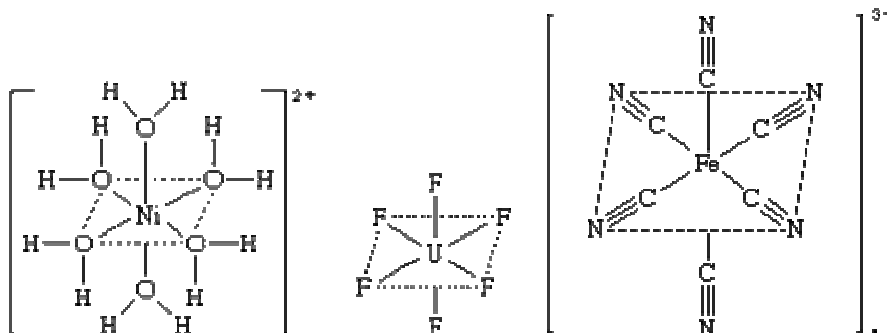


Koordinativno-kovalentna veza (kompleksni spojevi)

Spojevi u kojima se nalaze skupine atoma koji su povezani u stabilne jedinice u *krutom, tekućem, otopljenom i plinovitom stanju*.

Sastoje se od **centralnog atoma (iona) i liganada**



Veze u njima su **koordiniranokovalentne** (koordinacijske) \Rightarrow **koordinacijski spojevi**

Broj mjesta na centralnom metalnom ionu na koja se mogu povezati ligandi svojim elektrondonirajućim atomima zovemo **koordinacijski broj**, a njegova vrijednost se kreće od 2 do 16. ([Koordinacijska kemija](#))

Kompleksne soli i koordinacijska veza

Polarna veza zbog razlika u elektronegativnosti \Rightarrow **kovalentna veza s ionskim karakterom**

Centralni atomi – ioni kovina relativno **velike ionizacijske energije** (ioni prijelaznih metala)



kationi **ne** postižu elektronsku konfiguraciju plemenitih plinova (nepopunjene *s*, *p* i *d* orbitale)

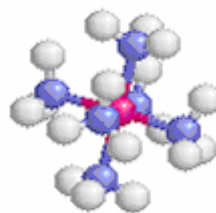
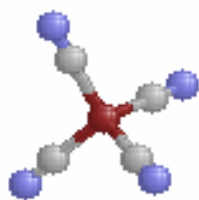


vežu ione ili molekule koje mogu davati (**donirati**) elektronske parove u te orbitale



ligandi






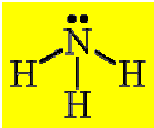
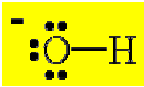



Monodentatni ligandi



Monodentatni ligandi su Lewisove baze koje doniraju **jedan** slobodni elektronski par ("mono") metalnom atomu (ionu).

Mogu biti **ioni ili molekule**: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , NCS^- , NH_3 , H_2O , NO , CO , itd.

Lewisove strukture nekih monodentatnih liganada

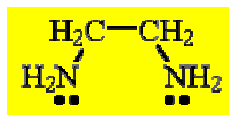
ligand	Lewisova struktura	ime	ligand	Lewisova struktura	ime
F^-		fluoridni ion	Cl^-		kloridni ion
Br^-		bromidni ion	I^-		iodidni ion
H_2O		voda	NH_3		amonijak
OH^-		hidroksidni ion	CO		ugljični monoksid
CN^-		cijanidni ion	SCN^-		tiocijanatni ion

Bidentatni ligandi

Bidentatni ligandi su Lewisove baze koje doniraju dva slobodna elektronska para ("bi") metalnom atomu (ionu).

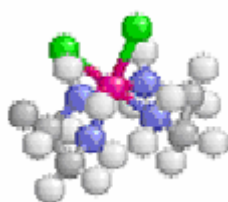
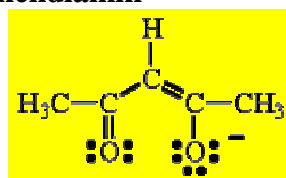
Bidentatni i polidentatni ligandi nose i naziv **kelatni ligandi** (chelate je grčka riječ za škare, pande, kliješta) jer mogu "zahvatiti" metalni atom (ion) na dva ili više mjesta. Kompleks koji sadrži kelatni ligand zove se **kelat**.

