

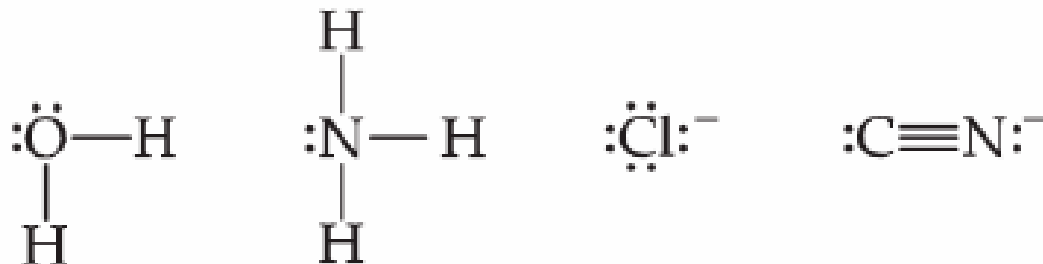
Kompleksi prelaznih metala

Kompleksom prelaznog metala se smatra centralni metalni jon vezan za grupu okolnih molekula ili jona npr:



Ag^+ je naravno metalni jon a dva molekula amonijaka se zovu ligandi. Ligandi su po pravilu ili anjoni ili polarni molekuli ali **moraju** da imaju bar jedan slobodan elektronski par.

Prilikom formiranja kompleksnog jedinjenja ligandi se vezuju za metalni jon; koordinuju se za metal



Kompleksi prelaznih metala

Između metalnog jona i liganda gradi se kovalentna veza koja se malo razlikuje od kovalentnih veza koje smo do sada radili gde dva atoma grade vezu tako što svaki da po jedan elektron.

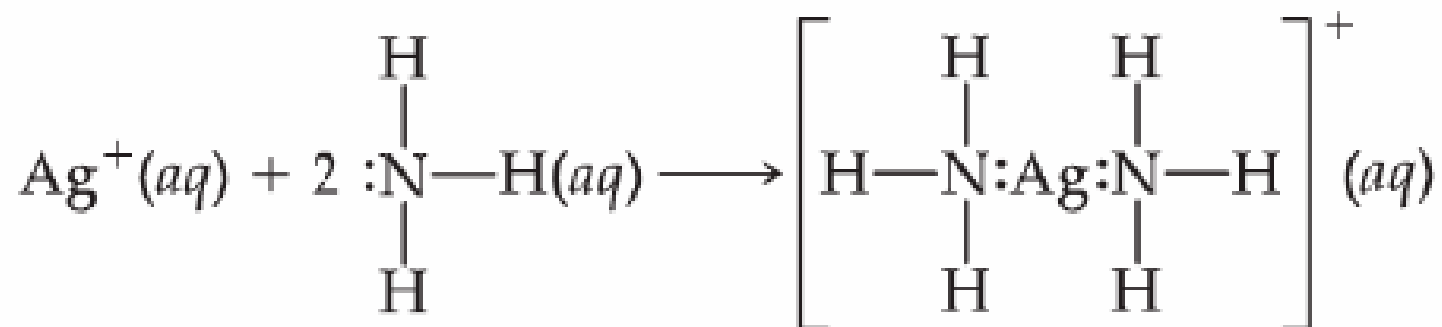
Kod kompleksa veza metal-ligand se ostvaruje tako što se preklopi popunjena orbitala liganda sa praznom orbitalom metala. Rezultat je vezivna molekulska orbitala sa dva elektrona – potpuno isto kao i kod "normalne" kovalentne veze.

Ovo je standardna interakcija između Luisove kiseline (jon metala) i Luisove baze (ligand)

Ovakve veze se zovu još i donorska veza, koordinaciono-kovalentna ili samo koordinaciona (koordinativna) veza.

Kompleksi prelaznih metala

Bitno je zapamtiti da elektroni koji grade vezu originalno potiču sa liganda ali se ponašaju potpuno isto kao i kod ostalih kovalentnih veza gde svaki potiče sa različitg atoma.



Kompleksi prelaznih metala

Alfred Werner – otac koordinacione hemije, grane hemije koja proučava kompleksna jedinjenja.

Predložio da se kompleksna jedinjenja sastoje od metala koji ima dve valenca. Primarna valenca je njegovo jonsko naelektrisanje a sekundarna valenca je koordinacioni broj.

