

KOMPLEKSI



KOORDINACIONA ili KOMPLEKSNA JEDINJENJA

Druga polovina XIX i početak XX veka...

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (čak tri jedinjenja - izomerija!)

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$

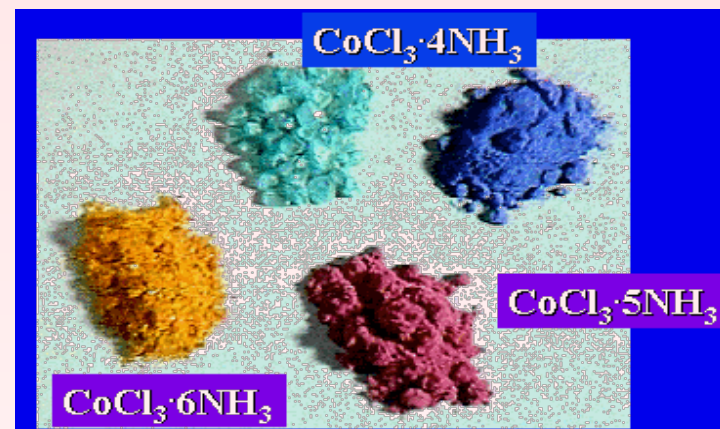
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

amonijakati

kristalohidrati



Alfred Werner (1866 - 1919)

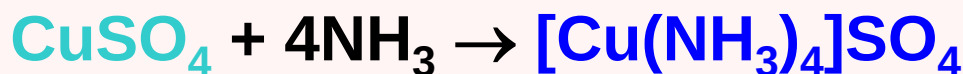
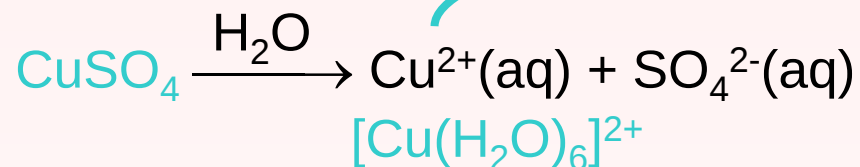
Nobelova nagrada za hemiju 1913.

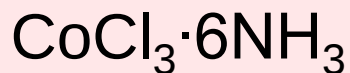
Nazivi: jedinjenja drugog (višeg) reda,
koordinaciona jedinjenja,
kompleksna jedinjenja,
kompleksi,
kompleksne soli

KARAKTERISTIKE:

- Nastaju spajanjem „prostih” jedinjenja ili jona, otuda naziv **KOMPLEKSNA** (složena) **JEDINJENJA**.
- Postojanje koordinativne (donorsko-akceptorske veze), otuda naziv **KOORDINACIONA JEDINJENJA**.

Prepoznavanje: **promena boje tokom reakcije, pojava uglastih zagrada, [], u formuli.**

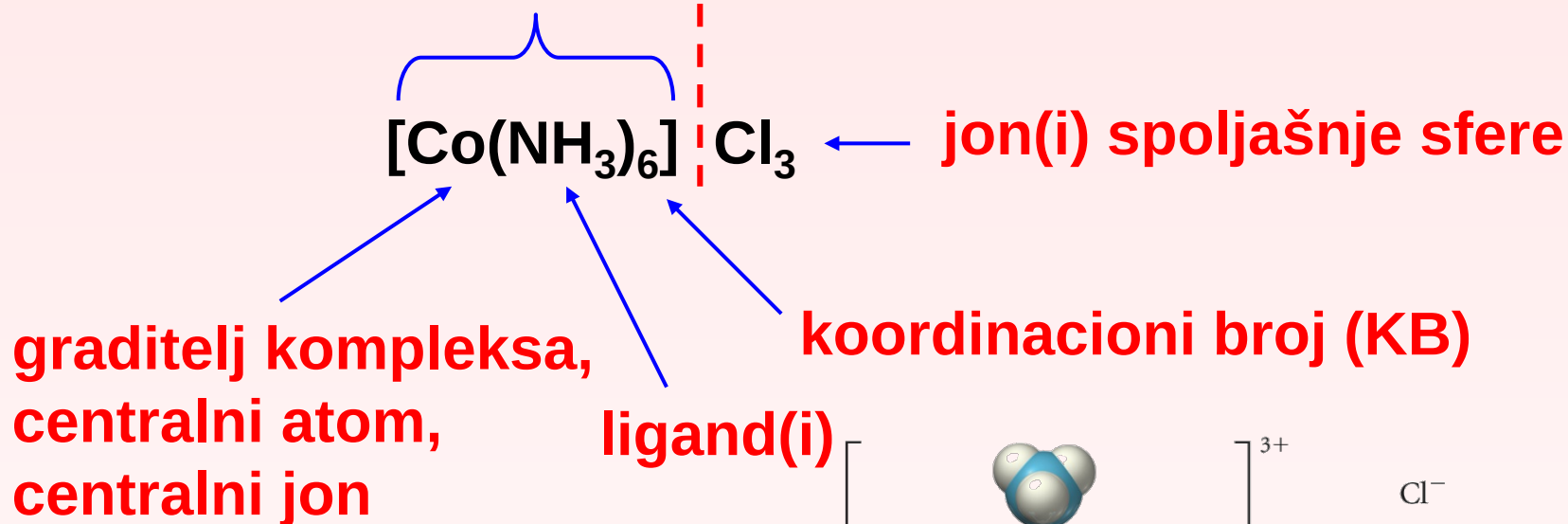




TERMINOLOGIJA:

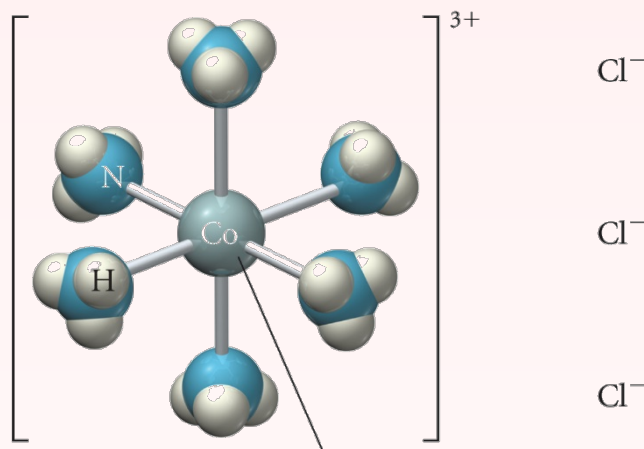
unutrašnja sfera | spoljašnja sfera

kompleksni jon, kompleks



kako to izgleda u rastvoru:

©TMF



GRADITELJI KOMPLEKSA

Graditelji kompleksa su **joni metala**:

- najčešće se radi o **jonima d-elemenata (svi su metali!)**
- ređe se radi o **jonima metala glavnih grupa** (npr. Be^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}).

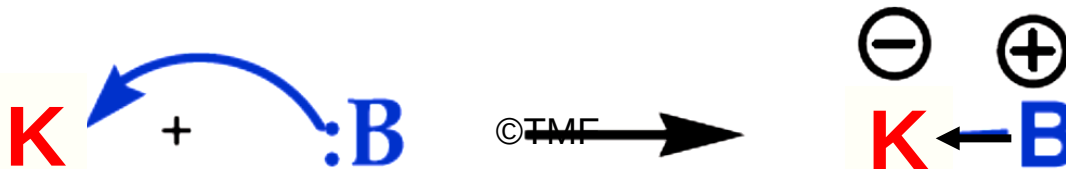
Centralni atom je uvek **kiselina Luisovog tipa** (ima prazne orbitale).

