

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA



SEMINARSKI RAD

PREDMET: Koordinaciona jedinjenja

TEMA: Kompleksna jedinjenja Fe, Cu, Co, Ni i Zn

Mentor:
Prof. Dr Milica Kosović Perutović

Student:
Sara Macanović 8/24

Podgorica, novembar 2024.

Sadržaj

1. Uvod	3
2. Kompleksna jedinjenja gvožđa	3
2.1. Kompleksi gvožđa(III)	4
2.2. Kompleksi gvožđa(II)	6
2.3. Kompleksi gvožđa(0)	7
2.4. Prusko plavo	8
3. Kompleksna jedinjenja bakra	10
3.1. Kompleksi bakra(I)	11
3.2. Kompleksi bakra(II)	13
3.3. Plavi kamen	15
4. Kompleksna jedinjenja kobalta	16
4.1. Kompleksi kobalta(II)	16
4.2. Kompleksi kobalta(III)	18
4.3. Vitamin B12	18
5. Kompleksna jedinjenja nikla	20
5.1. Kompleksi nikl(I)	20
5.2. Kompleksi nikl(II)	21
5.3. Tetrakarbonil-nikl(II)	22
6. Kompleksna jedinjenja cinka	23
6.1. Kompleksi cink(II)	24
6.2. Tetracijanato-cink(II) jon	24
7. Zaključak	25
8. Reference	26

1. Uvod

Kompleksna ili koordinaciona jedinjenja su složena jedinjenja metala sa neorganskim ili organskim ligandima. ^I Pod ovom definicijom podrazumijevaju se jedinjenja koja se sastoje od centralnog atoma (CA), uglavnom jona prelaznog metala (M), vezanog za jedan ili više drugih jona i/ili neutralnih molekula, gradeći cjelinu koja svoju individualnost zadržava ne samo u kristalu već i u rastvoru. Joni ili molekuli vezani za centralne atome se zovu ligandi (L).

Ligandi i centralni atomi, čine unutrašnju sferu kompleksa koja se u formulama stavlja u uglastu zagradu, po čemu se ova jedinjenja razlikuju od drugih. ^{II}

Koordinacioni broj je broj koordinantnih veza ostvarenih između liganada i centralnog metalnog jona, odnosno broj monodentantnih liganada vezanih za CA. To nije konstantna veličina, već zavisi od dimenzija naelektrisanja i elektronske strukture centralnog jona, elektronegativnosti, ali takođe i od istih svojstava liganada i njihove donorske sposobnosti.

Kao centralni atomi u kompleksima većinom su atomi metala velike energije jonizacije. Oni stvaraju katjone koji nemaju elektronsku konfiguraciju atoma plemenitih gasova. To su joni prelaznih metala sa nepopunjenim s, p i d- orbitalama, i nastoje popuniti te orbitale vezanjem drugih jona ili molekula, koji imaju slobodne elektronske parove. ^{III}

2. Kompleksna jedinjenja gvožđa

Gvožđe, 26. element u periodnom sistemu, koji se nalazi u četvrtoj periodu i osmoj grupi periodnog sistema elemenata je drugi najzastupljeniji metal (posle aluminijuma) i četvrti najzastupljeniji element zemljine kore. Ovaj metal, njegovi oksidi i mnoge njegove soli su lako dostupni, jeftini i relativno netoksični. ^{IV} Njegov položaj u sredini elemenata prve prelazne serije (tako označene jer njihovi joni imaju nepotpuno popunjene d orbitale) implicira da gvožđe ima mogućnost da posjeduje različita

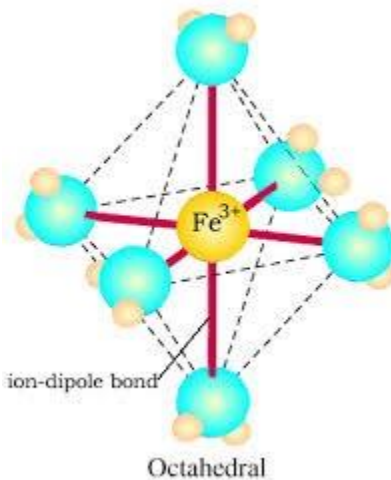
oksidaciona stanja (od -II do +VI), a glavna su +II (d^6) i +III (d^5). Dok je Fe^{2+} izuzetno rastvorljiv u vodi, Fe^{3+} je prilično nerastvorljiv u vodi ($K_{sp} = 10^{-39}$ M i na pH 7,0, $[Fe^{3+}] = 10^{-18}$ M) i značajne koncentracije Fe^{3+} rastvorljivog u vodi se mogu postići samo snažnim formiranjem kompleksa.^v

Gvožđe(III) je tvrda kiselina koji preferira tvrde ligande kiseonika, dok je gvožđe(II) na granici između tvrdog i mekog, favorizujući azotne i sumporne ligande. Interakcija između Fe^{2+} i donorskih atoma i Fe^{3+} i liganda zavisiće od jačine hemijske veze nastala između njih. Ideja o snazi takvih veza može se steći iz koncept 'tvrdih' i 'mekih' kiselina i baza. „Meke“ baze imaju donore atome visoke polarizabilnosti sa praznim, niskoenergetskim orbitalama; obično imaju niske elektronegativnosti i lako se oksiduju. Nasuprot tome, "tvrde" baze imaju atome donore niske polarizabilnosti i imaju samo prazne orbitale visoke energije; imaju visoku elektronegativnost i teško se oksiduju. Metalni joni su „meke“ kiseline ako su od niske gustine naelektrisanja, imaju veliki jonski radijus i imaju lako pobuđene spoljašnje elektrone. „Tvrđi“ kiseli metalni joni imaju visoku gustinu naelektrisanja, mali jonski radijus i ne lako pobuđene spoljašnje elektrone.

Generalno, "tvrde" kiseline preferiraju "tvrde" baze i "meke" kiseline formiraju stabilnije komplekse sa 'mekim' bazama. $Fe(III)$ sa jonskim radijus od 0,067 nm i pozitivno naelektrisanje od 3 je 'tvrda' kiselina i preferiraće 'tvrdi' ligandi kiseonika poput fenolata i karboksilata do imidazola ili tiolata. $Fe(II)$ sa jonski radijus od 0,083 nm i pozitivno naelektrisanje od samo 2 je na granici između „tvrdog“ i „mekog“ favorizovanja azota (imidazola i pirola) i sumpora ligandi (tiolat i metionin) u odnosu na ligande kiseonika.^{vi}

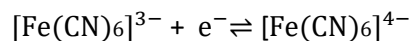
2.1. Kompleksna jedinjenja gvožđa(III)

Kompleksi sa Fe^{3+} su brojniji od Fe^{2+} kompleksa. III Većina kompleksnih jedinjenja $Fe(III)$ ima oktaedarsku strukturu (koordinacioni broj 6), a takvi kompleksi su poznati i sa visokim i niskim spinom. Ovi kompleksi imaju šest veza M-L od kojih se četiri nalaze u ekvatorijalnoj ravni pod uglom od 90° , a druge dvije (aksijalne) su normalne na tu ravan i sa gornje i donje strane. To su d^2sp^3 hibridizovani kompleksi.



