

Vibracijska spektroskopija anorganskih spojeva

Mijić, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:403048>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Martina Mijić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA ANORGANSKIH SPOJEVA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Željka Soldin

Zagreb, 2019. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5. srpnja, 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna, 2019.

Mentor rada: prof. dr. sc. Željka Soldin

Potpis:

Sadržaj

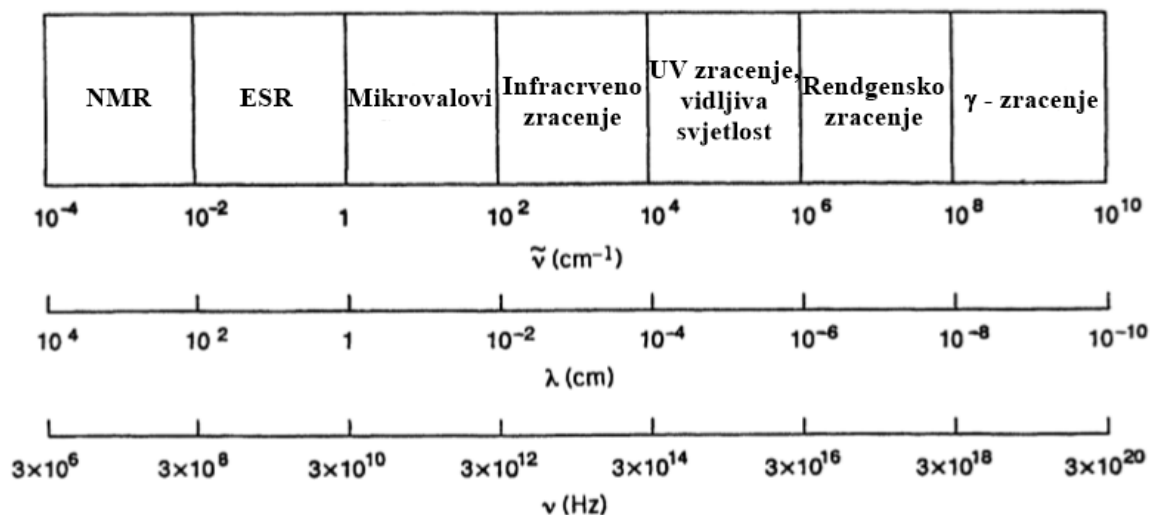
§ SAŽETAK.....	III
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Molekulske vibracije.....	3
2.2. IR spektroskopija.....	4
2.3. Ramanova spektroskopija.....	4
2.4. Položaj i intenzitet vibracijske vrpce.....	5
2.5. Vibracije višeatomnih molekula	6
2.5.1. Dvoatomne molekule.....	6
2.5.2. Troatomne molekule.....	7
2.5.3. Četveroatomne molekule.....	8
2.5.4. Peteroatomne molekule.....	9
2.5.5. Oktaedarske molekule XY_6	10
2.6. PRIMJENA VIBRACIJSKE SPEKTROSKOPIJE KOD KARAKTERIZACIJE ANORGANSKIH SPOJEVA.....	13
2.6.1. Halogenidni kompleksi.....	13
2.6.2. Amino kompleksi	13
2.6.3. Karbonilna skupina.....	15
2.6.4. Kristalizacijska i koordinirana voda.....	15
2.6.5. Karboksilatni anion.....	16
2.6.6. Vezna izomerija.....	17
2.6.7. Geometrijska izomerija	18
2.6.8. Određivanje koordinacije centralnog atoma	19
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	20

§ Sažetak

Vibracijska spektroskopija obuhvaća analitičke tehnike koje se temelje na vibracijskim prijelazima u molekuli. Najvažnije tehnike vibracijske spektroskopije su IR i Ramanova spektroskopija. IR spektroskopija se temelji na apsorpciji zračenja, a Ramanova spektroskopija na neelastičnom raspršenju zračenja. Vibracija će biti vidljiva u IR spektru ukoliko kod vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta, dok će se u Ramanovom spektru vidjeti one vibracije kod kojih se mijenja polarizabilnosti molekule. IR i Ramanova spektroskopija su izuzetno važne tehnike za kvalitativnu i rjeđe kvantitativnu analizu različitih tvari. Spektri anorganskih spojeva se po izgledu uvelike razlikuju od spektara organskih tvari. Anorganske tvari karakteriziraju vibracijski spektri s manjim brojem obično vrlo širokih vrpca. Za potpunu karakterizaciju anorganskih spojeva vrlo je važno daleko IR područje u kojemu se nalaze vibracije veza metala i nemetala većih atomskih relativnih masa te vibracije vezane uz kristalne rešetke anorganskih spojeva. Vibracijske tehnike se uobičajeno koriste za karakterizaciju anorganskih i koordinacijskih spojeva te daju informacije o koordinacijskom poliedru centralnog metalnog atoma, jakosti veza metal-nemetal, načinu vezanja ambidentatnih liganada (izučavanje izomerije), postojanju različitih polimorfni oblika te jačini međumolekulskih interakcija.

§ 1. UVOD

Spektroskopija obuhvaća skup analitičkih tehnika temeljenih na interakciji elektromagnetskog zračenja i materije. Metode vibracijske spektroskopije, infracrvena spektroskopija (IR) i Ramanova spektroskopija su, svakako, neke od najvažnijih spektroskopskih tehnika. Korištenjem ovih tehnika dobivaju se informacije o vibracijama molekule. IR i Ramanova spektroskopija zbog različitih izbornih pravila predstavljaju međusobno komplementarne metode te je korištenjem obje tehnika za analizu iste tvari moguća njena potpunija karakterizacija. Energije vibracijskih razina molekule spadaju u infracrveno područje elektromagnetskog zračenja (Slika 1). Ovo područje dijeli se na tri područja valnih brojeva: blisko ($12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), srednje ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) i daleko ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). Za organske molekule posebno je važno srednje infracrveno zračenje kojim se pobuđuje većina molekulskih vibracija organskih spojeva. S druge strane za karakterizaciju jednostavnih anorganskih tvari (oksidi, halogenidi, sulfidi...) je zbog relativno velike atomske relativne mase metala i nemetala važno i područje dalekog IR zračenje.^{1,2}



