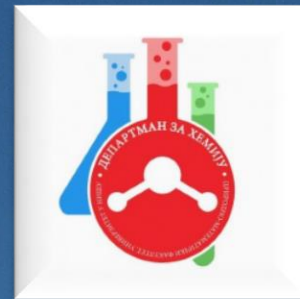




Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

K2_P4

Koordinaciona jedinjenja u okviru koncepta tvrdo/mekih kiselina/baza

- Nastajanje brojnih kompleksa može se objasniti u okviru koncepta Lewiss-ovih kiselina i baza.
- Joni metala se ponašaju kao Luisove kiseline, akceptori elektronskih parova pri čemu je njihova akceptorska sposobnost proporcionalna **jonskom potencijalu (IP)**.

$$IP = \frac{\text{naelektrisanje}}{\text{jonski radijus}}$$

- Mali katjoni *d* metala I prelazne serije, visokog naelektrisanja su tvrde kiseline. Ovi joni grade visoko stabilne komplekse sa tvrdim bazama, O-, F- ili N- donor ligandima.

Tip	Osobine	Primeri
Tvrde kiseline	<ul style="list-style-type: none"> * Mali jonski radijus (<90 pm). * Visoko pozitivno naelektrisanje * Visok jonski potencijal * Prazne valentne orbitale. * mala elektronegativnost (0.7-1.6) i elektronski afinitet. * jako solvatisani. * visoko energetske LUMO. 	<p>H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Sn²⁺</p> <p>Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Ir³⁺, La³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Th⁴⁺, VO²⁺, UO₂²⁺</p> <p>BeMe₂, BF₃, BCl₃, B(OR)₃, AlMe₃</p>

- Katjoni *d* metala II i III prelazne serije u nižem oksidacionom stanju pripadaju mekim kiselinama.

Tip	Osobine	Primeri
Meke kiseline	<ul style="list-style-type: none"> * Veliki jonski radijusi (>90 pm). * Mala ili parcijalno pozitivno naelektrisanje. * Potpuno popunjene valentne orbitale. * Srednja elektronegativnost (1.9-2.5) * Niskoenergetske LUMO 	<p>Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+, Cs^+, Tl^+, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}</p> <p>Metala sa oksidacionim stanjem 0</p>

- Prelazne metalne kiseline

Tip	Primeri
Prelazne metalne kiseline	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ru^{3+} , Ir^{3+} , Cu^{2+}

1 H																	
3 Li	4 Be																
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As			
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb			
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi			

tvrde

prelazne

meke

Periodni sistem tvrdih, mekih i prelaznih metalnih kiselina

➤ Tvrde baze - ligandi sa O- i N- donor atomima.

Tip	Osobine	Primeri
Tvrde baze	<ul style="list-style-type: none"> * Mali jonski radijusi (oko 120pm) * Visoko solvatisani. * Visoka elektronegativnost (3.0-4.0). * Mala polarizabilnost. * Teško se oksiduju. * Visoko energetske HOMO. 	$H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, CH_3CO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2, N_2H_4$

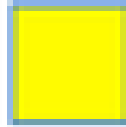
➤ Meke baze su prevashodno S- donor ligandi, tiourea i različiti supstituisani fosfini R_3P

Tip	Osobine	Primeri
Meke baze	<ul style="list-style-type: none"> * Veliki atomi (>170 pm) * „srednja“ elektronegativnost(2.5-3.0). * Visoko polarizabilni * Lako podležu oksidaciji. * Niskoenergetske HOMO 	$RSH, RS^-, R_2S, I^-, CN^-, SCN^-, S_2O_3^-, R_3P, R_3As (RO)_3P, RNC, CO, C_2H_4, C_6H_6, R^-, H^-$

Tip	Primeri
Prelazne baze	Anilin, piridin, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2



hard



intermediate



soft

C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

Periodni sistem tvrdih, mekih i prelaznih baza

➤ Primeri kompleksa tvrdih kiselina sa tvrdim bazama.

F- donor ligand	O- donor ligand	N- donor ligand
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
$[\text{UF}_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$
$[\text{ZrF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{tart})_3]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{py})_6]^{3+}$

➤ Primeri kompleksa mekih kiselina sa mekim bazama

S- ligand	SCN- ligand	R₃P- ligand
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{HS})]^{2+}$	$[\text{Ag}(\text{SCN}_2)^-]$	$[\text{PdCl}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$
$[\text{Au}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$	$[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	

Geometrijska struktura kompleksnih jedinjenja

➤ Geometrijska struktura kompleksa zavisi od:

- osobina centralnog metalnog jona i
- od osobina liganada.

➤ **Osobine centralnog metalnog jona:**

- 1) elektronska konfiguracija,
- 2) veličina jonskog radijusa (r),
- 3) energija stabilizacije (Δ_o),
- 4) kiselo-bazne osobine, osobine u okviru koncepta tvrde-meke kiseline/baze.

➤ **Osobine liganda:**

- 1) koordinaciona sposobnost,
- 2) naelektrisanje,
- 3) elektronegativnost donor atoma,
- 4) geometrijska struktura,
- 5) kiselo-bazne osobine, osobine u okviru koncepta tvrde-meke kiseline/baze.

➤ Koordinaciona sposobnost centralnog atoma karakteriše se **koordinacionim brojem (KB)**, koji predstavlja broj monodentatnih liganada koje metal može neposredno da veže (ima vrednosti od 2 do 14)

kb	jon	Geom. Strukt.
2	Ag ⁺ , Au ⁺ , Cu ⁺	linearna
3	Hg ²⁺	trigonalno-planarna
4	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , V ³⁺	tetraedarska
4	Ni ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Au ²⁺ , Ag ²⁺	kvadratno-planarna
5	Mn ³⁺	kvadratno-piramidalna
5	Fe u karbonilu	trigonalno-bipiramidalna
6	Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺	oktaedarska
7	UO ²⁺ , Zr ²⁺ , Hf ⁴⁺	pentagonalno-bipiramidalna
8	Nd ³⁺ , Eu ³⁺ , Ta ⁵⁺	kvadratna antiprizma
8	Mo ⁴⁺	dodekaedarska

Kompleksi sa kb=2

Linearni kompleksi

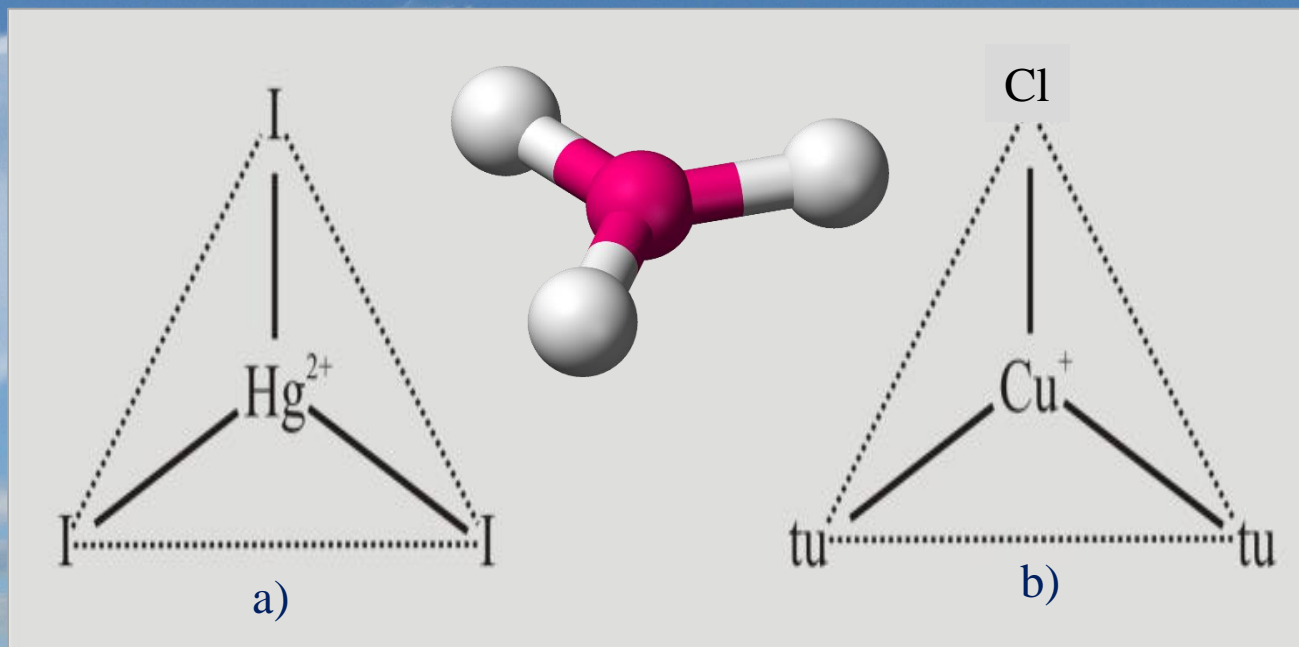
- Linearne komplekse grade M^+ -joni metala $M: []ns^1(n-1)d^{10}$ elektronske konfiguracije.
- Najčešći joni d-metala koji grade komplekse ovog tipa su Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , a ligandi Cl^- , CN^- , NH_3 . Opšta formula ovih kompleksnih jedinjenja je:
 $[L-M-L]^+$ ili $[X-M-X]^-$



