

Koordinációs vegyületek (komplexek)



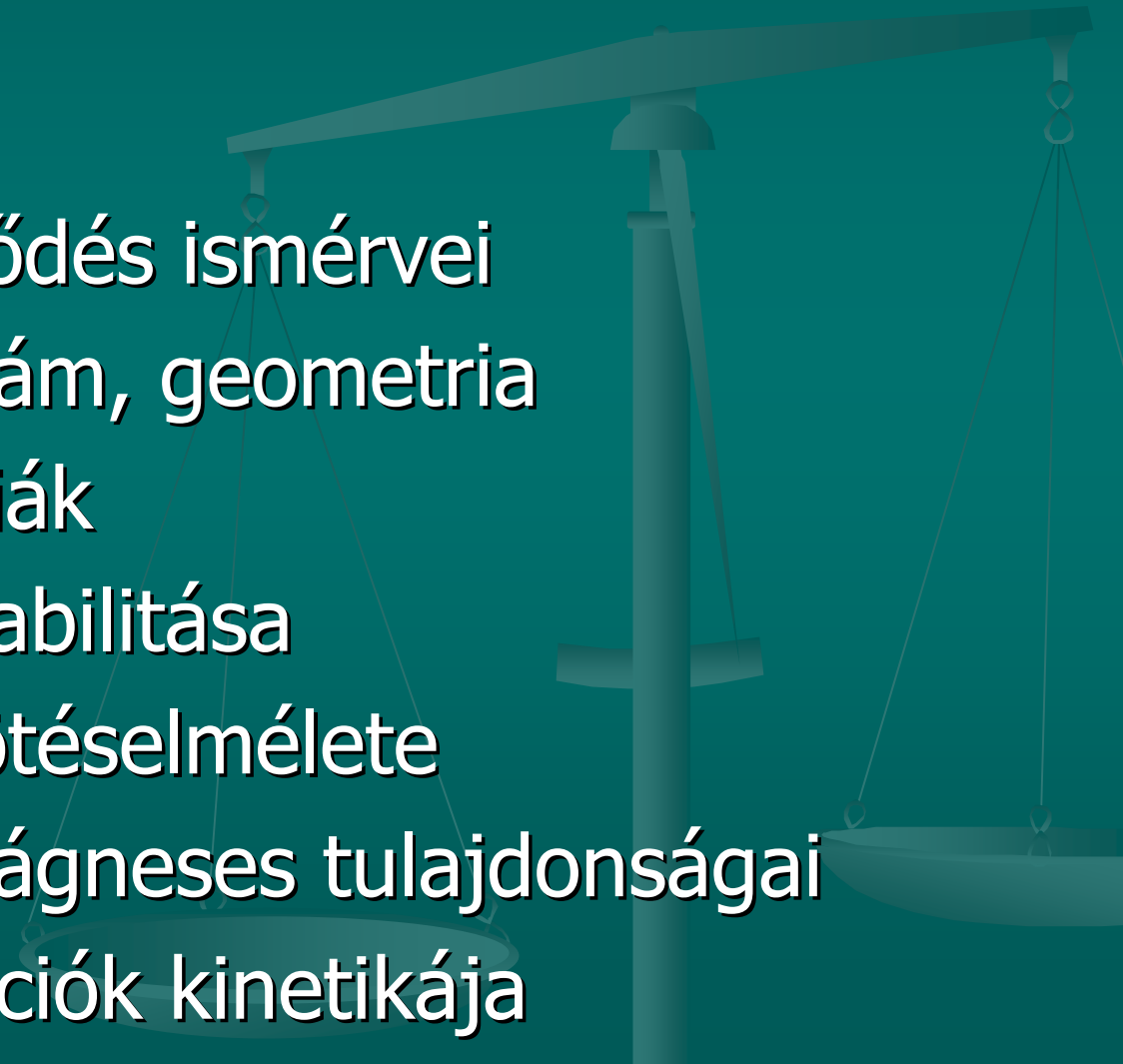
M: központi ion/atom

L: ligandum

n: koordinációs szám

Komplexek

Lewis, Werner

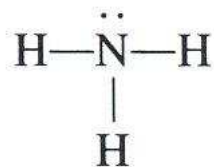
- 1. Nevezéktan
 - 2. Csoportosítás
 - 3. A komplexképződés ismérvei
 - 4. Koordinációs szám, geometria
 - 5. Komplexizomériák
 - 6. A komplexek stabilitása
 - 7. A komplexek kötéselmélete
 - 8. A komplexek mágneses tulajdonságai
 - 9. A komplex reakciók kinetikája
- 

A komplexek csoportosítása

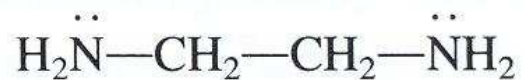
- Töltés - semleges $\text{Ni}(\text{CO})_4$,
 - ionos (kation, anion) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, CuCl_4^{2-}
- Ligandum
 - molekula, ion
 - egyfogú, többfogú (kelátok)
 - hard, soft (Pearson)
- Koordinációs szám 2,4,6

<u>iontöltés</u>	<u>+1</u>	<u>+2</u>	<u>+3</u>	<u>+4</u>
	Ag^+ 2	Fe^{2+} 6	Al^{3+} 6	Pt^{4+} 6
	Cu^+ 2	Co^{2+} 4,6	Cr^{3+} 6	
		Cu^{2+} 4	Fe^{3+} 6	
		Ni^{2+} 4,6	Co^{3+} 6	
		Zn^{2+} 4		
		Pt^{2+} 4		

