

KOORDINACIONA JEDINJENJA

KOMPLEKSI

- Nastaju sjedinjavanjem „prostih“ jedinjenja ili jona, zbog čega se nazivaju kompleksna (složena) jedinjenja.



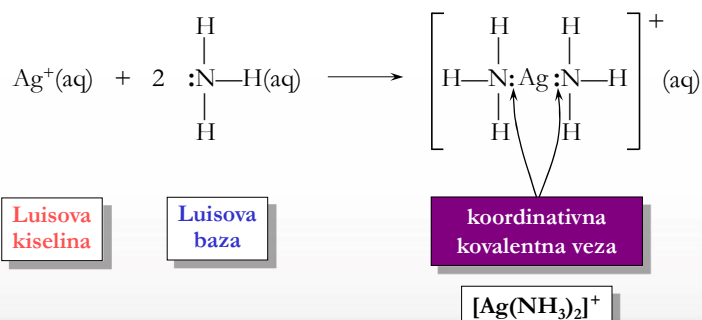
- Nastanak kompleksa se prepoznaje po promeni boje rastvora tokom reakcije.

© TMF

KOORDINACIONA JEDINJENJA

KOMPLEKSI

- Metali koji grade komplekse ponašaju se kao Luisove kiseline: primaju elektronski par nekog molekula ili jona → nastaje **koordinativna veza** (donorsko-akceptorska), zbog čega se kompleksi nazivaju koordinaciona jedinjenja.

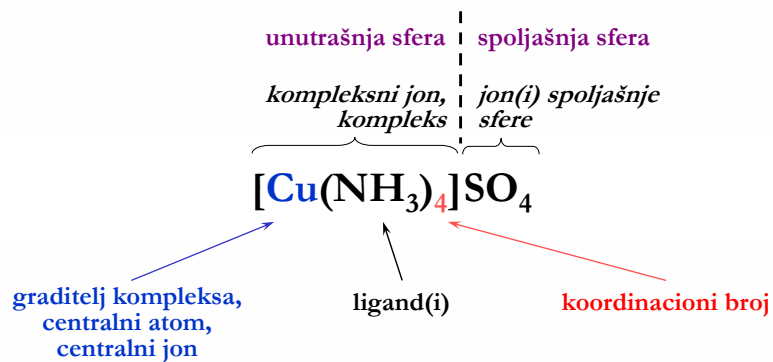


© TMF

2

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STRUKTURA

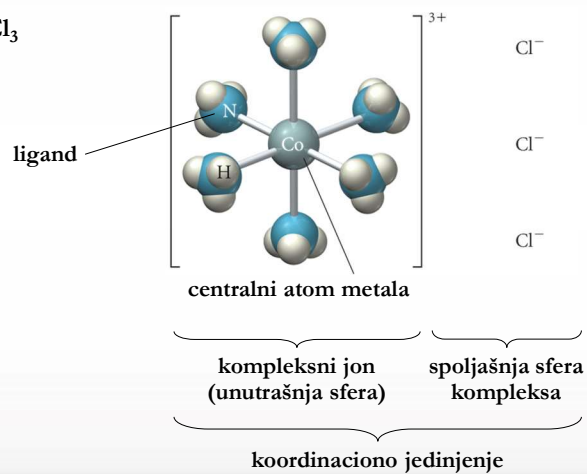
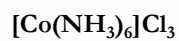


© TMF

3

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STRUKTURA



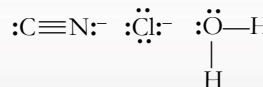
© TMF

4

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STRUKTURA

- Graditelj kompleksa je uvek **jon metala**:
 - najčešće jon prelaznog metala (d-elementa),
 - ređe jon metala glavnih grupa (npr. Be^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}).
- Centralni atom je uvek kiselina Luisovog tipa. Većina prelaznih elemenata ima prazne d-orbitale koje se popunjavaju prilikom vezivanja liganada sa slobodnim elektronskim parovima i stvaranja koordinativne veze.
- Centralni jon može imati različita oksidaciona stanja, tj. naelektrisanja.
- Ligandi su molekuli ili joni koji imaju slobodne elektronske parove i ponašaju se kao Luisove baze pri vezivanju za centralni jon. Mogu biti:
 - negativni: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , SCN^- , CO_3^{2-} , NO_2^- ...
 - neutralni: H_2O , NH_3 , CO , NO , organski amini...
 - pozitivni (retki): NO^+