Kompleksi sa kb=3

Trigonalno planarni kompleksi

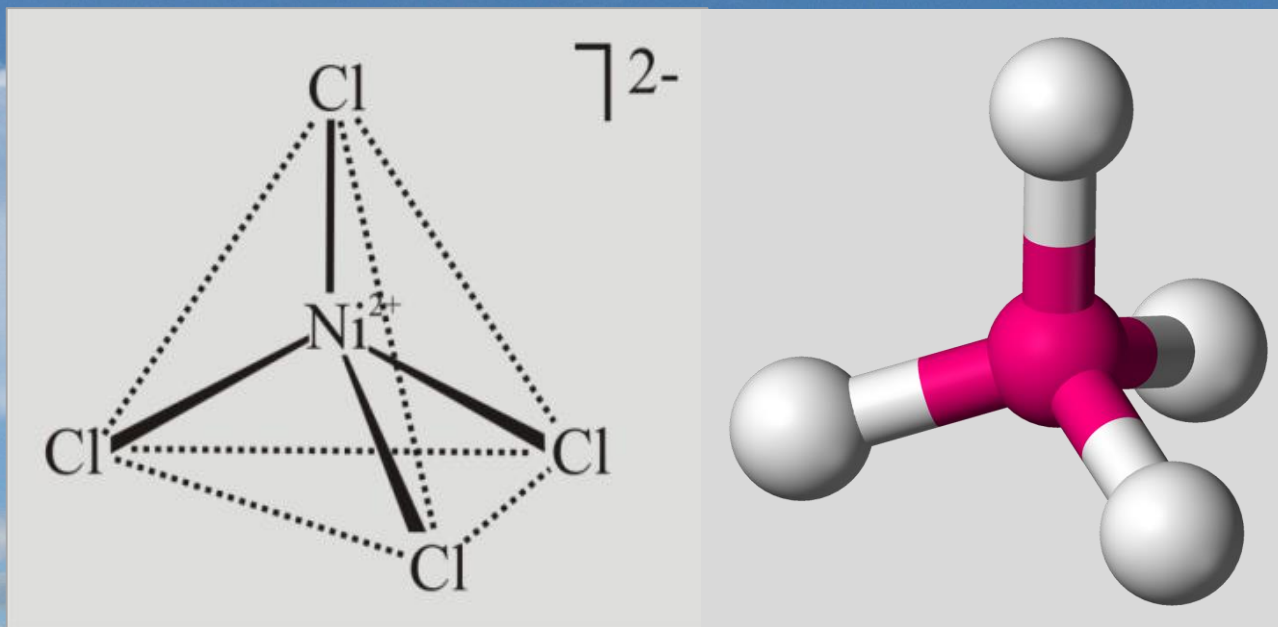
- Kod kompleksa trigonalno planarne strukture formiraju se tri veze metal–ligand koje leže u istoj ravni i zaklapaju ugao od 120° .
- Kod većine kompleksa ove vrste centralni atom metala ima koordinacioni broj 3.
- Ovaj tip kompleksa grade joni Cu^+ , Hg^{2+} i Pt^0 , npr.
 - a) trijodomerkurat (II) jon, $[\text{HgI}_3]^-$ i
 - b) hlorobis(tiourea)bakar (I), $[\text{CuCl}(\text{tu})_2]$



Kompleksi sa kb=4

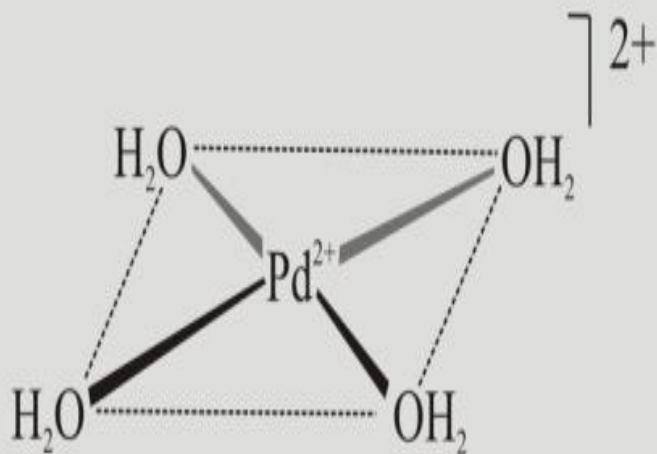
Tetraedarski kompleksi

- Kod tetraedarskog rasporeda liganada sterne smetnje su male, a isto tako odbijanje elektronskih oblaka M–L je slabo, zato ovu vrstu kompleksa gradi veliki broj metala *p*, *d* i *f* valentne elektronske konfiguracije.
- Opšta formula ovih kompleksa je $[\text{MX}_4]^{2-}$, ali i $[\text{ML}_4]^{2+}$, $[\text{ML}_2\text{X}_2]$, a d-metali koji ih najčešće grade su Fe, Co, Cu, Ni, Mn, kao M^{2+} katjoni npr., $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

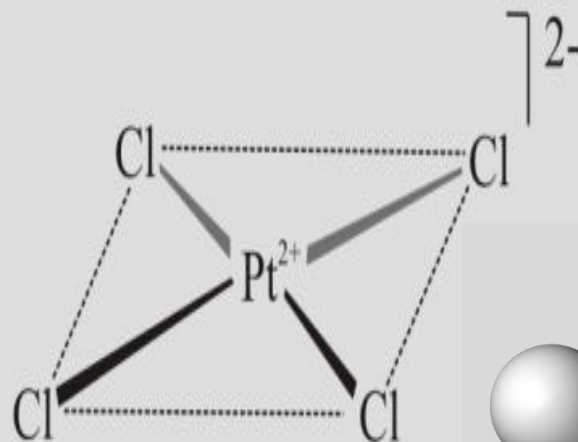


Kvadratno planarni kompleksi

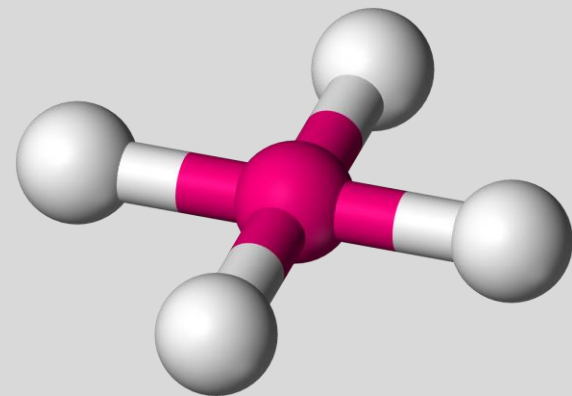
- Kvadratno planarni kompleksi nastaju formiranjem četiri veze metal-ligand koje leže u jednoj ravni pod uglom od 90° .
- Joni d-metala koji grade komplekse ovog tipa su najčešće sa 8 i 9 valentnih d-elektrona i to:
 - konfiguracije d^8 (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Rh^+ , Ir^+ , Au^{3+}),
 - konfiguracije d^9 (Ag^{2+} , Cu^{2+} , Au^{2+}).
- Platina i paladijum grade samo kvadratno planarne komplekse sa koordinacionim brojem 4



a)



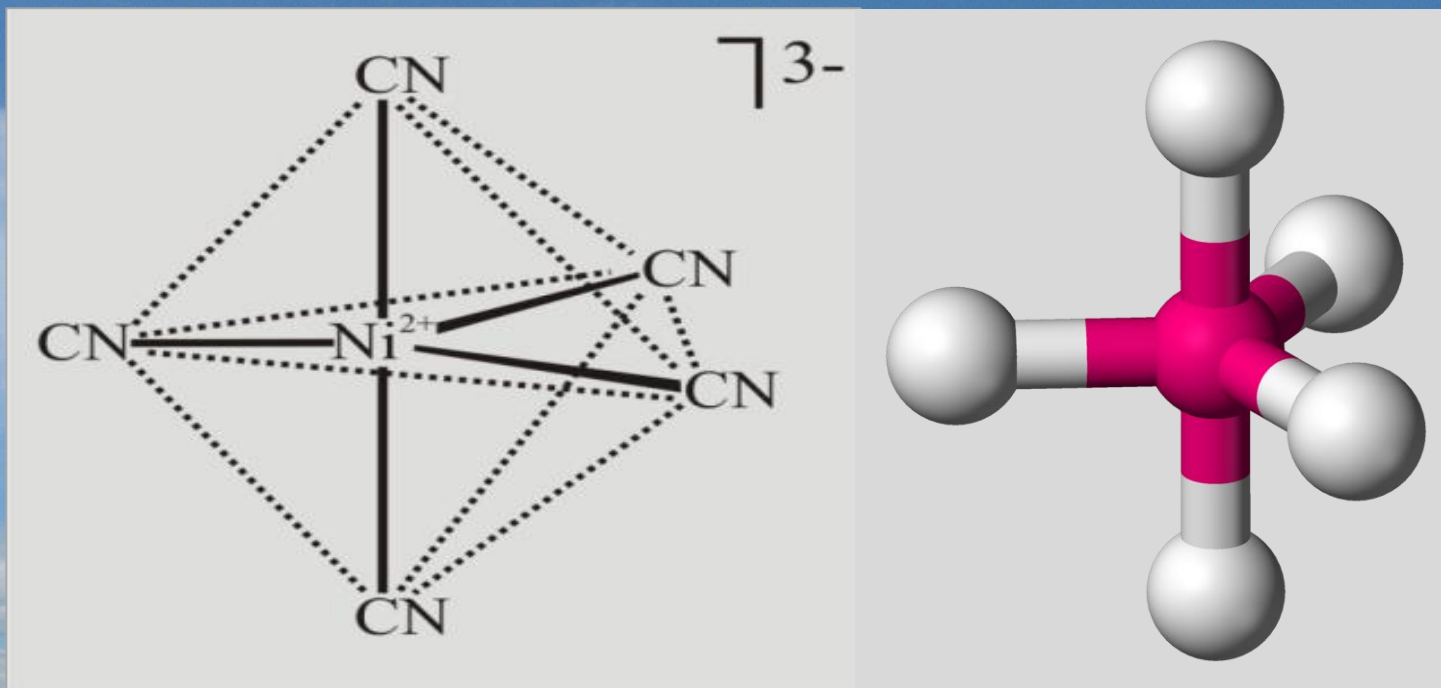
b)



Kompleksi sa kb=5

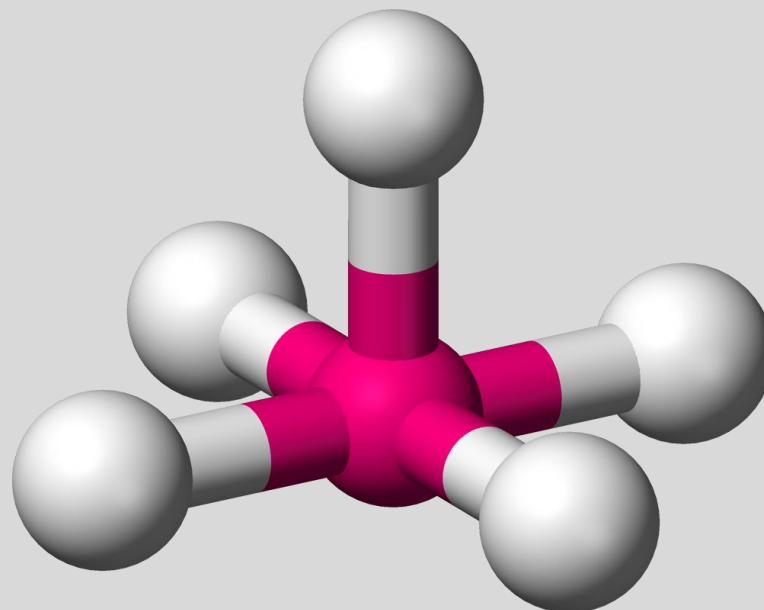
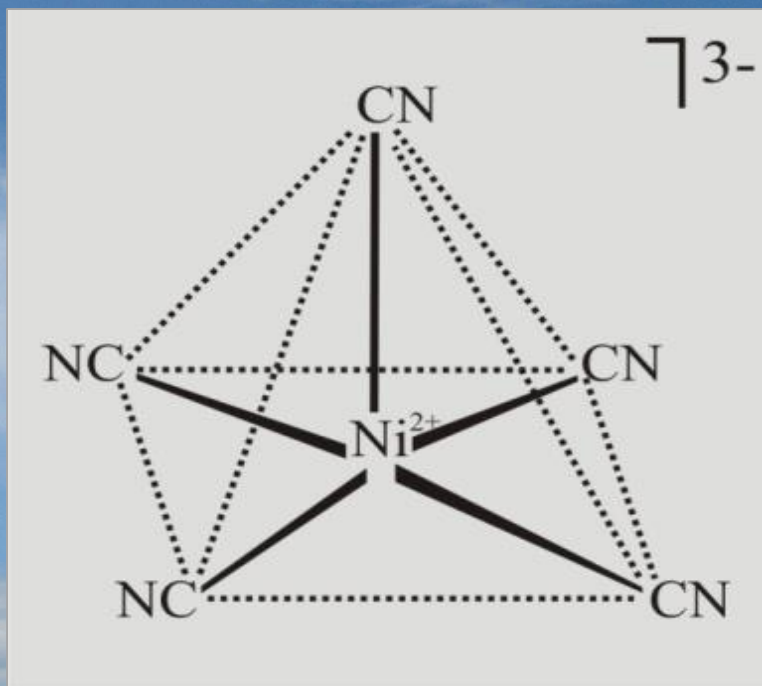
Trigonalno bipiramidalni kompleksi