Slika 1. Geometrijski prikaz oktaedarske strukture sa dvije aksijalne i četiri ekvatorijalne ravni

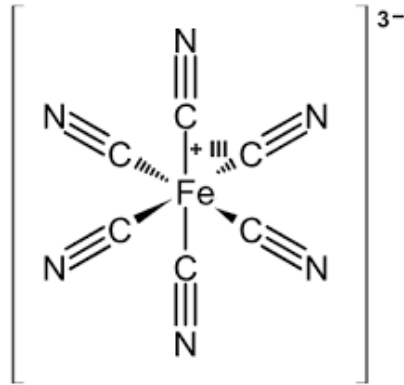
Kada je za centralni atom vezano šest istih monodentantnih liganada oktaedar u većini slučajeva ima pravilnu geometrijsku strukturu, kao npr. heksacijanoferat(III). Gvožđe ima mali spin i lako se redukuje u srodni ferocijanidni jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, koji je derivat gvožđa (II). Ovaj redoks par je reverzibilan i ne podrazumjeva stvaranje ili prekid Fe-C veza:



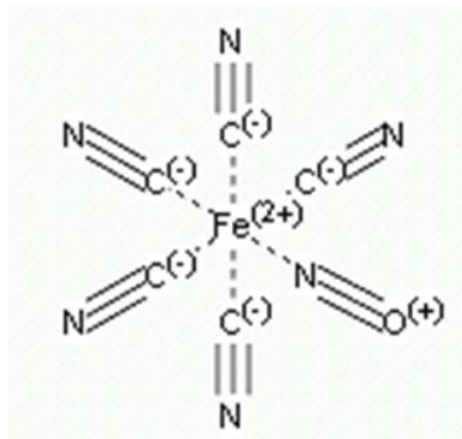
Ovaj redoks par je standard u elektrohemiji.

U poređenju sa cijanidima glavne grupe kao što je kalijum cijanid, ferocijanidi su mnogo manje toksični zbog jake veze između jona cijanida i gvožđa(III).

Do odstupanja može doći zbog nejednake popunjenosti *d* orbitala centralnog atoma ili voluminoznih liganada. Kod oktaedarskih kompleksnih jedinjenja gvožđa(III) često se sreću slučajevi da je pet liganada jedne vrste, a šesti druge. I Primjer se javlja zamjenom jedne cijanidne grupe drugim ligandom, kao npr. pentacijanoakvaferat(III)-jon koji nastaje hidrolizom ferat(III)-jona pod dejstvom svjetlosti ili zagrijavanjem, ili pentacijanonitroferat(III)-jon dobijen oksidacijom pentacijanonitrozilferat(II)-jona sa permanganatom.¹¹¹



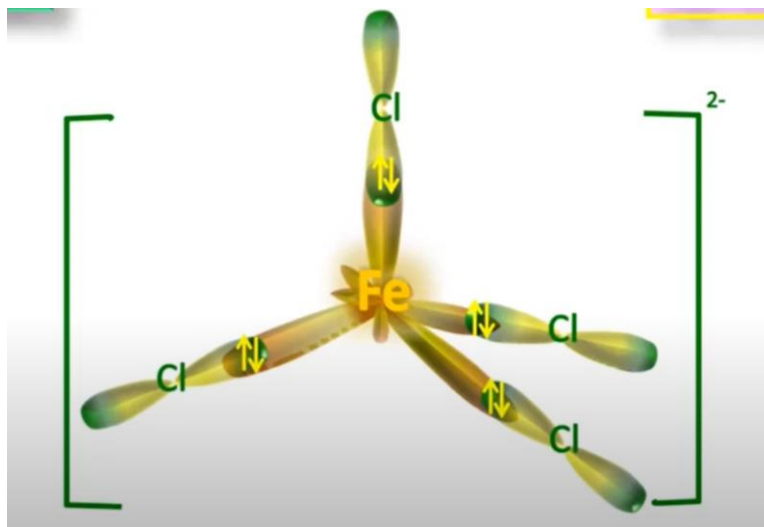
Slika 2. Geometrijski prikaz heksacijanoferat(III)-jona



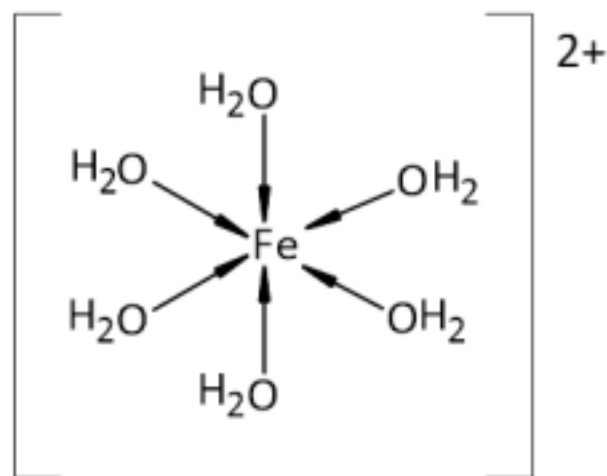
Slika 3. Geometrijski prikaz pentacijanonitrozilferat(II)-jona

2.2. Kompleksna jedinjenja gvožđa(II)

Gvožđe(II) su mogući kao i tetraedarski (koordinacioni broj 4) i oktaedarski kompleksi (koordinacioni broj 6), dok su oktaedarski kompleksi poznatiji. U njih spadaju nestabilni visokospinski kompleksi i stabilni dijamagnetični niskospinski kompleksi. Primjer tetraedarskog Fe(II) jona je $[\text{FeCl}_4^{2-}]$ koji posjeduje sp^3 hibridizaciju i paramagnetičan je. I



Slika 4. Geometrijski prikaz $[\text{FeCl}_4^{2-}]$

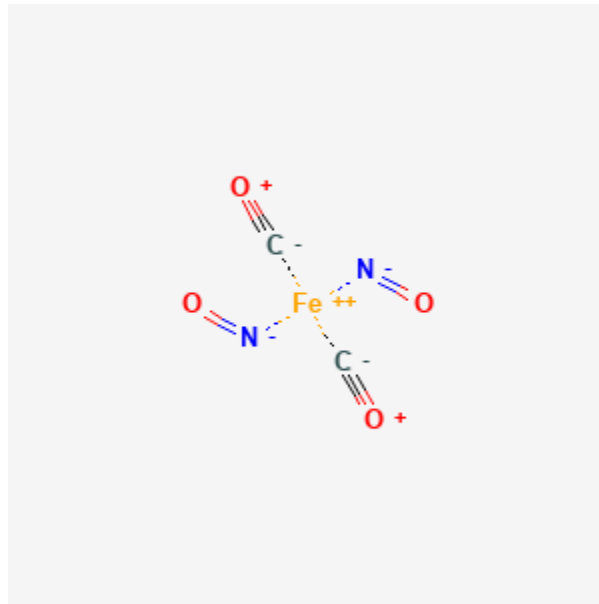


Slika 5. Geometrijski prikaz heksaakvaferat(II)-jona

2.3. Kompleksna jedinjenja gvožđa(0)

Pored ovih naelektrisanih jona gvožđa kao centralnog atoma, značajna je pojava centralnog atoma gvožđa u elementarnom stanju. Gvožđe(0) uglavnom koordinira pet ili šest liganada sa trigonalnom bipiramidalnom (koordinacioni broj 5) i oktaedarskom geometrijom. Primjer ovog kompleksa je $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]$. Gvožđe u niskim oksidacionim stanjima je najinteresantnije za organometalnu hemiju i posebno za reakcije katalizovane gvožđem jer mogu da formiraju reaktivnije kompleksa od gvožđa(II) i gvožđa(III). Dakle, gvožđe(0) i jedinjenja gvožđa(II) su favorizovana za katalizu gvožđa. Karbonil kompleksi gvožđa su od poseban interes zbog njihove visoke stabilnosti sa gvožđe(0) centrom

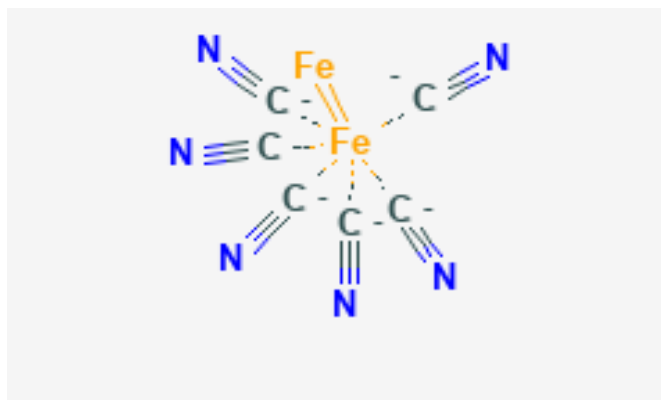
spособnim za koordinirajući kompleksne organske ligande, što predstavlja osnovu za organsko gvožđe.
vii



