

[Akceptuje](#)

W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej [Polityce Prywatności](#)

[Portal](#) [Informacje](#) [Katalog firm](#) [Praca](#) [Szkolenia](#) [Wydarzenia](#) [Porównania międzylaboratoryjne](#)
[Kontakt](#)



[Laboratoria](#)
[.net](#)
[Innowacje](#)
[Nauka](#)
[Technologie](#)

[Logowanie](#) [Rejestracja](#) [pl](#)

Newsletter

zapisz się



[Strona główna](#) > [Start](#)

Pomiary spektroskopowe związków kompleksowych w roztworach wodnych

Streszczenie

Związki kompleksowe mogą mieć bardzo różną strukturę, a tym samym geometrię cząsteczki. Jednak analizując parametry widma spektroskopowego można dokładnie zdefiniować te właściwości. Pomiary spektroskopowe związków kompleksowych służą zatem nie tylko do pomiaru absorbancji przy konkretnych długościach fali, ale pozwalają wyznaczyć strukturę i geometrię kompleksu.

Wprowadzenie

Związki kompleksowe jest to specyficzna grupa związków złożona z: rdzenia (jednego lub kilku) oraz ligandów. Rdzeniem jest najczęściej jon metalu przejściowego, zaś ligandy to skoordynowane przez atom centralny jony lub cząsteczki elektroobojętne, które otaczają rdzeń. Rdzeniem (atome centralnym) jest zwykle atom lub jon, który jest akceptorem par elektronowych. Ligandy to cząsteczki lub jony dysponujące wolnymi parami elektronów – donory par elektronowych. Powstałe wiązania koordynacyjne zbliżają konfigurację atomu centralnego do konfiguracji najbliższego gazu

szlachetnego. Liczba ligandów otaczających atom centralny zwana jest liczbą koordynacyjną.

Związki kompleksowe występują:

- w fazie stałej – tworzą w sieć krystaliczną związku,
- w roztworze

Mechanizm tworzenia wiązania koordynacyjnego i oddziaływa atomu centralnego z ligandami wyjaśniają liczne teorie. Do najpopularniejszych zalicza się : teorię pola krystalicznego (zakłada oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy elektronami podpowłoki d atomu centralnego a wolnymi parami elektronów ligandu) oraz teoria pola ligandów (wiązanie koordynacyjne powstaje w wyniku nakrywania się orbitali atomowych ligandów obsadzonych wolnymi parami elektronowymi). Inne zależności występujące w kompleksach przedstawiono w poniższej tabeli.

Zależność	Przykłady kompleksów
do jonów jednododatnich przyłączają się dwa ligandy jednopozycyjne	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺ [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ [Au(NH ₃) ₂] ⁺ [AgCl ₂] ⁻ [Ag(CN) ₂] ⁻
do jonów dwudodatnich przyłączają się cztery	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ [Zn(CN) ₄] ²⁻ [Zn(OH) ₄] ²⁻
do jonów trójdatnich przyłączają się sześć	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ [Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [Fe(CN) ₆] ³⁻ [Al(OH) ₆] ³⁻

Tab. 1. Ładunek atomu centralnego, a rodzaj ligandu

Zagodnie z regułą Lamberta liczba koordynacyjna jest funkcja okresu np. dla drugiego okresu LK = 4, dla trzeciego i czwartego - LK = 6, a piątego i szóstego - LK = 8.

Struktura kompleksu

Struktura przestrzenna kompleksu jest warunkowana liczbą koordynacyjną. W budowie kompleksów ważna jest również hybrydyzacja orbitali atomu centralnego. Większość metali tworzących kompleksy to metale grup przejściowych, które charakteryzują się zapełnianiem orbitalu d przedostatniej powłoki elektronowej. Zapełnione orbitale są zdolne do hybrydyzacji z orbitalami s oraz orbitalami p powłoki walencyjnej W wyniku tych oddziaływań tworzą się hybrydyzowane orbitale wiążące. Typ hybrydyzacji zależy od ilości elektronów d. Typ hybrydyzacji warunkuje strukturę kompleksu (Tab. 2).

LK	typ hybrydyzacji	struktura
2	sp	liniowa
3	sp ²	płaska trygonalna
4	sp ³ d	płaski kwadrat
	sp ³	tetraedr
5	sp ³ d	bipiramida trygonalna
		piramida tetragonalna
5	sp ³ d ²	szóściobok
		stup trygonalny
		oktaedr
3	sp ³ d ²	szóścian
		antypryzmat kwadratowy

Tab. 2. Typ hybrydyzacji a geometryczna struktura kompleksu
 Struktura ligandu jest także warunkowana strukturą samego ligandu. Ligandy posiadające wiele atomów mogących być donorem elektronów nazywamy ligandem wielopozycyjnym lub chylatowym (kleszczowym).