- Kompleksi trigonalno bipiramidalne strukture nastaju formiranjem pet veza metal–ligand, od kojih su tri ekvatorijalne, a dve aksijalne. Ekvatorijalne veze se nalaze u ravni bipiramide i zaklapaju međusobne uglove od 120° , a aksijalne su normalne na ravan u kojoj leže ekvatorijalne veze, npr. pentacijanonikelat(II) jon, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$



Kvadratno piramidalni kompleksi

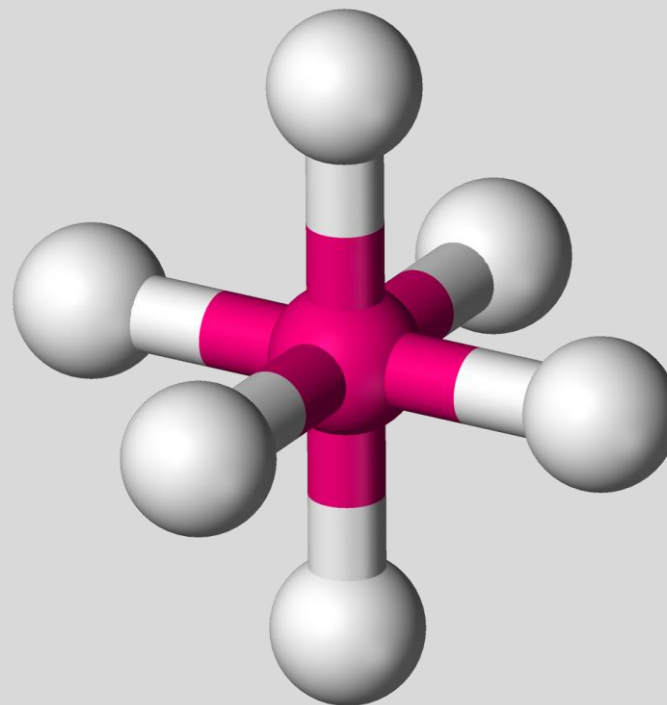
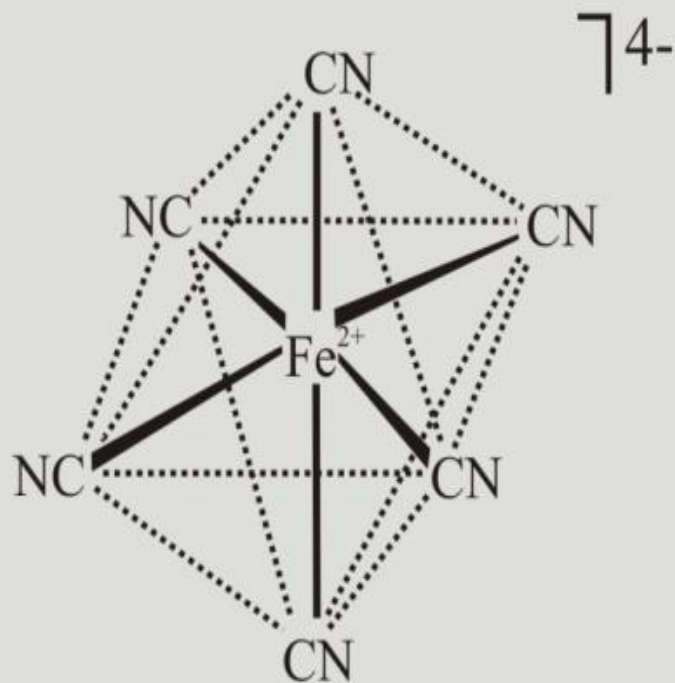
- Primer kompleksa ove strukture je pentacijanonikelat(II) jon, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ koja je ustanovljena u okviru mešovitog hrom-nikl kompleksa $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$.
- Kompleksni jon $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ može imati i kvadratno piramidalnu i trigonalno bipiramidalnu strukturu zbog male razlike u energiji stabilizacije između ove dve strukture.



Kompleksi sa kb=6

Oktaedarski kompleksi

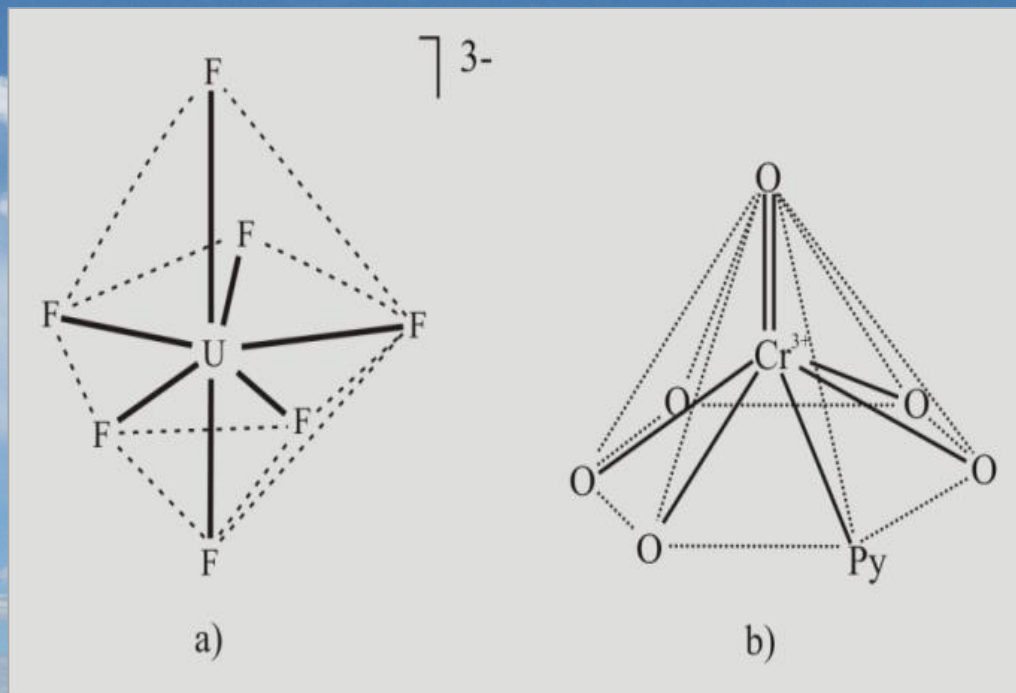
- Kompleksi oktaedarske strukture imaju šest hemijskih veza metal–ligand, od kojih se četiri nalaze u ekvatorijalnoj ravni pod uglom od 90° , a druge dve (aksijalne) su normalne na tu ravan; jedna iznad, a druga ispod ravni.
- Ovo je dominantna koordinacija kompleksa Cr, Co, Fe..



Kompleksi sa kb=7

Pentagonalno bipiramidalni i heksagonalno piramidalni kompleksi

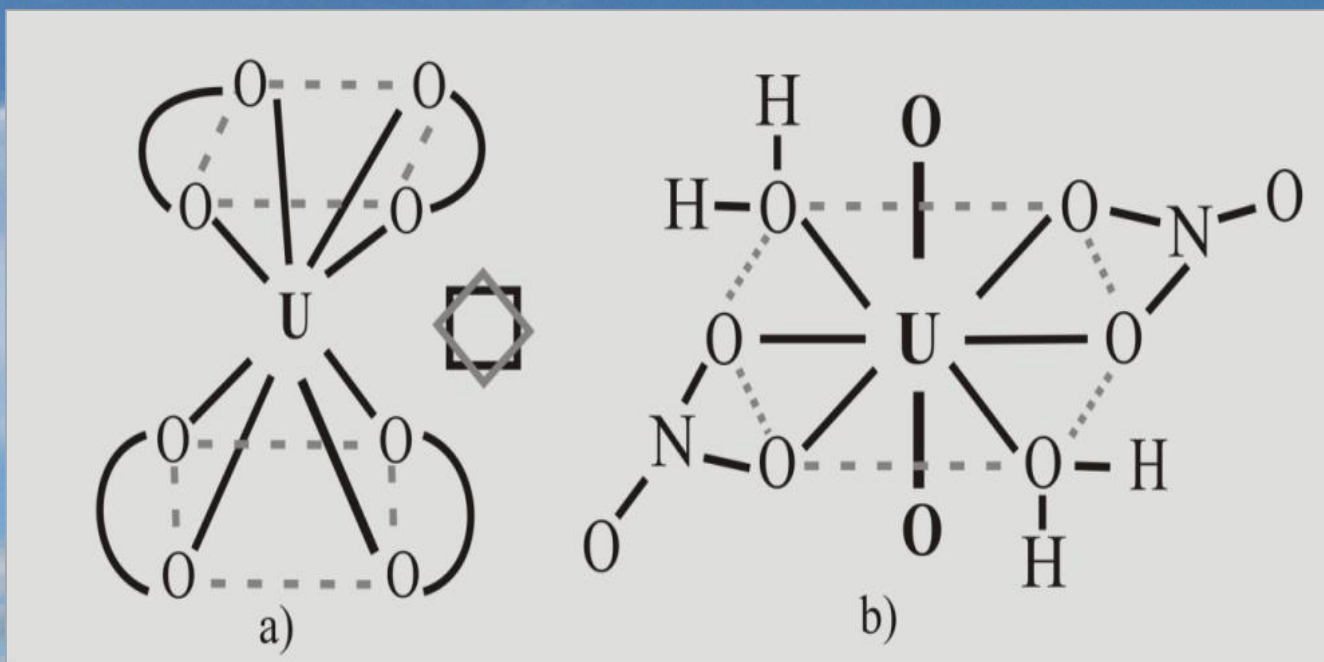
- Relativno mali broj kompleksa ima pentagonalno bipiramidalnu strukturu: fluoridni kompleksi urana, cirkonijuma i hafnijuma: $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ i $[\text{HfF}_7]^{3-}$.
- Heksagonalno piramidalnu strukturu ima mešoviti peroksopiridinski kompleks hroma, odnosno hromil jona $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{py}]$



Kompleksi sa kb=8

Kvadratnaantiprizma i oktahedron

- Relativno mali broj metala gradi komplekse sa koordinacionim brojem 8, uglavnom su to kompleksna jedinjenja urana, $[U(acac)_4]$ tetraacetontan urana sa strukturom kvadratne antiprizme i $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ hidratisanog uranil nitrata sa strukturom oktahedrona.



