



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

M12_P24

PALADIJUM I PLATINA

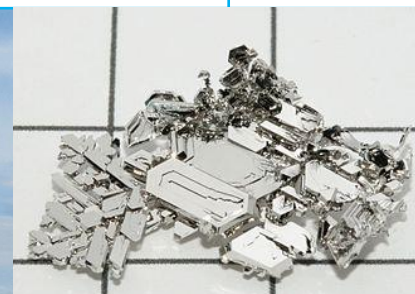
- *Otkriće:* 1803, William Hyde Wollaston
- *Ime:* po asteroidu „Pallas“, koji je zauzvrat imenovan po grčkoj boginji mudrosti „Pallas“

Atomski broj	46
Grupa	10
Perioda	5
Kategorija	d-metal
A_r	106,42
Elek. konf.	[Kr] 4d ¹⁰

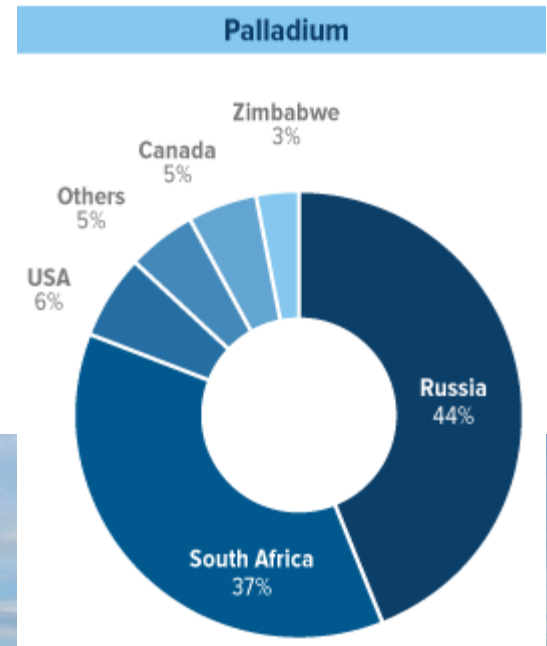
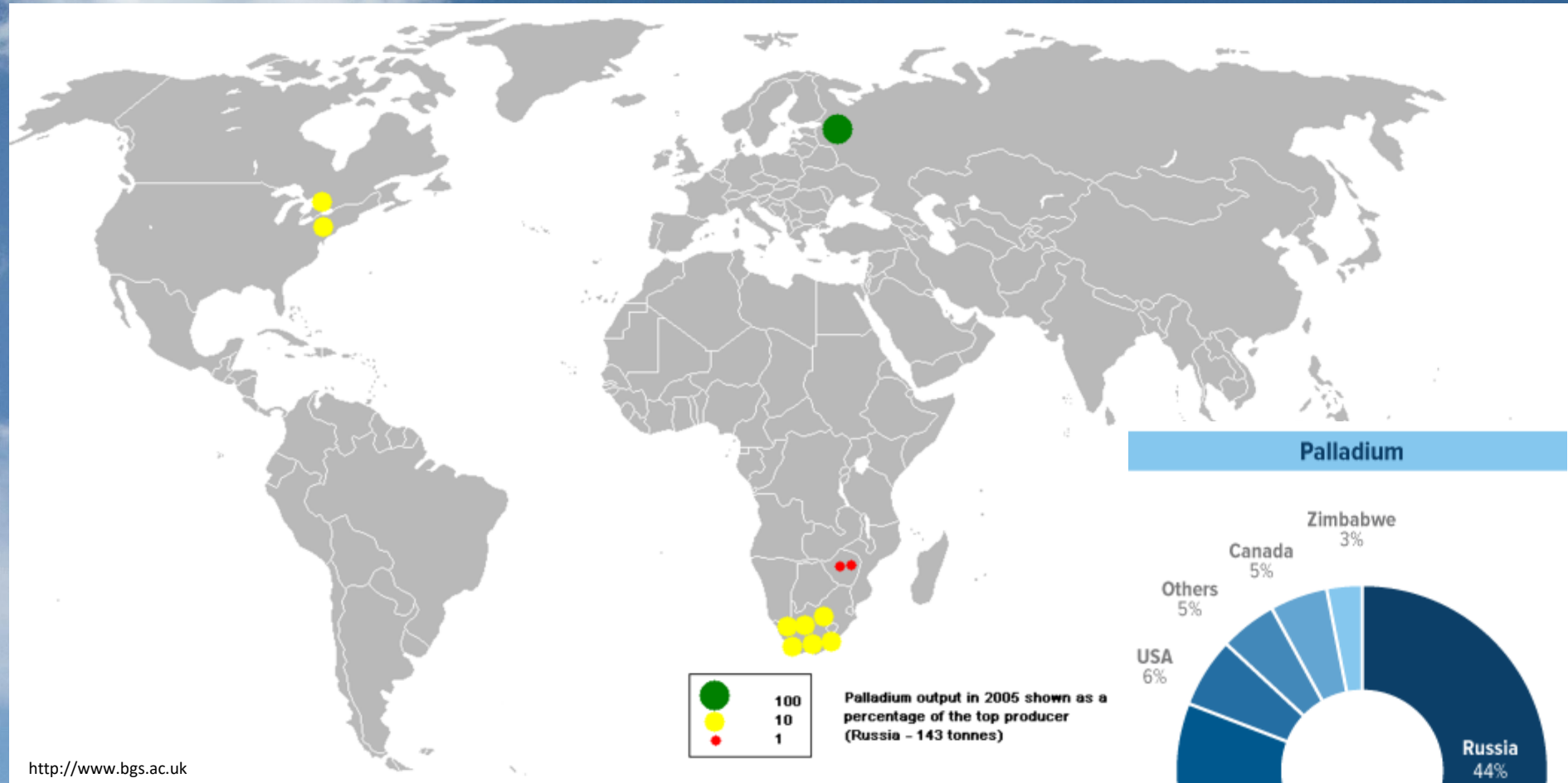


- *Otkriće:* poznata od strane domorodaca Jučne Amerike još pre Kolumba, u Evropu doneta 1750
- *Ime:* od španske reči „platina“ – znači malo srebro

