

# 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: **2024-11-25**



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

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>III</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>3</b>
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. Petroatomne 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
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>20</b>



## § Sažetak

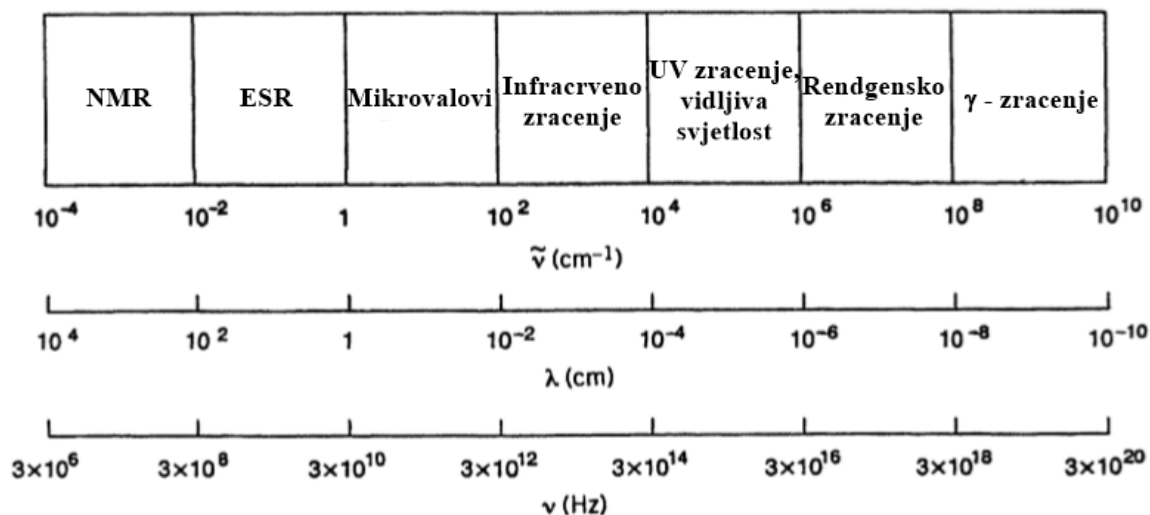
Vibracijska spektroskopija obuhvaća analitičke tehnike koje se temelje na vibracijskim prijelazima u molekuli. Najvažnije tehnike vibracijske spektroskopije su IR i Ramanova spektroskopija. IR spektroskopija se temelji na apsorpciji zračenja, a Ramanova spektroskopija na neelastičnom raspršenju zračenja. 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 obiju 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.<sup>1,2</sup>



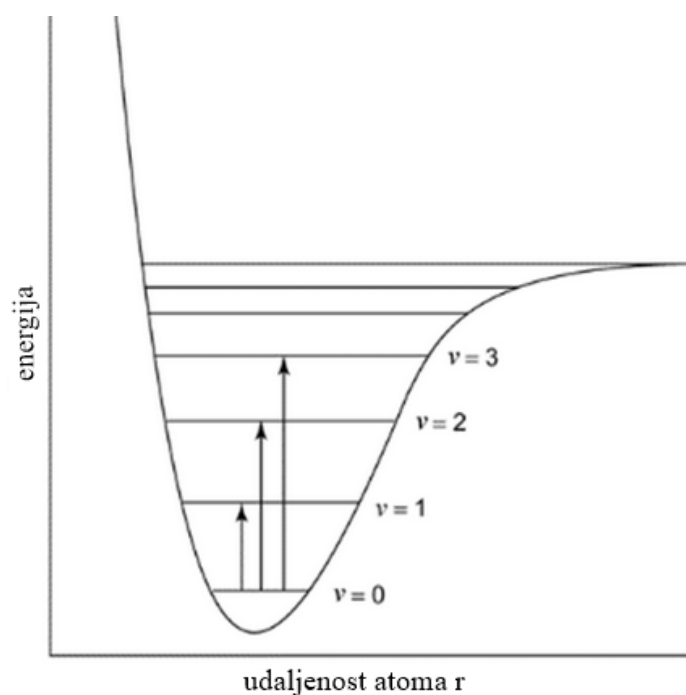
Slika 1. Spektar elektromagnetnog zračenja, preuzeto iz Nakamoto, (2009)<sup>3</sup>