Izomerija kompleksnih jedinjenja

- Pojava postojanja supstanci istog stehiometrijskog sastava, a različitih hemijskih i fizičkih osobina naziva se izomerija.
- Molekuli koji imaju istu hemijsku formulu, a razlikuju se po prostornom rasporedu delova molekula nazivaju se izomeri.

➤ Kod kompleksnih jedinjenja razlikujemo:

1) **Strukturna (vezivna) izomerija**

2) **prostorna (stereoizomerija)**

- Ambidentatna
- Polimerizaciona
- **Kovalentno-jonska**

- Geometrijska
- Optička

- Jonizaciona
- Jonizaciono-hidrataciona
- Koordinaciona

Kovalentno-jonska izomerija

1) Jonizacona izomerija



Kod *izomera 1* ligand X je vezan za M kovalentno a Y jonski, a kod *izomera 2* Y je vezano kovalentno, X jonski;

npr., $\text{trans-[CoCl}_2(\text{en})_2\text{]NO}_2$ i $\text{trans-[CoCl(NO}_2)(\text{en})_2\text{]Cl}$

2) Jonizacona-hidrataciona izomerija



3) Koordinaciona izomerija



Ambidentatna izomerija

Izomer 1: $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ Izomer 2: $[\text{Ni}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

Kod *izomera 1* Ni^{2+} je vezan preko azota za ligand i to je *nitro-* oblik izomera, dok je kod *izomera 2* Ni^{2+} je vezan preko kiseonika za ligand i to je *nitrito-* oblik izomera.

Polimerizaciona izomerija

Neki kompleksi u jednim uslovima mogu biti u obliku monomera, a pod nekim drugim uslovima kao dimeri, trimeri, polimeri.

Polimerna struktura acetilacetonatnog kompleksa Ni^{2+}



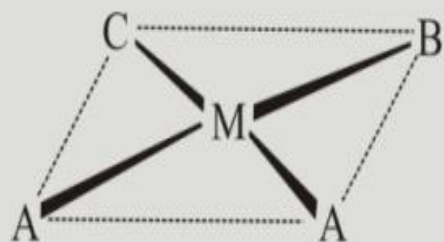
Geometrijska izomerija

➤ Geometrijska izomerija je prouzrokovana različitim međusobnim položajem liganada ili njihovih donorskih atoma u odnosu na centralni atom. Geometrijska izomerija se javlja u dva osnovna oblika, kao:

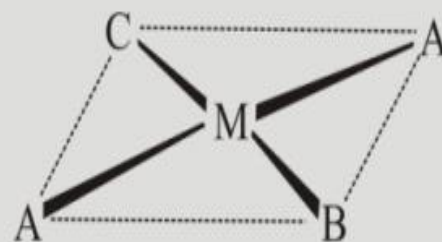
- *cis- i*
- *trans-* izomerija

cis- i *trans-* izomerija kvadratno planarnih kompleksa

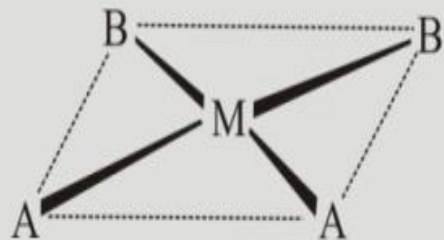
➤ Ova vrsta izomerije je zastupljena kod kvadratno planarnih kompleksa koji sadrže najmanje dva ista liganda. To mogu biti kompleksi tipa $[MA_2B_2]$ ili $[MA_2BC]$



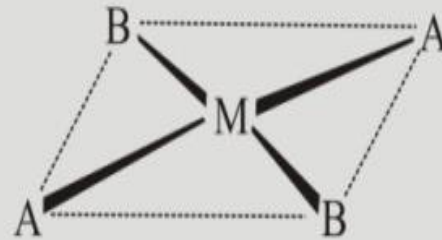
cis- (A)



trans- (A)

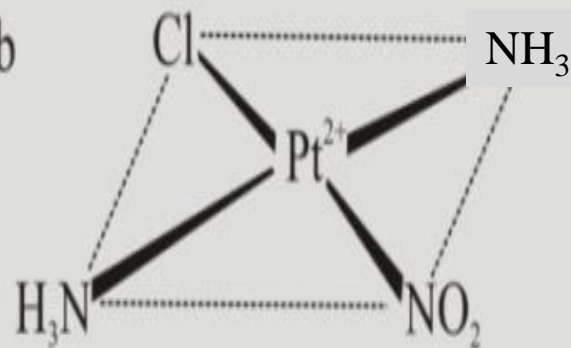
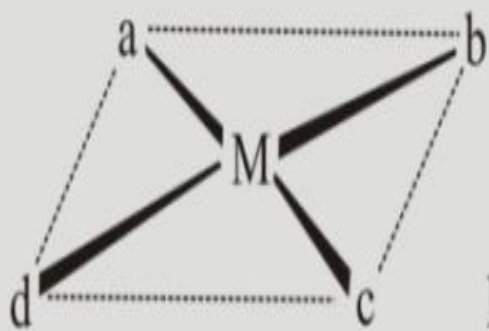
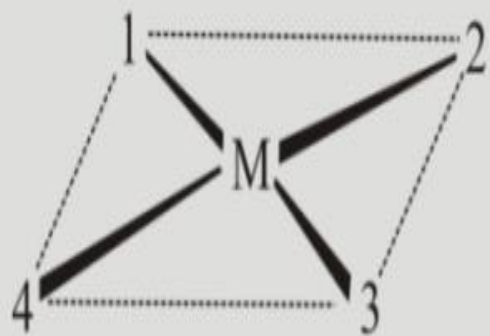


cis- (A) *cis-* (B)



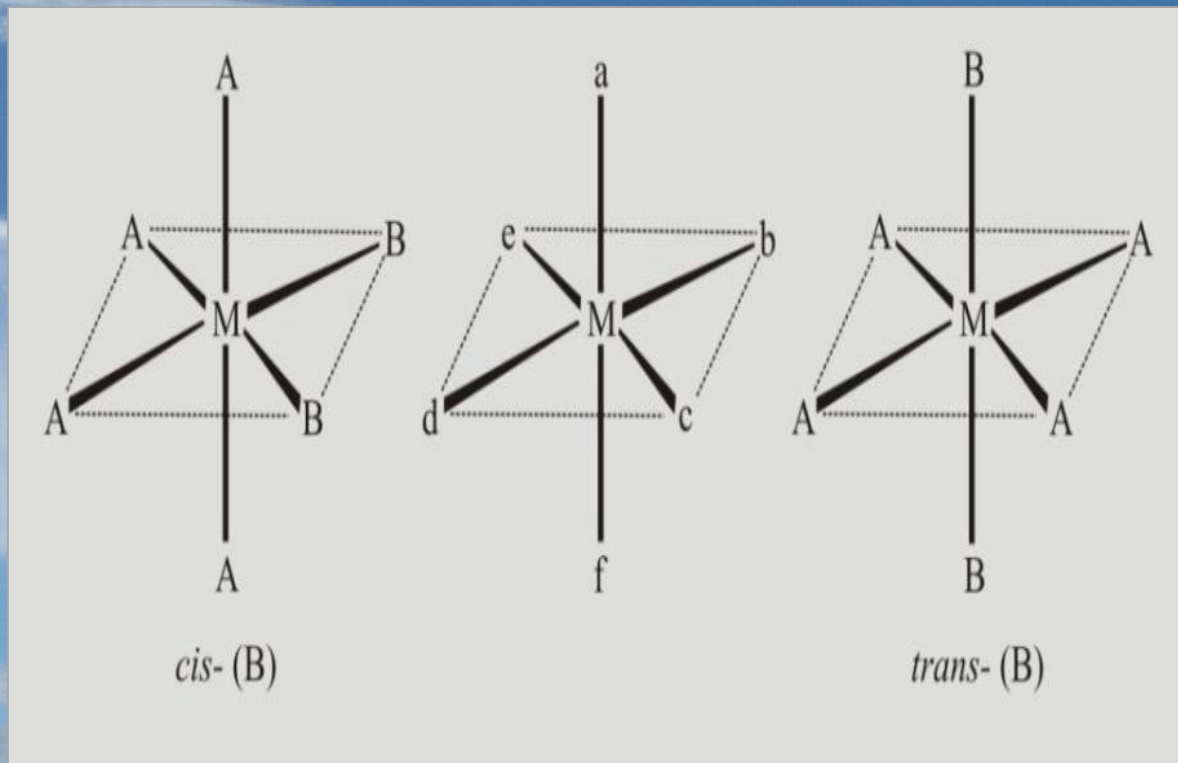
trans- (A) *trans-* (B)

➤ Kada je potrebno istaći položaje u kojima se nalaze ligandi pridodaju im se mala slova (ranije brojevi) u italik-u koja se navode u nazivu kompleksa prema redosledu tzv. preimućstva trans-položaja. Pri tome se izostavljaju oznake položaja onih liganada čiji su položaji i bez slova (broja) nedvosmisleno određeni. Npr., kompleks $[\text{PtClBr}(\text{NH}_3)_2]^-$ se imenuje kao ***a*-hloro-*c*-nitro-diammin-platina(II) jon.**



cis- i *trans*- izomerija oktaedarskih kompleksa

➤ Geometrijska *cis*- i *trans*- izomerija dolazi do izražaja i jasno se može uočiti kod oktaedarskih kompleksa koji imaju u svom sastavu **najmanje dva ista monodentatna liganda**. To mogu biti kompleksi tipa: $[MA_4B_2]$, $[MA_2BCDE]$ ili $[MA_2B_2C_2]$