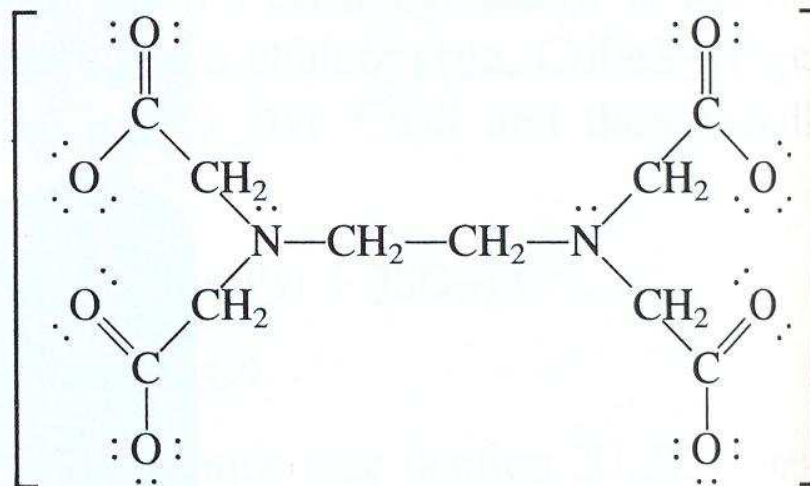
Monodentate ligands



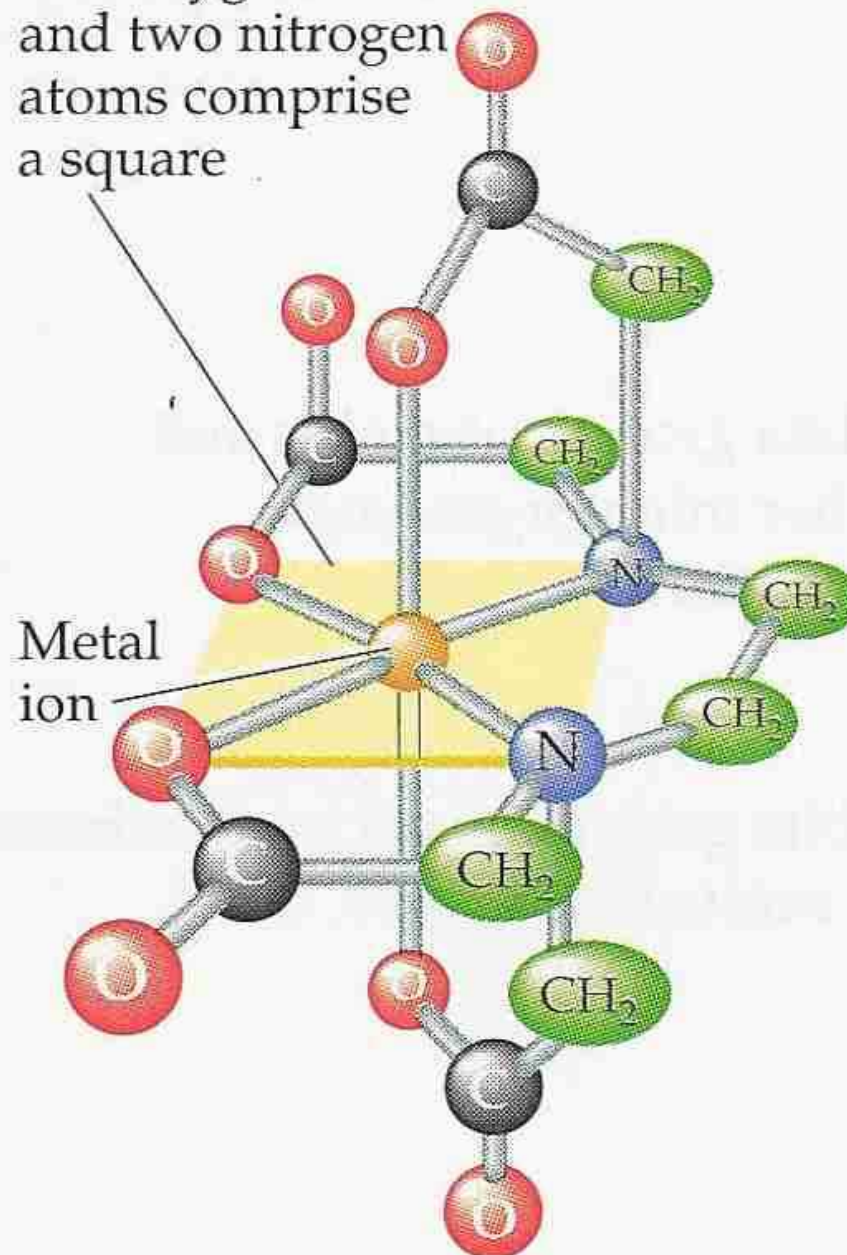
Bidentate ligands



Polydentate ligands



In EDTA, a metal ion, two oxygen atoms and two nitrogen atoms comprise a square



Lewis-savak

Pearson féle csoportosítása

<u>kemény</u>		<u>lág</u>	-
kicsi	méret	nagy	
nagy	pozitív töltés	kicsi	
kicsi	polarizálhatóság	nagy	
ionos	kötéstípus	kovalens, pi	

PÉLDÁK

<u>kemény</u>	<u>határeset</u>	<u>lág</u>	-
H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ ,	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ ,	Cu ⁺ , Ag ⁺	
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ ,	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Pt ²⁺ ,	
Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺		Hg²⁺, Pb²⁺	

Lewis-bázisok

Pearson féle csoportosítása

<u>kemény</u>		<u>lágý</u>	-
kicsi	méret	nagy	
nagy	negatív töltés	kicsi	
kicsi	polarizálhatóság	nagy	
ionos	kötéstípus	kovalens, pi	

PÉLDÁK

<u>kemény</u>	<u>határeset</u>	<u>lágý</u>	-
F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻ , (NH ₃)	(NH ₃), Br ⁻ , piridin	I ⁻ , SCN ⁻ CN ⁻ , RSH	

3. A komplexképződés ismérvei

Megváltoznak

- a reakciók
- a szín
- az oldhatóság
- a vezetőképesség
- a redoxpotenciál
- a mágneses tulajdonságok



3. A komplexképződés ismérvei

A vezetőképesség változása

	ionok száma
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} + 4\text{Cl}^-$	5
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+} + 3\text{Cl}^-$	4
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} + 2\text{Cl}^-$	3
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl} = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+ + \text{Cl}^-$	2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5] = \text{K}^+ + [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$	2

3. A komplexképződés ismérvei

A redoxpotenciál változása

	<u>E_0, V</u>
$\text{Cu(CN)}_2 + e^- \rightarrow \text{Cu(CN)}_2^-$	+1,12
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,167
$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu(NH}_3)_4^+$	-0,01
<hr/>	
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{Co(NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co(NH}_3)_6^{2+}$	+ -0,10
$\text{Co(CN)}_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Co(CN)}_6^{4-}$	-0,83

3. A komplexképződés ismérvei

A redoxpotenciál változása

$$E = E_0 + RT/nF \cdot \ln [ox]/[red]$$

általában: ha oxL_n stabilabb, E_0 csökken

ha $redL_n$ stabilabb, E_0 nő

Cu – NH₃

Cu²⁺ ~ hard

oxL_n stabilabb

E_0 csökken

Cu – CN⁻

Cu⁺ ~ soft

$redL_n$ stabilabb

E_0 nő

Co: E_0 csökken

4. Kordinációs szám, geometria

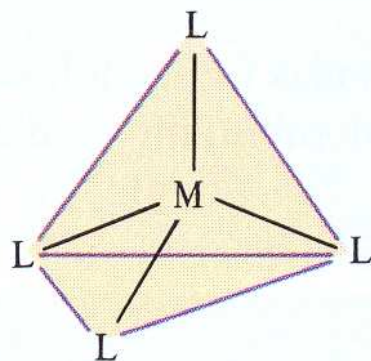
Koordinációs szám leggyakrabban 2,4,6

<u>K. sz.</u>	<u>Geometria (hibridizáció)</u>	<u>Példa</u>
2	lineáris (sp)	$Ag(NH_3)_2^+$
4	tetraéderes (sp^3)	$ZnCl_4^{2-}$ HgI_4^{2-}
	sík négyzetes (dsp^2)	$Ni(CN)_4^{2-}$ $Pt(NH_3)_4^{2+}$
5	trigonális bipiramis (sp^3d)	$Fe(CO)_5$ $Ru(CO)_5$
	négyzetes piramis (dsp^3)	
6	oktaéderes (sp^3d^2, d^2sp^3)	AlF_6^{3-} $Fe(CN)_6^{4-}$
	tetragonális bipiramis	$Cu(H_2O)_6^{2+}$