Original Formulation	Color	Ions per Formula Unit	"Free" Cl ⁻ Ions per Formula Unit	Modern Formulation
CoCl ₃ · 6 NH ₃	Orange	4	3	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
CoCl ₃ · 5 NH ₃	Purple	3	2	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CoCl ₃ · 4 NH ₃	Green	2	1	<i>trans</i> -[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl
CoCl ₃ · 4 NH ₃	Violet	2	1	<i>cis</i> -[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl

Kompleksi prelaznih metala

Alfred Werner takođe predložio način pisanja formula kompleksnih jedinjenja gde se kompleksni molekul ili jon stavlja u uglastu zagradu.

Uglasta zagrada označavda je u pitanju kompleksno jedinjenje i da su unutar nje atomi povezani kovalentnim vezama.

Ukoliko je u pitanju kompleksni jon, da bi dobili kompleksno jedinjenje moramo dodati kontra jone koji se pišu izvan uglastih zagrada.



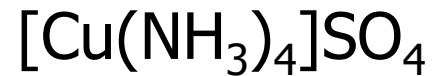
Kompleksni
katjon

Kompleksni
anjon

Neutralni
kompleks

Naelektrisanje kompleksa

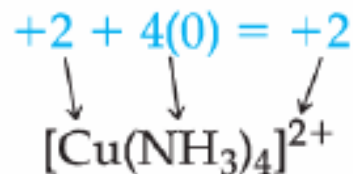
Naelektrisanje kompleksa je jednako zbiru naelektrisanja centralnog metalnog jona i liganada



U ovom jedinjenju prvo možemo odrediti naelektrisanje kompleksa tako što ćemo videti da je SO_4^{2-} kontra jon, a pošto je jedinjenje neutralno znači da kompleksni jon ima naelektrisanje 2+

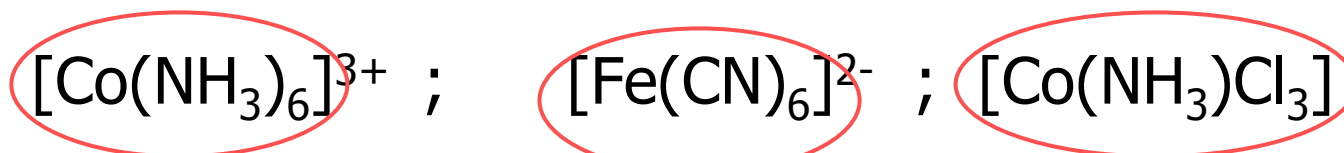


Naelektrisanje jona bakra mozemo odrediti tako što znamo da je amonijak neutralan molekul a kompleksni jon je 2+, to znači da jon bakra mora biti 2+



Naelektrisanje kompleksa

Kompleksi mogu biti pozitivno naelektrisani – kompleksni katjoni, negativno naelektrisani – kompleksni anjoni i neutralni molekuli – kompleksni molekuli



Kompleksni
katjon

Kompleksni
anjon

Neutralni
kompleks

Koordinacioni broj

Broj atoma koji su direktno vezani za centralni metalni jon se zove koordinacioni broj (KB)

Najčešće je KB=4 i KB=6 ali ima dosta kompleksa sa KB=2 i KB=5

Neki metalni joni uvek grade komplekse sa istim koordinacionim brojem (Co^{3+} KB=6; Cr^{3+} KB=6; Pt^{2+} KB=4)

Uglavnom metalni joni grade komplekse sa različitim KB i to zavisi od brojnih faktora od kojih su najznačajniji:

- Veličina liganda – ako je ligand veliki molekul može manje da ih se smesti oko metalnog jona $[\text{FeF}_6]^{3-}$ i $[\text{FeCl}_4]^-$
- Naelektrisaje liganada – oko metalnog jona može da se smesti manje negativno naelektrisanih liganada jer se međusobno odbijaju $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