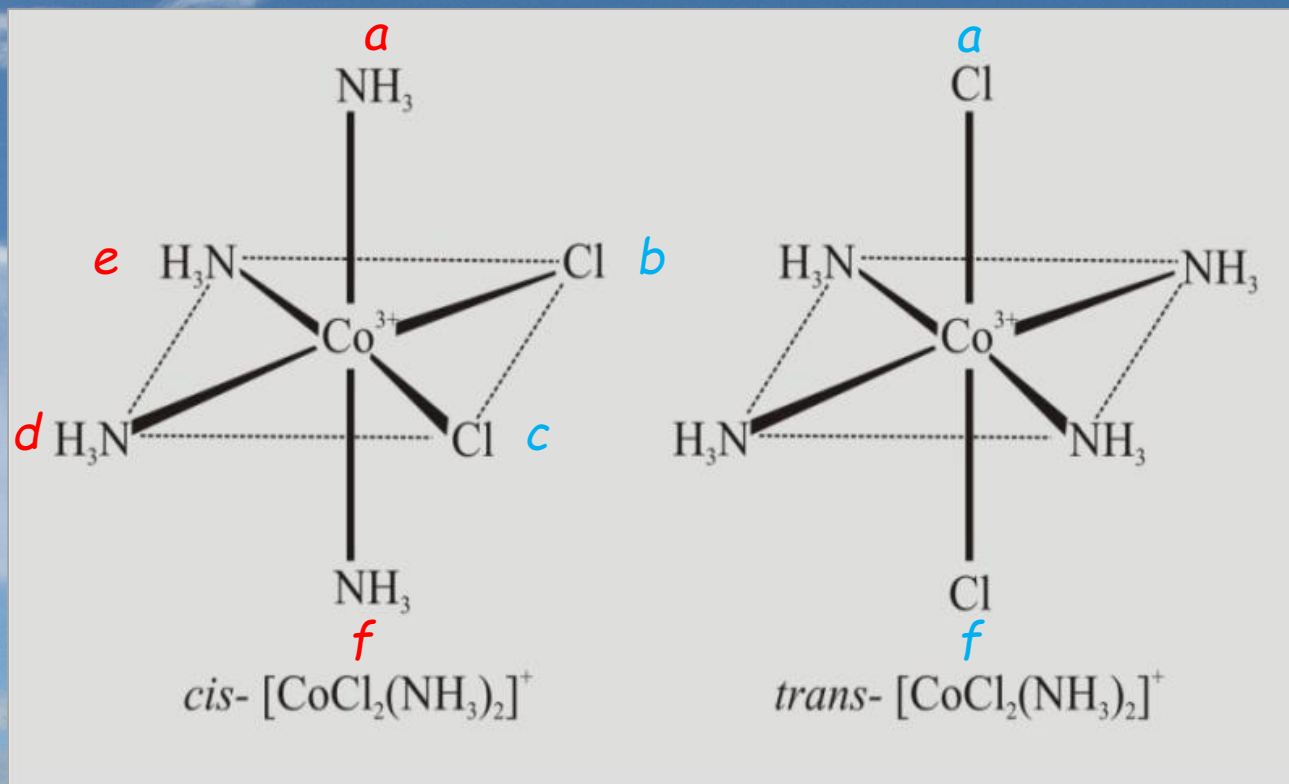
➤ Pri pisanju punog imena kompleksa, kao i kod kvadratno planarnih, prednost imaju trans položaji, npr., pun naziv:

➤ cis-izomera $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ je

dihloro-b,c-tetraamminkobalt(III) jon;

➤ trans- izomera

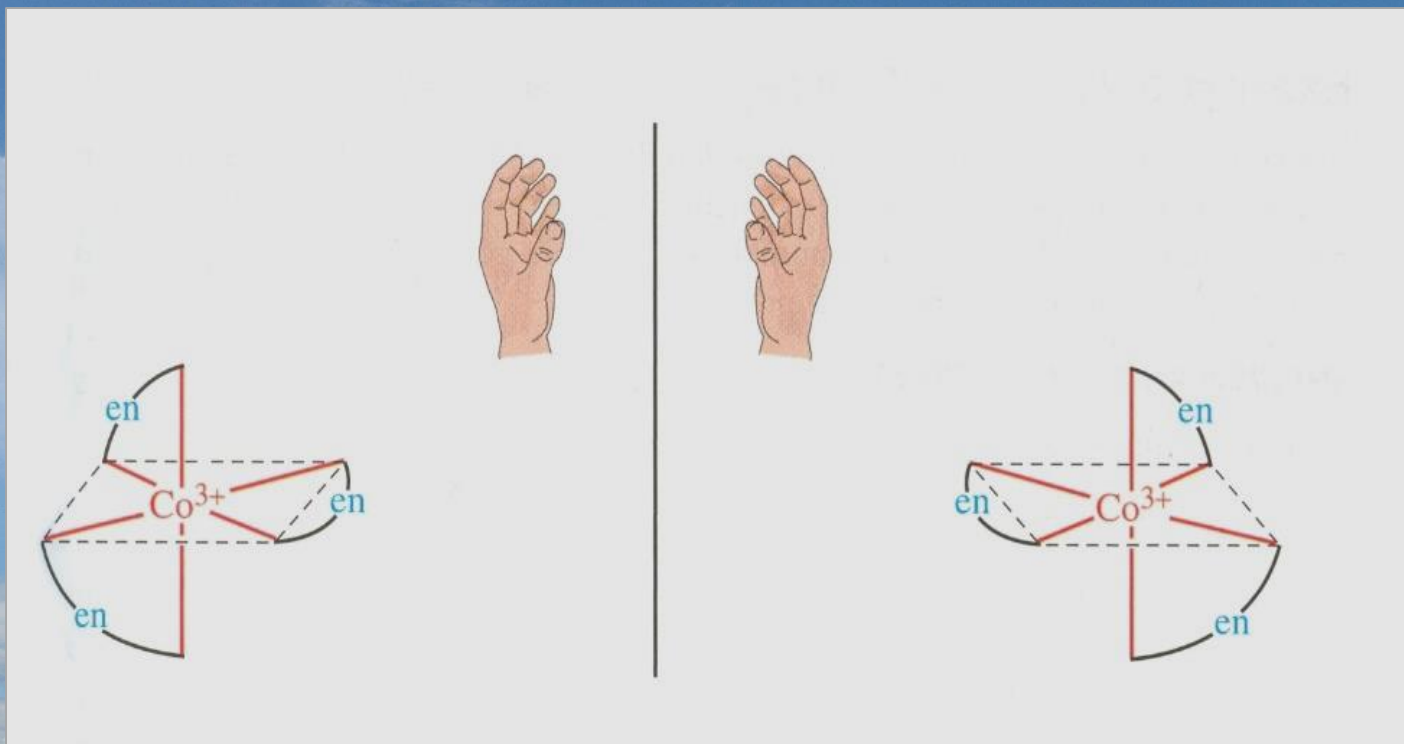
dihloro-a,f- tetraamminkobalt(III) jon



Optička izomerija

➤ Postojanje više struktura supstanci koje se odnose jedna prema drugoj kao predmet i lik u ogledalu i koje obrću ravan polarizovane svetlosti u suprotnim smerovima jeste optička izomerija, a molekuli su optički aktivne supstance. Optički izomeri se označavaju oznakama

- **d** ili (+) za izomer koji obrće ravan polarizovane svetlosti u desno i
- **l** ili (–) za izomer koji obrće ravan polarizovane svetlosti u levo.



Formiranje kompleksnih jedinjenja

Rastvor: jon metala + ligandi

Odbojno dejstvo

➤ međusobno odbijanje liganada

➤ odbijanja elektronskog oblaka metala i elektronskih oblaka liganada

Privlačno dejstvo

➤ između pozitivno naelektrisanog jezgra metala i elektronskog oblaka liganada

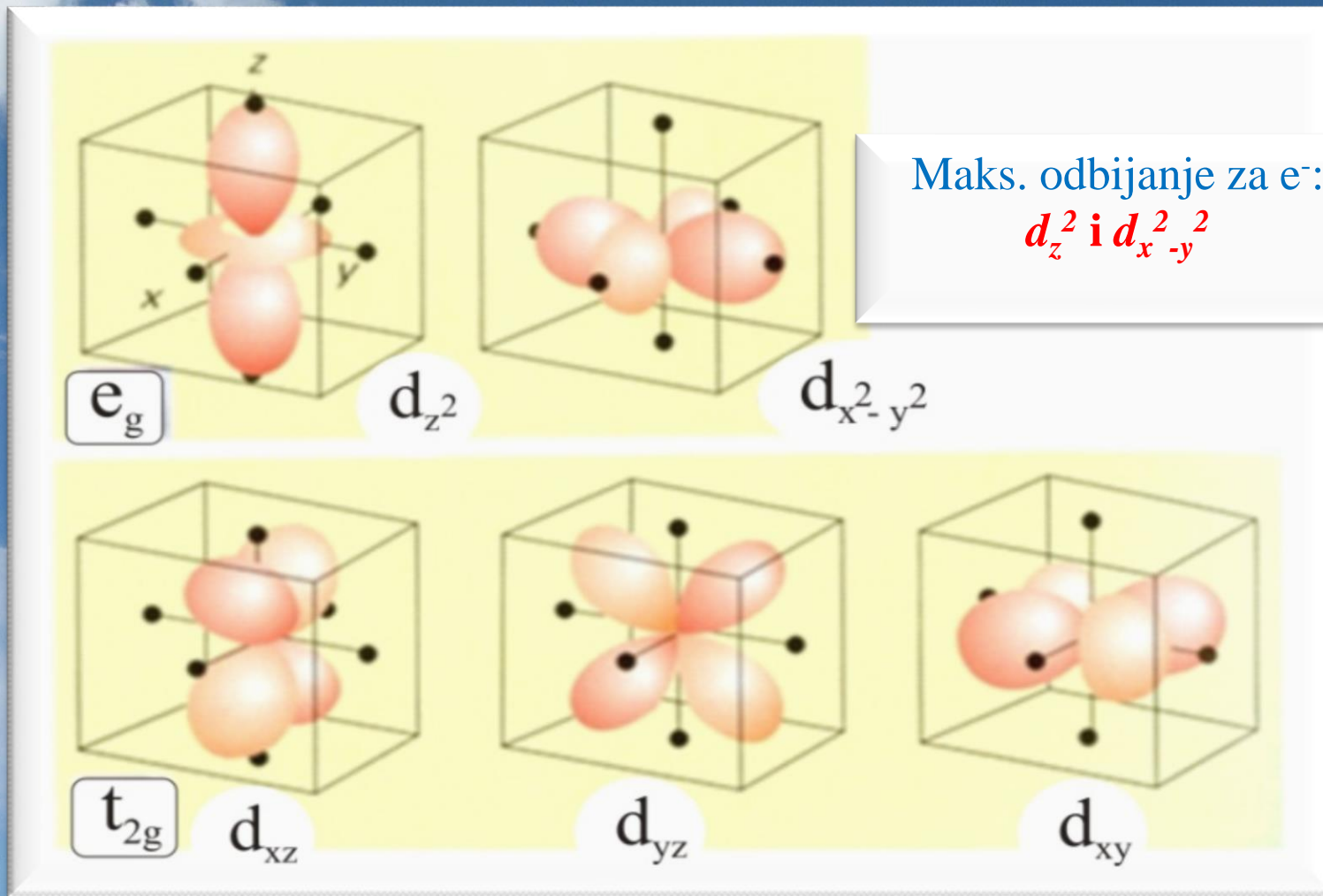
➤ privlačenje d elektrona metala od strane jezgra liganada

