

TARTU ÜLIKOOL
Füüsikalise keemia Instituut

Lembi Tamm, Tarmo Tamm

KOMPLEKSÜHENDID

Tartu, 2005

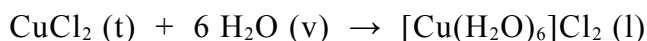
1. Kompleksühendi mõiste

Kompleksühendite keemia on üks olulisematest valdkondadest tänapäeva keemias. Kuigi kompleksühendeid käsitletakse peamiselt anorgaanilises keemias, on nad väga tähtsal kohal ka orgaanilises keemias. Mitmed elusorganismides eluliselt vajalikud keerulised orgaanilised ühendid, nagu näiteks hemoglobiin, klorofüll, kobalamiin ehk vitamiin B12 jt., on samuti kompleksühendid.

Kompleksühendite nimetus viitab sellele, et on tegemist mõnevõrra keerulisemate ühenditega, mis koosnevad erinevatest osadest. Kompleksühenditena mõistetakse eelkõige metallikatioonide (või mõnel juhul ka neutraalsete metalli aatomite) osavõtul tekkinud keerukamaid ühendeid. Laiemas mõttes saab kompleksühenditena käsitleda aga ka mitmeid mittemetalliühendeid, näiteks ammoniumühendeid, hapnikhappeid ja nende sooli jms.

Lihtsad ühendid on ühendid, milles aatomitevahelised kovalentsed sidemed on tekkinud tavalisel viisil: kumbki aatom annab sideme moodustamiseks 1 paardumata elektroni. Need on valentsküllastunud ühendid, kus aatom moodustab kovalentseid sidemeid arvul, mis vastab tema tavalisele valentsile või oksüdatsiooniastmele ühendites, näiteks FeCl_3 , CCl_4 , H_2O jt.

Kompleksühendid ehk **koordinatiivsed ühendid** on ühendid, mis sisaldavad nn. koordinatiivseid ehk doonor-aktseptorsidemeid, mille korral üks aatom (doonor) annab sideme moodustamiseks vaba elektronipaari, teine aatom (aktseptor) annab sideme moodustamiseks tühja orbitaali. Kompleksühendid tekivad sageli lihtsate ühendite omavahelisel reageerimisel.



Kompleksühendite struktuuri selgitas esimesena Šveitsi keemik Alfred Werner, (1893. a.). Tol ajal ei osatud kompleksühendite tekkimist sisuliselt põhjendada. Elektrongi oli veel avastamata, rääkimata kovalentse sideme tekkimise doonor-aktseptormehhanismist. Weneri poolt kasutusele võetud kompleksühendite struktuuri kirjeldavad põhimõisted on aga kompleksühendite käsitlemisel aluseks tänapäevani.

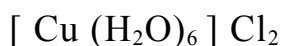
Põhimõisted:

- **kompleksimoodustaja** (nimetatakse ka **tuumaks**, **tsentraalioniks** või **tsentraalaatomiks**) – ioon või aatom, millel on tühje orbitaale ja mis moodustab keskse osa kompleksühendist. Eriti iseloomulikud kompleksimoodustajad on siirdemetallide katioonid (Co^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).
- **ligandid** – osakesed (ioonid, molekulid või aatomid), mis saavad loovutada sideme moodustamiseks vaba elektronipaari. Tüüpilised ligandid on mitmesugused anioonid, vee või ammoniaagi molekulid ja ka paljude orgaaniliste ainete molekulid, näiteks etüleendiamiin jt. Enamasti seostub ühe kompleksimoodustajaga mitu ligandi. Kompleksimoodustajaga seostunud ligandid moodustavad nn. **koordinatsioonisfääri**.
- **koordinatsiooni arv** – tsentraalaatomiga seostunud ligandide arv, tingimusel, et iga ligand seostub tuumaga vaid ühe elektronipaari abil (täidab ühe koordinatsioonikoha). Kõige tüüpilisemad koordinatsiooni arvud on 6 ja 4. Paaritu arvulised koordinatsiooni arvud on vähem iseloomulikud.

