

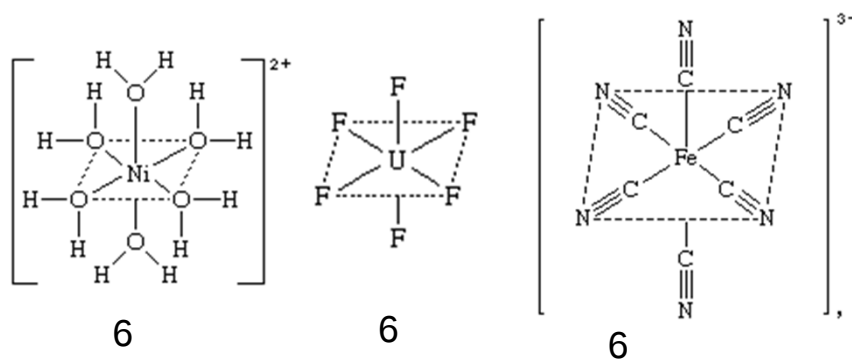
KOMPLEKSNI SPOJEVI

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

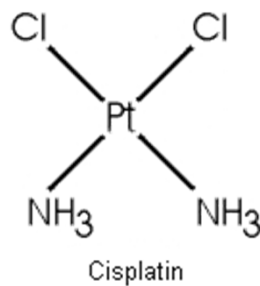
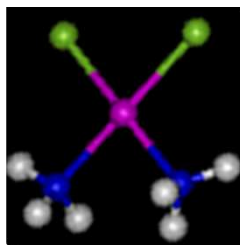
Koordinacijski spojevi jer imaju koordinacijsku vezu.

Koordinacijska veza je donorsko akceptorska veza koja nastaje iz **elektronskog para samo jednog od atoma u vezi**

Sastoje se od centralnog atoma (iona) i liganada



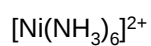
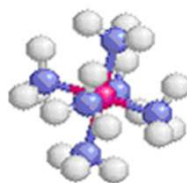
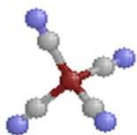
koordinacijski broj centralnog atoma – ukupan broj mjesta zauzetih ligandima

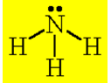
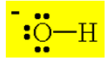
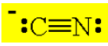
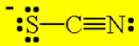


koristi se u kemoterapiji

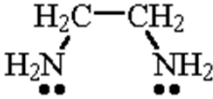
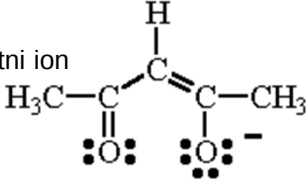
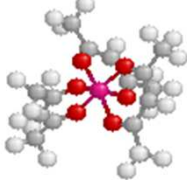
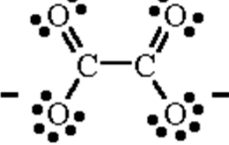
Ligandi su **Lewisove baze** koje ovisno o tome koliko slobodnih elektronskih parova doniraju metalnom atomu mogu biti:

monodentatni (jednozubi) – doniraju 1 elektronski par

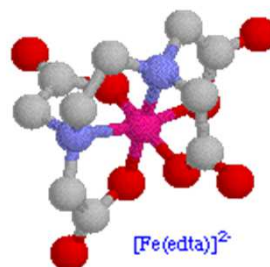
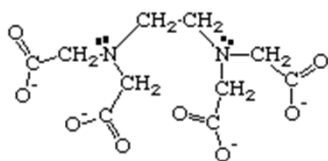


Neki monodentatni ligandi					
ligand	Lewisova struktura	ime	ligand	Lewisova struktura	ime
F ⁻		fluoridni ion	Cl ⁻		kloridni ion
Br ⁻		bromidni ion	I ⁻		iodidni ion
H ₂ O		voda	NH ₃		amonijak
OH ⁻		hidroksidni ion	CO		ugljični monoksid
CN ⁻		cijanidni ion	SCN ⁻		tiocijanatni ion

bidentatni (dvozubi) ili kelatni (chelate, kliješta, škare gr.) - doniraju 2 elektronska para: to su pretežno organski ligandi

etilendiamin		Ni(en) ₂ Cl ₂	
acetilacetonatni ion		Cr(acac) ₃	
oksalatni ion C ₂ O ₄ ²⁻		[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	

polidentatni (višežubi) – doniraju više od 2 elektronska para
etilendiamintetracetat (EDTA)



