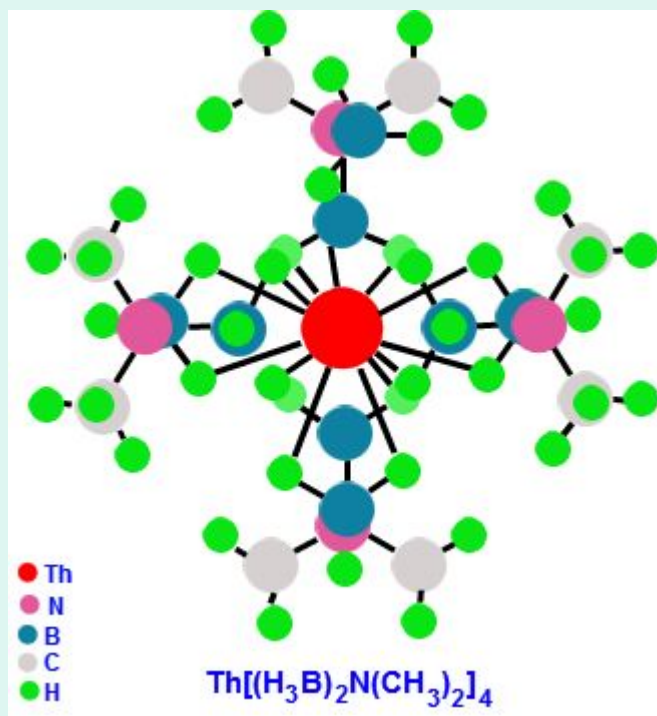


CHIMIA COORDINATIVĂ



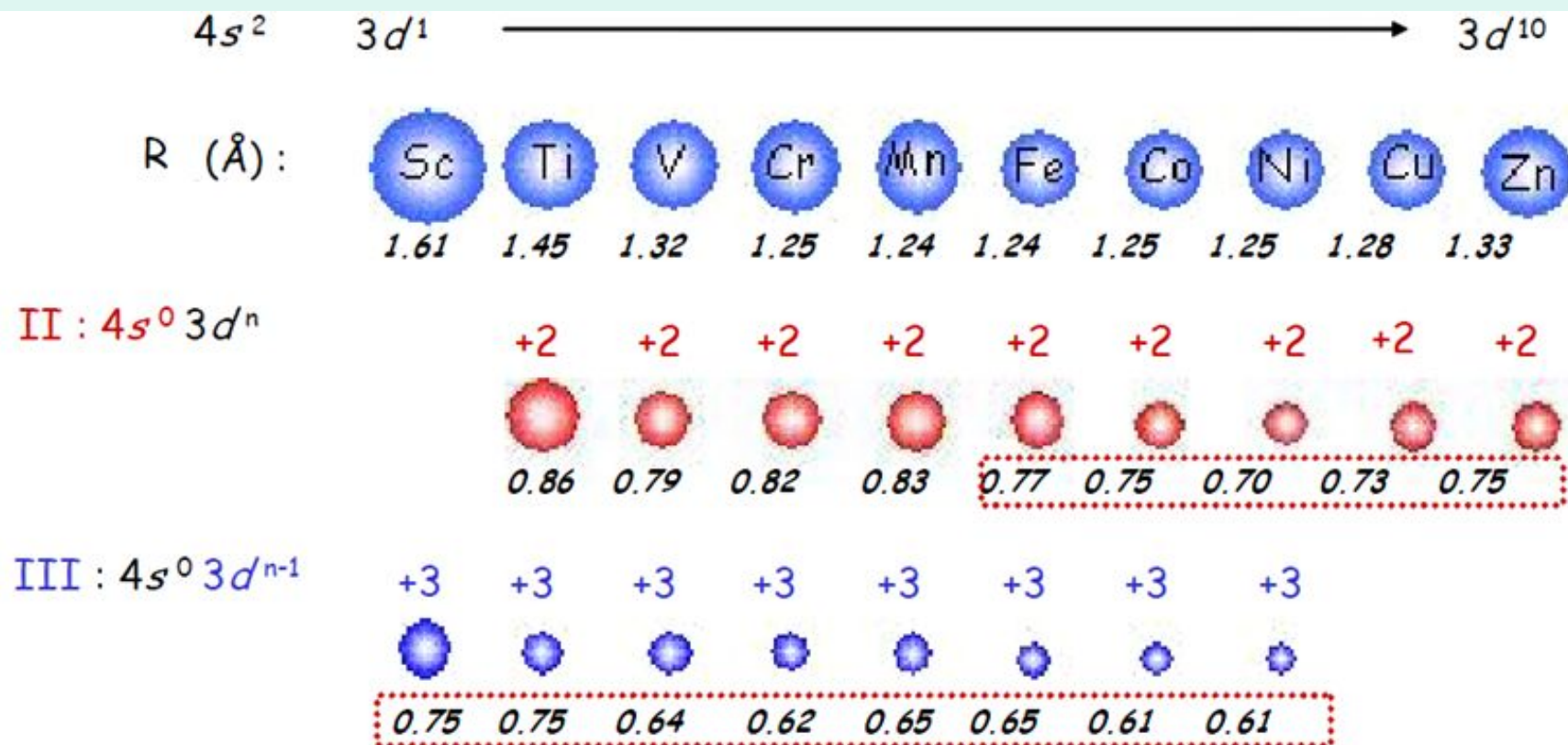
Configurația electronică a elementelor *d*

[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4d	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
5s	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2
[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
4f	0	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

				+7						
			+6	+6	+6					
		+5	+5	+5	+5	+5				
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4			
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	
+1		+1		+1	+1	+1	+1	+1		
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	

The oxidation states of the first row *d*-elements. The more common oxidation states and metallic form are shown in bold (after Greenwood & Earnshaw, ref. 130).

Caracteristici ale ionilor metalelor 3d

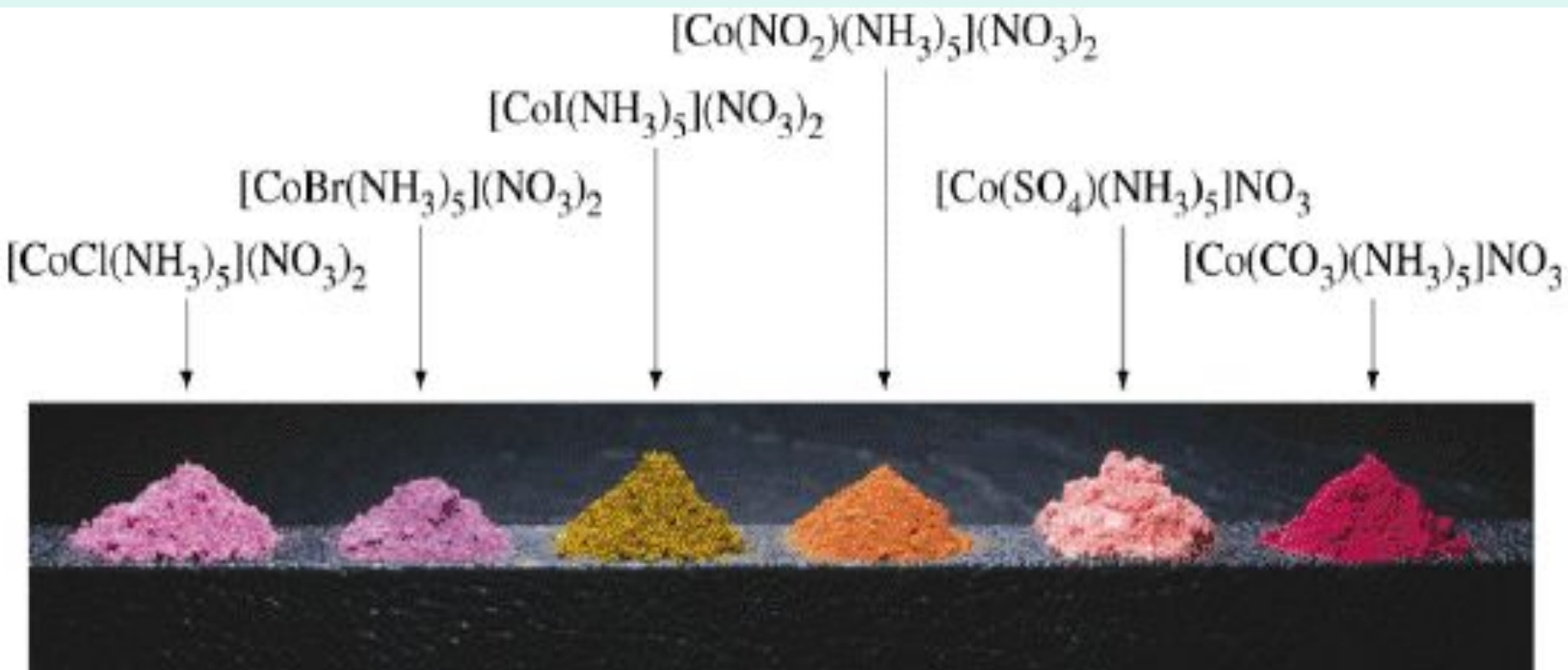
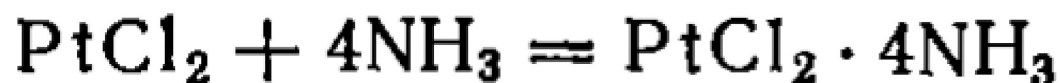
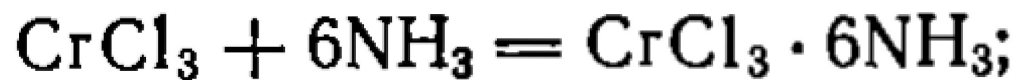


Din istoria descoperirilor în chimia compușilor coordinativi

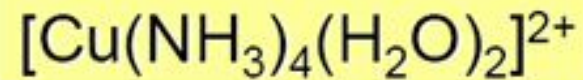
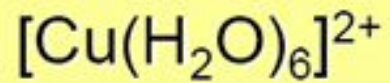
Libavius	1595	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Albastru de Berlin
<u>Diesbach,</u>	1702	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;	
Lewis,	1763	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	
<u>Tassaert,</u>	1798	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	
Magnus,	1828	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	
<u>Zeise,</u>	1825 -1827	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
<u>Playfair,</u>	1849	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
<u>Roussin,</u>	1858	$[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$	
<u>Schützenberger,</u>	1869	$[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	
<u>Mond,</u>	1888	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	