Može imati različita oksidaciona stanja, tj. naelektrisanja.

Podsećanje na Luisovu teoriju kiselina i baza

BAZA: Supstanca koja **daje elektronski par** pri stvaranju kovalentne veze (mora imati bar jedan slobodni elektronski par, nukleofilna čestica).

KISELINA: Supstanca koja **prima elektronski par** (mora imati manjak elektrona, elektrofilna čestica).



UNUTRAŠNJA I SPOLJAŠNJA SFERA

Unutrašnja sfera (kompleks) može biti:
katjon, anjon, ili neutralna čestica

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ - kompleksni katjon

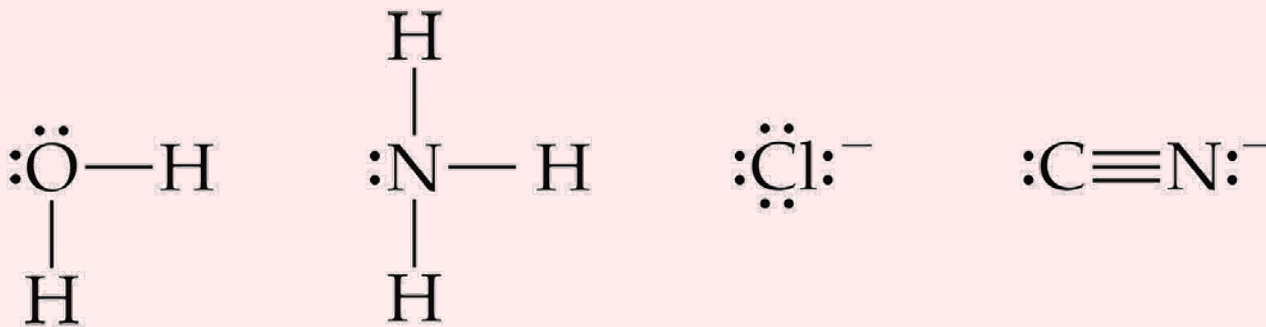
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ - kompleksni anjon

$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$, $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^0$ - unutrašnji kompleks,
unutrašnja kompleksna so

Ako postoje, u spoljašnjoj sferi možemo imati bilo koje jone,
važno je da koordinaciono jedinjenje u celini bude
elektroneutralno.

LIGANDI

Imaju slobodan elektronski par ili više njih - **Luisove baze**.



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^{+}

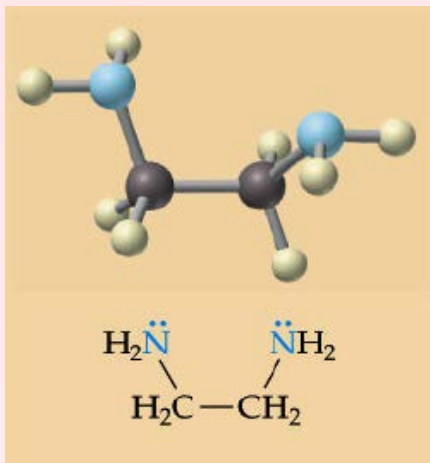
Neki ligandi imaju više slobodnih elektronskih parova i mogu graditi više koordinativnih veza, pa se zovu:

bidentatni, tridentatni, tetradentatni - u opštem slučaju **polidentatni**.

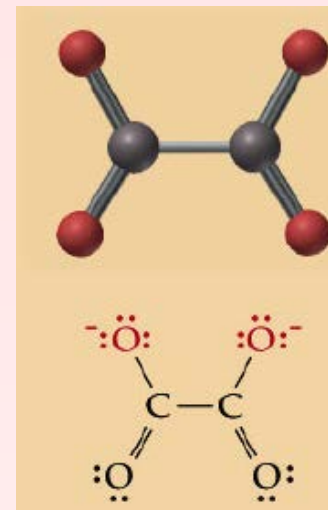
Ako se koordiniraju za isti centralni atom grade prstenove - **helatni**.

Ako se koordiniraju za dva centralna atoma grade mostove - **mostovni**.

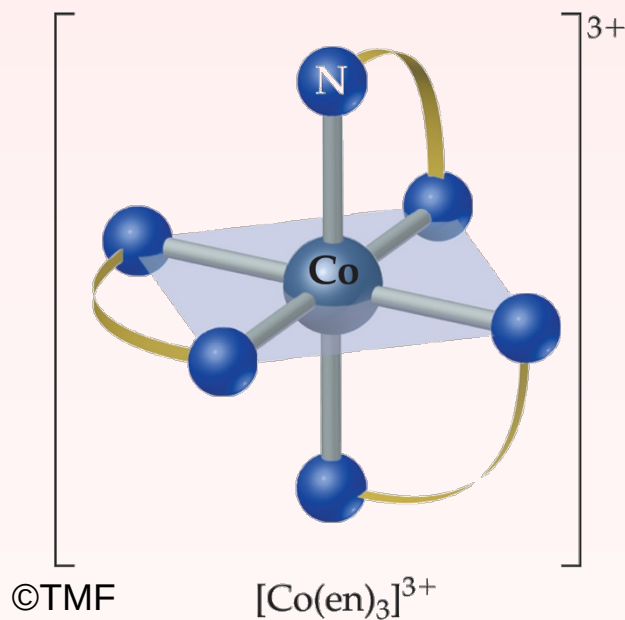
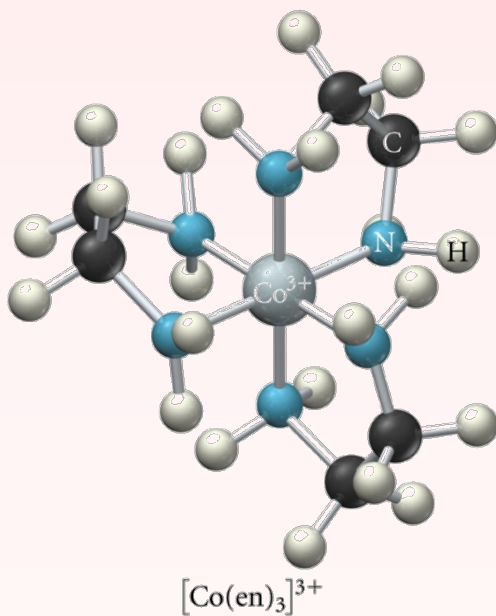
Primeri polidentatnih liganada:



etilendiamin, en

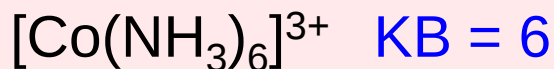


oksalat-jon, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ox



KOORDINACIONI BROJ (KB)

Koordinacioni broj je broj koordinativnih veza između liganada i centralnog atoma graditelja kompleksa.



KB se uglavnom kreću od 2 do 9.

Češći su **parni** KB: 2, 4, 6, 8.

Ređi su **neparni** KB: 3, 5, 7.

KB zavisi od veličine centralnog atoma, veličine i naelektrisanja liganada:

- Veći centralni atomi - veći KB.
- Veći ligandi - manji KB.
- Neutralni ligandi - veći, a negativni ligandi - manji KB.

NOMENKLATURA KOMPLEKSA

Osnovni princip: **katjon-anjon** (kao natrijum-hlorid, **sa crticom!**)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - **kompleksni jon je katjon**

heksaaminkobalt(III)-hlorid

Redosled u nazivu: broj i naziv liganada, naziv centralnog atoma, oksidacioni broj u zagradi (sve jedna reč!), crtica, naziv anjona

Broj liganada: mono, di, tri, tetra, penta, hekza, hepta ...