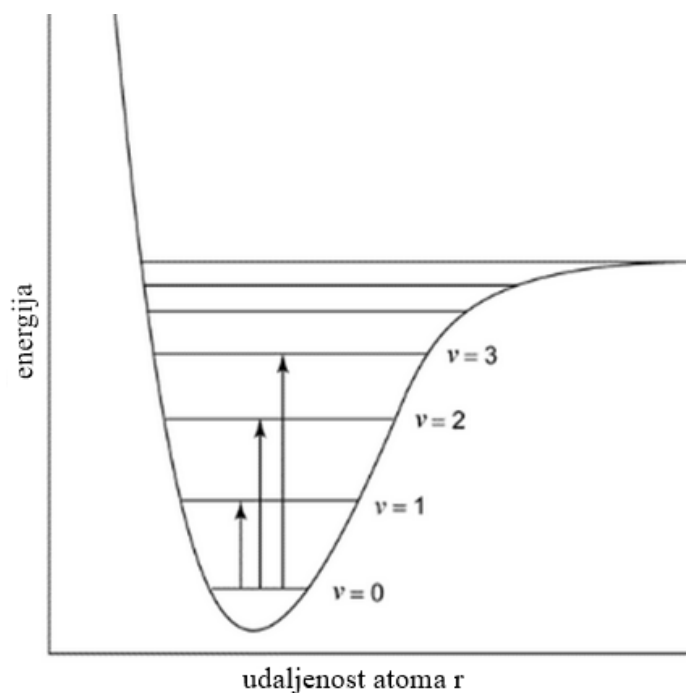
Slika 1. Spektar elektromagnetnog zračenja, preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

Vrlo često je samim pogledom na vibracijski spektar moguće raspoznati vrstu analizirane tvari. U spektrima organskih spojeva se često može naći 30-40 vrpce u području od otprilike 2000-400 cm^{-1} . S druge strane, anorganske tvari u pravilu karakterizira manji broj širokih vrpce. Korištenjem vibracijske spektroskopije moguće je detaljno istražiti koordinaciju centralnog metalnog iona, jačinu veza metal-nemetal, izomeriju i polimorfiju kod anorganskih spojeva. Pomak vibracijskih vrpce prema nižim valnim brojevima te njihovo proširenje omogućava izučavanje međumolekulskih interakcija. Kod karakterizacija spojeva s polarnim međumolekulskim interakcijama, kao što je vodikova veza, važnu ulogu ima upravo IR spektroskopija.^{2,3}

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Molekulske vibracije

Morseovom funkcijom se opisuje ovisnost vibracijske energije molekule o udaljenosti između atoma (Slika 2). Vidljive su energijske vibracijske razine, $v=0$ koja predstavlja osnovno stanje, te $v=i$ ($i \neq 0$) za svako pobuđeno stanje nastalo apsorpcijom energije. Osnovni prijelaz je prijelaz iz nultog u prvo vibracijsko stanje. Prijelaz iz nultog u drugo stanje se naziva prvi viši harmonik, a u treće drugi viši harmonik. Kako su prema Boltzmannovoj raspodjeli skoro sve molekule u nultom vibracijskom stanju (napučenost prve vibracijske razine je samo 1%) prijelazi iz prvog vibracijskog stanja u više se mogu zanemariti.¹



Slika 2. Energijske vibracijske razine, preuzeto s internetske stranice Chemistry LibreTexts⁴

2.2. IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja. Molekula može apsorbirati IR zračenje samo ukoliko prilikom vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta. IR spektar prikazuje ovisnost apsorbancije ili transmitancije o valnoj duljini ili valnom broju zračenja, a vibracije se u spektrima vide kao apsorpcijski maksimumi ili vrpce. U području od 4000 do 1400 cm^{-1} mogu se opaziti vibracije pojedinih dijelova molekule (funkcijskih skupina) te se ovo područje naziva područjem skupinskih vibracija. Na nižim valnim brojevima, u području od otprilike 1500 do 650 cm^{-1} , nalazi se područje otiska prsta koje je karakteristično za svaku molekulu. Ovo područje je posebice od koristi kod identifikacije koja se temelji na usporedbi spektra analizirane i autentične tvari. IR spektroskopijom se mogu analizirati uzorci u svim agregacijskim stanjima. Za snimanje uzoraka u čvrstom stanju najčešće se koristi tehnika KBr te suspenzija uzorka u mineralnom ulju koja se radi snimanja smješta između pločica od natrijevog klorida ili kalijevog bromida. Za tekuće uzorke se koriste posebne kivete koje sa svake strane imaju prozor izrađen od halogenida alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala. Za snimanje plinovitih uzoraka se zbog niže koncentracije uzorka u plinovitom stanju koriste posebne kivete s dužim optičkim putem od onih koji se koriste za tekuće uzorke.^{1,2,4}

2.3. Ramanova spektroskopija

Za razliku od IR spektroskopije, koja se temelji na apsorbiranom zračenju, Ramanova spektroskopija proučava raspršeno monokromatsko pobudno elektromagnetsko zračenje. Uvjet za vibraciju vidljivu u Ramanovom spektru je promjena polarizabilnosti molekule tijekom vibracije. Kada govorimo o raspršenju zračenja potrebno je naglasiti da najveći dio raspršenog zračenja otpada na Rayleighovo elastično raspršenje. U ovom slučaju energije upadnog i raspršenog zračenja su jednake. Kada se dio energije upadnog zračenja prenosi na molekulu ili se dio energije s molekule prenosi na upadni foton, energije upadnog i raspršenog zračenja se razlikuju. Ovakvo neelastično raspršenje naziva se Ramanovo raspršenje. U slučaju kada je energija raspršenog fotona manja od energije upadnog fotona detektira se Stokesovo raspršenje. Do ovakvog raspršenja dolazi kada se molekula iz osnovnog vibracijskog stanja pobuđuje u virtualno stanje te se iz njega vraća u pobuđeno vibracijsko stanje. U slučaju kada je energija raspršenog fotona veća od energije pobudnog zračenja detektira se anti-Stokesovo raspršenje. Molekula se tada iz pobuđenog vibracijskog stanja pobuđuje u virtualno stanje iz kojega se

raspršenjem zračenja vraća u osnovno vibracijsko stanje. Za snimanje čvrstih uzoraka koriste se aluminijске pločice, dok se uzorci u tekućem stanju snimaju u epruветama od stakla ili kvarca.^{1,2,4}