1893 A. Werner – Teoria coordinativă

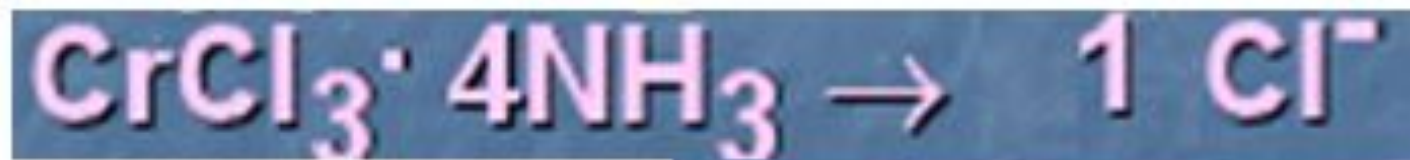
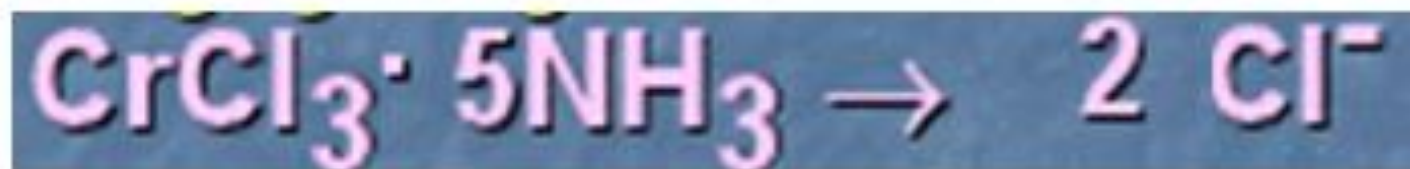
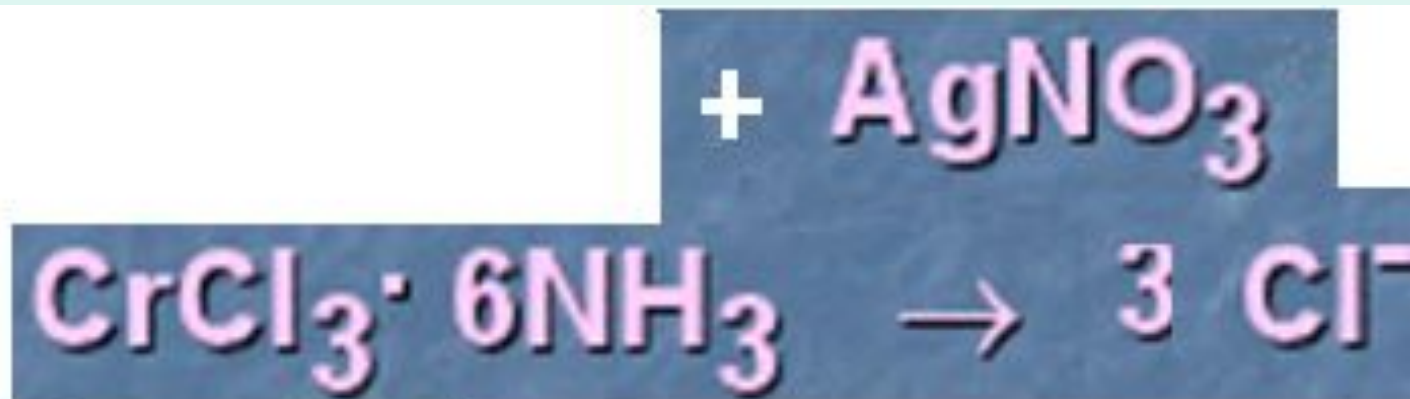
Sinteza compușilor complecși



Unii din primii compuși coordinativi



Studierea compușilor coordinativi prin metode chimice



Studiarea compușilor coordinativi

Compoziția	Culoarea	Seria	Numărul de ioni Cl precipitați
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Oranj	Luteo	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Purpurie	Purpureo	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	Prazeo	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violetă	Violeo	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	Albastru -verde		0

?????

- Cum pot interacționa două substanțe cu valențele saturate?
- De ce din substanțe inițiale identice se obțin substanțe finale cu compoziții diferite?
- De ce din substanțe cu acelaș număr de ioni de clor, se precipită un număr diferit de clor? (De ce aceste substanțe au o conductibilitate molară diferită?)
- De ce aceste substanțe au culori diferite?

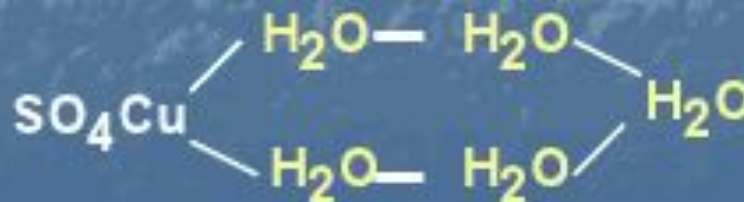
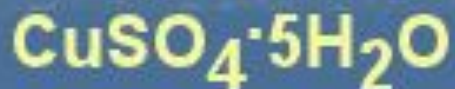
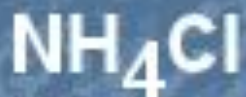
Dezvoltarea chimiei compuşilor coordinativi pînă la Werner

К. В. Бломstrand (1826-1897),
профессор университета в Лунде,
1869 г. «Современная химия»

Софус Иёргенсон (1837-1914),
профессор Копенгагенского ун-та,
основатель датской школы химиков,
1902 г. «Основы химии»

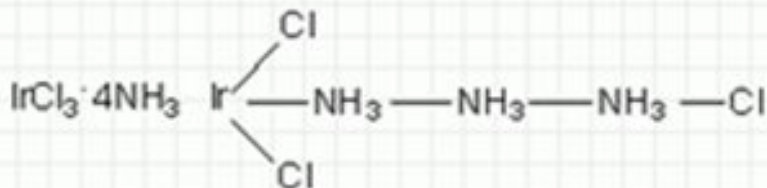
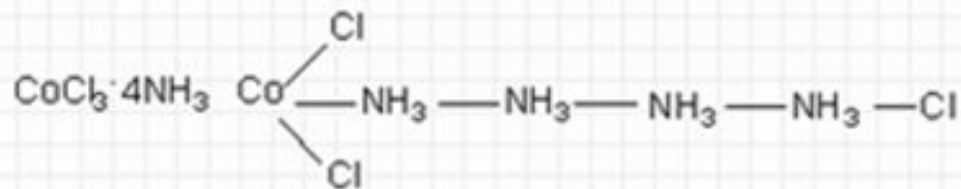
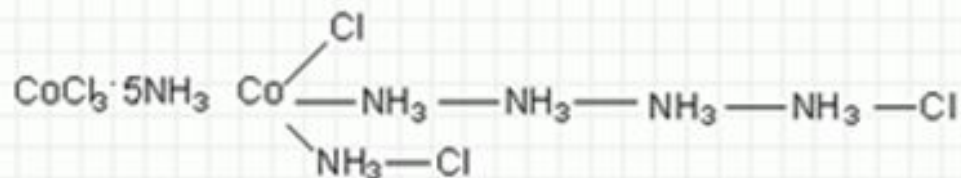
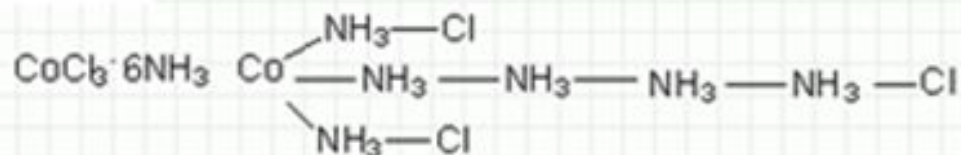
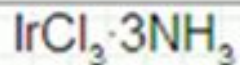
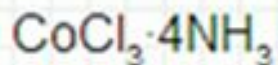
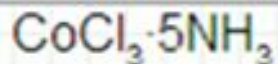
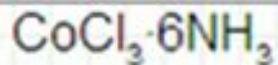
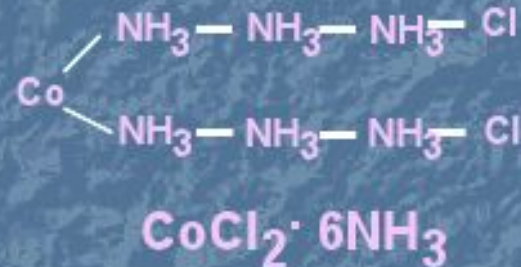
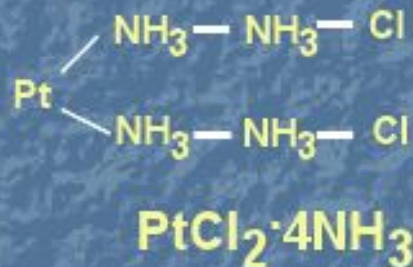


Sophus Mads Jørgensen (1837-1914) (Reproduced with permission from reference 25, p 12. Copyright 1977, American Chemical Society.)



Teoria lanțurilor Blomstrand-Iorgensen

1869

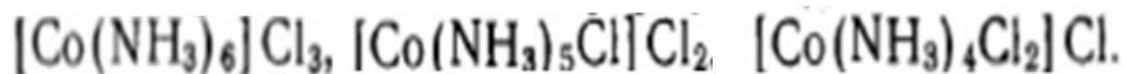
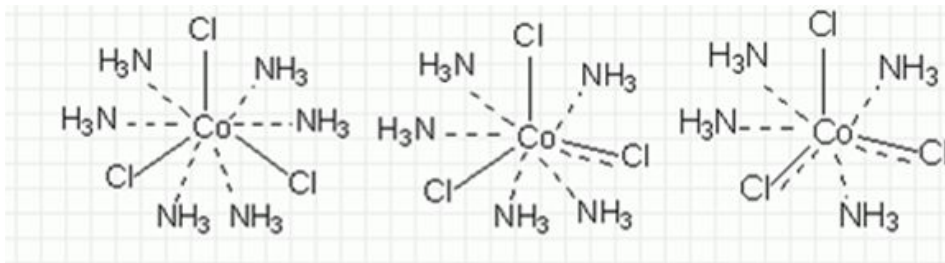


Constitution of cobalt(III) coordination compounds

Class of compound	BLOMSTRAND-JØRGENSEN		WERNER	
	Formula	No. of ions	Formula	No. of ions
Hexaammines MA ₆	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{array}$ ↓ -NH₃	4	[Co(NH ₃) ₆](NO ₂) ₃	4
Pentaammines MA ₅ B	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{array}$ ↓ -NH₃	3	[CoNO ₂ (NH ₃) ₅](NO ₂) ₂	3
Tetraammines MA ₄ B ₂	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{array}$ ↓ -NH₃	2	[Co(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₄](NO ₂)	2
Triammines MA ₃ B ₃	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}-\text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{array}$ ↓ -NH₃	2	[Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃]	0
Diammines MA ₂ B ₄	Unaccountable	—	K[Co(NO ₂) ₄ (NH ₃) ₂]	2
Monoammines MAB ₅	Unaccountable	—	Unknown for cobalt	(3)
Double salts, MB ₆	Unaccountable	—	K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	4

Reprinted with permission from ref. 8. Copyright 1967 The Royal Society of Chemistry, London.