IZOMERIJA je pojava da dvije ili više tvari koje se fizički i kemijski međusobno razlikuju, a imaju isti kemijski sastav

Strukturna izomerija:

a) Hidratna izomerija



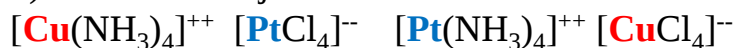
b) Ionizacijska izomerija



c) Koordinacijska izomerija

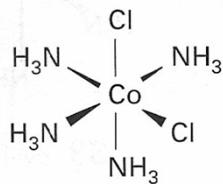


d) Solna izomerija

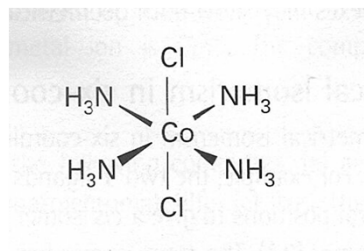


Prostorna ili stereoizomerija

Geometrijska izomerija (cis-trans) dva istovrsna liganda (ili više) prostorno su jedanput susjedi (cis položaj), a drugi put razdaljeni (trans) položaj



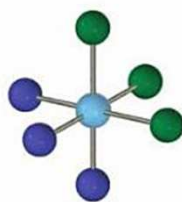
cis



trans

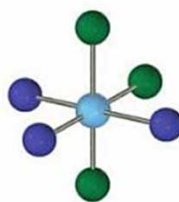
MA_3B_3

$Cr(NH_3)_3Cl_3$ tip MA_3B_3 ima dvije izomerije fac (tri vrha jedne stranice isti, nasuprotni nikad isti, i mer, nasuprotni vrhovi isti)



fac- MA_3B_3

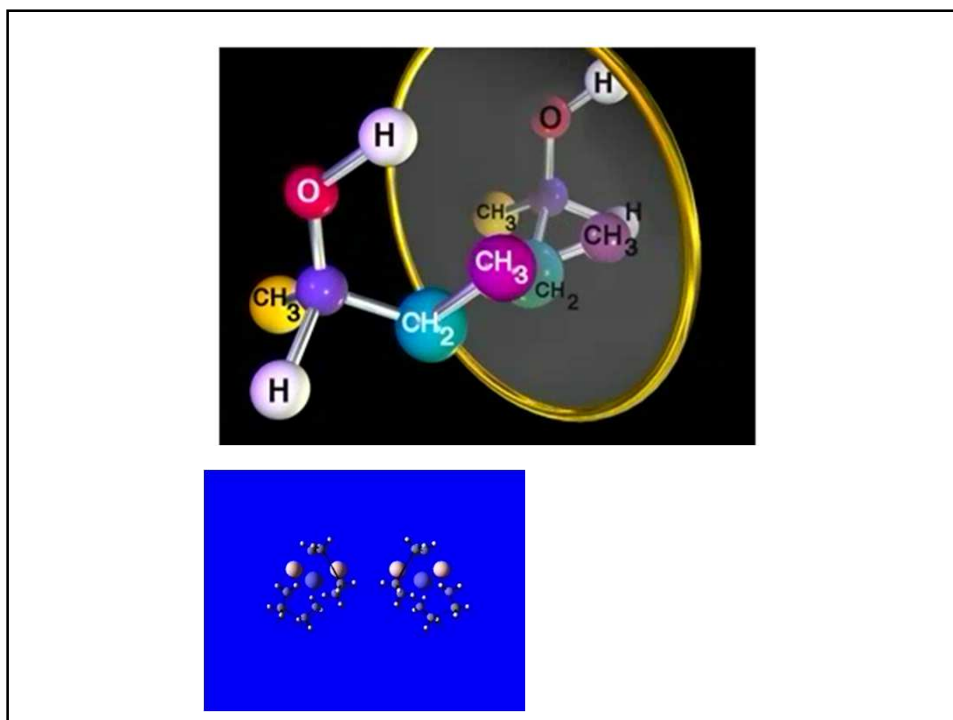
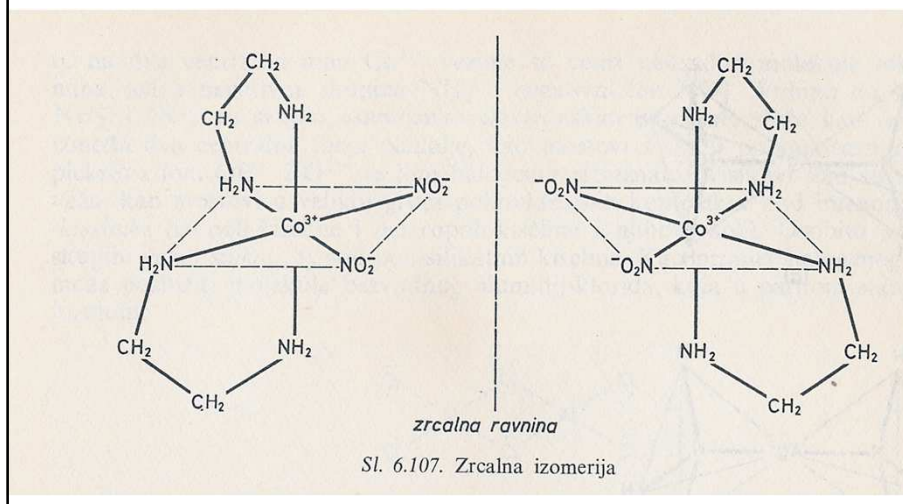
fac-e