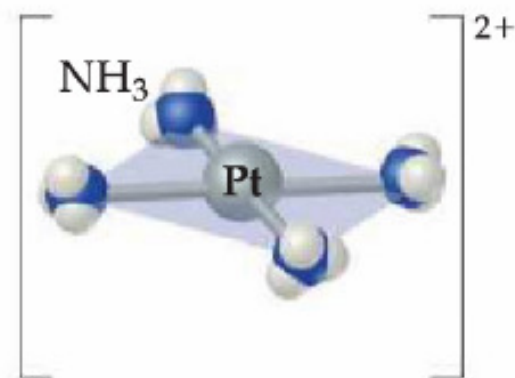
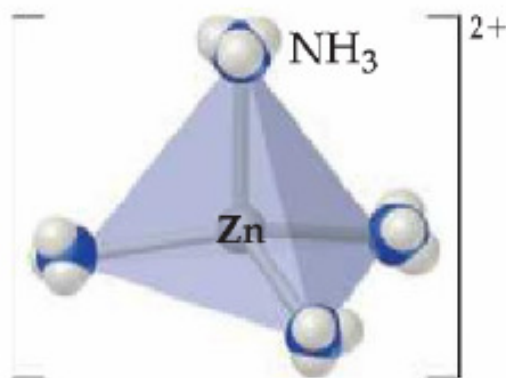
Geometrija kompleksa

Kompleksi sa $KB=2$ su linearni

Kompleksi sa $KB=4$ se javljaju u dve geometrije – tetraedarska i kvadratno planarna

Većina kompleksa sa $KB=4$ se javlja u tetraedarskoj geometriji

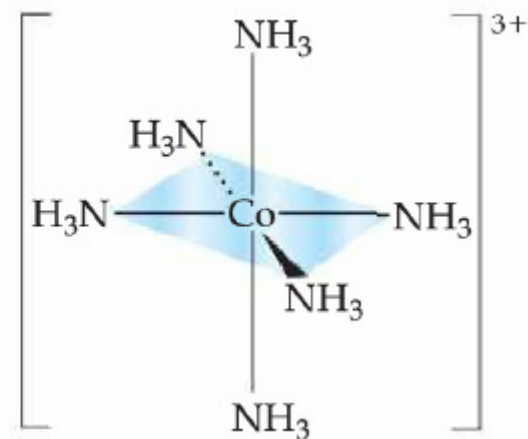
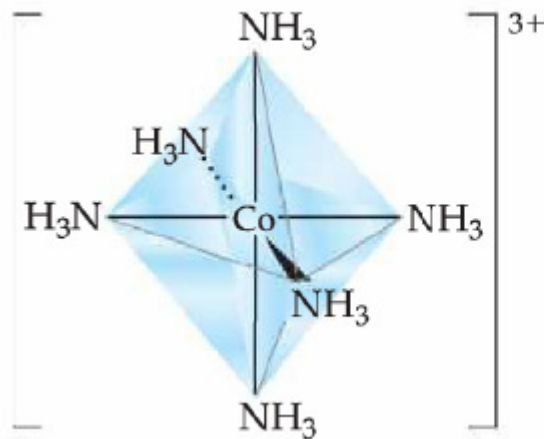
U kvadratno planarnoj geometriji se nalaze samo oni kompleksi kod kojih se u valentnoj ljusci metalnog jona nalazi 8 d elektrona (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+})



Geometrija kompleksa

Kompleksi sa KB=5 se javljaju u geometriji trigonalne bipiramide

Kompleksi sa KB=6 se javljaju najčešće u oktaedrskoj geometriji



Ligandi

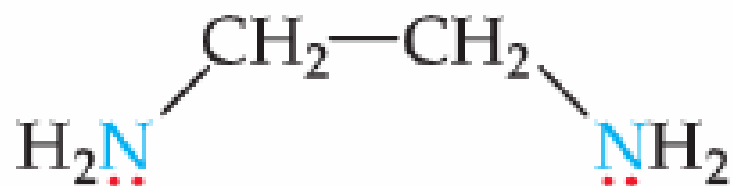
Atom liganda koji je direktno vezan za centralni metalni jon se zove donorski atom

Ligandi koji imaju samo jedan donorski atom (NH_3 , H_2O , Cl^- , CN^-) se zovu monodentatni (jedan zub) ligandi

Postoje i ligandi sa više od jednim donorskim atomom i oni se zovu polidentatni (više zuba) ligandi. U zavisnosti od broja donorskih atoma mogu biti bidentatni (2), tridentatni (3), tetridentatni (4), pentadentatni (5), heksadentatni (6)...