Kompleksühend tervikuna koosneb enamasti sisesfäärist ja välissfäärist, kuid mõnel juhul võib välissfäär ka puududa.

- **sisesfäär** – kompleksühendi põhiosa, mille moodustavad kompleksimoodustaja ning temaga seostunud ligandid ehk, teisiti öeldes, kompleksimoodustaja koos koordinatsioonisfääriga.
- **välissfäär** – moodustub sisesfääriga suhteliselt nõrgalt (ioonse sidemega) seostunud ionidest. Kui sisesfääril tervikuna on laeng, liidab ta elektroneutraalsuse saavutamiseks endaga vajaliku arvu vastaslaenguga ioone, mis moodustavad kompleksühendi välissfääri.

tuum ligandid



sisesfäär välissfäär

Kompleksimoodustaja ehk tuum on Cu^{2+} -ioon, sellega on seotud 6 ligandi – 6 vee molekuli. Sisesfääri laeng tervikuna on +2, seetõttu liidab sisesfäär endaga 2 Cl^- iooni, mis moodustavad välissfääri. Kompleksühendi valemis märgitakse sisesfäär enamasti nurksulgudes, eristamaks teda välissfäärist.

2. Kompleksühendite nomenklatuur ja liigitus

Kompleksühendite nimetused vastavad üldistele nomenklatuuri reeglitele – enne nimetatakse katioon(id), seejärel anioon(id). Kui sisesfääris on erinevaid ligande, alustatakse lugemist paremalt vasakule, viimasena nimetatakse sisesfääris kompleksimoodustaja. Kui ligandideks on anioonid, asendatakse anioonide nimetustes varasem järelliide järelliitega –o (vt. tabel).

Anioonsete ligandide nimetused kompleksühendites

Aniooni nimetus	Ligandi nimetus	Aniooni nimetus	Ligandi nimetus
kloriid	kloro	sulfaat	sulfato
bromiid	bromo	karbonaat	karbonato
tsüaniid	tsüano	oksalaat	oksalato
oksiid	okso	tiotsüanaat	tiotsüanato
hüdriid	hüdrido	nitrit	nitro (nitrito)

Neutraalseid ligande nimetatakse tavaliselt samuti kui vastavaid molekule, välja arvatud mõned erandid: vesi (H₂O) on ligandina nimetusega akva, ammoniaak (NH₃) – ammiin, süsinikoksiid (CO) – karbonüül, lämmastikoksiid (NO) – nitrosüül. Ligandide arv kompleksühendi sisesfääris tähistatakse vastava eesliitega: 2 – di, 3 – tri, 4 – tetra, 5 – penta, 6 – hekso jne.

Kui kompleksimoodustajaks on element, millel esineb ühendeid mitmes oksüdatsiooniastmes, märgitakse elemendi nimetuse järel sulgudes ka tema oksüdatsiooniaste: [Cu(H₂O)₆]Cl₂ – heksaakvavask(II)kloriid.

Kui kompleksi sisesfäär on negatiivse laenguga, st. tegemist on kompleksaniooniga, kasutatakse kompleksimoodustaja ladinakeelset nimetust, millele lisatakse järelliide **-aat**, näiteks K₃[Fe(CN)₆] – kaaliumheksatsüanoferraat(III).

Kompleksühendite liigitamise võimalusi

a) Sisesfääri laengu järgi:

- **katioonsed kompleksid** – kompleksühendid, mille sisesfääril on positiivne laeng, kompleksühendi välissfääri moodustavad anioonid.

[Ni(NH ₃) ₆]SO ₄	heksaammiinnikkel(II)sulfaat
[Co(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₄]Br	tetraammiindinitrokoobalt(III)bromiid
[Cr(OH) ₂ (H ₂ O) ₄]NO ₃	tetraakvadihüdrosokroom(III)nitraat

- **anioonsed kompleksid** - kompleksühendid, mille sisesfääril on negatiivne laeng, kompleksühendi välissfääri moodustavad katioonid.

