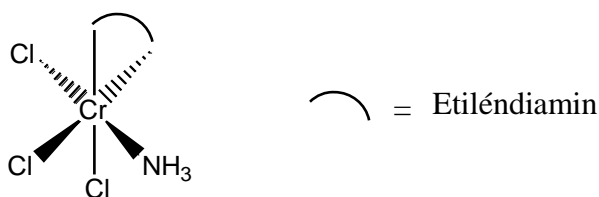


A fémkomplexek szerkezetéről

A szerves és a főcsoportbeli szerves vegyületek hihetetlenül nagy változatosságról, szerkezetükről, az e vegyületek körében fellépő izomériák típusairól már a középiskolában is sokat lehet hallani. Kevesebb figyelmet fordítanak a tankönyvek az átmenetifém-vegyületek szerkezetére, holott – elsősorban a részlegesen betöltött *d*-pályáknak köszönhetően – számos rendkívül érdekes, csak e vegyületcsaládra jellemző szerkezeti újdonságot ismerhetünk meg tanulmányozásuk által. Az átmenetifém-vegyületeket a következő csoportokra oszthatjuk: 1) ionos vegyületek; 2) *komplexek* (vagy *koordinációs vegyületek*); 3) szerves vegyületekkel képzett kovalens (vagy *fémorganikus*) vegyületek; 4) fém–fémkötést is tartalmazó vegyületek (*fémklaszterek*). Ebben a rövid összefoglalóban – a Nemzetközi Kémiai Diákolimpiákon is gyakran számonkért területet – az átmenetifém-komplexek szerkezeti érdekességeit tekintjük át.

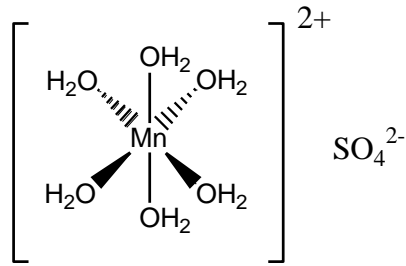
Az átmenetifém-komplexek közös jellemzője, hogy a központi fémrészecskét (általában ion, esetleg semleges fématom) ún. *ligandumok* veszik körül. A kapcsolódás módja *datív* (vagy koordinatív) kötés, ami a ligandum magános elektronpárja és a fém üres *d*-pályája között jön létre, azaz a fémion az akceptor, míg a ligandum a donor. A ligandumok lehetnek magános elektronpárral (vagy π -kötéssel, pl. etilén) rendelkező szerves vagy szerves vegyületek, ionok vagy semleges molekulák (pl. H_2O , NH_3 , Cl^- , OH^- , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, stb.). A fémionhoz koordinálódó elektronpárok (és π -kötések) számát a komplex *koordinációs számának* nevezzük.

Ha a ligandum két magános elektronpárral rendelkezik, és ezek térbelileg kedvezően helyezkednek el, akkor a ligandum két kötést is ki tud alakítani a fématommal. Ezt a kötéstípust – a görög $\chi\eta\lambda\epsilon$ (rákolló) szó után – *kelátkötésnek*, míg az ilyen kötés kialakítására képes ligandumokat ún. *kétfogú* ligandumoknak nevezik, és leggyakrabban L_2 -ként jelölik. Ilyen kétfogú ligandum pl. az acetácion, vagy az etiléndiamin ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, röviden jelölve: en). Az etiléndiamin pl. krómmal a $\text{CrCl}_3\text{enNH}_3$ komplexet képzik:



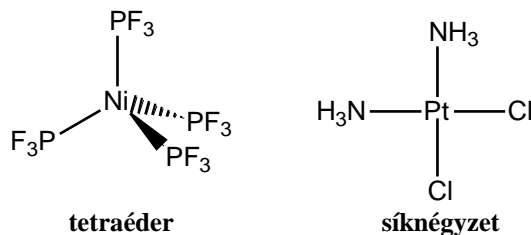
Mint ahogy az az ábrán is látszik, a többfogú ligandumokat egyszerűsítésül jelölhetjük egy ívvel. (Esetleg a fémhez közvetlenül kapcsolódó atomokat is megadjuk vegyjelükkel.) A sort természetesen lehet folytatni, léteznek *háromfogú* (L_3 , pl. dietiléntetramin: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), *négyfogú* (L_4), stb. ligandumok.