2.4. Položaj i intenzitet vibracijske vrpce

Položaj vrpce u vibracijskom spektru prikazuje se valnim brojem ($\tilde{\nu}$, recipročna vrijednost valne duljine), a ovisi o jačini veze među atomima te o masi atoma koji sudjeluju u vezi. Kao model za titranje dvoatomne molekule uzima se harmonički oscilator te je tako prema Hookeovom zakonu valni broj skupinske vibracije proporcionalan konstanti sile k , a obrnuto proporcionalan reduciranoj masi μ (1).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Tako će se vibracije kratkih i jakih veza nalaziti pri visokim valnim brojevima, dok će vibracije veza u kojima sudjeluju teži atomi padati u područje nižih valnih brojeva.

Postoji nekoliko faktora koji utječu na pomak vrpce u vibracijskim spektrima. Ukoliko funkcijska skupina stvara vodikove veze, sudjeluje u konjugaciji ili rezonanciji, njihove vrpce će biti nešto šire i nalaziti će se pri nižim valnih brojeva. Ovi faktori smanjuju jačinu kemijske veze, a time i konstantu sile.

Intenzitet vrpce u IR spektru ovisi o promjeni dipolnog momenta uslijed vibracije. Tako je vrpca intenzivnija što je promjena dipolnog momenta veća. Intenzitet vibracijske vrpce u Ramanovom spektru je pak proporcionalan promjeni polarizabilnosti. Iz navedenog se može zaključiti da će vrpce velikog intenziteta u Ramanovim spektrima biti malog intenziteta u IR spektrima i obrnuto.^{1,2}

2.5. Vibracije višeatomnih molekula

Broj različitih načina gibanja se za višeatomne molekule može jednostavno izvesti. Svaki atom u molekuli se može gibati u tri smjera u prostoru pa je za opisivanje mogućih načina vibriranja potrebno $3N$ prostornih koordinata kada je N broj atoma u molekuli. Tri gibanja se odnose na translaciju, a dva (linearna molekula), odnosno tri (nelinearna molekula) gibanja na rotaciju. Prema tome broj vibracijskih stupnjeva slobode je za linearnu molekulu od N atoma $3N-5$, a za nelinearnu molekulu $3N-6$. Razlikujemo istezne (promjena duljine veze) i deformacijske (promjena kuta među vezama) vibracije.

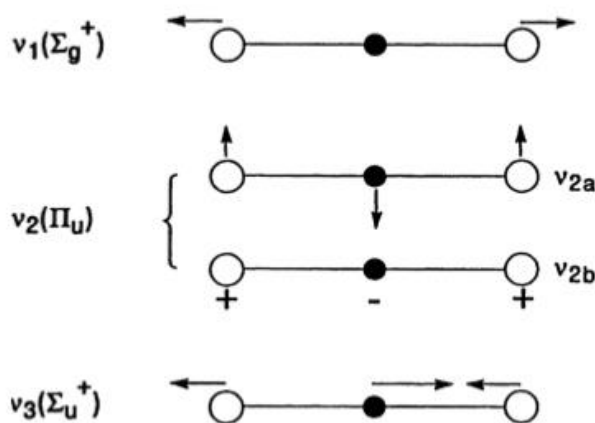
Za molekule s centrom simetrije vrijedi tzv. pravilo međusobnog isključenja prema kojemu niti jedna vibracija ovakvih molekula ne može biti i IR i Raman aktivna, odnosno kod vibracija koje uzrokuju promjenu električnog dipolnog momenta ne dolazi do promjene polarizabilnosti i obratno. Ova činjenica omogućava korištenje vibracijske spektroskopije za razlikovanje *cis* i *trans* izomera.^{1,2}

2.5.1. Dvoatomne molekule

Dvoatomne molekule imaju sam jedan način vibriranja i to duž kemijske veze. Za homonuklearne X_2 molekule vibracija je aktivna u Ramanovom spektru, dok je neaktivna u infracrvenom spektru, što je posljedica već ranije navedenih izbornih pravila za ove dvije tehnike. Vibracije za heteronuklearne molekule XY aktivne su u IR, ali i u Ramanovom spektru. S povećanjem relativne molekulske mase atoma u vezi slabi veza među atomima, konstanta sile je manja pa se vrpce isteznih vibracija pojavljuju pri sve nižim valnim brojevima.³

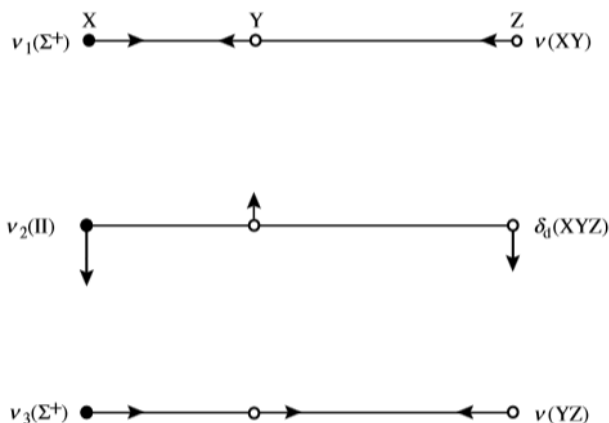
2.5.2. Troatomne molekule

Troatomne linearne molekule formule X_3 , kao i molekule XY_2 imaju dvije vibracije istezanja veze: simetričnu i antisimetričnu, te jednu deformacijsku vibraciju (Slika 3). Vibracija ν_1 je vidljiva u Ramanovom, a vibracije ν_2 i ν_3 u infracrvenom spektru.³