Neki bidentatni ligandi i njihovi metalni kelati

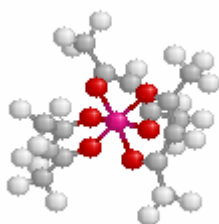


etilendiamin

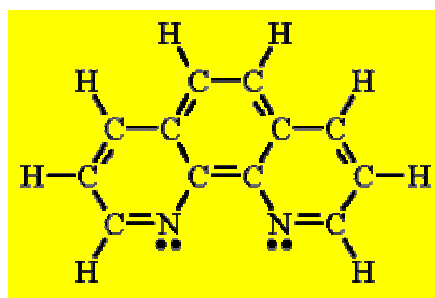
acetilacetonatni ion



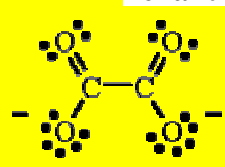
$\text{Ni(en)}_2\text{Cl}_2$



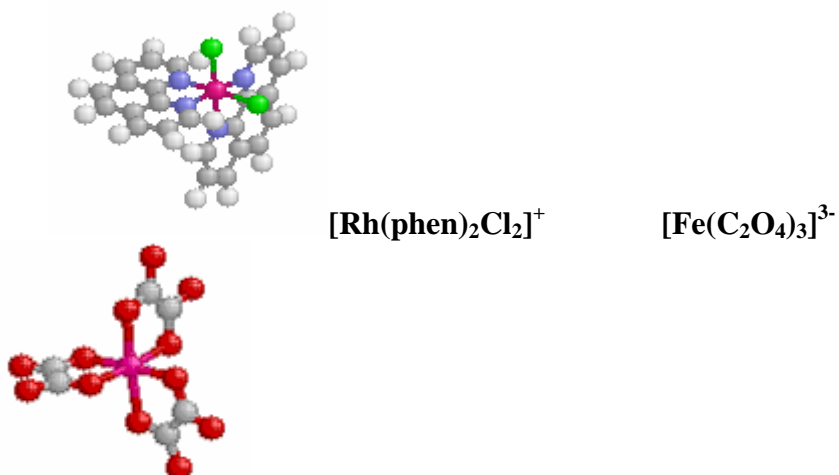
Cr(acac)_3



fenantrolin

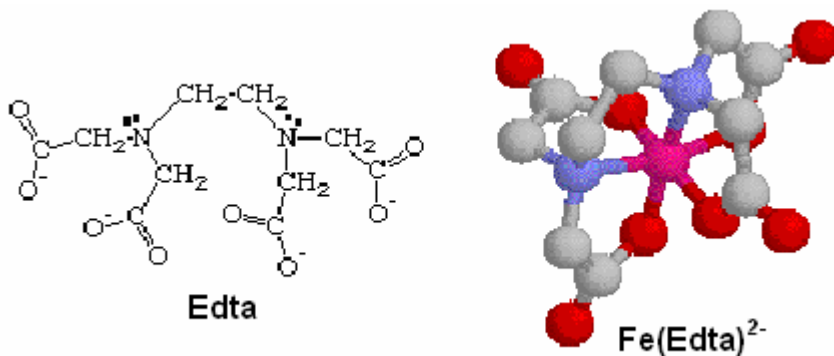


oksalat



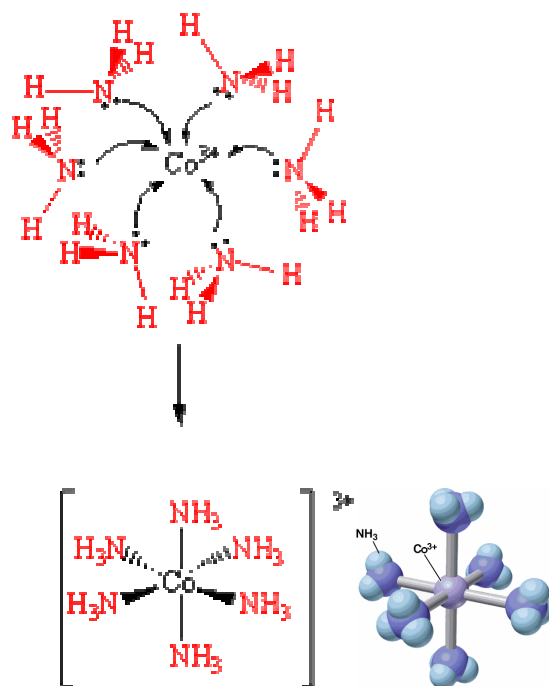
Polidentatni ligandi i njihovi kompleksi

