

# I. Bevezetés

## I.1 A koordinációs vegyületek története és koordinációs kémiai elméletek

A koordinációs vegyületek első ismert képviselője valószínűleg a kalcium(II)-alumínium(III)-hidroxi-antrakinon tartalmú világospiros színű alizarinfesték volt, amelyet az ókori Mezopotámiában, Egyiptomban és Indiában is elterjedten használtak. Az első szerves koordinációs vegyület, amelyről tudományos feljegyzések is készültek, az Andreas Libavius német fizikus, kémikus és alkimista által az ammónium-klorid tartalmú meszes-víz és fém réz reakciójával 1597-ben előállított réz(II)-tetramin volt. A koordinációs vegyületek korai képviselőiként tartják számon a  $KFe[Fe(CN)_6]$  és  $K_2[PtCl_6]$  vegyületeket, amelyek közül az előbbit a XVIII. századi festők előszeretettel használták a *berlini kék* alkotójaként, még az utóbbit a fém platina előállításában hasznosították.

A koordinációs kémia, mint önálló tudományterület megjelenését B. M. Tassaert francia kémikus 1789-ben végzett híres kísérletéhez kapcsolják, amelyben szilárd  $CoCl_3$  ammónia vizes oldatába téve barnás (mahagóni) szín megjelenését tapasztalta. A jelenség magyarázatára a narancssárga  $CoCl_3 \times 6NH_3$  vegyület kristályosításával és összetételének meghatározásával nyílt lehetőség. A  $CoCl_3 \times 6NH_3$  vegyületben a  $Co^{3+}$ -ionhoz közvetlenül hat ammónia molekula kapcsolódik, míg a  $Co^{3+}$ -ion pozitív töltését három  $Cl^-$ -ion ellensúlyozza. A  $CoCl_3 \times 6NH_3$  vizsgálatának eredményei rámutattak arra, hogy két egymástól független vegyület ( $CoCl_3$  és  $NH_3$ ) kölcsönhatása során egy új, az alkotó vegyületekétől eltérő sajátosságokkal rendelkező vegyület képződik. A koordinációs vegyületek felfedezésüket követő mellőzését a koordinatív kötések nem tisztázott elméleti háttere eredményezte. A XIX. század első feléig csak szórványosan tesznek említést koordinációs vegyületekről, amelyek előállítása csak véletlenszerű volt és nem szisztematikus kutatások eredménye. Azonban a XIX. század második felében az ipari forradalomnak köszönhetően jelentősen megnőtt a koordinációs vegyületek iránti érdeklődés a festékiparban, a bőriparban és fémiparban betöltött gyakorlati jelentőségük miatt. A koordinációs vegyületek szerkezetének tisztázása érdekében számos kémikus foglalkozott a koordinatív kötések kialakulásának elméleti hátterével. Thomas Graham skót kémikus 1837-ben közölte „*ammónium*” elméletét, amelyben a fém-aminokat szubsztituált ammónium vegyületekként értelmezte. Az „*ammónium*” elmélet hiányossága az volt, hogy csak olyan fém-aminok esetében volt alkalmazható, ahol a koordinált ammónia molekulák száma megegyezett a fémion töltésével. Jöns Jacob Berzelius svéd kémikus 1841-ben javasolta „*konjugátum*” elméletét a fém-aminokban kialakuló koordinatív kötések értelmezésére. A „*konjugátum*” elmélet értelmében a fémion és ammónia

közötti reakció során olyan adduktum képződik, amely más ionokkal további kémiai kötések kialakítására képes. Carl Ernst Claus német-orosz kémikus 1854-ben a fém-aminok konjugált vegyületekként történő leírását és az „*ammónium*” elmélet elvetését javasolta. A Claus által kidolgozott elmélet szerint az ammónium sók „*aktív*”, még a fém-aminok „*passzív*” ammónia molekulákat tartalmaznak, amelyek bázisokkal könnyen helyettesíthetők.

A koordinatív vegyületekben kialakuló kémiai kötések értelmezésére kidolgozott elméletek közül az egyik legmeglepőbb, de egyben legflexibilisebb teória August Kekulé szerves kémikus nevéhez fűződik. Kekulé elmélete alapján az elemekből konstans vegyértéküknek megfelelően atomos vegyületek képződnek, míg a molekulák kölcsönhatása során „*molekula vegyületek*” jönnek létre. A „*vegyérték*” elmélet lényegében a Berzelius-féle „*konjugátum*” elmélet egy továbbfejlesztett változata, amelyben figyelembe veszik az elemek azon tulajdonságát, hogy különböző vegyületeikben eltérő vegyértékkel fordulnak elő. Kekulé „*molekula vegyületeiben*” gyenge másodrendű kötésekkel feltételeztek, amelyek lényegesen gyengébbek, mint az atomok között kialakuló kémiai kötések, így a „*molekula vegyületek*” lényegesen kisebb stabilitással rendelkeznek. A Kekulé által megfogalmazott „*stabilitási kritérium*” számos fém-amin esetében nem támasztja alá az elmélet helyességét, mivel ezeket a vegyületeket melegítve nem szabadul fel ammónia és savakkal reagáltatva nem képződik a megfelelő ammónium só (pl.  $\text{CoCl}_3 \times 6\text{NH}_3$ ).

Az említett elméletek néhány koordinatív vegyület kötésviszonyainak tisztázására voltak alkalmasak, de általános értelemben nem voltak használhatók. A XIX. század második felében egy viszonylag általánosan alkalmazható elmélet látott napvilágot a „*Blomstrand-Jorgensen láncelmélet*”, amely az Alfred Werner által kidolgozott koordinációs elmélet előtt a legsikeresebb volt. Az 1800-as évek második felében a szerves kémiai kutatások elképesztő méreteket öltöttek és az új eredmények hatással voltak a kémia más területeire is. Christian Wilhelm Blomstrand a Lundi Egyetem kémia és ásványtan professzora javaslata alapján az  $\text{NH}_3$  molekulák a szénhidrogénekben található  $-\text{CH}_2-$  csoportokhoz hasonlóan láncot alkotva kapcsolódnak a fémionokhoz. A láncban található  $\text{NH}_3$  molekulák száma, így a lánc hosszúsága függ a fémion vegyértékétől. Sophus Mads Jorgensen a Koppenhágai Egyetem kémia professzora Blomstrand elmélete alapján javaslatot tett a koordinatív vegyületekben található atomok és csoportok kapcsolódási módjára és reaktivitására. Jorgensen „*ammónium hipotézise*” alapján a fémionok az ammónia hidrogénjét helyettesítve kapcsolódnak az ammónia molekulához. A fém-aminok és különböző atomok, illetve csoportok kölcsönhatása lehet közvetlen és az ammónia láncon keresztüli közvetett, ami lényeges különbséget eredményez reaktivitásukban (pl. a fém-halogenidek és a fém-amino vegyületek

halogenidjeinek a reakciója ezüst-nitráttal és az ezüst-halogenidek képződése). Azonban Jorgensen 1883-ban igazolta, hogy a szubsztituálható hidrogént nem tartalmazó terciér-aminok hasonló kölcsönhatást alakítanak ki fémionokkal, mint az ammónia, ami alapján az „*ammónium teória*” nem vált elterjedté a fém-aminokban kialakuló kötésmódok értelmezésében.

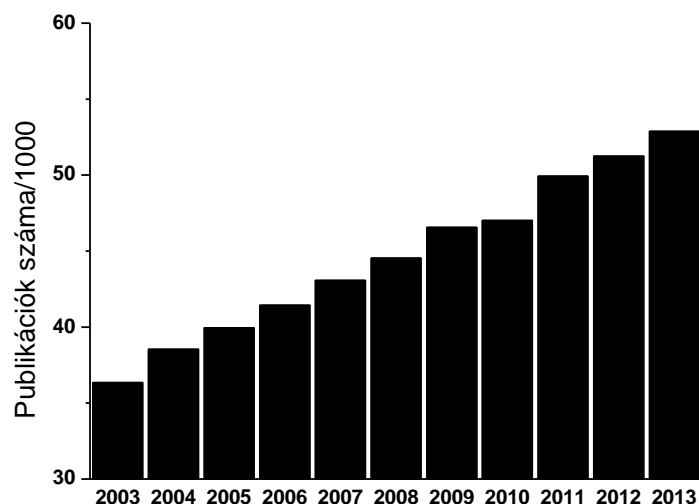
A modern koordinációs kémia megalapozója Alfred Werner (1866. december 12. – 1919. november 15.) svájci kémikus, a Zürichi Egyetem professzora volt. Alfred Werner központi és egyedülálló szerepet töltött be a koordinációs kémia fejlődésében, aminek köszönhetően a fém-aminokat a mai napig Werner komplexeknek is nevezik. Szisztematikus vizsgálatainak eredményei között fontos megemlíteni a fém-aminokban az ammónia molekulák lépcsőzetes helyettesítését vízmolekulákkal és más csoportokkal hidrátok és vegyes kettős sók képződése mellett, a fémkomplexek különböző izomerjeinek felismerését (pl. koordinációs, polimerizációs, ionizációs, hidrát, só, koordinációs hely és vegyérték izomerek), valamint a többmagvú komplexek képződését és a hidratált fémionok hidrolitikus, savi és bázikus sajátosságait. Alfred Werner elképzelése alapján a kémiai kötéseknek két típusa volt: „*ionképző*” és „*nem-ionképző*”, amely elmélet két évtizeddel előzte meg Kossel és Lewis által az ionos és kovalens kötések kialakulására kidolgozott kötéselméletét. Alfred Werner rendkívül újszerű és a klasszikus vegyérték, valamint szerkezeti elméletektől eltérő „*koordinációs teóriája*” a „*Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*” címmel a „*Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*” folyóiratban jelent meg 1893-ban (A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267 – 330).

