LABORATORIUM 2

WYZNACZANIE LICZBY LIGANDOWEJ ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO NA PRZYKŁADZIE REAKCJI JONÓW NIKLU(II) Z LIGANDEM CHELATUJĄCYM

WPROWADZENIE LITERATUROWE

Nikiel należy do pierwiastków przejściowych o właściwościach katalitycznych,[1] a jako metaliczny składnik kompleksów enzymatycznych pełni istotną rolę w procesach metabolicznych na poziomie komórkowym.[2] Do zadań niklu(II) jako mikroelementu należy wspieranie prawidłowego działania flory bakteryjnej w jelitach.

Z jednej strony bierze on udział w procesach przemiany materii, w tym w przemianie białek, węglowodanów i tłuszczów, ma wpływ na działanie wielu enzymów i wpływa na ich syntezę, a także jest niezbędny w procesie dotleniania komórek. Ponadto, nikiel jest jednym z czynników wspierających odporność organizmu. Zbyt małe stężenie niklu w organizmie powoduje zaburzenia trawienne w wyniku złej pracy jelit. Niedobór niklu może objawiać się zaburzeniami akcji serca, anemią i uczuciem zmęczenia oraz nadmierną potliwością.

Z drugiej strony nikiel jest substancją silnie alergizującą i nadmiar mikroelementu w organizmie powoduje reakcje uczuleniowe[3]. Jest to najczęściej forma kontaktowa (objawiająca się wysypką na skórze, świądem, zaczerwienieniem, łuszczeniem się naskórka w miejscu, gdzie stykał się z przedmiotami wykonanymi z niklu lub też zapaleniem spojówek, nieżytem nosa czy astmą oskrzelową) lub też alergia pokarmowa (objawy brzuszne w postaci: biegunki, wzdęć czy bólu brzucha). Bywa, że alergia kontaktowa przeradza się w negatywną reakcję na pokarmy, a w takim przypadku jest to tzw. alergia uogólniona.

Niedobór niklu powoduje zmniejszenie zużycia tlenu w wątrobie i doprowadza do zwiększonego gromadzenia się lipidów. Fizjologiczna rola niklu polega na aktywacji niektórych enzymów (np. dehydrogenaz i karboksylaz), zwiększenia aktywności hormonalnej i stabilizacji struktury kwasów nukleinowych. Wykazano jego niezbędność w procesie wzrastania, zachowania właściwego stanu naskórka oraz hemoglobiny krwi jak również w innych procesach.[2] Stopień wchłanialności niklu i jego związków przez organizm uzależniony jest od ich rozpuszczalności. Duża część niklu(II) zatrzymana w organizmie podlega akumulacji w wielu tkankach (w narządach miąższowych, płucach, kościach, włosach), co powoduje ich toksyczne działanie.[4]

Ureaza jest amidohydrolazą degradującą mocznik do amoniaku i karbaminianu, a w następstwie do dwutlenku węgla. W roku 1926 ureazę wykrystalizowano pierwszy enzym, który zidentyfikowano jako białko (Nagroda Nobla dla Jamesa Sumnera w roku 1946), a następnie udowodniono, że jej **działanie jest zależne od jonów niklu(II)** obecnych w miejscu aktywnym (**Rysunek 1**)[5]. Podstawowa rola i funkcje tej hydrolazy są związane z obiegiem azotu w przyrodzie, a jej obecność jest powszechnie stwierdzona w roślinach, grzybach i bakteriach, takich jak *Proteus mirabilis, Klebsiella aerogenes* i *Helicobacter pylori*. Ten fakt decyduje o wpływie na organizm człowieka i znaczeniu w ochronie zdrowia.

