

Koordináčné zlúčeniny I

- Charakteristika a klasifikácia koordinačných zlúčenín
- Koordináčné čísla a tvary koordinačných polyédrov
- Izoméria koordinačných zlúčenín.

87. Koordinačné zlúčeniny – základné pojmy.

a. Definujte nasledujúce pojmy:

a) komplexná častica, b) centrálny atóm, c) ligand, d) denticita, e) chromofór, f) koordinačné číslo, g) koordinačný polyéder.

b. Definujte nasledujúce pojmy:

a) chelátový ligand, b) mostíkový ligand, c) chelátový efekt, d) klaster, e) jednojadrový komplex, f) viacjadrový komplex.

c. Názvy častíc ako ligandov. Chelátové a makrocyclické ligandy. Ambidentátne a mostíkové ligandy. Uveďte príklady.

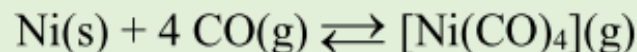
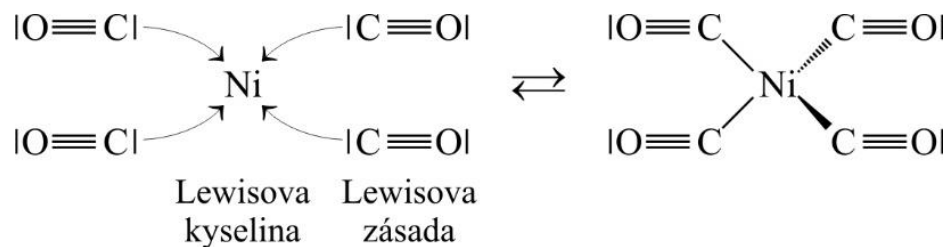
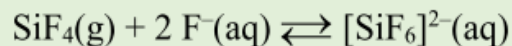
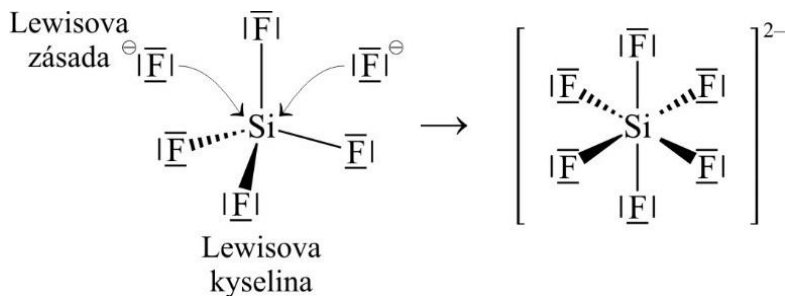
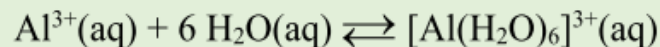
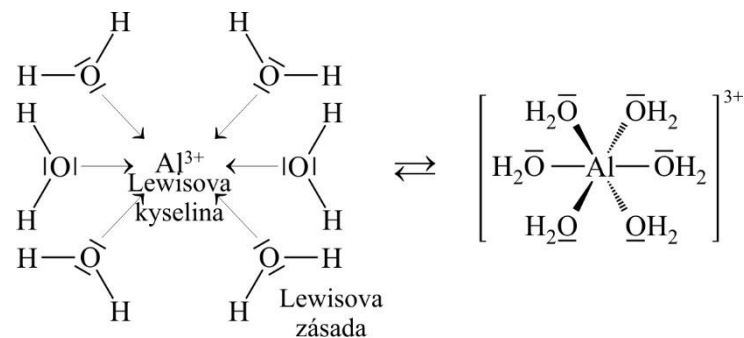
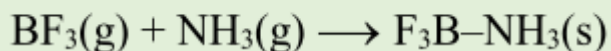
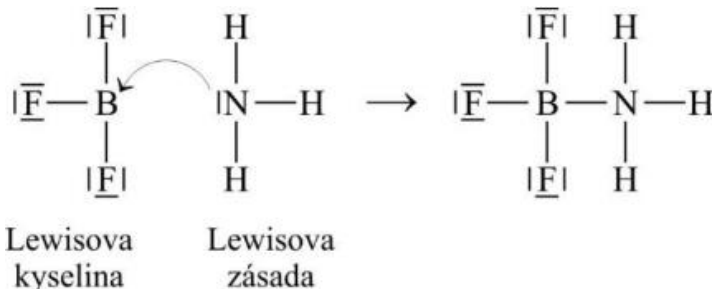
d. Štruktúrne informácie - predpony vyjadrujúce pozíciu ligandov, predpony vyjadrujúce chiralitu komplexu alebo ligandu, hapticita ligandu s predponou η . Uveďte príklady.