Az Alfred Werner által kidolgozott „*koordinációs teória*” alapján adott oxidációs állapotú fémionok két típusú, „*elsődleges vagy ionizálható*” és „*másodlagos vagy nem-ionizálható*” vegyértékkel rendelkeznek. A fémionok oxidációs állapota határozza meg azok elsődleges vegyértékét, amelyet különböző anionokkal lehet semlegesíteni. A fémionok másodlagos, nem-ionizálható vegyértékét nem csak anionokkal, hanem különböző *donoratomokat* (pl. nitrogén, oxigén, kén, foszfor) tartalmazó semleges molekulákkal (pl. ammónia, víz, szerves aminok, szulfidok és foszfinok) is be lehet tölteni a fémion *koordinációs számának* megfelelően. A fémion másodlagos vegyértékének betöltése során a koordinálódó molekulák (ligandumok) a központi fémion körül elhelyezkedve aggregátumot képeznek, amelyet *komplexnek* nevezünk. A négyes és hatos koordinációs számmal jellemezhető központi fémionok komplexei síknégyszetes és tetraéderes, valamint oktaéderes szerkezettel jellemezhetők.

Werner „*koordinációs teóriájának*” alátámasztása érdekében Arturo Miolati-val együttműködve tanulmányozta számos koordinatív vegyület vezetőképességét, amelyek alátámasztották a vegyületek összetételére és kötőmódjára az elmélete alapján tett javaslatait. Werner munkásságának csúcspontján részletesen tanulmányozta a koordinatív vegyületek szerkezetét és bizonyította a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  komplexben az ammónia molekulák oktaédes elhelyezkedését. Doktori ösztöndíjas hallgatójával Victor L. King-el együtt 1911-ben előállíták a *cis*- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  komplexet, amellyel igazolták az optikai izoméria előfordulását szervesetlen koordinációs vegyületek esetében. A  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$  komplex oktaédes szerkezetének bizonyítása és a koordinatív vegyületekben az optikai izoméria megjelenésének igazolása eredményezte, hogy Alfred Werner munkásságát a kémiai Nobel-díj odaítélésével jutalmazták 1913-ban. Alfred Werner munkássága gyakorlatilag a teljes szervesetlen kémiát felöleli, amelynek elméleti és gyakorlati jelentősége megkérdőjelezhetetlen, ezért sokszor szokták a „*szervesetlen Kekulé*” névvel illetni.

Alfred Werner „*koordinációs teóriája*” jelentős hatással volt a koordinációs kémia, mint önálló tudomány terület fejlődésére. A XX. században számos kémikus foglalkozott koordinációs kémiával, aminek köszönhetően a korábbi ismertek kiszélesedtek és jobban elmélyültek. A koordinációs kémia XX. századi fejlődésének fontos állomásai között kell megemlíteni Manfred Eigen a reakció kinetika (1967), Ernst Otto Fischer és Geoffrey Wilkinson a fémorganikus vegyületek (1973), Henry Taube a bioszervesetlen kémia (1983), Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn és Charles J. Pedersen a makrociklusos ligandumok (1987), Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi és Akira Suzuki palládium komplexek által katalizált szerves szintézisek (2010) területén végzett munkásságát, amelyeket kémiai Nobel-díjakkal jutalmaztak. A koordinációs kémia fejlődésének töretlenségét valószínűleg az eredményezi, hogy a kutatások során előállított és megvizsgált számos új koordinatív vegyület szinte azonnal gyakorlati felhasználásra került, amelyek egyúttal új kutatási területeket alapoztak meg. Ilyen kutatási területek közt tartják számon az átmenetifémek fémorganikus kémiáját, a nemesfém komplexek homogén fázisú reakciók katalízisében játszott szerepének tanulmányozását és az enzimek működésével foglalkozó bioszervesetlen kémiát. A koordinációs kémia XX. századi története fontos szerepet játszott az anyagtudomány és az orvostudomány fejlődésében is. Manapság a diagnosztikai célú orvosi vizsgálatok (pl. Computer Tomográfia, Mágneses Rezonanciás Képzéskészítés, Pozitron Emissziós Tomográfia, Single Foton Emisszió Tomográfia) során előszeretettel alkalmaznak komplex vegyületeket. Napjainkban a koordinációs vegyületek területén elért új eredmények az előállított anyagok (pl. dihidrogén-komplexek, fémtartalmú fullerének és folyadék-kristályok) gyakorlati

szerepének köszönhetően folyamatosan gyarapodnak, amelyet jól példáz az ezen a területen megjelent publikációk számának közel lineáris növekedése (1. ábra).



**1. ábra** A koordinációs kémia területén megjelent publikációk száma („metal-complexes, complexes, ligands” kulcsszavak előfordulása a Web of Science adatbázisban található kémiai, biokémiai és mérnöki cikkekben)

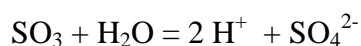
Magyarországon a XX. század közepe óta folynak koordinációs kémiai kutatások főleg egyetemeken és gyógyszeripari cégek kutatási központjaiban. A hazai koordinációs kémikusok nemzetközi szinten is jelentős alapkutatói eredményeket értek el az egyensúlyi állandók meghatározásában, a komplexek kinetikai jellemzésében és katalitikus szerepük tanulmányozásában. Az eredmények a bioszervetlen kémia, a homogén katalízis, az elválasztási módszerek, az orvosi diagnosztika és terápia területein, valamint az anyagtudományokban hasznosulnak. A koordinációs kémikusok munkáját a Magyar Tudományos Akadémia Koordinációs Kémiai Munkabizottsága koordinálja. A Magyar Kémikusok Egyesülete szervezésében minden évben megrendezésre kerülő Komplexkémiai Kollokvium valószínűleg a legtöbbször megtartott hazai kémikus konferencia. (A 48. Komplexkémiai Kollokvium Siófokon került megrendezésre 2014-ben).

## I.2 A Koordinációs vegyületek definíciója

A koordinációs vegyületek, vagy más szóval *komplexek* fogalmát nehéz pontosan definiálni. A jelenleg érvényben levő általánosan elfogadott definíció szerint a koordinációs vegyület olyan molekula vagy ion, amelyben valamely *A* atomhoz (vagy ionhoz) *B* atomok

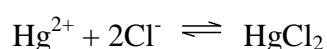
(vagy ionok) vagy *C* atomcsoportok kapcsolódnak az *A* atom sztöchiometriai vegyértékét meghaladó számban. A fenti definíció alapján pl. a vizes oldatában nem disszociáló, diszkrét molekulát alkotó  $\text{HgCl}_2$  nem tartozik a komplexek közé. Több hasonló példát is lehet találni, amelyek arra utalnak, hogy a definíció nem teljes.

A koordinációs vegyület vagy komplex fogalmának pontos körülhatárolása a kémiai kötések jellegéből kiindulva sem végezhető el, mert a már kialakult molekulában vagy ionban lévő kötések szempontjából lényegtelen, hogy az *kolligáció* révén, tehát amikor a kötő elektronpár kialakításához a kötésben résztvevő mindkét atom egy-egy elektronnal járul hozzá vagy *koordináció* útján jött létre. A kén-trioxid és víz reakciója során a  $\text{H}_2\text{O}$  oxigénatomja *koordinatív*e kapcsolódik a kénhez, a már kialakult  $\text{SO}_4^{2-}$  anionban azonban mind a négy S-O kötés egyenértékű, közöttük semmiféle különbség nincs. Helytelen lenne tehát a szulfát aniont tetraoxo-kén(VI) komplexnek nevezni.



A már kialakult vegyületekről tehát nehéz eldönteni, vagy el sem dönthető, hogy azok komplexek-e vagy sem. A már kialakult vegyületek szerkezetének tanulmányozása során, kötésviszonyaik értelmezésében azonban nagyon is lényeges lehet a koordinációs kémiai szemlélet, ami egyre inkább a vegyületek szerkezeti (koordinációs) kérdéseivel foglalkozó általános szemléletté válik.