---

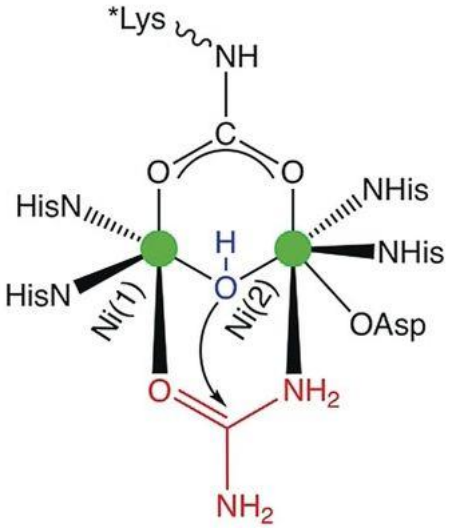
[1] Tsai P.J., Vinent J.H., Wahl G., Maldonado G. Occupation exposure to inhalable and total aerol in the primary nickel production industry. *Occup. Environ. Med*., **52/12:** 793-799 (1995).

[2] Kabata-Pendias A.. Pendias H. Biochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa (1993).

[3] Liden C. Occupational contact dermatitis due to nickel allergy. *Sci.Total Environ*. **148(2-3):** 283-185 (1994).

[4] Shen H.M., Zhang O.F. Risk assessment of nickel carcinogenicity and occupational lung cancer. *Environ. Health Perspect.*, **102, Suppl. 1:** 275-282 (1994).

[5] Mazzei, L.; Cianci, M.; Benini, S.; Ciurli, S. The structure of the elusive urease-urea complex unveils a paradigmatic case of metallo-enzyme catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* , **131**: 7493–7497 (2019).



Rysunek 1. Wiązanie mocznika z klasterem diniklu(II) w miejscu aktywnym ureazy.

Z punktu widzenia chemii koordynacyjnej nikiel(II) tworzy kompleksy z chelatującymi ligandami *N*- i *O*-donorowymi. W zależności od liczby koordynacyjnej mają one różny skład i barwę. Wyznaczenie liczby ligandowej (**n**), zwykle sprowadza się do wyznaczenia stosunku molowego reagujących składników, np. **metodą serii izomolowych, zwaną też metodą Joba**. Metoda ta polega na pomiarze właściwości serii izomolowych roztworów, w których suma stężeń metalu (M) tworzącego kompleks i liganda (L) jest wielkością stałą. Wyznaczenie liczby ligandowej związku kompleksowego jest możliwe w oparciu o badania spektrofotometryczne jeżeli w interesującym zakresie stężeń spełnione jest prawo Lamberta-Beera. Przygotowuje się wówczas serię roztworów o stopniowo zmieniającym się stosunku stężeń reagentów tworzących związek kompleksowy, przy zachowaniu stałej sumy stężeń obu składników we wszystkich roztworach. Następnie mierzy się absorbancję jako wielkość proporcjonalną do stężenia powstającego kompleksu. Maksimum stężenia kompleksu przypada dla roztworu, w którym stosunek stężenia liganda do stężenia jonów metalu jest równy liczbie ligandowej.

CEL BADAWCZY

- Wyznaczenie stosunku molowego reagentów w reakcji tworzenia kompleksu pomiędzy niklem(II) a etylenodiaminą.

MATERIAŁ DO OPANOWANIA: nomenklatura i budowa związków koordynacyjnych; nikiel(II) jako mikroelement; teoria pola krystalicznego (kompleksy nisko- i wysokospinowe, rozszczepienie w polu ligandów o symetrii tetraedrycznej, kwadratowej i oktaedrycznej, efekt Jahna-Tellera); barwa związków kompleksowych; podstawy analizy spektrofotometrycznej; przejścia elektronowe w związkach koordynacyjnych; równowagi reakcji kompleksowania (stałe trwałości).

PLAN PRACY W LABORATORIUM: w oparciu o szczegółową instrukcję do ćwiczeń przygotować i opisać w formie notatek (indywidualny dziennik laboratoryjny) i tabel odpowiednie obliczenia, reakcje chemiczne, rysunki oraz wyniki uzyskanych pomiarów przeprowadzanych eksperymentów.