Ligandi koji posjeduju više od dva atoma koji mogu davati slobodne elektronske parove zovu se polidentatni. Primjer je **etilendiamintetraacetatni ion (edta)** koji se vrlo često koristi u **analitici** metalnih iona kao i za njihovo **uklanjanje** iz otopina.



Primjena teorije valentne veze

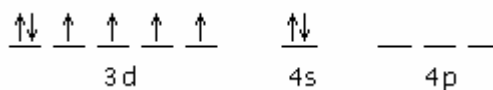
Kad Co^{3+} ioni reagiraju s amonijakom, **Co^{3+} ion prima** parove nevezanih elektrona (slobodne elektronske parove) od **6** NH_3 liganada stvarajući **kovalentne kobalt-dušik veze**.



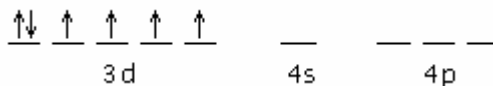
Prema L. Paulingu – vezanjem liganada centralni atom postiže **elektronsku konfiguraciju plemenitog plina** (ili joj se približava).

Primjeri $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

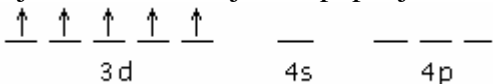
Elektronska konfiguracija Fe u najvišim popunjenim razinama:



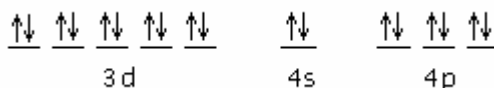
Elektronska konfiguracija Fe^{2+} iona u najvišim popunjenim razinama:



Elektronska konfiguracija Fe^{3+} iona u najvišim popunjenim razinama:



Da bi Fe^{2+} ion popunio valentnu 3. i 4. ljusku, mora primiti ukupno **12** elektrona i to u **četiri** $3d$ orbitale, u **jednu** $4s$ orbitalu i **tri** $4p$ orbitale. Time postiže elektronsku konfiguraciju plemenitog plina **kriptona**.



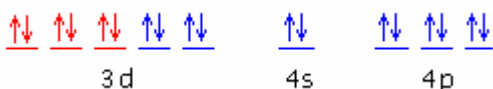
U heksacijanoferatnim kompleksima, te elektrone mu daje **6 cijanidnih iona** (svaki cijanid po **1** slobodan elektronski par) na sljedeći način.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

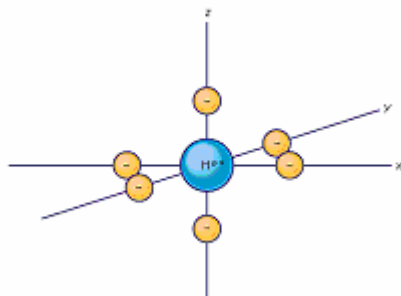
U vanjskih **9** orbitala raspoređi se ukupno **18** elektrona

↓

(**12** od cijanida koji sudjeluju u vezama i **6** od centralnog Fe^{2+} iona koji **ne** sudjeluju vezama)



Mjerenja: Sve veze jednake!?



↓

hibridizacija (**2 d**, **1 s** i **3 p** orbitale)

↓

nastaje $6 d^2sp^3$ hibridnih orbitala



svi elektroni su spareni (*dijamagnetičan spoj*)