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	naatriumdiakvatetrahüdroksoaluminaat
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{CO}_3]$	naatriumkarbonatotetranitrokobaltaat(III)
$\text{H}_2[\text{AuOCl}_3]$	vesiniktriklorooksoauraat(III)
$\text{Li}_2[\text{BeH}_4]$	liitiumtetrahüdridoberüllaat
$\text{K}[\text{HF}_2]$	kaaliumdifluorohüdrgenaat

- **neutraalsed kompleksid** - kompleksühendid, mille sisesfäär on neutraalne, mistõttu välissfäär puudub. Kui enamikus kompleksühendites on kompleksimoodustajaks metalli kation, siis mõnedes neutraalsetes kompleksides on selleks neutraalne aatom ja ligandideks neutraalsed molekulid (tavaliselt CO või NO).

$[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	diakvadihüdrosotsink
$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	diamiintetrakloroplaatina(IV)
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	pentakarbonüülraud

Võivad esineda ka nn. **bikompleksid**, kus nii katioonid kui ka anioonid on kompleksioonid, näiteks heksaammiinkoobalt(III)heksatsüanoferraat(III) ehk $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

b) Ligandide tüübi järgi:

- akvakompleksid – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ heksaakvaraud(III)ioon
- ammiinkompleksid – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tetraammiinvask(II)ioon
- tsüanokompleksid – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ heksatsüanoferraat(III)ioon
- hüdroksokompleksid – $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ heksahüdroksoaluminaatioon

c) Välissfääri koostise (happe-aluse iseloomu) järgi:

- komplekshapped – $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.
- kompleksalused – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$,
- kompleks-soolad – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Komplekshapped ja -alused on reeglina tugevad happed ja alused. Kompleksimoodustaja side ligandidega on tugev, mistõttu side välissfääriga on nõrk, seega välissfäär dissotsieerub kergesti.

d) Struktuuri järgi (liigitus jaguneb omakorda alaliikideks):

- koordinatsiooniarvu ja kompleksi kuju järgi;

Füüsikalise keemia instituut

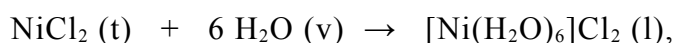
- tuumade arvu järgi:
ühetuumalised kompleksid,
mitmetuumalised kompleksid (sh. klastrid);
- ligandi poolt täidetud koordinatsioonikohtade arvu järgi:
lihtsad ehk tavalised kompleksid (ühehambalised ligandid),
tsüklilised kompleksid ehk kelaadid (mitmehambalised ligandid).

3. Tüüpilisi kompleksühendeid ja nende saamisvõimalusi

a) Akvakompleksid

Vesilahustes seostuvad enamiku metallide katioonid tugevasti vee molekulidega. Seetõttu ei esine katioonid vesilahustes kunagi nõ. vabal kujul, vaid akvakompleksidena: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jne. Erandiks on ainult aktiivsete metallide (leelis- ja leelismuldmetallide) katioonid, mis küll mõnevõrra hüdraatuvad, kuid stabiilseid komplekse ei moodusta.

Akvakompleksid tekivad veevabade soolade lahustumisel vees:



lühendatud ioonvõrrand: $\text{Ni}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Kui katiooni side ligandidega (H_2O -molekulidega) on väga tugev, siis vastav ühend sadeneb vesilahusest kristallhüdraadina. Paljude siirdemetalliühendite korral erineb akvakompleksi värvus veevaba ühendi värvusest. Näiteks veevabad vask(II)soolad on enamasti heleda (peaaegu valge) värvusega, akvakompleksi värvus on aga eresinine. Seepärast on vask(II) soolade vesilahused ja kristallhüdraadid akvakompleksile iseloomuliku sinise värvusega. Kristallhüdraadi kuumutamisel akvakompleks laguneb, eraldades vett. Selle tagajärjel muutub sool uuesti valgeks.

b) Hüdroksokompleksid

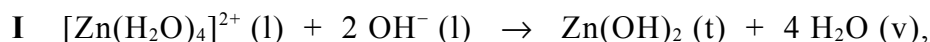
Hüdroksokompleksid tekivad amfoteersete hüdroksiidide reageerimisel leeliselega:



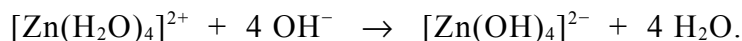
Amfoteersetele hüdroksiididele vastavate soolade lahustele leelise lisamisel tekib samuti hüdroksokompleks. Reaktsioon kulgeb astmeliselt. Leelise lisamisel lahusele tekib algul hüdroksiidi sade, kuid leelise edasisel lisamisel sade kaob

Füüsikalise keemia instituut

hüdroksokompleksi tekke tõttu (hüdroksokompleks, erinevalt hüdroksiidist, lahustub vees hästi).