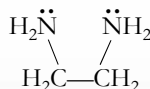
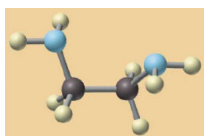
© TMF

5

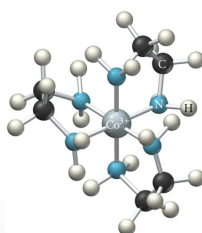
KOORDINACIONA JEDINJENJA

STRUKTURA

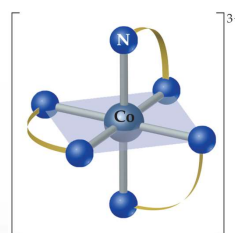
- Neki ligandi imaju više slobodnih elektronskih parova i mogu graditi više koordinativnih veza, pa se nazivaju bidentatni, tridentatni, tetradentatni, odnosno **polidentatni**.
- Ako se polidentatni ligandi koordiniraju za isti centralni atom grade prstenove, pa se nazivaju i helatni ligandi.



Etilendiamin (en)



$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

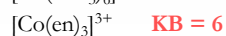
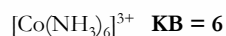
© TMF

6

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STRUKTURA

- Koordinacioni broj (KB) je broj koordinativnih veza između centralnog atoma kompleksa i liganada.



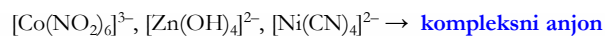
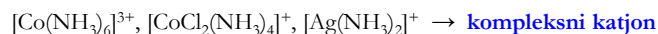
- Češći su parni koordinacioni brojevi:
 - $2 \rightarrow \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+ \dots$
 - $4 \rightarrow \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Au}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \dots$
 - $6 \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{4+} \dots$
- KB zavisi od veličine centralnog atoma, veličine i naelektrisanja liganada:
 - veći centralni atom $\rightarrow$ veći KB,
 - veći ligandi $\rightarrow$ manji KB,
 - negativni ligandi $\rightarrow$ manji KB, neutralni ligandi $\rightarrow$ veći KB.

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STRUKTURA

- Unutrašnja sfera (kompleks) može biti:

- katjon,
- anjon,
- neutralan.



- Spoljašnja sfera može sadržati bilo koje jone, a koordinaciono jedinjenje u celini mora biti elektroneutralno.

KOORDINACIONA JEDINJENJA

NOMENKLATURA

- Katjon-anjon (crtica se piše samo između katjona i anjona).



heksa**ammin**kobalt(III)-hlorid

- Redosled u nazivu katjonskog kompleksa: broj i naziv liganada, naziv centralnog atoma, oksidacioni broj centralnog atoma u zagradi (sve kao jedna reč), crtica, naziv anjona.



tri**ammin**tri**hlorid**o**kobalt**(III) → *Ligandi se navode po abecednom redu (i u formuli i u nazivu).*



natrijum-tetra**hidroksid**o**kobalt**(II)

- Redosled u nazivu anjonskog kompleksa: naziv katjona, crtica, broj i naziv liganada, *latinski* naziv centralnog atoma uz izmenu i dodatak nastavka **-at**, oksidacioni broj centralnog atoma u zagradi.