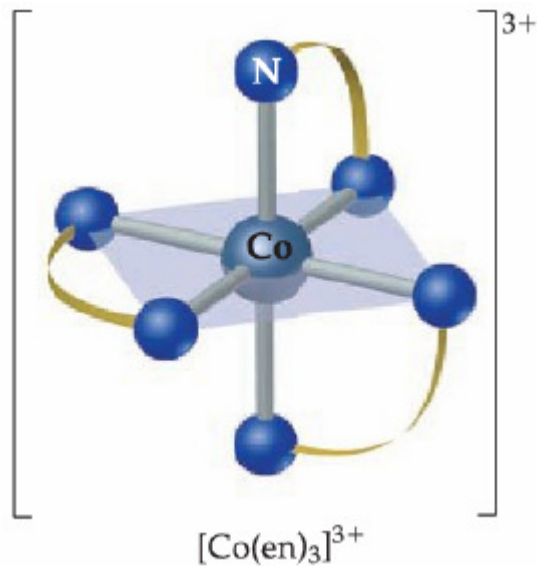
Ovi ligandi se još zovu i helatni ligandi

Etilendiamin je najstandardniji primer bidentatnog liganada

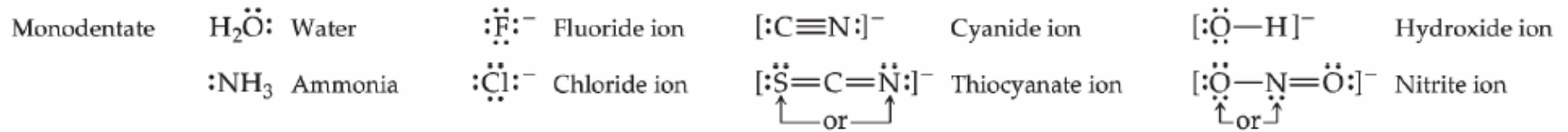


Ligandi

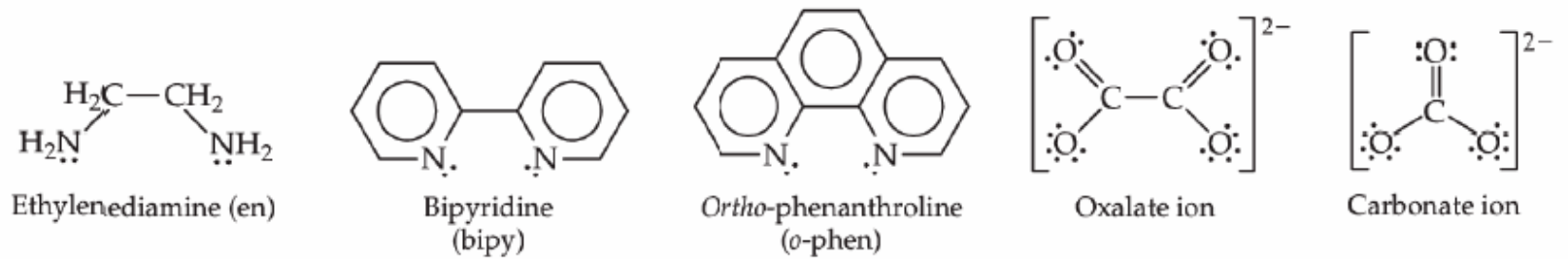
Za jon Co^{3+} koji ima $\text{KB}=6$ mou da se vežu tri molekula etilendiamina u oktaedarskoj geometriji