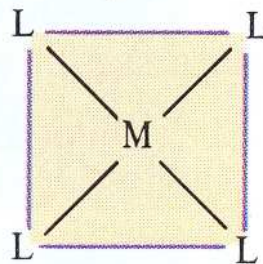
4. Kordinációs szám, geometria



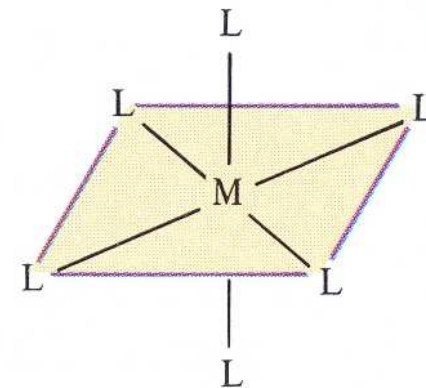
Linear



Tetrahedral



Square planar



Octahedral

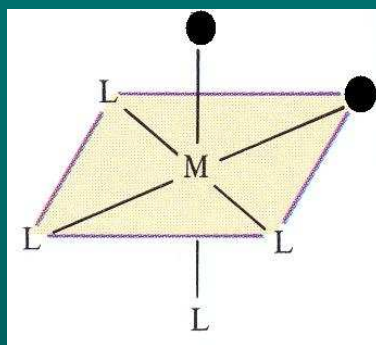
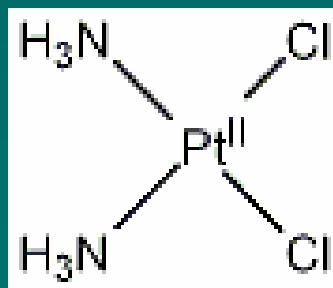
5. Komplexizomériák

- 1. Ionizáció $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$
- 2. Hidratáció $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3. Koordináció $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]$
- 4. Kapcsolódási $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ nitro $\leftarrow \text{NO}_2$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ nitrito $\leftarrow \text{ONO}$

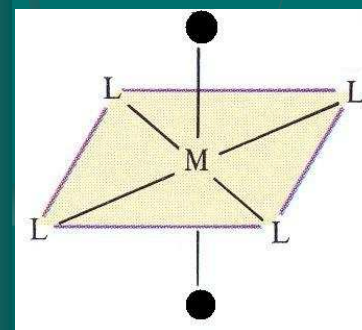
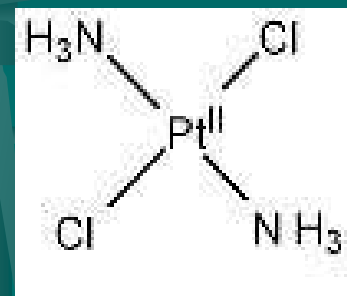
5. Komplexizomériák

■ 5. Geometriai

cisz



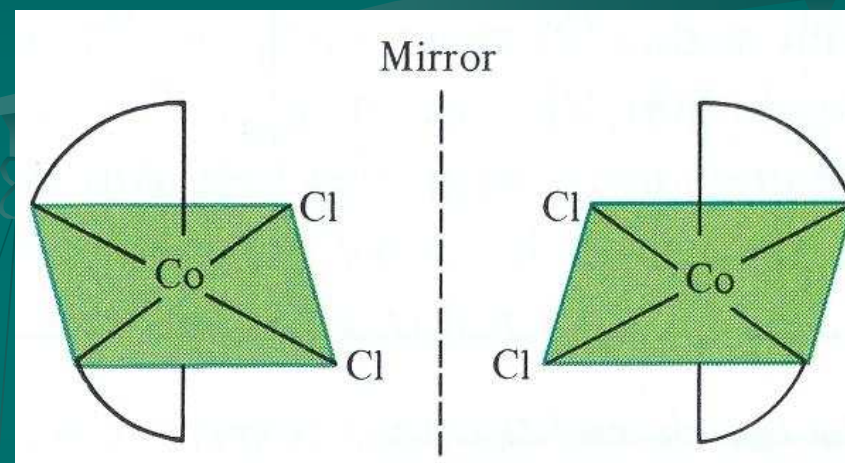
transz



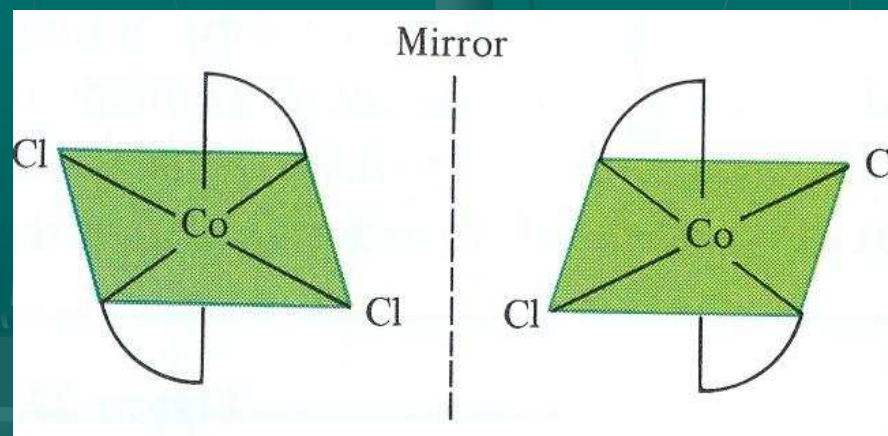
5. Komplexizomériák

■ 6. Optikai izoméria

Fedésbe nem hozható
tükörképi párok
(cisz)
enantiomerek



Fedésbe hozhatók
Nem tükörképi párok
(transz)



6. A komplexek stabilitása

K, β jellemzi

- $K_i < K_{i-1}$ - statisztikus hatás
- térbeli gátlás
- Coulomb-taszítás

■ Fémion hatása

Irving-Williams (nagy spinszám)

stabilitási sorrend: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$

ionsugár (pm) : 91 83 82 78 69 74

■ Ligandum hatása

hard savak: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

soft savak: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

6. A komplexek stabilitása

- Keláthatás: a többfogú ligandummal képzett komplexek stabilitása nagyobb, mint a megfelelő egyfogú ligandumokkal.

Oka: entrópiaváltozás



A szabadon mozgó részecskék száma nem változik



A szabadon mozgó részecskék száma nő, növekszik a rendezetlenség

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

7. A komplexek kötéselemélete

1. Werner



elsődleges vegyérték: 4

(ox. szám)

másodlagos vegyérték: 6

(koord. szám)

komplexek sztereokémiája

izomériák (Nobel-díj: 1913)