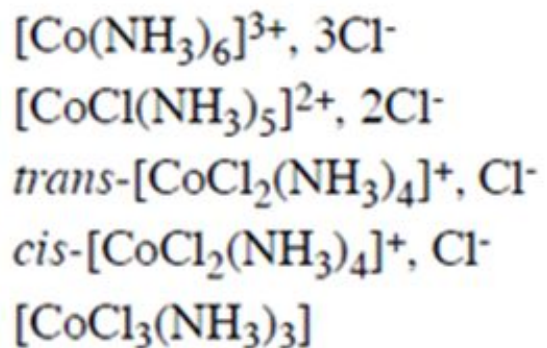
Teoria coordinativă a lui A.Werner



ALFRED WERNER (1866-1919), chimist elvețian cu contribuție marcantă pentru bazele teoretice ale chimiei coordinative, laureat al Premiului Nobel pentru chimie în 1913, admite că în combinațiile complexe unii atomi au pe lângă valențele principale (normale) și valențe secundare (reziduale) dirijate în spațiu. Astfel, mulți compuși pe care-i considerăm "simpli" formează în soluție apoasă ioni hidratați (deci complecși), iar în stare solidă au numere de coordinație mai mari decât cele care corespund "valențelor" normale ale elementului respectiv.

Teoria coordinativă a lui A.Werner

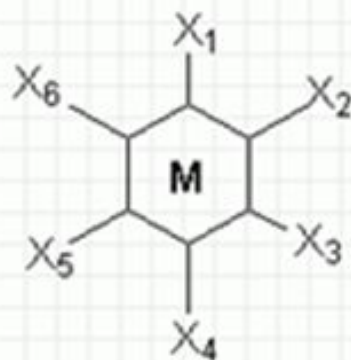
Ionii din soluție, conform
lui A.Werner



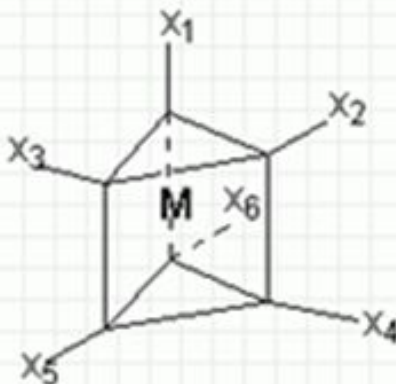
Cu ajutorul reacțiilor de dublu schimb se stabilește care ioni sau molecule sunt legați cu atomul central, formînd sfera interioară și care din ei se găsesc în sfera exterioară

Posibila aranjare a liganzilor în spațiu pentru numărul de coordinare 6:

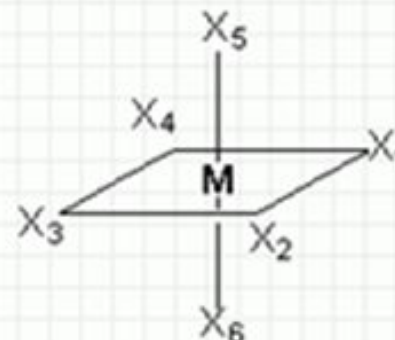
în hexagon,



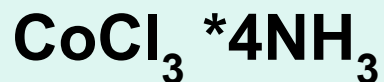
prisma triunghiulară,



octaedru

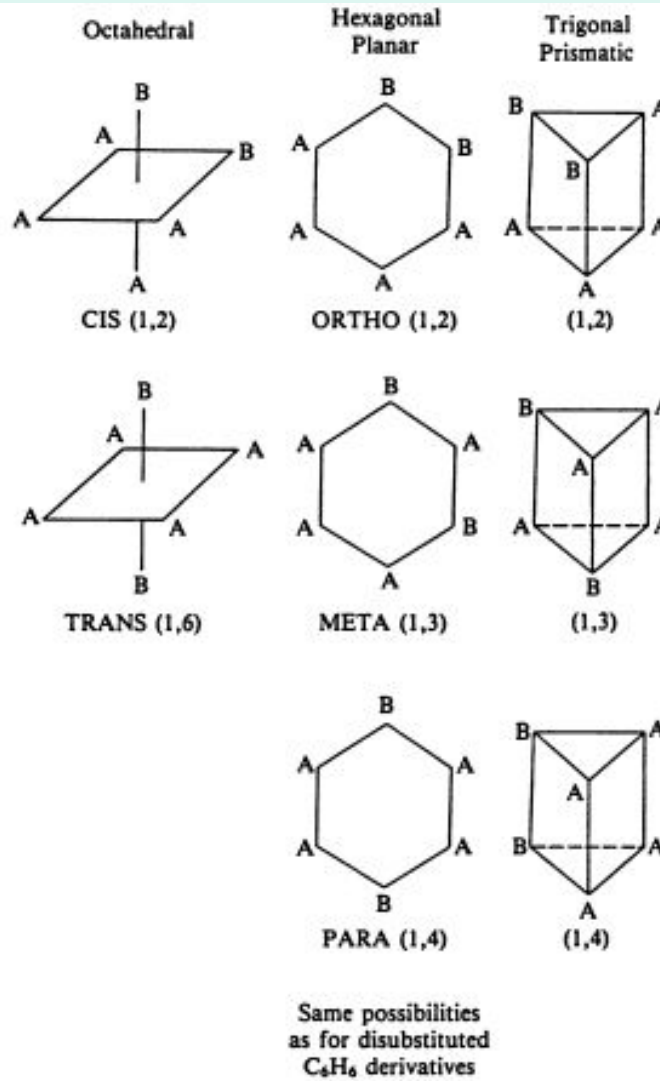
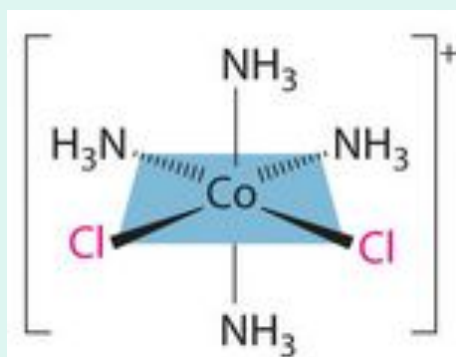


Numărul de izomeri teoretic posibili și găsiți experimental



Verde

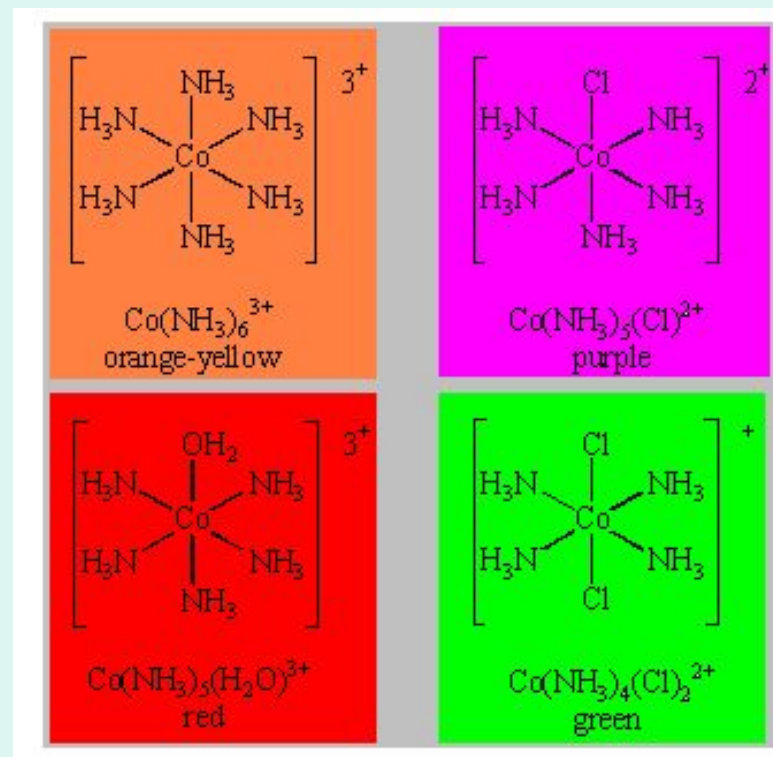
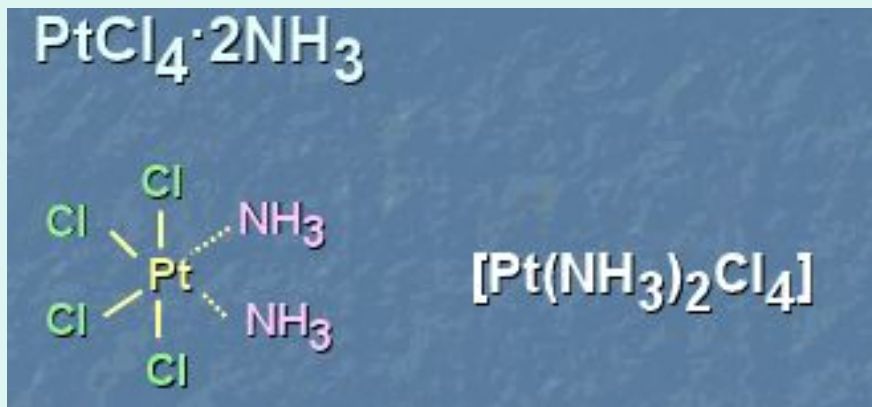
Violetă



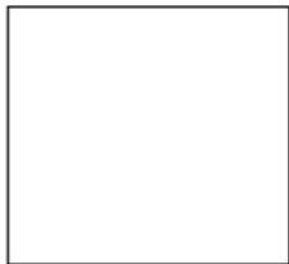
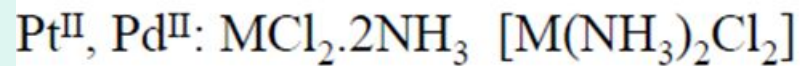
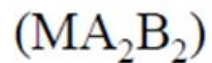
. Predicted isomers for compound MA_4B_2 . (Reproduced from reference 25, p 24. Copyright 1977 American Chemical Society.)