Kada se uspostavi dinamička ravnoteža između svih uzajamnih dejstava u sistemu, ligandi bivaju **raspoređeni na rogļevima** **pravilnih poliedara oko centralnog atoma** tako da „**trpe**” maksimalno privlačno dejstvo metala i minimalno međuelektronsko odbijanje.

pravilan raspored liganada oko centralnog atoma metala određuje **geometrijsku strukturu kompleksa:**

- O_h
- T_d
- kvadratno planarana

Oktaedarsko ligandno polje



Ilustracija orijentacije d orbitala metala u odnosu na ligande u O_h ligandnom polju

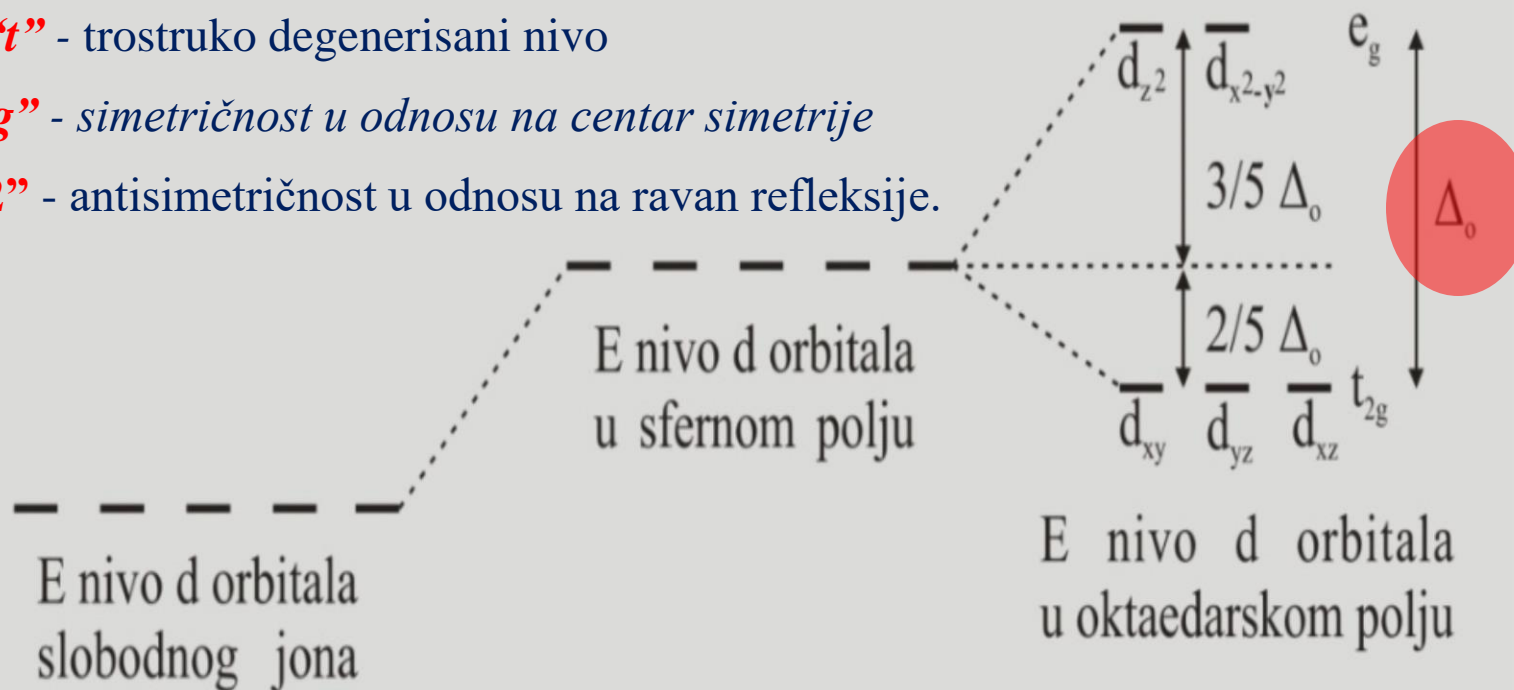
nejednaka izloženost uticaju liganada → ukida se degeneracija između d energetskih podnivoa → jedinstveni d nivo u slobodnom atomu u O_h okruženju ligandima cepa → na trostruko degenerisani niži (t_{2g}) i dvostruko degenerisani viši (e_g) nivo koji je manje pogodan za d -elektrone metala

“ e ” - dvostruko degenerisani nivo

“ t ” - trostruko degenerisani nivo

“ g ” - simetričnost u odnosu na centar simetrije

“ 2 ” - antisimetričnost u odnosu na ravan refleksije.



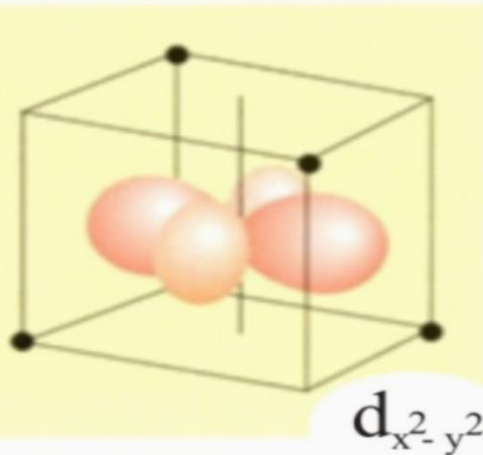
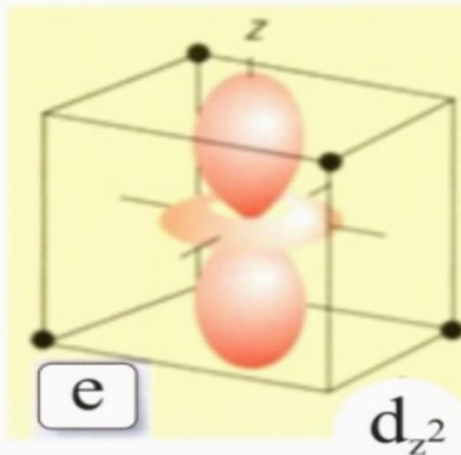
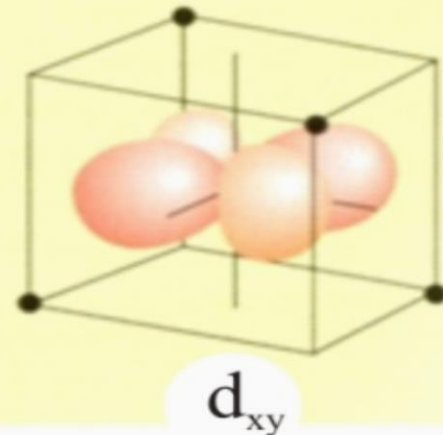
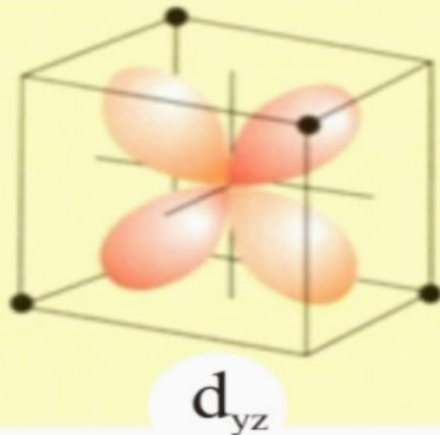
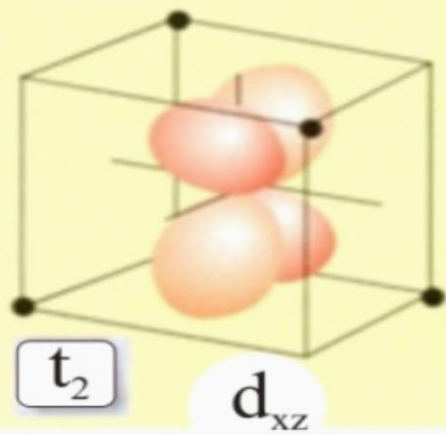
Cepanje d -podnivoa centralnog atoma u O_h polju liganada

- Ako se matematički aparat iz teorije grupa primeni na razmatranje stanja pet d podnivoa u O_h okruženju ligandima i reducibilna reprezentacija pet d orbitala u simetrijskoj grupi tačke O kojoj pripada O_h (eliminisanjem σ_h) dobija se rezultat:

$$R: T_2 + E$$

- Ovaj rezultat pokazuje da se taj nivo cepa na jedan dvostruko i jedan trostruko degenerisani nivo, u skladu sa prethodno iznetim kvalitativnim razmatranjima slike cepanja.

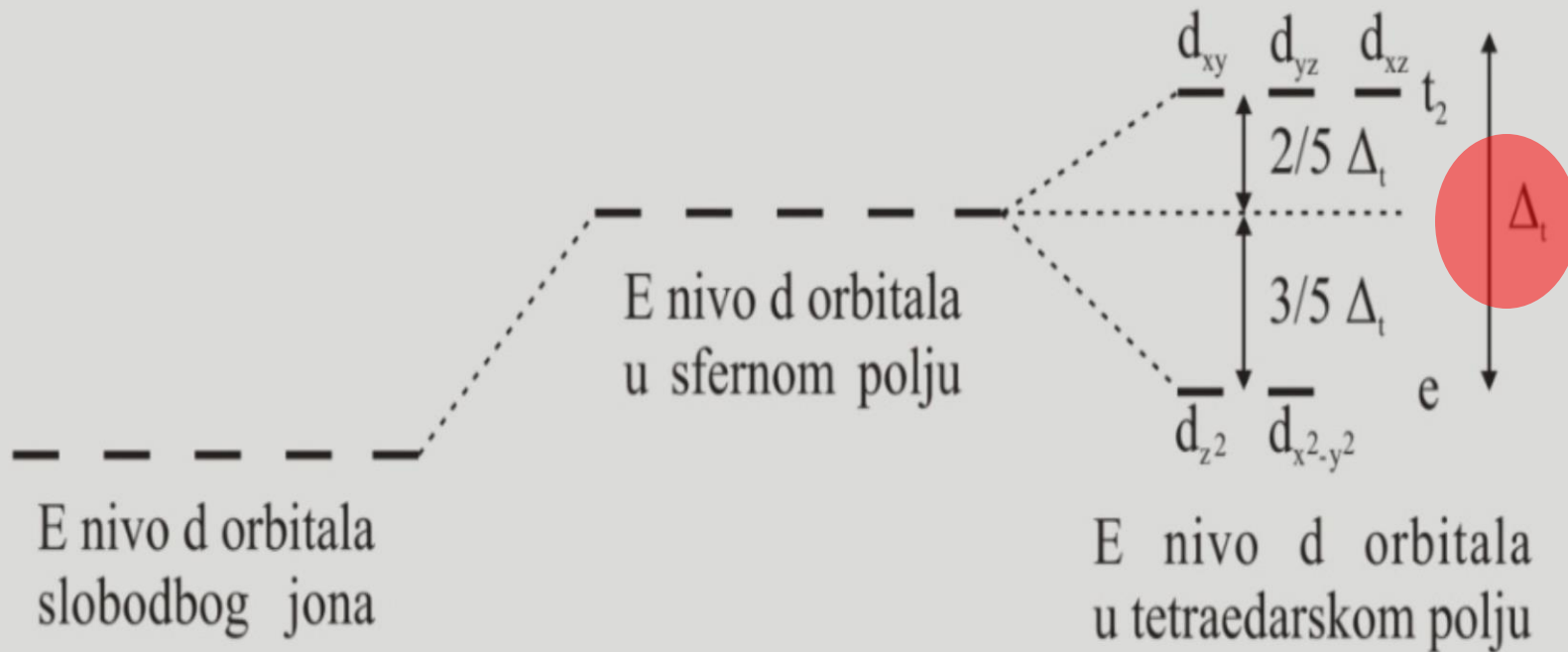
Tetraedarsko ligandno polje



Maks. odbijanje za e^- :

d_{xy} , d_{xz} i d_{yz}

Ilustracija orijentacije d orbitala metala u odnosu na ligande u T_d ligandnom polju