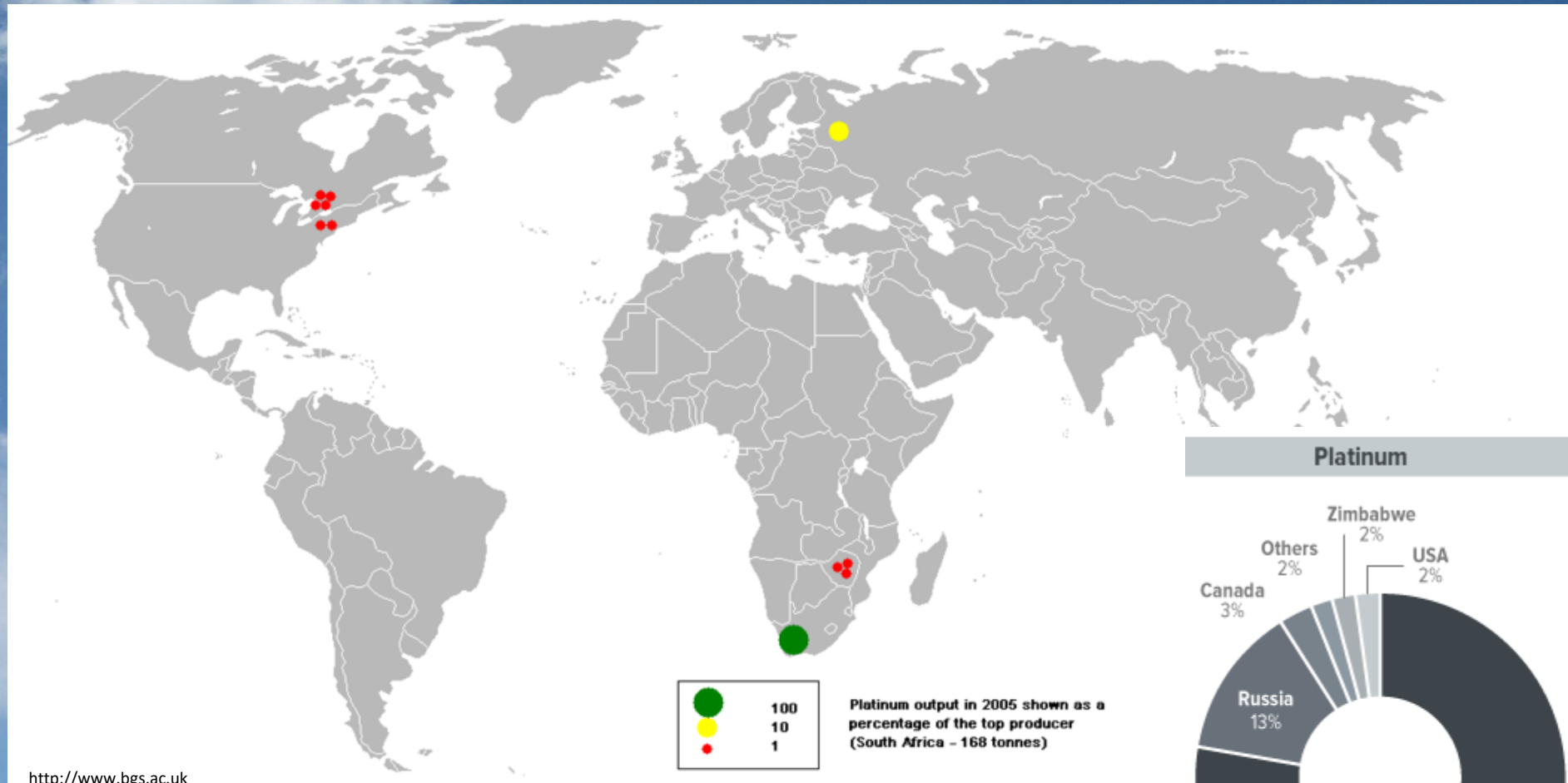
Atomski broj	78
Grupa	10
Perioda	6
Kategorija	d-metal
A_r	195,084
Elek. konf.	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹



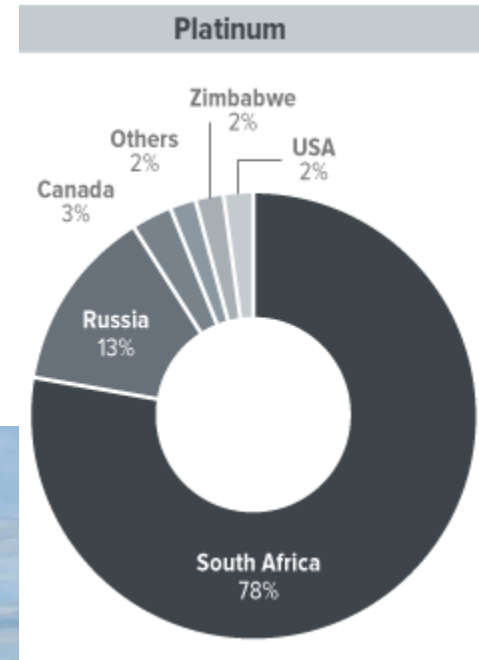
➤ Svetska proizvodnja paladijuma



➤ Svetska proizvodnja platine



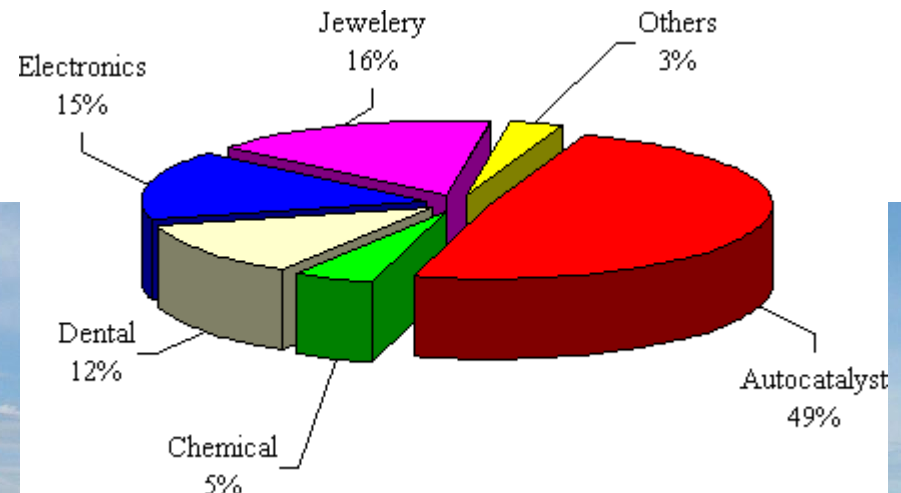
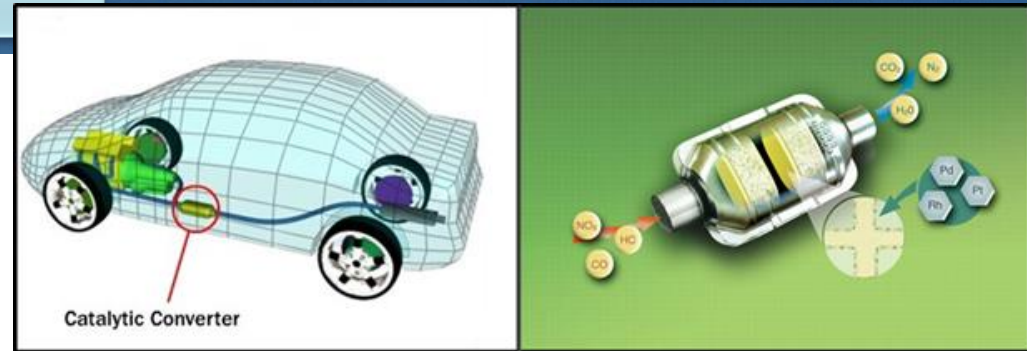
<http://www.bgs.ac.uk>



Primena

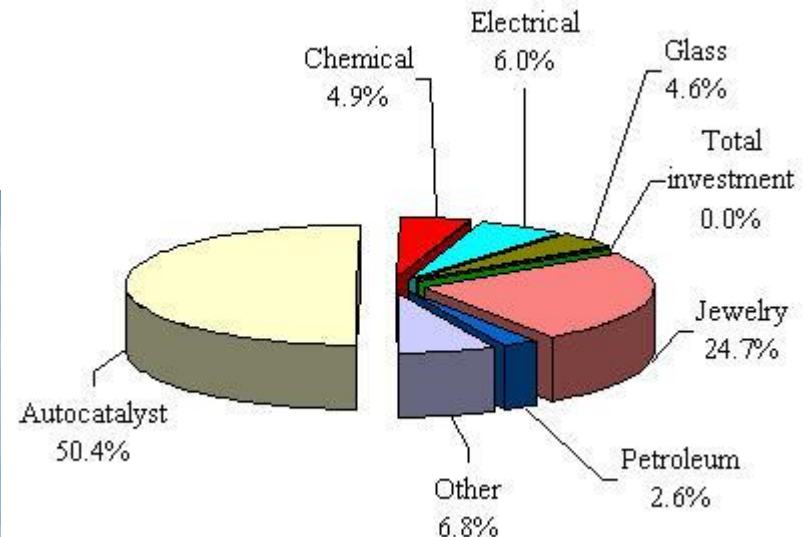
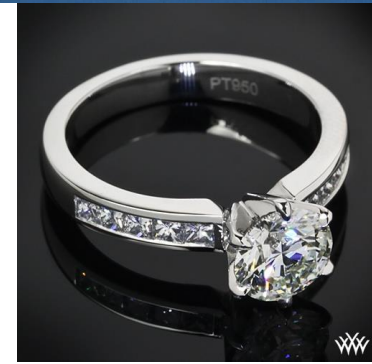
➤ *Paladijum:*

- Katalizator u auto industriji
- U industriji nakita
- *Belo zlato* – legura zlata koje se obezbojava legiranjem sa drugim metalom, najčešće paladijumom
- Elektronska industrija (lap topovi, mobilni telefoni)
- Kao katalizator u hemijskim reakcijama hidrogenizacije, dehidrogenizacije
- Medicina – brahiterapija ^{103}Pd

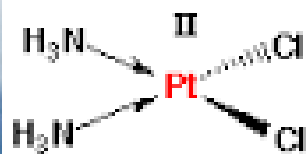


➤ *Platina:*

- Juvelirstvo
- Katalizator u auto industriji
- Katalizator u hemijskoj industriji (proizvodnja azotne kiseline, silikona, benzena)
- Elektronska industrija (hard diskovi, optička vlakna, LDS, pejsmejkeri)
- Zubarsvto
- Jedinjenja platine u hemoterapiji