Vrlo često je samim pogledom na vibracijski spektar moguće raspoznati vrstu analizirane tvari. U spektrima organskih spojeva se često može naći 30-40 vrpca u području od otprilike 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ . S druge strane, anorganske tvari u pravilu karakterizira manji broj širokih vrpca. Korištenjem vibracijske spektroskopije moguće je detaljno istražiti koordinaciju centralnog metalnog iona, jačinu veza metal-nemetal, izomeriju i polimorfiju kod anorganskih spojeva. Pomak vibracijskih vrpca 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.<sup>2,3</sup>

## § 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.<sup>1</sup>



Slika 2. Energijske vibracijske razine, preuzeto s internetske stranice Chemistry LibreTexts<sup>4</sup>

## 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 apsorpcije 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ , 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.<sup>1,2,4</sup>

## 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 aluminijske pločice, dok se uzorci u tekućem stanju snimaju u epruvetama od stakla ili kvarca.<sup>1,2,4</sup>

## 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  $\mu$  (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.<sup>1,2</sup>

## 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.

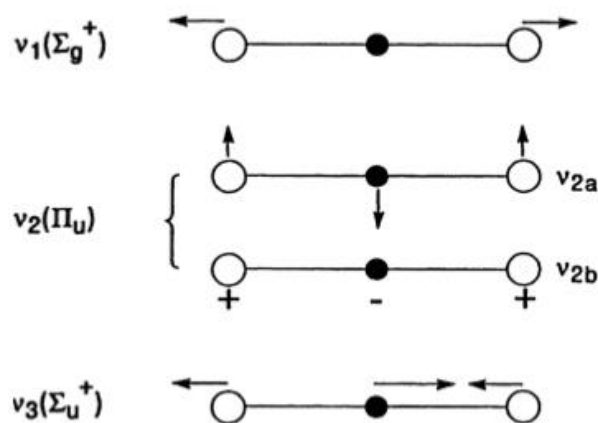
Za molekule s centrom simetrije vrijedi tzv. pravilo međusobnog isključenja prema kojemu niti jedna vibracija ovakvih molekula ne može biti i IR i Raman aktivna, odnosno kod vibracija koje uzrokuju promjenu električnog dipolnog momenta ne dolazi do promjene polarizabilnosti i obratno. Ova činjenica omogućava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

### 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.<sup>3</sup>

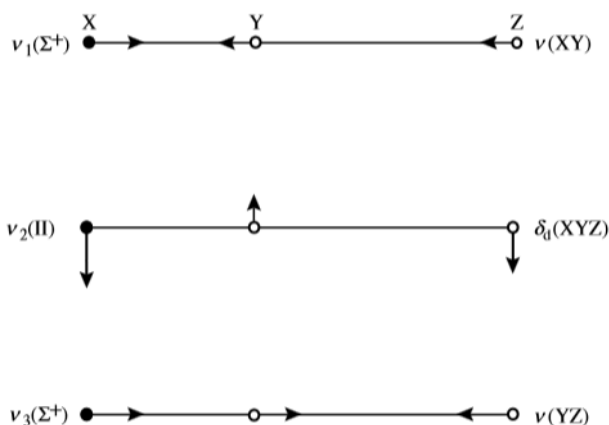
## 2.5.2. Troatomne molekule

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  $\nu_1$  je vidljiva u Ramanovom, a vibracije  $\nu_2$  i  $\nu_3$  u infracrvenom spektru.<sup>3</sup>



Slika 3. Normalne vibracije linearne troatomne molekule  $XY_2$ , preuzeto iz Nakamoto, (2009)<sup>3</sup>

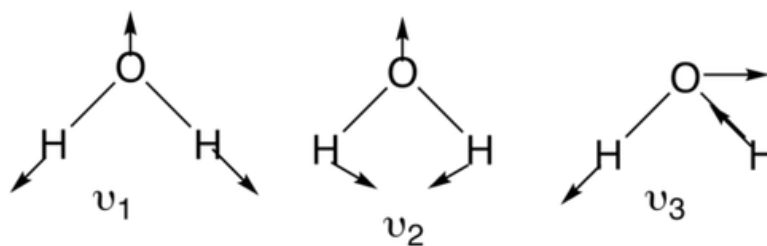
U slučaju troatomne linearne molekule sa tri različita atoma  $XYZ$ , sve tri vibracije su vidljive u infracrvenom i Ramanovom spektru (Slika 4).<sup>3</sup>