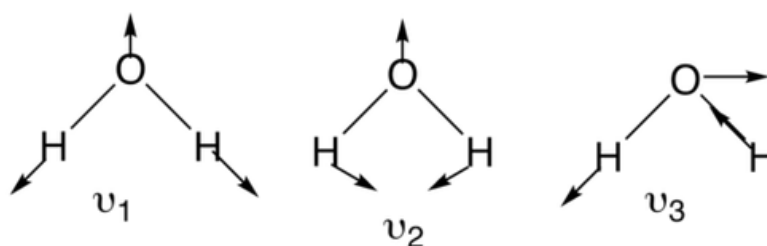
Slika 3. Normalne vibracije linearne troatomne molekule XY_2 , preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

U slučaju troatomne linerne molekule sa tri različita atoma XYZ , sve tri vibracije su vidljive u infracrvenom i Ramanovom spektru (Slika 4).³



Slika 4. Normalni načini vibriranja linearne troatomne molekule XYZ , preuzeto iz Nakamoto, (2009.)³

Za troatomnu nelinearnu (svinutu) molekulu, poput molekule H_2O , postoje 3 načina vibriranja (Slika 5). Simetrična istezna vibracija (ν_1), antisimetrična istezna vibracija (ν_2) i deformacijska vibracija su IR i Raman aktivne(ν_3).²

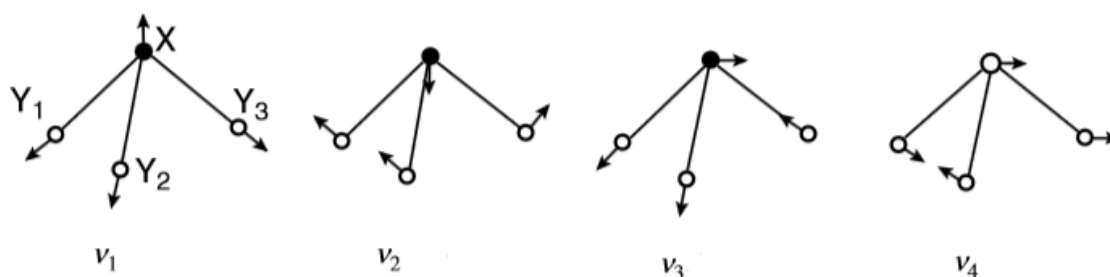


Slika 5. Normalne vibracije molekule vode, preuzeto s internetske stranice ifasonline.com

2.5.3. Četveroatomne molekule

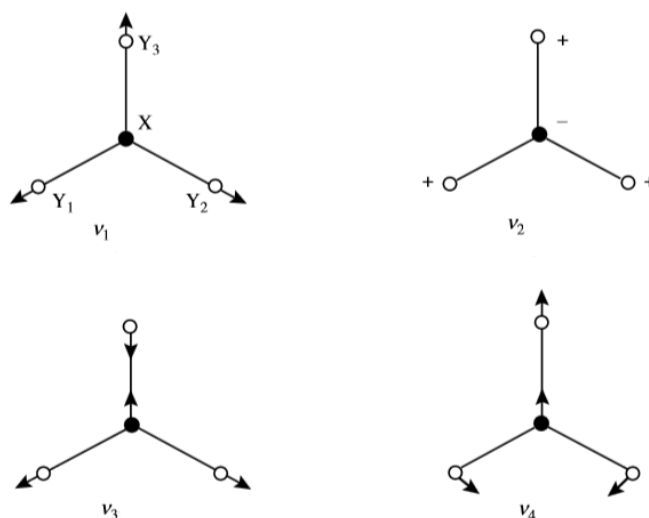
Piramidalne i planarne XY_3 molekule

Piramidalne XY_3 imaju četiri načina vibriranja (Slika 6) i svi su aktivni u IR i Ramanovom spektru.



Slika 6. Normalne vibracije piramidalne molekule XY_3 , preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

Vibracijski spektri omogućavaju razlikovanje piramidalnih i planarnih XY_3 molekula. Normalne vibracije planarne XY_3 molekule prikazane su na Slici 7. Vibracije ν_2 , ν_3 i ν_4 su IR aktivne, dok su vibracije ν_1 , ν_3 i ν_4 Raman aktivne.³

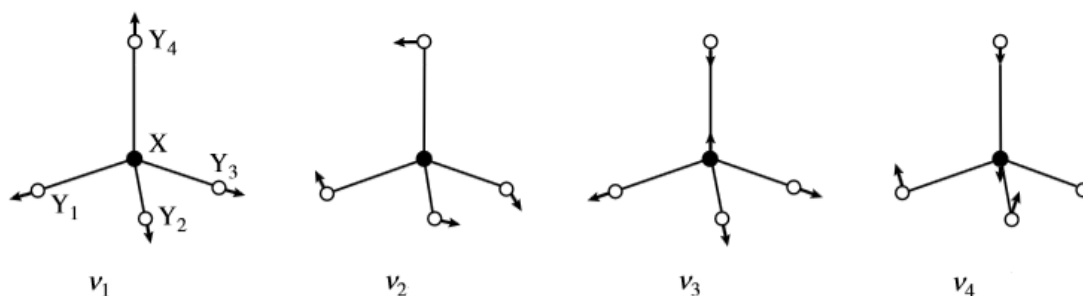


Slika 7. Osnovni načini vibriranja planarne molekule XY_3 , preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