Lényegesen egyszerűbb a komplexek definíciója, ha nem a már kialakult vegyületeket, hanem azok oldatokban való képződésének folyamatát tekintjük. Ezek szerint a komplexképződés folyamatában két vagy több, önállóan is létező ion vagy vegyület között, egyensúlyra vezető reverzibilis reakcióban egy új kémiai minőség jön létre, amelynek sajátosságai az alkotórészek tulajdonságaitól jelentősen különböznek. Így pl. a  $\text{HgCl}_2$  egyértelműen komplexnek tekinthető, minthogy pl. a vizes oldatban jól disszociáló  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  és  $\text{NaCl}$  reakciójában a  $\text{HgCl}_2$  egyensúlyi folyamatban keletkezik, s a kapott  $\text{HgCl}_2$  oldatban a  $\text{Hg}^{2+}$  és  $\text{Cl}^-$  ionok jellemző reakciói nem, vagy másképpen játszódnak le, mint a  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  vagy az  $\text{NaCl}$  oldatában.



Az  $\text{SO}_4^{2-}$  ion viszont ezen az alapon sem tekinthető komplexnek, mert az  $\text{SO}_3$  vizes oldatban önállóan nem létezik, azaz a szulfát-ion, kén-trioxid és oxidion egyensúly kvantitatíve a szulfátképződés irányába van eltolódva.

A koordinációs vegyületek a *kettős sóktól* viszonylag egyszerűen megkülönböztethetők, mivel azok telített oldatukból sztöchiometrikus arányban együtt kikristályosodott két sóból képződnek, így vízben oldva egyszerű ionokra disszociálnak (pl. Mohr-só:  $\text{FeSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ).

### **I.3 A koordinációs vegyületekben kialakuló kémiai kötések és tulajdonságait befolyásoló tényezők.**

A koordinációs vegyületek összetételük alapján két fő alkotóból épülnek fel: a *központi atomból* vagy *ionból* és a koordinálódó *ligandum(ok)ból*. A koordinációs egységben az a *központi atom* vagy *ion*, amihez meghatározott számú ion, molekula, funkciós csoport donoratomjaival meghatározott geometriai elrendezésben kötődik (pl.: a  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ban a  $\text{Fe}^{2+}$  a központi ion). *Donoratomnak* nevezzük a molekulák, ionok, és atom csoportok azon atomját, ami közvetlenül kapcsolódik (koordinálódik) a fémhez illetve fémionhoz (pl. a  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  komplexben a  $\text{CN}^-$  ion szénatomja tölti be a donoratom szerepét). A komplexekben, vagy koordinációs vegyületekben a fématomhoz, vagy ionhoz koordinációs kötéssel kötődő molekulákat, ionokat, vagy csoportokat nevezzük *ligandumnak* (pl.:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}^+$ , stb.) A komplexionokat vagy molekulákat összetartó kémiai kötések *ionos* vagy *kovalens* jellegűek lehetnek. Ezek a kötéstípusok tiszta formában, a komplex vegyületekben sem fordulnak elő, célszerűbb ezért ionos vagy kovalens jellegű kötésekről beszélni. Ionos jellegű kötés főként a kisméretű, nagy töltésű fémionok és az egyszerű anion ligandumok (pl.  $\text{F}^-$ ) közötti kapcsolatra jellemző. Klasszikus értelemben kovalens jellegű koordinatív kötés azokban az esetekben jellemzi a komplexeket, amikor a ligandumnak szabad elektronpárja, a fémionnak pedig betöltetlen atompályája van. A koordinatív kötések kialakulását a *Lewis – Sedgwick* kötéselmélet alapján értelmezzük, amikor *Lewis*-bázisok (donor) kapcsolódnak *Lewis*-savakhoz (akceptor) „magános” elektron páron keresztül. Legalább egy elektronpár donálására vagy akceptálására képes bármely molekula vagy ion rendre *Lewis*-bázisnak és *Lewis*-savnak tekinthető. A koordinatív kötések kialakulásakor a ligandumok, mint *Lewis*-bázisok elektronpár donálására, míg a központi fémionok, mint *Lewis*-savak elektronpár akceptálásra képesek. A *Lewis – Sedgwick* kötéselmélet alkalmas a koordinatív vegyületekben kialakuló kovalens jellegű kötések és a képződő vegyületek szerkezetének értelmezésére. Azonban számos koordinatív vegyület szerkezetének értelmezésére a *vegyértékelektronpár*

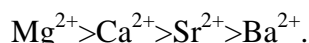
*tasztási elméletet* (VSEPR) alkalmazzák. Valamely központi fémionnak egy adott ligandummal képezett komplexében a kialakított kötés jellegét a fémion, valamint a ligandum tulajdonságai (mérete, töltése, elektronszerkezete) határozzák meg.

### I.3.1 A fémionok csoportosítása komplexképző hajlamuk szerint.

Elektronszerkezetük, ennek megfelelően általános kémiai sajátásaik és komplexképző hajlamuk alapján a fémionokat az alábbi három csoportra oszthatjuk:

#### a.) Nemesgáz elektronkonfigurációjú fémionok.

A periódusos rendszert figyelembe véve azonnal látható, hogy ilyen típusú fémionokat az alkáli- és alkáliföldfémek az Al, Sc, Y, La, a lantanoidák és aktinoidák képeznek. Ezek az ionok a kisméretű anion-ligandumokkal, például fluoriddal, továbbá az oxigén – donorcsoportot tartalmazó ligandumokkal képeznek stabilis, ionos jellegű komplexet. Nem jelentéktelen a nitrogén donoratomot tartalmazó ligandumokkal való komplexképző hajlamuk sem. Komplexképző hajlamukban két tendencia figyelhető meg. A második periódusba tartozó N, O és F donoratomokat tartalmazó ligandumokkal (F<sup>-</sup>-ionnal) stabilisabb komplexeket képeznek, mint a harmadik periódusba tartozó inkább *soft* karakterű P, S vagy Cl (Cl<sup>-</sup>) tartalmú ligandumokkal. Általában érvényes továbbá, hogy az azonos oszlopon belül az ionméret csökkenésével nő a komplexeik stabilitása. Az alkáliföldfémek azonos ligandummal képezett komplexének stabilitása pl. az alábbi sorrendben változik:



#### b.) d<sup>10</sup> elektronkonfigurációjú fémionok.

Ez a csoport a Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup> és Sn<sup>4+</sup> ionokat foglalja magába. Főként kovalens jellegű komplexeket képeznek. A harmadik periódusba tartozó P, S és Cl (Cl<sup>-</sup>) donoratomokat tartalmazó ligandumokkal stabilisabb komplexeket képeznek, mint a N, O, F (F<sup>-</sup>) tartalmú ligandumokkal. Meg kell azonban jegyezni, hogy a N, O, Cl-donoratomokat tartalmazó ligandumokkal is – általában – lényegesen stabilisabb komplexeket képeznek, mint az s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> nemesgáz konfigurációjú fémionok.

#### c.) Átmeneti fémionok.

A fenti két csoport között átmenetet képeznek. Legtöbbjük az O vagy N donoratomot tartalmazó ligandumokkal képez stabilisabb komplexet, vannak azonban kivételek is (Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>). Ha egy átmenetifém különböző oxidációs állapotban is képes komplexképzésre, majdnem mindig a nagyobb oxidációs állapotú fémiont tartalmazó komplex a stabilisabb. A

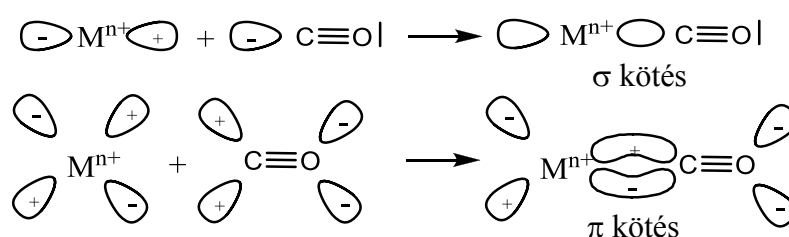


$3d^5-3d^{10}$ - ( $Mn^{2+}$ - $Zn^{2+}$ ) sorozaton belül általános tendencia, hogy a kétértékű fémionok komplexképző hajlama (komplexeik stabilitása) a  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$  sorrendnek megfelelően változik, azaz a  $Cu^{2+}$  kiugróan stabilis komplexeket képez. A fenti sorrend általános érvényének felfedezői és értelmezői után ezt *Irving – Williams* sorrendnek nevezzük.

### I.3.2 A ligandumok csoportosítása.

a) A ligandumok, az általuk kialakított koordinatív kötések alapján két csoportba sorolhatóak:

- Klasszikus elektron pár donorok. Ezek a ligandumok lehetnek nemkötő „magános”,  $\sigma$  kötő és  $\pi$  kötő elektron pár donorok.
- Nem klasszikus elektron pár donorok. Ezek a ligandumok elektron pár donálása mellett, *Lewis*-sávként elektrópárt is akceptálhatnak üres atomi vagy molekula pályáikra abban az esetben, ha a fémion irányából (pl. átmenetifémek) viszontkoordináció valósul meg. Ilyen sajátosságokkal rendelkezik pl. a szén-monoxid, amely képes nemkötő elektrópárjának donálására és elektronok akceptálására  $\pi^*$  pályájának részvételével.