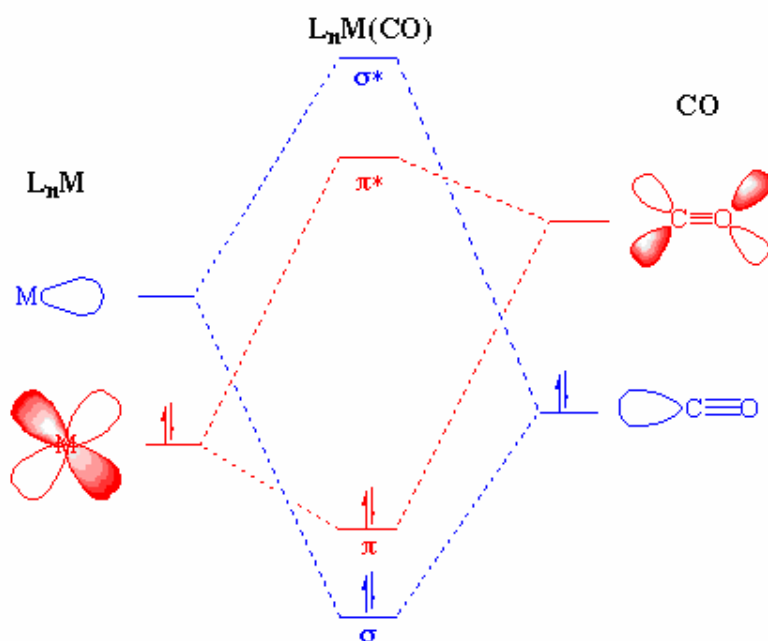
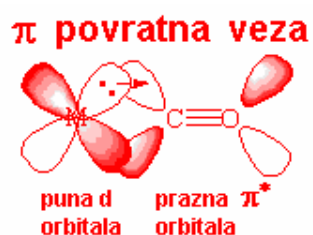
jedan elektron je nesparen (*paramagnetičan spoj*)

Za vezivanje liganada korištene su unutrašnje d orbitale središnjeg željezovog iona ($3d$ AO). Međutim, ako su im unutrašnje d orbitale popunjene elektronima, kovinski ioni mogu koristiti i vanjske vanjske prazne d orbitale (u navedenom primjeru to bi bile $4d$ AO). Prvu vrstu nastalih kompleksnih spojeva zovemo *unutrašnjeorbitalni* kompleksi a drugu vrstu *vanjskoorbitalni* kompleksi.

U oba heksacijanoferatna kompleksna iona veze su *prečvrste* za jednostruku (σ) vezu između liganada i središnjeg kovinskog iona. Očigledno da svaki od cijanidnih liganada mora biti povezan sa željeznim ionom *dvostrukom vezom*, tj. σ i π vezama.

Slično ponašanje je opaženo i u *karbonilnim kompleksnim spojevima* (CO-ligand)!

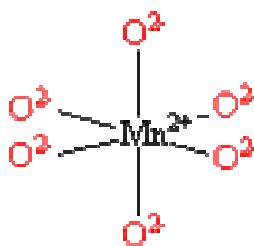
Na sljedećoj slici dano je objašnjenje za karbonilne komplekse, koje se u potpunosti može preslikati i na cijanidne komplekse.



σ -veza prenosi dio elektronske gustoće na centralni ion čime se poveća elektronakceptorska sposobnost liganda. Na taj način σ -veza omogućava nastajanje π -veze. π -veza prenosi dio elektronske gustoće na ligand čime se povećava elektronakceptorska moć centralnog metalnog iona i jača σ -veza. Na slici su neobojena područja valnih funkcija s pozitivnim a crveno obojena s negativnim predznakom.