Slika 6. Struktura dikarbonildinitrozil-gvožđa(II) [Fe(NO)₂(CO)₂]

2.4. Prusko plavo

Prusko plavo, takođe poznato kao gvožđe-ferocijanid ili gvožđe(III)-heksacijanoferat(II), je tamnoplave boje hemikalija koja je otkrivena u Berlinu početkom osamnaestog vijeka. Počevši u Berlinu 1706. alhemičar i teolog Johan Conrad Dippel i proizvođač boja Johann Jacob von Diesbach su stvorili novi plavi pigment. Od 1701. Berlin je prijestonica novostvorene Kraljevine Pruske. Dipelovi početni pokušaji su bili fokusirani na pretvaranje osnovnih metala u zlato, mada mu to nije uspijevalo pa se preusmjerio na druga istraživanja. Dipelovo „životinjsko ulje“, koje je nastalo destilacijom životinjske krvi sa dodatkom potaše, smatrao se da je rešenje na ovaj problem.^{viii}



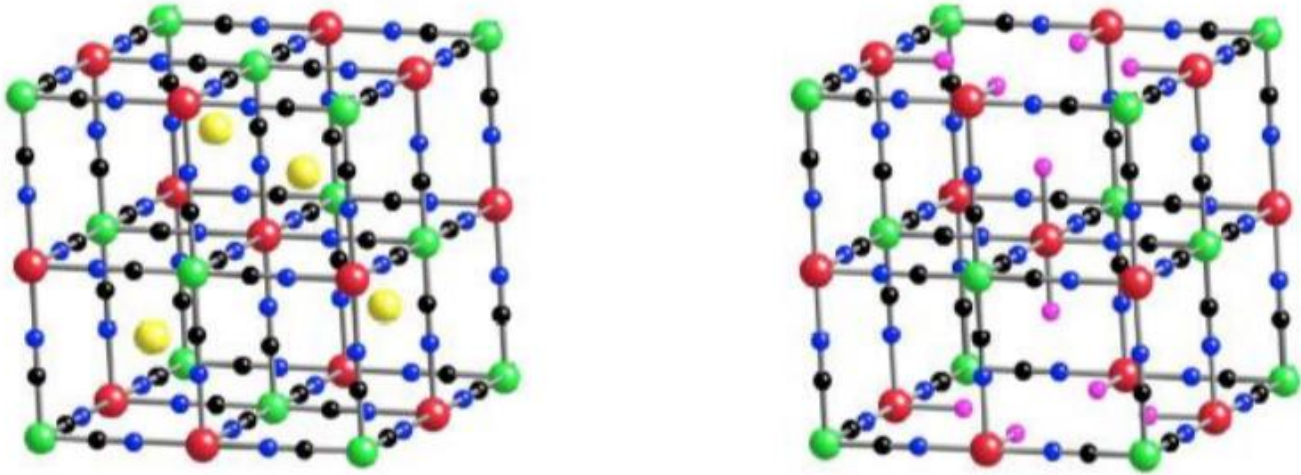
Slika 7. Prikaz strukture gvožđa(III)-heksacijanoferrat(II)



Slika 8. Pigment prusko plavo

Proizvođač boja po imenu Dizbah se pridružio Dipelu u njegovoj laboratoriji godine 1706. Dizbah je radio na izradi florentine lake (florentinsko jezero), pigment ružičaste boje na bazi školjki kukuljica, jedno popodne. Pozajmio je potaš iz Dipela jer mu je ponestalo svoje sopstveni. Nije bio svestan da ova serija potaše bila kontaminirana gvožđem iz krvi. Rezultat je bio neočekivan; umjesto ružičastog koji je Dizbah očekivao, sledećeg jutra, vidio je bogat plavi pigment. Novi pigment je dobio naziv zemlje u kojoj je otkriven, i to je primjenjen za bojenje uniforme i kaputa pruske vojske.

Postoje dvije različite stehiometrijske grupe prusko plavo kompleksa koji jednostavno obuhvataju gvožđe(II) i gvožđe(III). Prvu grupu čine kompleksi sa alkalnim jonima, kao npr $KFe[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$, a druga grupa sastoji se od kompleksa bez alkalnih jona, kao npr $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$. U jednačini xH_2O , x može da se promeni, ali obično pada između 10 i 16 u drugoj stehiometriji i manje od 10 u prvoj.^{ix}



Slika 9. Struktura ćelija prusko plave: a) rastvorljivi $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, b) nerastvorljivi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Joni gvožđa(II) su prikazani kao zeleni, joni gvožđa(III) kao crveni, joni kalijuma su prikazani kao žuti, ugljenik je prikazan kao crn, azot je prikazan kao plavo, a vodeni kiseonik je prikazan kao ružičasto.

Od sredine osamnaestog vijeka do početkom dvadesetog vijeka slikari su koristili prusko plavo kao pigment u uljanim bojama i akvareli. Plave farmerke i cijanotipska fotografija su svi koristili pruski plava. Da bi pronašli gvožđe u uzorcima tkiva ili ćelija, pruska plava se često koristi u histologiji, histopatologiji i kliničkoj patologiji. Otkrivanjem njegove potencijalne koristi kao radioaktivan protivotrov otrova cezijum-137 koji je i danas u širokoj upotrebi. Nerastvorljiva pruska plava, kada se uzima oralno, može povećati izlučivanje radioaktivnih jona inhibirajući reapsorpciju i snižavanje radioaktivnosti.

3. Kompleksna jedinjenja bakra

Bakar je prelazni element atomskog broja 29 i elektronske konfiguracije $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ koji se nalazi u četvrtoj periodi i 11. grupi periodnog sistema elemenata. U svojim jedinjenjima može postojati u oksidacionim stanjima od +1 do +4, pri čemu su najčešća oksidaciona stanja bakra +2 i +1. U svim

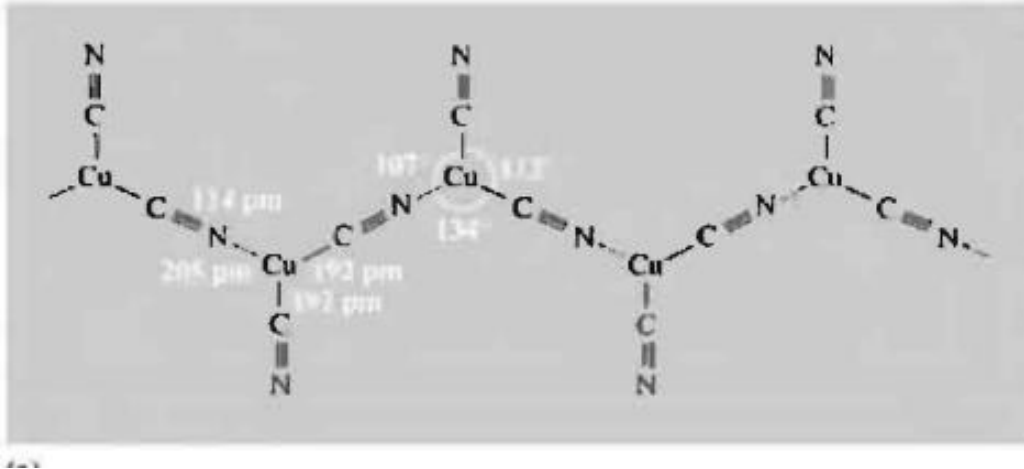
navedenim oksidacionim stanjima bakar gradi i kompleksna jedinjenja različitih koordinacionih brojeva i geometrija. ^x