Aranjarea liganzilor în spațiu , conform lui A.Werner

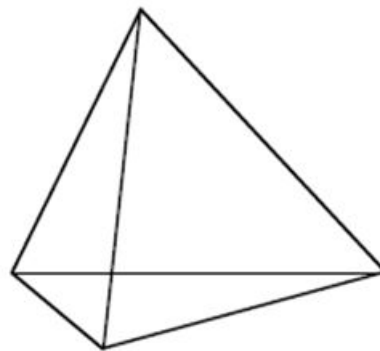
Formule de coordinație propuse de A.Werner



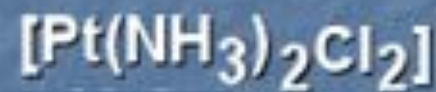
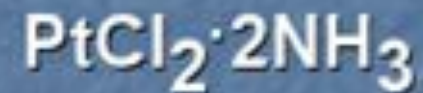
Numărul de izomeri teoretic posibili și găsiți experimental



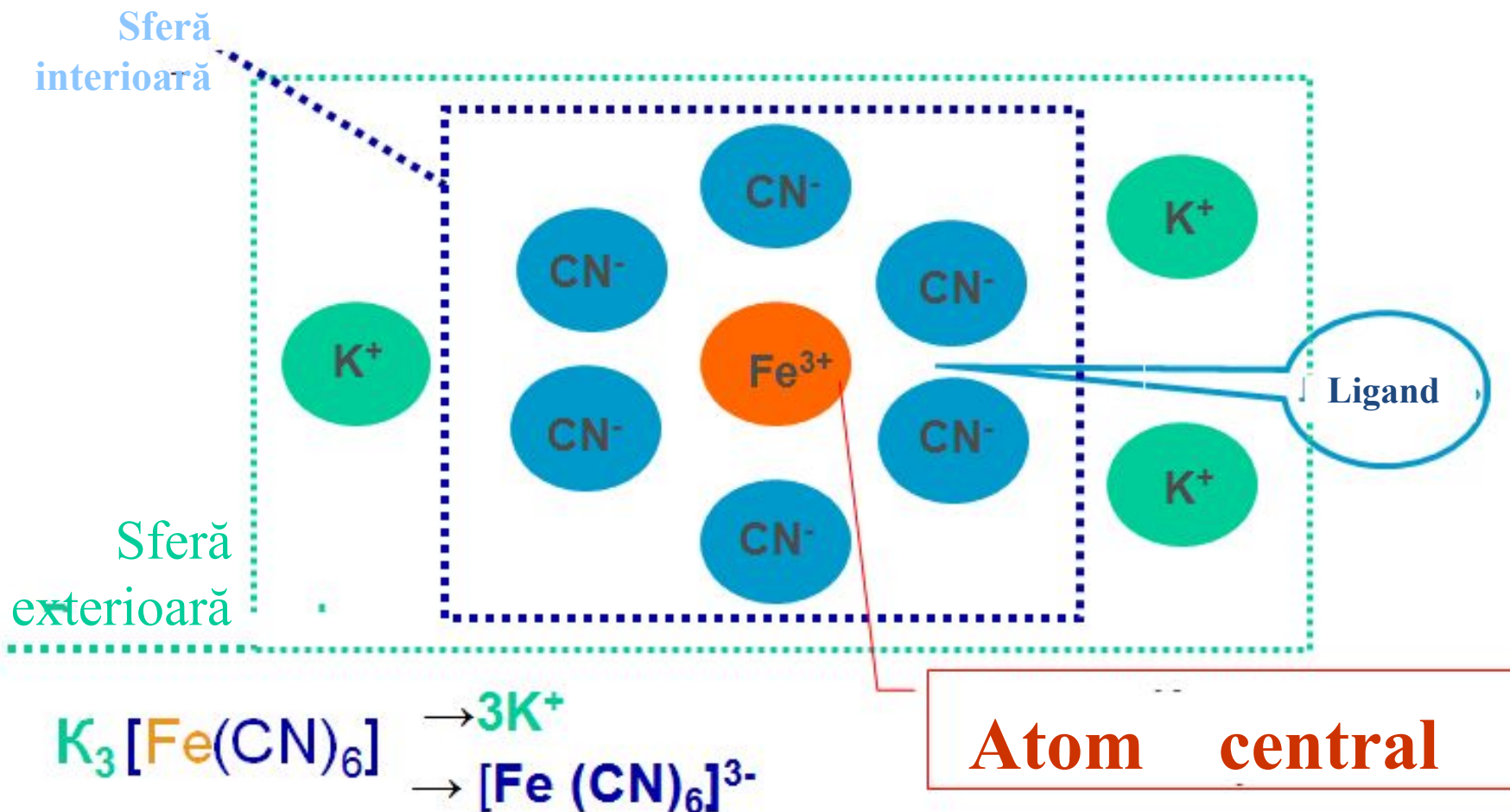
Plan-patrat
= 2



Tetraedr = 1



A. Werner: compus complex (coordinativ)



Teoria coordinativă a şui A.Werner

1893 - A.Werner propune teoria coordinativă cu următoarele postulate:

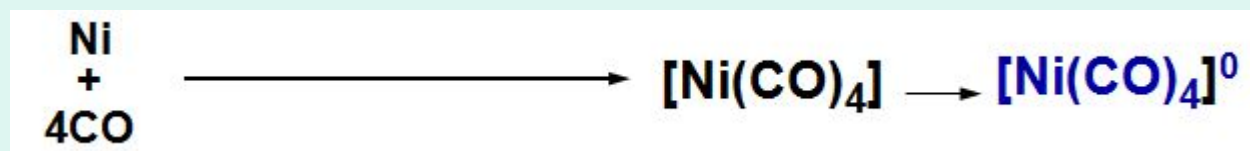
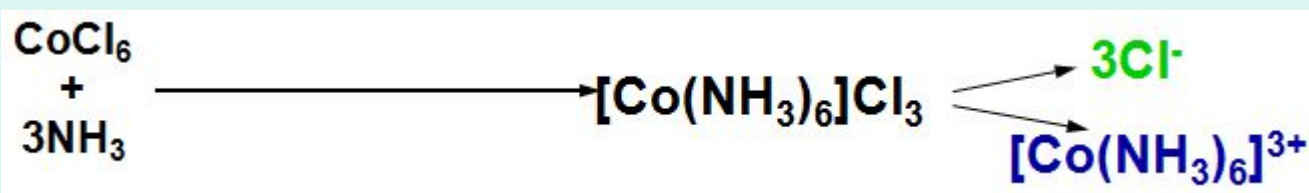
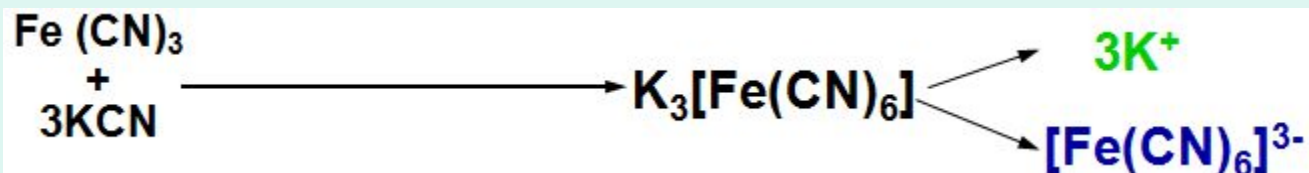
1. Majoritatea elementelor manifestă două tipuri de valență principală și secundară.
2. Atomul elementului central tinde spre saturarea nu numai a valenței principale, dar și a celei secundare.
3. Valențele secundare ale atomului sunt strict orientate în spațiu și determină geometria complexului și proprietățile lui.

În chimia contemporană:

valența principală = grad de oxidare

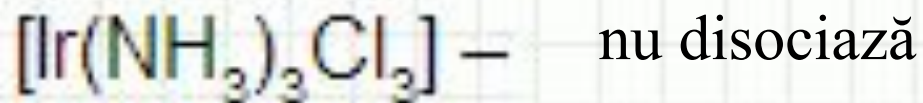
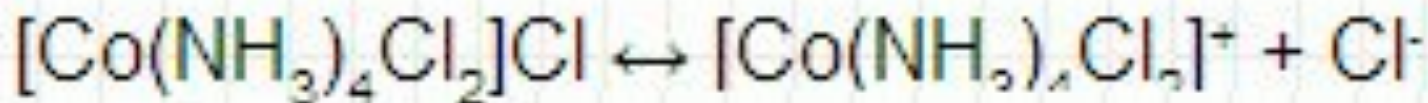
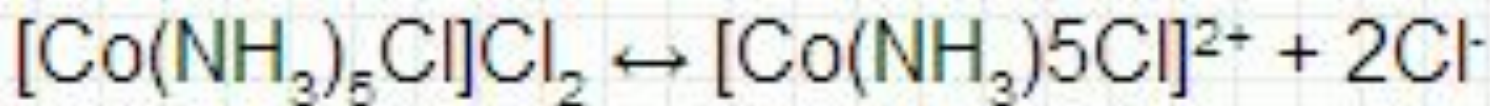
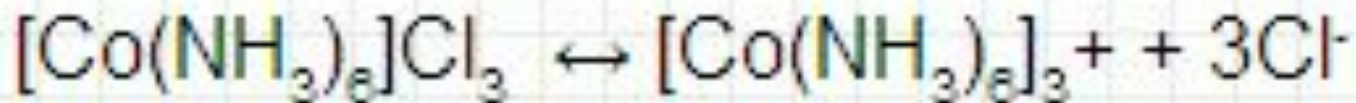
valența secundară = număr de coordinare

Formarea și disocierea compuşilor complecși (coordinativi)



Disociația compușilor coordinativi

Ionii, care nu intră în sfera interioară de coordinație, la dizolvare în apă disociază și determină conductibilitatea electrică. Astfel, disocierea complexilor poate fi scrisă ca:



Studierea compuşilor coordinativi prin metode fizice

Compoziția sferei interioare se poate stabili și prin măsurarea conductibilității electrice a combinației coordinative. Astfel, dacă se iau soluții care conțin un mol de substanță la 1000 l de apă la 25 C, atunci valorile conductibilității electrice moleculare (μ) vor fi:

Conductibilitatea molară a soluțiilor apoase ale compuşilor coordinativi

Электропроводность 0,001 M водных растворов
комплексных соединений и их координационные формулы

Молекулярная формула	Электропроводность (усл. единицы)	Тип электролита ^а	Координационная формула
PtCl ₄ · 2NH ₃	3,52 ^б	Не электролиты	транс-[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
PtCl ₄ · 2NH ₃	6,99 ^б		цис-[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
NaCl	123,7	1 : 1	—
PtCl ₄ · 3NH ₃	96,8	1 : 1	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ · NH ₃ · KCl	106,8	1 : 1	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
CaCl ₂	260,8	1 : 2	—
CoCl ₃ · 5NH ₃	261,3	1 : 2	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CoBr ₃ · 5NH ₃	257,6	1 : 2	[Co(NH ₃) ₅ Br]Br ₂
CrCl ₃ · 5NH ₃	260,2	1 : 2	[Cr(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CrBr ₃ · 5NH ₃	280,1	1 : 2	[Cr(NH ₃) ₅ Br]Br ₂
PtCl ₄ · 4NH ₃	228,9	1 : 2	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
PtCl ₄ · 2KCl	256,8	2 : 1	K ₂ [PtCl ₆]
LaCl ₃	393,5	1 : 3	—
CoCl ₃ · 6NH ₃	431,6	1 : 3	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
CoBr ₃ · 6NH ₃	426,9	1 : 3	[Co(NH ₃) ₆]Br ₃
CrCl ₃ · 6NH ₃	441,7	1 : 3	[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃
PtCl ₄ · 5NH ₃	404 [6]	1 : 3	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
PtCl ₄ · 6NH ₃	522,9	1 : 4	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄

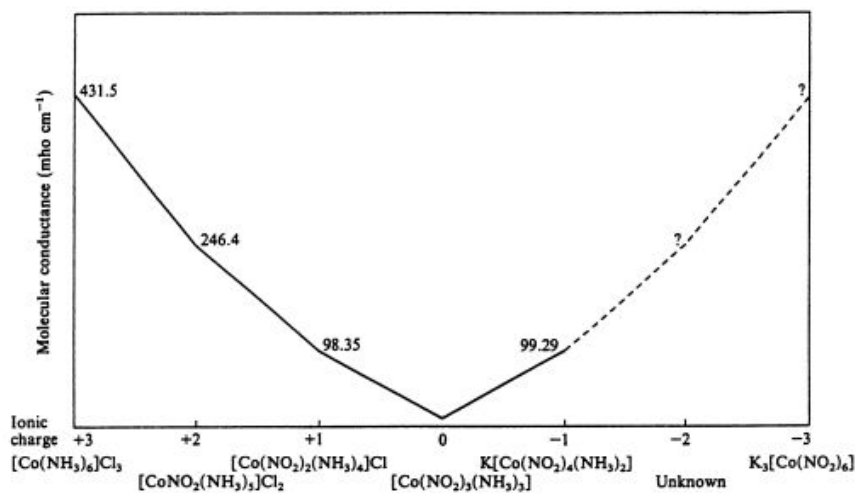
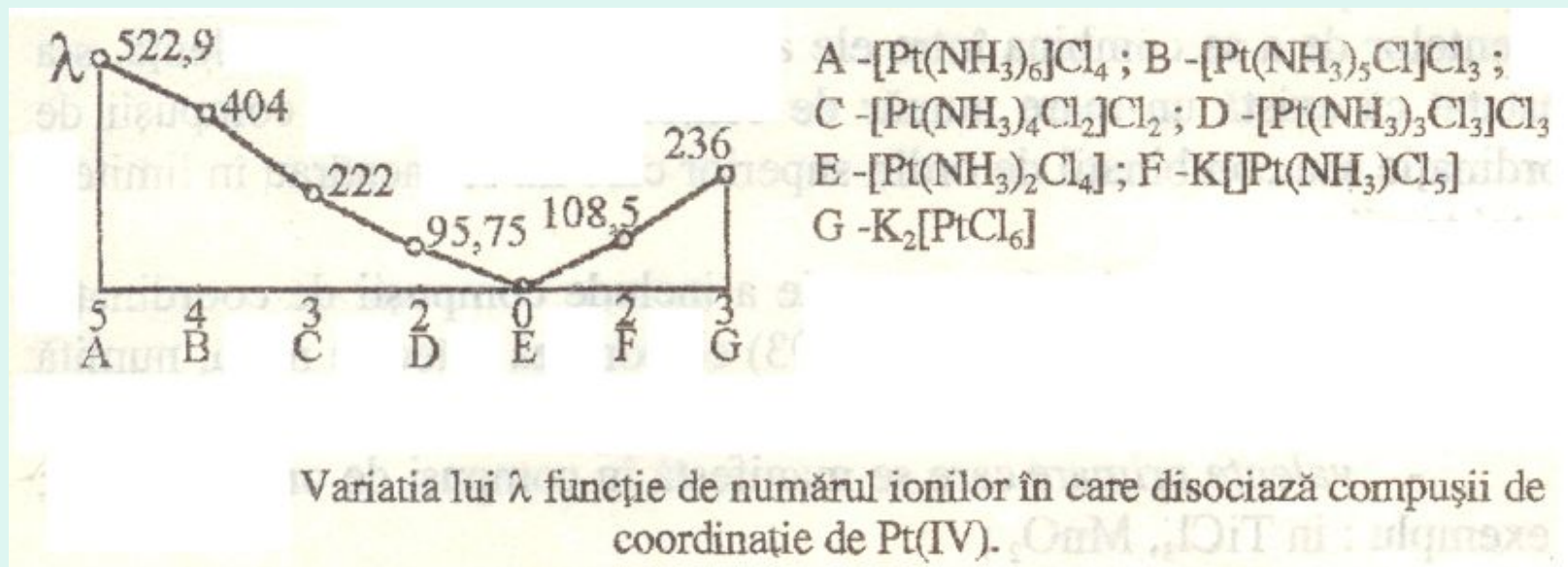
^а Отношение числа катионов к числу анионов в формульной единице. ^б Теоретически электропроводность раствора должна быть равна нулю (небольшие значения показывают, что эти соединения содержали примеси).

A.Werner și A.Miolati



Arturo Miolati (left) and Alfred Werner (right) in front of the Old Chemical Laboratory on the Rämistrasse, Universität Zürich, January or February 1893. (Reproduced with permission from reference 7, p 68. Copyright 1966 Springer-Verlag.)

Conductibilitatea molară a soluțiilor apoase ale compuşilor coordinativi



Conductivities of cobalt(III) coordination compounds, based on data of A. Werner and A. Miolati. *Z. physik. Chem.* 1894, 14, 506–521. (Reproduced with permission from reference 8. Copyright 1967 The Royal Society of Chemistry, London.)



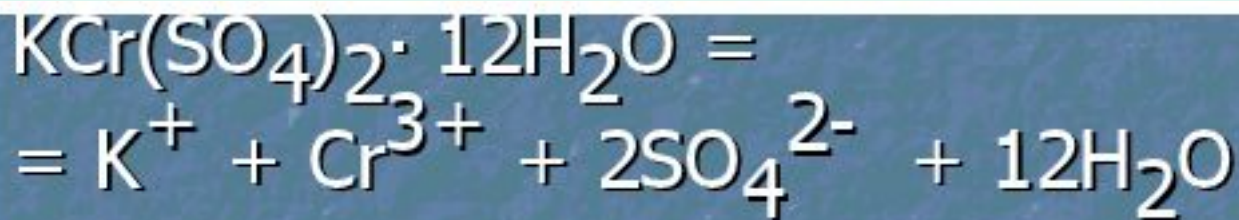
"The Catacombs," Universität Zürich. (Reproduced with permission from reference 7, p 65. Copyright 1966 Springer-Verlag.)

Compuși coordinativi și săruri duble

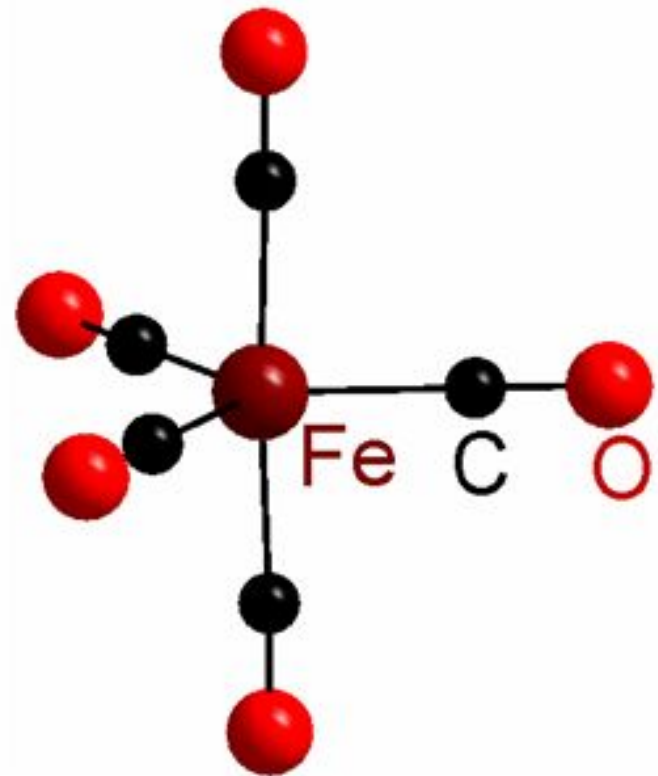
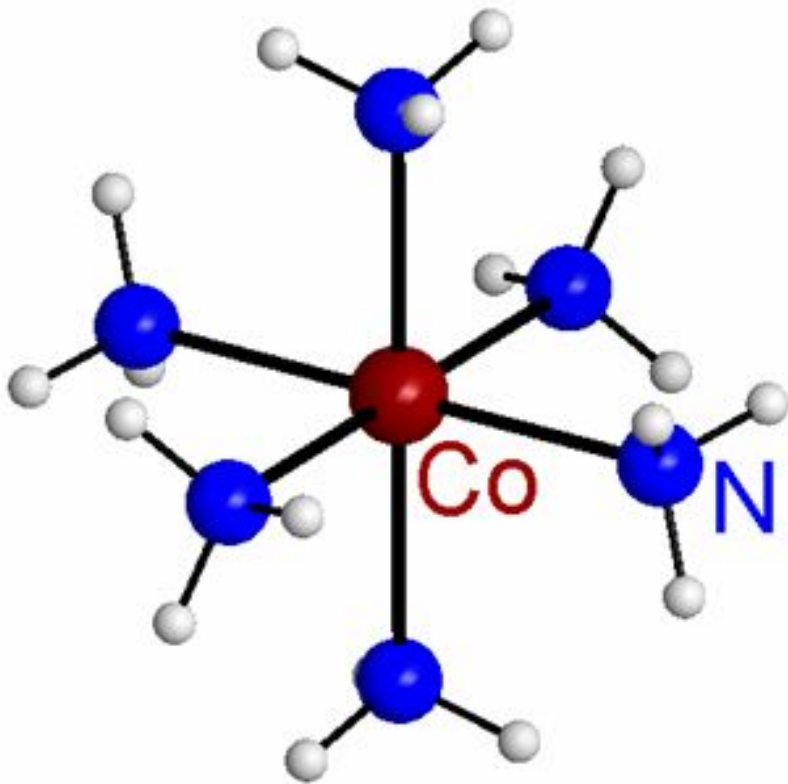
A. Werner:

Compuși coordinativi – substanțe de ordinul superior, stabile în soluții apoase.

