



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



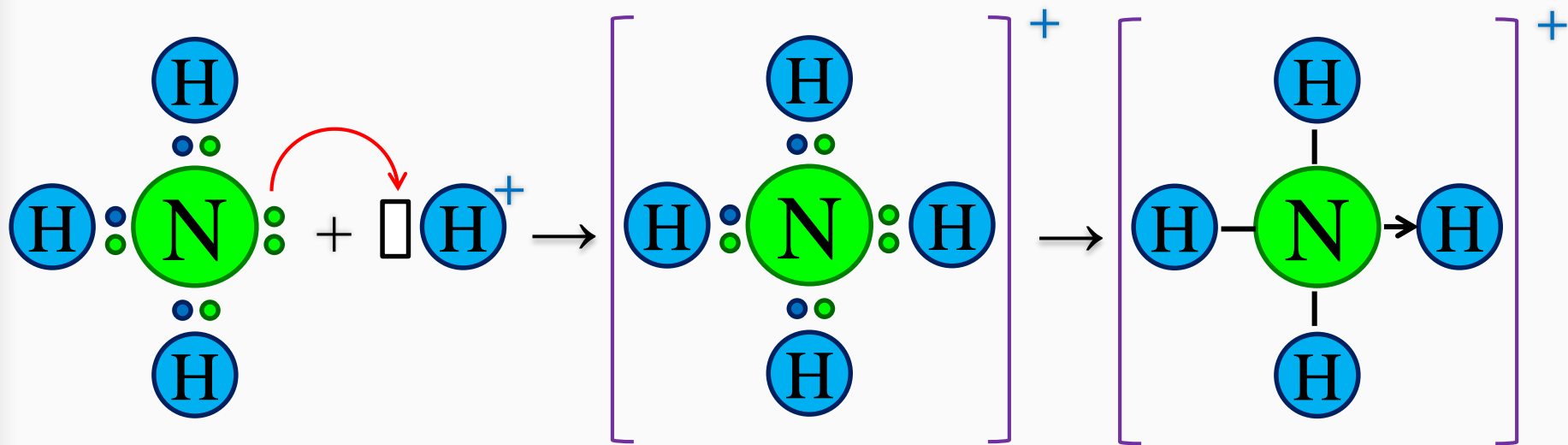
Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. Dr. Nenad S. Krstić

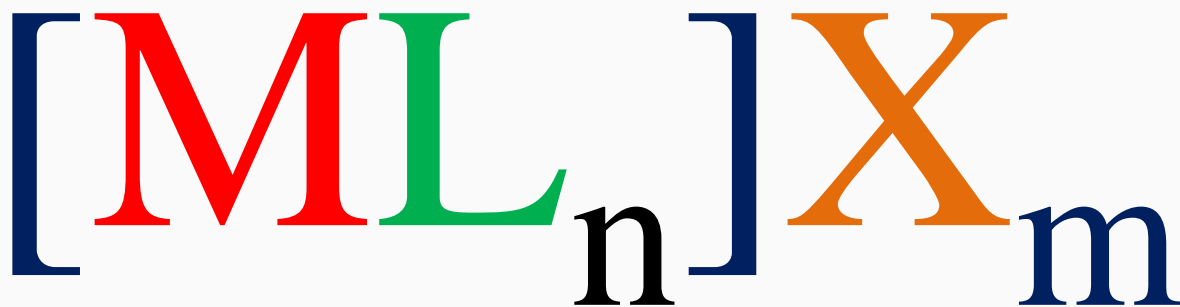
K1_P3

Koordinativna (koordinaciona)–kovalentna veza



Kompleksna (koordinaciona) jedinjenja

- Kompleksna ili koordinaciona jedinjenja su složena jedinjenja metala sa neorganskim ili organskim molekulima i jonima – ligandima.
- Opšta formula kompleksnog jedinjenja je



➤ Kompleksno jedinjenje se sastoji iz dva dela:

1) deo koji se nalazi u uglastoj zagradi ML_n , **unutrašnja sfera kompleksa i**

2) deo van zagrade X_m , **spoljašnja sfera kompleksa.**

gde je:

- **M** - centralni atom (jon metala),
- **L** - ligand,
- **n** - broj liganada (monodentatnih) koji odgovara koordinacionom broju jona metala,
- **X** - odgovarajući jon izvan koordinacione sfere metala.

Centralni atom

- Centralni atom u kompleksnim česticama je, prevashodno **jon**, ali može biti i atom metala.
- Najveći broj kompleksa grade **prelazni metali** (metali sa elektronima u valentnim **d** energetske podnivoima, potom lantanoidi i aktinoidi).
- Metali ns^1 , ns^2 , $ns^2 np^1$ valentnih elektronskih konfiguracija grade relativno mali broj kompleksnih jedinjenja jer se lako jonizuju, pa stoga grade jedinjenja sa jonskom vezom u reakcijama sa nemetalima
- Na osnovu elektronske konfiguracije centralnih jona/atoma u kompleksu, metali se mogu razvrstati u nekoliko grupa.

Prva grupa

- Ovde spadaju centralni atomi $ns^2 np^6$ elektronske konfiguracije. Takvu elektronsku konfiguraciju imaju joni alkalnih, zemnoalkalnih i d-metala koji u osnovnom stanju imaju od $d^1 - d^6$ valentnih elektrona.
- Alkalni i zemnoalkalni metali grade malo koordinacionih jedinjenja.
- d-metali u obliku jona bez d-elektrona grade komplekse sa ligandima preko donor atoma visoke elektronegativnosti ($F^- > O_{\text{helat}} > OH^- > H_2O \gg N_{\text{helat}} > Cl^- > NH_3 > S^{2-}$).

Centralni atom u obliku jona
elektronske konfiguracije
 $1s^2$ ili $ns^2 np^6$

Valentne elektronske konfiguracije jona metala							
s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6
Li ⁺	Be ²⁺						
Na ⁺	Mg ²⁺						
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺	
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Tc ⁷⁺	Ru ⁸⁺
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Re ⁷⁺	Os ⁸⁺
Fr ⁺	Ra ²⁺	Ac ³⁺	Th ⁴⁺	Pa ⁵⁺	U ⁶⁺		

Druga grupa

- metali koji u obliku pozitivnih jona imaju elektronsku konfiguraciju $(n-1)d^{10} ns^2$.
- Ovde spadaju joni metala prve 4 grupe **p elemenata** u Periodnom sistemu, različitog oksidacionog stanja (p^1-p^4 elektronske konfiguracije),
 - Pb^{2+} , Sn^{2+} (p^2),
 - Bi^{3+} (p^3),
 - Te^{4+} (p^4) i
 - Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} $(n-1)s^2p^6d^{10}$.
- Katjoni sa potpuno popunjenim $(n-1)$ energetskim nivoima i $(n-1)s^2p^6d^{10}$ grade slabo rastvorne sulfide i stabilne komplekse sa S-donor ligandima, pre svega jer se lako polarizuju.

➤ Stabilnost kompleksa ovih metala sa uobičajenim ligandima je:



i zato S, NH₃ i CN⁻ istiskuju OH⁻ ili H₂O iz koordinacione sfere metala i daju stabilnije sulfidne, cijanidne, hloridne komplekse.

Ligandi

➤ Ligandi (L) su atomi, joni ili molekuli u koordinacionoj sferi metala, neposredno vezani za centralni metalni atom (M). Sistematizacija liganada se može izvršiti na različitoj osnovi, a najčešće prema:

- naelektrisanju,
- broju i vrsti donorskih atoma.

Anjonski ligandi

- joni halogenih elemenata, halogenidi (F^- , Cl^- , Br^- , I^-),
- hidroksidni jon (OH^-),
- cijanidni jon (CN^-),
- anjoni okso kiselina,
- anjoni karboksilnih kiselina (acetatni, oksalatni, tartaratni jon i drugi karboksilatni anjoni, kao i anjoni aminokiselina)

Podela liganada prema naelektrisanju

Anjonski ligandi

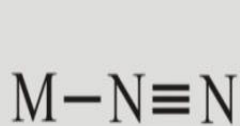
- joni halogenih elemenata, halogenidi (F^- , Cl^- , Br^- , I^-),
- hidroksidni jon (OH^-),
- cijanidni jon (CN^-),
- anjoni okso kiselina,
- anjoni karboksilnih kiselina (acetatni, oksalatni, tartaratni jon i drugi karboksilatni anjoni, kao i anjoni aminokiselina)

Neutralni ligandi

➤ Kao neutralni ligandi ponašaju se mali neorganski molekuli sa slobodnim elektronskim parovima na donor atomu, kao i organski neutralni molekuli, i alkil ili aril supstituisani arsin i fosfin.

➤ Najčešći ligandi tog tipa su:

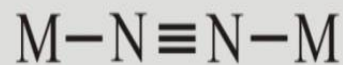
- ✓ voda (H_2O),
- ✓ amonijak (NH_3),
- ✓ ugljenik (II) oksid (CO),
- ✓ etilendiamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$),
- ✓ piridin,
- ✓ bipyridil,
- ✓ alkil i aril arsini (R_3As),
- ✓ alkil i aril fosfini (R_3P).



a)



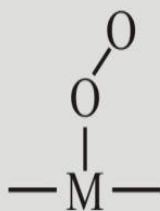
b)



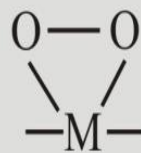
c)

Azot (N_2) kao:

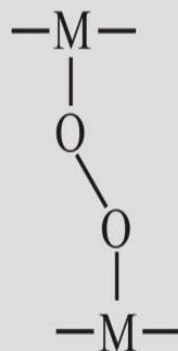
a) monodentatni, b) bidentatni i c) mostni ligand



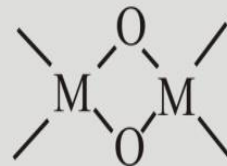
a)



b)



c)