Veličina rascepa u T_d polju Δ_t upola je manja od rascepa u O_h polju ($\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$)

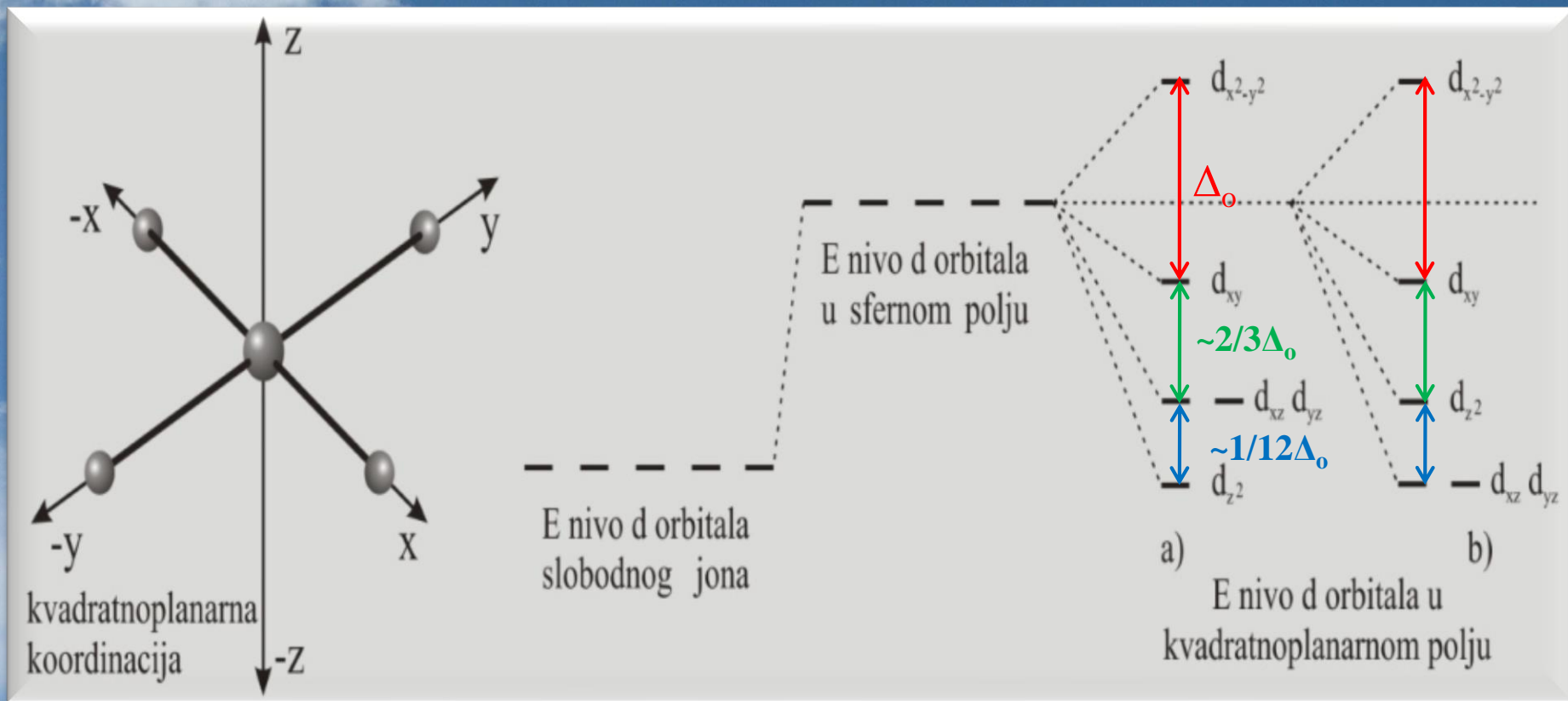
Cepanje d-podnivoa centralnog atoma u T_d polju liganada

- Širina rasepa u T_d polju je upola manja od one u O_h -ligandnom polju, a to je isti odnos kao kocka i tetraedar od nje izveden.
- Proračun cepanja d-podnivoa u T_d ligandnom polju rastavljane reducibilne reprezentacije koju čine pet d-orbitale dao je rezultat:

$$R: E + T_2$$

- Ovaj rezultat pokazuje isto stanje d-orbitala kao i jednostavno racionalno kvalitativno razmatranje.

Kvadratno planarno ligandno polje



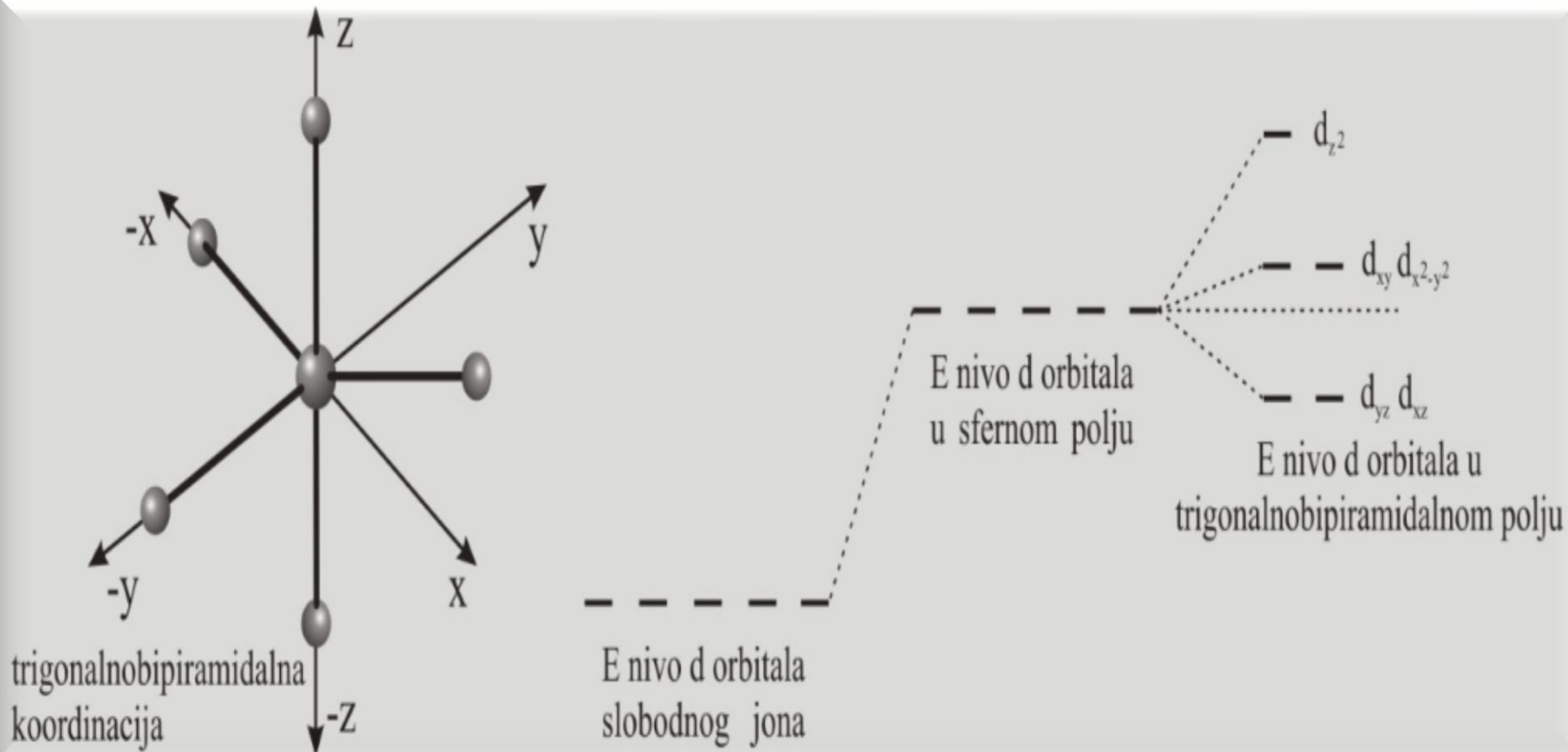
Cepanje d podnivoa centralnog atoma u kvadratno planarnom polju liganada:
a) karakteristično za Pt(II) i Pd(II), b) karakteristično za Ni(II)-jon

