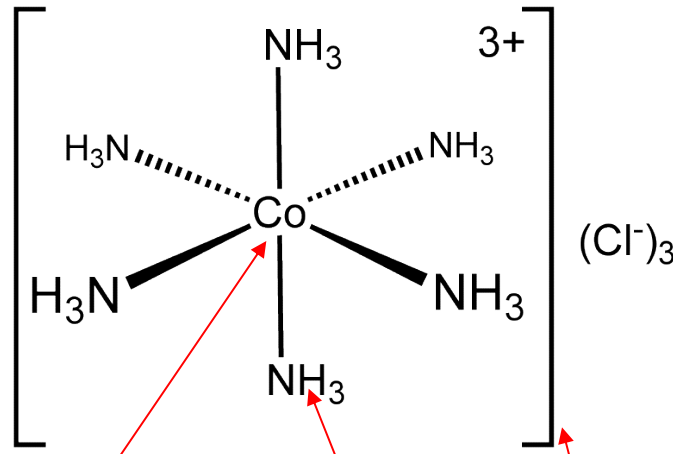
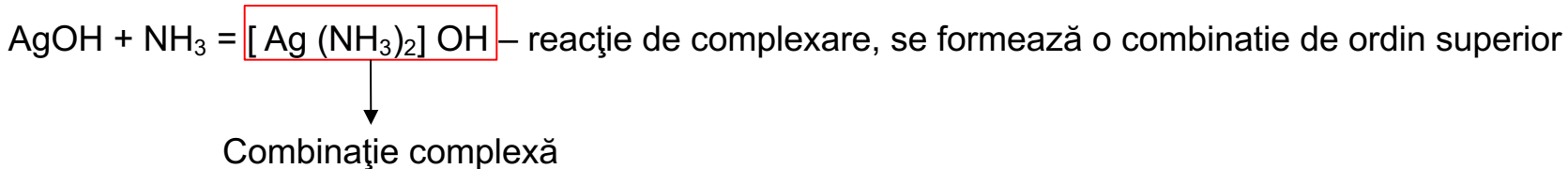
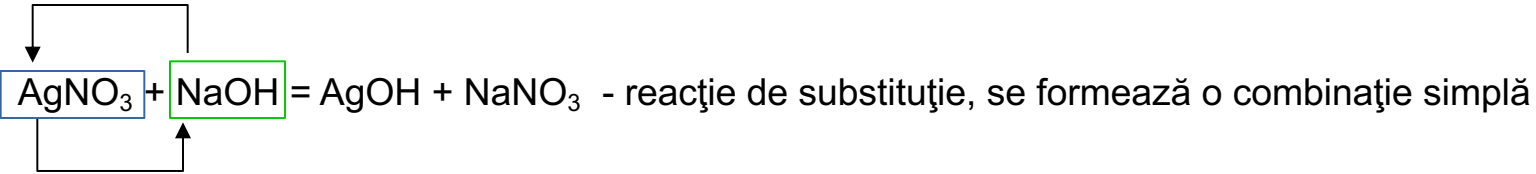
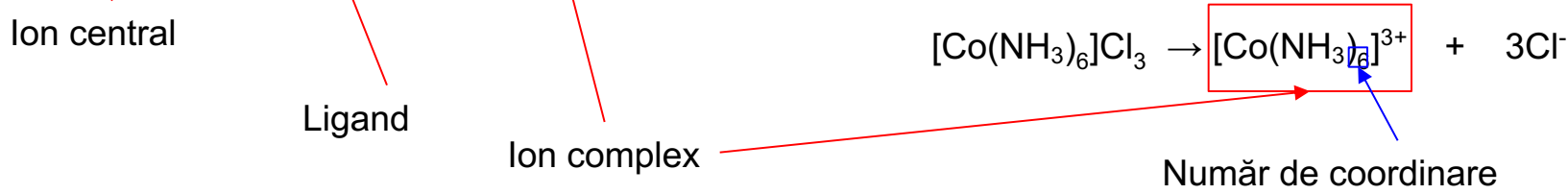


3. Reacții chimice cu formare de combinații complexe – reacții de complexare

Conform teoriei clasice a valenței, compușii se formează prin saturarea reciproca a valentelor atomilor componenți. În acest caz, compușii formați se numesc **combinații simple** sau **combinații de ordinul I**. Ex: HCl, H₂O, NH₃. Prin interacțiunea combinațiilor de ordinul I (**exceptând reacțiile de substituție**) se obțin **combinații de ordin superior** – **combinații complexe**.