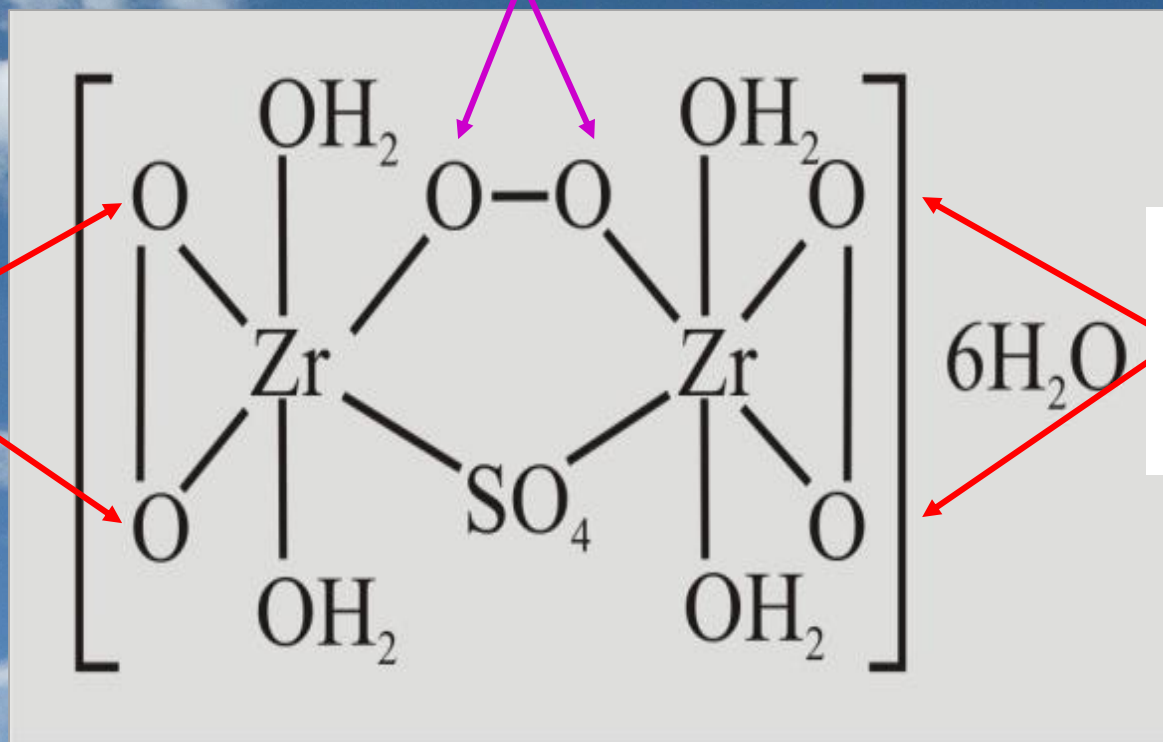
d)

Kiseonik (O_2) kao:

a) monodentatni, b) bidentatni i c) i d) mostni ligand

mostni

bidentatni



bidentatni

Kiseonik kao bidentatni i mostni ligand u kompleksu
 $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Katjonski ligandi

Katjonskih liganada ima malo, karakteristični su sledeći ligandi katjoni:

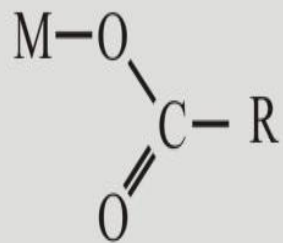
- *nitrozilijum* (NO^+), primer kompleks kobalta $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$ i rutenijuma $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$
- *hidrogen* (H^+), primer kompleks rutenijuma $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$.

Podela liganada prema broju donorskih atoma

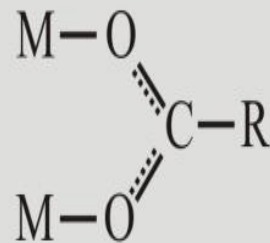
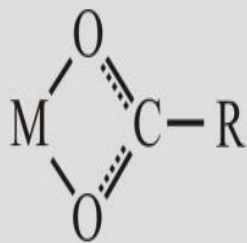
- Monodentatni i
- Polidentatni ligandi

Monodentatni ligandi

- F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
- CN^- , CNS^- , CNO^- ,
- NO_2^- , NO_3^- ,
- H_2O , NH_3 .



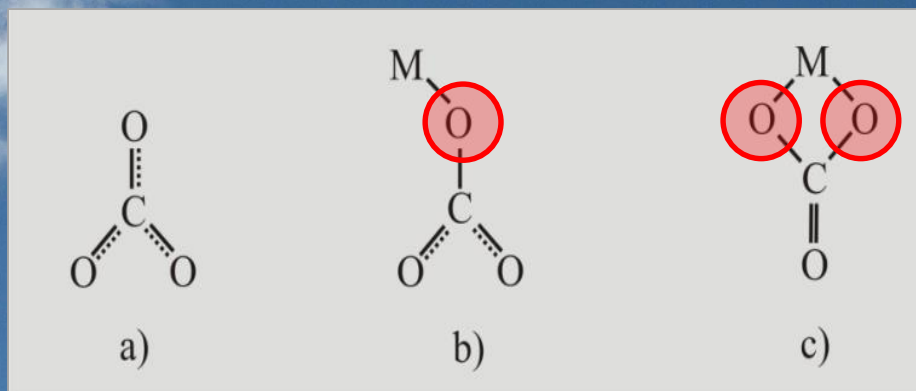
a)



b)

➤ Načini vezivanja karboksilatnog anjona sa centralnim atomom metala

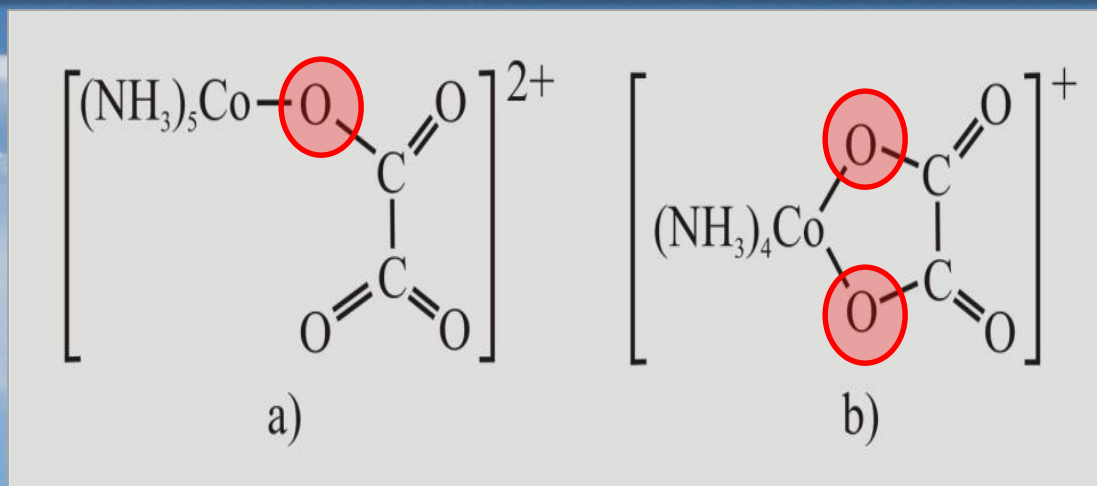
Bidentatni ligandi



L-L

Karbonatni anjon kao:

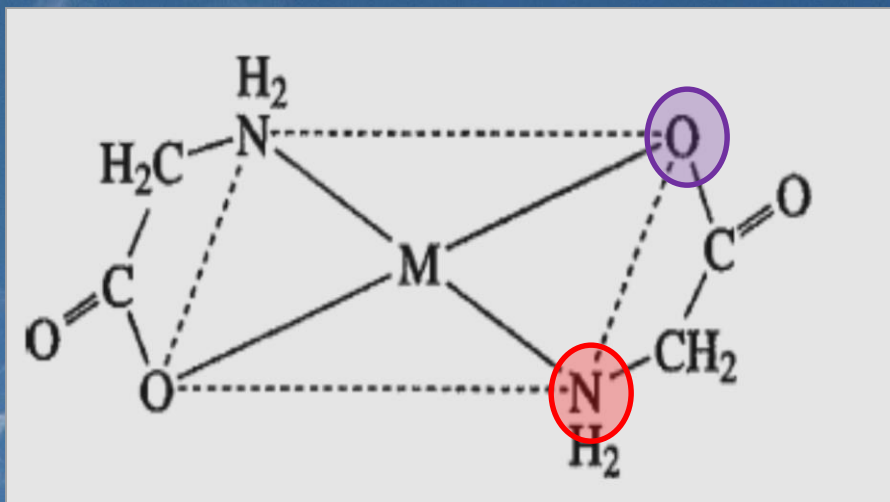
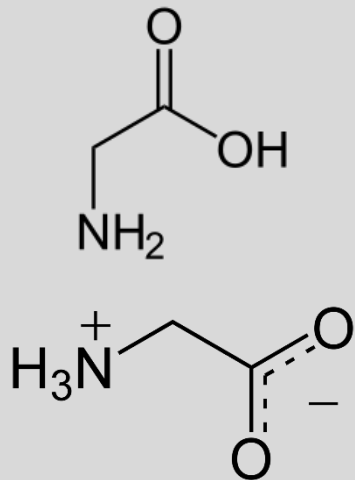
a) slobodan jon, b) monodentatni i c) bidentatni ligand



L-L

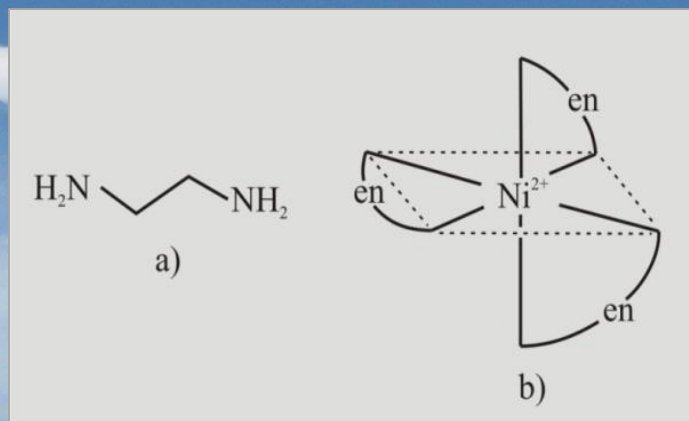
Oksalatni anjon u mešovitim aminskim kompleksima kobalta kao:

a) monodentatni i b) bidentatni ligand



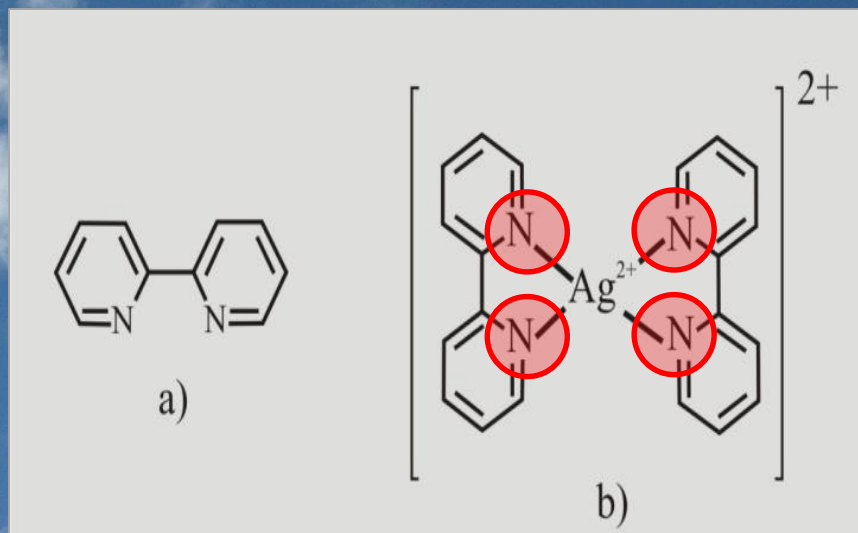
L-L'