2.5.4. Petroatomne molekule

Tetraedarske i kvadratno-planarne molekule XY_4

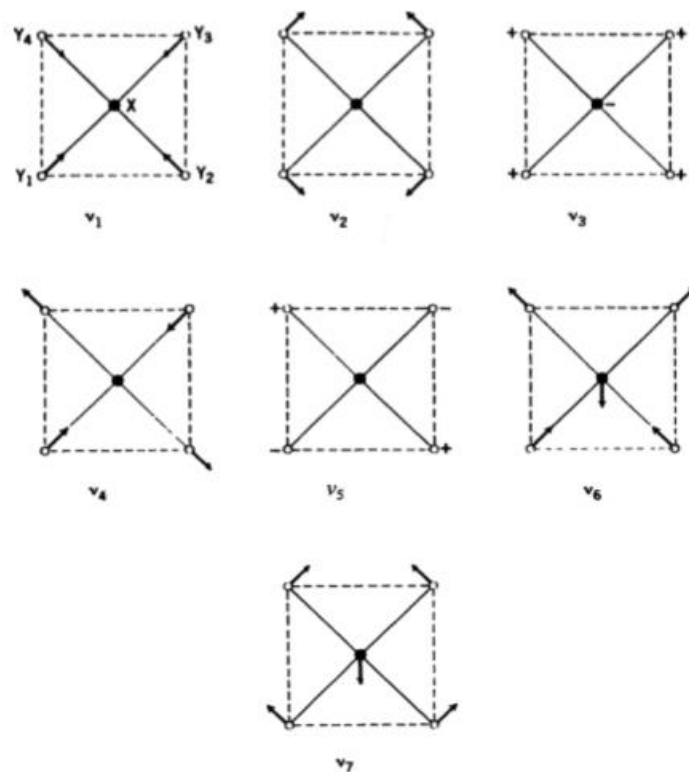
Tetraedarska molekula XY_4 ima četiri normalna načina vibriranja koja su sva vidljiva u Ramanovom spektru, dok su ν_3 i ν_4 vibracije vidljive i u IR spektru (Slika 8). Vibracije se pomiču prema nižim valnim brojevima s povećanjem relativne atomske mase centralnog metalnog iona. S druge strane do pomaka prema većim valnim brojevima dolazi s povećanjem oksidacijskog stanja centralnog metalnog iona.



Slika 8. Normalne vibracije tetraedarske molekule XY_4 . Preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

Planarne XY_4 molekule imaju sedam normalnih načina vibriranja. Vibracije ν_3 , ν_6 i ν_7 su aktivne u IR spektru, a vibracije ν_1 , ν_2 i ν_4 u Ramanovom spektru. Vibracija ν_5 ne dovodi do

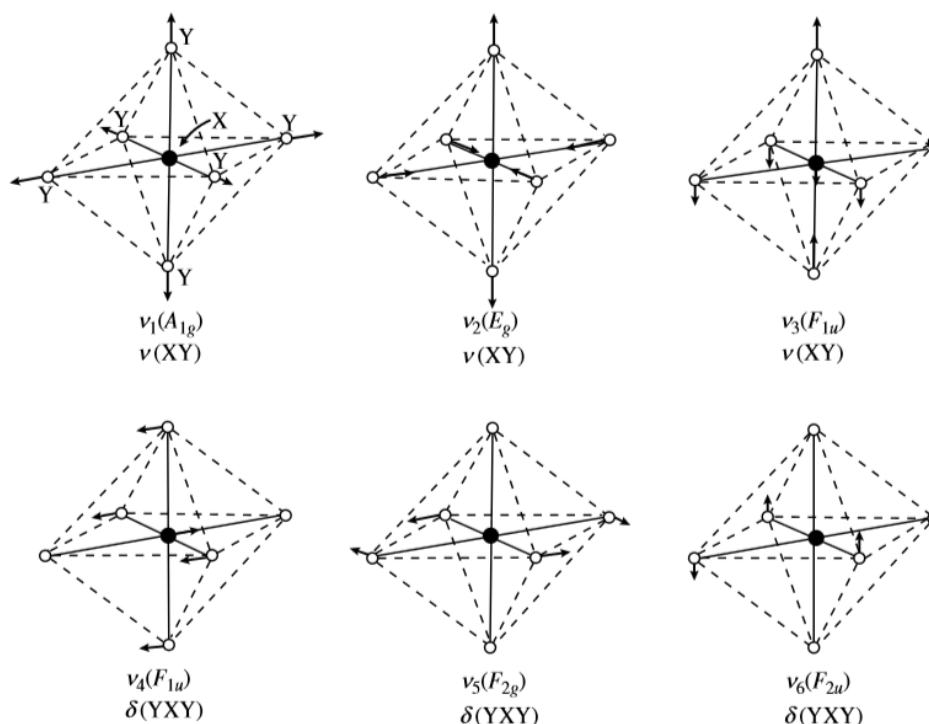
promjene dipolnog momenta niti do promjene polarizabilnosti pa je neaktivna i u IR i u Ramanovom spektru.³



Slika 9. Normalne vibracije kvadratno-planarne molekule XY_4 , preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

2.5.5. Oktaedarske molekule XY_6

Oktaedarski kompleksi imaju 6 osnovnih načina vibriranja (Slika 10). Vibracije ν_1 , ν_2 i ν_5 su aktivne u Ramanovom spektru, dok su vibracije ν_3 i ν_4 aktivne u IR spektru. Vibracija ν_4 je neaktivna i u IR i u Ramanovom spektru.³

Slika 10. Normalne vibracije oktaedarske molekule XY_6 , preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

Povećanjem mase metalnog centra smanjuje se vrijednost valnih brojeva vibracijskih vrpca što se može lijepo vidjeti kod heksafluoro kompleksnih aniona elemenata 13. skupine periodnog sustava (Tablica 1).

Tablica 1. Odabrane istezne vibracije (u cm^{-1}) kod heksafluoro kompleksnih aniona elemenata 13. skupine³

	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{GaF}_6]^{3-}$	$[\text{InF}_6]^{3-}$	$[\text{TiF}_6]^{3-}$
ν_1	541	535	497	478
ν_3	568	481	447	412

Kao što je već ranije rečeno, valni brojevi vibracija istezanja veze $\text{M}-\text{X}$ povećavaju se s povećanjem oksidacijskog stanja metalnog centra. Ovaj efekt može se lijepo vidjeti kod koordinacijskih spojeva vanadija se (Tablica 2).

Tablica 2. Odabrane istezne vibracije (u cm^{-1}) kod vanadijevih heksafluoro kompleksnih aniona³

	$[\text{VF}_6]^{3-}$	$[\text{VF}_6]^{2-}$	$[\text{VF}_6]^{-}$
ν_1	533	584	676
ν_3	511	578	646

2.6. PRIMJENA VIBRACIJSKE SPEKTROSKOPIJE KOD KARAKTERIZACIJE ANORGANSKIH SPOJEVA

2.6.1. Halogenidni kompleksi

Jedni od najčešćih liganada u anorganskoj kemiji su halogenidni ioni. Halogenidni ion se u koordinacijskim spojevima može vezati na samo jedan metalni centar (terminalno vezanje) ili na više metalnih centara (premosno vezanje). Za terminalno vezane halogenidne ione istezne vibracije se pojavljuju u području valnih brojeva $750\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ za M–F, $400\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ za M–Cl, $300\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ za M–Br i $200\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ za M–I. Ove vrpce ovise o oksidacijskom stanju metala, što je ono više to se vrpce mogu opaziti pri višim valnim brojevima (Tablica 3). Na vrpce jednako utječe i smanjenje koordinacijskog broja centralnog metalnog iona.