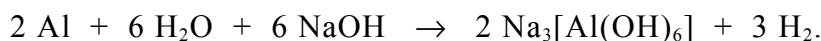
Summaarne (lühendatud) ioonvõrrand:



Summaarne võrrand molekulaarsel kujul:



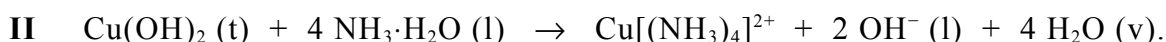
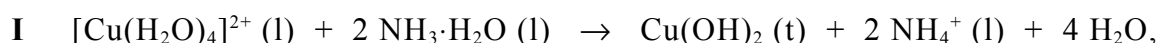
Hüdroksokompleksid tekivad ka mõnede metallide (tuntumad nendest on Zn ja Al) reageerimisel leelistega:



c) Ammiinkompleksid

Paljude siirdemetallide (Co, Ni, Cu, Zn, Ag jt.) katioonid, mis vesilahuses esinevad akvakompleksidena, moodustavad lahusele ammoniaakhüdraadi ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) lisamisel küllaltki püsivaid ammiinkomplekse (tingimusel, et $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kontsentratsioon lahuses on piisavalt suur).

Reaktsioon toimub astmeliselt. Ammoniaakhüdraadi järk-järgulisel lisamisel lahusele sadeneb esmalt vastav hüdroksiid (sest keskkond muutub ammoniaakhüdraadi lisamisel aluseliseks). Ammoniaakhüdraadi edasisel lisamisel hüdroksiidi sade kaob ammiinkompleksi tekke tõttu (ammiinkompleksid lahustuvad vees hästi).



Summaarne (lühendatud) ioonvõrrand:



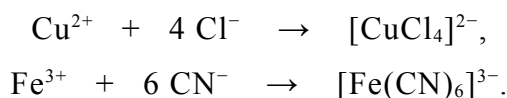
Summaarne võrrand molekulaarsel kujul:



d) Teised kompleksid (tsüanokompleksid, klorokompleksid jt.)

Analoogiliselt saadakse ka teisi kompleksühendeid – ligande sisaldavate ühendite lisamisel lahusele (enamasti on kompleksi tekkeks vajalik ligandide suur liig lahuses).

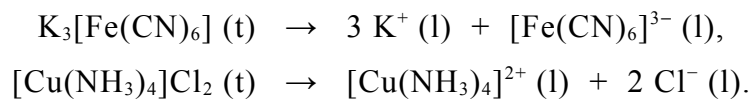
Füüsikalise keemia instituut



Tsüanokompleksidest on ühed tuntumad kaaliumheksatsüanoferraat(II) ehk $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (nn. kollane veresool) ja kaaliumheksatsüanoferraat(III) ehk $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (nn. punane veresool). Neid ühendeid kasutatakse näiteks Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -ioonide tõestamiseks lahuses. Tõestamine põhineb Fe^{2+} -ioonide reageerimisel $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ioonidega (tekib nn. Turnbulli sinine) ja Fe^{3+} -ioonide reageerimisel $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ioonidega (tekib nn. Berliini sinine). Tekkinud ühendite struktuur on üsna keeruline (sõltub ka reageerivate ionide moolide arvude suhtest lahuses).