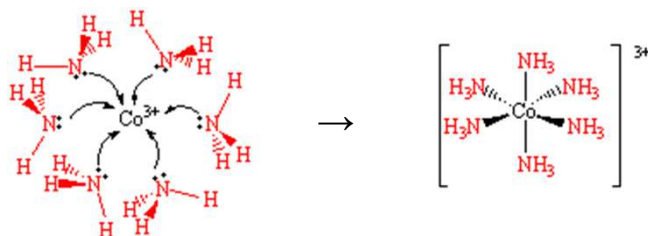
mer- MA_3B_3

mer-idijan

Zrcalna izomerija je slučaj kada dva kompleksa iste formule (enantiomeri) imaju suprotnu kiralnost (grčki ruka). Odnose se kao predmet i njegova zrcalna slika.



Primjena teorije valentne veze



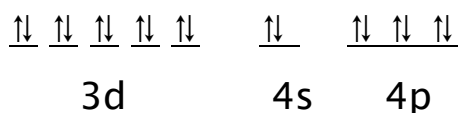
Kad Co^{3+} ioni reagiraju s amonijakom, Co^{3+} ion prima parove nevezanih elektrona (slobodne elektronske parove) s šest NH_3 liganada stvarajući kovalentne kobalt-dušik veze.

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	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—
	3d						4s		4p	
Elektronska konfiguracija Fe^{2+}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—	—	—	—
	3d						4s		4p	
Elektronska konfiguracija Fe^{3+}	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—	—	—	—
	3d						4s		4p	

Fe^{2+} ion može primiti **12 elektrona** u **četiri 3d** orbitale, **jednu 4s** orbitalu i **tri 4p** orbitale. Time postiže elektronsku konfiguraciju plemenitog plina kriptona.

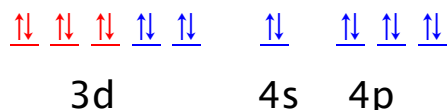


Te elektrone daje **6** cijanidnih iona (svaki po **1** slobodan elektronski par).

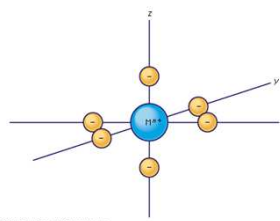


U vanjskih **9 orbitala** rasporedi se ukupno **18 elektrona**

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

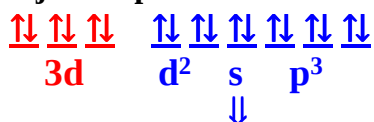


Mjerenja: Sve veze jednake!?



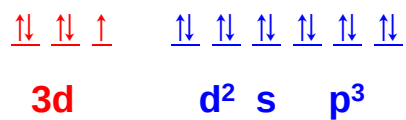
hibridizacija dvije d orbitale, jedna s i tri p orbitale

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



svi elektroni su spareni (dijamagnetičan spoj)

[Fe(CN)₆]³⁻ d²sp³ hibridizacija



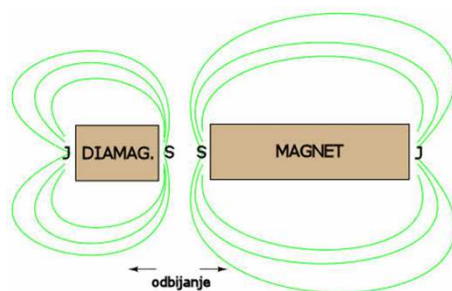
jedan elektron je nesparen (paramagnetičan spoj)