- Proračun cepanja d-podnivoa u kvadratnoplanarnom ligandnom polju daje rezultat:

$$R: E + A_1 + B_1 + A_2$$

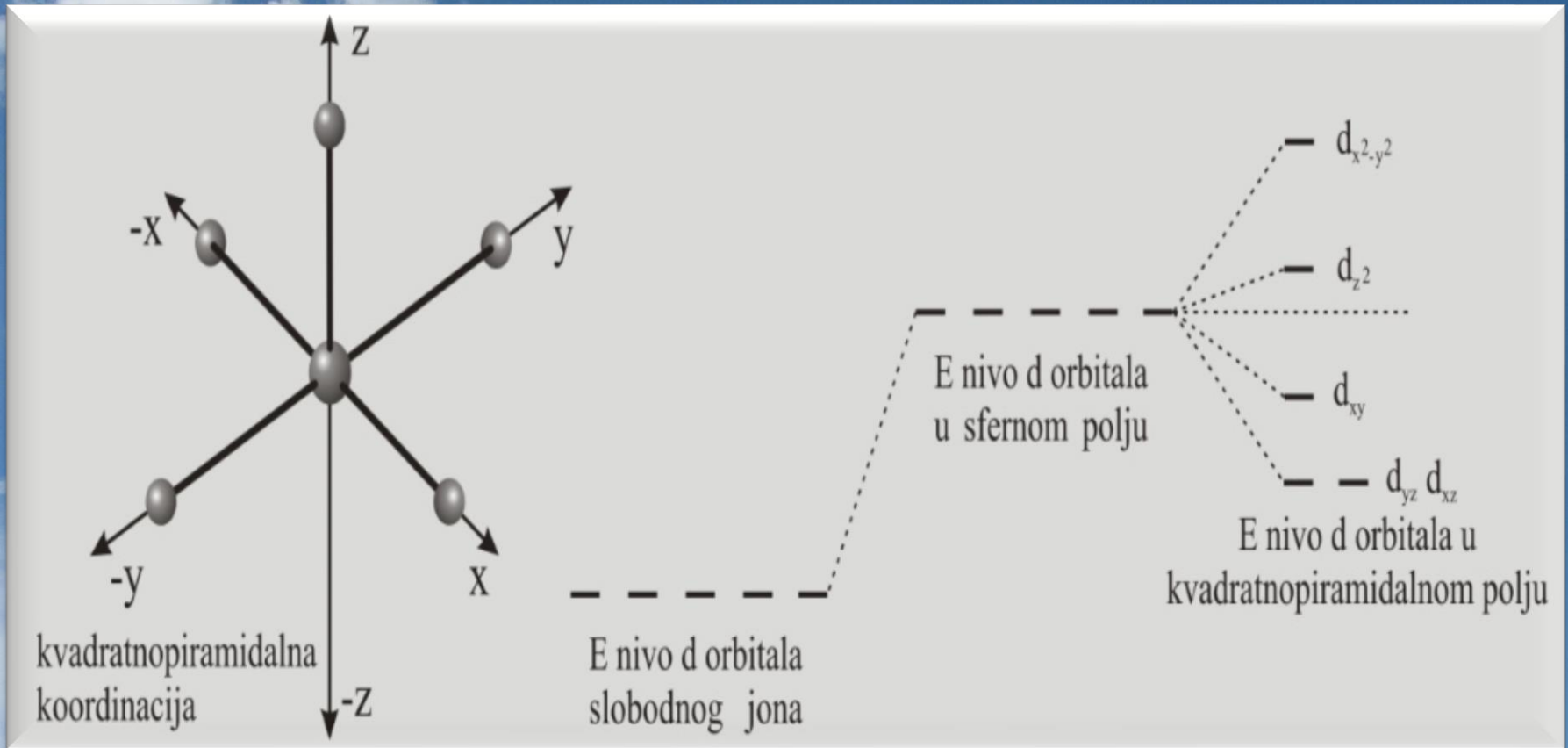
- Prema tome petostruko degenerisani nivo cepa se na jedan dvostruki i tri jednostruka nivoa simetrijskih karakteristika koje su sadržane u indeksima odgovarajućih oznaka A, B, E.

Trigonalnobipiramidalno ligandno polje



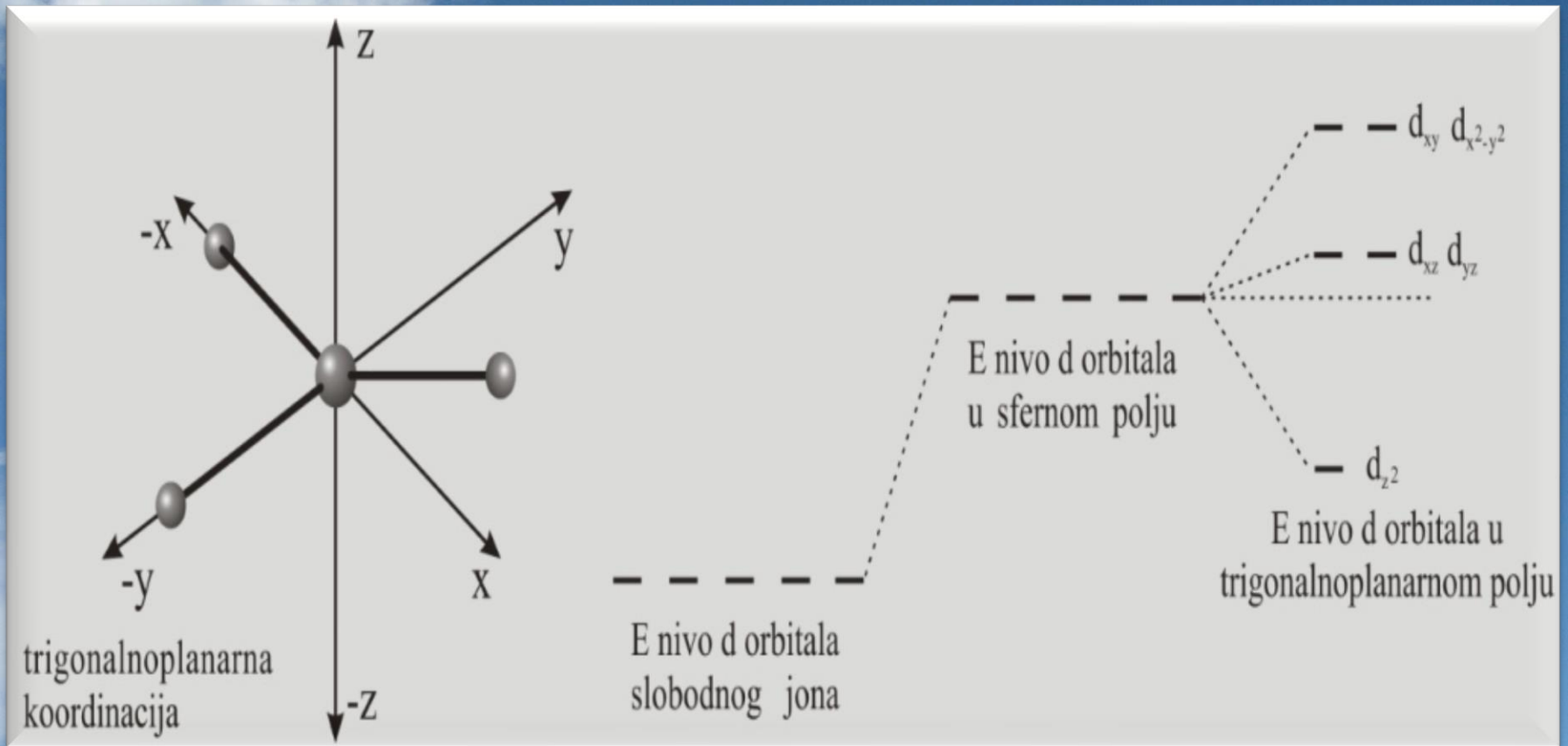
Cepanje d podnivoa centralnog atoma u trigonalno bipiramidalnom polju liganada

Kvadratnopyramidalno ligandno polje



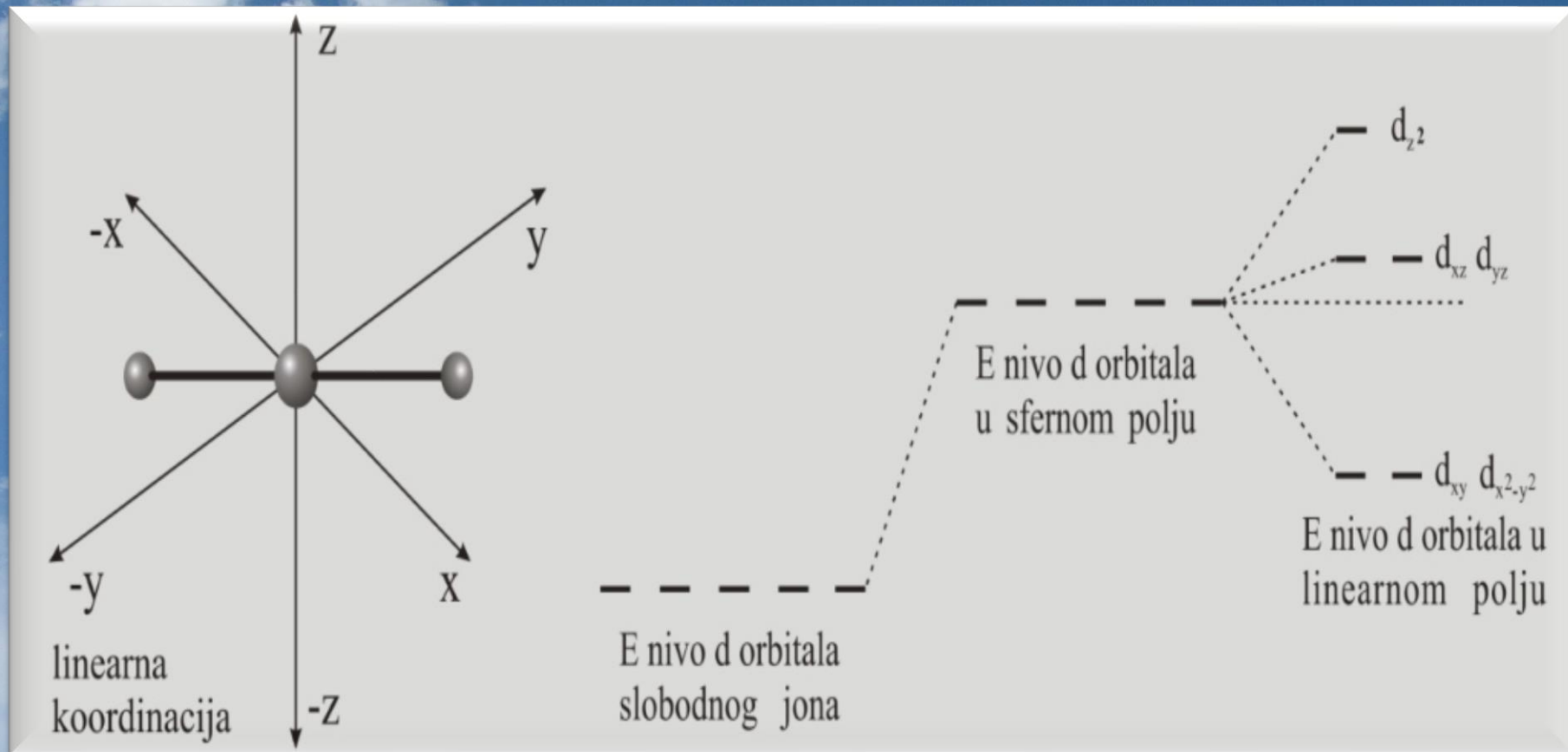
Cepanje d podnivoa centralnog atoma u kvadratno piramidalnom polju liganada

Trigonalno planarno ligandno polje



Cepanje d podnivoa centralnog atoma u trigonalno planarnom polju liganada

Linearno ligandno polje



Cepanje d podnivoa centralnog atoma u linearnom polju liganada