Slika 4. Normalni načini vibriranja linearne troatomne molekule  $XYZ$ , preuzeto iz Nakamoto, (2009.)<sup>3</sup>

Za troatomnu nelinearnu (svinutu) molekulu, poput molekule  $H_2O$ , postoje 3 načina vibriranja (Slika 5). Simetrična istežna vibracija ( $\nu_1$ ), antisimetrična istežna vibracija ( $\nu_2$ ) i deformacijska vibracija su IR i Raman aktivne ( $\nu_3$ ).<sup>2</sup>



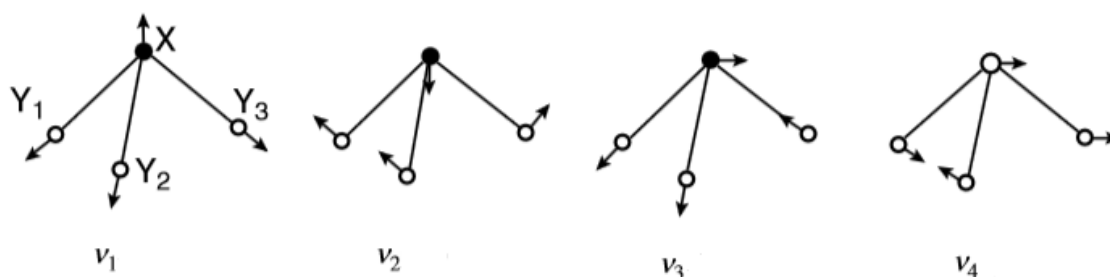


Slika 5. Normalne vibracije molekule vode, preuzeto s internetske stranice ifasonline.com

### 2.5.3. Četveroatomne molekule

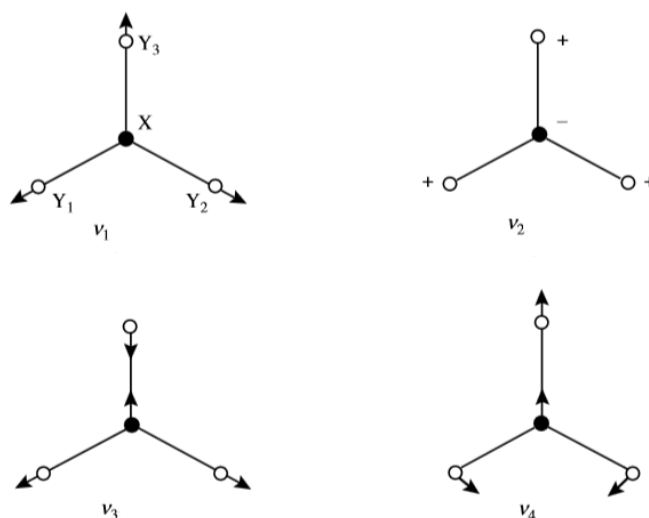
#### Piramidalne i planarne $XY_3$ molekule

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)<sup>3</sup>

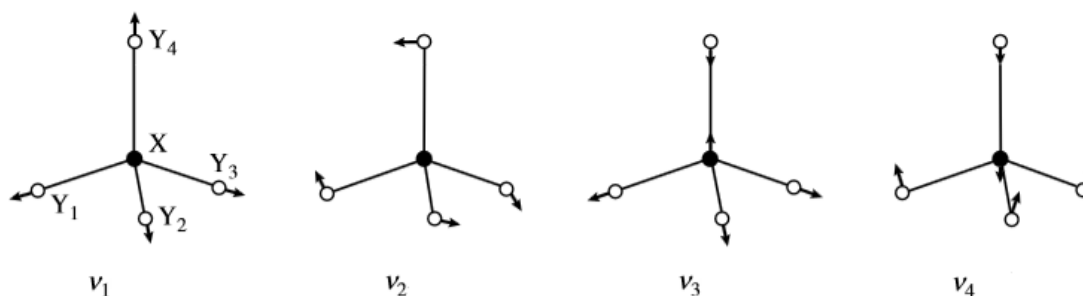
Vibracijski spektri omogućavaju razlikovanje piramidalnih i planarnih  $XY_3$  molekula. Normalne vibracije planarne  $XY_3$  molekule prikazane su na Slici 7. Vibracije  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  i  $\nu_4$  su IR aktivne, dok su vibracije  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  i  $\nu_4$  Raman aktivne.<sup>3</sup>