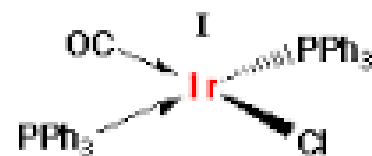
Important square planar d^8 -complexes



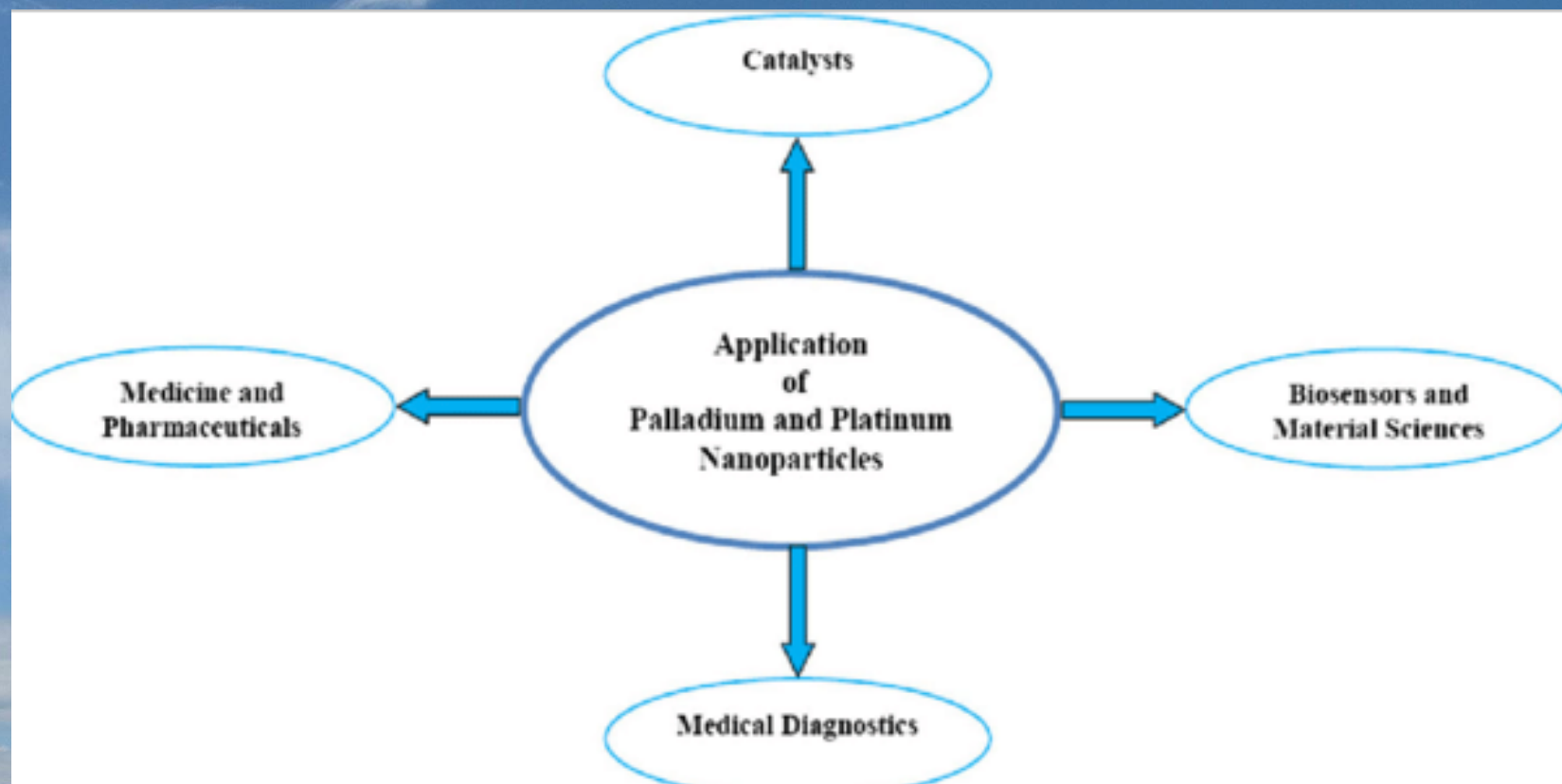
"Cis-Platin"



Wilkinson's Catalyst



Vaska's Catalyst



Fizičke osobine

✓ Paladijum



■ Group	10	■ Melting point	1554.8°C, 2830.6°F, 1828 K
■ Period	5	■ Boiling point	2963°C, 5365°F, 3236 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	12.0
■ Atomic number	46	■ Relative atomic mass	106.42
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	¹⁰⁶ Pd
■ Electron configuration	[Kr] 4d ¹⁰	■ CAS number	7440-05-3
■ ChemSpider ID	22380	ChemSpider is a free chemical structure database	

✓ Atomic data



■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.10			■ Covalent radius (Å)			1.30		
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	54.225			■ Electronegativity (Pauling scale)			2.20		
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	
	804.389	1874.71	3177.26	-	-	-	-	-	

Platina



Group	10	Melting point	1768.2°C, 3214.8°F, 2041.4 K
Period	6	Boiling point	3825°C, 6917°F, 4098 K
Block	d	Density (g cm ⁻³)	21.5
Atomic number	78	Relative atomic mass	195.084
State at 20°C	Solid	Key isotopes	¹⁹⁵ Pt
Electron configuration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	CAS number	7440-06-4
ChemSpider ID	22381	ChemSpider is a free chemical structure database	

Atomic data



Atomic radius, non-bonded (Å)	2.13	Covalent radius (Å)	1.30					
Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	205.321	Electronegativity (Pauling scale)	2.2					
Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	864.393	1791.057	-	-	-	-	-	-