Tabela 1. Kratki prikaz oksidacionih stanja bakra, njihovih koordinacionih brojeva i geometrije

<i>Oksidaciono stanje</i>	<i>Koordinacioni broj</i>	<i>Geometrija</i>
Cu^I, d¹⁰	2	Linearna
	3	Planarna
	4	Tetraedralna
Cu^{II}, d⁹	5	Trigonalna bipiramida
	5	Kvadratna piramida
	4	Deformisani tetraedar
	4	Kvadratno planarna
	6	Deformisani oktaedar
	6	Oktaedar
Cu^{III}, d⁸	4	Kvadratno planarna
	6	Oktaedar

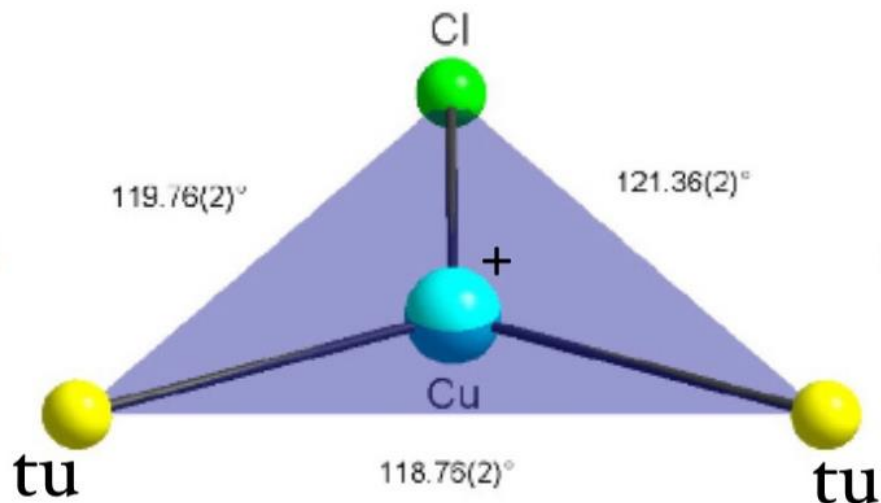
3.1. Kompleksna jedinjenja bakra(I)

Sferno simetrični jon bakra(I) elektronske konfiguracije $3d^{10}$ gradi dijamagnetične komplekse najčešće koordinacionih brojeva 2 i 3, linearne i trigonalno planarne geometrije . **Error! Bookmark not defined.** Primjer linearnog kompleksa bakra je $K[Cu(CN)_2]$ gdje je bakar(I) povezan u lanac cijanidnih jona koji formiraju helate. ^{xi}



Slika 10. lanac Cu(I) jona povezanog sa cijanidnim jonima

Što se tiče trigonalno planarne geometrije, hlorobis(tiourea)-bakar(I) posjeduje ovu geometriju. |



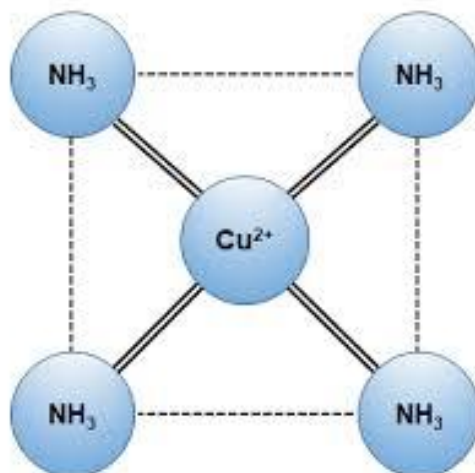
Slika 11. Geometrijski prikaz hlorobis(tiourea)-bakra(I)

Kao „meka“ kiselina po Pirsonovoj teoriji, bakar(I) favorizuje meke ligande u formiranju kompleksa. bakar(I) lako gradi komplekse sa jodidima i bromidima, ali i sa hloridima sa kojima je zabeležen veliki broj ovih jedinjenja. Još jedan čest ligatorski atom je sumpor koji kao meka baza gradi veliki broj kompleksa

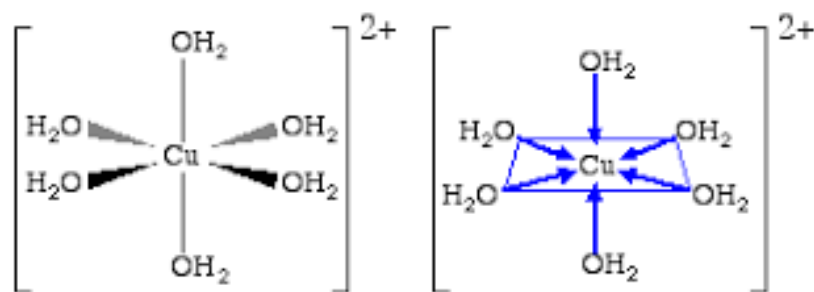
sa Cu(I), a vrlo često se ligandi na bazi sumpora ponašaju kao mostni ligandi u polinuklearnim kompleksima bakra(I).

3.2. Kompleksna jedinjenja bakra(II)

Jedan od možda i najbolje proučenih jona prelaznih metala je Cu(II) jon, a razlog tome u velikoj mjeri jesu stabilnost, biološki i tehnološki značaj koji njegova jedinjenja imaju. vi Činjenica da jon bakra(II) elektronske konfiguracije d^9 ne posjeduje sfernu simetriju utiče na njegovu stereochemijsku fleksibilnost zbog koje gradi komplekse velikog broja različitih geometrija. Najčešće geometrije koje jon Cu(II) zauzima u svojim kompleksima su kvadratno-planarna i oktaedarska. Tetraedarska geometrija kod Cu(II) kompleksa nije toliko česta zato što su ovi kompleksi skloni preuređenju liganada i eventualnoj koordinaciji rastvarača ili kontra-jona u cilju formiranja termodinamički stabilnije pentakoordinovane geometrije poput kvadratne piramide ili trigonalne bipiramide. xii Primjer kvadratno-planarnog kompleksa bakra(II) je $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kod koga su četiri liganda postavljena u ravni, formirajući oblik kvadra. Što se tiče oktaedarske geometrije, karakterističan primjer je $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