Slika 7. Osnovni načini vibriranja planarne molekule  $XY_3$ , preuzeto iz Nakamoto, (2009)<sup>3</sup>

#### 2.5.4. Petroatomne molekule

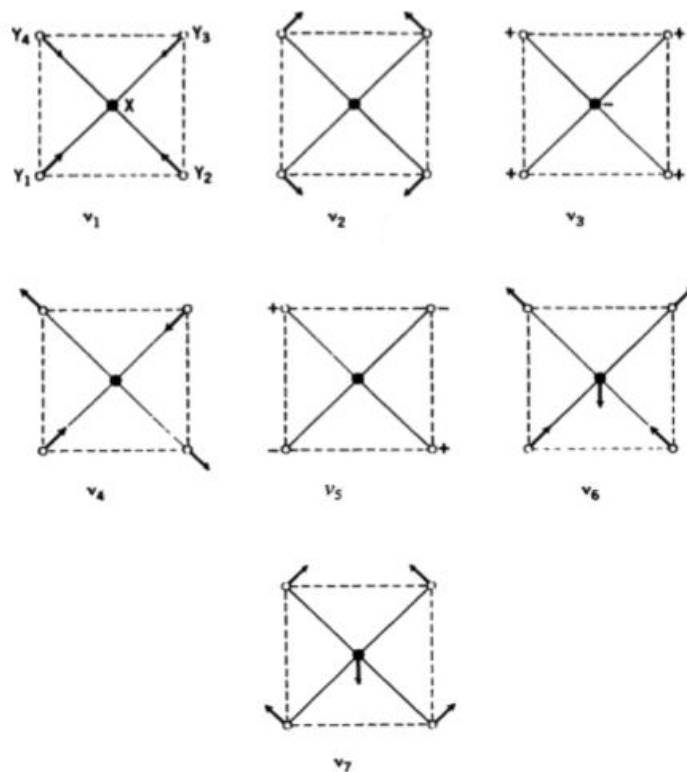
##### Tetraedarske i kvadratno-planarne molekule $XY_4$

Tetraedarska molekula  $XY_4$  ima četiri normalna načina vibriranja koja su sva vidljiva u Ramanovom spektru, dok su  $\nu_3$  i  $\nu_4$  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)<sup>3</sup>

Planarne  $XY_4$  molekule imaju sedam normalnih načina vibriranja. Vibracije  $\nu_3$ ,  $\nu_6$  i  $\nu_7$  su aktivne u IR spektru, a vibracije  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  i  $\nu_4$  u Ramanovom spektru. Vibracija  $\nu_5$  ne dovodi do

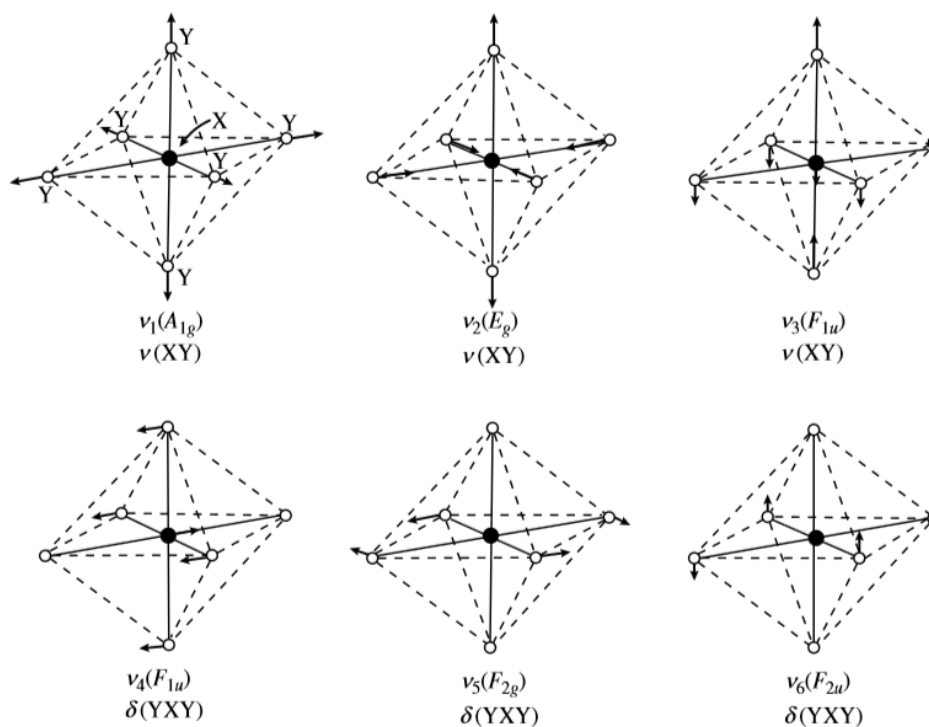
promjene dipolnog momenta niti do promjene polarizabilnosti pa je neaktivna i u IR i u Ramanovom spektru.<sup>3</sup>