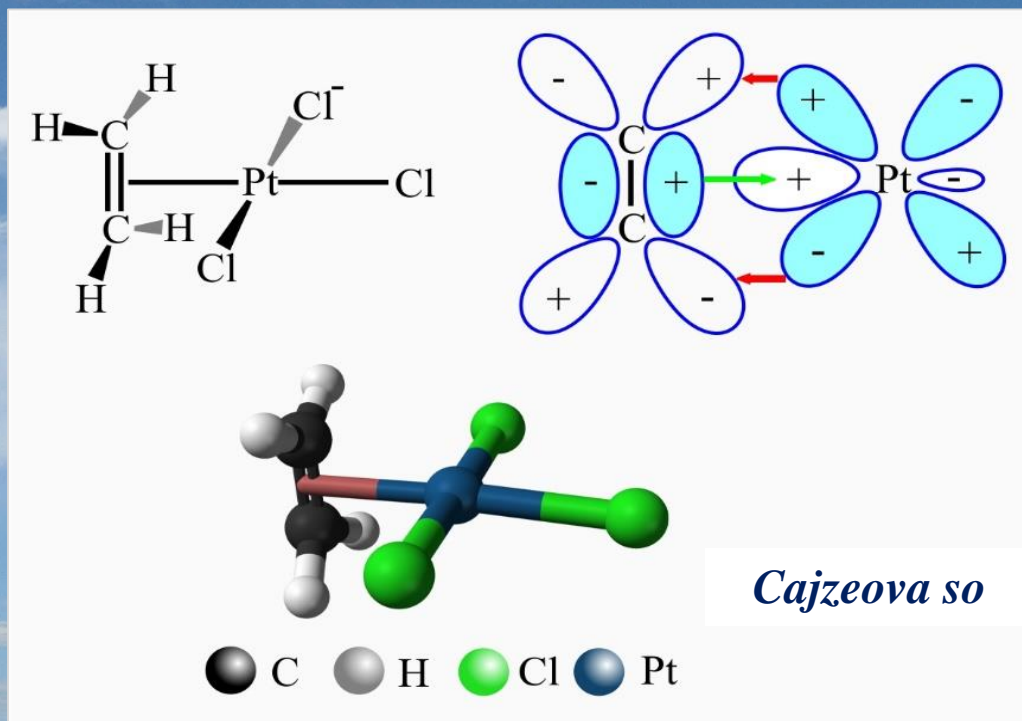
Hemijske osobine

- Prema hemijskom ponašanju jona Pd(II) i Pt(II), ova dva plemenita metala imaju mnogo zajedničkih osobina.
- Neka jedinjenja ovih jona slična su jedinjenjima Ni(II), iste valentne elektronske konfiguracije d^8 .
- U hemiji su poznate izomorfne soli jona $[M(CN)_4]^{2-}$, ($M = Ni, Pd, Pt$).
- Oba ova elementa se lako oksiduju do stanja M(IV) sa kojim grade neka značajna jedinjenja.

- Između Pd i Pt sa jedne i Ni sa druge strane postoje i neke bitne razlike:
- Pd i Pt ne grade binarne karbonile
 - kvadratno-planarni kompleksi Pd(II) su umereno reaktivni, a kompleksi Pt(II) prilično inertna jedinjenja za razliku od Ni(II) kompleksa koji su kinetički vrlo labilni.
- Kvadratno-planarna struktura je tipična za komplekse Pd i Pt sa koordinacionim brojem metala 4. Ovi elementi retko grade komplekse sa koordinacionim brojem 5 i 6, dok Ni(II) ima brojne komplekse Oh strukture sa koordinacionim brojem 6.

- Od svih platinskih i plemenitih metala, Pd i Pt najlakše grade komplekse sa ligandima koji se vezuju za metal preko ugljenika, (Pd(II)-alilni kompleksi i Pt(II)-olefinski kompleksi).
- U koordinacionoj hemiji proučeni su neki važni kompleksi Pt u kojima su ligandi nezasićeni ugljovodonici.
- Veza M - L u njima ostvaruje se preko π -elektronskog para nezasićene veze ugljovodonika.

➤ Najpoznatije jedinjenje tog tipa je *Cajzeova so*: $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$. Ovaj kompleksni jon ima kvadratno planarnu strukturu u kojoj su jon Pt^{2+} i 3Cl^- liganda u jednoj ravni a četvrti ligand *eten* je u ravni normalnoj na osnovnu ravan molekula. To je inače najranije otkriveno jedinjenje tog tipa (1824 godine). Slične komplekse platina gradi sa nezasićenim ugljovodonicima s trostrukom vezom.



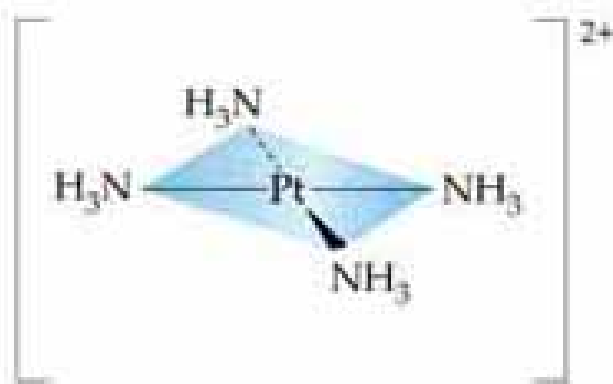
- Elementarna platina je inertna, reaguje sa vrelom carskom vodom pri čemu nastaje *hloroplatinska kiselina*:



Pt u vreloj carskoj vodi

Kompleksi M(II)-jona, d^8 konfiguracija

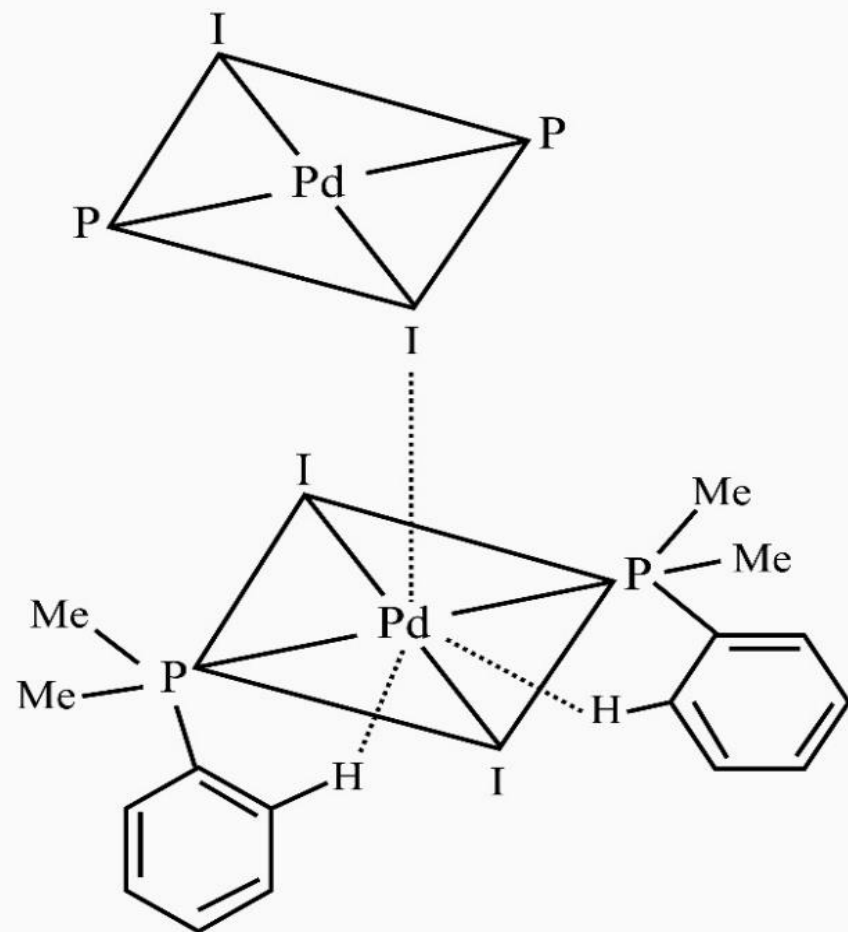
- Sa d^8 -elektronskom konfiguracijom jona i paladijum i platina grade tipične kvadratno-planarne komplekse.
- Po pravilu, kompleksi Pd su manje stabilni i u kinetičkom i u termodinamičkom smislu.
- Zbog inertnosti u kinetičkom smislu Pd(II) i Pt(II) su dobro proučeni i imali su važnu ulogu u razvoju hemije koordinacionih jedinjenja.
- Dobro su proučeni svi geometrijski izomeri za ovaj tip kompleksa i mehanizam izmene liganada baš na kompleksima ovih metala sa koordinacionim brojem metala 4.
- Zbog inertnosti kompleksi Pt(II) se mogu oksidovati do kompleksa Pt(IV) i da pritom sačuvaju prvobitnu konfiguraciju i geometrijski raspored liganada.



