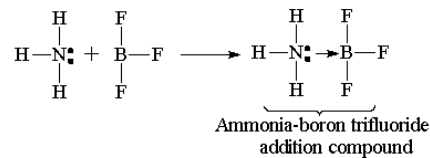


### I.9.3. A datív kötés, koordinációs komplexek

Datív kötés: formálisan, a kötő elektrópárt csak az egyik atom adja. Alapesete az addíciós vegyület:



vagy pl.:  $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_4^-$ ;  $\text{SbF}_5 + \text{F}^- \rightarrow \text{SbF}_6^-$

Sőt:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

Komplexek: egy központi ion vagy atom köré elektron-donor molekulák (ionok) „koordinálódnak” *datív* (más néven: *koordinatív*) kötéssel.

Laborból ismert „ammin”-komplexek:

$\text{AgCl} + \text{ammónia}$ ,  $\text{Cu-szulfát} + \text{ammónia}$ , stb. Az  $\text{NH}_3$ -molekulák a központi ionhoz kötődő *ligandumok*.

Továbbá, nevezetes vas ( $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$ )-komplexek:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  hexacianoferrát(II); K-só: sárga vérlúgsó

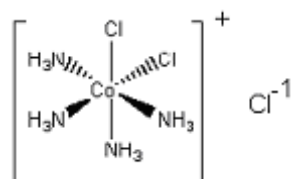
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  hexacianoferrát(III); K-só: vörös vérlúgsó

(*Berlini kék, festék:*  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .) *Fordítva.: Turnbull-kék.*

Koordinációs szám: ahány ligandum kötődik (koordinálódik). Példák:

Fémion	ligandum	komplex	koord.szám
$\text{Ag}^+$	+ 2 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2
$\text{Ag}^+$	+ 2 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2
$\text{Ag}^+$	+ 2 $\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$	2
$\text{Pb}^{2+}$	+ 2 $\text{OAc}^-$	$\rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OAc})_2$	2
$\text{Cu}^+$	+ 2 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	2
$\text{Cu}^{2+}$	+ 4 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	4
$\text{Zn}^{2+}$	+ 4 $\text{CN}^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	4
$\text{Hg}^{2+}$	+ 4 $\text{I}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	4
$\text{Co}^{2+}$	+ 4 $\text{SCN}^-$	$\rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	4
$\text{Fe}^{2+}$	+ 6 $\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	6
$\text{Fe}^{3+}$	+ 6 $\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	6
$\text{Fe}^{2+}$	+ 6 $\text{CN}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	6
$\text{Co}^{3+}$	+ 6 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	6
$\text{Ni}^{2+}$	+ 6 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	6

Komplexek tipikus szerkezete: Pl.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$



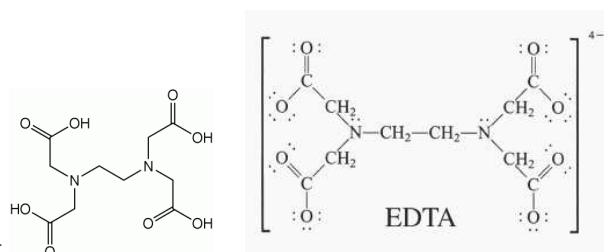
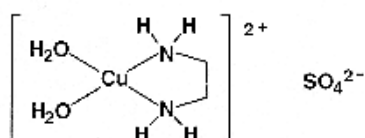
A koordinációs szférában különböző számú NH<sub>3</sub> lehet:

<i>Solid</i>	<i>Color</i>	<i>Ionized Cl<sup>-</sup></i>	<i>Complex formula</i>
CoCl <sub>3</sub> .6NH <sub>3</sub>	Yellow	3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CoCl <sub>3</sub> .5NH <sub>3</sub>	Purple	2	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CoCl <sub>3</sub> .4NH <sub>3</sub>	Green	1	<i>trans</i> - [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl
CoCl <sub>3</sub> .4NH <sub>3</sub>	Violet	1	<i>cis</i> -[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl

*A komplexkémia történetéből: The coordination chemistry was pioneered by Alfred Werner (1866-1919). He received the Nobel Prize in 1913 for his coordination theory of transition metal-amine complexes. .. At the start of the 20th century, inorganic chemistry was not a prominent field until Werner studied the metal-amine complexes such as [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]. Werner recognized the existence of several forms of cobalt-ammonia chloride. These compounds have different color and other characteristics. The chemical formula has three chloride ions per mole, but the number of chloride ions that precipitate with Ag<sup>+</sup> ions per formula is not always three. He thought only ionized chloride ions will form precipitate with silver ion.*

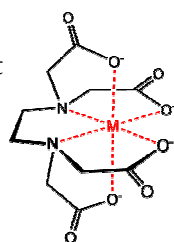
Többfogú ligandumok: „kelát”-komplexek

Pl. etilén-diamin: H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (jelölése: en). Cu<sup>2+</sup> – ionnal növényvédőszer, kiserelés pl. szulfátként