KOORDINACIONA JEDINJENJA

NOMENKLATURA

- Broj liganada: mono, di, tri, tetra, penta, heksa, hepta, okta, nona, deka...
- Nazivi liganada:

- anjonski (dodatak nastavka **-o**)

F^-	fluorid o	SO_4^{2-}	sulfat o
Cl^-	hlorid o	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosulfat o
Br^-	bromid o	CN^-	cijanid o
I^-	jodid o	SCN^-	tiocijanat o
OH^-	hidroksid o		

- neutralni i pozitivni

H_2O	akva	NH_3	ammin
CO	karbonil	NO^+	nitrozil

KOORDINACIONA JEDINJENJA

NOMENKLATURA

- Latinski naziv centralnog atoma (brisanje **-um** i dodatak nastavka **-at**):

Co	kobalt at	Ag	argent at
Ni	nikel at	Au	aur at
Al	alumin at	Pt	platin at
Zn	cink at	Hg	hidrargir at (ili merkurat)
Pb	plumb at	Fe	fer at
Cu	kupr at	Sn	stan at

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ heksaakvanikal(II)-nitrat

$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ kalijum-tetrahloronikelat(II)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{CO}_3)_3$ heksaakvagvožde(III)-karbonat

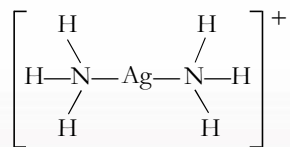
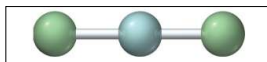
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ amonijum-heksacijanidoferat(III)

KOORDINACIONA JEDINJENJA

GRAĐA

- Koordinacioni broj 2
- linearna građa

- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$
- sp hibridizacija

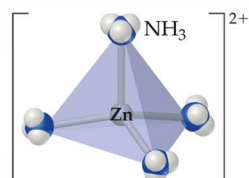
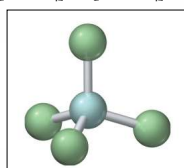


KOORDINACIONA JEDINJENJA

GRAĐA

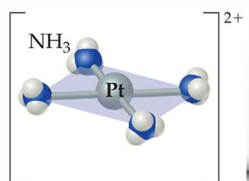
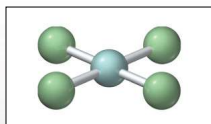
- Koordinacioni broj 4
- tetraedarska građa

- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
- sp^3 hibridizacija



- kvadratno-planarna građa

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
- dsp^2 hibridizacija



© TMF

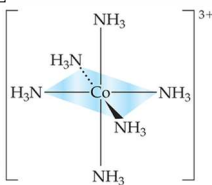
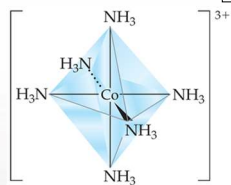
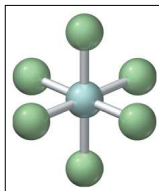
13

KOORDINACIONA JEDINJENJA

GRAĐA

- Koordinacioni broj 6
- oktaedarska građa

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
- d^2sp^3 ili sp^3d^2 hibridizacija



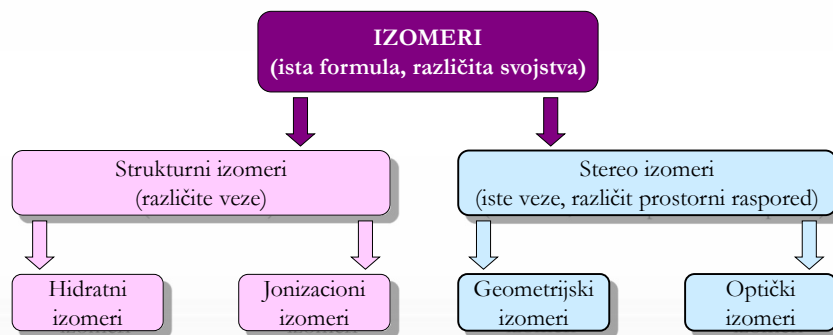
© TMF

14

KOORDINACIONA JEDINJENJA

IZOMERIJA

- Izomeri su jedinjenja koja imaju istu molekulsku formulu (ukupni sastav), a različita svojstva.