Struktura: (a) *glicina*, (b) cviter jona glicina i (c) bis(glicinato) kompleksa tipa $[M(\text{gly})_2]$, M- metal I prelazne serije



L-L

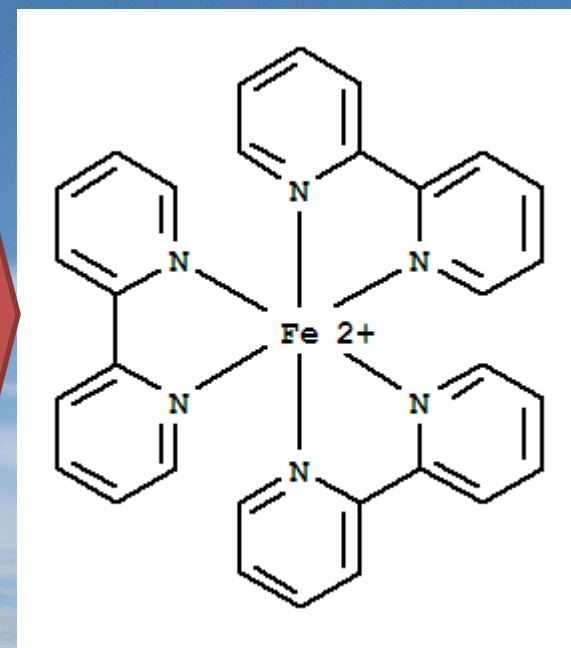
Struktura *etilendiamina* (a) i kompleknog jona $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

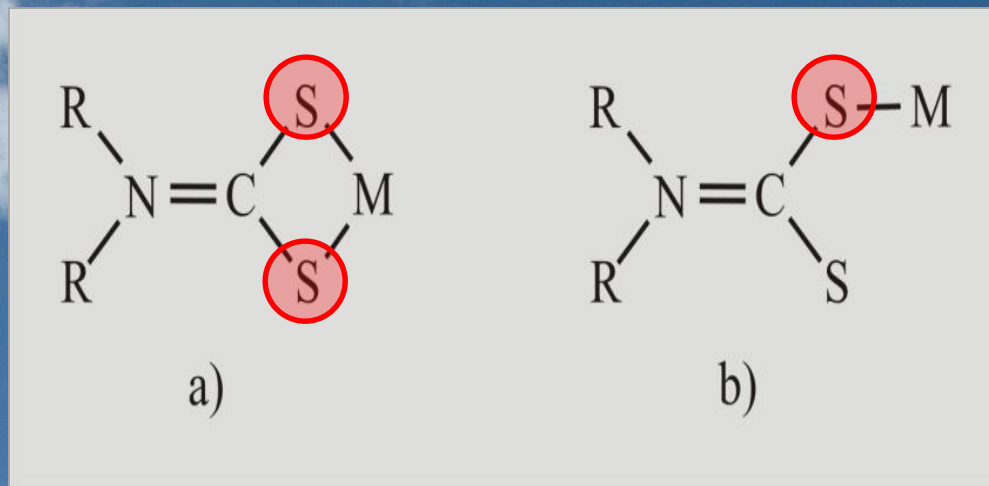


L-L

Struktura 2,2'-bipiridina (a) i kompleksa $[Ag(bipy)_2]^{2+}$ (b)

➤ **2,2'-bipiridin (bipy)** daje intenzivno obojene komplekse sa Fe^{2+} i Ag^{2+} jonima preko kojih se mogu dokazati tragovi ovih metala

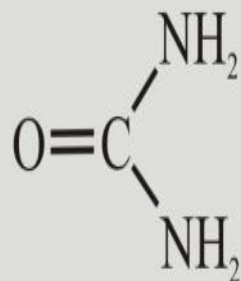




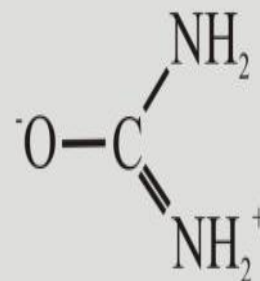
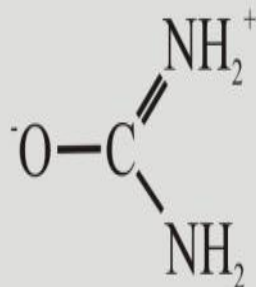
L-L

➤ N,N-dialkilditiokarbamat kao a) bidentatni i b) monodentatni ligand

➤ *karbamati i supstituisani alkil karbamati* grade stabilne komplekse sa jonima metala I prelazne serije i na osnovu njihove stabilnosti u različitim uslovima razvijen je postupak za razdvajanje (mikrometode) katjona bez taloženja sulfida.



a)



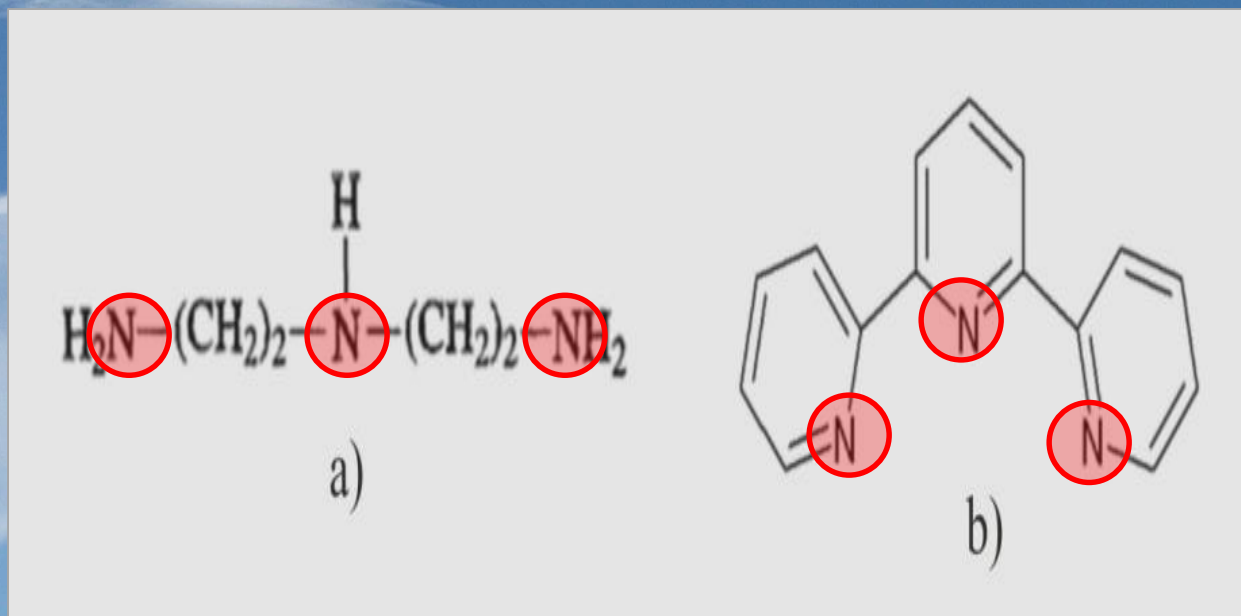
b)

➤ Urea (a) i rezonante strukture uree (b)

➤ *urea*, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ je kompleksirajući agens za neke d-metale (Cr, Zn, Fe, Cu), kao i tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ koja dobro kompleksira dvovalentne katjone Fe, Mn, Co, Hg, Cd; na primer $[\text{Pt}(\text{urea})_2\text{Cl}_2]$ i $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$. Neki od ovih kompleksa se primenjuju u poljoprivrednoj proizvodnji kao sredstva za zaštitu bilja.

Tridentatni ligandi

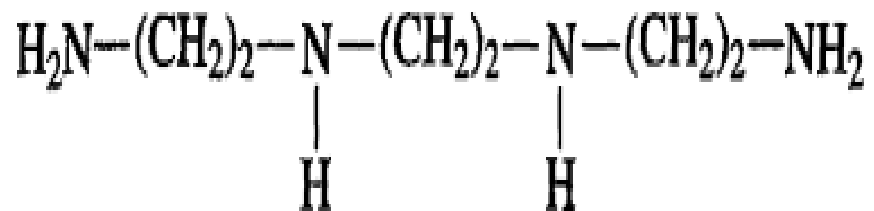
- anjon imidodisirćetne kiseline (*idac*),
- dietilentriamin (*dien*),
- terpiridin (*terpy*).



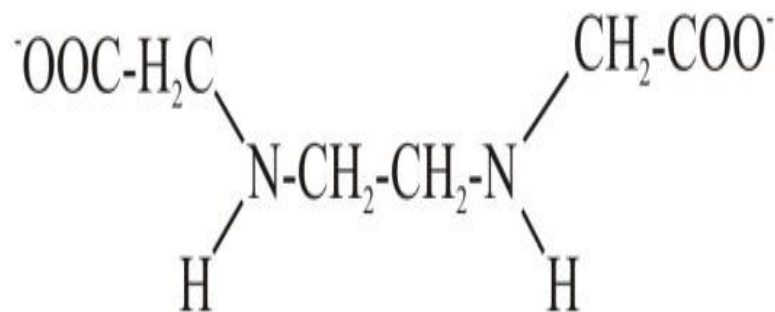
L-L-L

Primeri tridentatnih liganada:
dietilentriamina - *dien* (a) i terpiridina - *terpy* (b)