Legfontosabb: EDTA: etiléndiamin-tetraecetsav, ill. -acetát

Az EDTA **hatfogú** komplexet

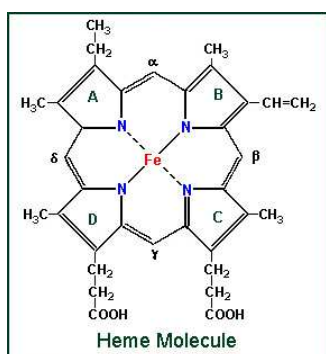


alkot fémionokkal (pl. Cu<sup>2+</sup>) :

EDTA az élelmiszeriparban:

*Under the brand name Dissolvine®, Akzo Nobel offers a complete line of chelating agents for a wide range of food and non-food applications.*

Koordinációs  
Hemoglobin:



komplexek NAGYON gyakoriak a természetben:  
heme + fehérje

## I.9.4. Komplexek elektronszerkezete

Általánosságban ezt mondhatjuk: itt is **datív** kötés van;

a ligandum magános elektronpárja köt be a központi atomra (ionra). Ebben az esetben az is szempont, hogy a központi atom körül nem csak a 3d pályákat, hanem a 4s és 4p pályákat is a vegyértékhéj részeként tekinthetjük.

Így összesen 18 elektronnak lehet hely!

Pl. a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (ld. lentebb is):

$3d^6 + 6 \times 2$  el. a cianidból  $\Rightarrow$  18 el. a Fe körül.

De a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (Fe(III)) esetén:

$3d^5 + 6 \times 2$  el. a cianidból  $\Rightarrow$  csak 17 el. a Fe körül.

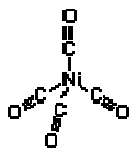
Ni-tetrakarbonil: (maga a fém Ni, ox. sz. = 0). Érdekes: a CO nem az O-nel, hanem a C-nel kötődik!

Elektronszerkezet:

$3d^8 4s^2 + 4 \times 2$  el. = 18 el. a Ni

(Úgy képzelhetjük el, hogy a Ni

elektronhéj  $\Rightarrow$  „diamágneses” – a fogalmat ld. alább.)



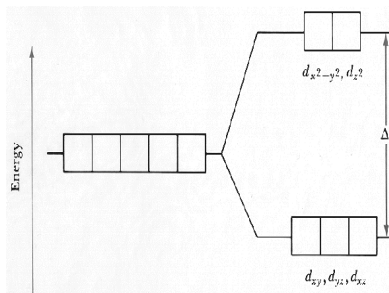
körül.

körül  $3d^{10} 4s^2 4p^6$  konfiguráció. Igazi *kovalens* kötés, *zárt*

Másik modell (*kristálytér-elmélet*): az elektronszerkezet leírásában gyakran elegendő csak a központi atom pályáit tekinteni. A szabad atomban (ionban) az 5 db d-pálya „degenerált”, energiájuk azonos; a ligandumok elektromos terében a szimmetria lecsökken, a d-pályák már nem mind azonos energiájúak; ennek a „felhasadásnak” a részleteitől függ az elektronszerkezet.

Pl. oktaéderes térben:

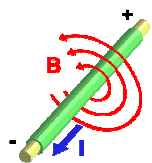
<http://bouman.chem.georgetown.edu/S02/lect32/lect32.htm>



14/1. ábra

### Komplexek mágneses

Általánosságban a mozgó töltés = elektromos áram, melynek



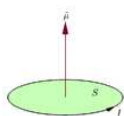
tulajdonságai

mágneses tere van.

Speciálisan: köráramhoz tartozik (ld. H-atom)

*mágneses momentum*

Továbbá: az elektronoknak Komplexekben a



saját mágneses momentuma is van, a spin.

*spinje*. A komplex elektron-

mágnesség eredete az elektronok (vektorként összegződő) *eredő* szerkezetétől függ, hogy van-e, ill. mekkora az eredő

mágnesség. Gyakran vannak *párosítatlan* elektronok  $\Rightarrow$  *paramágneses* a részecske. (Paramágneses anyagot a mágneses tér vonzza; *mágneses tulajdonságokról kondenzált fázisokban: ld. később*)

Ha minden elektron párosított: diamágneses a részecske; (az ilyen anyagot a mágneses tér taszítja).

[Megj. A párosítatlan elektronok mágneses momentumának közelítő értéke:  $S=n(1/2)$ ;

Emlékszünk a H-atomra: adott spinkvantumszámhoz kétszer nagyobb mágneses momentum tartozik, mint a pályamomentum esetén. Ezt a Landé-féle g-faktorral szokás kifejezni:  $\mu = g[s(s+1)]^{1/2} \mu_0$

Szabad electron esetében  $g = 2$ , és általában is közel ez az értéke. Így:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_0$$

ahol  $\mu_0$  a Bohr-magneton,  $n$  pedig a párosítatlan elektronok száma.