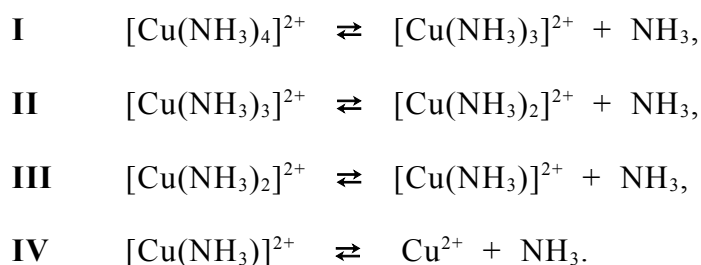
4. Kompleksühendite püsivus

Anioonsed ja katioonsed kompleksid on enamasti tugevad elektrolüüdid. Nende lahustumisel vees toimub elektrolüütiline dissotsiatsioon: sise- ja välissfääri vahelised ioonsed sidemed katkevad. See protsess pole pöörduv, vaid kulgeb lõpuni.

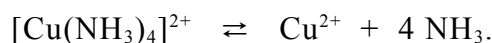


Enamasti pole ka kompleksühendite sisesfäär täiesti püsiv, vaid vähesel määral laguneb, eraldades lahusesse ligande.

Sisesfääri lagunemine on pöörduv reaktsioon, mis kulgeb astmeliselt. Esimeses astmes eraldub esimene ligand, teises teine ligand jne. Vaatleme kompleksühendi sisesfääri lagunemist tetraammiinvask(II) kompleksi näitel:



Summaarselt toimub reaktsioon:



Pöörduvate reaktsioonide tasakaalu iseloomustab reaktsiooni tasakaalukonstant. Sisesfääri lagunemisele esimeses astmes vastab tasakaalukonstant K_1 , teises astmes lagunemisele K_2 jne., mis avalduvad järgmiselt:

Füüsikalise keemia instituut

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}; \quad K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}} \text{ jne.}$$

Tasakaalukonstantide avaldistes tähistavad nurksulud vastavate ainete tasakaalukontsentratsioonid, mitte enam kompleksühendi sisesfääri, nagu kompleksühendite valemite kirjutamisel reaktsioonivõrrandites (st. topelt nurksulge ei kirjutata). Seetõttu tuleb vastavate ionide laengud tasakaalukonstantide avaldistes märkida nurksulgude sees vastava iooni valemi järel.

Tasakaalukonstanti, mis väljendab kompleksi sisesfääri lagunemist, nimetatakse **kompleksühendi ebapüsivuskonstandiks**. Mida suurem on ebapüsivuskonstant, seda suuremal määral sisesfäär laguneb (ja vastupidi). Sisesfääri täielikku lagunemist iseloomustab summaarne ebapüsivuskonstantkonstant K_{ep} , mis võrdub kõigi astmete tasakaalukonstantide korrutisega (tetraammiinvask(II)ioon laguneb neljas astmes, seega $K_{ep} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$):

$$K_{ep} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}.$$

Sageli on otstarbekam iseloomustada kompleksühendeid nende tekkereaktsiooni iseloomustavate tasakaalukonstantidega ehk **püsivuskonstantidega**, mis võrduvad vastavate ebapüsivuskonstantide pöördväärtustega. Summaarne püsivuskonstant K_p võrdub järelilikult:

$$K_p = \frac{1}{K_{ep}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}.$$

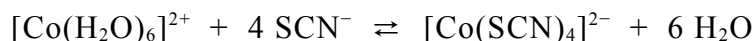
Mida suurem on kompleksühendi püsivuskonstant, seda püsivam ta on (ja vastupidi). Tetraammiinvask(II)ioon on küllaltki püsiv ($K_p \approx 5 \cdot 10^{12}$), mistõttu Cu^{2+} -ioonide sisaldus tetraammiinvask(II)soolade lahustes on üsna väike.