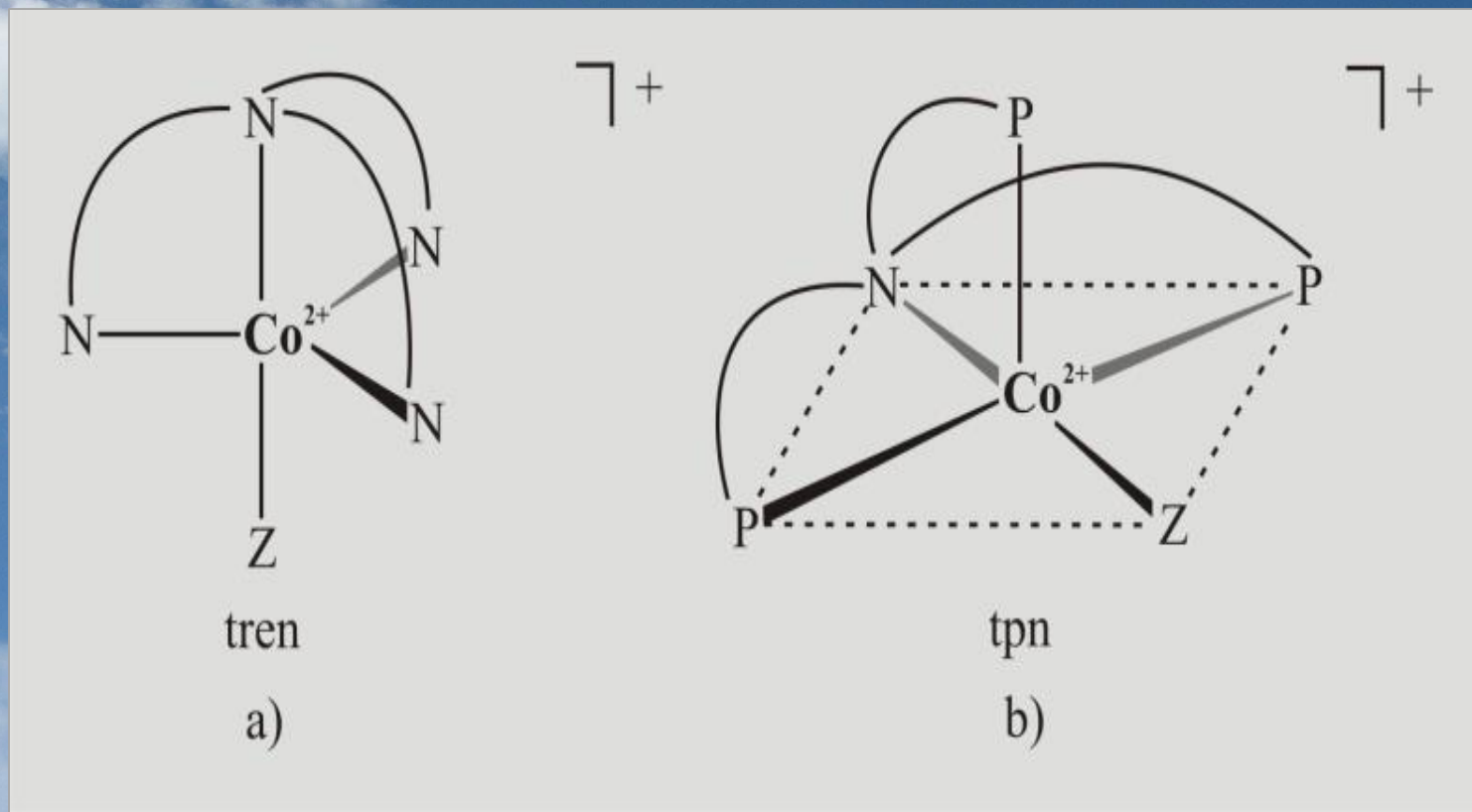
Tetradentatni ligandi



trietilentetraamin (*tren*)

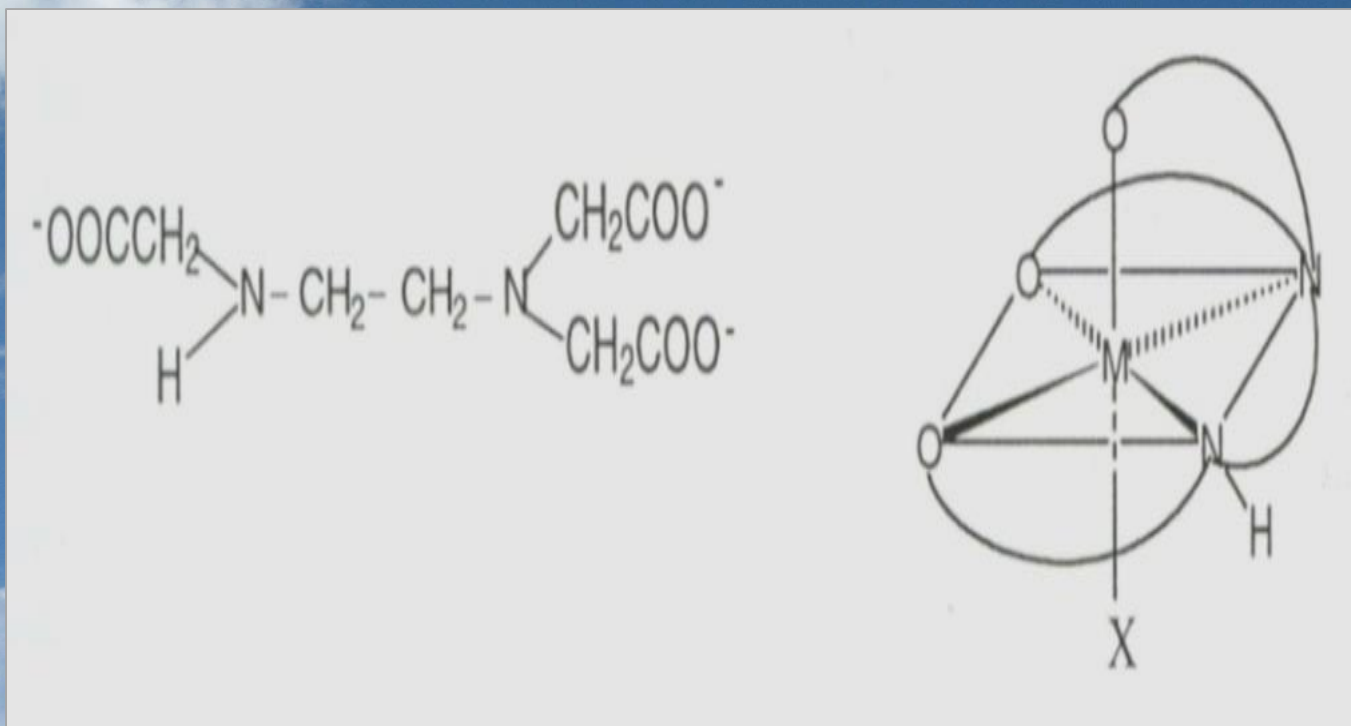


etilendiamin-N, N'-diacetatni jon (*edda*)



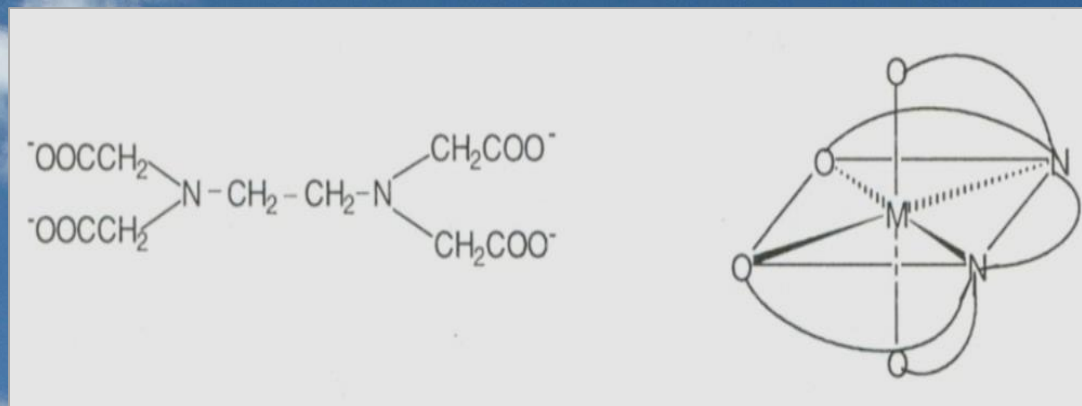
- Tetradentatni ligandi i njihova koordinacija u obliku:
- „kišobrana“ (a) i
 - „polipa“ (b)

Pentadentatni ligandi

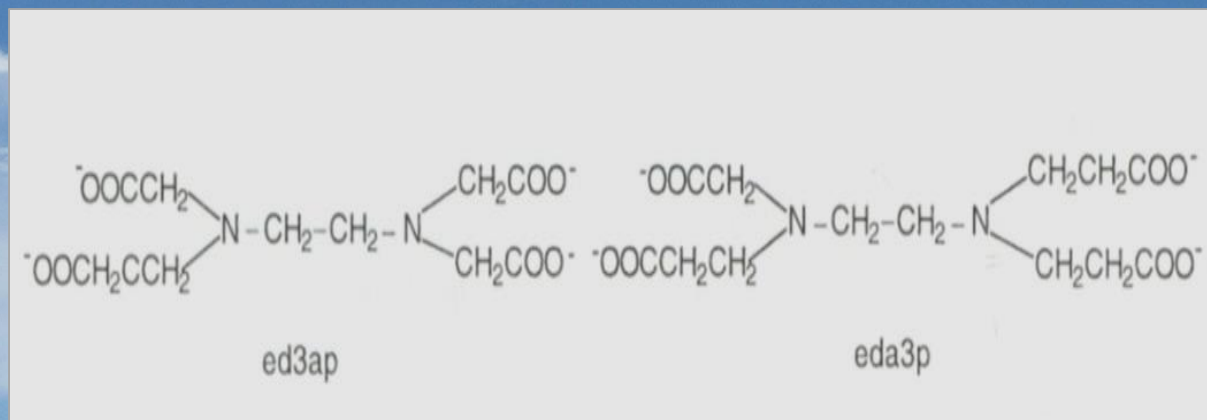


- Pentadentatni ligand *etilendiamintriacetato* (*ed3a*) u oktaedarskoj koordinaciji u kompleksu metala M sa ovim ligandom i jednim monodentatnim (X) ligandom tipa $[M(ed3a)X]$

Heksadentatni ligandi



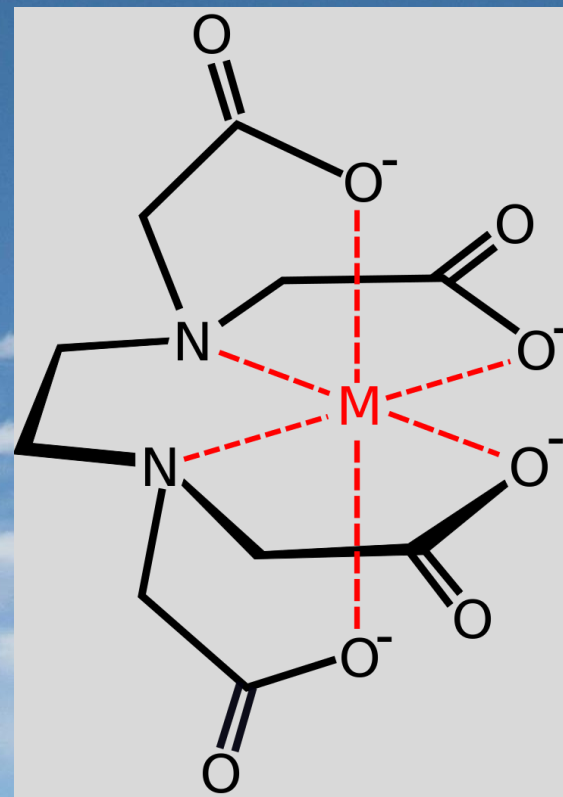
Striktorna formula heksadentatnog liganda edta i kompleksa sa edta-om



➤ Strukturne formule etilendiamin-N,N,N'-triacetato-N'-propionato *ed3ap* i etilendiamin-N-acetato-N,N',N'-tri-3-propionato *eda3p* ligandada

➤ Ligand *edta*, i niz drugih liganada *edta* tipa, spada u fleksibilne ligande. Oni mogu da menjaju svoju koordinacionu sposobnost prema veličini centralnog atoma metala.