- Postoje svi mogući tipovi mononuklearnih kompleksa paladijuma i platine tipa: $[ML_4]^{2+}$, $[ML_3X]^+$, *cis,trans*- $[Ml_2X_2]$, $[MLX_3]^-$, $[MX_4]^{2-}$ u kojima je $M = Pd(II)$ ili $Pt(II)$, L – neutralni monodentantni ligand, a X^- monodentantni anjonski ligand.
- Sa helatnim ligandima ovi metali grade unutrašnje soli kompleksnog tipa i to sa β -diketonima, dimetilglioksimom i salicilaldoksimom.
- I Pd i Pt imaju veliki afinitet da se vezuju sa ligandima preko atoma N, zatim P, As, S i Se, a vrlo mali afinitet za vezivanje preko kiseonika i fluora.
- Jačina veze $M - L$ u kompleksima posledica je jake interakcije $d\pi$ -elektrona metala iz d_{xy} , d_{xz} i d_{zy} energetskih nivoa sa slobodnim $d\pi$ -nivoima liganda. *Trans*-izomeri su slabije polarni, imaju manji dipolni moment i manje su stabilni u odnosu na *cis*-molekule.

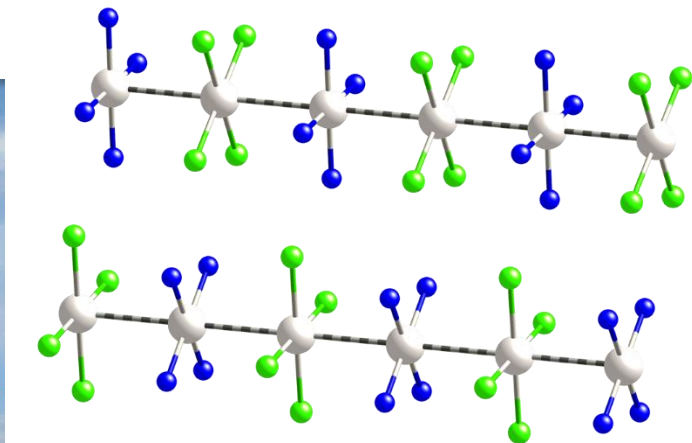
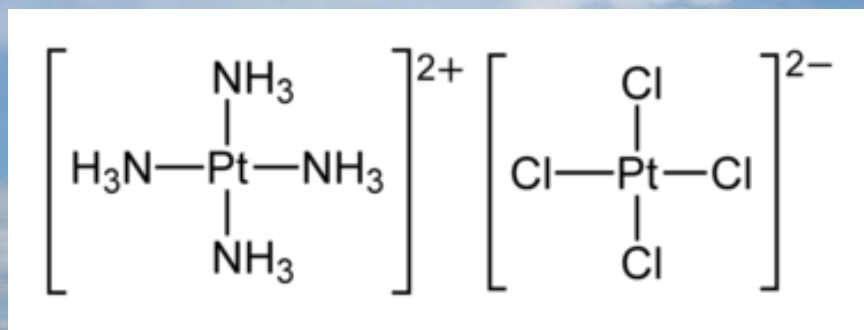
➤ Ima slučajeve da kvadratno-planarni kompleksi iz rastvora vezuju 2 molekula rastvarača u *trans*-položaju i tako nastaju kompleksi oktaedarske strukture.

➤ Postoje podaci da i u kristalnom stanju postoje jake interakcije u aksijalnom položaju između elemenata u ligandu (α -atom iz fenil-grupe u kompleksu na slici), a *trans* položaj zauzima atom-ligand susednog molekula i nastaje deformisani kompleksni jon sa pseudosedam koordinacionim brojem Pd(II).

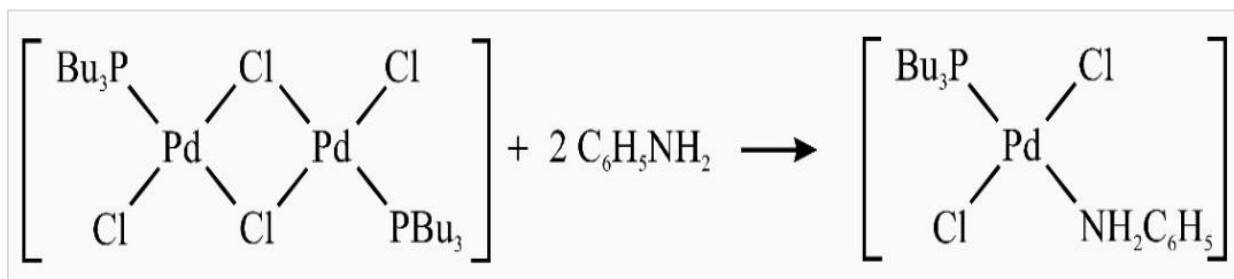


Struktura *trans*-PdI₂(PMe₂Ph)₂

- Najvažnija jedinjenja Pd i Pt su *tetrahlorometalati*, crvene boje, koji kristališu iz rastvora različitih jedinjenja Pd(II) i Pt(II) u HCl kiselini sa jednovalentnim katjonima; $K_2[PtCl_4]$ i $Na_2[PtCl_4]$ su u vodi rastvorna jedinjenja i polazne supstance za sintezu kompleksa Pt(II).
- Oni sadrže planarne anjone $[PtCl_4]^-$ jedan iznad drugog ali na većem rastojanju nego što bi bila veza M – M, a između njih su hloridni mostovi.
- Grade i soli tipa $[ML_4]^{2+}[MX_4]^{2-}$, a najpoznatija je **Magnusova so**, zelene boje u kojoj su katjon i anjon u paralelnim ravnima, jedan iznad drugog: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.