Komplekside vaheline tasakaal lahuses

Metallikatioonid esinevad soolade vesilahustes enamasti akvakompleksidena, näiteks Co^{2+} -ioonid moodustavad tugeva roosa värvusega heksaakvakoobaltkompleksi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi küllastunud lahuse lisamisel koobalti akvakompleksi sisaldavale lahusele muutub see siniseks. Veega lahjendamisel muutub lahuse värvus algul lillakaks ja edasisel lahjendamisel jälle roosaks. Kuidas seda nähtust seletada? Tiotsüanaadi lahuse lisamisel koobalti akvakompleksile tekib tasakaal roosa akvakompleksi ja sinise

Füüsikalise keemia instituut

tiotsüanatokompleksi vahel (koobaltiooni koordinatsiooni arv tiotsüanatokompleksis on 4). Tasakaalu väljendab lühendatud ioonvõrrand:



Kui tiotsüanaatioonide kontsentratsioon lahuses on üsna suur, nihkub reaktsiooni tasakaal tugevasti tiotsüanatokompleksi tekke suunas, mistõttu lahus värvub siniseks. Lahjendamisel tiotsüanaatioonide kontsentratsioon lahuses väheneb, vee kontsentratsioon aga kasvab. Seetõttu nihkub tasakaal uuesti roosa värvusega akvakompleksi tekkimise suunas (vahepealne lilla värvus tekib sel juhul, kui neid komplekse on lahuses võrreldavas hulgas).

Ainete kontsentratsioonide suhte muutmisega lahuses saab nihutada ka paljude teiste komplekside vahelist tasakaalu. Akvakompleksid on üldiselt püsivamad happelises lahuses, hüdroksokompleksid aga aluselises lahuses. Ammiinkomplekside püsimiseks on enamasti vajalik suur amoniaakhüdraadi kontsentratsioon lahuses. Seetõttu saab lahusele happe, leelise või ammoniaakhüdraadi lisamisel nihutada vastavate komplekside vahelist tasakaalu lahuses.

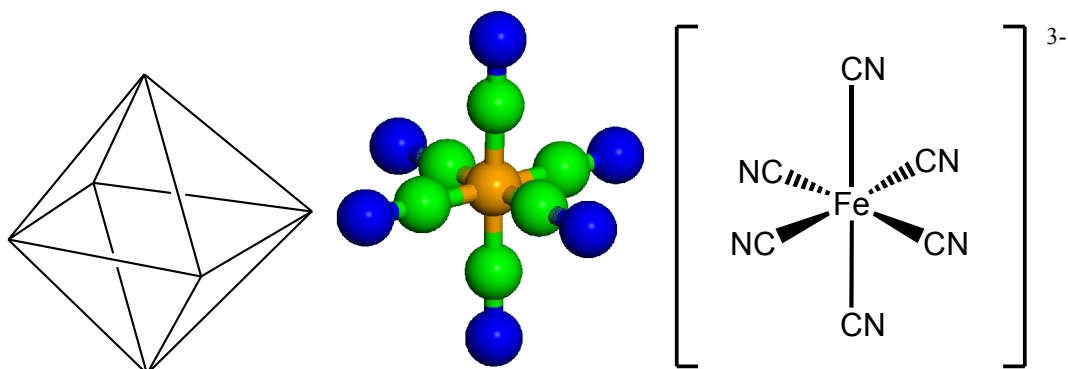
Kui üks kompleksidest on eriti püsiv (tema püsivuskonstant on väga suur), siis pole kontsentratsioonide muutmisega enamasti võimalik nihutada tasakaalu teiste, vähempüsivate komplekside tekke suunas. Näiteks moodustavad nii Fe^{2+} - kui ka Fe^{3+} -ioonid CN^- -ioonidega väga püsiva heksatsüanokompleksi, mis ei lagune ka lahuse väga tugeval lahjendamisel. Tuleb siiski arvestada, et tugevalt happelises lahuses võivad tsüanokompleksid laguneda, andes saadusena väga mürgise ja kergesti lenduva vesiniktsüaniidhappe ehk sinihappe (HCN).

5. Tüüpilised koordinatsiooni arvud ja komplekside kuju

Levinumad on paarisarvulise koordinatsiooni arvuga kompleksühendid, paaritu arvulise koordinatsiooni arvuga kompleksid on suhteliselt vähelevinud.