➤ Npr., *edta* ligand u odnosu na jon Co^{3+} ($r = 63 \text{ pm}$) ponaša se kao heksadentatni ligand, a u odnosu na Cr^{3+} koji ima veći radijus ($r = 69 \text{ pm}$) kao pentadentatni ligand.

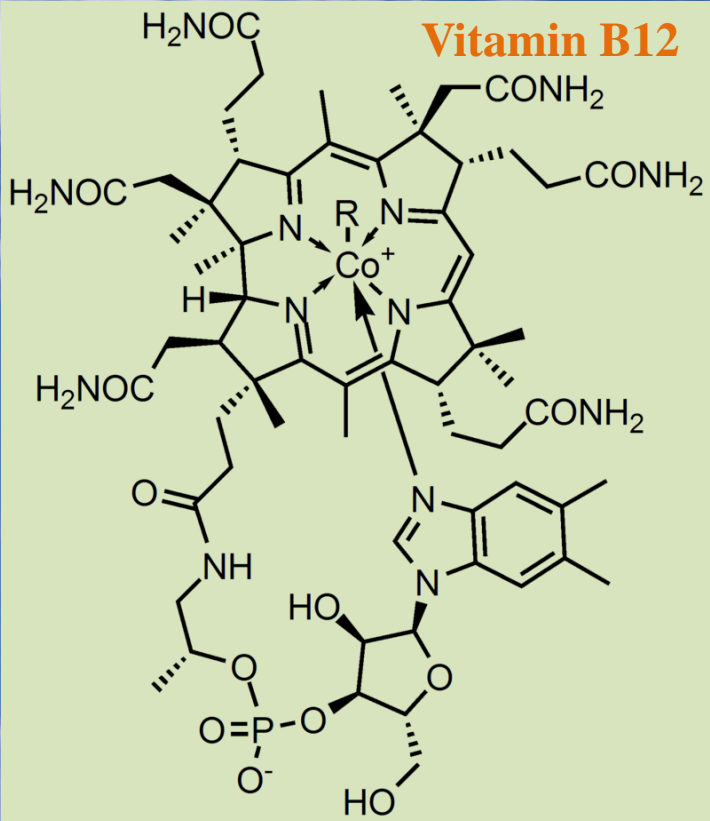


EDTA kao heksadentatni ligand

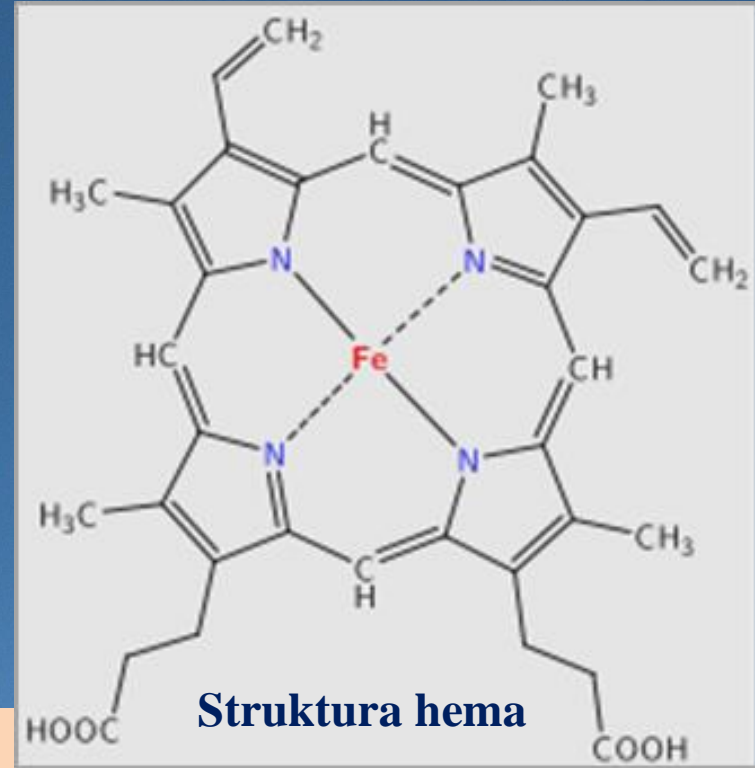
➤ Veoma značajan ligand za živi svet je **porfirin**, koji koordinacijom sa različitim metalima, učestvuje u formiranju kompleksa koji su veoma važni za funkcionisanje živog sveta.

➤ Porfirin koordinacijom preko azotovih atoma pirolovih prstena sa **gvožđem** formira **hem**, koji je osnovna strukturna jedinica hemoglobina, a sa **magnezijumom** biljni pigment **hlorofil**, sa **kobaltom** čini **vitamin B12**