Magnetska svojstva kompleksa

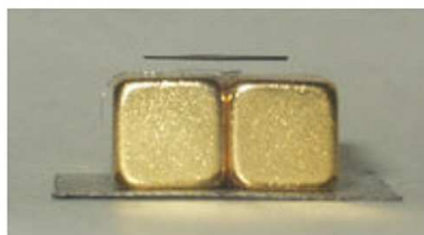
$$B = \mu_0 (H + M) \qquad M = \chi H \qquad B = \mu H$$

B	gustoća magnetskog polja u tvari koja se nalazi u magnetskom polju (magnetska indukcija, A/m)
μ_0	permeabilnost vakuma ($4\pi \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}$)
H	jakost magnetskog polja (T)
M	magnetizacija, ovisi o prirodi tvari (A/m)
χ	magnetska susceptibilnost

dijamagnetičke tvari (*dia-* kroz) - one koje magnetsko polje odbija,
 $\chi < 0 \quad M < 0$



Dijamagnetizam je opće svojstvo tvari, postoji kod svih materijala ali zbog male sile može se promatrati samo kod materijala koji nemaju ostala magnetska svojstva.



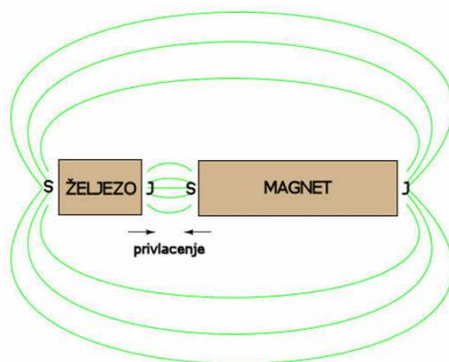
Tanki komadić pirolitičkog grafita ili bizmuta, koji je neobično jak dijamagnetički materijal, može stabilno lebdjeti iznad jakog magnetskog polja (neodimijskih magneta).

paramagnetičke tvari (*para-* pokraj, uz) - one koje magnetsko polje privlači,

$$\chi > 0 \quad i \quad M > 0$$

kod njih paramagnetizam prevladava nad dijamagnetizmom

to su sve tvari koje sadrže atome, ione ili molekule s jednim ili više nesparenih elektrona



Vrijednost magnetskog momenta kompleksa slaže se s brojem nesparenih elektrona

$$S = n(1/2) \quad \mu_s = g\sqrt{S(S + 1)} \quad g = 2.00023$$

$$\mu_s = \sqrt{n(n + 2)}$$

S ukupni kvantni broj spina (jednak je polovici broja nesparenih elektrona)

μ_s spinski magnetski moment u μ_B

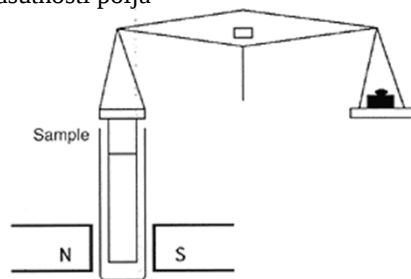
μ_B Bohrov magneton = $9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$

n broj nesparenih elektrona

Gouyeva vaga - Promjena težine je upravo razmjerna magnetnoj susceptibilnosti, (χ stupanj do kojeg se materijal može magnetizirati vanjskim magnetskim poljem).

dijamagnetičke tvari imaju u magnetskom polju prividnu težinu veću nego u odsutnosti polja

paramagnetičke tvari imaju u magnetskom polju prividnu težinu manju nego u odsutnosti polja



npr. za Ti^{3+} $n=1$
 $\mu_s = [1(1+2)]^{1/2} = 1.73 \mu_B$,
 izmjereno 1.7-1.8

Za vezivanje liganada centralni metalni ion može koristiti unutrašnje $(n-1)$ d ili vanjske (n) d prazne orbitale

unutrašnjeeorbitalni – elektroni liganada popunjavaju i unutarnju $n-1$ d orbitalu + d^2sp^3 hibridizacija

paramagnetičan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
 niskospinski kompleks **3d** **d^2sp^3**

vanjskooorbitalni – elektroni liganada ne popunjavaju unutarnju $n-1$ već vanjsku n d orbitalu + sp^3d^2 hibridizacija

jako paramagnetičan $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-}$ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $_ _ _$
 visokospinski kompleks **3d** **sp^3d^2** **4d**