Teorija kristalnog polja

Oktaedarski kompleksi

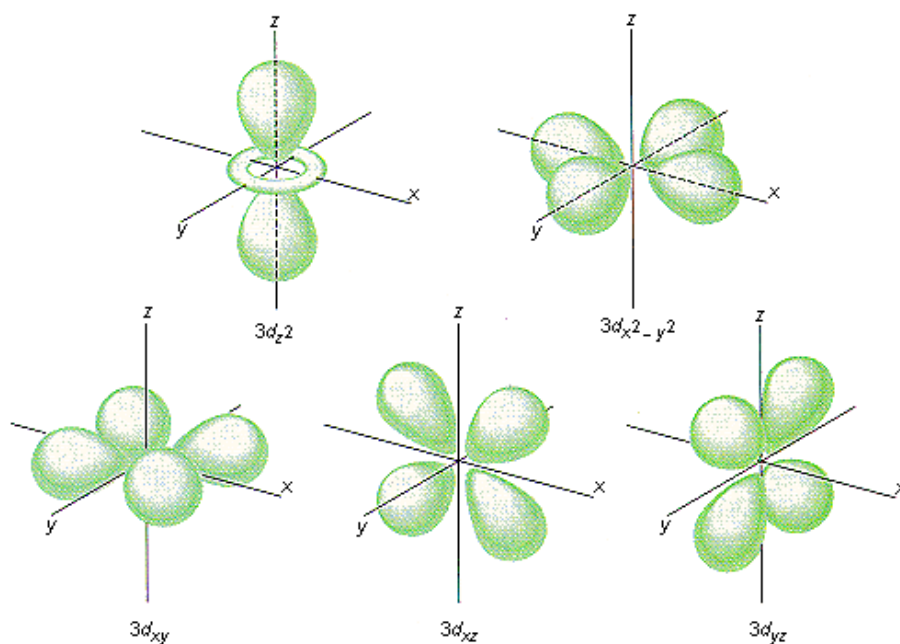


Svaki Mn²⁺ u manganovom(II) oksidu okružen je sa **6** okso liganada smještenih u vrhove **oktaedra**. Šest O²⁻ iona oko Mn²⁺ iona definiraju XYZ kooordinatni sustav.

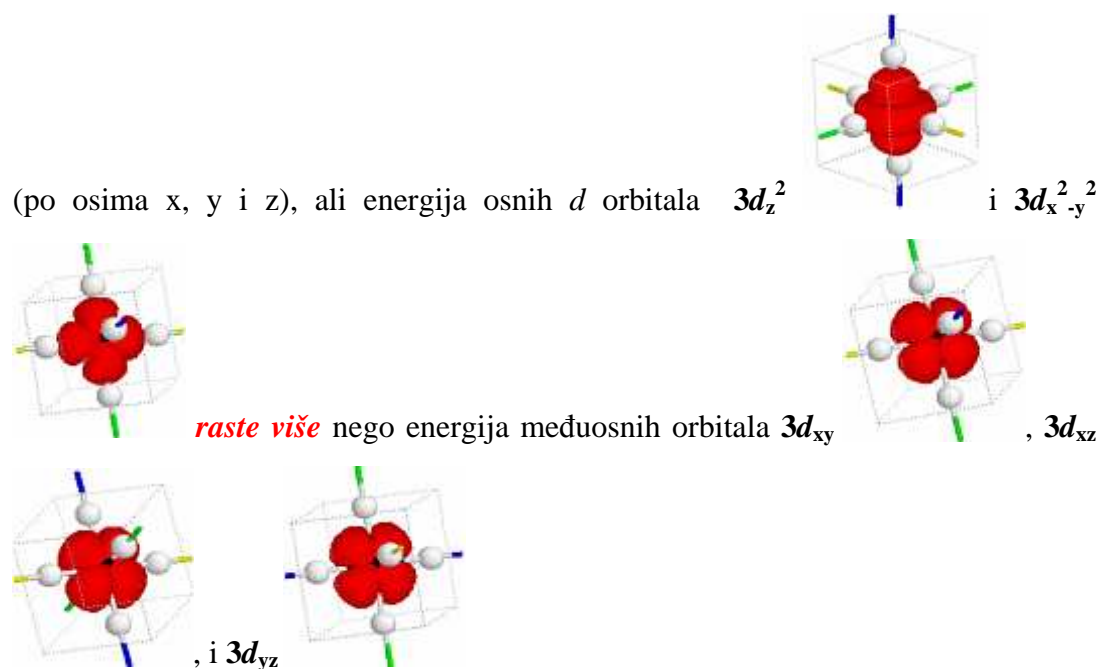
Što se događa s 4s i 4p orbitalama na Mn²⁺ ionu u kristalu **heksaoxomanganat(II)** iona? **Energija svih orbitala na Mn²⁺ raste** zbog odbijanja elektrona s negativno nabijenim elektronskim parovima.

Međutim, *p*-orbitale ostaju **degenerirane** jer su sve (jednako) **usmjerene prema ligandima, tj. uglovima oktaedra**, dok 3*d* orbitale na Mn²⁺ ionu **ne** ostaju degenerirane.