• Koordinatsiooni arv 6

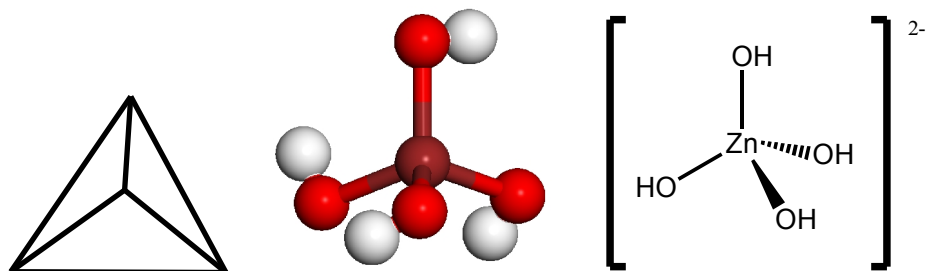
See on enamiku tuntumate d-metallide ja p-metallide katioonide (Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} jt) põhiline koordinatsiooni arv kompleksühendites. Koordinatsiooni arvu 6 korral paiknevad ligandid enamasti oktaedriliselt ümber tuuma. Oktaedril (ehk korrapärasel nelinurksel bipüramiidil) on 6 tippu ja 8 tahku, kusjuures iga tahk on võrdkülgne kolmnurk.



Oktaeeder ja oktaeedriline $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleksanioon.

• **Koordinatsiooni arv 4**

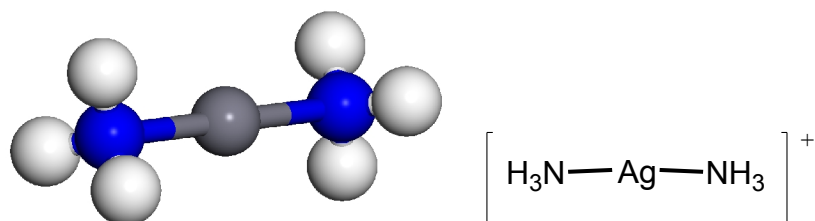
See on mõnede väiksemate katioonide (näiteks Zn^{2+} , Be^{2+}) maksimaalne koordinatsiooni arv kompleksühendites, kuid koordinatsiooni arv 4 võib esineda ka teistel katioonidel (eelkõige suhteliselt suuremate ligandide korral). Koordinatsiooni arvu 4 korral paiknevad ligandid enamasti tetraeedriliselt ümber tuuma. Tetraeedril (ehk korrapärasel kolmnurksel püramiidil) on 4 tippu ja 4 tahku, kusjuures iga tahk on võrdkülgne kolmnurk.



Tetraeeder ja tetraeedriline $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ kompleksanioon.

• **Koordinatsiooni arv 2**

See on I B või II B rühma metallide oksüdatsiooniastmes I katioonide (Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Hg_2^{2+}) maksimaalne koordinatsiooni arv kompleksühendites, kuid erandina võib see esineda ka mõnedes teiste katioonide kompleksides. Koordinatsiooni arvu 2 korral paiknevad ligandid lineaarselt, teine teisel pool tuuma.



Lineaarne $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ komplekskatioon.

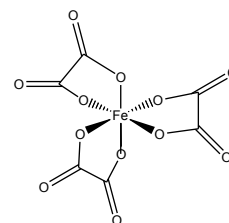
- **Suuremad koordineerimisarvud**

5. ja 6. perioodi siirdemetallide katioonid saavad enamasti moodustada ka suurema koordineerimisarvuga kompleksühendeid kui 6 (mõnedel f-elementidel esineb isegi komplekse koordineerimisarvuga 12).