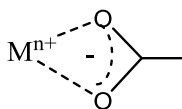
Néhány ligandum a feltüntetett szempontok alapján történő besorolását a következő táblázat szemlélteti:

	erős $\pi$ akceptor	gyenge $\pi$ kölcsönhatás	erős $\pi$ donor
nemkötő elektrópár donor	CO, PF <sub>3</sub> , dipiridil, fenantrolin	NH <sub>3</sub> , H <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup>
$\pi$ kötő elektrópár donor	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , RHC=O	
$\sigma$ kötő elektrópár donor	Oxidatív addíció	H <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> Si-H	

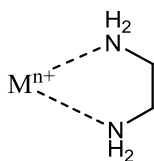
b) A ligandumokat csoportosítani lehet a koordinatív kötésben résztvevő elektronok száma alapján:

- egy elektron pl. F

- két elektron pl. N
- három elektron pl. acetát csoport



- négy elektron pl. etilén-diamin



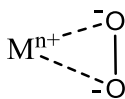
c) A komplexképződésben résztvevő ligandumok lehetnek:

- egyatomos ligandumok ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )
- többatomos ligandumok ( $NH_3$ ).

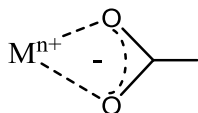
A többatomos ligandumok tartalmazhatnak egyetlen donoratómot (pl.  $NH_3$ ) vagy egynél több donoratómot (pl.  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ), amelyek többféle koordinációra is képesek attól függően, hogy mely donoratómjuk vesz részt a koordinatív kötés kialakításában (pl. ciano:  $M^{n+} - CN^-$ , izociano:  $M^{n+} - NC^-$ , tiocianáto:  $M^{n+} - SCN^-$ , izotiocianáto:  $M^{n+} - NCS^-$ ). Az ilyen ligandumokat összefoglaló néven *ambidentát* ligandumoknak nevezik. A több donoratómot tartalmazó ligandumokat a donoratómjaik száma alapján lehetnek két-, három-, négy-, ... és többfogú (*polidentát*) ligandumok, amellyel a koordinálódó egység (molekula vagy ion) *denticitása* (fogszáma) jellemezhető.

d) Az egynél több donoratómot tartalmazó ligandumok – amennyiben ugyanazon fémionhoz több donorcsoportjukkal koordinálnak – *kelátgyűrű* kialakítására képesek. A kialakított kelátgyűrű tag száma alapján a ligandumok lehetnek:

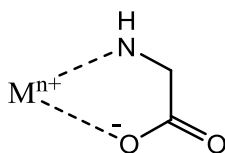
- háromtagú pl. peroxo komplexek



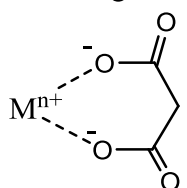
- négytagú pl. acetáto komplexek



- öttagú pl. glicináto komplexek



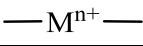
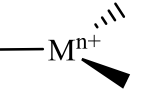
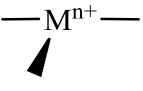
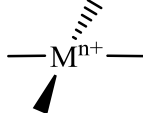
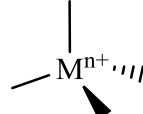
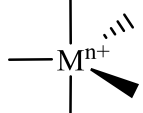
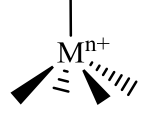
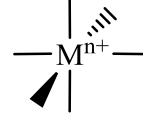

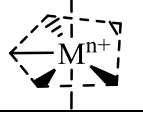

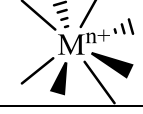

- hattagú pl. malonáto komplexek



Hatnál nagyobb tagú kelátgyűrűk kialakulása termodinamikailag nem kedvező folyamat, így héttagú kelátgyűrűt tartalmazó komplexek rendkívül kis stabilitással rendelkeznek, ezért előfordulásuk igen ritka. Adott ligandumon belül egymástól viszonylag távol elhelyezkedő donoratomok egyidejű koordinációja is megvalósulhat *makrokelátok* (általában 13 – 14 tagú) képződésével (pl.  $\text{Fe}^{3+}$  ion kötődése a transferrin komplexeiben).

#### **I.4 A központi fémionok koordinációs száma és a komplexek térszerkezete**

A koordinációs vegyületekben található központi fématomot vagy iont ellentétes töltésű ionok vagy semleges molekulák (ligandumok) vesznek körül a központi fématom vagy ion *koordinációs számának* és a ligandum térkitöltésének megfelelően. A komplexben levő fématomok vagy ionok koordinációs száma a hozzájuk közvetlenül kapcsolódó ligandum vagy ligandumok donoratom számát jelenti (pl.: a  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  komplexben a Fe(II) koordinációs száma 6). A komplexekben található donoratomok meghatározott geometriai elrendezésben (*koordinációs poliéder*) kapcsolódnak a fém atomhoz, vagy ionhoz:

Koordinációs szám	Térszerkezet	Példa
2	 lineáris	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	 trigonális	$[\text{HgI}_3]^-$
3	 T alakú	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	 síknégyzetes	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
4	 tetraéderez	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
5	 trigonális bipiramis	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
5	 négyzetes piramis	$[\text{VO}(\text{acac}^*)_2]$
6	 oktaéderez	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
7	 fedett oktaéderez	$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{NCCH}_3)_3]^+$
7	 pentagonális bipiramis	$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$
8	 négyzetes antiprizma	$[\text{TaF}_8]^{3-}$ , $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$
8	 dodekaéderez	$[\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4]$
9	 három oldalon fedett hasáb	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

\* acac: acetyl-aceton

## I.5 Koordinációs vegyületek izomériája

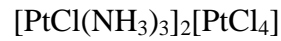
A koordinációs vegyületekben a ligandumok (molekulák, ionok, atomcsoportok és donoratomok) meghatározott koordinációs geometria szerint foglalnak helyet a központi atom vagy ion körül. Több ligandum együttes koordinációja során térbeli elrendeződésükben eltérés léphet fel, ami *izomer* szerkezetek kialakulását eredményezi. Izomer szerkezetek kialakulása általában lassú ligandumcsere reakciókkal jellemezhető komplexek esetében valósul meg. Izomerek képződése nem jellemző az azonos ligandumokat tartalmazó komplexekre, amelyeket *homoleptikus komplexeknek* nevezünk (pl.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). Izomerek megjelenése általában olyan komplexekre jellemző, amelyekben többféle ligandum egyidejű koordinációja valósul meg, ezeket *heteroleptikus komplexeknek* nevezzük (pl.  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ ). A koordinációs vegyületek esetében az izomerek egyező összegképletű, de eltérő elrendeződésű komplexeket jelölnek. A koordinációs vegyületekben többféle izomeria jelenség ismert:

- a) *Szerkezeti izomerek*: Azonos összegképlettel rendelkező komplexek, melyek az atomjaik kapcsolódási sorrendjében térnek el egymástól. A koordinációs vegyületek szerkezetbeli különbségei miatt fellépő izoméria, amelyet konstitúciós izomériának is neveznek.
- *Kötési izomerek* alakulhatnak ki ambidentát ligandumok koordinációja során és az izomerekben a ligandum különböző donoratómmal kötődik a fémhez.  
pl.  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCS})_2] \leftrightarrow [\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})_2]$
  - *Szolvát illetve hidrát izomerek* az ellenion és a központi atomhoz közvetlenül koordinált (*belső szférában* lévő) oldószer molekulák közötti kicserélődési reakciókban képződnek. Ha az oldószer víz, hidrát izomériáról beszélünk.  
pl.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
  - *Ionizációs izomerek* a szolvát illetve hidrát izomerekhez hasonlóan a komplex belső szférájában található ligandumok és a komplexhez gyenge elektrosztatikus kölcsönhatással kapcsolódó ionok (*külső szférás*) közötti cserereakcióban alakulhatnak ki, amelyben megváltozik a komplex töltése és a kiszoruló ligandum ellenionná válik.  
pl.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4 \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{NO}_3$
  - *Koordinációs izomerek* több fémcentrumot tartalmazó komplexben (*többmagvú*) a fémionok közti ligandumcsere reakciók során jönnek létre.

pl.:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .

- *Polimerizációs izoméria* polimer szerkezetű komplexekben jelenik meg, amelyekben eltérő összetételű monomer egységek találhatóak

pl.  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$



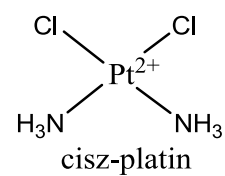
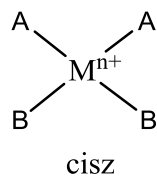
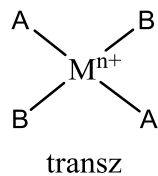
- *Ligandum izoméria* olyan komplexekre jellemző, amelyekben a koordinált ligandum többféle izomerje előfordulhat.

pl.  $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]\text{Cl}_2$  ahol a  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (amino-metil-benzol) ligandumban a  $-\text{NH}_2$  és  $-\text{CH}_3$  csoportok helyzete lehet *orto*, *meta* vagy *para*.

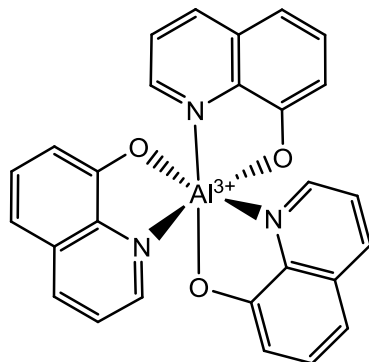
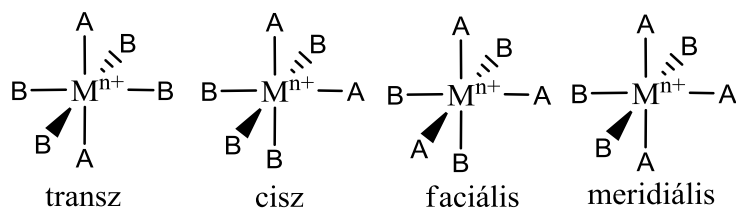
b) *Sztereoizomerek*: Azonos összegképlettel és szerkezettel jellemezhető komplexek, amelyekben a ligandumok térbeli elrendeződése különböző.

- *Geometriai izomerek* heteroleptikus komplexekben esetében jelennek meg a ligandumok különböző geometriai elrendeződése folytán.

4-es koordináció pl.  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

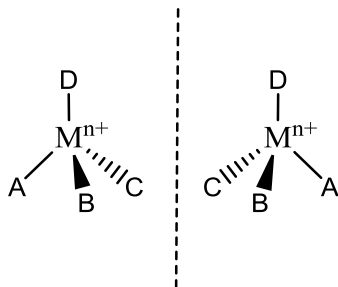


6-os koordináció: pl.  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$  ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO} = 8$  – hidroxikinolinát kétfunkciós ligandum)

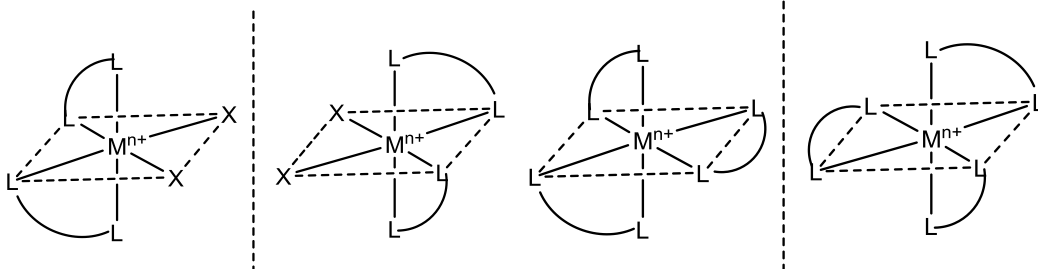
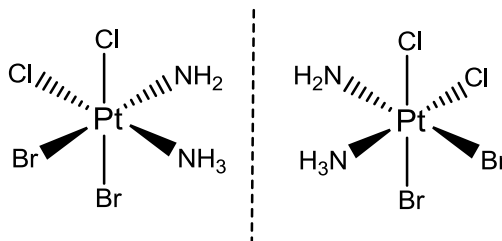


- *Optikai izoméria:* Azonos összegképlettel és szerkezettel jellemezhető komplexek, amelyek egymással fedésbe nem hozható tükörképi párokat alkotnak. Optikai izomerek kialakulása egyfogú és többfogú ligandumok koordinációja esetén is megvalósulhat.

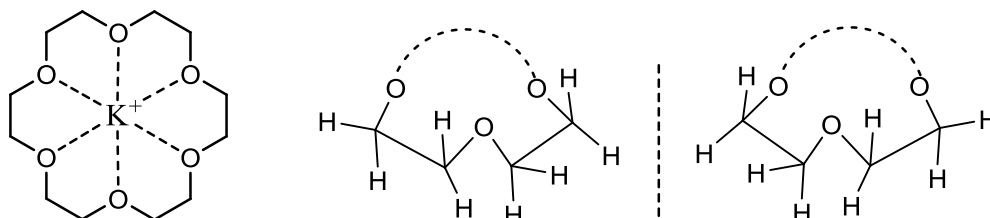
4-es koordináció:



6-os koordináció:



- *Konfigurációs izomerek:* Többfogú ligandumok esetében a koordinálódó donoratomok között található szénatomok térállása optikai izomerek kialakulását eredményezi (pl.  $[\text{K}(\text{18-án-O}_6)]^+$ )



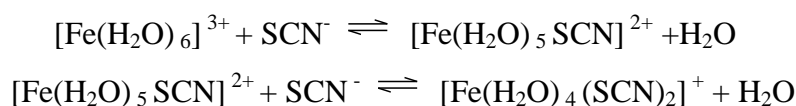
## I.6 A komplexképződést kísérő effektusok.

Az előzőekben láttuk, hogy a komplexképződés során új anyagi minőség keletkezik, amelynek tulajdonságai eltérnek az alkotórészek sajátosságaitól. Ebben a fejezetben röviden

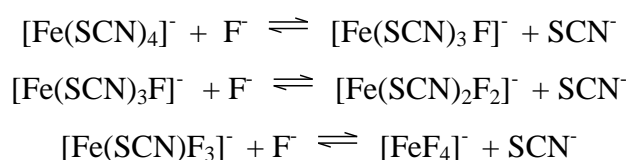
áttekintjük azokat az anyagi minőségre jellemző legfontosabb paramétereiket, amelyek a komplexképződés során megváltozhatnak.

A komplexképződést – különösen az átmenetifém komplexek képződése esetén – gyakran *színváltozás* kíséri. A legegyszerűbb példa erre, hogy a kihevített réz-szulfát fehér színű anyag, amelyet vízben feloldva kék színű oldatot kapunk. A réz(II)-szulfát zöldsékek színe valójában tehát a  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  akvakomplexhez rendelhető, amely az oldódás során képződik.

Az időjárásjelzőként és titkosírásra is használt  $\text{CoCl}_2$  tömény oldata a  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ionok (akvakomplex) jelenléte miatt rózsaszínű. A tömény oldattal megcseppentett szűrőpapírt melegítve a rózsaszínű folt megkékül, mert a víz elpárolog és a vízmentes  $\text{CoCl}_2$  színe tűnik elő. Érdekes színváltozás figyelhető meg a  $\text{FeCl}_3$  és az  $\text{NH}_4\text{SCN}$  reakciójában. A  $\text{FeCl}_3$  sárga színű oldatához fokozatosan adagolva az  $\text{NH}_4\text{SCN}$  oldatot vörös szín erősödését figyelhetünk meg. Az intenzív „borvörös” színű oldathoz  $\text{NaF}$  – ot adva az oldat elszíntelenedik, de a  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  akvakomplexre jellemző sárga szín nem áll vissza. A jelenségnek az a magyarázata, hogy a  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  és a  $\text{SCN}^-$  ionok reakciójában a  $\text{SCN}^-$  ligandumok lépcsőzetes egyensúlyi folyamatok sorozatán keresztül kiszorítják a  $\text{H}_2\text{O}$  molekulákat a  $\text{Fe}^{3+}$  koordinációs szférájából, és az egyre több  $\text{SCN}^-$  ligandumot tartalmazó  $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{(3-x)+}$  ionok színe egyre mélyül:



A  $\text{F}^-$  stabilisabb komplexet képeznek a  $\text{Fe}^{3+}$  ionokkal, mint az  $\text{SCN}^-$ , így az  $\text{F}^-$  ionok hatására újabb lépcsőzetes egyensúlyi folyamatokon keresztül a  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$   $[\text{FeF}_4]^-$  komplex anionná alakul.



Az egyensúlyi reakciók végeredményeként képződő  $[\text{FeF}_4]^-$  komplex anion színtelen, így a  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  eredeti sárga színe is eltűnik.

Komplexképződés hatására megváltozhat az oldat *vezetőképessége* is. Az előzőekben tárgyalt két lépcsőzetes komplexképződési folyamat közül az első esetben egy negatív töltésű anion ( $\text{SCN}^-$ ) egy semleges molekulát szabadít fel, miközben a komplex kation töltése



csökken, majd a töltésnélküli  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_3]$  molekula képződik, a további  $\text{SCN}^-$  ligandumok koordinálódásával pedig komplex anion keletkezik. Ezek nyilvánvaló következménye, hogy az oldat vezetőképessége először lényegesen csökken, majd nő.