$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$ - **elektroneutralno, nema katjona/anjona**

triammintrihloridokobalt(III) (abeceda, isti redosled kao u formuli!)

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ - **kompleksni jon je anjon**

natrijum-tetrahidroksidokobalt(II)

neutralni i pozitivni ligandi:

H_2O	akva	NH_3	ammin
CO	karbonil	NO^+	nitrozil

anjonski ligandi:

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

Nazivi centralnog atoma kod **negativnih** jona:
na latinsku osnovu naziva hemijskog elementa
dodati nastavak **at**.

lako: Co, Ni, Al, Zn ...

teško(?): Ag, Sn, Pb, Hg, Fe, Cu ...

Primeri:

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

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

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

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

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ **tetrakarbonilnikal(0)**

Test:

natrijum-trihloridostanat(II),

kalijum-heksatiocijanatomanganat(II),

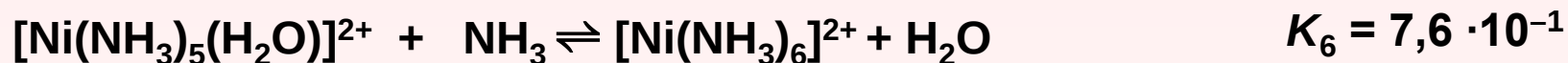
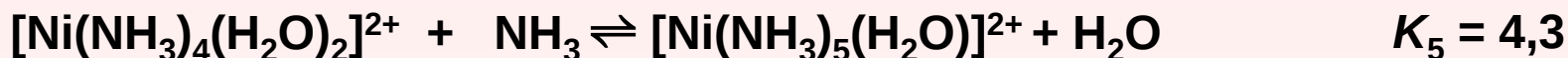
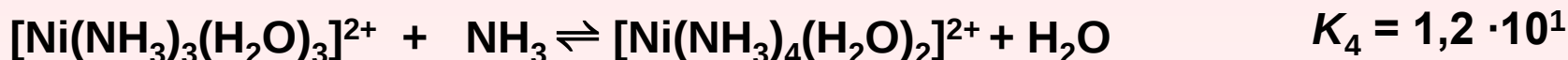
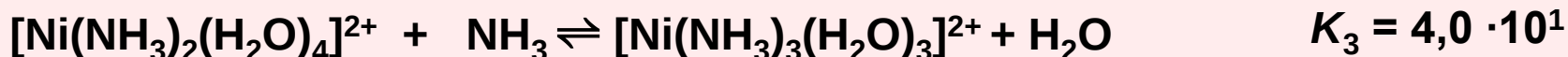
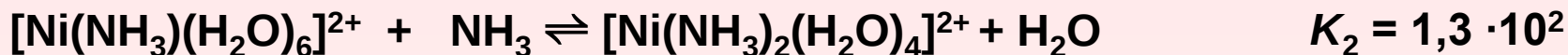
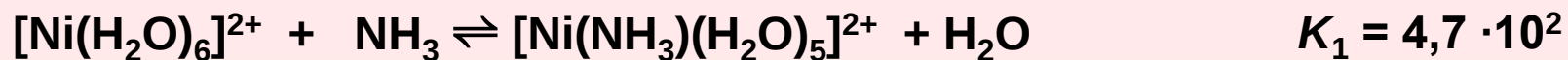
tetraammindibromidohrom(III)-sulfat-dekahidrat,

kalcijum-disulfidohidrargirat(II)

Opšta hemija II, 2. poglavlje, str. 13: ^{©TMF}Nomenklatura neorganskih supstanci.

NASTANAK KOMPLEKSA I RAVNOTEŽE

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



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

K_{st} - konstanta stabilnosti (**nastajanja**) kompleksnog jona

Iz praktičnih razloga $K_1, K_2 \dots$ često su date kao $\log K$ ili $\text{p}K$, a mogu biti i kumulativne vrednosti (Priručnik).



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

K_{nst} - konstanta nestabilnosti (**jonizacije**) kompleksnog jona

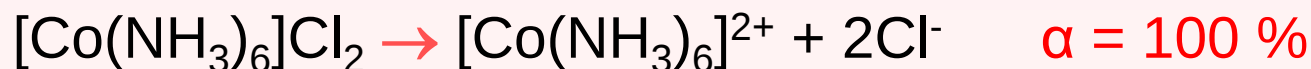
Često pišemo uprošćeno: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$

Faktori stabilnosti?

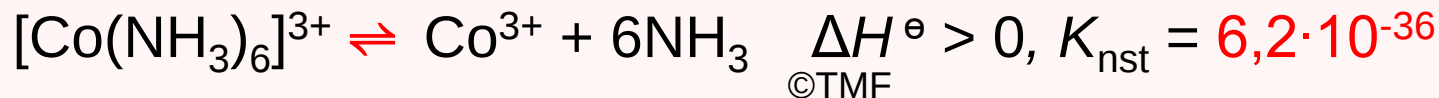
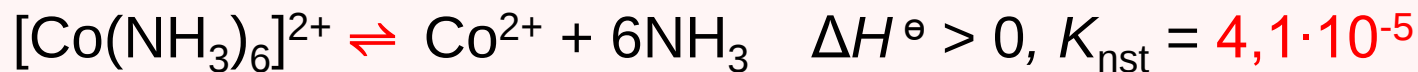
- Međusobni afinitet graditelja kompleksa i liganada (neki graditelji npr. „vole” O-donore, a neki N-donore).
- Veličina i naelektrisanje, kako graditelja, tako i liganada.

VODITI RAČUNA!

Disocijacija:



Jonizacija:



HEMIJSKA VEZA U KOMPLEKSIMA

Vežu u kompleksima objasnićemo na osnovu **Teorije valentne veze** uzimajući u obzir hibridizaciju koja ovde ima nezaobilaznu ulogu.

U odnosu na kovalentna jedinjenja postoje određene **specifičnosti**:

- bitna je uloga d-orbitala
- hibridne orbitale moraju biti prazne
- **pravilo 18 e⁻**: $s^2 + p^6 + d^{10}$ (analogno pravilu okteta)
- važna su magnetna svojstva (Opšta hemija 1):
 - dijamagnetizam,
 - paramagnetizam.

Po broju nesparenih e⁻ kompleksi se dele na:

- visokospinske,
- niskospinske.

Visokospinski kompleksi imaju **maksimalno** mogući broj nesparenih e⁻.

Niskospinski kompleksi imaju **jedan** ili **nijedan** nespareni e⁻.

Po učešću orbitala u hibridizaciji kompleksi se dele na:

- unutrašnje-orbitalne,
- spoljašnje-orbitalne.