2. Vegyértékkötés-elmélet (VB)

a ligandum nem kötő e^- pályái és

a központi atom/ion üres pályái

átfednek



hibridizáció



max

7. A komplexek kötéselemélete

3. Kristálytér-elmélet/ ligandumtér-elmélet

A fémion/atom d-pályái
a ligandumok aszimmetrikus erőterében
módosulnak, felhasadnak



alacsonyabb energiaszintek
stabilizáció

4. Molekulapálya-elmélet

a fémion/atom üres pályái és
a ligandum nem kötő pályái → MO

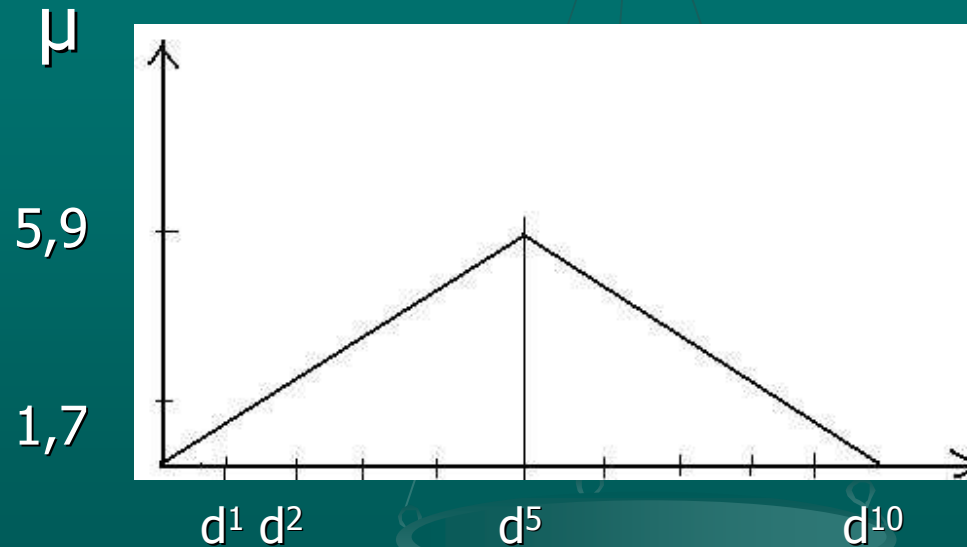
8. Mágneses tulajdonságok

Típusok: diamágneses
paramágneses
ferromágneses

párosítatlan e-

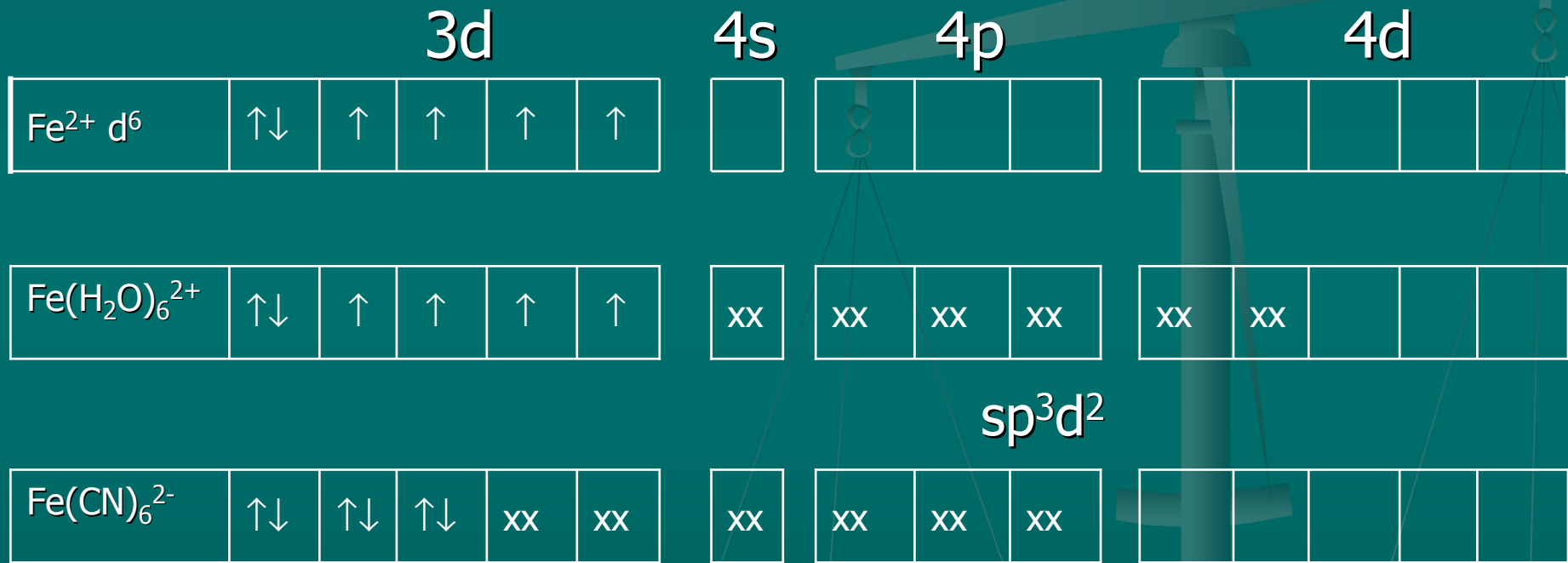
$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ Bohr-magneton}$$

Fémionok:



8. Mágneses tulajdonságok (VB)

Komplexek:

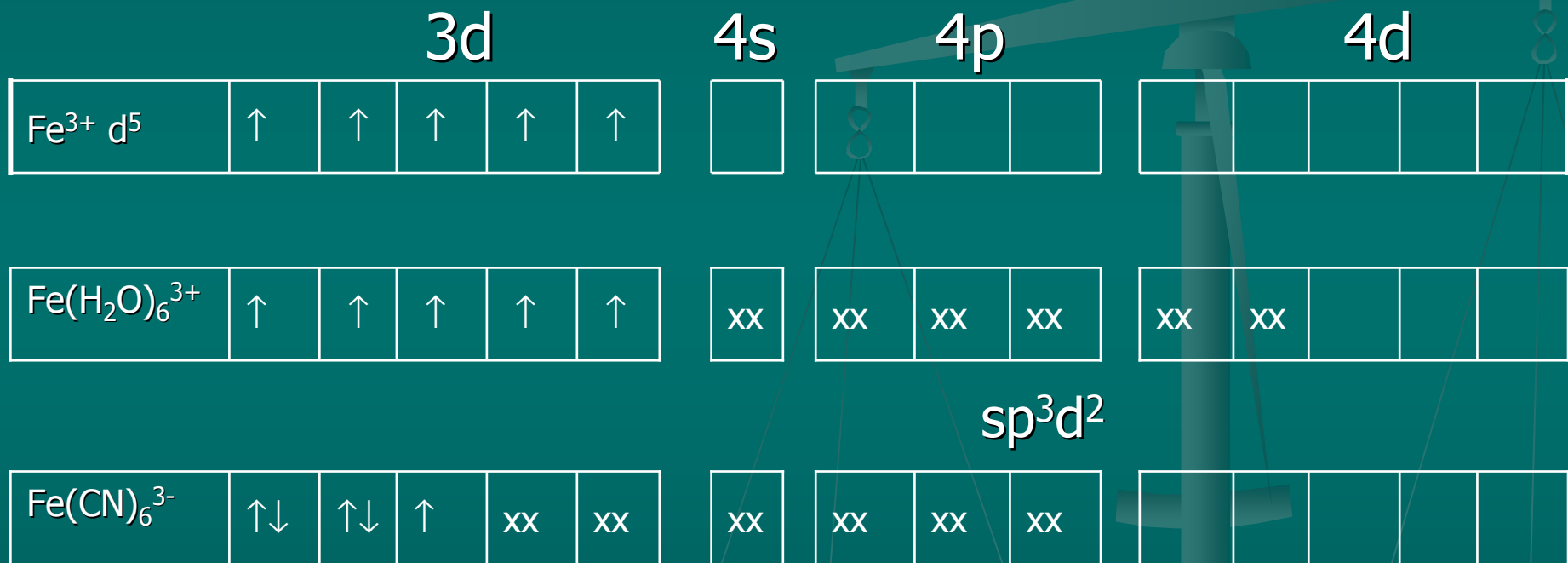


sp^3d^2

d^2sp^3

8. Mágneses tulajdonságok (VB)

Komplexek:

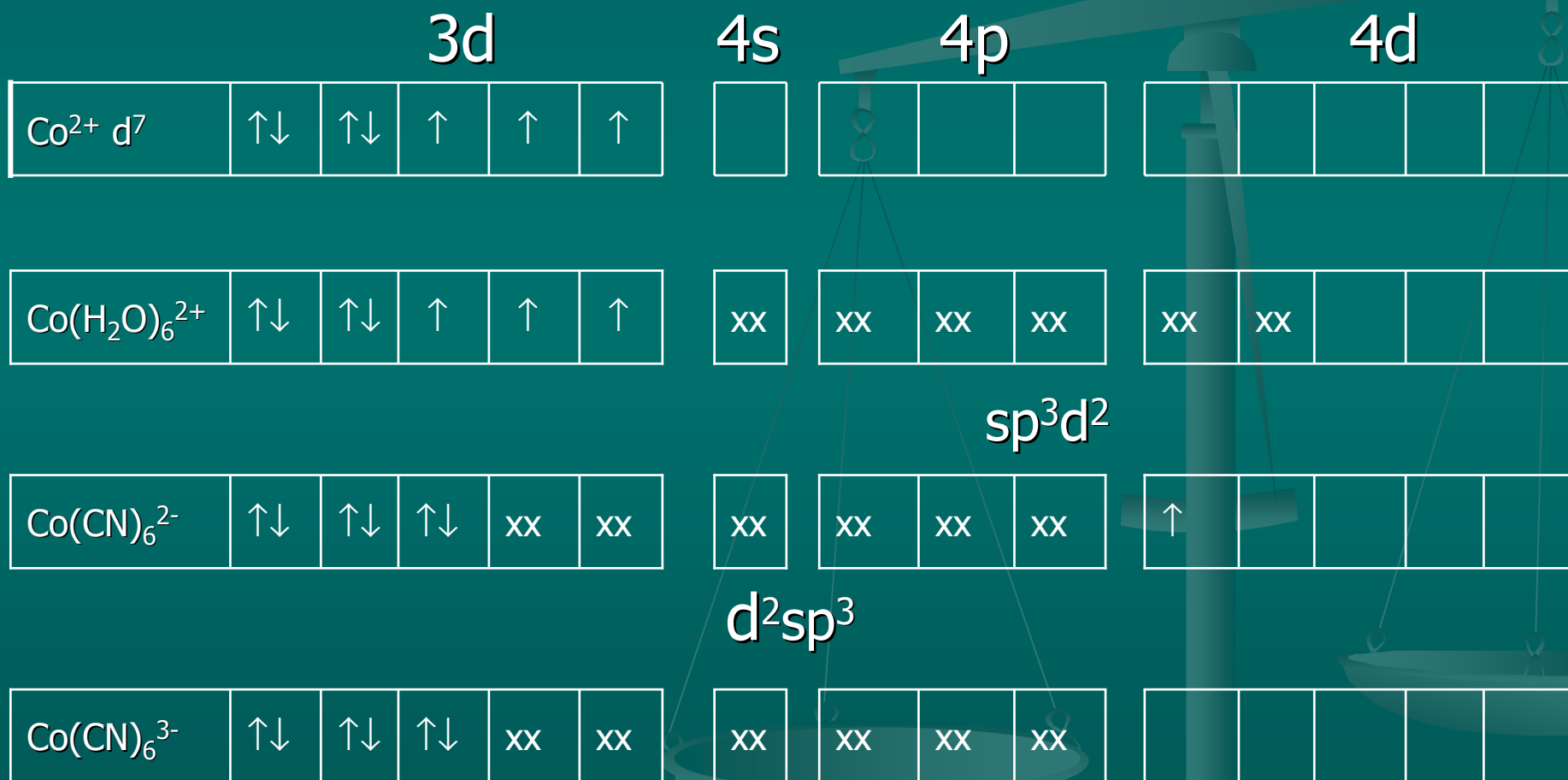


sp^3d^2

d^2sp^3

8. Mágneses tulajdonságok (VB)

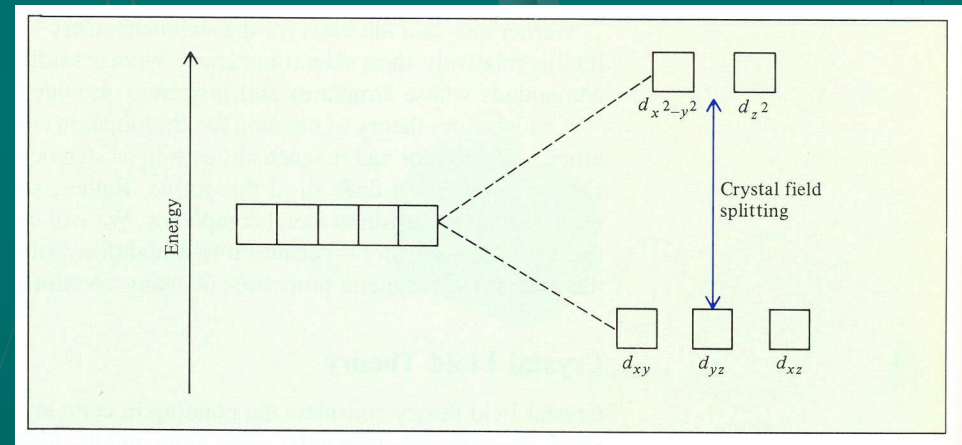
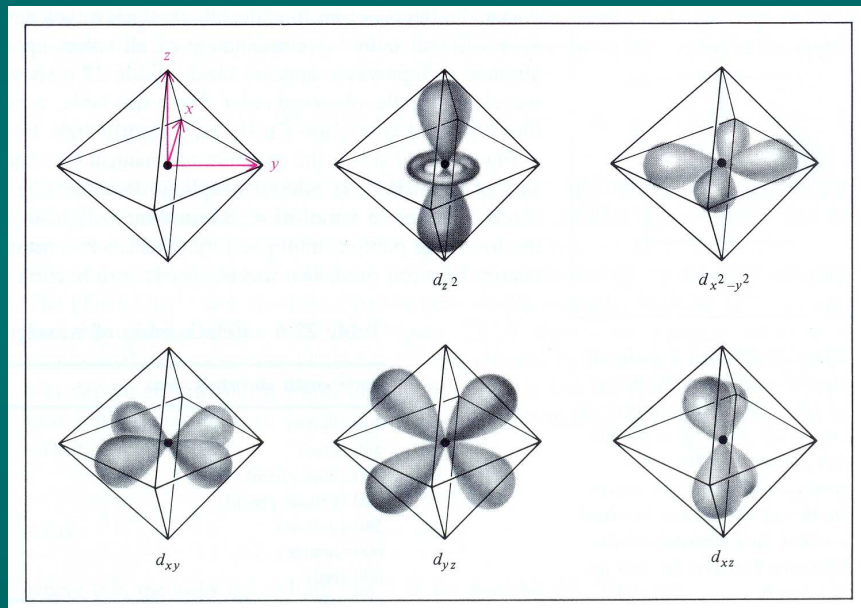
Komplexek:



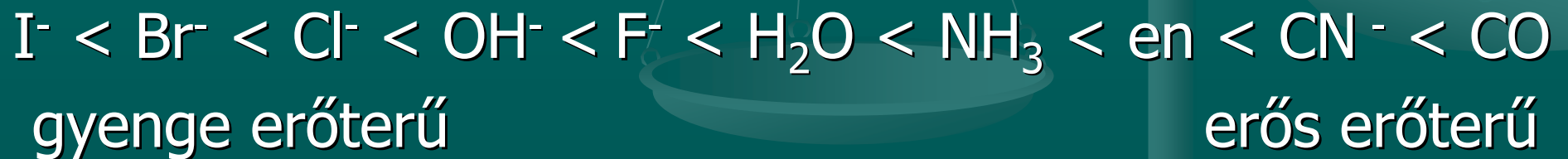
7. A komplexek kötéselemélete

3. Ligandumtér-elmélet

oktaéderes komplexek
a d-pályák felhasadása



Spektrokémiai sor:

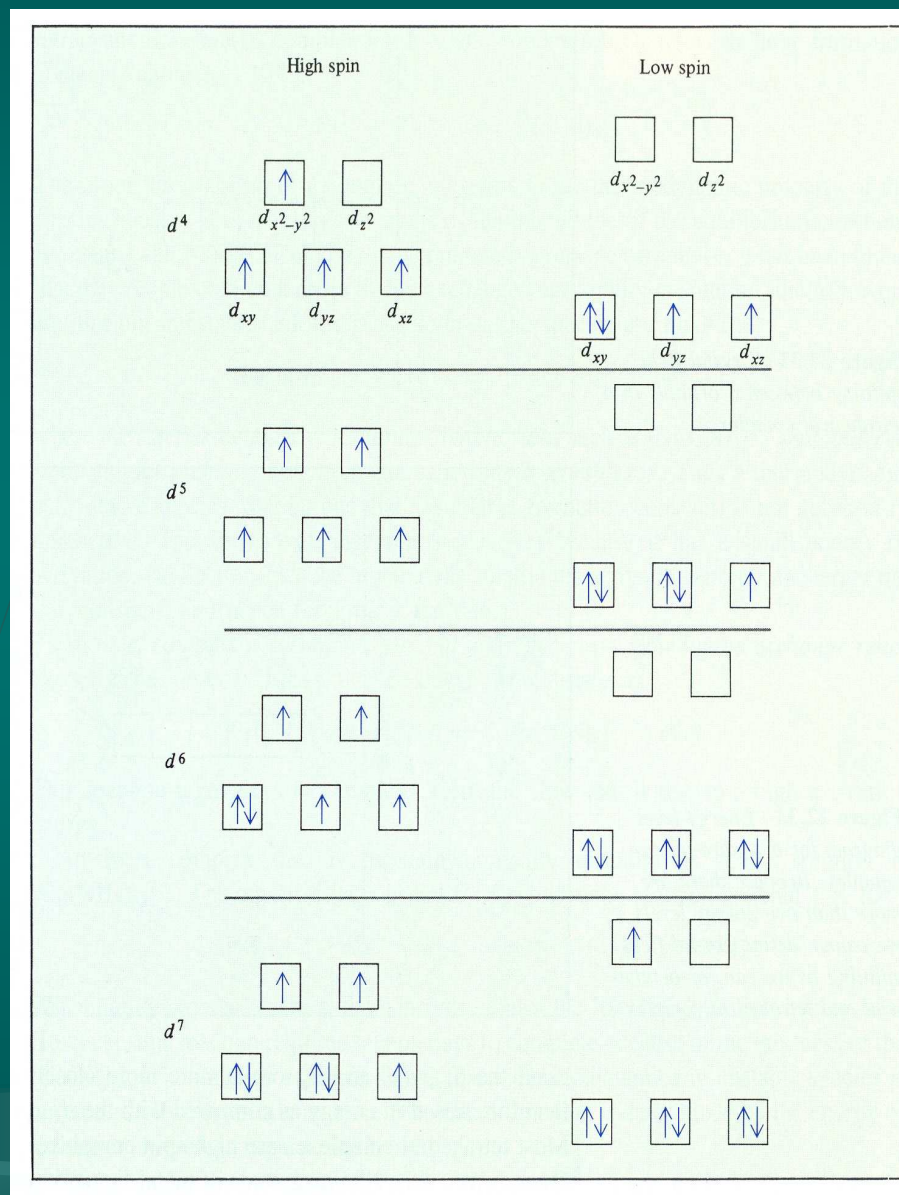
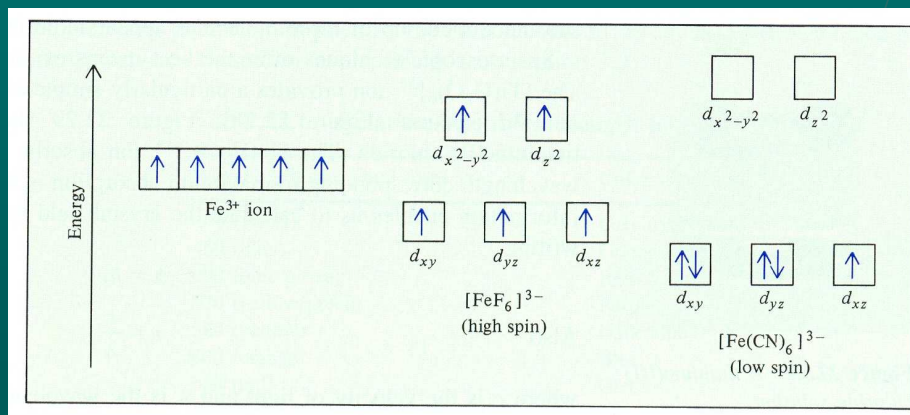