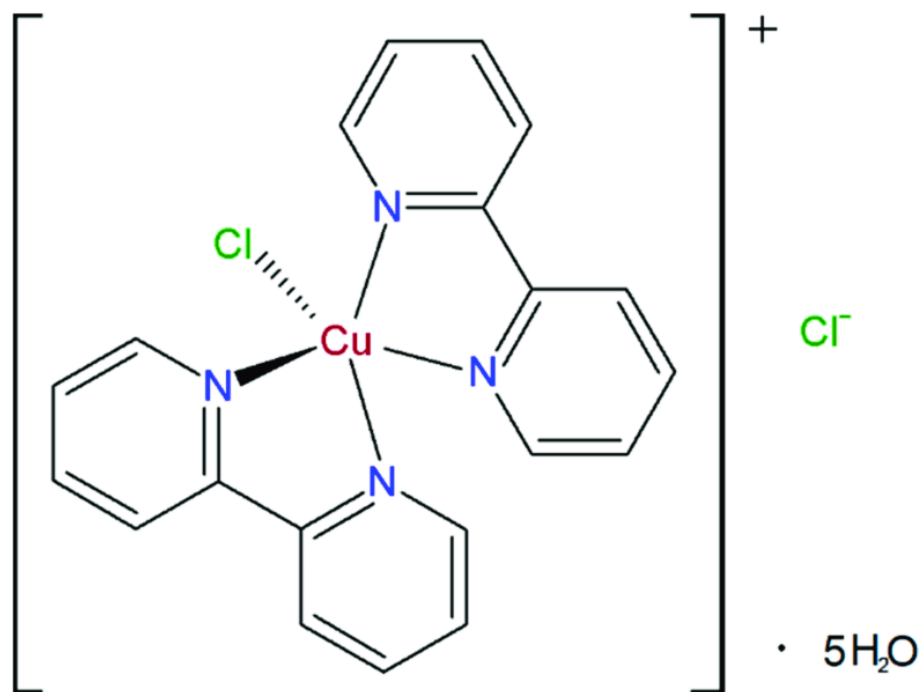


Slika 12. Kvadratno-planarni $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Slika 13. Oktaedarski $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Kompleksna jedinjenja koja kao centralni jon metala sadrže Cu(II) zaista su mnogobrojna. Bakar(II) se nalazi na granici između mekih i tvrdih kiselina i stoga najveći broj kompleksa gradi sa N- i O- donorskim ligandima, a potom i sa ligandima koji sadrže hloridni anjon i sumpor. Raznovrsnost N- donorskih liganada koji mogu kompleksirati jon Cu(II) je velika – to mogu biti alifatični i aromatični amini, nitro-jedinjenja, azidi, cijanati, imini, diimini i mnoga druga jedinjenja koja sadrže neku azotovu funkcionalnu grupu. U kompleksima bakra(II) vrlo su česti i polidentatni ligandi NO- donorskog tipa, kao i tiokarbamatni ligandi. x



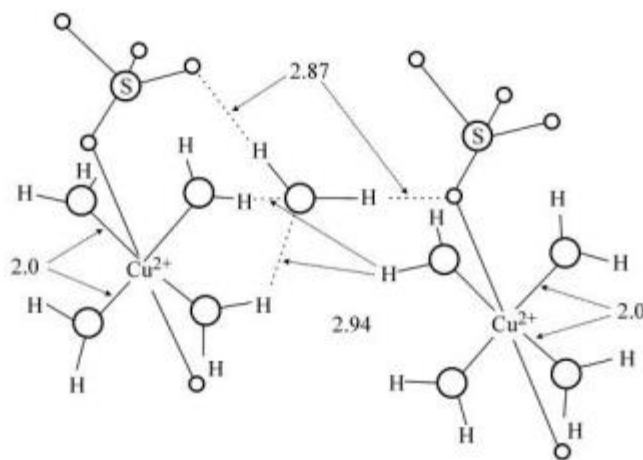
Slika 14. dihlorobis(2,2-bipiridil)-bakar(II) pentahidrat $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3.3. Plavi kamen

Plavi kamen je neorgansko jedinjenje koje je svima vrlo dobro poznato, što zbog njegove upotrebe u voćarstvu i ratarstvu, što zbog kućne upotrebe. Stoga, vrlo lako se stiče utisak o plavom kamenu kao o nečemu ordinarnom i manje-više nejedinstvenom. I tokom eksperimentalnih merenja i istraživanja pri nastanku ovog diplomskog rada, utvrđeno je da plavi kamen poseduje niz vrlo interesantnih fizičkih osobina. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je najpoznatija i najšire korišćena so bakra. Koristi se kao fungicid i herbicid, kao algicid u bazenima za plivanje, potom se dodaje u paste i ljepkove za povezivanje knjiga u cilju zaštite papira od insekata, te u građevinarstvu kao aditiv za beton u cilju obezbjeđivanja otpornosti na vodu. Dodaje se umetničkim delima, staklima, posuđu, metalima, cementu, keramici, prahovima vatrometa (u slučaju vatrometa nije ga bezbedno mešati sa hloratima)..., sve u cilju bojenja. Takođe, bakar - sulfat inhibira rast bakterija kao npr. *Escherichia coli*, koriguje deficijencije bakra u zemljištima i u životinjama, te pokazuje stimulišuće dejstvo na rast životinja na farmama. Neke baterije, elektrode, i žice sadrže bakar -sulfat. U upotrebi je i kao analitički reagens, u organskoj sintezi, takođe, koristi se u zdravstvu, gravuri.. Ovaj bakar - sulfat sa pet molekula vode je svetlo plave, dok je anhidrovan bele boje.

Bakar - sulfat ima istorijski značaj, obzirom da su Friedrich, Knipping i Laue difrakcijom na kristalu CuSO_4 potvrdili talasnu prirodu X-zraka. Bakar - sulfat pentahidrat kristališe kao triklinik sa centralnom simetrijom.

Relativno jednostavan prikaz strukture bakar (II) - sulfata pentahidrata (slika 1.2) podrazumeva četiri molekula vode kovalentno povezana sa bakrom preko kiseonika. Ova četiri molekula formiraju kvadratno planarno okruženje sa Cu-O rastojanjem od 0.2 nm. Peti molekul vode povezan je vodoničnom vezom za sulfatne jone i sa molekulima vode povezanim za bakar.x



Slika 15. Struktura bakar (II)-sulfat pentahidrata (prikazane brojne vrednosti su u Å)

4. Kompleksna jedinjenja kobalta

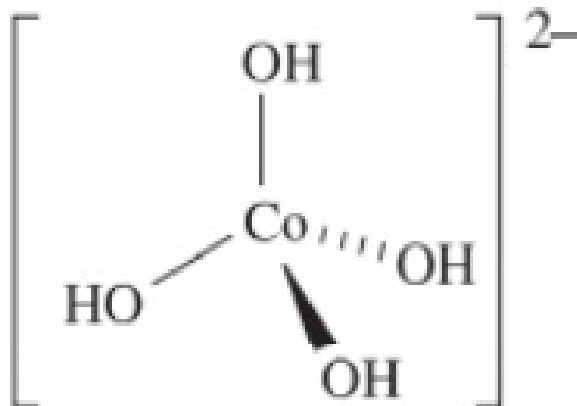
Kobalt je prelazni metal atomskog broja 27. koji se nalazi u četvrtoj periodi i devetoj grupi i čini trijadu gvožđa zajedno sa niklom. Ne pripada posebno rasprostranjenim elementima. U jedinjenjima se javlja kao +2 i +3 jon.

4.1. Kompleksi kobalta(II)

Kompleksi kobalta(III) su malobrojni u odnosu na komplekse kobalta(II). Kobalt (II) uglavnom se mogu podijeliti u 3 grupe: kompleksi s kvadratnom, tetraedarskom i oktaedarskom strukturom. Mogućnost oksidacije uvijek se mora uzeti u obzir kod kompleksa kobalta(II). Veliki broj kompleksa može se izolovati bez posebnih mjera opreza, ako rastvori nisu alkalni i ligandi nisu previsoko u spektrohemijskom nizu. Za razliku od Co(III), Co(II) formira mnogo jednostavnija jedinjenja, a poznata su sva četiri Co(II) halogenida. Tetraedarski kompleksi poznati su s halogenidnim i tiocijanatnim jonima.

Plavi CoCl₂ nastaje kombinacijom elemenata i postaje ružičast kada je izložen vlazi, te stvara hidrate. Tamnoružičasti heksahidrat komercijalno je dostupan i uobičajen je početni materijal u Co(II) hemiji. Di- i tetrahidrati se takođe mogu kristalisati iz vodenih rastvora CoCl₂.