ZAPOZNANIE Z SUBSTANCJAMI: narysować w dzienniku laboratoryjnym wzory strukturalne i/lub przestrzenne wszystkich związków, o których mowa w instrukcji, za wyjątkiem wzorów substancji pomocniczych (nieorganicznych tj. NaOH itp.).

UWAGA: wszystkie notatki zawarte w dzienniku laboratoryjnym należy tak przygotować, aby na ich podstawie można było sporządzić sprawozdanie z przeprowadzonego eksperymentu.

LITERATURA

[1] Z. Marczenko, J. Minczewski „*Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*", tom 1 i 2, Warszawa, PWN, 2004.

[2] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski „*Wstęp do chemii koordynacyjnej*", Warszawa, PWN, 2013.

[3] J. Inczédy, „*Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*", Warszawa, PWN, 1979.

[4] J. Oszczudłowski, T. Starodub, W. Starodub „*Chemia związków koordynacyjnych*", PWN, 2017.

INSTRUKCJA DO LABORATORIUM 2

WYZNACZANIE LICZBY LIGANDOWEJ ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO NA PRZYKŁADZIE REAKCJI JONÓW NIKLU(II) Z LIGANDEM CHELATUJĄCYM

1. W kolbach miarowych przygotować 50 mL 0,4 M wodnego roztworu siarczanu(VI) niklu(II) korzystając ze stałego $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ oraz 50 mL 0,4 M wodnego roztworu etylenodiaminy (en; d = 0,90 $g \cdot mL^{-1}$).
2. W odpowiednio opisanych probówkach przygotować 11 roztworów zgodnie z wartościami podanymi w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Seria izomolowych roztworów kompleksów niklu(II) z etylenodiaminą.

Lp.	**Objętości roztworów [mL]**										
Ni^{2+}	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,0
en	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**

3. Przygotować 11 kuwet plastikowych (w opisanym statywie), do których przenieść ostrożnie po 2 mL każdego z otrzymanych roztworów.
4. Należy przeprowadzić pomiary absorbancji (A_{pom}) wszystkich 11 roztworów dla pięciu wybranych długości fal: 530 nm (λ_1); 545 nm (λ_2); 578 nm (λ_3); 622 nm (λ_4) i 640 nm (λ_5).
5. Włączyć spekol i zapoznać się z instrukcją obsługi.
6. Ustawić spekol na pierwszą długość fali (λ_1). Wstawić do urządzenia kuwetę napełnioną wodą (odnośnik) i wykonać pomiar absorbancji (linia bazowa).
7. Wstawiać do spekola kolejne kuwety z przygotowanymi roztworami i odczytywać wartości absorbancji przy wybranej (λ_1) długości fali.
8. Czynności opisane w punktach 6 - 7 powtórzyć dla pozostałych czterech długości fali λ i wszystkich roztworów.
9. Uzyskane wyniki zapisywać w **Tabeli 2**.
10. Obliczyć ułamek molowy liganda (X_L).

Tabela 2. Wielkości absorbancji ($A_{pom.}$) dla kompleksów niklu(II) o różnej stechiometrii.

Ułamek molowy [X_L]*	Objętość liganda [mL]	Objętość Ni(II) [mL]	Absorbancja ($A_{pom.}$) przy różnych wartościach długości fali [nm]				
			λ_1 = 530	λ_2 = 545	λ_3 = 578	λ_4 = 622	λ_5 = 640
	0,0	5,0					
	0,5	4,5					
	1,0	4,0					
	1,5	3,5					
	2,0	3,0					
	2,5	2,5					
	3,0	2,0					
	3,5	1,5					
	4,0	1,0					
	4,5	0,5					
	5,0	0,0					

* całkowita objętość wynosi 5 mL

RAPORT Z LABORATORIUM 2

GRUPA LABORATORYJNA: ……
PROWADZĄCY: ……
IMIĘ I NAZWISKO 1: ……
IMIĘ I NAZWISKO 2: ……
DATA: ……

Przygotowanie roztworów

Podać obliczenia masy naważki przygotowanej dla 0,4 M wodnego roztworu soli Ni(II) i 0,4 M etylenodiaminy (en). Obliczyć rzeczywiste stężenie obydwu roztworów podstawowych.