6. Keerulisema struktuuriga kompleksühendid

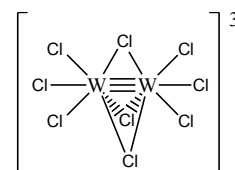
a) Kompleksid mitmehambaliste ligandidega

- Mitmehambalised ligandid saavad anda sidet mitme elektronipaariga, st. täita mitu koordineerimiskohta korraga. Mitmehambaliste ligandide puhul tekivad kompleksühendis sageli 5-6 aatomilised kinnised tsüklid. Vastavaid komplekse nimetatakse **kelaatideks** (*kelaat* – kr.k. “vähi sõrg”). Kelaadi tekkeks peavad ligandid olema sobiva suuruse ja kujuga. Kõige levinumad on kahehambalised ligandid, näiteks: $C_2O_4^{2-}$ ehk oksalaatioon (oblikhappe ehk etaandihappe anioon), $:NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: ehk etüleendiamiin jt. Tuntakse ka kolme-, nelja- ja isegi kuuehambalisi ligande. Kuuehambaline ligand on näiteks etüleendiamiintetraetaanhappe anioon (EDTA), mida kasutatakse laialdaselt mitmete katioonide kontsentratsiooni kompleksomeetrilisel määramisel.
- **Sisekompleksühend** on kelaat, kus ligandid on seotud tuumaga nii tavalise kovalentse sideme kui ka koordinatiivse (doonor-aktseptor) sidemega. Seda tüüpi kompleks on näiteks heem (hemoglobiini ja klorofüllü keskmine osa).



b) Mitmetuumalised kompleksid

- Mitmetuumalistes kompleksühendites on tuumad enamasti ühendatud ühe või mitme ligandi ehk silla abil. Vastavatel ligandidel peab olema vähemalt kaks vaba elektronipaari. Tüüpilised sildligandid on OH^- , O^{2-} ja Cl^- . Mitmetuumalised on mitmed oksokompleksid, näiteks $K_2[Cr_2O_7]$ ehk kaaliumdikromaat on kahetuumaline kompleks: $[O_3Cr-O-CrO_3]^{2-}$.
- **Klaster** on mitmetuumaline kompleks, kus tuumad on omavahel vahetult keemilis(t)e sideme(te)ga ühendatud. (*cluster* – i.k. kobar, rühm). Klastrid on eriti iseloomulikud molübdeenile ja volframile. Volfram moodustab näiteks klatri: $[W_2Cl_9]^{3-}$.



1. Kompleksühendite isomeeria

Isomeerid on sama koostise, kuid erineva struktuuri (ja omadustega) ained.

Olulisemad kompleksühendite isomeeria liigid

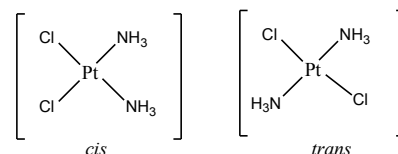
a) Üldised isomeeria liigid, mis ei seostu ainult kompleksühenditega

- **geomeetriline ehk cis-trans isomeeria** – eri tüüpi ligandide erinev paigutus isomeerides:

cis – sama tüüpi ligandid on lähestikku (samal pool tsentraalaatomit);

trans – sama tüüpi ligandid on vastasendis (tsentraalaatomi vastasküljel).

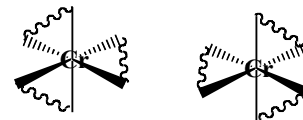
Geomeetriline isomeeria võib esineda nii



oktaedriliste kui ka ruudukujuliste komplekside korral, näiteks $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]^0$ ehk diammiindikloroplaatina(II), kuid

ei esine tetraedrilistel kompleksidel.

- **optiline ehk peegelisomeeria (kiraalsus)** esineb keerulisemate komplekside (nt. kelaatide) korral. Ligandide vahekaugused on võrdsed, kuid isomeerid on teineteise peegelpildid. $[\text{Cr}((\text{NH}_2\text{CH}_2)_2)_3]^{3+}$.



b) Isomeeria liigid, mis on iseloomulikud ainult kompleksühenditele

- **ionisatsiooni-isomeeria** – eri tüüpi anioonsete ligandide erinev jaotus sise- ja välissfääri vahel: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$ vs $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]\text{Cl}$
- **hüdraatne (solvaatne) isomeeria** – eelmise erijuht, vee (lahusti) molekulide erinev jaotumine sise- ja välissfääri vahel. Hüdraatne isomeeria avaldub kristallveega komplekside korral (tahkes olekus). See, milline kompleks tekib, sõltub sünteesi tingimustest (ligandide ja vee kontsentratsioonide suhtest).