Slika 9. Normalne vibracije kvadratno-planarne molekule  $XY_4$ , preuzeto iz Nakamoto, (2009)<sup>3</sup>

### 2.5.5. Oktaedarske molekule $XY_6$

Oktaedarski kompleksi imaju 6 osnovnih načina vibriranja (Slika 10). Vibracije  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  i  $\nu_5$  su aktivne u Ramanovom spektru, dok su vibracije  $\nu_3$  i  $\nu_4$  aktivne u IR spektru. Vibracija  $\nu_4$  je neaktivna i u IR i u Ramanovom spektru.<sup>3</sup>

Slika 10. Normalne vibracije oktaedarske molekule  $XY_6$ , preuzeto iz Nakamoto, (2009)<sup>3</sup>

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 istežne vibracije (u  $\text{cm}^{-1}$ ) kod heksafluoro kompleksnih aniona elemenata 13. skupine<sup>3</sup>

	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{GaF}_6]^{3-}$	$[\text{InF}_6]^{3-}$	$[\text{TiF}_6]^{3-}$
$\nu_1$	541	535	497	478
$\nu_3$	568	481	447	412

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

Tablica 2. Odabrane istežne vibracije (u  $\text{cm}^{-1}$ ) kod vanadijevih heksafluoro kompleksnih aniona<sup>3</sup>

	$[\text{VF}_6]^{3-}$	$[\text{VF}_6]^{2-}$	$[\text{VF}_6]^-$
$\nu_1$	533	584	676
$\nu_3$	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 istežne 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.

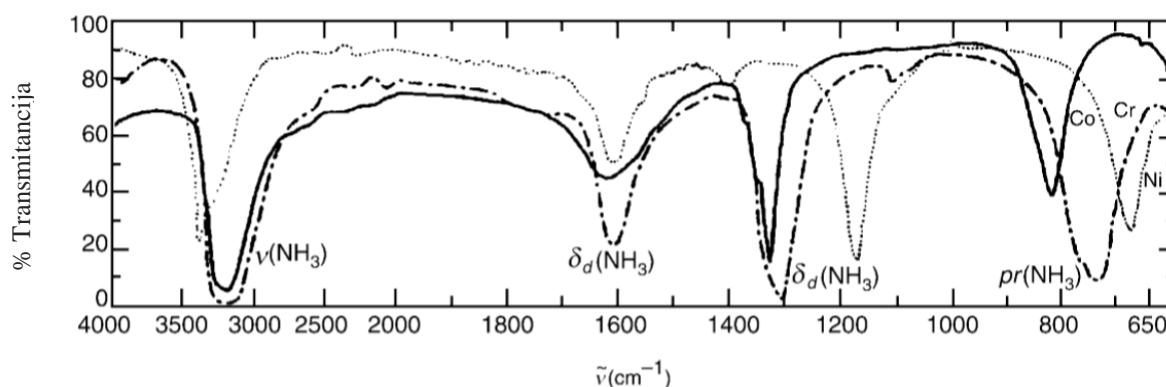
Tablica 3. Vrpce istežanja veze M–Cl za odabrana oksidacijska stanja metalnih iona<sup>5</sup>

	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 istežanja 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*-Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>L<sub>2</sub> (gdje je L=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> 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  $283\text{-}241\text{ cm}^{-1}$ .<sup>3,5</sup>

### 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 istežanja 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)<sup>5</sup>