A tárgyalt második lépcsőzetes egyensúlyi folyamatban ( $\text{SCN}^- \leftrightarrow \text{F}^-$  cserereakcióban) a töltések száma nem változik, tehát a vezetőképesség változása nem lehet jelentős mértékű.

A komplexképződés hatására megváltoznak az oldat *kolligatív* tulajdonságai is. Kolligatív tulajdonságoknak azokat a jellemző adatokat nevezzük, amelyek értéke csak az oldatban található oldott anyag részecskéinek számától függ, az oldott anyag anyagi minőségétől független. Ilyenek például a fagyáspont csökkenés, forráspont emelkedés, ozmózisnyomás, gőznyomás-csökkenés. A kolligatív sajátságok megváltozása nem szorul különösebb magyarázatra, hiszen a komplexképződés általában az oldatban található molekulák vagy ionok számának csökkenésével jár együtt.

A komplexképződés jelentősen megváltoztatja a *redoxipotenciálok* értékét is. Az  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (valójában  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} / [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) redoxi rendszer standard redoxipotenciálja + 0,77V, míg a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  rendszeré +0,36V. A komplexképződés a fenti esetben és általában is negatívabb irányba tolja el a redoxipotenciálok értékét, de ezt befolyásolhatja a különböző oxidációs állapotú fémion adott ligandummal képzett komplexének stabilitása. A komplexképződést – főként az átmenetifémionok esetében – gyakran a *mágneses sajátságok* megváltozása kíséri. Ezzel a témakörrel részletesebben a *kristálytér elmélet* alapjainak tárgyalása során fogunk foglalkozni.

Bizonyos komplexképzők hatására a fémionok közönséges vegyületeiben szokatlan oxidációs állapotok is stabilizálódhatnak. Elvi és gyakorlati szempontból is legjelentősebbek az úgynevezett *karbonilok*, amelyek központjában 0 oxidációs állapotú fémionok találhatóak, például  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

A komplexképződés jelentősen befolyásolja a komponensek *reakciókészségét* és *kinetikai* sajátságait. A komplexeket kinetikai viselkedésük szempontjából *inert* és *labilis* komplexekre oszthatjuk. *Inert* komplexekről akkor beszélünk, ha a fémion koordinációs szférájában található ligandumok kicserélődése lassan (nem pillanatszerűen) játszódik le. *Labilisak* azok a komplexek, amelyek gyors ligandumcserére (szubsztitúcióra) képesek. E két határeset között az átmenet folyamatos, közöttük legfeljebb önkényes határvonal szabható meg.

Feltétlenül említést érdemel, hogy a komplexek *inert* vagy *labilis* jellege csak a *kinetikai viselkedésükre* jellemző. Nem tévesztendő össze a *stabil* és *instabil* komplexekkel. Ez utóbbi fogalmak a komplexképződés *termodinamikai* jellemzői. Stabilisak azok a

komplexek, amelyek képződése nagymértékű szabadentalpia ( $\Delta G$ ) változással jár, míg a kicsiny  $\Delta G$  változással képződő komplexeket kis stabilitásúnak (instabilaknak) nevezzük.

### I.7 A komplex vegyületek nevezéktana

A koordinációs vegyületek klasszikus értelemben központi fématómból vagy ionból és az azt körülvevő ligandumokból állnak, amelyek eltérő tulajdonsággal rendelkeznek, mint az alkotóelemek. A koordinációs vegyületek esetében általános probléma a *képletek írásának* és *kimondásának* nevezéktana, amelyeknek meghatározott szabályrendszere van a komplexek összetételére és szerkezetére vonatkozólag.

a) *Képletírás:*

- A komplex önálló anyagi minőséget jelöl, ezért képletben szögletes zárójelbe kerül. A szögletes zárójelen belül elsőnek a központi atom vegyjelét adjuk meg, amelyet követnek az anionos ligandumok képletük első betűjének megfelelő ábécérendben, majd a semleges ligandumok következnek ábécérendben. (pl.  $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ). Igen gyakran a központi atomhoz legközelebbi donortomot tüntetik fel a ligandum képletében.
- Bonyolultabb szerves ligandumok esetében a képletben rövidítéseiket tüntetik fel (pl. en = etilén-diamin, dien = dietilén-triamin, bpy = 2,2'-bipiridin, stb.).
- Többatomos ligandumok képletét kerek zárójelbe tesszük. Ugyanígy járunk el a ligandumok rövidítéseivel (pl.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{CuCl}_2\{\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2]$ )
- Ha a koordinációs vegyületet ellenion nélkül kívánjuk feltüntetni, akkor a komplex töltését a szögletes zárójelen kívül, jobb felső indexként kell megadni elsőnek a töltés számát, majd a töltés előjelét (pl.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ )
- A központi atom oxidációs számát az elem vegyjelének jobb felső indexeként római számmal kell feltüntetni (pl.  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ).

b) *Koordinációs vegyületek neve:*

- A ligandumokat a központi atom neve előtt töltésüktől függetlenül ábécérendben soroljuk fel a számnévi előtagok figyelembe vétele nélkül (pl. [(trifelnil-foszfín)-dikloro-(tiokarbamid)-platina(II)])
- A koordinációs vegyületekben található ligandumok számának megadására a tőszámnevekből származtatott di-, tri-, tetra-, stb. előtagok használatosak (pl. kálium-[hexaciano-ferrát(II)]). Összetettebb kifejezések előtt a sorszámnevekből származtatott bisz-, trisz-, stb. előtagot alkalmaznak. (pl. [hexakis(metil-izocianid)-vas(II)]-bromid). A di-, tri-, stb. előtagok előtt

zárójelre nincs szükség, míg a sorszámnevi előtagokat követő összetett kifejezést zárójelbe kell tenni.

- Az anionos koordinációs vegyületek nevének végződése *-át*, még a semleges és pozitív töltésűeknek nincs megkülönböztető végződése (pl. kálium-[tetrakloro-palladát(II)]).
- A központi atom oxidációs száma megadható a központi atom neve után kerek zárójelben római számmal (pozitív előjel elhagyható, de a negatív előjelet a római szám elé ki kell tenni). pl. kálium-[hexaciano-ferrát(II)]
- A koordinációs vegyület eredő töltése a név után kerek zárójelbe tett arab számmal és a vegyület töltésének előjelével adható meg (pl. [pentaamin-kloro-kobalt](2+)-klorid).
- Mind a szerves, mind a szervetlen anionos ligandumok nevének végződése *-o*. Abban az esetben, ha az anion végződése *-id*, *-it* vagy *-át*, akkor *-ido*, *-ito* vagy *-áto* végződést kap ligandumként (pl. trifoszfáto, tioszulfáto. Semleges és a kationos ligandumok neve változatlan és az akva-, az ammin-, a karbonil- és a nitrozil-neveket kivéve zárójelbe kerül. Fontos megemlíteni, hogy koordinációs vegyületekben a hidrogént mindig anionnak tekintik és hidrido- vagy hidro-(bórvegyületek esetében) elnevezést használják a koordinált hidrogénre.
- A semleges szerves vegyületek nevét ligandumként változatlan alakban használják. A töltéssel rendelkező ligandumok neve módosul. A töltés nélküli szerves vegyületekből formális hidrogén veszteséssel származtatott ligandumok *-áto* végződést kapnak. Az ilyen szerves ligandumok nevét zárójelbe kell tenni, függetlenül attól, hogy semlegesek, töltésük van, szubsztituáltak vagy szubsztituátlanok (pl. (benzoáto), (*p*-klór-fenoláto), [2-(klór-metil)-1-naftoláto]).
- A hosszú ligandum nevek rövidítéseit előszeretettel alkalmazzák. A félreértések elkerülése végett a rövidítések jelentését minden esetben meg kell adni. Szerves csoportok általánosan használt rövidítései (pl. Me = metil, Et = etil, stb.) nem használhatóak más értelemben. A képletekben a ligandumok rövidítéseit kerek zárójelben kell feltüntetni (pl. [Co(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>)

c) *Sztereo-kémiai jelölések:*

- Egynél több koordinált ligandumot tartalmazó koordinációs vegyületek esetében a kötődő atomok geometriai elrendeződése többféle lehet (pl. 2 =

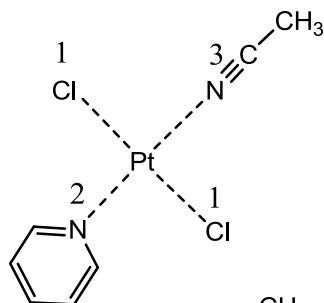
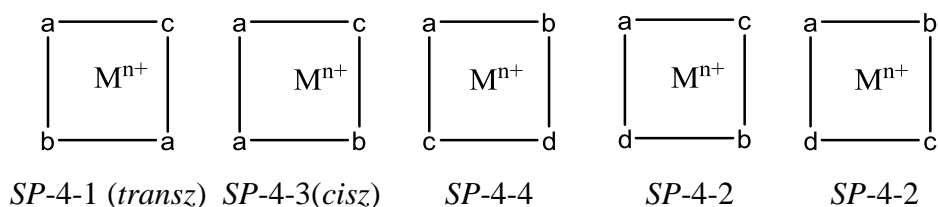
lineáris vagy hajlított, 3 = háromszögű sík vagy trigonális prizma (gúla), 4 = síknégyzetes, négyzetes piramisos vagy tetraéderes). A koordinációs poliédert, vagy sík vegyületek esetében a koordinációs sokszöget *poliéderjellel* adják meg, amelyek előtagként használatosak.