O **combinație complexă** este o moleculă ce conține un ion metalic numit **ion central** de care sunt legați prin *legături covalente coordinative* diverse molecule sau ioni (anioni sau cationi), denumiți **liganzi**. Numarul liganzilor legați coordinativ de ionul central se numește **număr de coordinare**. În cazul în care o combinație complexă disociază în soluție apoasă, numai o componenta a ei disociază, cealaltă rămânând legata complex - rezultă un **ion complex**.



Teoria coordinației a lui Werner

Teoria lui Werner postulează că în combinațiile complexe atomul central prezintă două tipuri de valențe :

1. **valența principală** – ionizabilă (electronii pot fi cedați pentru a forma ioni), corespunde stării de oxidare și poate fi satisfăcută doar de ioni negativi (**corespund e^- din stratul superior**).
2. **valența secundară** – ne-ionizabile (nu pot fi cedați e^- pentru a forma ioni), corespunde numărului de coordinare, poate fi satisfăcută de ioni negativi sau molecule neutre (ce au e^- în exces) (**corespund orbitalilor d liberi din stratul superior al metalului**)

Fiecare atom de metal are un **număr fix de valențe secundare** ce sunt întotdeauna **orientate în direcții fixe în spațiu**. Acest lucru duce la o **geometrie (formă tridimensională) bine precizată** a compusului complex format.

Tipuri de geometrii întâlnite în combinațiile complexe:

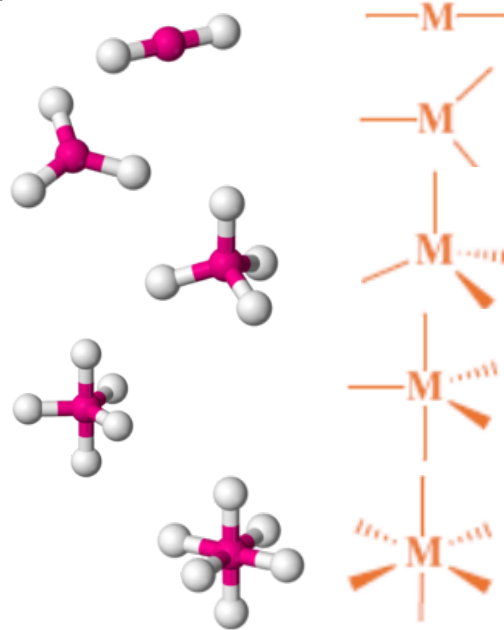
- **liniar** - număr de coordinare 2, Ex: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

- **trigonal planar** – număr de coordinare 3
Ex: $[\text{HgI}_3]^-$

- **tetraedrică** – număr de coordinare 4
Ex: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

- **trigonal bipiramidal** – număr de coordinare 5
Ex: $[\text{SnCl}_5]^-$

- **octaedrală** - număr de coordinare 6
Ex: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Inorg. Chem. **2001** *40*, 1065–1066
Crystal Structure Determination of a
(μ -Amido)(μ -hydroxo)(μ -superoxo)dibalt(III)
Complex from the Werner Collection

Bernhard Spingler,[†] Marie Scanavy-Grigorieff,^{‡,§}
Alfred Werner,[¶] Heinz Berke,^{¶,§} and
Stephen J. Lippard^{*,†}

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of
Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, and the
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,
CH-8057 Zürich, Switzerland

Received October 16, 2000

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: berke@aci.unizh.ch
or lippard@lippard.mit.edu.

[†] Massachusetts Institute of Technology.

[‡] Student of Alfred Werner, Ph.D. 1911.

[§] Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

[¶] Deceased November 15, 1919.

Pentru a putea funcționa ca ion central, **ionul metalic** trebuie să îndeplinească 2 condiții:

- să aibă un volum ionic mic
- să posede orbitali liberi în care să poată accepta electronii neparticipanti ai ligandului, ceea ce permite realizarea de legături covalente coordinative. (Ex: metale tranzitionale)