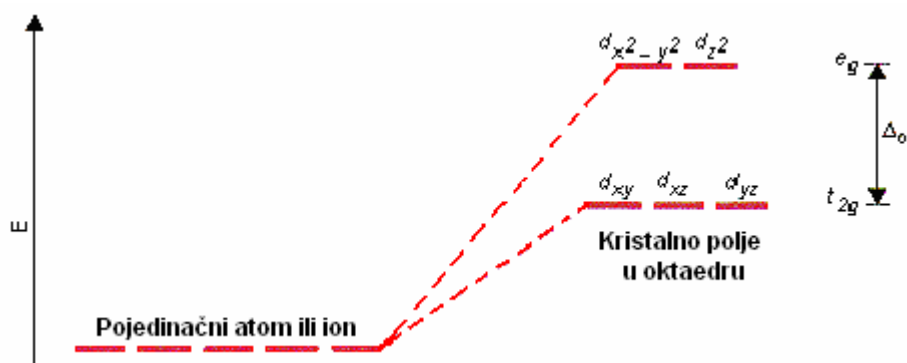
Dvije 3*d* orbitale (**3*d_x²-y²*** i **3*d_z²***) su (po osima) usmjerene prema O²⁻ ionima, a preostale tri orbitale (**3*d_{xy}***, **3*d_{xz}***, and **3*d_{yz}***) leže između O²⁻ iona.



Energija svih pet d orbitala poraste zbog približavanja negativno nabijenih liganada



(osi x , y i z su obojene **žuto**, **zeleno** i **plavo**).



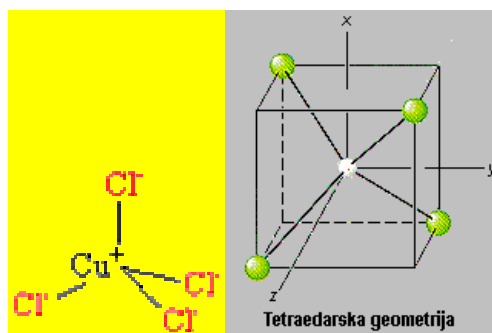
Kristalno elektrostatičko polje liganada razdvoji degenerirane d orbitale.

Razlika u energijama t_{2g} i e_g orbitala u oktaedarskom kompleksu obilježena je simbolom Δ_o . Ona nije beznačajna jer napr. Δ_o za $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ion iznosi **242** kJ/mol.

Pri izračunavanju stabilnosti oktaedarskih kompleksa vrijedi:

$$\text{Energija stabilizacije} = \{\text{broj elektrona u } t_{2g} \times (-0.4 \Delta_o)\} + \{\text{broj elektrona u } e_g \times (+0.6 \Delta_o)\}$$

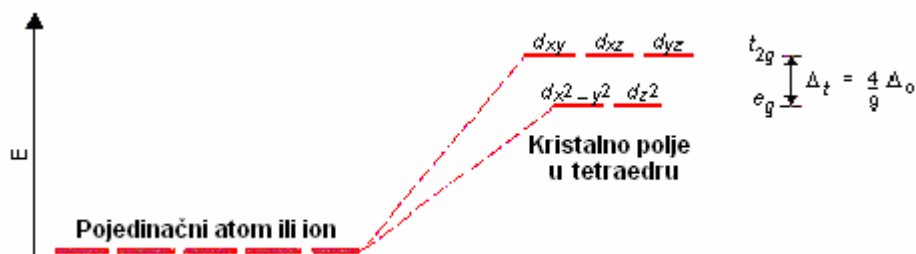
Tetraedarski kompleksi



Svi ligandi ne mogu biti smješteni po osima.

Smještanje 4 liganda je energijski najpovoljnije u kompleksima tetraedarske geometrije zbog smanjivanja međuelektronskih odbijanja.

Može se pokazati da u tetraedru $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} orbitale leže između liganada, a d_{xy} , d_{xz} , i d_{yz} orbitale su usmjerene prema ligandima.



Tetraedarski kompleksi imaju **manje liganada** pa je razdvajanje slabije. U tetraedarskim kompleksima (Δ_t) je manje od polovine (Δ_o).u analognim oktaedarskim kompleksima: $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$.