ĆWICZENIE 1. POMIARY ABSORBANCJI DLA SERII IZOMOLOWEJ KOMPLEKSÓW NIKLU(II)

1. Obliczyć wartość absorbancji (A_{obl}) ze wzoru:

$$A_{obl} = [A_{mierz} - (1-X_L)\, A_0]\cdot l$$

gdzie:

A_{mierz} – absorbancja wyznaczona spektrofotometrycznie (**Tabela 1**)
X_L – ułamek molowy liganda w roztworze kompleksu
A_0 – absorbancja czystego roztworu soli niklu(II) ($X_L = 0$)
l – grubość kuwety (1 cm)

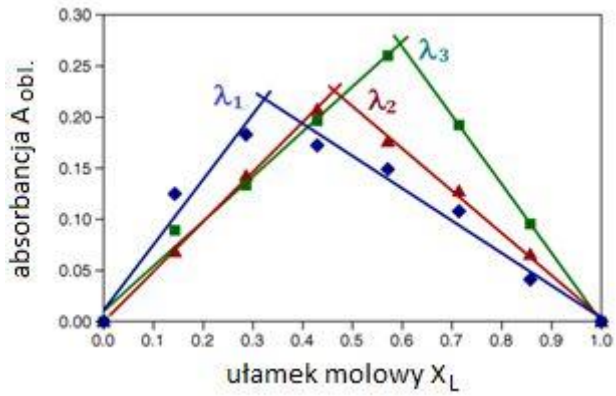
2. Na podstawie uzyskanych wyników wypełnić **Tabelę 3**.

Tabela 3. Wielkości absorbancji (A_{obl}) dla kompleksów niklu(II) o różnej stechiometrii.

Ułamek molowy $[X_L]$*	Absorbancja (A_{obl}) przy różnych wartościach długości fal [nm]				
	λ_1 = 530	λ_2 = 545	λ_3 = 578	λ_4 = 622	λ_5 = 640

ĆWICZENIE 2. WYZNACZENIE LICZBY LIGANDOWEJ KOMPLEKSU NIKLU(II)

1. Dla każdej długości fali wykreślić wykres zależności $A_{obl} = f(X_L)$ jak na przykładowym **Rysunku 2** umieszczonym poniżej:



Rysunek 2. Przykładowy przebieg krzywych zależności $A_{obl} = f(X_L)$.

2. Na podstawie otrzymanych w pkt. 1 zależności wyznaczyć wartość X_L, która odpowiada maksymalnej wartości A_{obl} poprzez rzutowanie punktu „przecięcia prostych" na oś poziomą.
3. Punkt przecięcia prostych jest wprost proporcjonalny do stężenia kompleksu o konkretnej stechiometrii M: L powstałego w roztworze. Wartość liczby ligandowej (n) dla kompleksu niklu(II) z etylenodiaminą (L) obliczyć wykorzystując następujący wzór:

$$n = \frac{X_L}{(1 - X_L)}$$

4. Uzyskane wyniki przedstawić w postaci **Tabeli 4**:

Tabela 4. Wyniki uzyskane w efekcie eksperymentu.

	λ_1 = 530 nm	λ_2 = 545 nm	λ_3 = 578 nm	λ_4 = 622 nm	λ_5 = 640 nm
X_L dla $A_{obl/max}$					
Liczba ligandowa (n)					
Liczba koordynacyjna (LK)					

5. W oparciu o uzyskane wyniki (**Tabela 4**) obliczyć średnią liczbę ligandową oraz liczbę koordynacyjną dla otrzymanego kompleksu. Narysować prawdopodobną strukturę otrzymanego kompleksu niklu(II) z etylenodiaminą (ligand bidentny) i podać jego geometrię.