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.<sup>5</sup>

### 2.6.3. Karbonilna skupina

Molekula ugljikovog monoksida daje vrpce u infracrvenom spektru na  $2155\text{ cm}^{-1}$ . Većina kompleksnih spojeva s karbonilnim ligandom imaju oštre i intenzivne vrpce istezanja veze C=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 C=O se pomiču prema višim valnim brojevima. Isti utjecaj ima i povećanje oksidacijskog stanja metala na kojeg je vezana karbonilna skupina.<sup>5</sup>

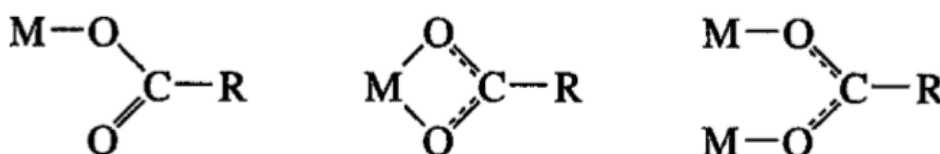
### 2.6.4. Kristalizacijska i koordinirana voda

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 O–H veze. Vrpce deformacija O–H–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  $400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>5</sup>



## 2.6.5. Karboksilatni anion

Polidentatni ligandi su oni koji se mogu na više načina vezati za centralni metalni atom. Karboksilatni anion,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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)<sup>5</sup>

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

Tablica 4 Vrpce antisimetričnog ( $\nu_{\text{as}}$ ) i simetričnog ( $\nu_{\text{s}}$ ) istežanja karboksilatnog iona (u  $\text{cm}^{-1}$ ) opažene u IR spektrima karboksilatnih spojeva te njihova razlika ( $\Delta$ )

Način vezanja liganda	$\nu_{\text{as}} (\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}} (\text{COO}^-)$	$\Delta$
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

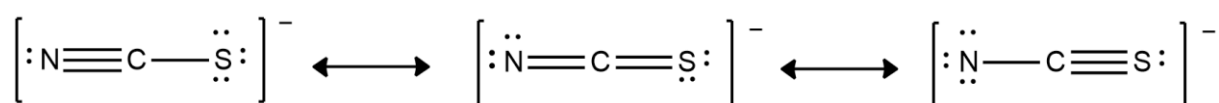
Promatrajući razliku  $\Delta$  u valnim brojevima asimetričnog i simetričnog istežanja karboksilatnog iona, vrlo lako se može odrediti način na koji je ligand vezan za centralni atom. Najmanja razlika  $\Delta$  je za premošćujući karboksilatni ion i iznosi  $42\text{-}165 \text{ cm}^{-1}$ , zatim za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

### 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 ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) ili nitritni ion ( $\text{NO}_2^-$ ). 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.<sup>5</sup>

#### Kompleksi s tiocijanatnim ligandom

Tiocijanatni ion,  $\text{SCN}^-$  (Slika 13) se može vezati na metal preko dušikovog i sumpornog atoma. S metalima prve prijelazne serije ( $A_T=21-30$ ) 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  $2050\text{ cm}^{-1}$  za istežanje veze C–N,  $860-780\text{ cm}^{-1}$  za istežanje C–S veze, te vrpce deformacije NCS skupine oko  $480\text{ cm}^{-1}$ . Ukoliko je ligand vezan na metalni atom preko sumporova atoma, vrpce istežanja veze C–N se mogu opaziti oko  $2100\text{ cm}^{-1}$ , a vrpce istežanja veze S–C oko  $720-690\text{ cm}^{-1}$ , te SCN deformacija oko  $420\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce istežanja veze M–N nalaze se pri višim valnim brojevima u odnosu na vrpce istežanja 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.<sup>5</sup>

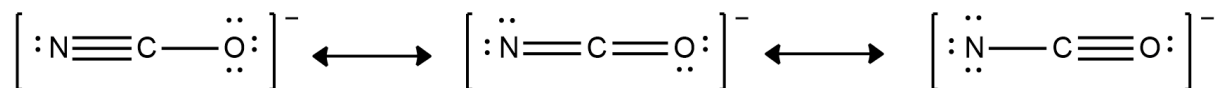


Slika 13. Prikaz Lewisove strukture tiocijanatnog iona

#### Kompleksi s cijanatnim ligandom

Cijanatni ion  $\text{OCN}^-$  (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 istežanja N–C i