Vitamin B12

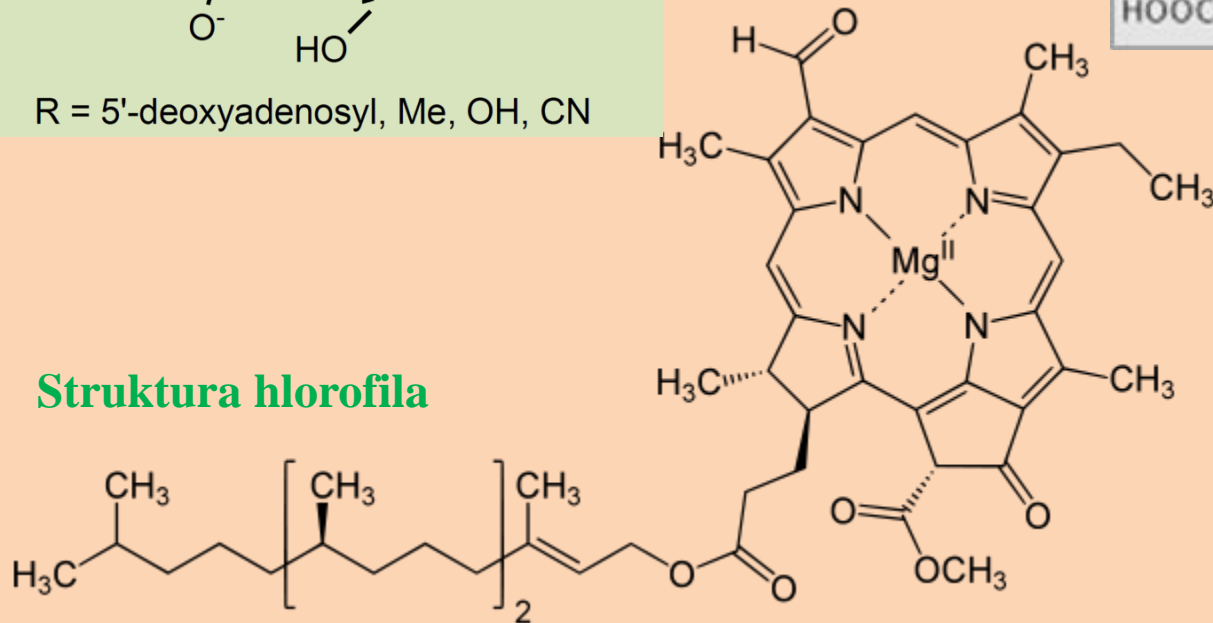


R = 5'-deoxyadenosyl, Me, OH, CN

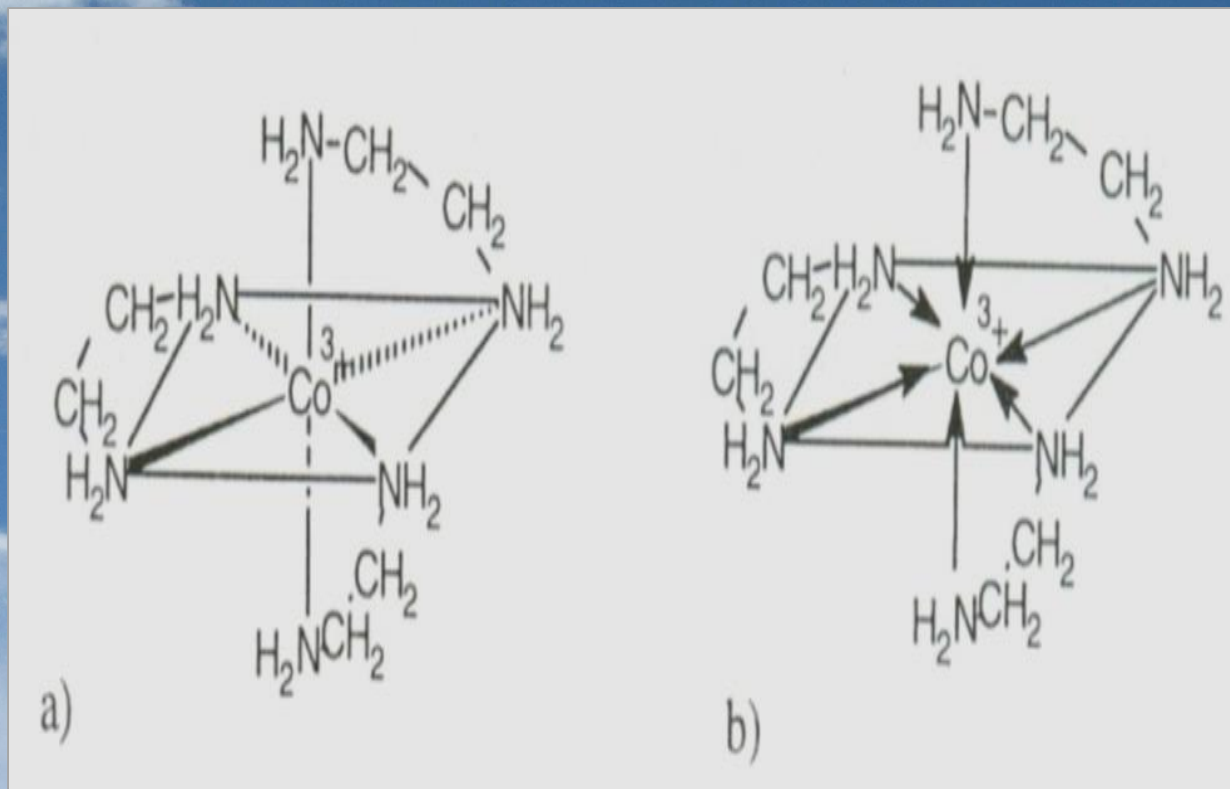


Struktura hema

Struktura klorofila



Helatni kompleksi



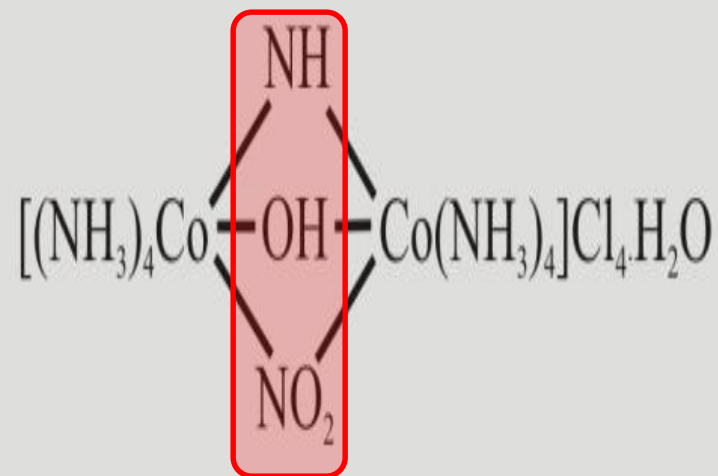
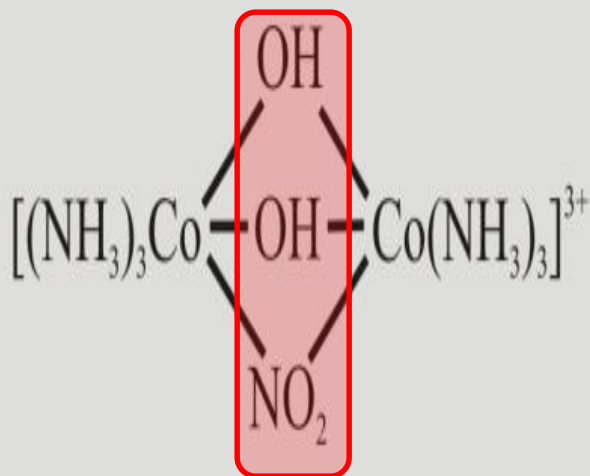
Tris(etilendiamin)kobalt(III) jon, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -helatni kompleks oktaedarske strukture: a) normalna struktura i b) struktura u obliku „klešta”.

Ambidentatni ligandi

ligand	veze metal–ligand	ime liganda
CN^-	$-\text{CN}^-$	cijano
	$-\text{NC}^-$	izocijano
SCN^-	$-\text{SCN}^-$	tiocijanato
	$-\text{NCS}^-$	izotiocijanato
OCN^-	$-\text{OCN}^-$	cijanato
	$-\text{NCO}^-$	izocijanato
NO_2^-	$-\text{NO}_2$	nitro
	$-\text{ONO}^-$	nitrito

Mostni ligandi

- Mostni ligandi formiraju „most“ između dva metalna jona u polinuklearnim kompleksima.
- Polinuklearni kompleksi, na primer, nastaju tokom oksidacije kompleksa Co^{2+} jona kao i u procesima hidrolize hidratizanih katjona $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.



Zavisno od liganda u rastvoru najčešći most ligandi su: O_2 , O_2^- , O_2^{2-} , OH^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_2^- , NH^{2-} i drugi.

Podela liganada prema vrsti donorskih atoma

U zavisnosti od toga koji atom je donor elektronskog para za građenje veze sa centralnim jonom metala ligandi se klasifikuju kao:

N-donor (amini, piridin, aminokiseline, bpiridil),

O-donor (alkoholi, etri, aldehidi, ketoni, estri i karboksilne kiseline),

S-donor (karbamati, ditiokarbamati, polisulfidi).

Nomenklatura kompleksnih jedinjenja

IUPAC konvencija preporučuje pravila koja na sistematičan način daju nazive kompleksa. Ova pravila numerisana su brojevima od 1 do 6, a sastoje se u sledećem:

1. Ako je kompleks jonski, katjon stoji ispred anjona, što je u skladu s uobičajenom nomenklaturom za neorganska jedinjenja čija su imena složenice katjon-anjon.

2. U kompleksnom jonu ili molekulu prvo se čitaju ligandi, a zatim ime jona metala.

- Ligandi se čitaju po abecednom redu bez obzira na njihovo naelektrisanje.

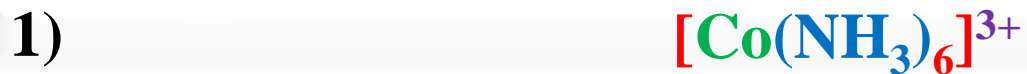
- Prefiksi koji se odnose na broj liganada, nemaju uticaja na abecedni red istih u imenu.

- U formuli redosled pisanja liganada predviđa najpre anjonske, pa neutralne i na kraju katjonske ligande.

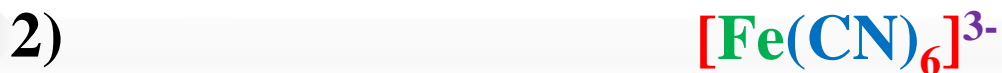
3. Anjonski ligandi dobijaju nastavak na latinsku osnovu imena elementa –o, na primer: F^- - *fluoro*; CN^- - *cijano*; OH^- - *hidrokso*, itd.
4. Neutralni ligandi većinom imaju naziv molekula. Postoje izuzeci kao na primer, **akva** H_2O , **karbonil** CO , **ammin** NH_3 (piše sa dva **m** da bi se koordinisani amonijak razlikovao od amina izvedenih iz amonijaka).
5. Ako je prisutno više od jednog liganda istog tipa, koriste se prefiksi -*di*, -*tri*, -*tetra*, -*penta*, -*heksa*. Prefiksi *bis* (za dva), *tris* (za tri), *tetrakis* (za četiri) se koriste za polidentatne organske ligande koji se, u tom slučaju, pišu u zagradi.
6. Ako je kompleks katjon ili neutralni molekul, naziv centralnog metalnog jona odgovara imenu elementa.
7. Za anjonski kompleks se na osnovu imena metala (često na osnovu latinskog naziva) dodaje sufiks **-at**.
8. Iza centralnog metalnog jona piše se zagrada sa rimskim brojem koji označava oksidaciono stanje metala.

Anjonski ligandi	Ime	Neutralni ligandi	Ime
Br ⁻	bromo	NH ₃	ammin
F ⁻	fluoro	H ₂ O	akva
O ²⁻	okso	NO	nitrozil
O ₂ ⁻	superokso	CO	karbonil
OH ⁻	hidrokso	O ₂	kiseonik
CN ⁻	cijano	N ₂	azot
C ₂ O ₄ ²⁻	oksalato	C ₅ H ₅ N	piridin
CO ₃ ²⁻	karbonato	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	etilendiamin (en)
CH ₃ COO ⁻	acetato	CS	tiokarbonil
N ³⁻	nitrido		
N ₃ ⁻	azido		
NH ₂ ⁻	amido		
H ⁻	hidrido		
CH ₃ O ⁻	metokso		

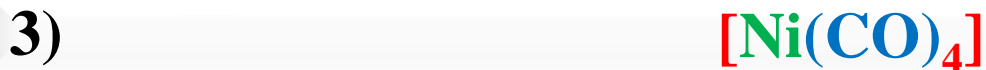
Primeri imenovanja kompleksnih jedinjenja



heksaamminkobalt(III) - jon



heksacijanoferrat(III) - jon



tetrakarbonilnikal(0)

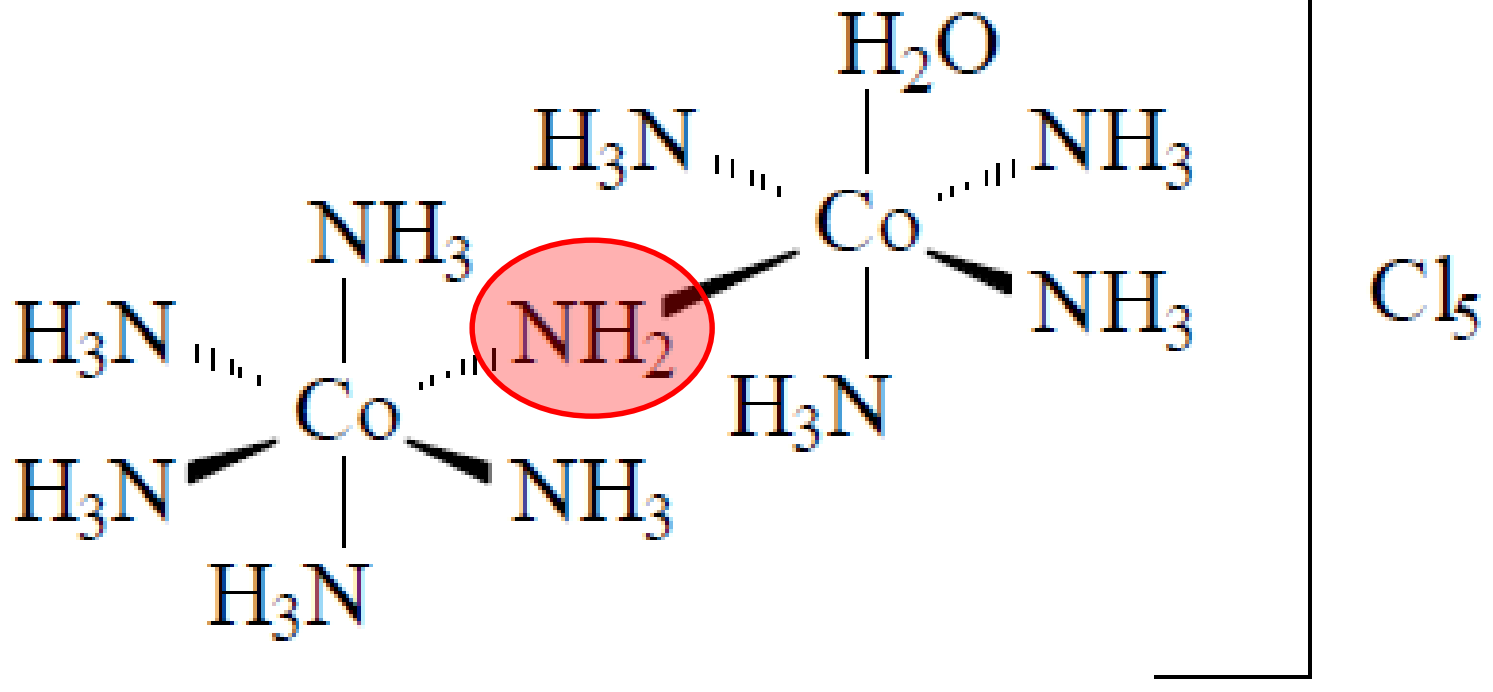
Dinuklearni kompleksi sa mostnim vezama

Mostni atomi ili atomske grupe obeležavaju se grčkim slovom “*mi*”, μ . Dva ili više liganda označavaju se sa **di- μ -** (ili **bis- μ**), **tri- μ -** (ili **tris- μ**), itd.

