vezivanja iste (u koordinacionoj sferi ili van koordinacione sfere)
  - funkcionalnim grupama organskih liganada,
  - načinu vezivanja poliatomskih anjonskih liganada i njihovim simetrijskim karakteristikama,
  - koordinaciji metal-ligand.

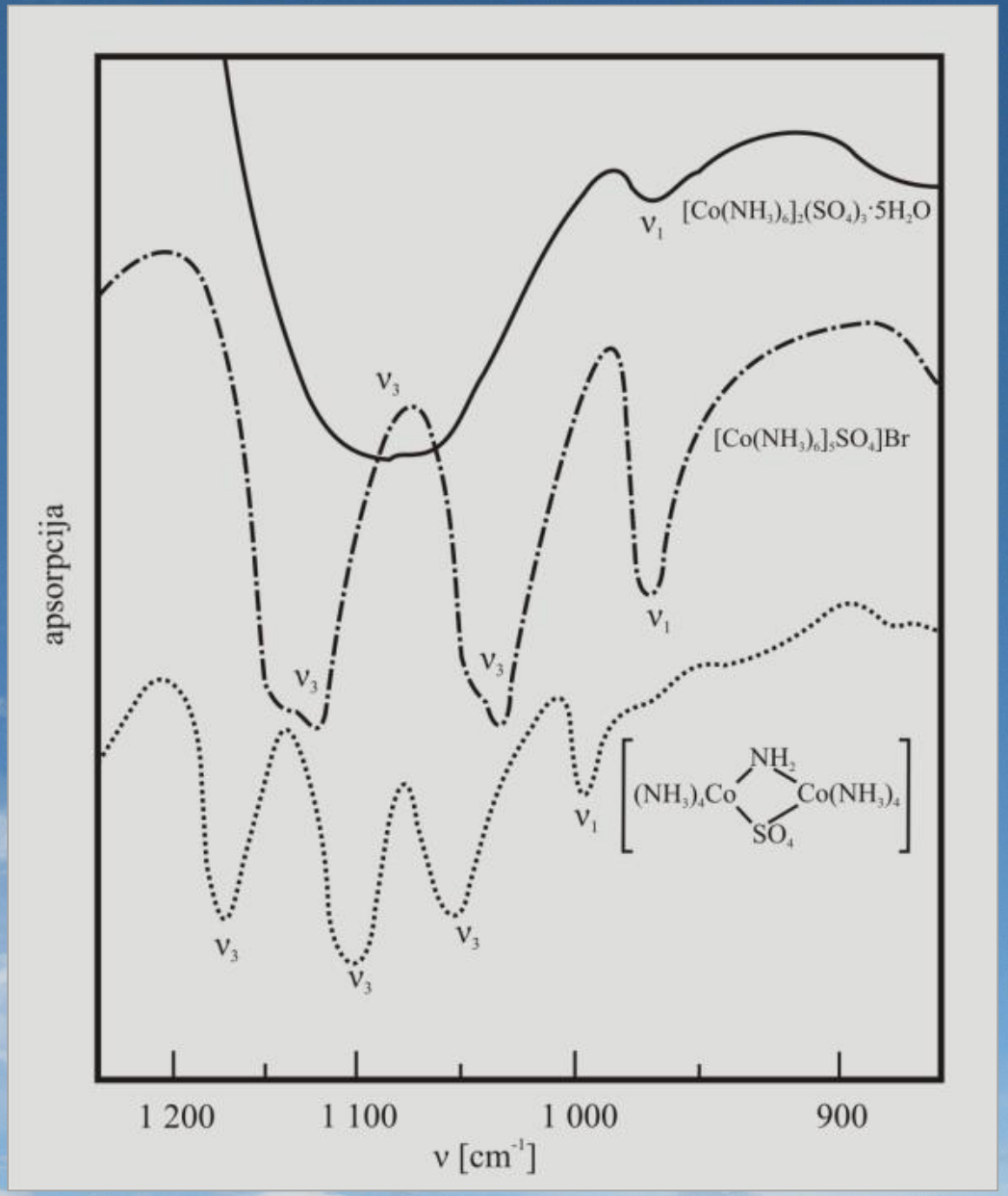


**Primer 1.**

***Različiti oblici prisustva $SO_4^{2-}$ jona u koordinacionim jedinjenjima.***

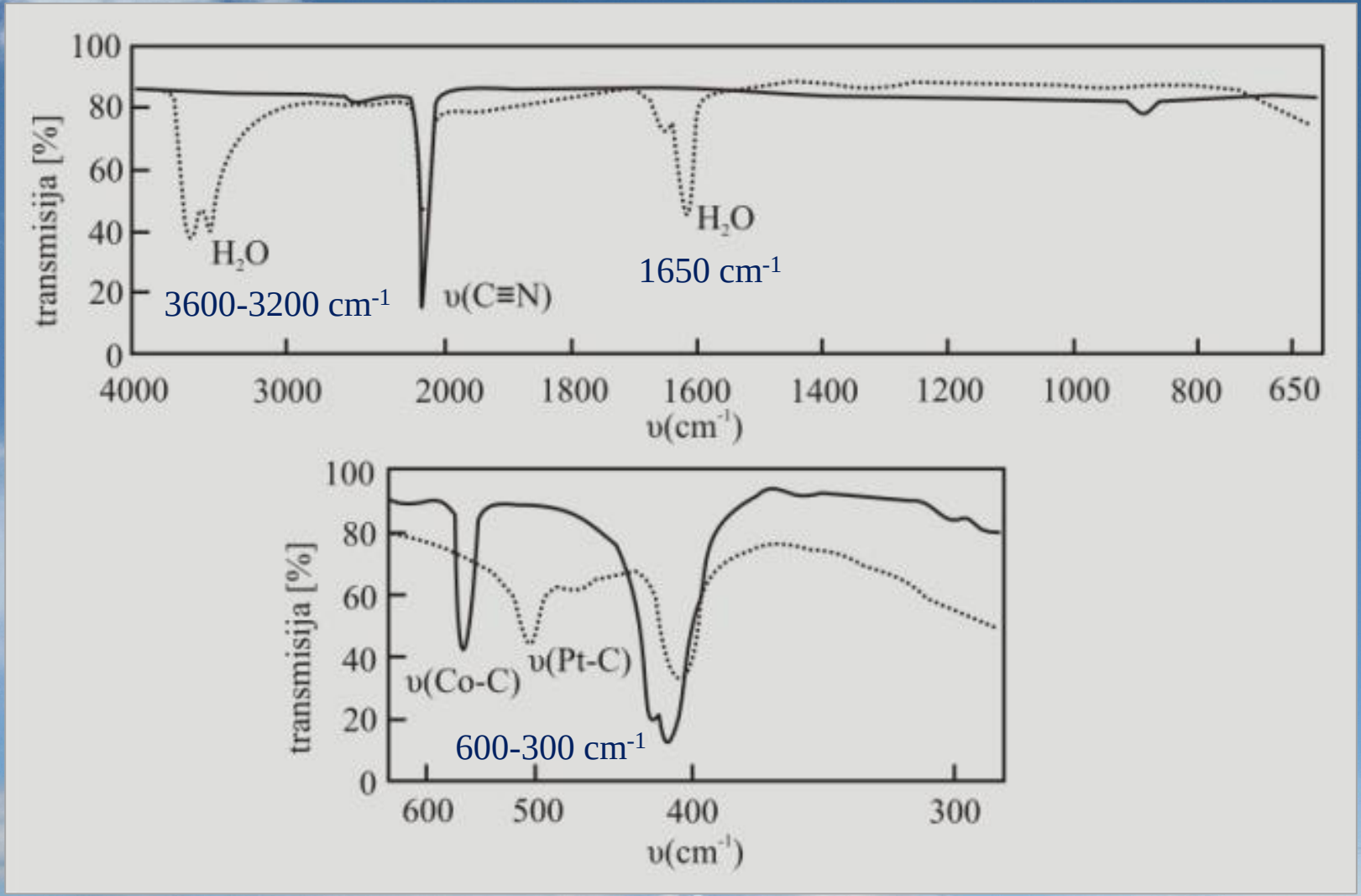
| | Simetrijske karakteristike | Trake u IR spektru | Trake u Ramanovom spektru |
|---|---|---|---|
| **slobodan jon**  | $T_d$ | 2 (1104 i 613 $cm^{-1}$) | 4 |
| **monodentatni ligand**  | $C_{3v}$ | 6 | 3 |
| **bidentatni ligand**  | $C_{2v}$ | 3 | 3 |
| **ligand most**  | $C_{2v}$ | 3 | 3 |

- U spektru se u oblasti 1200–900 $cm^{-1}$ jasno se vide odgovarajuće apsorpcione trake za sulfatni jon kao monodentatni i bidentatni ligand, i slobodan jon.



**Primer 2.**

***IR spektri cijanidnih kompleksa $K_3[Co(CN)_6]$ (puna linija) i $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (isprekidana linija)***




$[M(H_2O)_6]^{3+}$ => ν(H2O) = 900-400 $cm^{-1}$

**Primer 1.** Različiti oblici prisustva $SO_4^{2-}$ jona u koordinacionim jedinjenjima.

- Uvođenjem hloridnog jona umesto jedne $NH_3$ grupe u koordinacionoj sferi kobalta stvara se mogućnost za π interakciju Co–Cl što delimično slabi odgovarajuću σ vezu, samim tim se remete odnosi između d-podnivoa centralnog jona metala.

# Ostale metode analize kompleksnih jedinjenja

- Elektron spinska rezonancija (ESR) spektroskopija
- Rentgenska strukturna analiza (X-ray spektroskopija)
- Fotoelektronska spektroskopija
- Nuklearna magnetna rezonanca
- γ-rezonantna spektroskopija
- Termogravimetrija i diferencijalno-termička analiza
- Elektrohemijske metode i tehnike analize