Săruri duble – substanțe de ordinul superior, instabile în soluții apoase.



Complex - atomul sau ionul central de metal (generator de complex), inconjurat cu un set de liganzi



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - complex

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - compus complex (coordinativ)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - complex și compus complex (coordinativ)

Combinațiile complexe (coordinative) sunt compuși de ordin superior cu dimensiuni moleculare.

1. Ele se formează prin unirea a câtorva ioni (sau molecule) cu unul din ionii (sau atomii), numiți centrali, alcătuind un agregat (complex) unic cu proprietăți specifice, distincte de cele ale părților componente.

2. Compusul coordinativ reprezintă o particulă complexă, capabilă să existe independent în cristal sau soluție și constă din particule mai simple, la fel capabile să existe independent.

In functie de suma sarcinilor ionului central si a liganzilor, combinația complexă poate fi un *cation*, un *anion* sau o specie *neutră* :

Sfera de coordinare	Sfera de ionizare	Combinația complexă	Exemplu
$[\text{ML}_n]^{m-}$ anion	X^+ cation	$\text{X}_m[\text{ML}_n]$	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
$[\text{ML}_n]^{m+}$ cation	X^- anion	$[\text{ML}_n]\text{X}_m$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
$[\text{ML}_n]^0$ neutru	-	$[\text{ML}_n]$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$

$[ML_n]X_m$ unde:

$X^\pm$ = sfera de ionizare, sfera exterioară

Generatorul de coomplex, împreună cu liganzii formează așa numita **sferă interioară** a complexului. La scrierea formulelor ea este luată în paranteze patrate.

Ionii, care nu sunt legați direct cu generatorul de complex formează **sfera exterioară** a complexului.

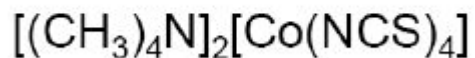
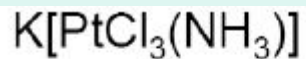
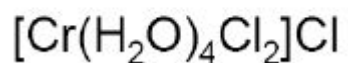
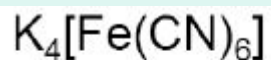
M = generatorul de complex, atom sau ion central; aproape toate elementele sistemului periodic, dar în special ionii metalelor tranzitionale pot să funcționeze ca generatori de complecși.

L = **ligand**; o mare diversitate de specii neutre sau ionice mono- sau poliatomice care pot dona generatorului de complex perechi de electroni pot să funcționeze ca liganzi.

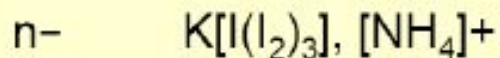
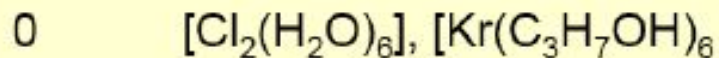
n = **număr de coordinație, N.C.**; indică numărul de liganzi monodentați (concret de puncte coordinative ~ atomi donori) din sfera de coordinare și ia valori cuprinse între 2 și 12, mai frecvent 4 și 6 pentru majoritatea complecșilor ionilor metalelor tranzitionale.

Atomul central

Metal



Nemetal



Numărul de legături, formate între ionul generator de complex și liganzi se numește număr de coordinare. De el depinde structura spațială a complexului.

Analizând numerele coordinative ale compuşilor coordinativi, Werner a ajuns la concluzia, că gradul de oxidare al ionului central este factorul decisiv, care determină valoarea numărului de coordinare.

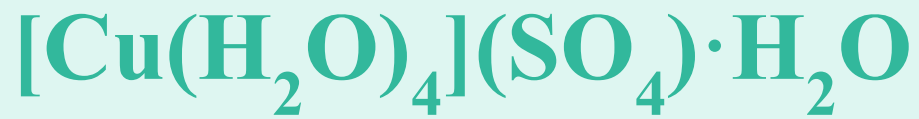
Gradul de oxidare al atomului central	+1	+2	+3	+4
Numărul de coordinare	2 Ag^+	4 sau 6 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+}	6 sau 4 Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	6 sau 8 Pt^{4+}



Într-un compus coordinativ se scrie în primul rând **atomul metalic central**, urmat de liganzii **cationici în ordine alfabetică**, apoi **liganzii anionici și de liganzii neutri tot în ordine alfabetică**, ținând seama de primul simbol din formulele acestora.

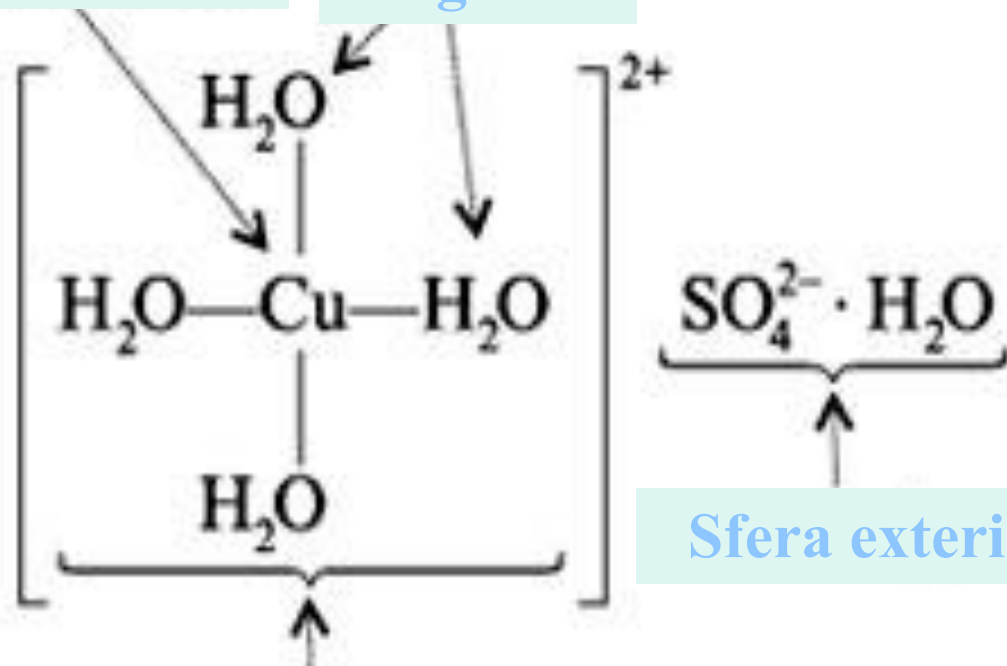
Se pot folosi și notații prescurtate ale liganzilor, în locul formulelor complete (en - pentru $H_2NC_2H_4NH_2$).

Formula unui complex se scrie între paranteze patrate, indiferent dacă are sau nu sarcină electrică. De exemplu, complexul neutru al ionului Co(III) cu N.C. = 6 și cu 3 liganzi anionici (ionul Cl^-) și 3 liganzi neutri (moleculele NH_3) se scrie $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.