Amennyiben a fémionhoz közvetlenül kapcsolódó, az ún. *belső koordinációs szférában* (a belső szférát a képletekben általában a $[\]$ jellel különítjük el) elhelyezkedő ligandumok nem kompenzálják a fémion töltését, vagy túlkompenzálják azt, akkor semleges vegyület kialakításához ellenionok is szükségesek. Az ellenionok a komplexvegyület *külső koordinációs szférájában* helyezkednek el. A vegyület kristályában az ellenionokat *ionos (elektrosztatikus) kölcsönhatás* tartja össze az ellentétes töltésű komplexionnal. Erre egy példa a tetraakvamangán(II)szulfát ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$),

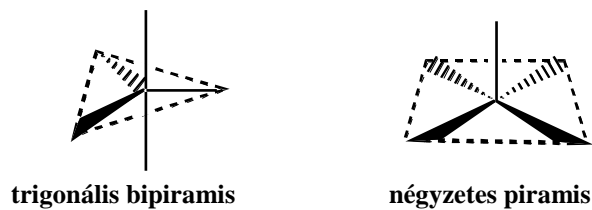


ahol a víz datív kötéssel kapcsolódik a Mn^{2+} ionhoz, míg a szulfátion a komplex külső szférájában helyezkedik el. A külső koordinációs szférában nemcsak az ellenionok helyezkedhetnek el, hanem semleges molekulák is. Erre legjellemzőbb példa a kristályvíz.

Különösen érdekes kérdés a komplexvegyületek térszerkezete. A komplexvegyületek körében többféle szerkezet valósulhat meg, mint a főcsoportbeli elemek vegyületei esetében. Kettes koordinációs szám esetén – a főcsoportbeli elemek vegyületeihez hasonlóan – leginkább lineáris szerkezetre számíthatunk, míg hármas koordinációs szám esetén a legjellemzőbb a síkháromszög elrendeződés. Az első lényeges eltérés a főcsoportbeli elemek vegyületeitől négyes koordinációs szám esetén figyelhető meg, ugyanis a tetraédes szerkezet mellett nagyon gyakori a síknégyzetes elrendeződés is. A kétféle szerkezetre példaként említhető a $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ és a $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ komplex:



Az ötös koordinációs szám esetén a trigonális bipiramisos és a négyzetes piramisos szerkezet is előfordulhat:



Hatos koordinációs szám esetén a legjellemzőbb az oktaédes szerkezet, de előfordulhat a trigonális prizmás, és a síkhatszögös elrendeződés is:

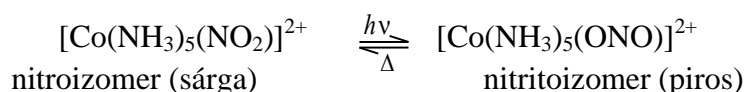


A komplex vegyületek esetén is felléphet az izoméria jelensége. A szerves vegyületeknél tanultakhoz hasonlóan az izoméria típusokat két nagy csoportra oszthatjuk: konstitúciós és térizoméria.

A. A konstitúciós izoméria típusai komplexekben

A.1. Kapcsolódási izoméria

A kapcsolódási izoméria akkor léphet fel, ha egy (egyfogú) ligandum többféleképpen is képes kapcsolódni a fématomhoz. A leggyakrabban előforduló ilyen ligandum pl. a nitrition, amely az oxigénatomon található magános elektrópárral (nitritokomplex), és a nitrogén atomon található magános elektrópárral (nitrokomplex) is kapcsolódhat a központi fémhez. Erre egy példa a kobalt egy komplexe, ahol a nitroizomer fény hatására nitritoizomerré alakulhat, amely melegítéssel nitroizomerré alakítható vissza:



A kapcsolódási izomériát a cianid (CN^-), a cianát (CNO^-), és a tiocianát (CNS^-), valamint számos szerves ligandum esetében is meg lehet figyelni.

A.2. Koordinációs izoméria

Koordinációs izoméria olyan töltéssel rendelkező komplexek esetében fordulhat elő, melyek ellenionja szintén egy komplexion. Egymás koordinációs izomerei például a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ és a $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ komplexek. Mint ahogy az látható, az egyik vegyületben a kobaltnak kapcsolódnak az ammónia molekulák, és a krómhoz a cianid molekulák, míg koordinációs izomerében fordítva.

A.3. Ionizációs izoméria

A külső és belső koordinációs szférában elhelyezkedő különböző anionok felcserélésével az eredeti vegyület ionizációs izomeréhez jutunk. Példaként említhető a sötét ibolya $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ komplex, amelynek az ionizációs izomere, az ibolyás vörös $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$.