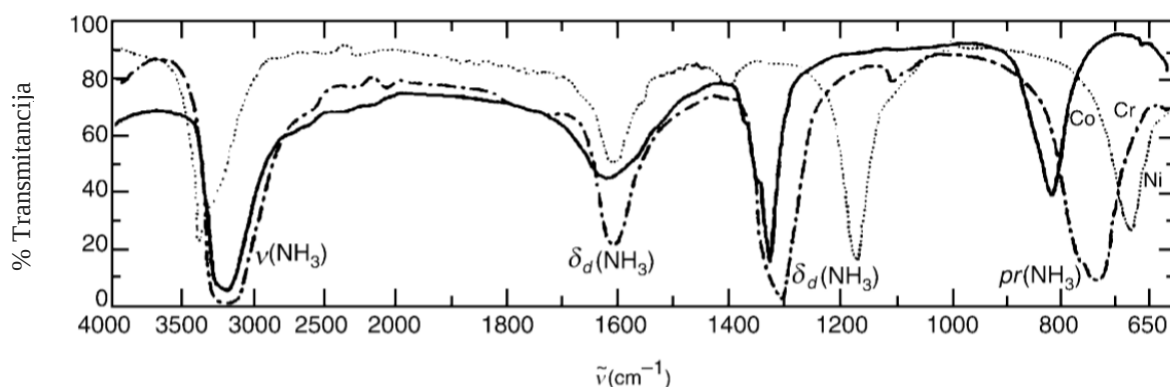
Tablica 3. Vrpce istezanja veze M–Cl za odabrana oksidacijska stanja metalnih iona⁵

	Fe(IV)	Fe(III)	Ni(IV)	Ni(III)
$\nu(\text{MCl})/\text{cm}^{-1}$	390	384	421	240

U slučaju premosnog vezanja halogenidnih iona vrpce istezanja veze M–X mogu se opaziti pri vrijednostima nižim od onih za terminalni halogeni ion. Tako je u IR spektrima za komplekse opće formule *trans*-Pd₂Cl₄L₂ (gdje je L=PMe₃, PEt₃, PPh₃ ili sličan ligand) vidljiva jedna vrpca za terminalnu M–X vezu pri $360\text{--}339\text{ cm}^{-1}$, dok su za premosnu vezu vidljive dvije vrpce, pri $308\text{--}294$ i $283\text{--}241\text{ cm}^{-1}$.^{3,5}

2.6.2. Amino kompleksi

Amino skupina je vrlo čest ligand u koordinacijskim spojevima. Ima 6 normalnih načina vibriranja. Promatranjem infracrvenog spektra heksaamino kompleksnih kationa kobalta(III), kroma(III) i nikla(II) (Slika 11) vidljive su vrpce simetričnog i asimetričnog istezanja veze N–H u području $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ te vrpce deformacijske vibracije u područjima $1650\text{--}1550$, $1370\text{--}1000$ i $950\text{--}590\text{ cm}^{-1}$.



Slika 11. IR spektri heksaamino kompleksnih kationa kobalta(III) (puna linija), kroma(III) (točka-crta) i nikla(II) (točkasta linija), preuzeto iz Nakamoto, (2009)⁵

Vibracije istezanja slobodne molekule amonijaka javljaju se pri višim vrijednostima nego one za kompleks. Vezanjem liganda na metal slabi veza N–H pa se vibracije istezanja javljaju pri nižim valnim brojevima. Što je jača veza dušika s metalom, slabija je veza s vodikom te je jače pomaknuta u područje nižih valnih brojeva. Veza N–H također slabi ukoliko je u blizini elektronegativni element, poput klora, s kojim će vodik stvarati vodikovu vezu koja također isteznu vibraciju veze N–H pomiče prema nižim valnim brojevima. Za razliku od isteznih vibracija, deformacijske vibracije se pomiču prema većim vrijednostima valnih brojeva.⁵

2.6.3. Karbonilna skupina

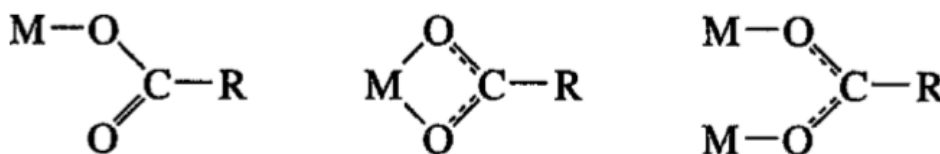
Molekula ugljikovog monoksida daje vrpce u infracrvenom spektru na 2155 cm^{-1} . Većina kompleksnih spojeva s karbonilnim ligandom imaju oštre i intenzivne vrpce istezanja veze $\text{C}=\text{O}$ u području $2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, tj. na nešto nižim vrijednostima valnih brojeva u odnosu na slobodnu molekulu. Ako karbonilna skupina premošćuje dva metalna iona vrpce istezanja se pojavljuju na $1900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, dok su vrijednosti za terminalne karbonilne skupine opažene na višim vrijednostima: $2100\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Sprega ovih vibracija s drugima je vrlo slaba, stoga je vibracijska spektroskopija odlična metoda za kvalitativnu analizu karbonilnih kompleksa. Vrpce istezanja metal-kisik veze su vidljive u području $500\text{--}300\text{ cm}^{-1}$. Ukoliko se neki od karbonilnih liganada zamijeni halogenidnim, vrpce istezanja veze $\text{C}=\text{O}$ se pomiču prema višim valnim brojevima. Isti utjecaj ima i povećanje oksidacijskog stanja metala na kojeg je vezana karbonilna skupina.⁵