© TMF

15

KOORDINACIONA JEDINJENJA

IZOMERIJA

- Hidratni izomeri** su jedinjenja kod kojih se voda pojavljuje i kao ligand i kao kristalna voda.

❖ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ zbirna formula jedinjenja koje ima tri izomera:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	ljubičast
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	svetlo-zelen
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	tamno-zelen

- Jonizacioni izomeri** su jedinjenja kod kojih je različit položaj jona u kompleksu.

❖ $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3 \rightarrow$ zbirna formula jedinjenja koje ima dva izomera:

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	crveno-ljubičast
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4] \text{Br}$	crven

© TMF

16

KOORDINACIONA JEDINJENJA

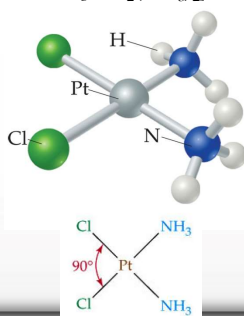
IZOMERIJA

■ Geometrijski izomeri su jedinjenja kod kojih je različit prostorni raspored liganada oko centralnog atoma.

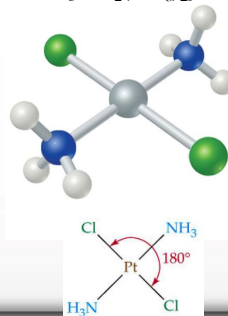
- Javljaju se kod kvadratno-planarnih i oktaedarskih kompleksa.

❖ $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ → jedinjenje koje ima dva izomera:

cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



© TMF

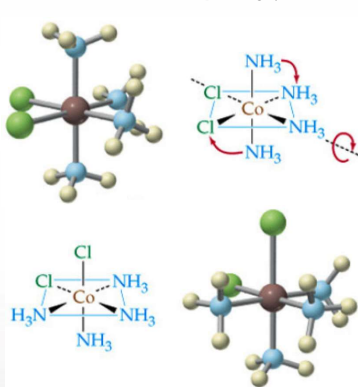
17

KOORDINACIONA JEDINJENJA

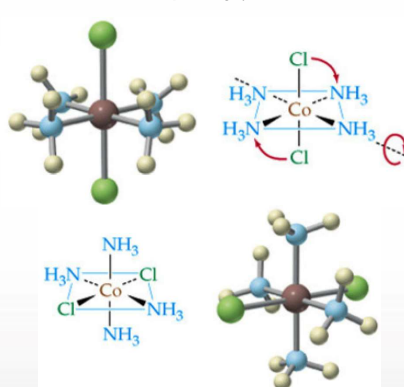
IZOMERIJA

❖ $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ → kompleks koji ima četiri izomera:

cis- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



trans- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



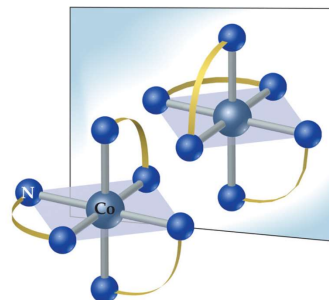
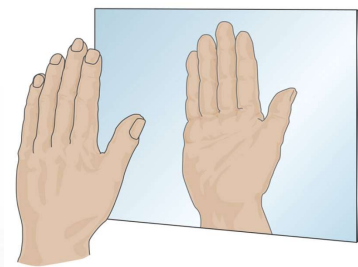
© TMF

18

KOORDINACIONA JEDINJENJA

IZOMERIJA

- Optički izomeri su jedinjenja kod kojih je raspored liganada takav da se dva izomerna oblika odnose kao predmet i lik u ogledalu.
- Dva izomerna oblika se nazivaju **enantiomeri**.