Primer za KB = 6:

- d^2sp^3
- sp^3d^2

Najvažniji **tipovi hibridizacije** i prostorni raspored orbitala
(Opšta hemija 1):

$s+p \Rightarrow 2$ sp

linearan

$s+2p \Rightarrow 3$ sp^2

trougaoni (trigonalni)

$s+3p \Rightarrow 4$ sp^3

tetraedarski

$d+s+2p \Rightarrow 4$ dsp^2

kvadratni (retko)

$d+s+3p \Rightarrow 5$ dsp^3 , sp^3d

trigonalno-bipiramidalni

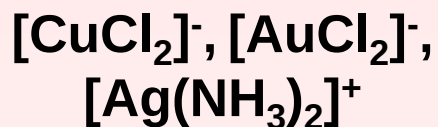
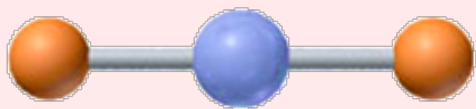
$2d+s+3p \Rightarrow 6$ d^2sp^3 , sp^3d^2

oktaedarski

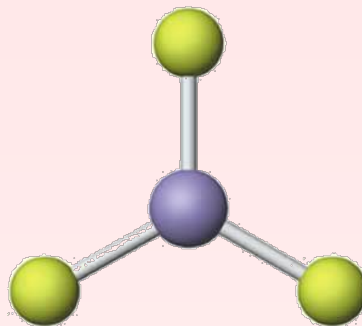
$4d+s+3p \Rightarrow 8$ d^4sp^3 , sp^3d^4

kubni (kocka)

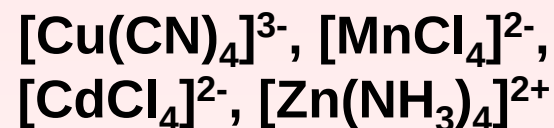
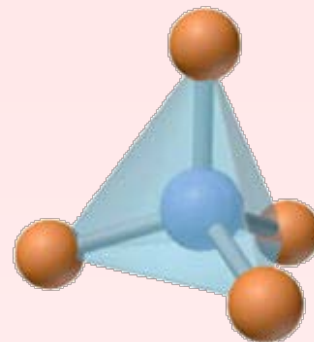
GRAĐA KOMPLEKSA



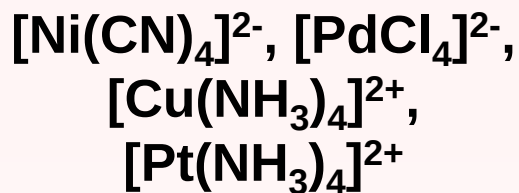
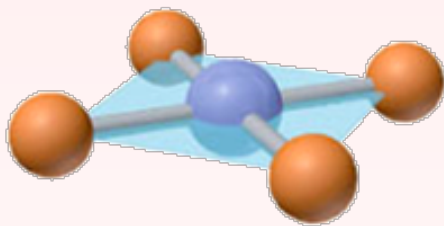
sp



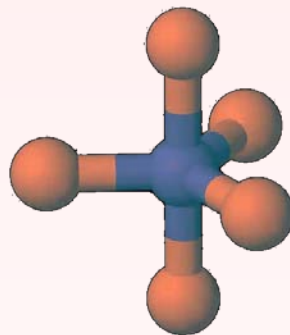
sp^2



sp^3

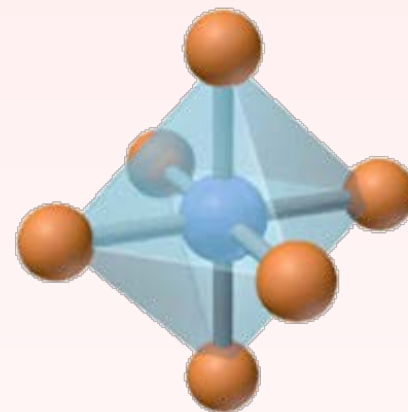


dsp^2



dsp^3 ili sp^3d

©TMF



d^2sp^3 ili sp^3d^2

Za najčešći KB = 6 (oktaedarski kompleksi):

Nema dileme - ima dileme??!

nema dileme:

d^0	0 nesparenih e^-
d^1	1 nesparen e^-
d^2	2 nesparena e^-
d^3	3
d^8	2
d^9	1
d^{10}	0

ima dileme:

d^4	0 ili 4 nesparenih e^-
d^5	1 ili 5
d^6	0 ili 4
d^7	1 ili 3

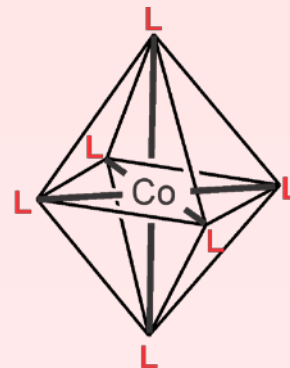
Treba imati na umu broj d-elektrona,
a ne konkretne jone!!!

Moraju se znati elektronske konfiguracije atoma i
jona!

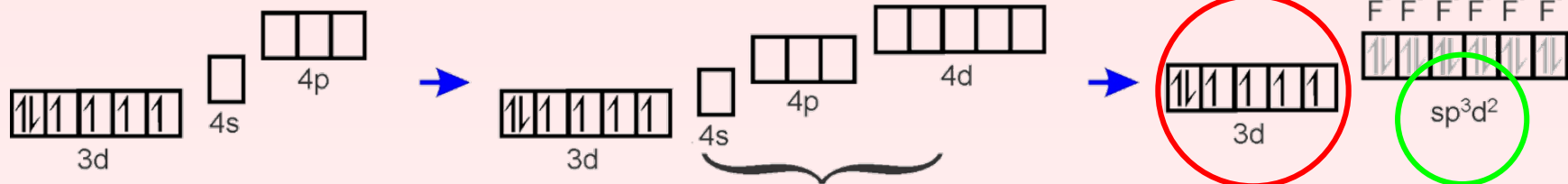
d⁶ - joni: Co³⁺, Fe²⁺

Co: [Ar]3d⁷4s²

Co³⁺: [Ar]3d⁶

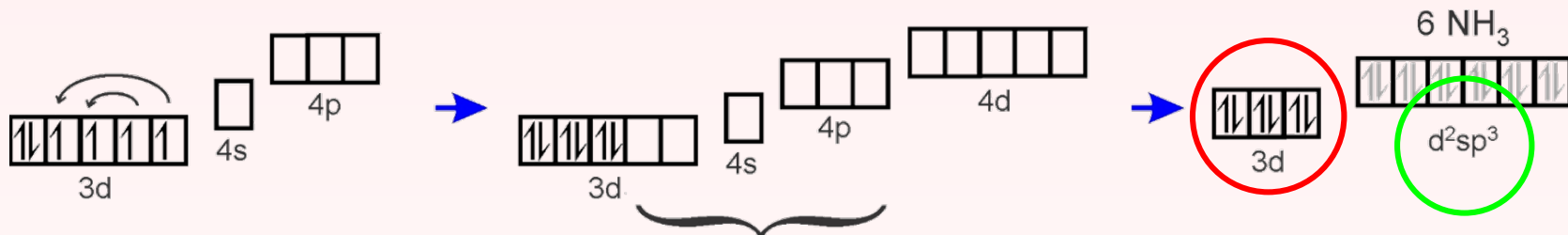


[CoF₆]³⁻



spoljašnje-orbitalni, visoko-spinski (4 nesparena e⁻), paramagnetičan

[Co(NH₃)₆]³⁺



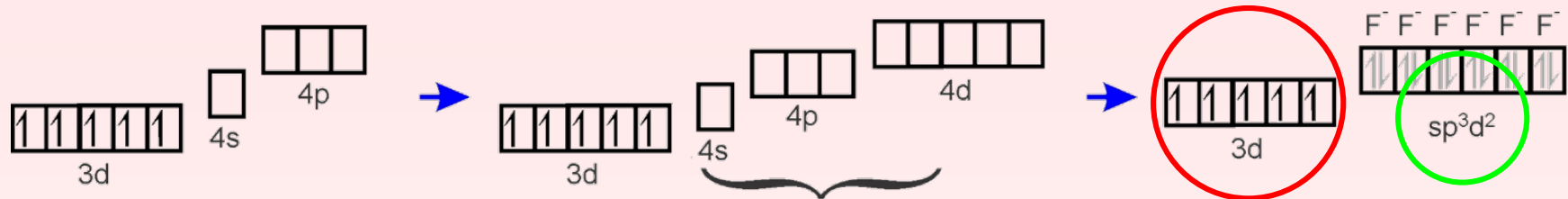
unutrašnje-orbitalni, nisko-spinski (0 nesparenih e⁻), dijamagnetičan