Pri izračunavanju stabilnosti tetraedarskih kompleksa vrijedi:

$$\text{Energija stabilizacije} = \{ \{ \text{broj elektrona u } e_g \times (-0.6 \Delta_o) + \text{broj elektrona u } t_{2g} \times (+0.4 \Delta_o) \} \}$$

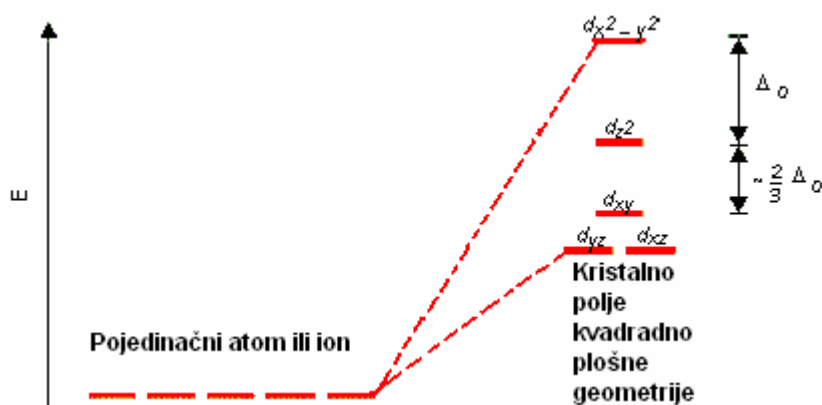
Kvadratno-planarni kompleksi



cis-diaminodikloroplatinum ([cisplatin](#))

U kvadratnoplanarnim kompleksima **4** liganda su mještena u kutove kvadrata ili pravokutnika, tj. nalaze se u jednoj ravnini. Ova geometrija je energijski nepovoljnija od tetredarske zbog snažnijih međusobnih odbijanja elektronskih parova liganada, ali može biti favorizirana u nesavjetljivim ligandima u kojima donorski atomi leže u jednoj ravnini, itd. Uglavnom je svojstvena d^8 prijelaznim metalima zbog načina razdvajanje d orbitala u toj geometriji.

Na sljedećoj shemi pokazano je razdvajanje degeneriranih d orbitala u kvadratnoplanarnom kristalnom polju liganada.

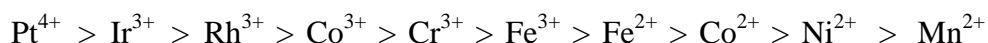


Negativni naboj liganada koji su smješteni u xy ravnini **najviše povećaju** energiju d orbitale koja je smještena po osima x i y , a to je $d_{x^2-y^2}$ orbitala. S obzirom da je jedan lob d_{z^2} orbitale smješten u xy ravnini njen porast energije bit će **nešto manji**. Orbitala d_{xy} je smještena u xy ravnini ali lobovi orbitale su usmjereni između osi pa je energija te orbitale **još manje** povećana. Negativni naboj liganada **najmanje** djeluje na d_{xz} i d_{yz} orbitale jer su one smještene izvan xy ravnine i međusobno.

Jako i slabo ligandno polje

Razdvajanje d orbitala u kristalnom polju osim o geometriji ovisi i o **prirodi metalnih iona**, **naboju** iona, i **ligandima**.

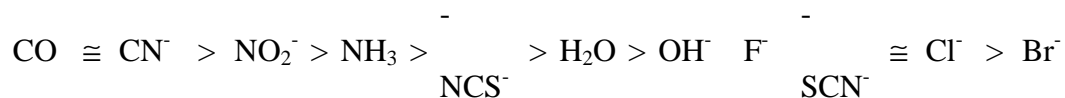
Uz istu geometriju kompleksa i isti ligand, za vrijednost Δ vrijedi:



Ioni jakog polja

Ioni slabog polja

Uz istu geometriju kompleksa i isti metalni ion za vrijednost Δ vrijedi:



Ligandi jakog polja

Ligandi slabog polja

Ove nizove zovemo **spektrokemijski nizovi** jer su dobiveni mjerenjem apsorpcijskih spektara kompleksa. Položaj spektroskopske vrpce nekog kompleksa ovisi o razlici energija razdvojenih d orbitala jer apsorpcijom fotona jedan elektron iz niže (popunjene) prelazi u višu (nepopunjenu) d orbitalu, te se mjerenjem apsorpcijskih spektara kompleksa mogu odrediti vrijednosti Δ .

Raspon vrijednosti Δ za određenu geometriju je **velik**: Δ_o za $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ion je **100** kJ/mol, a za $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ ion je **520** kJ/mol.