Podział ze względu na:	Podział
ładunek sfery koordynacyjnej	kationowe anionowe
na strukturę elektronową jonu centralnego	przenikowe – związki koordynacyjne, w których jon centralny przyjmuje konfigurację elektronową gazu szlachetnego przylegowe – związki koordynacyjne, w których jon centralny nie ma konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego
ze względu na liczbę jonów centralnych	jednordzeniowe wielordzeniowe
na szybkość wymiany ligandów	labilne – szybko wymieniające ligandy bielne – wolno wymieniające ligandy
różnorodność ligandów	proste – jeden typ ligandu mieszane – co najmniej dwa różne ligandy macierzyste – kompleksy proste z których powstały kompleksy mieszane

Tab. 3 Podział związków kompleksowych

Energia pola powstała na skutek oddziaływania elektronów ligandów z orbitalami d atomu metalu zmienia się. Zwiększenie tej energii następuje, gdy pole wytworzone przez ligandy (ligandów obojętne i anionowe) jest sferycznie symetryczne. W skutek tego procesu orbitale d posiadają taka sama energie. W strukturach oktaedrycznych i tetraedrycznych i pole wytworzone przez ligandy nie jest sferycznie symetryczne, nie oddziałuje w taki sam sposób na wszystkie orbitale d. Ligandy tzw. osiowe (leżące na osi) zwiększają bardziej energie „osiowych” orbitali d a w mniejszym stopniu energie orbitali d mieszanych (leżących pomiędzy osiami). Wynikiem tego zjawiska jest rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali d na dwie grupy - orbitale o wyższej i niższej energii. Rozszczepienia te zależą od pola wytworzonego przez ligandy.



Rys. 1. Rozszczepienie orbitali d metali przejściowych: A. zwiększenie energii orbitali d metalu przejściowego na skutek oddziaływania ze sferycznie symetrycznym polem wytworzonym przez ligandy; B. rozszczepienie energii orbitali d metalu przejściowego na skutek oddziaływania z oktaedrycznym polem wytworzonym przez ligandy.

W stanie podstawowym jonu obsadzone są elektronami orbitale d o najniższej energii. Elektron ten może pochłonąć kwant promieniowania i zająć orbital d o wyższej energii. Wartość przerwy energetycznej orbitali d odpowiada długości promieniowania widzialnego, na skutek absorpcji jednej z długości fali związki kompleksowe posiadają barwę. Szerokość pasma pomiędzy rozszczepionymi orbitalami d decyduje o barwie kompleksu. Badając widmo promieniowania elektromagnetycznego danego kompleksu, na podstawie położenia maksimum absorpcji, można łatwo zmierzyć wartość przerwy energetycznej.

Analiza właściwości spektroskopowych

W rozważaniach właściwości spektroskopowych związków kompleksowych symetria otoczenia atomu centralnego ma bardzo ważne znaczenie, gdyż determinuje liczbę i rodzaj poziomów energetycznych, a tym samym możliwe przejścia elektronowe.

Rozpatrując kompleks o liczbie koordynacyjnej 5 możliwa jest symetria: bipiramidy trygonalnej oraz piramidy trygonalnej. W wyniku zniesienia degeneracji orbitalnej, następuje wzrost ilości poziomów energetycznych, powodując tym samym wzrost liczby przejść między termami a takiej samej multipletowości. Liczba koordynacyjna 5 w konfiguracji d⁹(d¹) atomu centralnego daje zatem dodatkowe pasmo (850 nm), często o bardzo małym współczynniku absorpcji. Powoduje to, iż w takich badaniach najczęściej analizuje się pogłębienie asymetrii mierzonego pasma oraz jego poszerzenia. W wyniku oddziaływania ze struktura kompleksu cząsteczek wody (często w pozycjach aksjalnych) następuje przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych. Ogromny wpływ na pomiary spektroskopowe kompleksów ma pH środowiska.

Autor: Karolina Wójciuk

<http://laboratoria.net/home/16129.html>

Informacje dnia: [Nowy wskaźnik zwiększający ryzyko arytmii komorowej](#) [Nowa metoda odzyskiwania pierwiastków ziem rzadkich](#) [Publikowanie filmików płaczących dzieci to forma cyberprzemocy](#) [W poszukiwaniu furtek w prawie zamówień publicznych](#) [Na terenie Polski żyje ok. 45 tysięcy par bocianów](#) [Nadciśnienie wcześniej uszkadza nerki](#) [Nowy wskaźnik zwiększający ryzyko arytmii komorowej](#) [Nowa metoda odzyskiwania pierwiastków ziem rzadkich](#) [Publikowanie filmików płaczących dzieci to forma cyberprzemocy](#) [W poszukiwaniu furtek w prawie zamówień publicznych](#) [Na terenie Polski żyje ok. 45 tysięcy par bocianów](#) [Nadciśnienie wcześniej uszkadza nerki](#)

Partnerzy