Teško rastvorni Co(OH)₂ može biti ružičast ili plav, ali ružičasti oblik je stabilniji. Svježe istaložen plavi Co(OH)₂ stajanjem postaje ružičast. Promjena u boji je vjerojatno povezana s promjenom koordinacije oko Co(II) centra. Kobaltov(II) hidroksid je amfoteran i rastvara se u vrućim, koncentriranim bazama dajući soli [Co(OH)₄]²⁻.^{xiii}



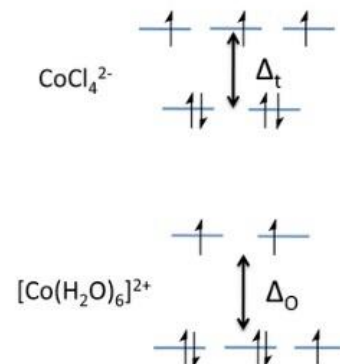
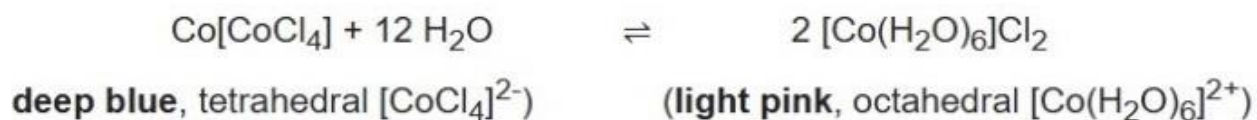
Slika 16. Tetraedarska struktura $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.



Slika 17. Oktaedarska struktura $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Tetraedarski kompleksi često imaju vibrantne boje jer im nedostaje centar simetrije koji zabranjuje d-d* prelaz. Pošto je prelaz niske energije dozvoljen, ovi kompleksi obično apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra. Indikatorska boja kobalt (II) hlorid, koji je svetlo roze kada je mokar (oktaedarski) i tamnoplav kada je suv (tetraedar).^{xiv}

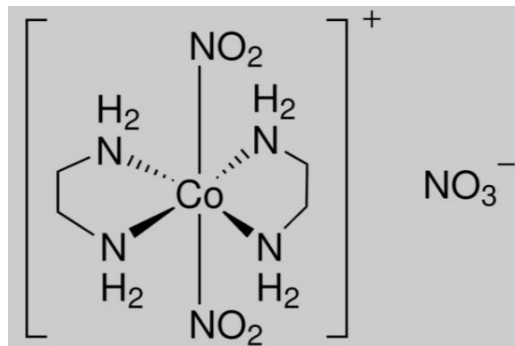
Reverzibilna reakcija hidratacije je:



Slika 18. tetraedarski i oktaedarski kompleks kobalta

4.2. Kompleksi kobalta(III)

Što se tiče kompleksa Co(III), najveći broj nastaje oksidacijom Co(II) kompleksa. Oni su oktaedarske geometrije u najvećem broju. Primjer ovog tipa jeste tris-(1,3-diamino-2-propanol)-kobalt(III)-nitrat. ^{xv}

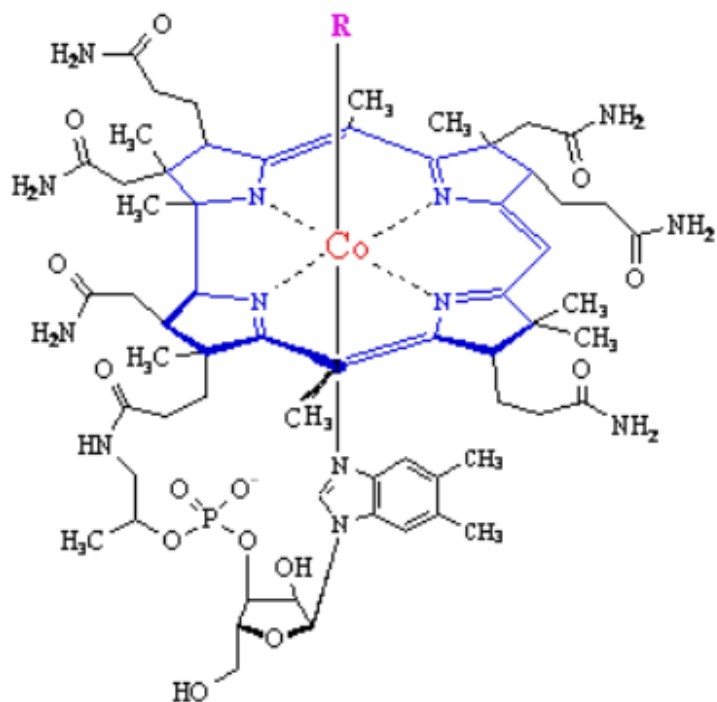


Slika 19. tris-(1,3-diamino-2-propanol)-kobalt(III)-nitrat

4.3. Vitamin B12

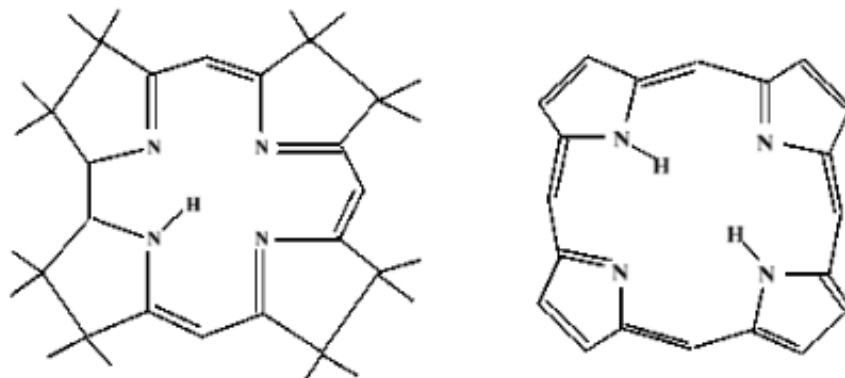
Vitamin B12 je jedini poznati esencijalni biomolekul sa stabilnom vezom metal-ugljenik, odnosno organometalno jedinjenje.

Centralni deo strukture je naravno kobalt(III), oktaedarske geometrije sa pet azota i ugljenikom. Jezgro molekula je korinski prsten sa različitim pričvršćenim bočnim grupama. Prsten se sastoji od 4 pirolne podjedinice, spojene na suprotnim stranama C-CH₃ metilenskom vezom, na jednoj strani C-H metilenskom vezom, i sa dva pirola direktno spojena. Stoga je poput porfirina, ali sa uklonjenom jednom od premošćavajućih metilenskih grupa. Azot svakog pirola je koordinisan sa centralnim atomom kobalta.



Slika 20. Strukturni prikaz vitamin B12.

Šesti ligand ispod prstena je azot-5,6-dimetilbenzimidazola. Drugi azot-5,6-dimetilbenzimidazola je vezan za šećer od pet ugljenika, koji se zauzvrat povezuje sa fosfatnom grupom, a odatle nazad u korinski prsten preko jedne od sedam amidnih grupa vezanih za periferiju korinskog prstena. Osnovni ligand na taj način formira 'kaiš' nazad na korinski prsten. Važan aspekt korinskog prstena, u poređenju sa porfirinskim, je relativna fleksibilnost korinskog sistema, prsten korina je takođe manje ravan kada se gleda sa strane nego što je porfirinski prsten.



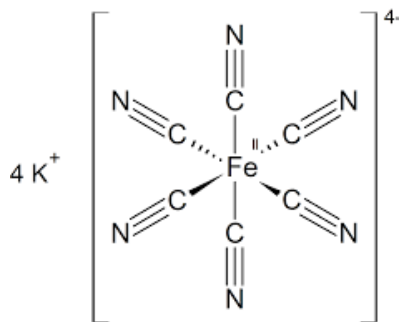
Slika 21. Strukture korinskog i porfirinskog prstena

5. Kompleksna jedinjenja nikla

Nikl je prelazni metal četvrte periode, desete grupe periodnog Sistema. Kompleksna jedinjenja nikla uglavnom pripadaju stepenima oksidacije 0 i + 2. Najvažniji od kompleksnih jedinjenja nikla sa stepenom oksidacije 0 tetraedarski je tetrakarbonilnikal(0), $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Od ovog se kompleksa dobiva niz derivata koji nastaju zamjenom molekula CO drugim neutralnim molekulama.