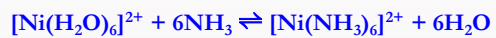
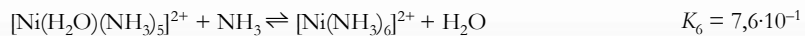
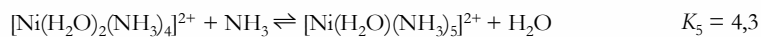
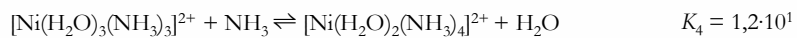
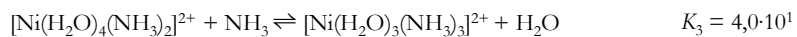
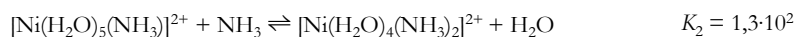
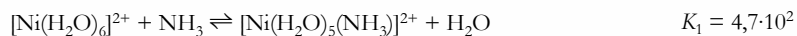


$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STABILNOST

- Kompleksi nastaju u vodenim rastvorima mehanizmom izmene liganada kroz niz ravnotežnih reakcija.



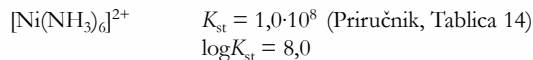
$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 = 1,0 \cdot 10^8 = K_{st}$$

Konstanta stabilnosti (nastajanja)
kompleksnog jona

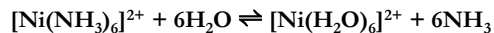
KOORDINACIONA JEDINJENJA

STABILNOST

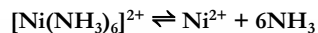
- Vrednosti K_{st} su često date kao $\log K$:



- Jonizacija kompleksnog jona u vodenom rastvoru:



ili



$$K_{nst} = \frac{1}{K_{st}} = \frac{1}{1,0 \cdot 10^8} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

Konstanta nestabilnosti (jonizacije)
kompleksnog jona

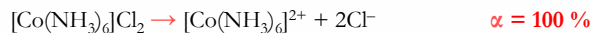
- Faktori stabilnosti kompleksa su:

- međusobni afinitet graditelja kompleksa i liganada (neki graditelji npr. imaju veći afinitet prema O-donorima, a neki prema N-donorima),
- veličina i naelektrisanje, kako graditelja kompleksa, tako i liganada.

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STABILNOST

- U vodenom rastvoru prvo dolazi do **disocijacije** kompleksnog jedinjenja:

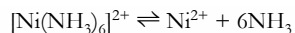


- Zatim dolazi do **jonizacije** kompleksnog jona:



$$K_{nst} = \frac{1}{K_{st}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^4} = 4,0 \cdot 10^{-5}$$

- Poređenje stabilnosti kompleksa:



$$K_{nst} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{nst}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) > K_{nst}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$$

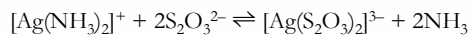
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je nestabilniji, više jonizuje

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je stabilniji

KOORDINACIONA JEDINJENJA

STABILNOST

- U kom smeru se odigrava sledeća reakcija?



$$K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,7 \cdot 10^7 \text{ (Priručnik, Tablica 14)}$$

$$K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2,9 \cdot 10^{13}$$

$$K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) < K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})$$

- Stabilniji je kompleks $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, favorizovano je njegovo stvaranje.
- **Reakcija se odigrava u direktnom smeru**, dolazi do izmene liganada.

KOORDINACIONA JEDINJENJA

PRIMER ISPITNOG PITANJA

- Napisati hemijsku formulu kompleksnog jedinjenja: magnezijum-diammintetracijanidomanganata(II).
- Hemijskim jednačinama predstaviti disocijaciju ovog jedinjenja u vodi i jonizaciju kompleksnog jona. Napisati izraz za konstantu stabilnosti kompleksnog jona.
- Navesti tip prostorne građe kompleksnog jona. Objasniti geometrijsku izomeriju koja postoji kod kompleksnog jona i skicirati moguće izomere.