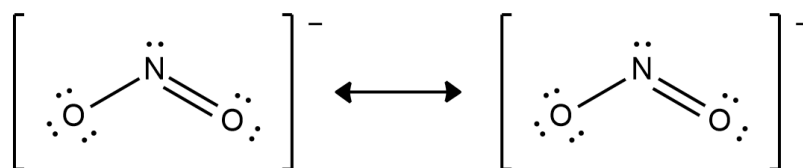
C–O skupine nisu jasno vidljive u spektru, vrpce simetričnog istežanja NCO skupine nalaze se na području od 1150 do 1500  $\text{cm}^{-1}$ , dok su vrpce asimetričnog istežanja od 2150 do 2300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>5</sup>



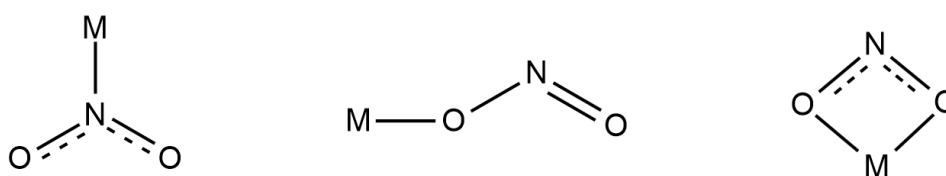
Slika 14. Prikaz Lewisove strukture cijanatnog iona

### Kompleksi s nitritnim ligandom

Nitritni ion,  $\text{NO}_2^-$  (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 istežanja pri 1340-1320  $\text{cm}^{-1}$ , a asimetričnog pri 1470-1370  $\text{cm}^{-1}$ . Drugi način je vezanje kisikovog atoma na metal, a vrpce istežanja ove veze su na nešto malo nižim vrijednostima valnih brojeva.<sup>5</sup> Nitritni ion može se i kelatno vezati na metalni ion preko dva kisikova atoma (Slika 16).



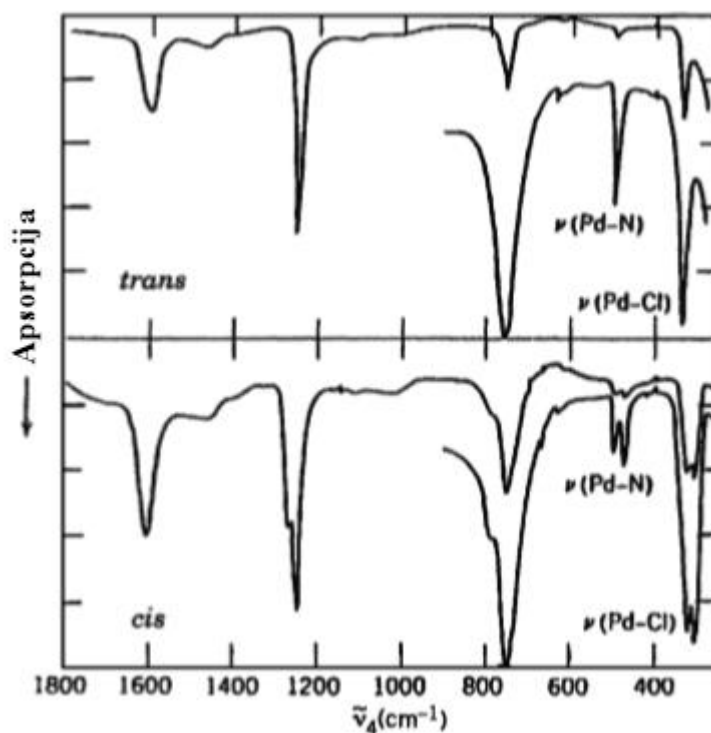
Slika 15. Prikaz Lewisove strukture nitritnog iona



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 istežanja veze M–X, dok se u spektru *cis* izomera uočavaju dvije vrpce (Slika 17).<sup>5</sup>



Slika 17. Infracrveni spektri *cis*- i *trans*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], preuzeto iz Nakamoto, (2009)<sup>3</sup>

### 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<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) u kvadratnim, tetraedarskim i oktaedarskim kompleksima nikla(II)

	Kvadratni(trans) Ni(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	Tetraedarski Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	Oktaedarski Ni(py) <sub>4</sub> X <sub>2</sub>
v(NiCl)/cm <sup>-1</sup>	403	341, 328	207
v(NiBr)/cm <sup>-1</sup>	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](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.