d⁵ - joni: Fe³⁺, Mn²⁺

Fe: [Ar]3d⁶4s²

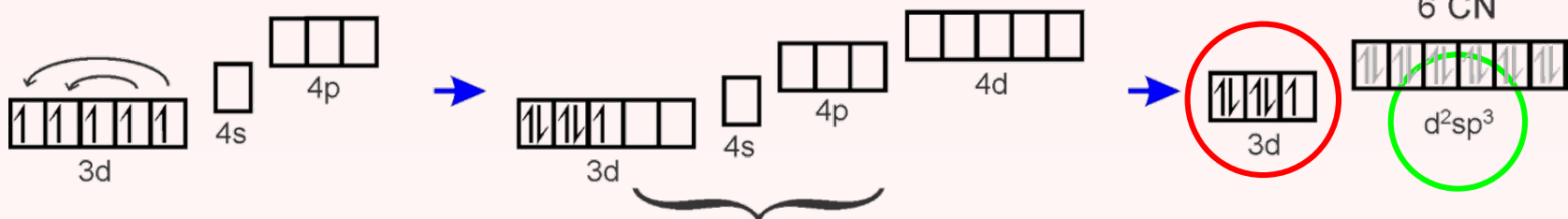
Fe³⁺: [Ar]3d⁵

[FeF₆]³⁻



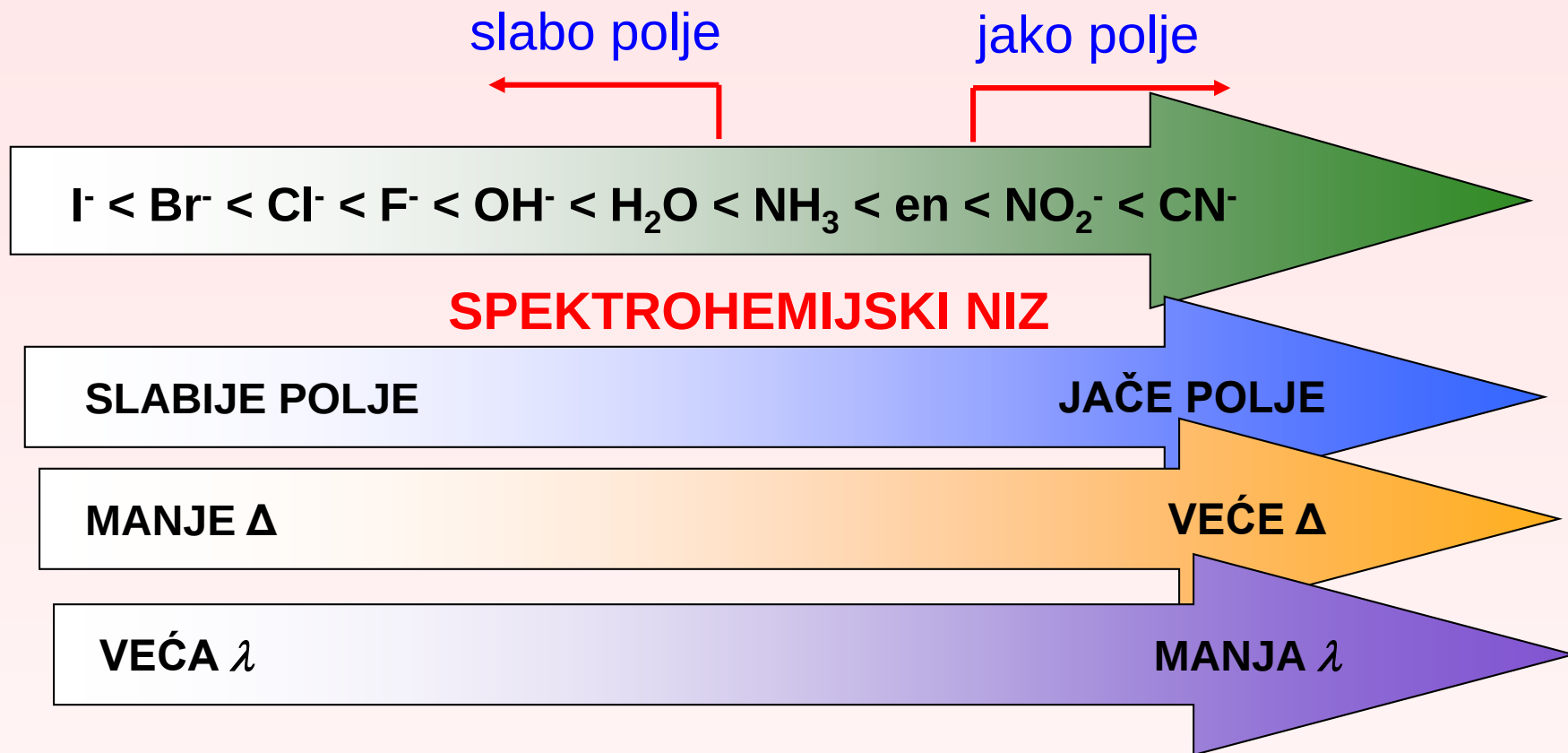
spoljašnje-orbitalni, visoko-spinski (5 nesparenih e⁻), paramagnetičan