2.6.4. Kristalizacijska i koordinirana voda

Voda, ovisno o načinu vezanja, u kompleksnim spojevima može biti kristalizacijska i koordinirana. Kristalizacijsku vodu predstavljaju molekule vode zarobljene u kristalnoj rešetki i vezane su slabim vodikovim vezama za anion ili slabim ion-dipol vezama za metal. Takvi kompleksi se nazivaju hidratima. U IR spektru se za ovakve spojeve mogu opaziti široke vrpce u području od otprilike $3800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ karakteristične za simetrično i antisimetrično istezanje $\text{O}\text{--}\text{H}$ veze. Vrpce deformacija $\text{O}\text{--}\text{H}\text{--}\text{O}$ veza se nalaze u području $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Ukoliko je molekula vode koordinirana odnosno vezana kovalentnom vezom za metalni kation, radi se o akva kompleksima. Takvi kompleksi imaju dodatne vrpce u infracrvenom spektru. Pojavljuju se deformacijske vrpce zibanja, uvijanja i klaćenja u području nižih valnih brojeva i to oko 800 , 500 i 400 cm^{-1} .⁵

2.6.5. Karboksilatni anion

Polidentatni ligandi su oni koji se mogu na više načina vezati za centralni metalni atom. Karboksilatni anion, CH_3COO^- može biti vezan monodentatno preko jednog kisikovog atoma te didentatno preko dva kisikova atoma na jedan metalni centar, odnosno premosno između dva metalna centra.



Slika 12. Načini vezanja karboksilatnog aniona na metalni ion, preuzeto iz Nakamoto, (2009)⁵

Infracrvenom spektroskopijom je moguće razlikovati način vezanja ovakvih liganada na centralni atom. Tablica prikazuje valne brojeve simetričnog i asimetričnog istezanja pri kojima se pojavljuju vrpce u spektru za karboksilatni anion, ovisno o načinu vezanja.

Tablica 4 Vrpce antisimetričnog (ν_{as}) i simetričnog (ν_{s}) istezanja karboksilatnog iona (u cm^{-1}) opažene u IR spektrima karboksilatnih spojeva te njihova razlika (Δ)

Način vezanja liganda	$\nu_{\text{as}} (\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}} (\text{COO}^-)$	Δ
Ionski	1578	1414	164
Monodentatni	1745-1604	1240-1376	228-470
Premosni	1610-1507	1465-1411	42-165
Kelatni	1621-1548	1440-1387	138-189

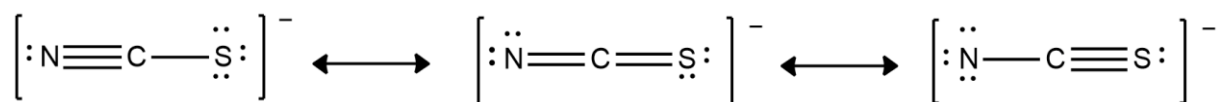
Promatrajući razliku Δ u valnim brojevima asimetričnog i simetričnog istezanja karboksilatnog iona, vrlo lako se može odrediti način na koji je ligand vezan za centralni atom. Najmanja razlika Δ je za premošćujući karboksilatni ion i iznosi $42\text{-}165 \text{ cm}^{-1}$, zatim za kelatni način vezanja $138\text{-}189 \text{ cm}^{-1}$, ionska veza 164 cm^{-1} , te najveća za monodentatni način gdje je ona $228\text{-}470 \text{ cm}^{-1}$.⁵

2.6.6. Vezna izomerija

Ambidentatni ligandi su ligandi koji se vežu na centralni atom preko jednog od krajnjih atoma. Primjeri takvih liganada su pseudohalogeni ioni (CN^- , OCN^- , SCN^-) ili nitritni ion (NO_2^-). Kompleksi iste molekulske formule koji sadrže iste ligande, ali vezane na središnji atom preko različitog atoma nazivaju se veznim izomerima. Uglavnom je jedan od izomera puno stabilniji od drugog.⁵

Kompleksi s tiocijanatnim ligandom

Tiocijanatni ion, SCN^- (Slika 13) se može vezati na metal preko dušikovog i sumpornog atoma. S metalima prve prijelazne serije ($A_r=21-30$) uglavnom rade metal-dušik veze i u tom slučaju tvore izotiocijanatne komplekse, dok s nekim elementima druge i treće prijelazne serije (Rh, Pd, Ag, Pt, Au) tvore metal-sumpor veze i tvore tiocijanatne komplekse. Ako je ligand vezan preko dušikovog atoma, u spektru su vidljive vrpce oko 2050 cm^{-1} za istezanje veze C–N, $860-780\text{ cm}^{-1}$ za istezanje C–S veze, te vrpce deformacije NCS skupine oko 480 cm^{-1} . Ukoliko je ligand vezan na metalni atom preko sumporova atoma, vrpce istezanja veze C–N se mogu opaziti oko 2100 cm^{-1} , a vrpce istezanja veze S–C oko $720-690\text{ cm}^{-1}$, te SCN deformacija oko 420 cm^{-1} . Vrpce istezanja veze M–N nalaze se pri višim valnim brojevima u odnosu na vrpce istezanja veze M–S, ali na nju, kao i na ostale vibracije značajno utječe cijeli niz drugih faktora. Neki od njih su: prisutnost drugih liganada u kompleksu, sterički utjecaji, koordinacija i oksidacijsko stanje centralnog metala.⁵

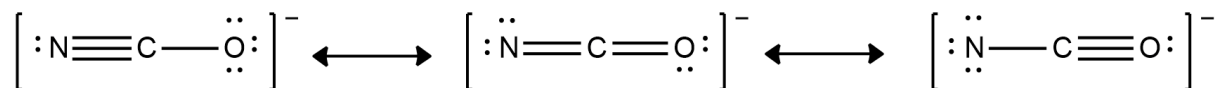


Slika 13. Prikaz Lewisove strukture tiocijanatnog iona

Kompleksi s cijanatnim ligandom

Cijanatni ion OCN^- (Slika 14) može se vezati na metalni ion preko dušikovog i kisikovog atoma. Ako se veže preko dušika, tvori izocijanato komplekse, a preko kisika cijanato komplekse. U većini kompleksa dušik je vezan na metalni ion. Kako vrpce istezanja N–C i