5.1. Kompleksi nikl(I)

Kompleksni spojevi nikla(I) su rijetki, nestabilni i slabo proučeni, uglavnom su oktaedarski. Primjer takvog kompleksa je $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$.



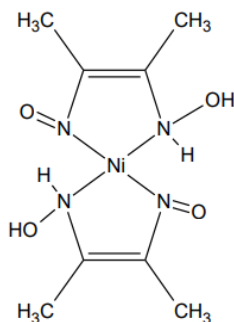
Slika 22. Geometrijski prikaz $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$

5.2. Kompleksi nikel(II)

Najveći broj kompleksnih spojeva nikla ima stepen oksidacije + 2. Imaju tetraedarsku, kvadratnu ili oktaedarsku strukturu. Oktaedarski kompleksi su visokospinski. Kao primjer mogu se navesti heksaakvanikel(II) ili heksaaminnikel(II)-jon. Boja tih kompleksa obično je zelena ili plava.

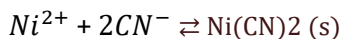
Tetraedarski kompleksi nikla (II) su malobrojni. Jedan od takvih kompleksnih jona je tetrahlornikelat(II), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ koji je također visokospinski.

Kvadratni kompleksi nikla(II) su dijamagnetični i pripadaju najstabilnijim kompleksima ovog elementa. U nekim slučajevima dijamagnetični kvadratni kompleksi nađeni u čvrstom stanju postaju paramagnetični u vodenim rastvorima. To se objašnjava ravnotežom između dijamagnetičnog kvadratnog i paramagnetičnog tetraedarskog oblika. Kod kvadratnih kompleksa nikla(II) treba istaknuti narandžasti tetracijanonikelat(II), $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$ i tamnocrveni bis(dimetilgliksimato)nikl(II). III

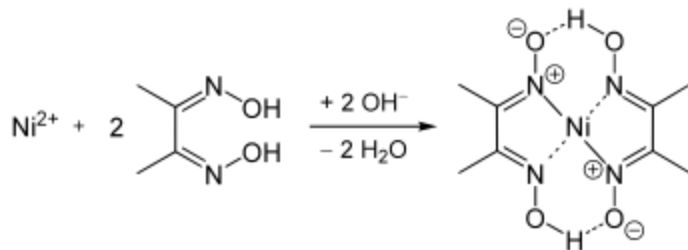


Slika 21. Struktura tamnocrvenog bis(dimetilgliksimato)nikl(II)

Tetracijanonikel(II)-jon nastaje rastvaranjem Ni(CN)_2 u višku cijanid-jona:



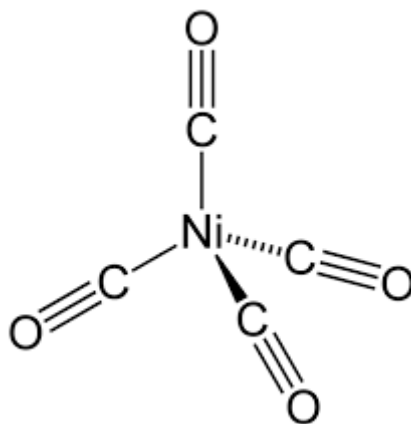
Bis(dimetilgliksimato)nikl(II) nastaje dodatkom dimetilgliksima rastvoru koji sadrži Ni^{2+} jone. Zavisno o koncentraciji niklovih jona nastaje crveni talog ili rastvor i ovo je poznata reakcija za određivanje nikla po Čugajevu.



5.3. Tetrakarbonil-nikl(II)

Na osnovu pravila 18 elektrona, očekuje se da će konfiguracija dovesti do karbonila od formule $[\text{M}(\text{CO})_4]$ i to se nalazi za nikel. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, prvi metalni karbonil koji je otkriven, je izuzetno toksična, bezbojna tečnost koji je tetraedarski u pari i u čvrstom stanju (Ni-C 184pm, C-O 115 pm).

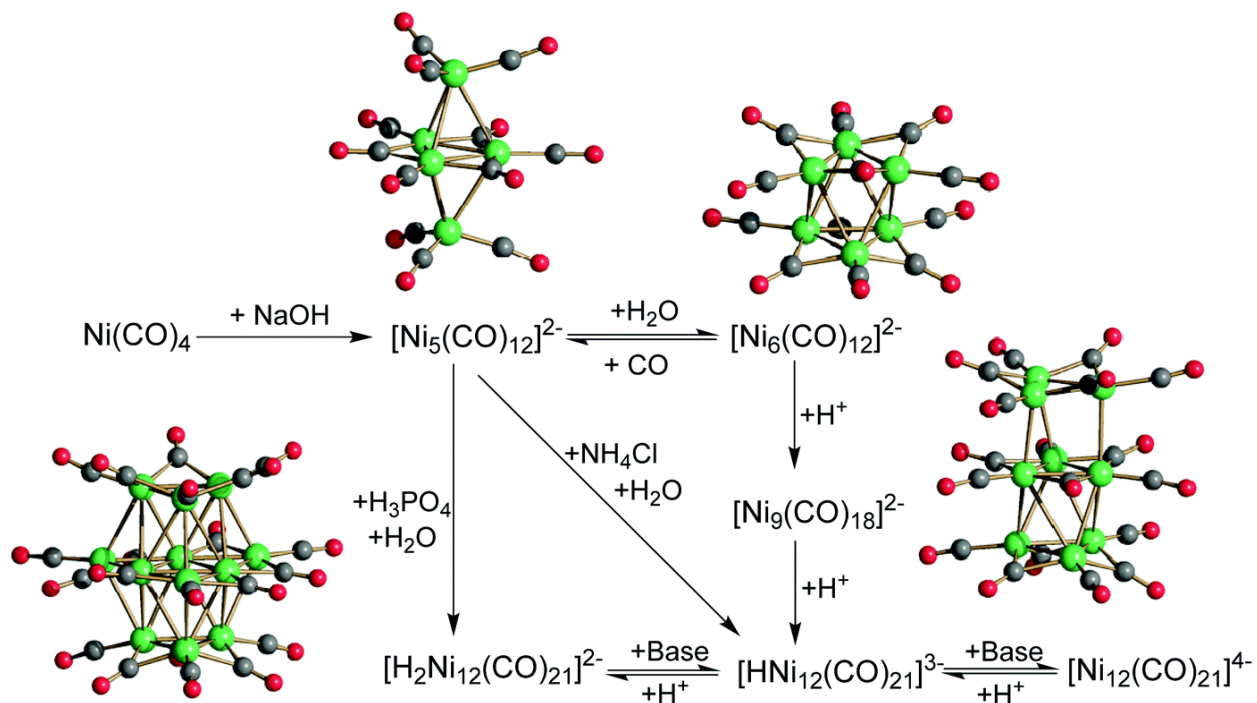
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ se lako oksiduje vazduhom i može biti redukovano alkalnim metalima u tečnom amonijaku ili tetrahidrofuranu, da bi se dobio niz polinuklearnih karbonilat anjona klastera ali se sastoji uglavnom od $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$. Budući da je stabilniji i manje toksičan od monomera, to je uobičajan polazni materijal za pripremu drugih klastera, od kojih su mnogi stabilizovani pomoću inkapsuliranih atoma od kojih je posebno ugljenik efikasan. Ovi klasteri su intenzivno obojeni i osjetljivi na vazduh. XI



Slika 22. Geometrijski prikaz tetrakarbonil-nikl(II)

Na datoj shemi prikazane su karakteristične reakcije sinteze klasternih jedinjenja, počev od tetrakarbonil-nikla(II).^{XVI}

Shema 1. Reakcije sinteze klastera nikla(II)



6. Kompleksna jedinjenja cinka

U ljudskom telu, cink je, posle gvožđa, drugi najzastupljeniji element u tragovima. oko 3 g cinka, uglavnom lokalizovani u testisima, mišićima, jetri i mozgu, prisutni su kod prosječne odrasle osobe koju obezbeđuje dnevni unos od 8-11g. Elektronska konfiguracija atoma cinka je $4s^24d^{10}$, kako su i d- i s-orbitale popunjene do kraja, ova konfiguracija se smatra stabilnom. Pošto spoljasnji sloj ovog elementa ima dva s-elektrona, on pokazuje težnju samo za otpuštanjem elektrona, zbog čega gradi jedinjenja stepena oksidacije +2.