[Fe(CN)₆]³⁻

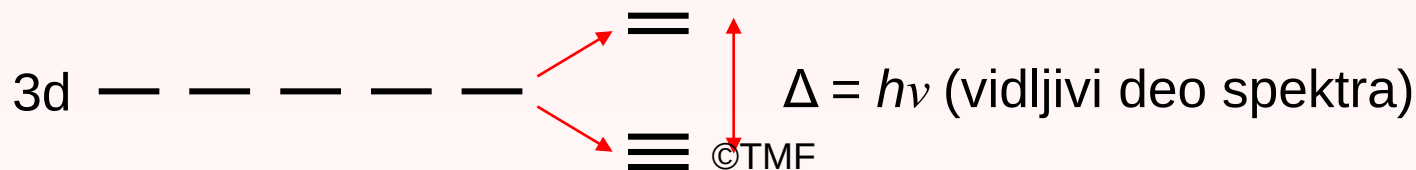


unutrašnje-orbitalni, nisko-spinski (1 nesparen e⁻), paramagnetičan

Jačina ligandnog polja

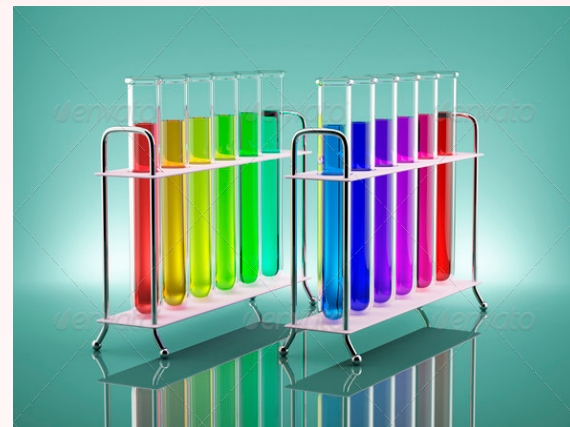
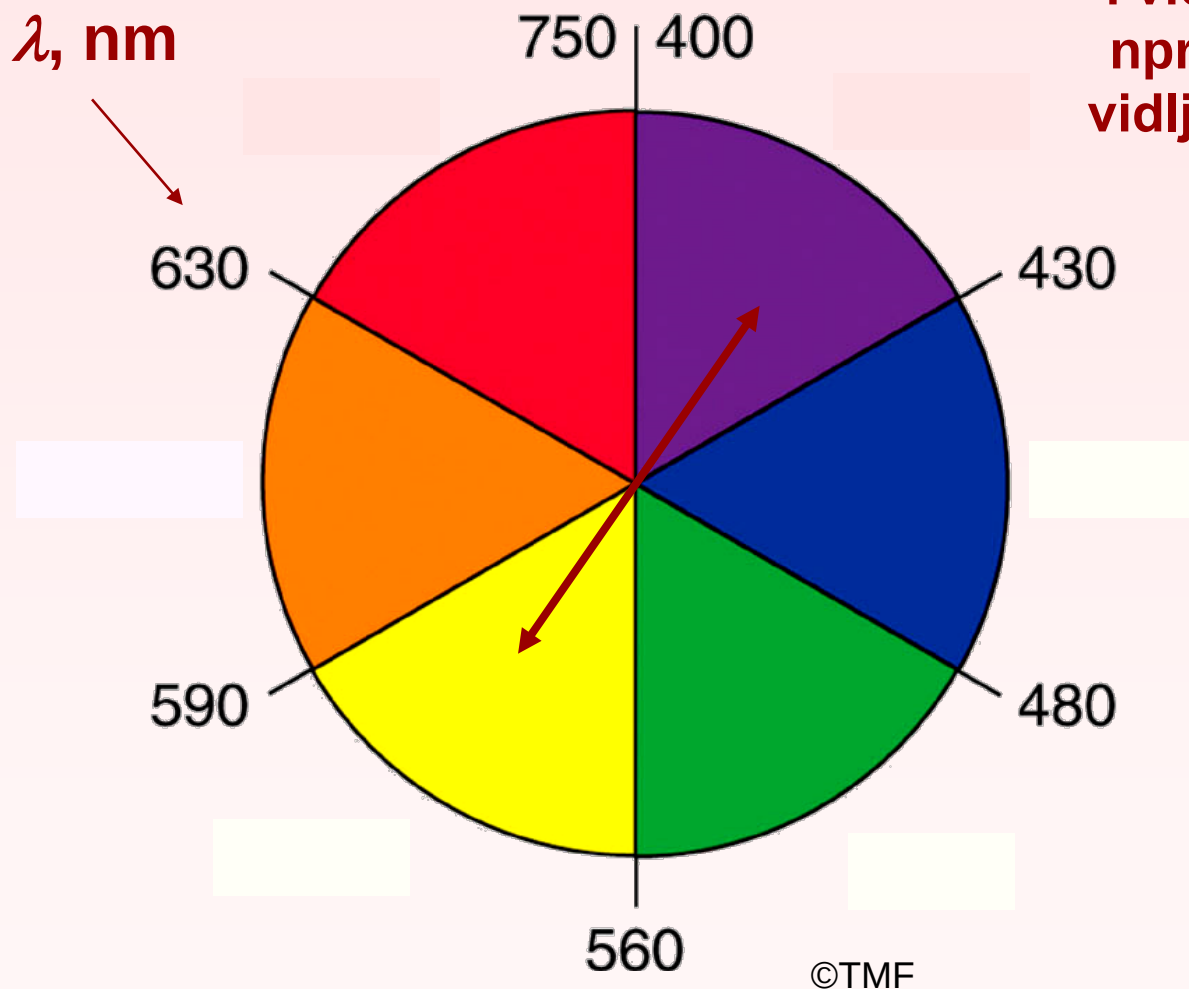


Suština: pod uticajem liganada d-orbitale nisu više degenerisane!



ZAŠTO SU KOMPLEKSI OBOJENI?

Veza između apsorbovanih
i vidljivih/nađenih boja:
npr. apsorbovana žuta,
vidljiva ljubičasta boja ...



Ostali slučajevi (d^1 i d^2 nisu interesantni za nas)



Svi kompleksi Cr^{3+} su paramagnetični, unutrašnje orbitalni, imaju 3 nesparena e^- i d^2sp^3 hibridizaciju.



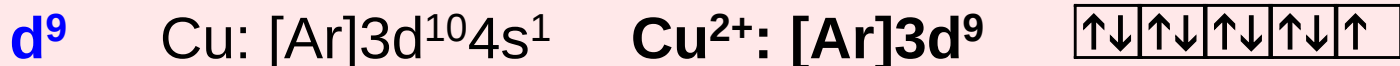
Većina kompleksa Co^{2+} su paramagnetični, spoljašnje-orbitalni, imaju 3 nesparena e^- i sp^3d^2 hibridizaciju.



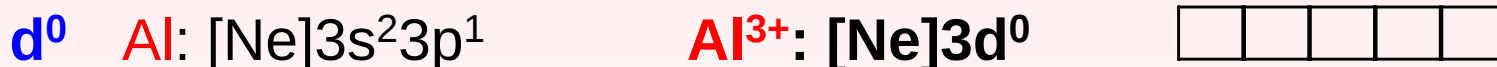
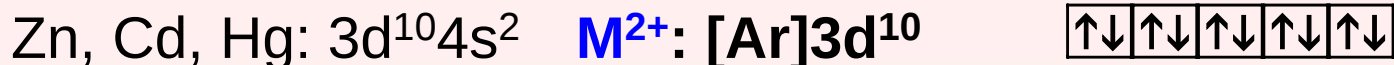
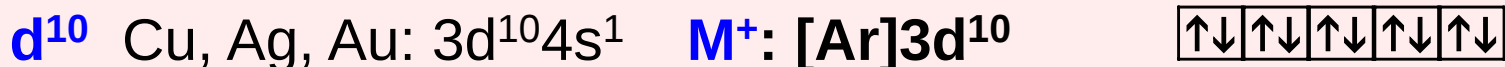
Većina kompleksa Ni^{2+} su paramagnetični, spoljašnje-orbitalni, imaju 2 nesparena e^- i sp^3d^2 (KB=6 - **oktaedar**) ili sp^3 (KB = 4 - **tetraedar**) hibridizaciju.

Sa ovom konfiguracijom izuzetak su kompleksi Ni^{2+} sa ligandima koji imaju jako ligandno polje i većina kompleksa **Pd^{2+} , Pt^{2+} i Au^{3+}** . Oni imaju **dsp^2** hibridizaciju i kvadratno-planarnu geometriju (videti kod Ni).

Ostali slučajevi



Svi kompleksi Cu²⁺ su paramagnetični, spoljašnje-orbitalni i imaju 1 nesparen e⁻. Kod jona Cu²⁺ postoje neki specijalni efekti (Jan-Telerov efekat) i nećemo se njima baviti na prvoj godini.



Svi kompleksi ovih jona su dijamagnetični, spoljašnje-orbitalni i nemaju nesparene e⁻. Mogući su **svi tipovi hibridizacije**.