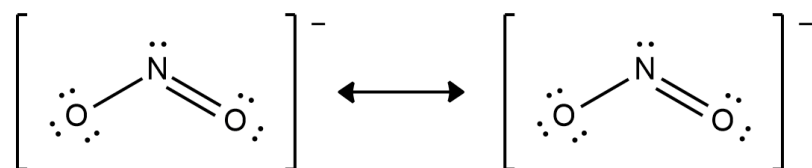
C–O skupine nisu jasno vidljive u spektru, vrpce simetričnog istezanja NCO skupine nalaze se na području od 1150 do 1500 cm^{-1} , dok su vrpce asimetričnog istezanja od 2150 do 2300 cm^{-1} .⁵



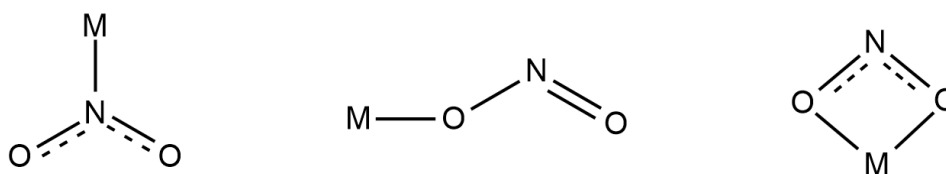
Slika 14. Prikaz Lewisove strukture cijanatnog iona

Kompleksi s nitritnim ligandom

Nitritni ion, NO_2^- (Slika 15) može se vezati na metalni ion na dva načina. Ako se veže preko dušikovog atoma naziva se nitro ligandom koji daje vrpce simetričnog istezanja pri 1340-1320 cm^{-1} , a asimetričnog pri 1470-1370 cm^{-1} . Drugi način je vezanje kisikovog atoma na metal, a vrpce istezanja ove veze su na nešto malo nižim vrijednostima valnih brojeva.⁵ Nitritni ion može se i kelatno vezati na metalni ion preko dva kisikova atoma (Slika 16).



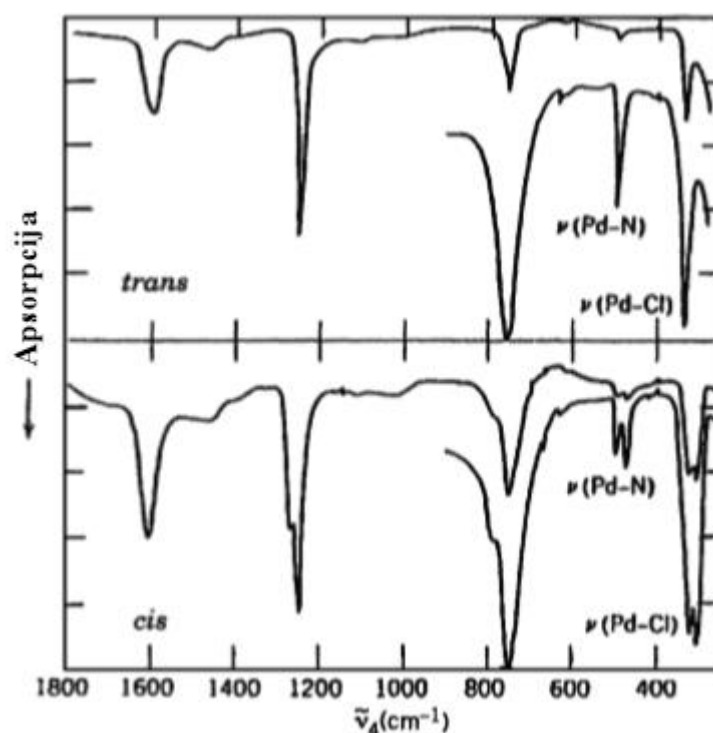
Slika 15. Prikaz Lewisove strukture nitritnog iona



Slika 16. Prikaz načina vezanja nitritnog iona na metalni ion

2.6.7. Geometrijska izomerija

Kvadratno-planarni kompleksi $[\text{M}(\text{Y})_2\text{X}_2]$ mogu se javiti kao dva geometrijska izomera: *cis* i *trans*. Zbog različitih izbornih pravila izomere moguće je razlikovati vibracijskom spektroskopijom. U IR spektru *trans* izomera može se opaziti jedna vrpca istezanja veze M–X, dok se u spektru *cis* izomera uočavaju dvije vrpce (Slika 17).⁵



Slika 17. Infracrveni spektri *cis*- i *trans*-[Pd(NH₃)₂Cl₂], preuzeto iz Nakamoto, (2009)³

2.6.8. Određivanje koordinacije centralnog atoma

Položaji vrpce istezanja metal-ligand veze ovise i o koordinaciji metalnog atoma. Na primjeru niklovih halogenidnih kompleksa prikazanih u Tablici 5 vidljivo je kako se povećanjem koordinacijskog broja metala vrijednosti valnih brojeva za istezanje M–X veze smanjuju.

Tablica 5. Vrpce istezanja veze Ni–X (X = Cl[–], Br[–]) u kvadratnim, tetraedarskim i oktaedarskim kompleksima nikla(II)

	Kvadratni(trans) Ni(PEt ₃) ₂ X ₂	Tetraedarski Ni(PPh ₃) ₂ X ₂	Oktaedarski Ni(py) ₄ X ₂
$\nu(\text{NiCl})/\text{cm}^{-1}$	403	341, 328	207
$\nu(\text{NiBr})/\text{cm}^{-1}$	338	290, 266	140

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. Predrag Novak, Tomislav Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA Tiskara Varaždin, Varaždin, 2013, str. 63–73.
2. H. Günzler i H. U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
3. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley, New Jersey, 2009.
4. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Normal_Modes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Normal_Modes) (datum pristupa 7. rujna 2018.)
5. Barbara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2004.
6. http://ifasonline.com/chemicalScience_topic56b.jsp (datum pristupa 7. rujna 2018.)
7. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New Jersey, 2009.