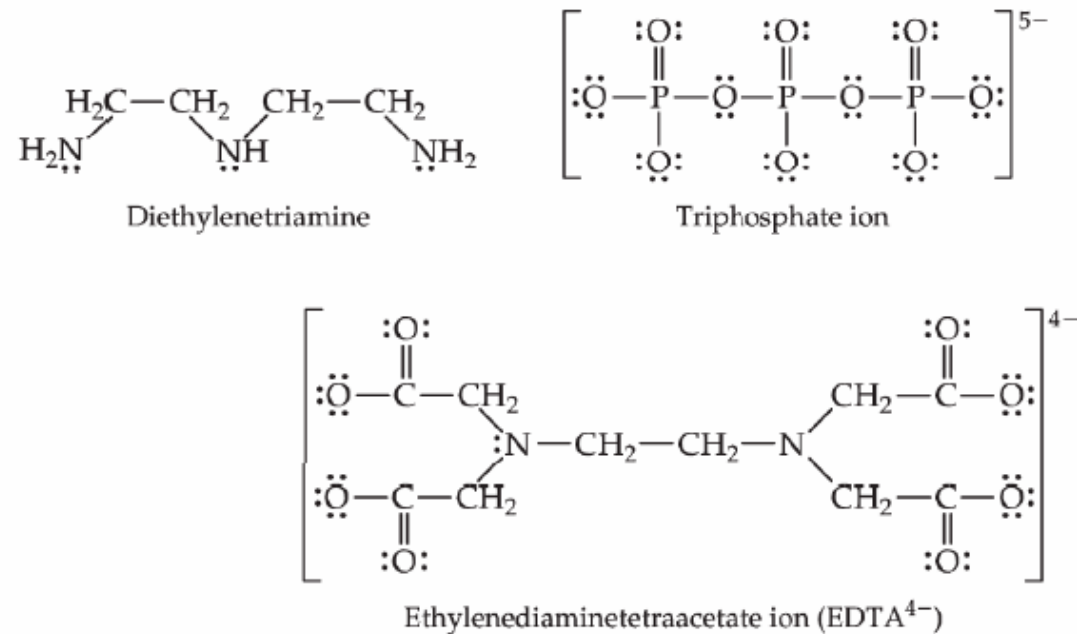
Ligandi



Bidentate



Polydentate



Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Izomeri su jedinjanja koja imaju isti sastav (istu molekulsku formulu) ali različiti raspored atoma u prostoru.

Izomerija je veoma česta pojava kod kompleksnih jedinjanja (još je češća u organskoj hemiji). Izomeri često, bez obzira što se sastoje od isti atoma, imaju veoma različite fizičke i hemijske osobine.

Postoje dve vrste izomerije kod kompleksnih jedinjenja:

1. Strukturna izomerija – ova vrsta izomerije je prouzrokovana različim povezivanjem atoma
2. Stereoizomerija – svi atomi su isto povezani ali različito raspoređeni u prostoru

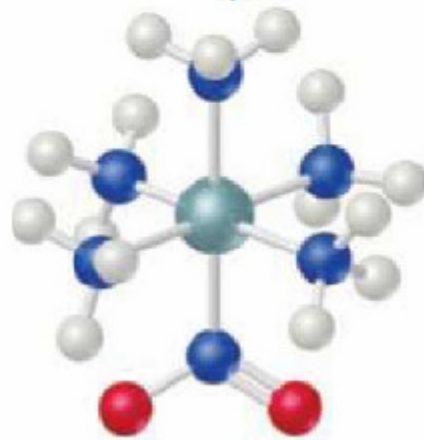
Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Strukturna izomerija - atomi su različito povezani

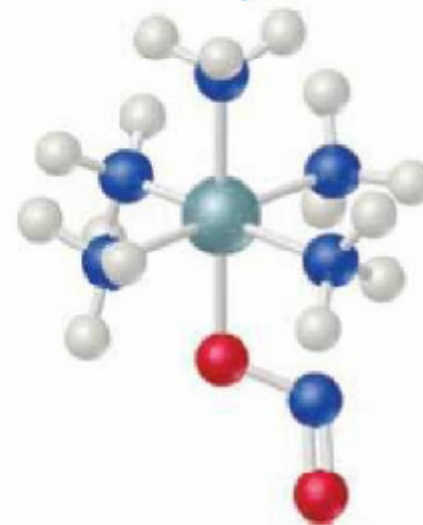
- Vezivna izomerija – neki ligandi mogu na dva načina (preko dva atoma) da se vežu za metalni jon. Primer je NO_2^- ligand koji se može vezati za metal preko atoma azota (tada se piše kao NO_2^- i zove se nitro ligand) ili preko atoma kiseonika (tada se piše ONO^- i zove se nitrito ligand)

Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Vezivna izomerija



Nitro isomer



Nitrito isomer

Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Strukturalna izomerija - atomi su različito povezani

- Jonizaciona izomerija ili izomerija koordinacione sfere – ukoliko se u jednom izomeru ligand nalazu u okviru kompleksa a u drugom kao kontra jon

Primer: $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ se javlja uobliku tri strukturalna izomera