Atom central

Liganzi



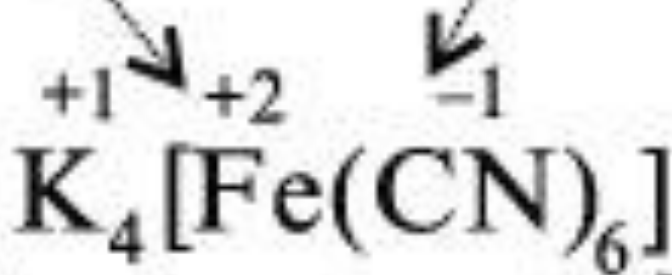
Sfera exterioară

Sfera interioară



Generator de complex

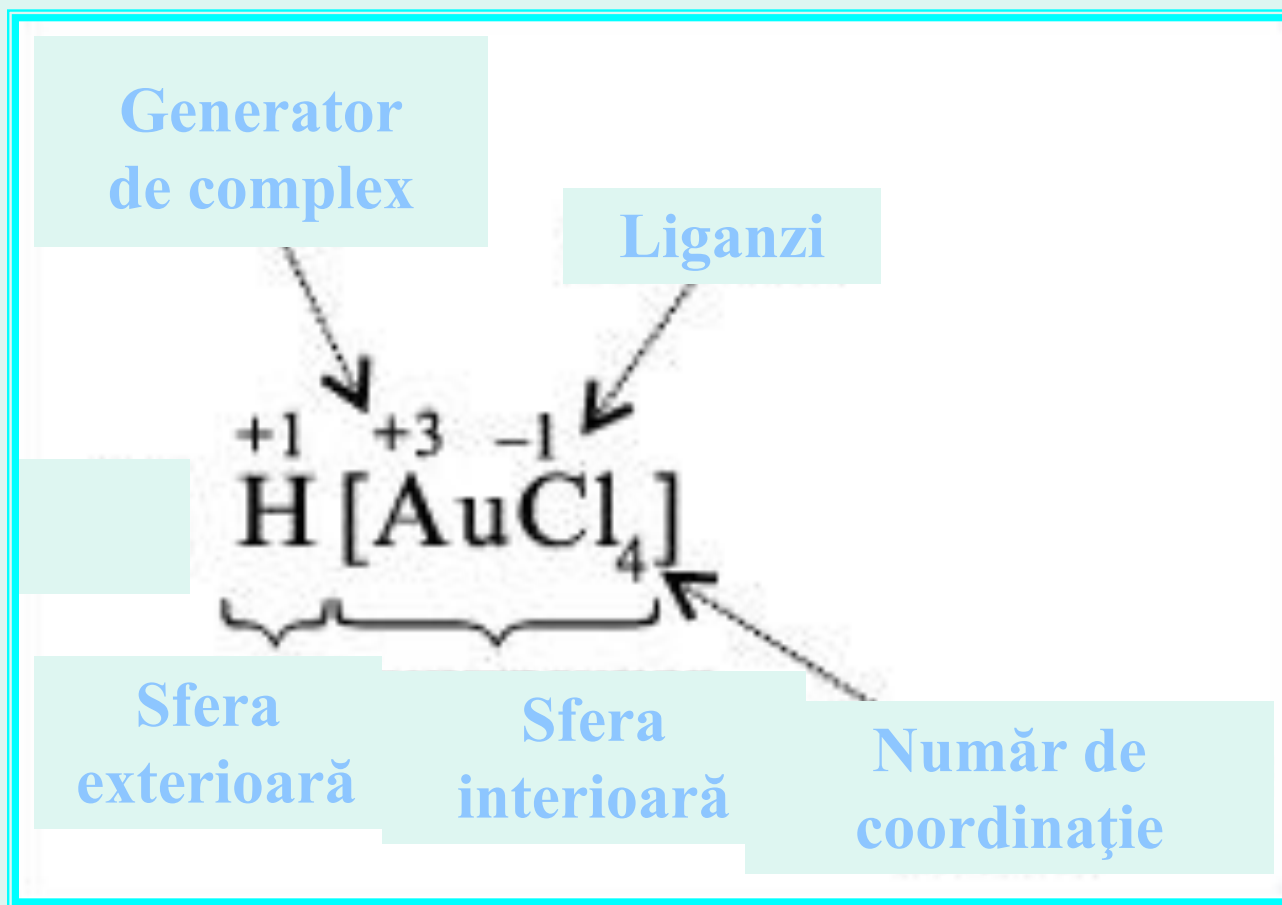
Liganzi

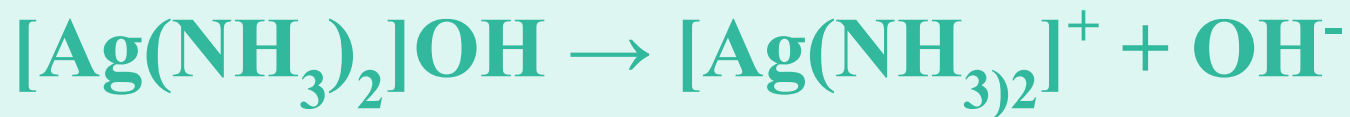


Sfera
exterioară

Sfera
interioară

Număr de coordinație

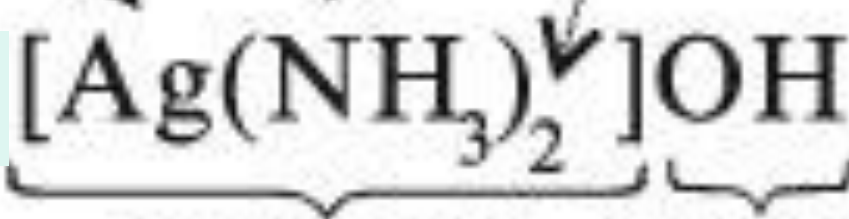




Atom
central

Liganzi

Număr de
coordinație



Sfera interioară

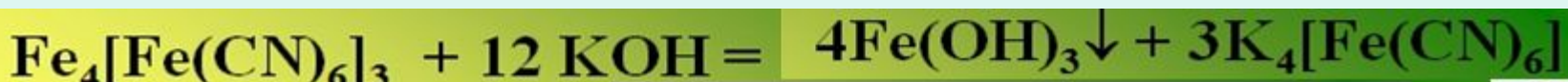
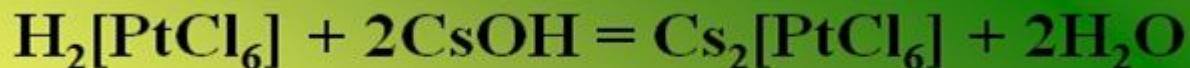
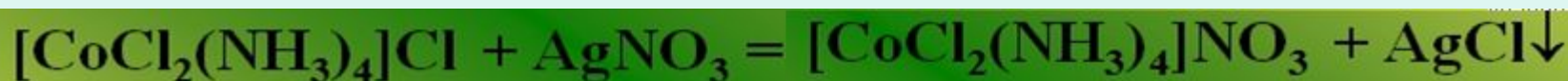
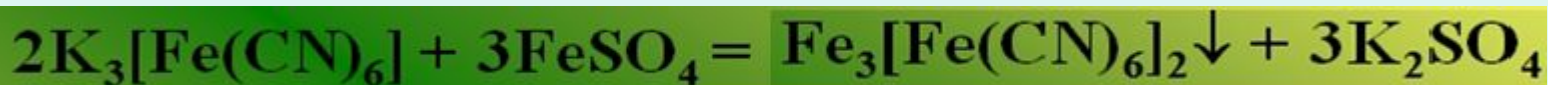
Sfera
exterioară

Proprietățile chimice

1. Disocierea



2. Reacții cu participarea sferei exterioare



Proprietățile chimice

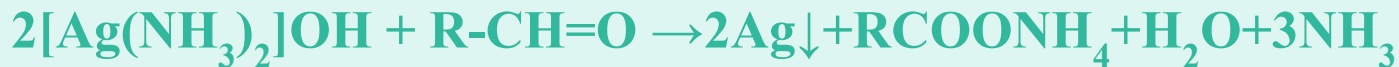
3. Reacții cu participarea liganzilor



4. Reacții cu participarea generatorului de complex de schimb:

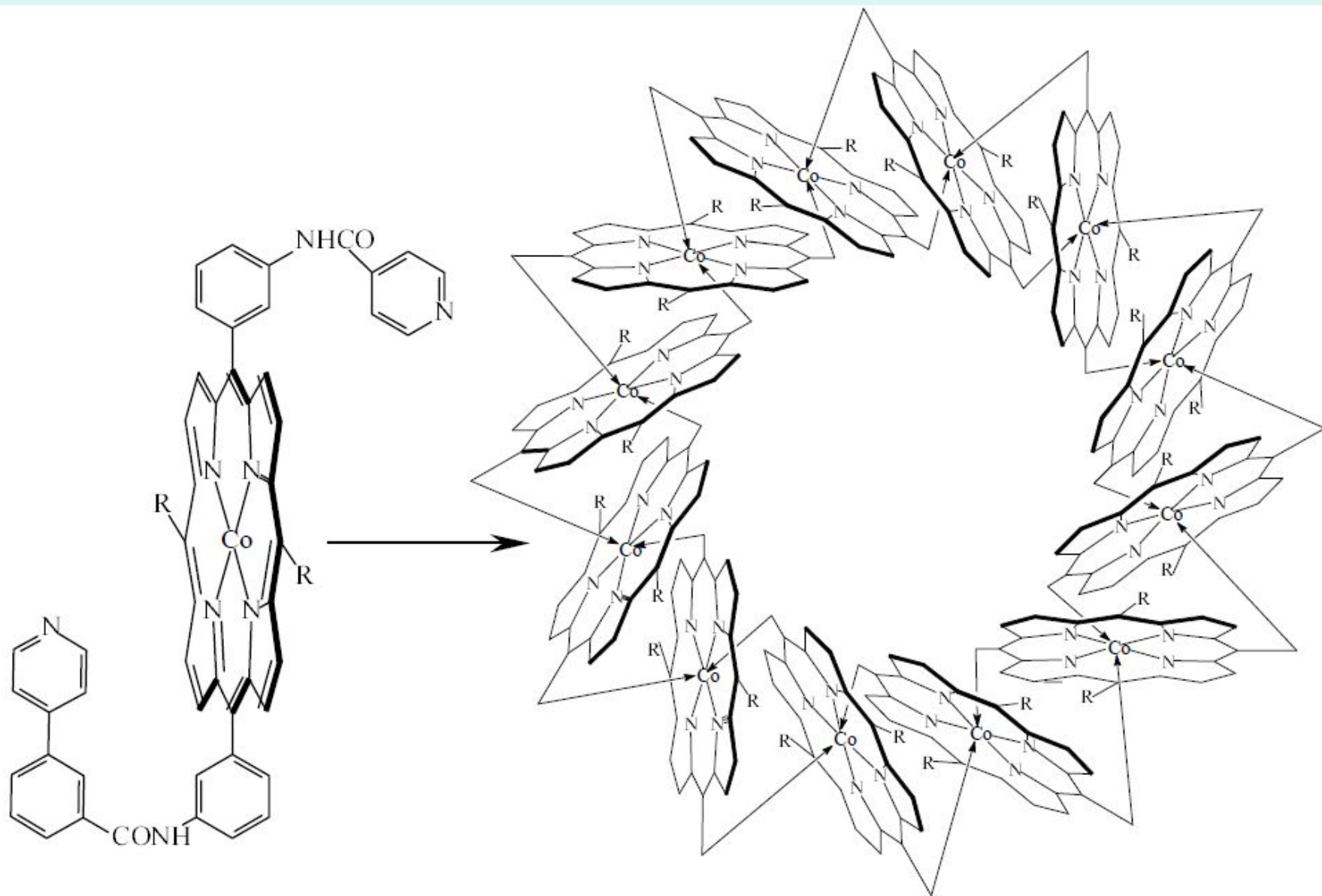


redox:

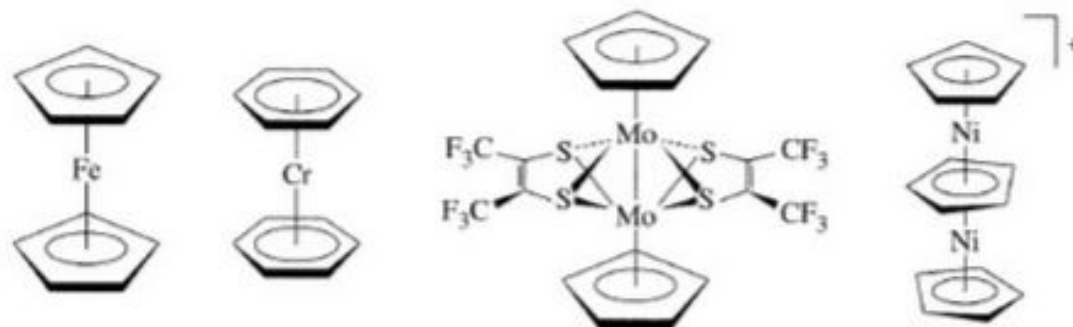


Realizări ale chimiei compușilor coordinativi

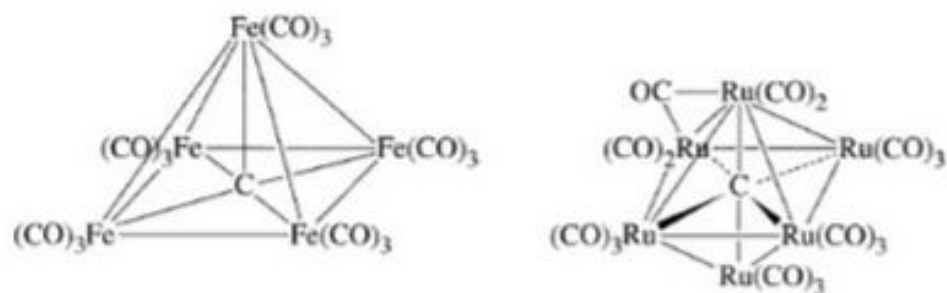
Hein,	1919	complecși Cr(0) și Cr(I) cu benzoil și difenil
Hein,	20-e rr.	$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$
<u>Weichselfelder,</u>	1926	$[\text{FeH}_6]^{4-}$ (structura în 1981)
	a. 1940	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, $\text{U}(\text{BH}_4)_4$; $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$
<u>Kealey, Pauson,</u>	1951	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ferocen
<u>Vaska,</u>	1963	$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$
Allen, <u>Senoff,</u>	1965	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$
<u>Kubas,</u>	1984	$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)]$
Seidel, <u>Seppelt,</u>	2000	$[\text{AuXe}_4]^{2+}$ xenon ca ligand!
von <u>Schleyer,</u>	2002	$[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^-$ P_5^- analog C_5H_5^-



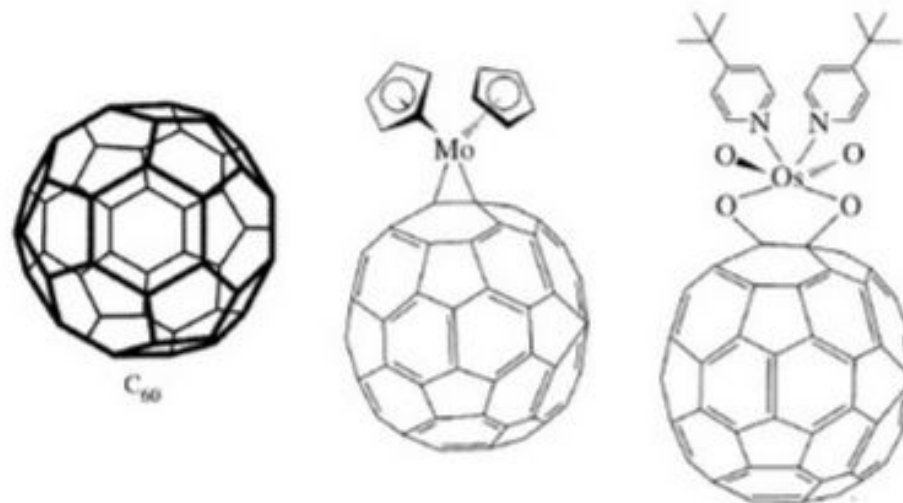
Inorganic
Compounds Containing π -bonded
Aromatic Rings.



Carbon-centered
Metal Clusters.



Fullerene
Compounds.





Anton Ablov

Anton Ablov (n. 1905 - d. 1978) a fost un specialist în domeniul chimiei anorganice, care a fost ales ca membru titular al Academiei de Științe a Moldovei. La 15 aprilie 1959, profesorul Anton Ablov a fost numit în funcția de director al nou-înființatului Institut de Chimie în baza Secțiilor de Chimie Anorganică și Organică și a Laboratorului de Chimie Analitică.



Nicolae Gărbălău

Nicolae Gărbălău (n. 1931; d. 2006; or. Bălți), doctor habilitat în chimie, ales ca academician al Academiei de Științe a Moldovei, a fost specialist în domeniul chimiei compusilor coordinativi mono și polinucleari ai metalelor cu liganzi organici polifuncționali, macrociclici.

A elaborat metode de obținere a metalelor extrapure. A mai elaborat catalizatori originali. A obținut coloranți pentru masele plastice. A publicat peste 600 de lucrări științifice, 350 din care au fost publicate în cele mai prestigioase reviste de specialitate din lume. Rezultatele cercetărilor științifice au fost implementate pe larg în economia națională. Fondatorul școlii de chimie coordinativă macrocyclică și supramoleculară, sub îndrumarea domnului academician Gărbălău au susținut tezele 32 de doctori și doctori habilitați în chimie

Academicieni ai AȘM – specialiști în chimia coordinativă

C.Turtă



A.Gulea



M.Revenco



PERIOADA POST-WERNERIANA

CHIMIA COORDINATIVA

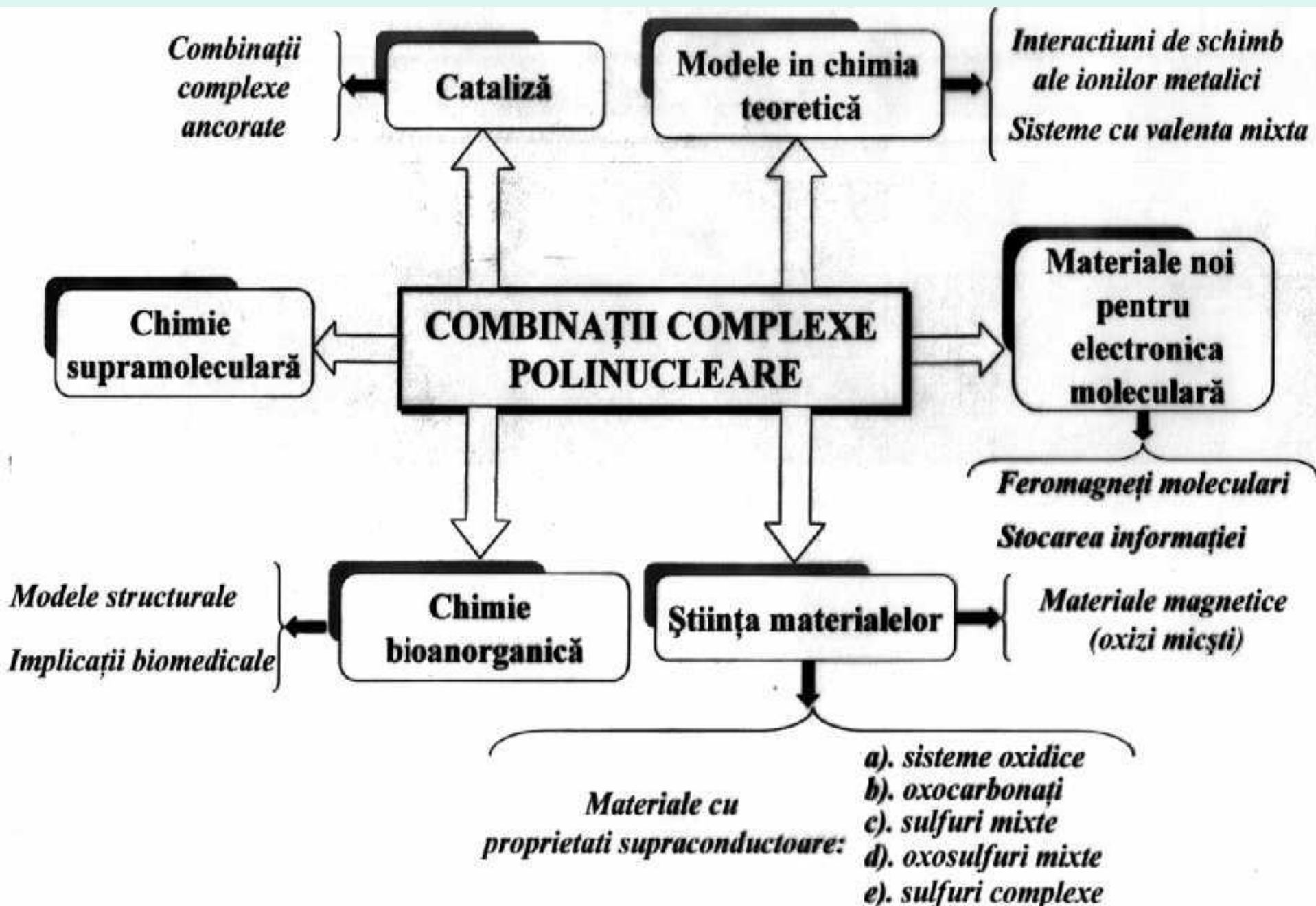
- Complecsii clasici (Wernerieni)
- Chimia metal – organica
- Chimia bioanorganica
- Legatura metal – metal, clusteri

CHIMIA SUPRAMOLECULARA

- Autoasamblare
- Auto – organizare
- Chimia coordinativa a anionilor
(extinderea chimiei coordinative)

STIINTA MATERIALELOR

Aplicații moderne ale chimiei compușilor coordinativi



сведения о Нобелевских премиях, связанных с
проблемами координационной химии |

1913 Альфред Вернер «За работу о природе связей атомов в молекулах в области неорганической химии».

1915 Рихард Мартин Вильштеттер «За исследования красящих веществ растительного мира, особенно хлорофилла».

1963 Карл Цигер и Джулио Натта «За открытие изотактического полипропилена».

1964 Дороти Кроуфут Ходжкин «За определение с помощью рентгеновских лучей структур биологически-активных веществ».

1930 Ханс Фишер «За исследования по конструированию гема и хлорофилла».

1973 Эрнст Отто Фишер и Джефри Уилкинсон «За новаторскую работу в области химии металлоорганических соединений».

1987 Доналд Джеймс Крам, Жан Мари Лен и Чарлз Педерсен «За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности».

2001 Уильям Ноулз, Рюджи Нойори и Барри Шарплесс «За исследования, используемые в фармацевтической промышленности – создание хиральных катализаторов окислительно-восстановительных реакций».