- Binuklearni kompleksi ovih metala sa X-anjon most ligandima se u reakcijama sa drugim ligandima razlažu.



Razlaganje binuklearnog kompleksa Pd(II)

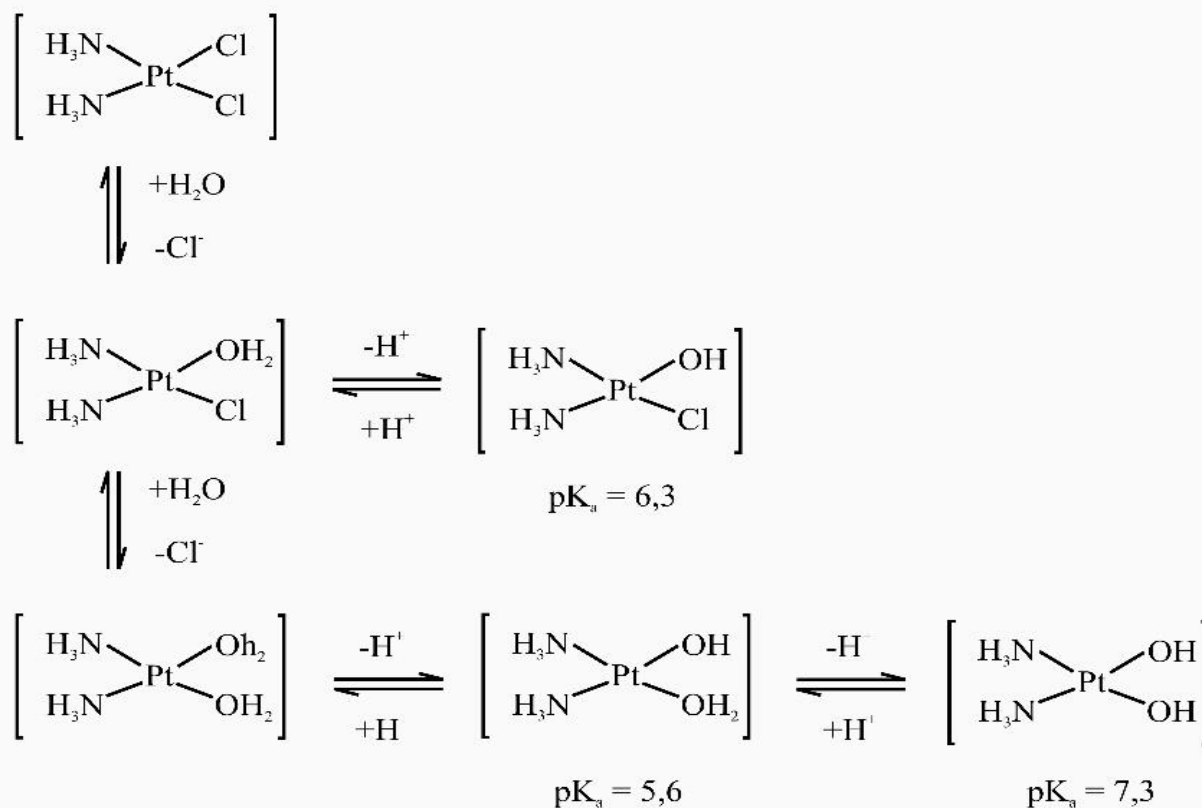
- Platina(IV), d^6 -elektronske konfiguracije, gradi termodinamički stabilne i kinetički inertne oktaedarske komplekse i katjanskog i anjanskog tipa od $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ do $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Primena kompleksa Pt(II) u hemoterapiji

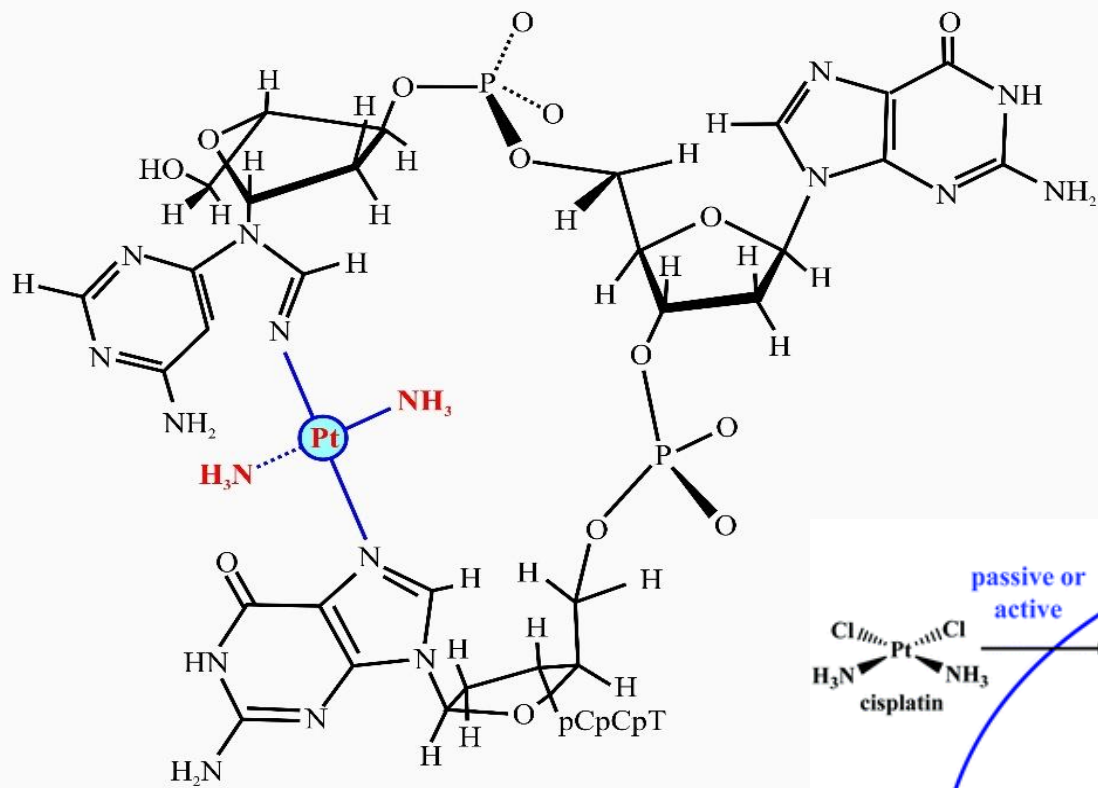
- Platina(II) gradi veći broj kompleksa sa različitim ligandima tipa $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$ kvadratno-planarne strukture koji postoje u obliku *cis*- i *trans*- izomera.
- **Cis-diamindihloroplatina(II)**, $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ u rastvoru hidrolizuje i može hloridne ligande da zameni vodom, a oni dalje mogu biti zamenjeni ligandima koji se koordiniraju preko kiseonika ili azota.
- Biohemijska ispitivanja su pokazala da ovo kompleksno jedinjenje reaguje sa proteinima (RNK, DNK) preko N-atoma histidina, a može direktno da inhibira DNK replikacije vezivanjem preko delova molekula koji sadrže guanin, pa je kompleks *cis*-diamindihloro platina (II) aktivni agens u lečenju tumora ovarijuma.