Formule se pišu sa **μ_2 -**, **μ_3 -**, **μ_4 -**; gde **μ_2 -** označava postojanje dve dvokrake mostne veze između dva centralna atoma, **μ_3 -** tri dvokrake mostne veze:

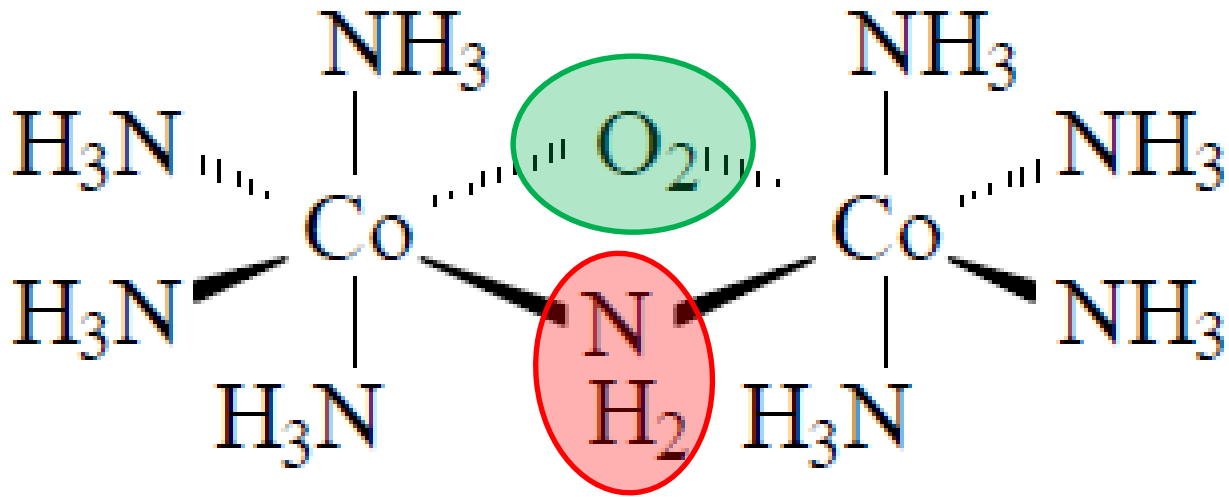
- a) $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5 \rightarrow$
 μ -hidrokso-*bis*(pentaamminhrom)(III) hlorid
- b) $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}-\mu_2-\text{Cl}-\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})] \rightarrow$
di- μ -hloro-*bis*(η -1,5-ciklooktadienrodijum) (I)

$[(\text{NH}_3)_3\text{Co}-\mu_2-\text{OH}-\mu-\text{NO}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_3] \rightarrow$
di- μ -hidrokso- μ -nitro(O,N)-[*bis*(triamminkobalt (III))].

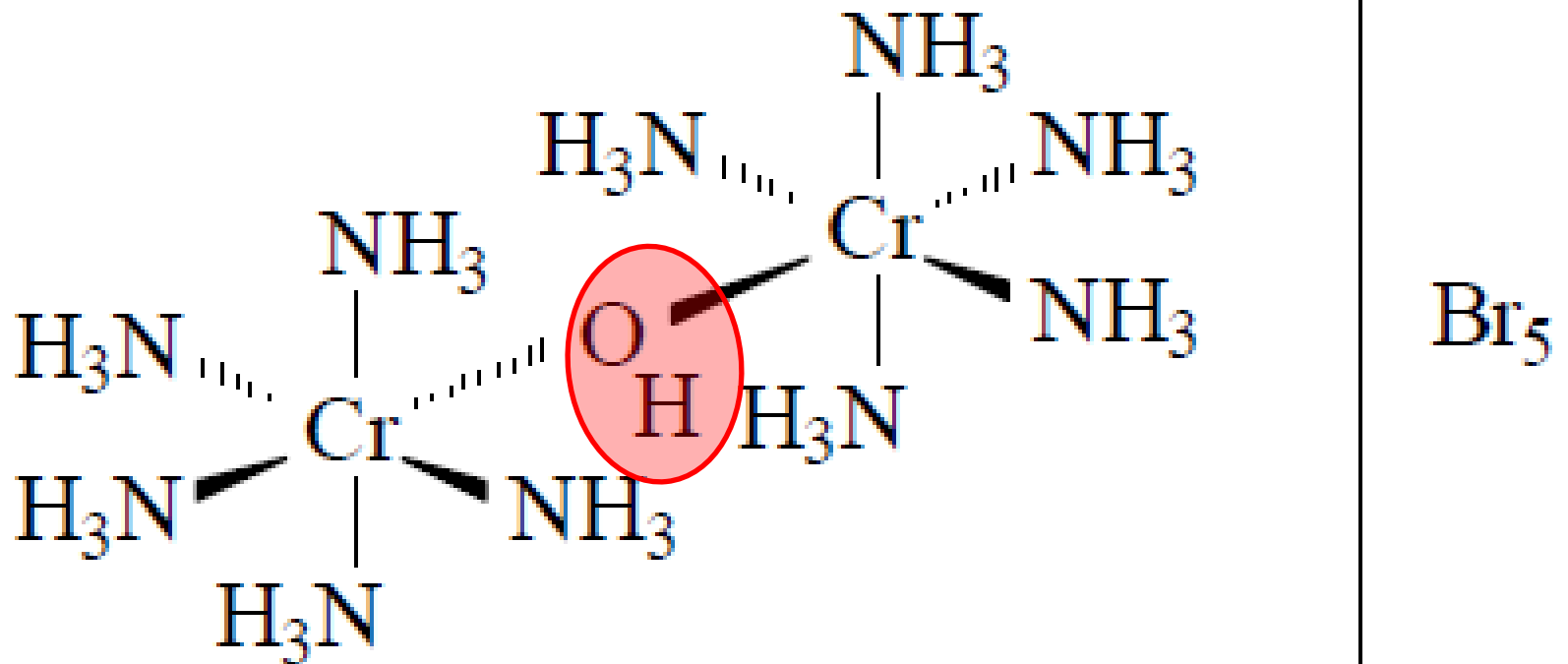


Pentamminkobalt(III)- μ -amido-tetraaminakvacobalt(III)
 hlorid

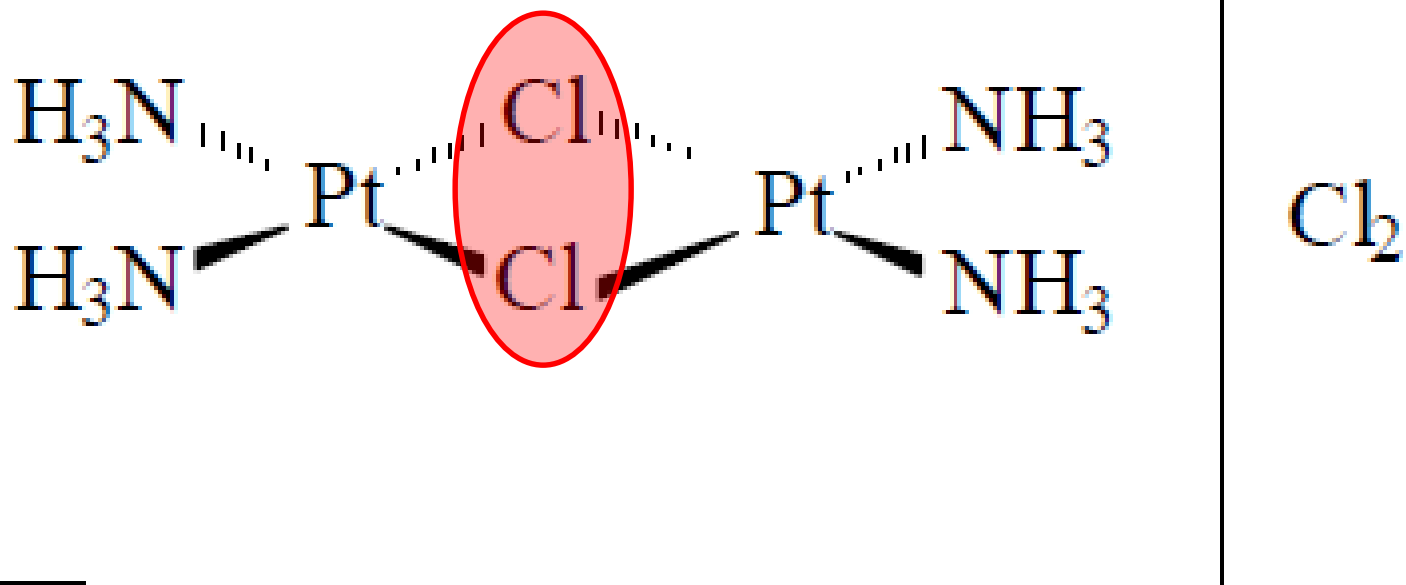
4+



tetraamminkobalt(III)- μ -amido- μ -superokso-
tetraamminkobalt(III)