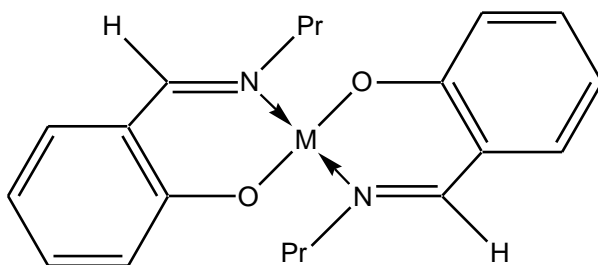
A.4. Szolvatációs és hidratizoméria

Mint ahogy azt már említettük, a külső szférában nemcsak anionok, hanem semleges molekulák is elhelyezkedhetnek. Ezek a semleges molekulák leggyakrabban az oldószer-molekulák. A belső szférában elhelyezkedő anion(ok) és a külső szférában elhelyezkedő oldószer-molekulák cseréjével vezethető le a kiindulási vegyület szolvatációs izomerje. Abban a speciális esetben, amikor az oldószer a víz, hidratizomériáról beszélünk. Erre példa a $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ komplex, amelynek három hidratizomerje is ismert: az ibolyaszínű $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, a világoszöld $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, és a sötétzöld $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

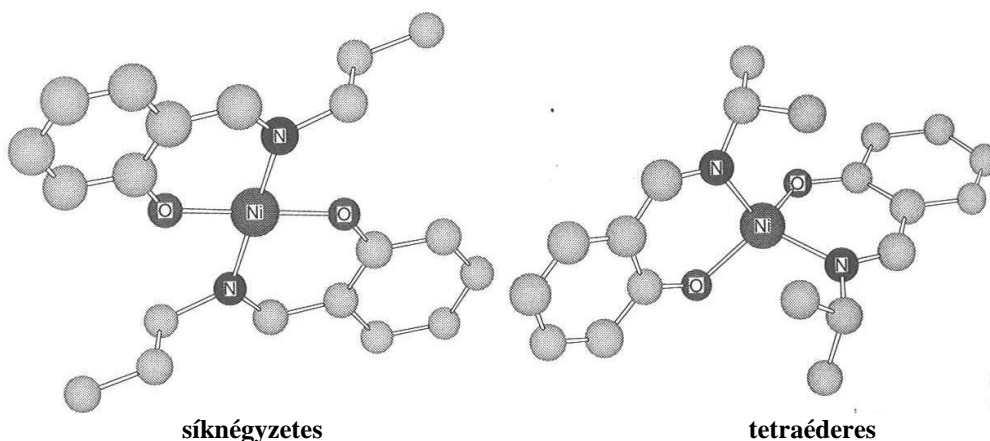
A.5. Ligandum izoméria

Ligandum izomériáról akkor beszélünk, ha két vegyületben az azonos központi fémhez koordinálódó szerves ligandumok izomerei egymásnak. Amennyiben a ligandumok

konstitúciós vagy geometriai izomerei egymásnak, akkor előfordulhat az, hogy a két vegyület térszerkezete eltérő. Erre példa a következő komplex:



(A Ni és a nitrogénatomok közötti kötéseket nyilakkal jelöltük. Ez a jelölésmód, amely a komplexek esetében nagyon gyakori, azt hangsúlyozza ki, hogy a kötés koordinatív, vagyis datív jellegű.) A komplex síknégyzetes és tetraédres térszerkezetű is lehet, attól függően, hogy a Pr el nem ágazó (normál), vagy nagyobb térigényű elágazó (izo)propil részletet jelöl:



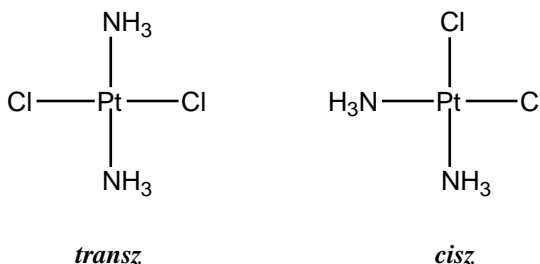
A.6. Polimerizációs izoméria

Az olyan $[ML_m]_n$ tapasztalati képletű komplexek, amelyekben az n eltérő, egymás polimerizációs izomerei. Például a $[Re_2Cl_8]^{2-}$ polimerizációs izomere a $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