- *Trans-izomeri kompleksa* ovog tipa su inaktivni bez obzira što imaju izrazitiju reakcionu sposobnost. Zanimljivo je na primer, da su *cis*-izomeri znatno toksičniji i lako truju bubrežni sistem pacijenata.
- Kompleks *cis-[PtCl₂(NH₃)₂]* se u organizam unosi intravenski u smesi sa rastvorom NaCl fiziološke koncentracije, tako da NaCl sprečava hidrolizu kompleksa i pomaže da najveći deo nepromenjenog molekula leka preko krvi stigne do obolelih ćelija.
- U ćeliji zbog niže koncentracije Cl⁻ jona, dolazi do hidrolize kompleksa i nastali kompleks *cis-[PtCl(H₂O)(NH₃)₂]⁺* pri fiziološkim uslovima zamenjuje molekul vode i vezuje se najčešće za N-7 atom azota iz guanina, a potom za još jedan atom azota (tzv. GG koordinacija).

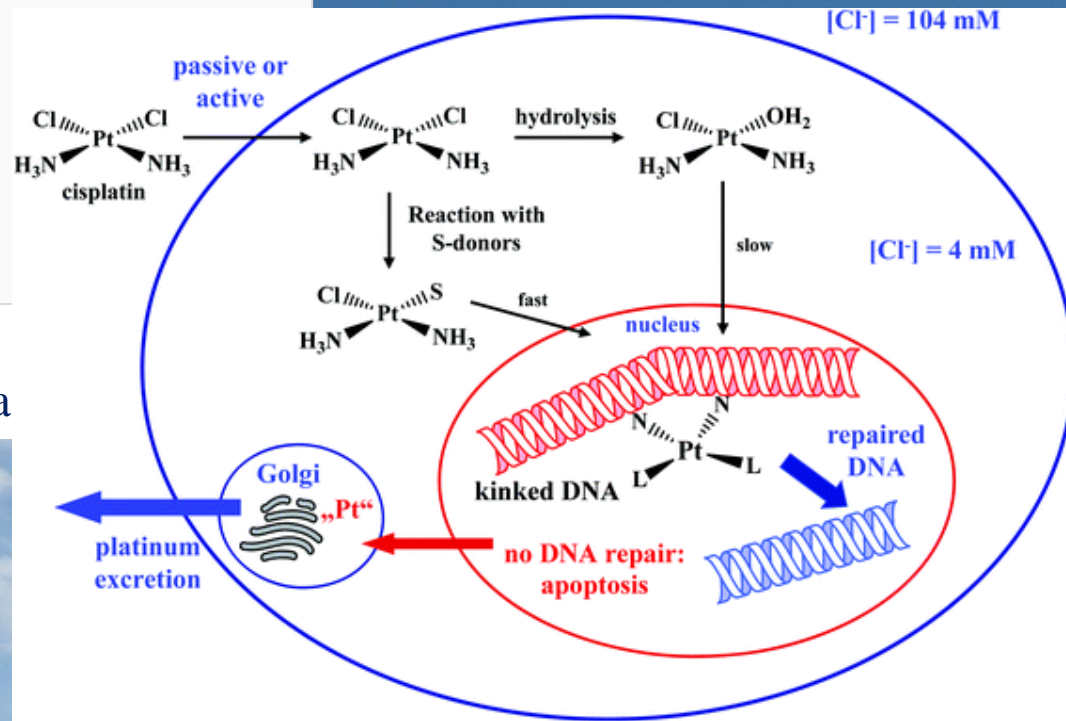
- Kompleksi sa bidentantnim anjon-ligandima (oksalat, malonat), su kinetički vrlo stabilni ali i izrazito fiziološki aktivni, no verovatno nakon enzimske aktivacije.
- Kompleksi drugih platinskih metala imaju znatno slabije antikancer dejstvo.



Hidroliza cis-diamindihloro Pt(II) kompleksa



Šema reakcija izmena liganada *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ kompleksa sa fragmentima



https://www.youtube.com/watch?v=Wq_up2uQRDo

- Platina ima veliki afinitet za vezivanje sa ligandima preko *sumpora*, pa aaminski kompleksi Pt(II) uneti u organizam kao citostatici mogu reagovati i sa drugim biomolekulima, pogotovu sa onima koji sadrže tiolne (- SH) i tioetarske (- SCH₃) grupe.
- Te interakcije Pt, tzv. "meke" Lewis-ove kiseline sa tzv. "mekim" Lewis-ovim bazama imaju negativan efekat na antitumorsku aktivnost ovog leka.