7. A komplexek kötéselemélete

3. Ligandumtér-elmélet

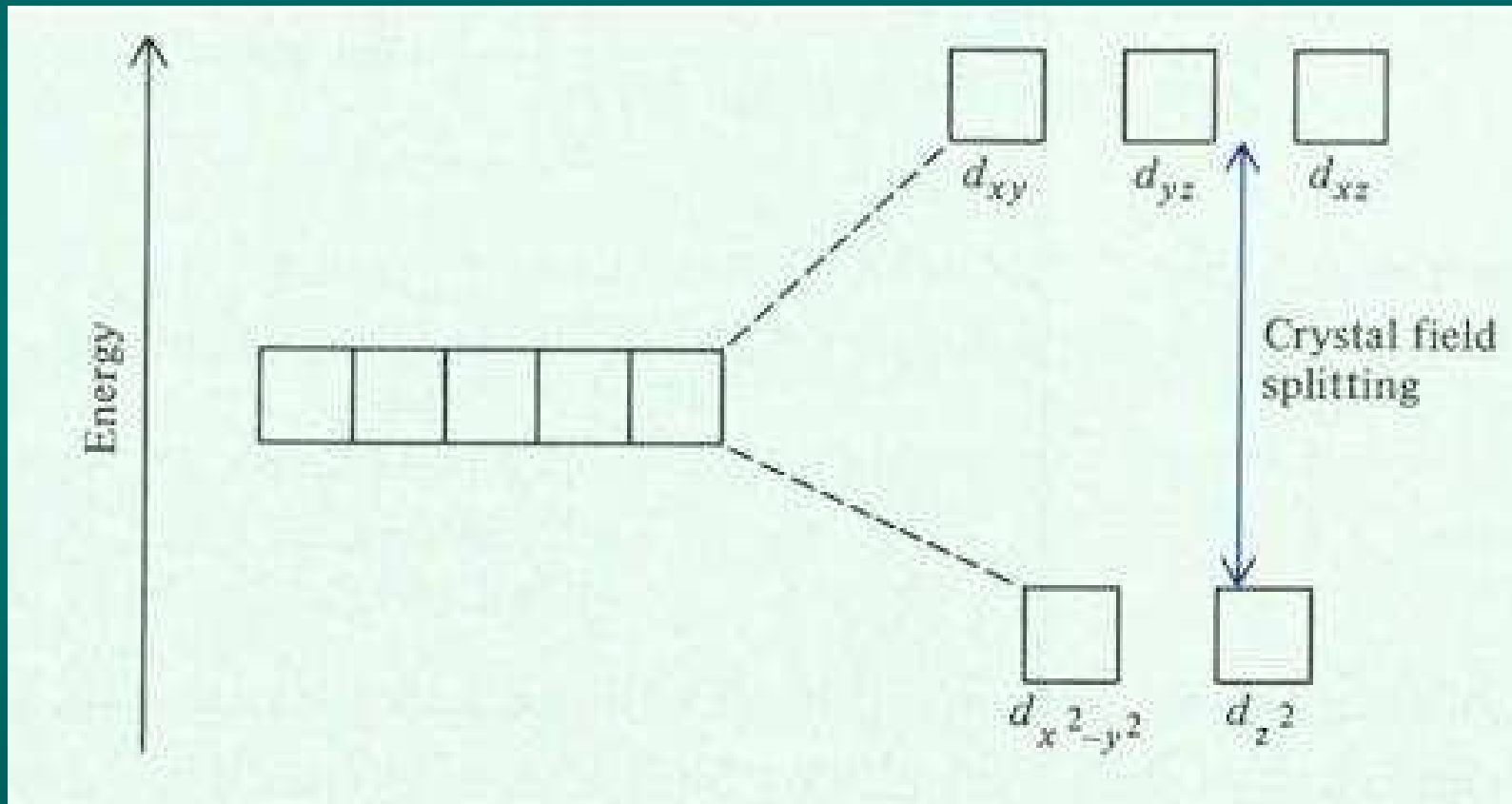
A mágneses tulajdonságok különbsége gyenge és erős erőterű ligandumok esetén

Kis és nagy spinszámú komplexek



7. A komplexek kötéselemélete

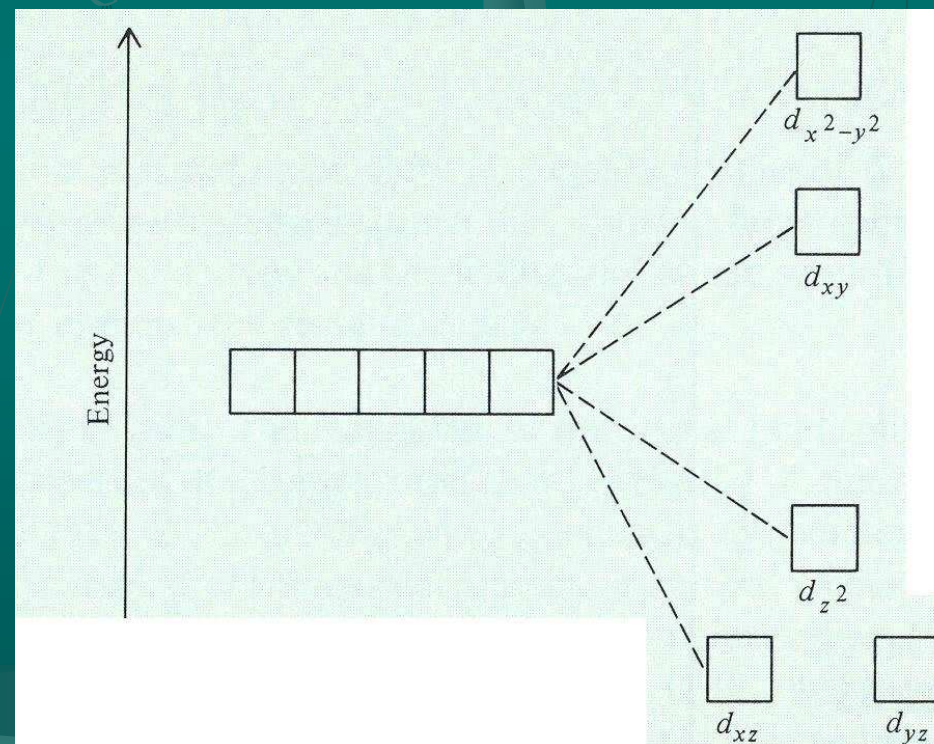
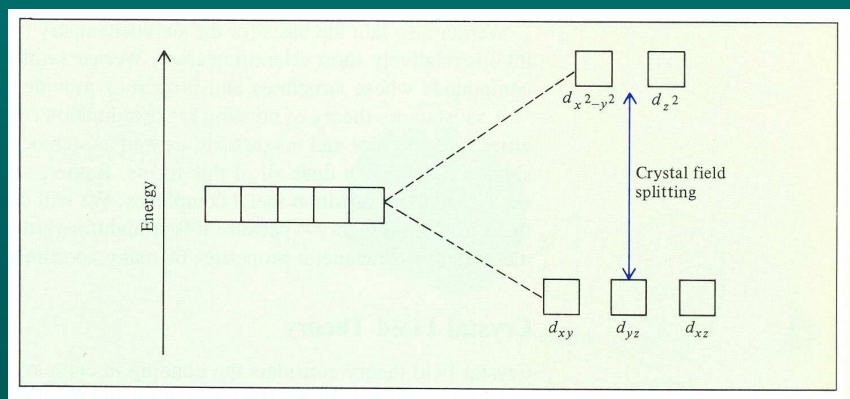
Tetraéderes komplexek



A felhasadás az oktaéderes komplexhez képest **kisebb** és **ellentétes irányú**

7. A komplexek kötéselemélete

Jahn-Teller effektus: a z-tengely irányában levő ligandumok részleges vagy teljes eltávolítása további felhasadást, stabilitásnövekedés idéz elő



9. A komplex reakciók kinetikája

Termodinamika

-stabil β nagy

-instabil β kicsi

Kinetika

-inert v kicsi (E_A nagy)

-labilis v nagy (E_A kicsi)