μ -hidrokso-bis[pentaamminhrom(III)] bromid

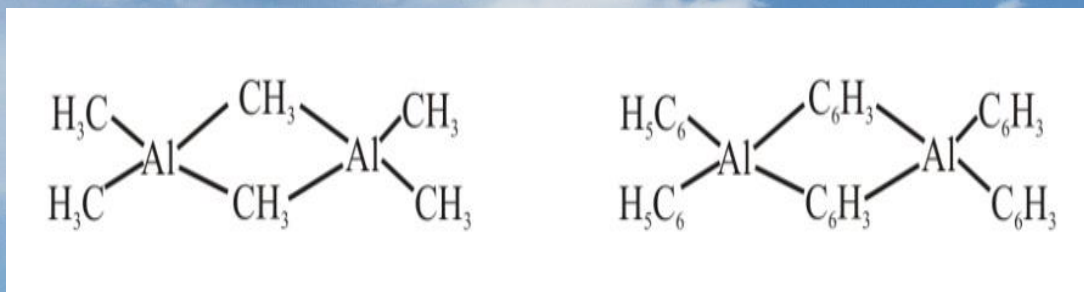


di- μ -chloro-bis[diamminplatina(II)] hlorid

Hapto konvencija

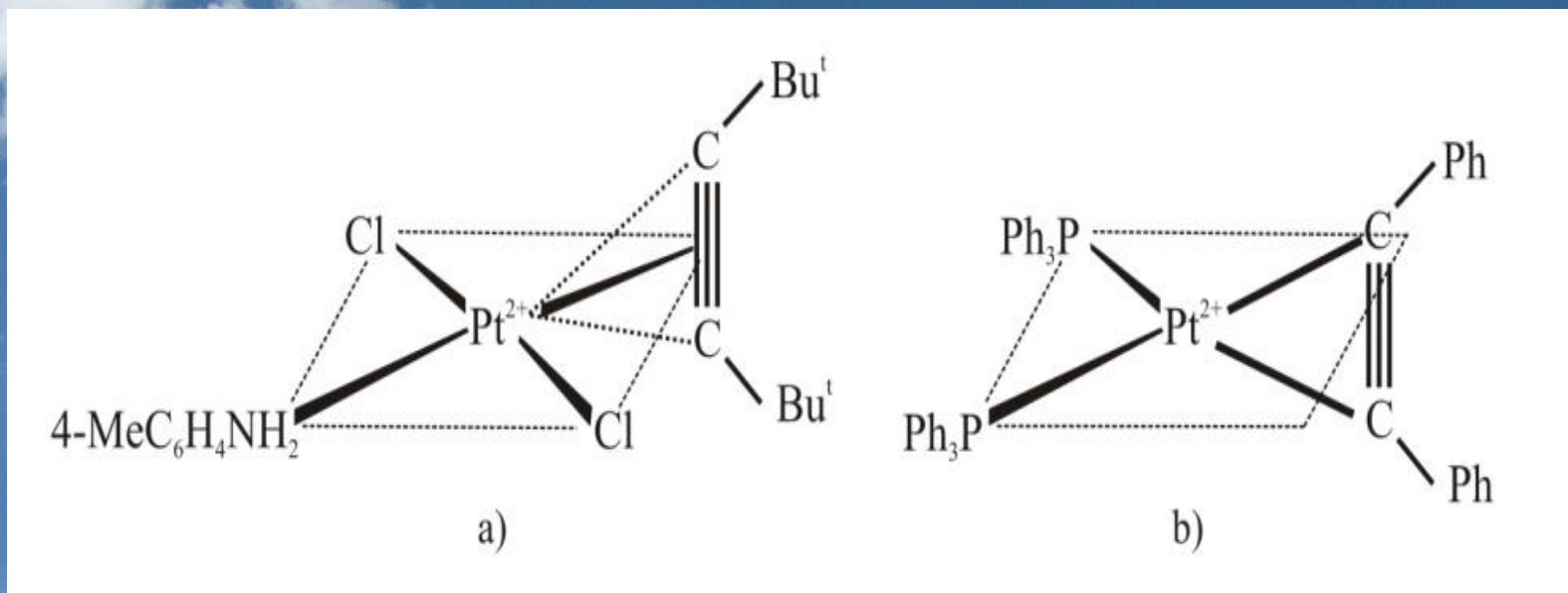
- Vezivanje liganada preko dva ili više ugljenikovih atoma lančanog ili cikličnog kompleksnog jedinjenja za centralni atom metala označava se grčkim slovom “*eta*”, η , koje se može čitati i kao *hapto*.
- Sposobnost nekih liganada da se vežu za centralni atom sa više svojih ugljenikovih atoma naziva se haptainost:

1) *monohapto ligand* (η) ako je ligand vezan samo preko jednog atoma ugljenika



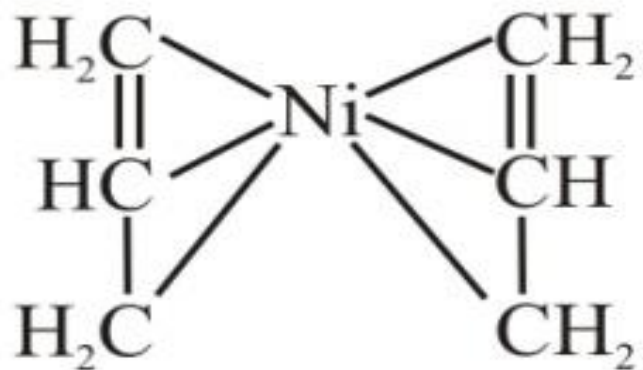
Dinuklearni kompleksi aluminijuma sa alkil i aril ligandima

2) *dihapto ligand* (η^2) ako je ligand vezan preko dva ugljenikova atoma

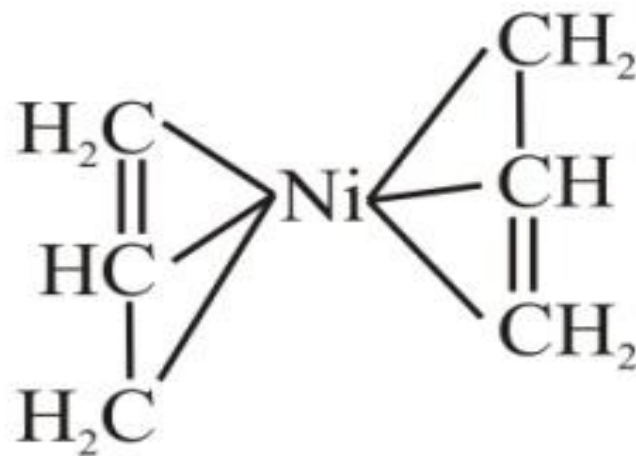


a) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-Bu}^t)_2\text{Cl}_2(4\text{-toluidin})]$ i b) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)_2]$

3) *trihapto ligand* (η^3) vezan preko tri ugljenikova atoma



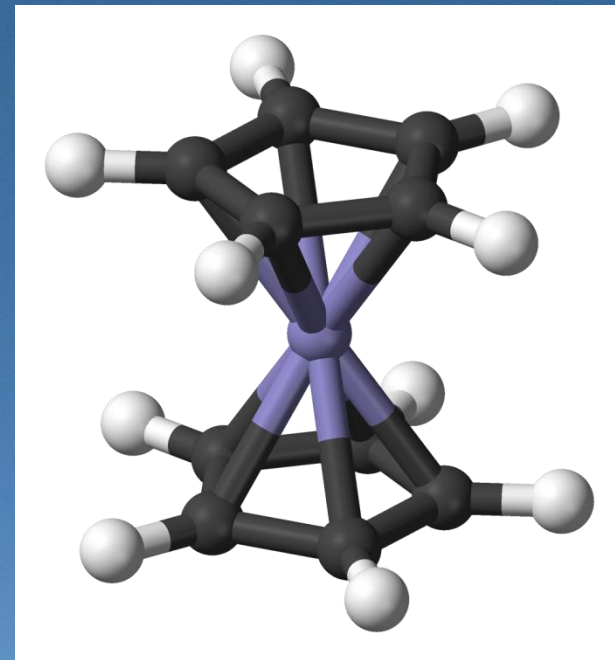
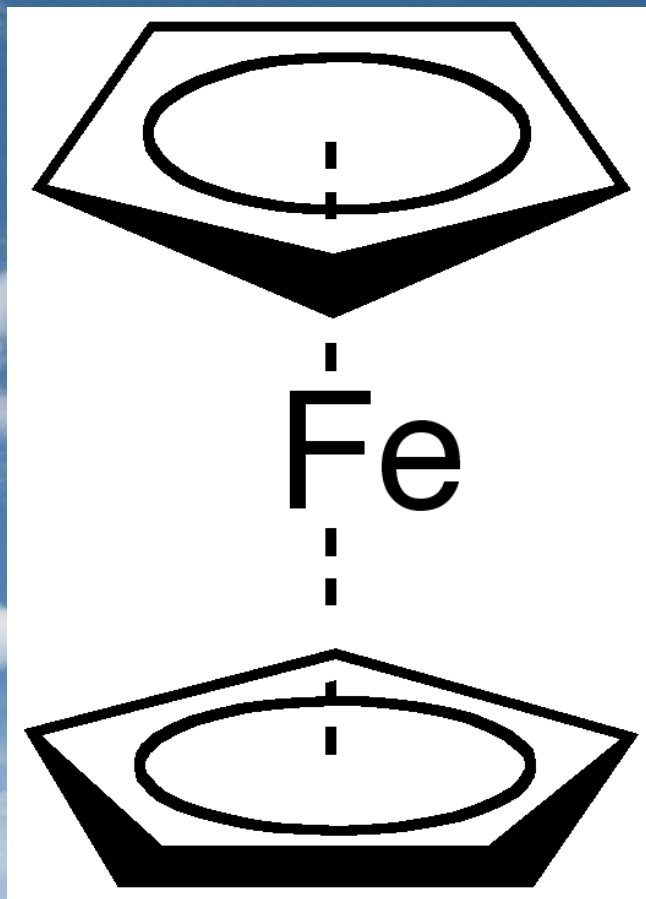
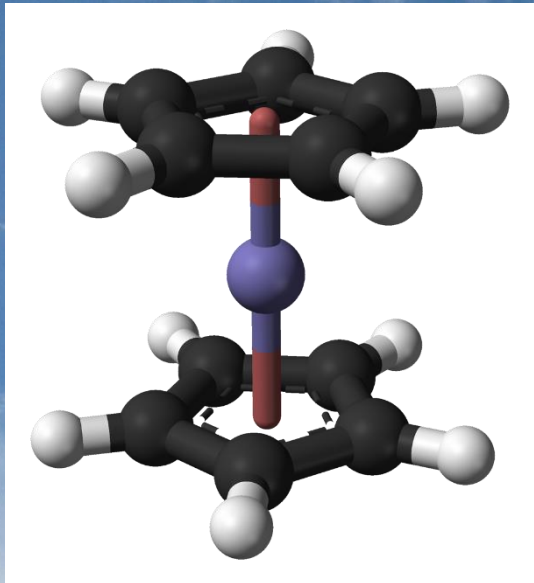
cis-



trans-

Kompleks $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$: *cis*- i *trans*- izomeri

3) *pentahapto ligand* (η^5) vezan preko pet ugljenikova atoma



Ferocen, *bis*-(η^5 -ciklopentadienil)gvođže