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – ljubičasto jedinjenje

$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – zeleno jedinjenje

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – zeleno jedinjenje

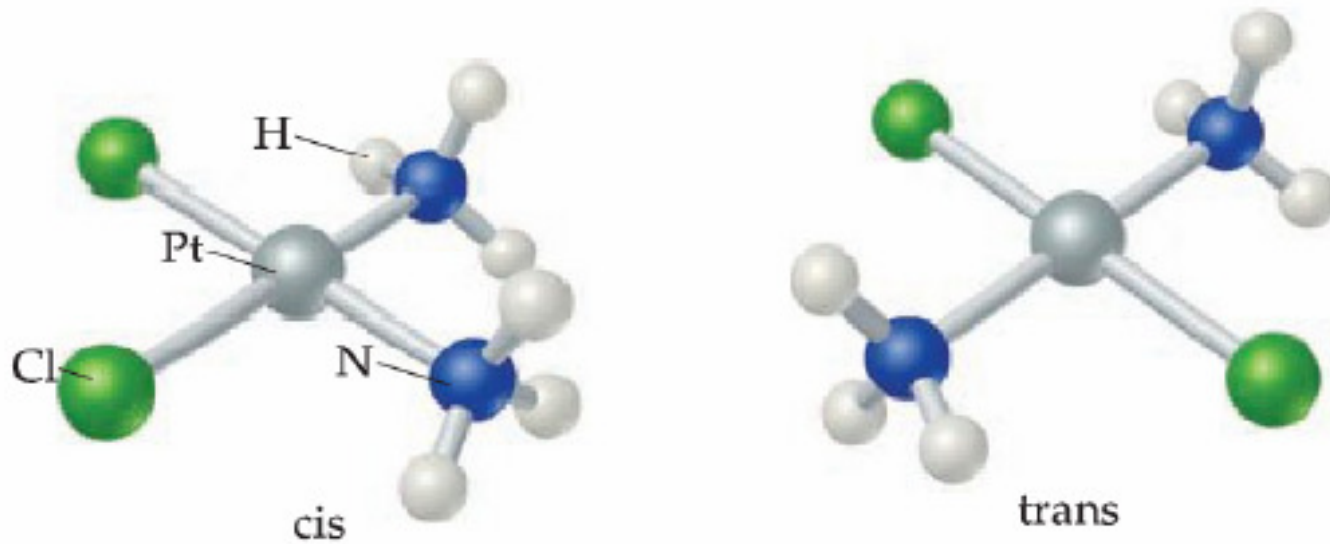
Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Stereoizomerija - atomi su isto povezani ali se razlikuju na osnovu svog rasporeda u prostoru.

- Geometrijska izomerija ili *cis-trans* izomerija. Javlja se kod kvadratno planarnih i oktaedarskih kompleksa. Ne javlja se kod tetraedarskih kompleksa. Kada se dva liganda nalaze pod uglom od 90° (u kvadratno planarnom ili oktaedarskom kompleksu) tada su oni u *cis* položaju. Kada se dva liganda nalaze pod uglom od 180° (u kvadratno planarnom ili oktaedarskom kompleksu) tada su oni u *trans* položaju. Fizičke i hemijske osobine *cis* i *trans* izomera mogu biti veoma različite pa se zato lako i razdvajaju. Npr. *cis* platina veoma uspešan lek protiv raka, *trans* izomer istog jedinjenja potpuno neaktivan

Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Geometrijska izomerija ili *cis-trans* izomerija.



Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Stereoizomerija - atomi su isto povezani ali se razlikuju na osnovu svog rasporeda u prostoru.

- Optička izomerija. Optički izomeri (zovu se još i enantiomeri) se odnose kao predmet i lik u ogledalu koji se ne mogu preklopiti. Naša leva i desna ruka poseduju optičku izomeriju.

Optičku izomeriju poseduju molekuli koji nemaju nijedan element simetrije (osim neparnih osa rotacije)

Optička izomerija se najčešće javlja kod tetraedarskih kompleksa (kad su sva četiri liganda različita) i kod oktaedarskih kompleksa sa tri bidentatna liganda.

Enantiomeri imaju iste fizičke i hemijske osobine (veoma se teško razdvajaju) i jedino se razlikuju kada interaguju sa nekim drugim optičkim izomerima.

Izomerija kod kompleksnih jedinjenja

Optička izomerija.