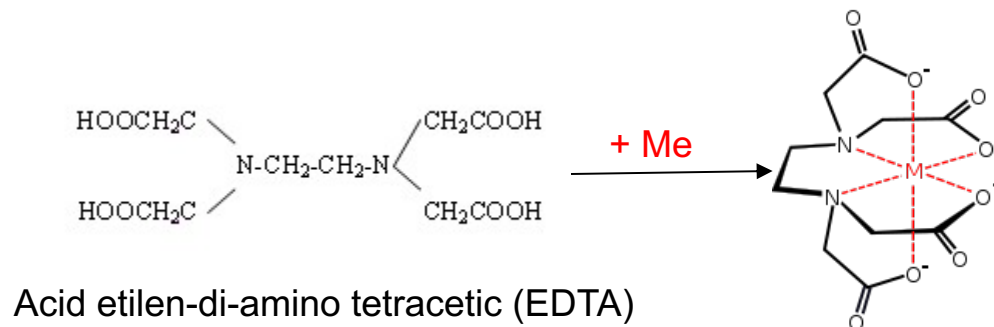
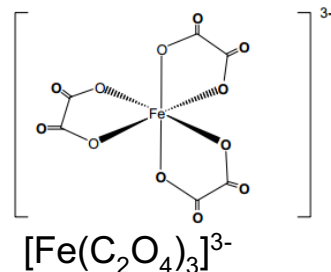
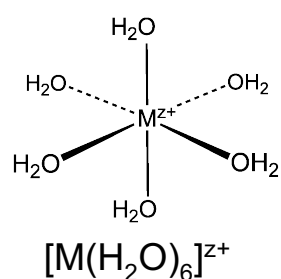
Liganzii sunt moleculele ce donează o pereche de electroni și participă astfel la formarea legăturii coordinative.

Liganzii pot fi:

- molecule: H_2O , NH_3 , CO , etc. În acest caz sarcina electrică a ionului complex va fi dată de sarcina pozitivă a ionului metalic. Ex: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- ioni negativi precum F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc. În acest caz sarcina ionului complex se calculează prin sumarea sarcinilor pozitive a ionului metalic și produsul dintre numărul de liganzi și sarcina negativă a ligandului. Ex: $[\text{FeCl}]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2]^+$, $[\text{FeCl}_4]^-$.

Liganzii se clasifică după numărul de legături coordinative realizate cu atomul central în :

- **Liganzii monodentați** – formează o singură legătură coordinativă cu atomul central. Ex: ioni: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , etc. sau moleculele: H_2O , NH_3 , CO , etc.
- **Liganzii polidentați** se leagă la același ion prin mai mulți atomi donori realizând mai multe legături coordinative cu atomul central. Ex: **liganții bidentati** ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, etilendiamina) realizează două legături coordinative.



Numărul de coordinare :

- depinde în special de natura ionului central și doar parțial de natura liganzilor
- poate avea valori de la 2 la 12, cele mai frecvente valori întâlnite în combinații complexe fiind 6 și 4.

Denumirea combinațiilor complexe

Formula combinațiilor complexe: ionul complex se scrie în paranteză pătrată în interiorul careia se indică simbolul atomului central, liganzii anionici (negativi), liganzii neutri și cei organici în ordine alfabetică.

La stabilirea denumirii unei combinații complexe se iau în considerare :

- clasa de compuși din care face combinația complexă: acid, hidroxid, sare;
- numărul de coordinare;
- numele ligandului; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - hidroxid de tetraaminocupru (II),
- numele ionului central;
- numele ionului care neutralizează sarcina ionului central și numărul acestor ioni.

a) În limba română se denumește mai întâi anionul (ionul indiferent dacă este sau nu complex) și apoi cationul, deși la scrierea lor se procedează invers;

b) La denumirea liganzilor se atasează sufixul “o”, de exemplu : cloro (Cl^-), ciano (CN^-) etc., iar liganzii neutri se numesc : **acvo** (H_2O), **amino** (NH_3), **carbonil** (CO) și **nitrozil** (NO). Liganzii de același fel se precizează cu prefixul mono-, di-, tri- etc.

c) În denumirea unui anion (**ion negativ**) complex se indică în ordine :

1. prefixul corespunzător numărului de coordinare și liganzii în ordinea alfabetică;
2. atomul central, adăugând la nume sufixul “at” indicând totodată starea de oxidare prin cifre romane în paranteză;
3. după numelui ionului complex se scrie prepoziția “de”

d) în denumirea unui cation (**ion pozitiv**) complex se indică în ordine:

1. înaintea numelui ionului complex se scrie prepoziția “de”
2. prefixul corespunzător numărului de coordinare și liganzii în ordinea alfabetică;
3. atomul central urmat de starea sa de oxidare prin cifre romane în paranteză;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - hidroxid de tetraaminocupru (II),

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_2$ - azotat de diaminoargint (I),

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ - tetrahidroxoaluminat de sodiu,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - tricolorura de hexaaminocobalt (III)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – hexacianoferat (II) de tetrapotasiu.