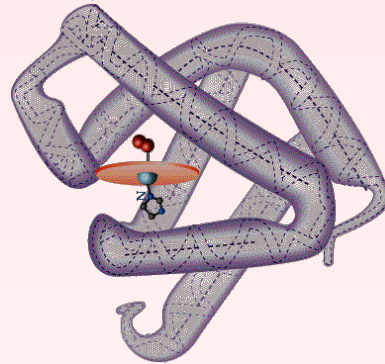
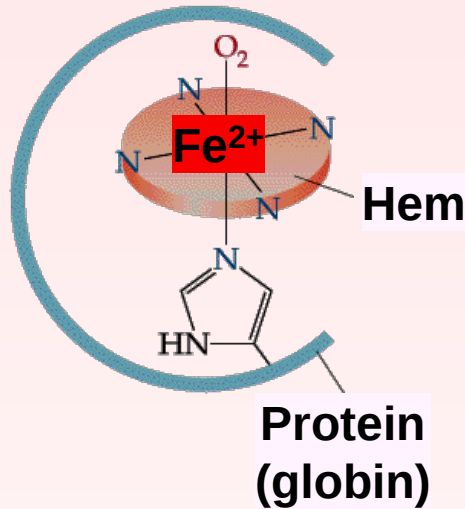
Za Cu⁺, Ag⁺ i Au⁺ karakteristični su KB 2, 3 i 4 sa hibridizacijama **sp**, **sp²** i **sp³**.

Za Zn²⁺ karakteristični su KB 4 i 6 (hibridizacija **sp³** i **sp³d²**).

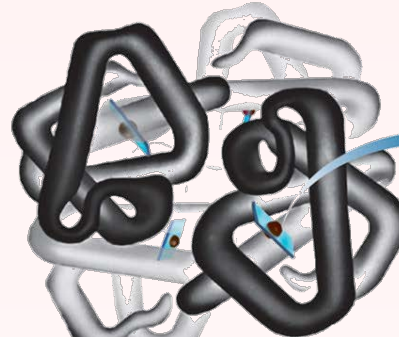
Isto važi i za Al³⁺ (**metal iz 13. grupe**, hibridizacija **sp³** i **sp³d²**).

Veliki značaj Fe(II)-kompleksa u metabolizmu živih organizama!

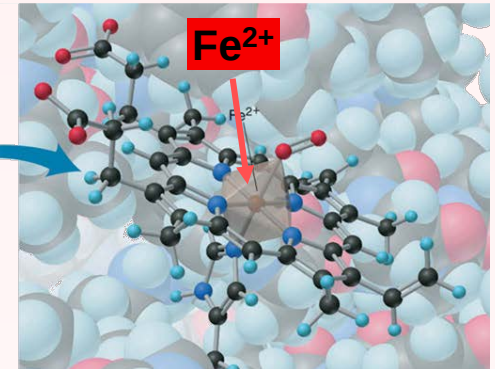
MIOGLOBIN (transportuje O₂ kroz ćeliju)



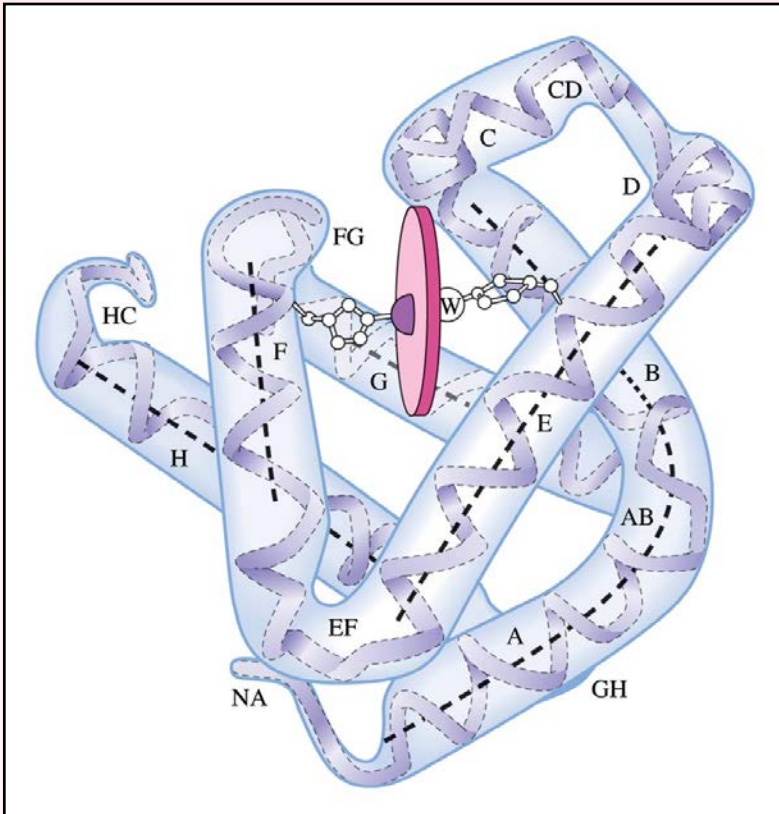
HEMOGLOBIN
(transportuje O₂ od pluća do ćelije)