Koordinációs szám	Koordinációs poliéder	Poliéderjel
2	lineáris	<i>L-2</i>
	hajlított	<i>A-2</i>
3	háromszög	<i>TP-3</i>
	trigonális piramis	<i>TPY-3</i>
4	tetraéder	<i>T-4</i>
	síknégyzet	<i>SP-4</i>
	négyzetes piramis	<i>SPY-4</i>
5	trigonális bipiramis	<i>TBPY-5</i>
	négyzetes piramis	<i>SPY-5</i>
6	oktaéder	<i>OC-6</i>
	trigonális hasáb	<i>TPR-6</i>
7	pentagonális bipiramis	<i>PBPY-7</i>
	oktaéder, egy lapon gúlával	<i>OCF-7</i>
	trigonális hasáb, négyzetalapon gúlával	<i>TPRS-7</i>
8	kocka	<i>CU-8</i>
	négyzetes antiprizma	<i>SAPR-8</i>
	dodekaéder	<i>DD-8</i>
	hexagonális bipiramis	<i>HBPY-8</i>
	oktaéder, két <i>transz</i> -lapon gúlával	<i>OCT-8</i>
9	trigonális hasáb, két háromszögalapon gúlával	<i>TPRY-8</i>
	trigonális hasáb, két négyzetalapon gúlával	<i>TPRS-8</i>
	trigonális hasáb, három négyzetalapon gúlával	<i>TPRS-9</i>
	heptagonális bipiramis	<i>HBPY-9</i>

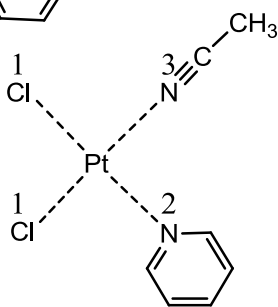
- Adott koordinációs poliéderben eltérő ligandumok koordinációja esetén sztereoisoméria léphet fel, amelyeket előtagként tüntetnek fel (pl. *cisz*-[*bisz*(2-

amino-etántioláto)-nikkel(II)] vagy *transz*-[bisz(2-amino-etántioláto)-nikkel(II)]. A sztereokémiai bonyolultabb koordinációs vegyületekre alkalmazható és a szerkezetre utaló előtagokat a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) nem fogadta el, ezért a *mer*- és *fac*- előtagok használata nem jellemző. Bármelyik koordinációs poliéder diasztereomer szerkezetét megadhatjuk a névhez vagy a képlethez csatolt *konfigurációs indexszel*. A konfigurációs index szám, amellyel a koordinációs poliéder egyes csúcsai azonosíthatók. A konfigurációs index számjegyeit a kötőatomok prioritási sorrendjének (számának) hozzárendelése alapján állapítják meg (prioritási szám: 0 egy tengely közelebbi vége vagy egy sík közelebbi oldala megelőzi a távolabbit, 1 a nagyobb rendszám megelőzi a kisebbet, 2 a nagyobb tömegszám megelőzi a kisebbet)

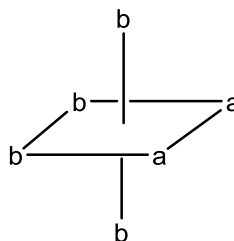
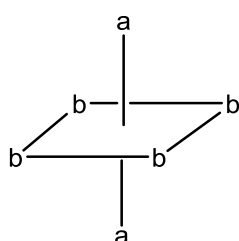
pl. Síknégyszetes elrendeződés: prioritási sorrend: a>b>c>d



[(*SP*-4-1)-(acetonitril)-dikloro-(piridin)-platina(II)]

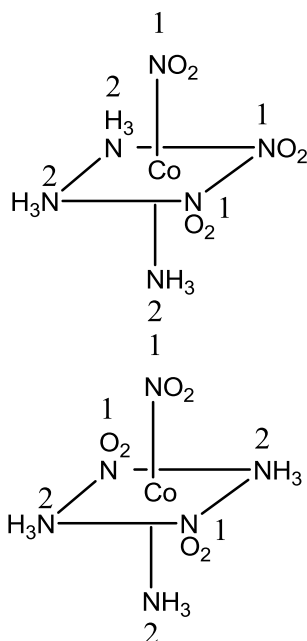


[(*SP*-4-3)-(acetonitril)-dikloro-(piridin)-platina(II)]



OC-6-12

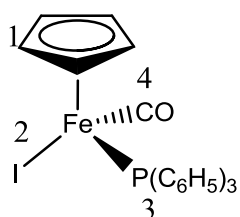
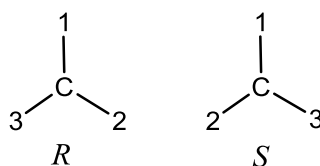
OC-6-22



[(OC-6-22)-triammin-trinitro-  
kobalt(III)]  
(*fac*-izomer)

[(OC-6-21)-triammin-trinitro-  
kobalt(III)]  
(*mer*-izomer)

- Koordinációs vegyületek esetében az optikai izomereket (enantiomereket) *kiralitási* jelekkel (*R* vagy *S*) különböztetjük meg, amelyek egyértelmű információt adnak a koordinációs helyekről is. A *kiralitási* jelek történő megadáskor a konfigurációs index esetében használt prioritási szabályok érvényesek. Az *S*-izomer az, amelyben a prioritási számok gyűrűirányú sorrendje a legnagyobb prioritástól elindulva, az óramutató járásával megegyező, amikor a szénatomtól a legkisebb proritású szubsztituens felé mutató vektor irányában nézünk.

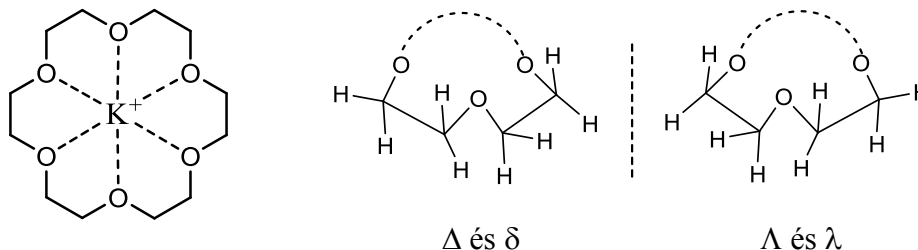


[(*T*-4-*S*)-(η<sup>5</sup>-ciklopentadienil)-  
jodo-karbonil-(trifenil-foszfín)-  
vas(II)]

- Koordinációs vegyületek esetében az enantiomerek jelölésére kidolgozott második rendszer a *kitérő egyenesek konvenciója*. A többfogú ligandumokat tartalmazó komplexek esetén a szénatomok konformációja és konfigurációja

miatt kialakuló sztereoisomerek jelölésére fejlesztették ki a csavarvonalat (hélixet) meghatározó kitérő egyenesek konvencióját, amelynek alapján két egymásra nem merőleges, kitérő egyenes a térben csavarvonalat (hélixet) határoz meg. A jobb-menetű hélixet a görög delta betűvel ( $\Delta$  a konfiguráció,  $\delta$  a konformáció jelölése), még a bal-menetű hélixet a görög lambda betűvel ( $\Lambda$  a konfiguráció,  $\lambda$  a konformáció jelölése) jelölik.

pl.  $[\text{K}(\text{18-án-O}_6)]^+$



d) *Kelátképzők képlete és neve:*

- A kelátképző ligandumokat az egyfogú ligandumoknál leírt szabályok szerint a ligandum szerveskémiái nevével kell feltüntetni a koordinációban résztvevő donoratomok megjelölésével. A korábbi gyakorlat szerint a ligandum ténylegesen kötődő különböző donoratomjainak dőlt betűs vegyjelét illesztették a ligandum nevének végéhez (pl. a ditiooxaláto-ligandum két kén és két oxigén donoratomja is koordinálódhat: ditiooxaláto-*S,S'*- illetve ditiooxaláto-*O,O'*-).
- Ha több azonos donoratom a ligandum különböző helyén fordul elő, a láncnak vagy gyűrűnek azt a pontját, ahol a központi atomhoz kötődik, felső indexbe írt számmal jelölik (pl. tartaráto(3-)-*O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>*-, tartaráto(4-)-*O<sup>2</sup>,O<sup>3</sup>*-, tartaráto(2-)-*O<sup>1</sup>,O<sup>4</sup>*-).
- *Kappa konvenció:* A többfogú kelátkomplexek nevezéktanában a többatomos ligandum egyes kötőatomjait a megfelelő atom dőlt betűs vegyjelével adjuk meg, amely elé a görög kappa betűt ( $\kappa$ ) írjuk. Több donoratom együttes koordinációja esetén a  $\kappa$  jobb felső indexében jelöljük a donoratomok számát (pl.  $[\text{NiBr}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\}]$  – [dibromo-bisz{etán-1,2-diil-bisz(dimetil-foszfin)- $\kappa^2P$ }-nikkel(II)].