Izomeria combinațiilor complexe

Combinațiile complexe prezintă 4 tipuri de izomerie:

1. izomeria de hidratare - rezultă din modul diferit de legare a moleculelor de apă într-o combinație complexă ceea ce determină modificarea unor proprietăți precum culoarea sau solubilitatea;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ - tricolorură de hexaacvocrom (III), gri – albastru

$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - diclorură de pentaacvoclorocrom (III) monohidratat, albastru – verzui

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - clorură de tetraacvodiclorocrom (III) dihidratat, verde

2. Izomeria de ionizare - combinații complexe cu aceeași compoziție chimică, ionizează diferit în soluție:



roșu – violet



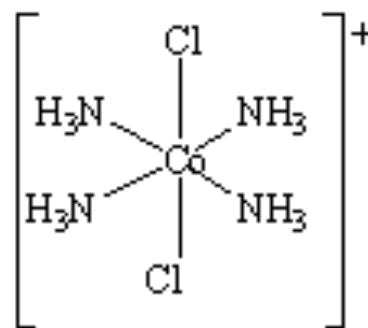
violet – închis

3. Izomeria de coordinare - caracteristică combinațiilor constituite numai din ioni complecși și se datorează posibilității de schimbare a liganzilor între acești ioni;

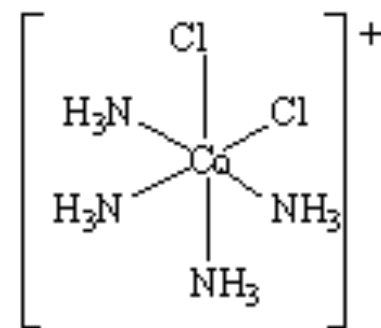
Ex.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ – galben-verzui;

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ – galben-deschis.

4. Izomeria sterică (geometrică) - datorat distribuției spațiale diferite a liganzilor în sfera de coordonare a metalului. Cei mai cunoscuți sunt izomerii cis-trans de tipul $[\text{MA}_4\text{B}_2]^{+n}$ sau $[\text{MA}_2\text{B}_4]^{+n}$



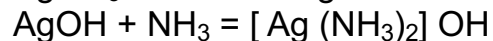
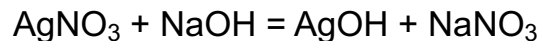
Trans - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



Cis - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

Exemple de combinații complexe cu importanță practică:

1. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ - hidroxid de diaminoargint (I) - reactiv Tollens



- agent de oxidare slab folosit la oxidarea aldehydelor și a glucozei;

2. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - hexacianoferat (II) de fier (III) - Albastrul de Berlin

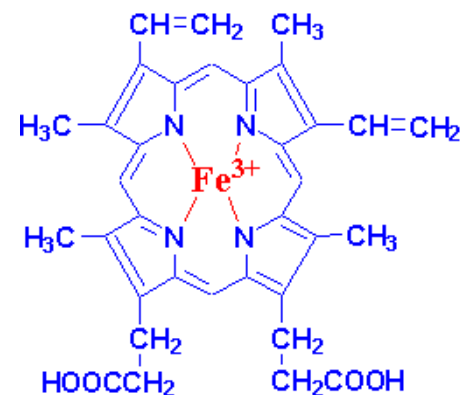
produsul reacției specifice (caracteristice) de identificare a ionului ferric (III) cu hexacianoferatul de potasiu (ferrocianura de K)



3. Hemul din hemoglobină

– un atom de Fe^{2+} ce este coordinat tetraedentat de atomii de N dintr-un ligand organic – porfirină

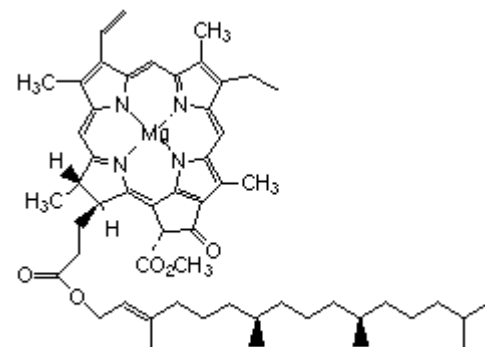
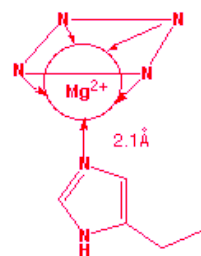
– legarea O_2 duce la convertirea Fe^{2+} în Fe^{3+} . Fe^{3+} are geometrie octaedrală, una din legături va fi satisfăcută de O_2 , iar cea de-a doua de un atom de N din structura hemoglobinei.



3. Clorofila

– un atom de Mg^{2+} ce este coordinat tetraedentat de atomii de N din porfirină

– cea de-a 5 legătură coordinativă a atomului de Mg este satisfăcută de un atom de N din structura proteinei asociate cu clorofila.



Chlorophyll a