B. A térizoméria típusai komplexekben

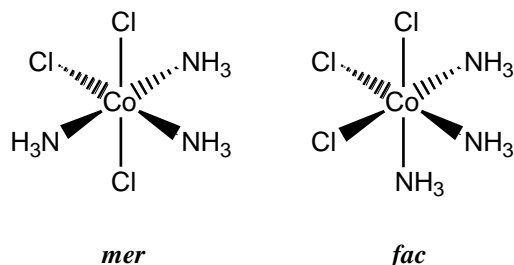
B.1. Geometriai izoméria

A kettős kötésű szerves vegyületeknél tanult geometriai izomériához hasonló jelenség felléphet síknégyzetes szerkezetű komplexek esetében is. Például a $[PtCl_2(NH_3)_2]$ komplexnek létezik *cisz* és *transz* izomere is:



(Érdeemes elgondolkodni azon, hogy miért nem fordulhat elő geometriai izomeria a tetraédes koordináció esetében! A különféle koordinációs számokhoz tartozó térszerkezet típusok közül még melyiknél fordulhat elő *cisz-transz* izomeria?)

A geometriai izomeria egyik érdekes esete jelenhet meg az oktaédes szerkezetű komplexek körében. A $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ komplexnek két geometriai izomere van:



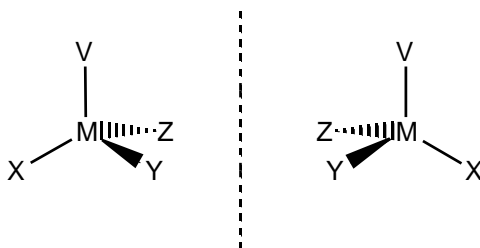
Mivel a *cisz-transz* elnevezés ebben az esetben nem egyértelmű, ezért itt egy új fogalmat kell bevezetnünk. Abban az esetben, ha a három egyforma ligandum és a központi fém egy síkban van, akkor *mer* (a „meridional”, egyenlítői szóból) izomerről, ha pedig a három azonos ligandum és a központi fém nem egy síkban található, akkor *fac* (a „facial”, felület, arc szóból) izomerről beszélünk.

B.2. Politopikus izomeria

Léteznek olyan komplexek, amelyek kristályos állapotban többféle térszerkezetet vehetnek fel. A $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$ például kikristályosodhat oldatból úgy, hogy a kristályban a $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ komplex térszerkezete trigonális bipiramisos, de úgy is, hogy négyzetes piramisos.

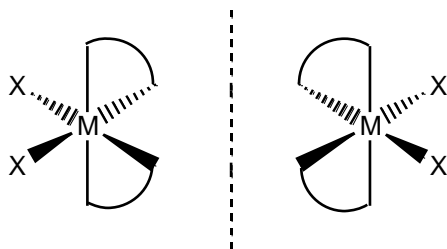
B.3. Optikai izomeria

Optikai izomeriáról akkor beszélünk, ha egy molekula tükörképe nem hozható fedésbe az eredeti molekulával. (Mint például a bal kéz a jobb kéz.) Ekkor a molekulát *királis* molekulának, a két tükörképi párt pedig *enantiomer párnak* nevezzük. Középiskolai tananyagban a szénvegyületek esetében fordul elő ez a jelenség. A szénvegyületek esetében optikai izomeriát akkor fedezhetünk fel, ha egy szénatomhoz négy különböző atom, vagy szénlánc kapcsolódik. Hasonlóan a szénvegyületekhez a tetraédes szerkezetű fémkomplexekben is megfigyelhetjük ezt, pl. az MXYVZ tetraédes komplex két optikai izomerje:

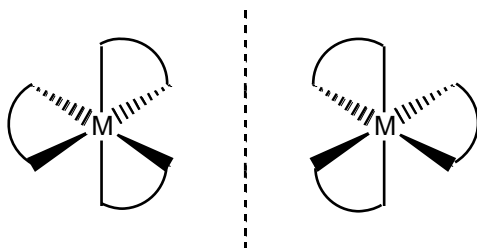


(Gondolkodtató: Miért nem fordulhat elő geometriai izomeria a síknégyzetes koordináció esetében?)

Kétfogú ligandumot tartalmazó oktaédes komplexeknél is megjelenhet az optikai izomeria. A következő két $\text{MX}_2(\text{L}_2)_2$ összetételű komplex pl. enantiomer viszonyban van egymással:



csakúgy, mint az alábbi két $\text{M}(\text{L}_2)_3$ összetételű komplex:



További példák, érdekességek olvashatók a fémkomplexek szerkezetéről a következő két könyvben:

N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.

M. J. Winter: d-Block Chemistry (Oxford Chemistry Primers Series), Oxford University Press, 1994.

Tarczay György
ELTE Általános és Szervetlen Kémia Tanszék