e) *Többmagvú koordinációs vegyületek:*

- Többmagvú komplexek hídligandum részvételével alakulnak ki. A többmagvú komplexek nevezéktanában a ligandumokat a szokásos ábécérendben a megfelelő számnévi előtagokkal tüntetjük fel. A hídligandumokat, amennyiben azonosíthatóak, a ligandum neve előtt álló, attól kötőjellel elválasztott görög  $\mu$  betű jelöli. Összetettebb ligandumok esetében az elválasztást zárójelekkel is kiegészítjük (pl.  $[\{\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$ ).
- A hídligandum többszörös előfordulása esetén szorzószámneveket használnak előtagként és az összekötött központi atomok számát jobb alsó indexben tett számmal adják meg (pl.  $\mu_3$ -oxo-di-  $\mu$ -oxo-trioxo).
- A hídligandumokat a többi ligandummal együtt ábécérendben sorolják fel, de a hídligandum megelőzi a nem hídban lévő ligandumot (pl. di-  $\mu$ -kloro-tetrakloro).
- Többmagvú komplexek nevében a központi atomokat vegyjelük ábécérendjében a ligandumok után soroljuk fel. Ha a komplex eredő töltése pozitív, akkor a központi atomok neve az elem változatlan neve. Anionos komplexek esetében a központi atomok *-át* végződést kapnak és kerek zárójelben a töltést a komplex neve után feltüntetik.

pl.  $[\text{Rh}_3\text{H}_3\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_6]$  – [trihidrido-hexakis(trimetil-foszfít)-triródium]

$[\text{CoCu}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)\{\mu\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\}_2]$  – [bisz( $\mu$ -acetáto)-ciklopentadienil-metil-kobalt-diréz-ón]

$[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_4]^{2-}$  – [tetrakis(benzoltioláto-tetratio-(diferrát-dimolibdenát))(2-)]

- Többmagvú komplexben kialakuló fém-fém kötést a megfelelő atomok zárójelbe tett és nagykötőjellel elválasztott dőlt betűs vegyjelével jelölik. Ezt általában a központi atomok felsorolása után az iontöltés előtt tüntetik fel.

pl.  $[\text{Br}_4\text{ReReBr}_4]^{2-}$  – [bisz(tetrabromo)-renát(*Re-Re*)](2-)

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  – [bisz(pentakarbonil-mangán)(*Mn-Mn*)]

*f) Fémorganikus vegyületek:* A fémorganikus vegyületek körébe tartoznak azok a molekulák, amelyekben fém-szén kötés található.

- A fémorganikus vegyületek elnevezésekor általános szabály, hogy a fém-szén kötéssel kapcsolódó ligandumokat a szokásos szubsztituensek nevéből kiindulva nevezik el. Az oxidációs szám kiszámításakor a ligandumokat

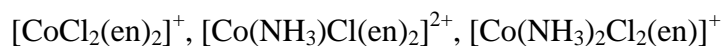


anionoknak kell tekinteni. (pl.  $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$  – [dimetil-higany];  $[\text{MgBr}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]$  – [bromo-izopropil-magnézium]).

- Az alkén, alkin, diazén és más telítetlen kötést tartalmazó ligandumok (pl. ciklopentadienil ( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ), buta-1,3-dién ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), cikloheptatrienilium ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ )) fémorganikus vegyületeiben a kötések és a szerkezet egyértelmű definiálására a *hapto-nevezéktant* dolgozták ki. A *hapto* jel a görög éta ( $\eta$ ) a megfelelő felső indexszel együtt topológiai szempontból leírja a ligandum és a központi atom közötti kapcsolatot. A  $\eta$  jelet előtagként a ligandum nevéhez, vagy a ligandumnév megfelelő részéhez illesztik és a jobb felső indexben jelölik azoknak az atomoknak a számát, amelyek a fématomhoz kapcsolódnak (pl.  $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$  – [trisz( $\eta^3$ -allil)-króm];  $[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$  – [bisz( $\eta^8$ -ciklookta-1,3,5,7-tetraén)-urán];  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_6)]$  – [tetrakarbonil-( $\eta^4$ -2-metilén-propán-1,3-diil)-króm],  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  – [bisz( $\eta^5$ -ciklopentadienil)-vas] vagy ferrocén;  $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  – ozmocén)

## I.8 Kérdések és feladatok

1. Mi a különbség a „Blomstrand-Jorgensen láncelmélet” és az Alfred Werner által megfogalmazott „koordinációs elmélet” között?
2. Definiálja a koordinatív vegyületek fogalmát Werner koordinációs teóriája alapján!
3. Hogyan lehet megkülönböztetni a kettős sókat a koordinációs vegyületektől?
4. Definiálja a következő fogalmakat: koordinációs egység, ligandum, koordinációs szám, koordinációs geometria, homoleptikus, heteroleptikus!
5. Mi jelent a ligandumok esetében az egyfogú (monodentát), kétfogú (bidentát) és ambidentát tulajdonság? Válaszát példákkal igazolja!
6. Milyen koordinációs sajátosságokkal rendelkezik a szén-monoxid?
7. Milyen geometriájú komplexek fordulhatnak elő abban az esetben, ha a koordinációs szám 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 és 9?
8. Sorolja fel a koordinációs vegyületek esetében előforduló izomerek típusait! Válaszát példákkal igazolja!
9. Rajzolja fel a lehetséges szerkezeti és optikai izomereket a következő komplexek esetében:



10. Rajzolja fel a lehetséges szerkezeti izomereket a  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{Br})(\text{Cl})(\text{py})]$  esetében! A feltüntetett izomerek közül hány optikai izomer?
11.  $\text{CuSO}_4$  vizes oldatához  $\text{NH}_3$ -át és  $\text{KCl}$ -ot adtunk.  $\text{NH}_3$  hatására mélykék színű oldatot kapunk, míg  $\text{KCl}$  esetében az oldat színe világos zöldsínűvé vált. Mivel magyarázhatóak ezek a jelenségek?
12. Milyen koordinációs vegyület képződik a  $\text{CuSO}_4$  és  $\text{KCN}$  reakciójában? Mivel magyarázható, hogy a  $\text{KCN}$ -ot tartalmazó  $\text{CuSO}_4$  oldaton  $\text{H}_2\text{S}$  átvezetve nem válik le  $\text{CuS}$ ?
13. Adja meg a következő komplexek képletét:
- kálium[tetrakloro-palladát(II)]
  - [diamino-dikloro-platina(II)]
  - kálium[tetraciano-nikkelát(II)]
  - [pentaammino-nitrito-O-kobalt(III)]
  - [hexaammino-kobalt(III)] szulfát
  - kálium[tri(oxaláto)-kromát(III)]
  - [hexaammino-platina(IV)]
  - [tetrabromido-kuprát(II)]
  - [pentaammino-nitrito-N-kobalt(III)]
14. Adja meg a következő komplexek szisztematikus nevét:
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
  - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$
  - $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
  - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$
  - $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
  - $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
  - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
  - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
  - $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

## Irodalom

1. Jr. J. C. Bailar, „The Early Development of the Coordination Theory” in *The Chemistry of the Coordination Compounds*, Ed. Jr. J. C. Bailar, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956, Chapter 2.
2. G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry, Part 1: The Selected Papers of Alfred Werner*; Dover, New York, 1968
3. G. B. Kauffman, „Theories of Coordination Compound” in *Coordination Chemistry*, ACS Symposium Series: American Chemical Society, Washington DC, 1994, Chapter 1
4. Daryle H. Bush, *The complete coordination chemistry – one practioner’s perspective*, *Chemical Reviews*, **1993**, 93, 847 – 860.
5. *Comprehensive Coordination Chemistry II.*, Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier Pergamon, 2003
6. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1972
7. Fodorné Csányi Piroska, Simándi László, *Szervetlen Kémiai Nevezéktan*, Szerk. Fodorné Csányi Piroska, *Magyar Kémikusok Egyesülete*, Budapest, 1995

## Köszönetnyilvánítás

A „Haladó Szervetlen Kémia” jegyzet a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében jött létre (pályázati azonosító: A2-MZPD-12-0038). A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.