6.1. Kompleksi cinka(II)

U kompleksnim jedinjenjima cinka sreće se jonsko stanje Zn(II).^{XVII} Značaj cinka u biološkim sistemima je definitivno povezan sa njegovim jedinstvenim hemijskim karakteristikama: Zn^{2+} je redoks neaktivan, jaka je Luisova kiselina, dijamagnetičan je, može da podrži promjenljive koordinacione geometrije i sklon je brzom razmeni liganada. Njegov elektronski afinitet je sličan bakru ili niklu, ali nedostatak redoks aktivnosti dvovalentnog jona cinka, za razliku od bakra ili gvožđa, eliminiše sve šanse za reakcije slobodnih radikala i čini ga ključnim antioksidansom u tijelu.

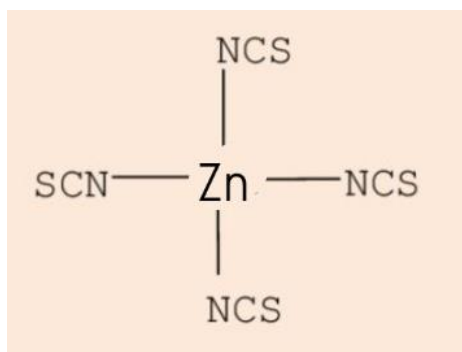
U biološkim sistemima cink može biti tetra-, penta- ili heksakoordinisan sa N, O ili S donornim atomima koji se sastoje od u ostacima histidina, glutamata/aspartata i cisteina, ili na molekule vode sa tetraedrom, piramidalnom ili oktaedarskom koordinacionom geometrijom. U proteinima, najčešća geometrija je tetraedarska, sa nekoliko primjera iskrivljene trigonalne bipiramidalne. U proteinima, takođe višestruki klasteri cinka, koji sadrže od dva do četiri metalna jona, mogu se naći u geometriji vezivanja metala unutar sfere.

Pored svoje fiziološke uloge, cink može imati blagotvorno terapijsko i preventivno dejstvo na zarazne bolesti i, u poređenju sa drugim lijekovima na bazi metala, kompleksi Zn(II) generalno deluju niža toksičnost i manje neželjenih efekata. Primjer komercijalnog derivata Zn je piriton cink, prvi put opisan 1930. i korišćen kao lokalni antimikrobni lek za lečenje gljivica ili bakterija infekcije kože i kose.

XVIII

6.2. Tetratiocijanato-cink(II) jon

Značajni kompleks cinka je tetratiocijanato-cink(II) u kome je tiocijano grupa povezana sa cinkom preko azota. Ovaj ligand je značajan po tome što je ambidentatan, tj. može da se veže za centralni atom preko azota ili sumpora. Koristi se u vulkanizaciji kao dodatak u proizvodnji guma. XI Tetraedarske je geometrije.

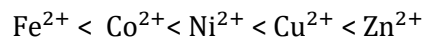


Slika 23. Geometrijski prikaz $[Zn(NCS)_4]^{2-}$

7. Zaključak

Za dati metal i ligand stabilnost je generalno veća ako je oksidaciono stanje metala +3 umjesto +2.

Štaviše, stabilnosti odgovarajućih kompleksa bivalentnih jona prve prelazne serije, bez obzira na to koji je ligand uključen, obično variraju u redu :



što je obrnuto od redosljeda za poluprečnike katjona . Ova zapažanja su u skladu sa stavom da je, barem za metale u oksidacionim stanjima +2 i +3, koordinatna veza uglavnom elektrostatična. III, XI

Kompleksna jedinjenja ovih prelaznih metala su mnogobrojna i veoma značajna u koordinacionoj hemiji. Koriste se u svim sferama života, zato je značajno sintetisati nove komplekse u kombinaciji sa raznim ligandima.

8. Reference

-
- ^I N. Milić, Neorganska kompleksna i klasterna jedinjenja. PMF Kragujevac, 1998.
- ^{II} V. Leovac. Struktura atoma i molekula. PMF Novi Sad, 2001.
- ^{III} I. Filipović, S. Lipanović. Opća i anorganska kemija- Kemijski elementi i njihovi spojevi, II. dio. Školska knjiga-Zagreb, 1995.
- ^{IV} K. Egorova, V. Ananikov. 2016. Which Metals are Green for Catalysis? Comparison of the Toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au Salts. *Angerwandte Chemie. A Journal of the German Chemical Society.* Volume 55.
- ^V Robert Crichton. 2001. *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism- From Molecular Mechanisms to Clinical Consequences; Second Edition.* Universite Catholique de Louvain, Belgium. Copyrights John Wiley & Sons, Ltd Baffins Lane, Chichester, West Sussex, England.
- ^{VI} R. G. Pearson. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of American chemical society.* Volume 85, Number 22.
- ^{VII} Iron Catalysis in Organic Synthesis: A Critical Assessment of What It Takes To Make This Base Metal a Multitasking Champion. 2016. Acs Publications. Alois Fürstner. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-45470 Mülheim/Ruhr, Germany
- ^{VIII} Parnajyoti Karmakar. 2023. Prussian blue and Turnbull's blue: History & Chemistry. *Journal of Scientific Enquiry.* Government General Degree College, Kalna-I, Medgachi, Purba Bardhaman 713405, West Bengal, India
- ^{IX} J. F., Keggin, F. D. Miles, (1936) Structure and formulae of the Prussian blue and related compounds. *Nature*, Vol. 137, pp. 577–578.
- ^X Vitomir T. 2024. Sinteza i karakterizacija kompleksa bakar(II) sa 4-(dietilamino)salicilaldehidom i diminskim ligandima. (doktorska disertacija). Hemijski fakultet, Beograd.
- ^{XI} N. N. Greenwood, A. Earshaw. *Chemistry of the Elements.* Second edition. School of chemistry, Universty of Leeds, U.K. 1998.
- ^{XII} B.J. Hathaway. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper(II) ion, in: *Complex Chemistry.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984.
- ^{XIII} Tominac K. Koordinacijski spojevi prijelaznih metala: Sinteza, spektroskopska i elektrokemijska istraživanja koordinacijski kompleksi kobalta(II). Završni rad. Sveučiliste u Splitu, Kemijski fakultet. 2022.
- ^{XIV} Introduction to Inorganic Chemistry/Coordination Chemistry and Crystal Field Theory. Wikibook, last edited September 2024.
- ^{XV} A General Synthesis of Cobalt(III) Complexes; A New Intermediate, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. H. F. Bauer, W. C. Drinkard. *Journal of the American Chemical Society.* Vol 82/Issue 19. 1960.

^{xvi} C.Cesari, J .H. Shon , S. Zachinni, L.A. Berbel. Metal carbonyl clusters of groups 8–10: synthesis and catalysis. Chemistry Society Reviews. 2021.

^{xvii} S. Rinčić. Karakterizacija stabilizacione energije kristalnih kompleksa cink(II) sa metilpirazolom. PMF, Novi Sad. 1996.

^{xviii} M. Porchia , M. Pellei , F.D. Bello, C. Santini. Zinc Complexes with Nitrogen Donor Ligands as Anticancer Agents. 2020. Molecules- special issue Metal-Based Drugs (II).Volume 25, issue 24.