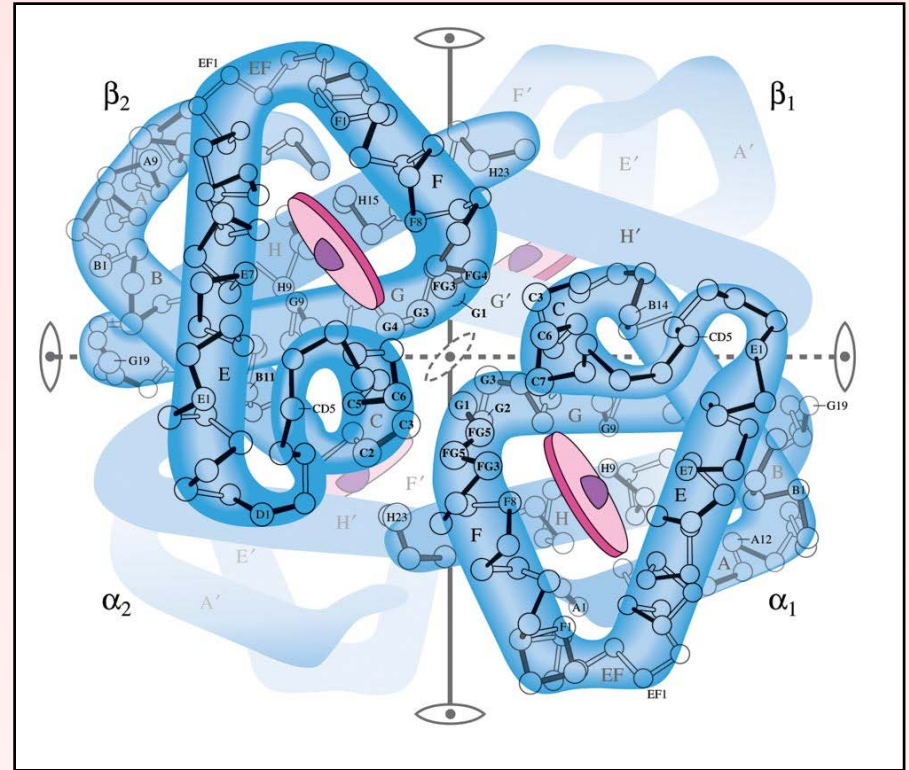
©TMF



Mioglobin

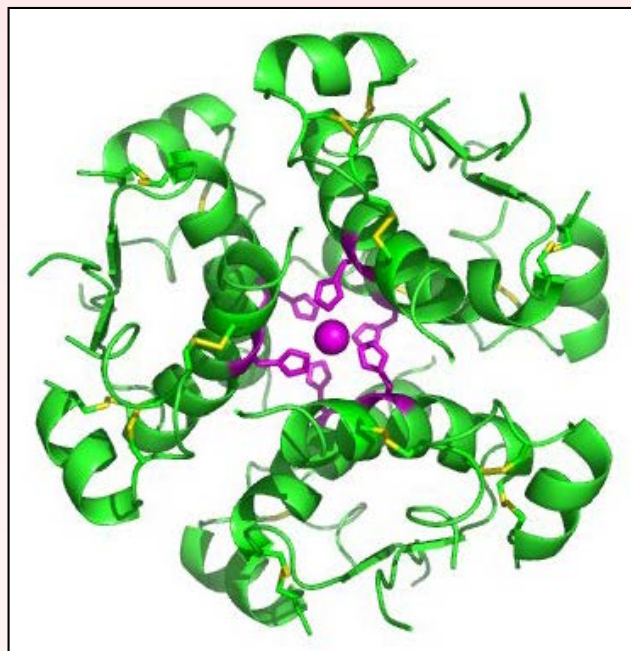


©TMF

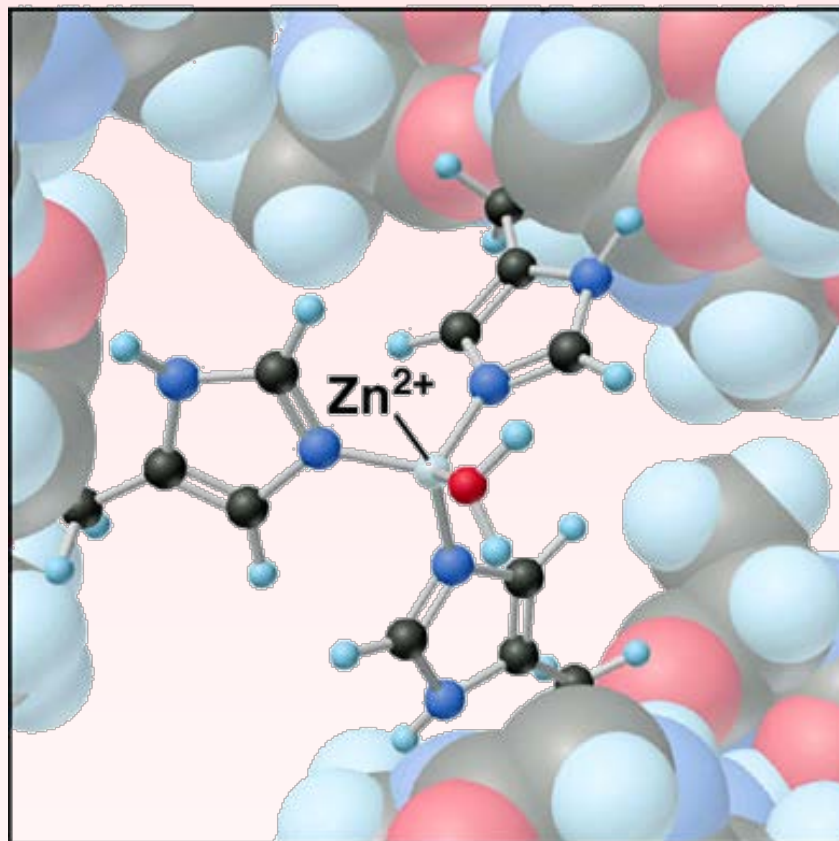


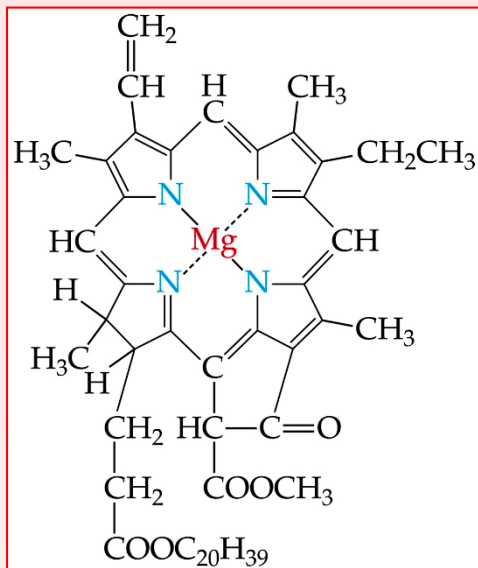
Hemoglobin

Zn (kao mikroelement) ima vrlo važnu ulogu u metabolizmu, jer ulazi u sastav ENZIMA

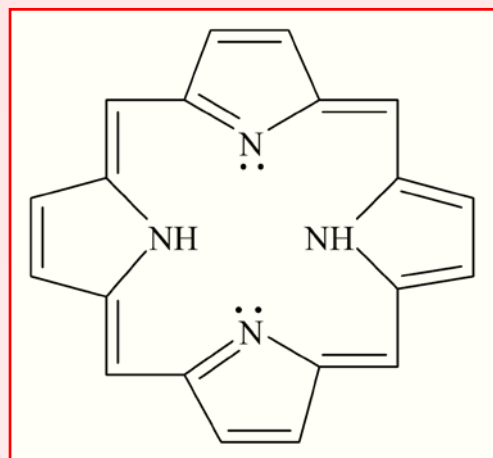


INSULIN (najpoznatiji enzim)

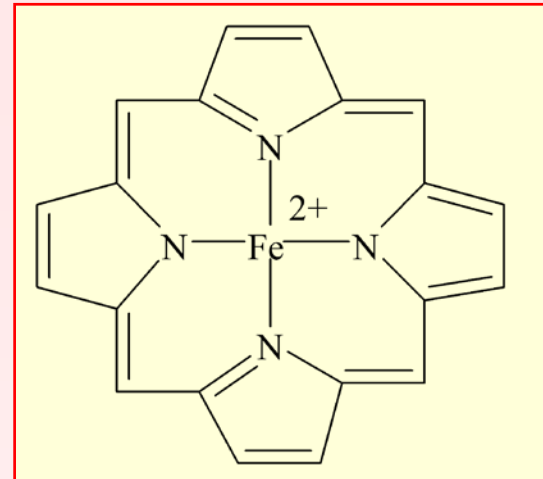




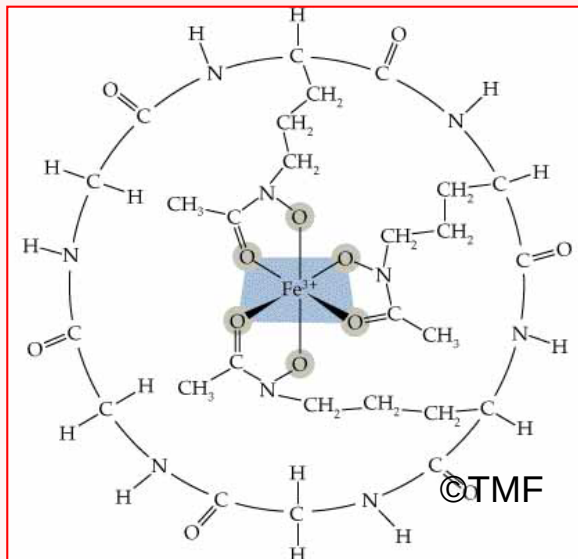
Hlorofil a –
Mg-kompleks sa
porfirinom



Porfin – važan
tetradentatni ligand
(nađen u prirodi)



Metaloporfirin –
Fe(II)-kompleks sa
porfirinom



Ferihrom –
Fe(III)-kompleks odgovoran za
transport Fe u bakterijama

Vitamin B12, „kobalamin“ ili „cijanokobalamin“ (jedan od najsloženijih vitamina)