Lehetséges reakciók:



S_N

ligandumszubsztitúció, gyakori

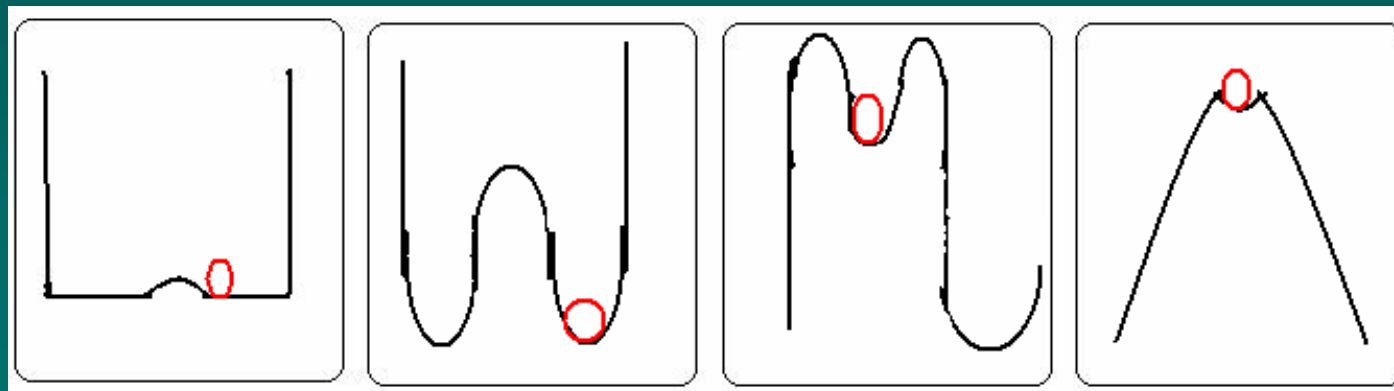


S_E

fémzészubsztitúció, ritka

9. A komplex reakciók kinetikája

Kombinációk:



1

2

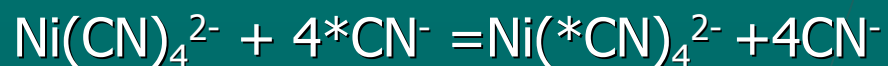
3

4



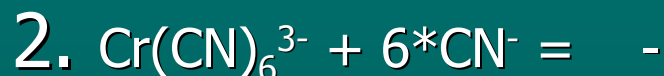
stabil

$\beta = 10^{30}$



labilis

v nagy E_A kicsi



stabil inert

v kicsi ($t_{1/2} = 3\text{d}$) E_A nagy



$K = 10^{25}$



instabil inert v kicsi E_A nagy

($\text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Pt}^{2+}$ komplexei)

4. -

instabil, labilis

9. A komplex reakciók kinetikája

Ligandumszubsztitúció



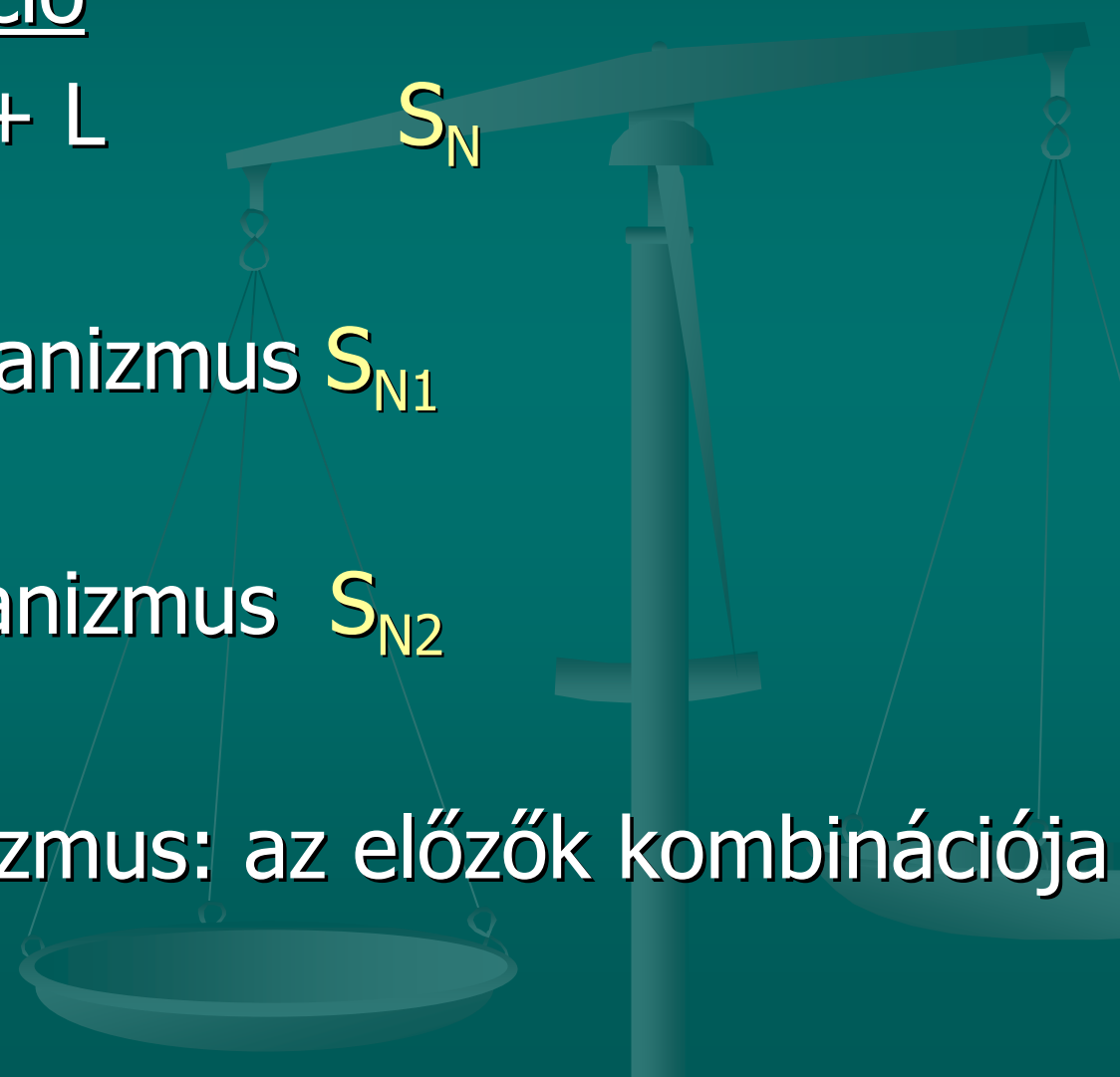
1. disszociatív mechanizmus S_{N1}

$$v = k[ML_n]$$

2. asszociatív mechanizmus S_{N2}

$$v = k[ML_n][L']$$

3. szinkron mechanizmus: az előzők kombinációja



10. A komplexek jelentősége

- 1. Kémiai analízis kvalitatív
 kvantitatív (EDTA)
- 2. Metallurgia $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$...
- 3. Gyógyszeres terápia: ciszplatin $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
 glicil-glicil-l-hisztidin ...
- 4. Biokémia