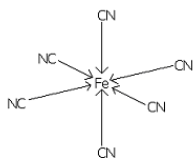
Példa: várhatóan mekkora a  $\text{Cu}^{2+}$  ion mágneses momentuma?

A  $\text{Cu}^{2+}$  ion elektronkonfigurációja:  $[\text{Ar}] 3d^9 \Rightarrow$  egy párosítatlan electron, tehát  $\mu = [1(1+2)]^{1/2} = 3^{1/2} \cong 1.73 \mu_0$  ]

**Táblázat: számított és mért mágneses momentumok ( $\mu_0$ )**

Ion	párosítatlan elektronok száma	$\mu_{\text{calc}}$	$\mu_{\text{exp}}$
$\text{V}^{4+}$	1	1.73	1.7-1.8
$\text{Cu}^{2+}$	1	1.73	1.7-2.2
$\text{V}^{3+}$	2	2.83	2.6-2.8
$\text{Ni}^{2+}$	2	2.83	2.8-4.0
$\text{Cr}^{3+}$	3	3.87	~3.8
$\text{Co}^{2+}$	3	3.87	4.1-5.2
$\text{Fe}^{2+}$	4	4.90	5.1-5.5
$\text{Co}^{3+}$	4	4.90	~5.4
$\text{Mn}^{2+}$	5	5.92	~5.9
$\text{Fe}^{3+}$	5	5.92	~5.9

Most tekintsük fentről megint a  $\text{Fe}^{n+}$  -ionok komplexeit:



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  hexacianoferrát(II):

*diamágneses*, mert  $3d^6 + 6 \times 2 = 18$  el. a Fe körül.

De:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ : páratlan elektronszám, *paramágneses*.

Más a megfontolás a kristálytér-elméletben 14/1. ábra:

Csak a központi ion elektronjait tekintjük. Pl. egy  $d^6$  konfiguráció oktaéderes felhasadása esetén, ha mind a 6 elektron az alsó szinten van  $\Rightarrow$  diamágnesség; ha 1-2 elektron a felső szinten van  $\Rightarrow$  párosítatlan elektronok, paramágnesség.

Komplexeknél (is) gyakori jelenség:

### I.9.5. Izoméria

Alapelv: a kémiai összetétel (összegképlet) azonos, de:

1. Szerkezeti (konstitúciós) izoméria: az atomok *kötődése, kapcsolódási rendje* más.

2. Sztereoizoméria: az atomok *térbeli helyzete* más.

Két fajtája: a) geometriai izoméria, b) optikai izoméria.

Egy alappélda: diklóretilén,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , ill. 1,2-  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  szerkezeti izomerek.

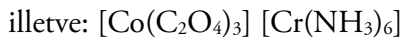
Az 1,2-izomernek viszont van *cis* és *trans* sztereo-(geometriai) izomerje. [Geometriai a konformációs izoméria: ciklohexán szék-, ill. kádformája, stb.]

Optikai izoméria. A kísérleti tény az optikai forgatóképesség: bizonyos anyagok a polarizált fény síkját elforgatják. Alapmodell a szerves kémiában: CHXYZ, két tükörképi pár: *enantiomerek*. Nevezetes: cukrok, aminosavak,...

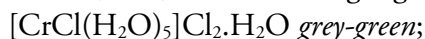
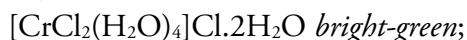
### 1. Szerkezeti izoméria komplexeknél

koordinációs, hidratizoméria, stb.

1a) Koordinációs: (viszonylag speciális)

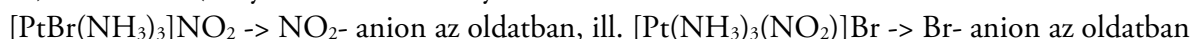


1b) Hidrátizoméria: nevezetes a  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

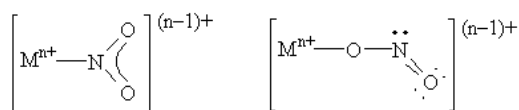
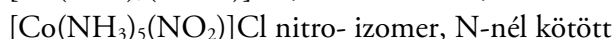
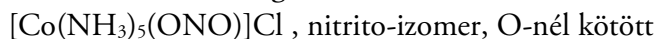


$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  *violet*. Igazolás:  $\text{AgNO}_3$ -tal titrálva, csak a külső klorid-ionok adnak csapadékot! (Hasonló volt fentebb:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , itt víz helyett ammonia ...)

1c) Ionizációs: (melyik ion kötött, melyik van oldatban:

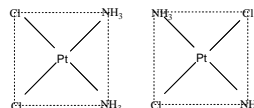


1d) „Kötődési” (*linkage*) izoméria:



### 2. Sztereoizoméria komplexeknél

2a) pl. *cis*-*transz* izoméria:  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  (a **cisplatin** rákellenes gyógyszer!)



2b) Optikai izomériakomplexeknél: pl. *The absolute configuration of*  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (en = etiléndiamin)