Lewisova teória kyselín a zásad

Komplexotvorné reakcie sú reakcie Lewisovej kyseliny s Lewisovou zásadou za vzniku komplexu. Prekryvom orbitálu atómu s voľným elektrónovým párom a prázdneho orbitálu iného atómu vzniká donorovo-akceptorová väzba.

Lewisova kyselina je akceptor elektrónového páru napr. Ag^+ , Co^{2+} , Fe^{3+} , BF_3 , AlCl_3 , PF_5

Lewisova zásada je donor elektrónového páru CN^- , Cl^- , OH^- , H_2O , NH_3



Základné pojmy

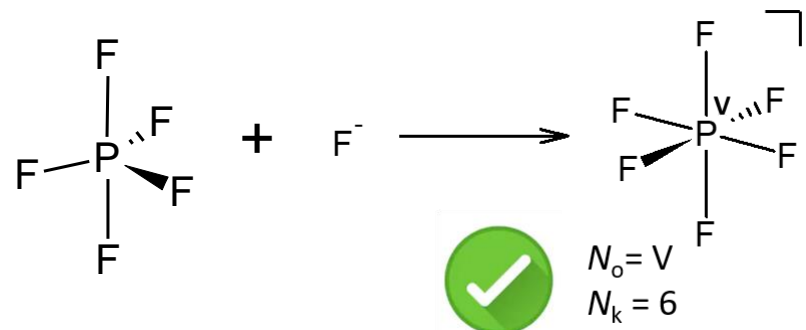
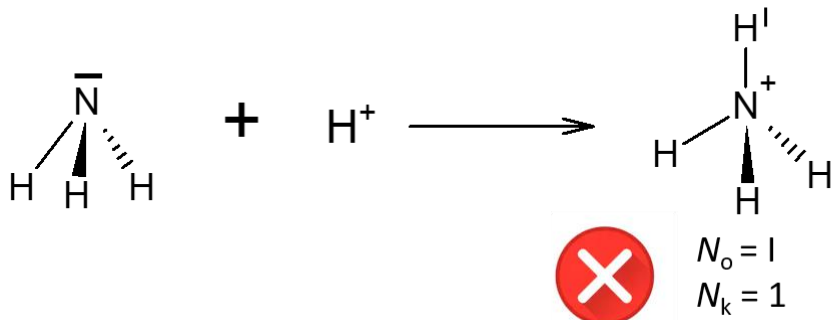
Koordináčna zlúčenina obsahuje aspoň jednu komplexnú časticu.

Napr. $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Komplexná častica (komplex) je molekula alebo ión (komplexný kation alebo anión) zložená z centrálného atómu charakterizovaného oxidačným (N_o) a koordinačným číslom (N_k) a z ligandov (atómy, molekuly, ióny), pričom platí, že koordinačné číslo centrálného atómu je väčšie než absolútna hodnota jeho oxidačného čísla.

Centrálny atóm (CA) je spravidla akceptor elektrónových párov (Lewisova kyselina, elektrofil) donorových atómov ligandov.

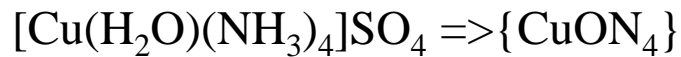
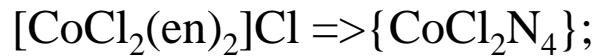
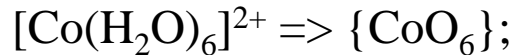
Ligand (atóm, molekula, ión) je viazaný s centrálnym atómom a je to spravidla donor elektrónových párov (Lewisova zásada, nukleofil). Ak sa ligand skladá z viacerých atómov (molekuly, zložené anióny), potom atóm, ktorým je ligand viazaný k centrálnemu atómu, sa nazýva **donorový atóm**.



Základné pojmy

Koordinačné číslo N_k vyjadruje počet donorových atómov ligandov viazaných s centrálnym atómom

Chromofór – časť komplexu zahrňujúca centrálny atóm a naň viazané donorové atómy ligandov.



Koordinačný polyéder je geometrický útvar tvorený centrálnym atómom a donorovými atómami.

Súbor ligandov koordinovaných na centrálny atóm tvorí jeho **koordinačnú sféru**. Ak sú všetky ligandy rovnaké, hovoríme o **homogénnej koordinačnej sfére** (napr. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$). Ak sú k centrálnemu atómu viazané rôzne ligandy, (napr. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$), je **koordinačná sféra heterogénna**.

Ligandy

Denticita vyjadruje počet donorových atómov, ktorými sa ligand koordinuje na jeden a ten istý centrálny atóm.

Rozdelenie ligandov podľa denticity (počtu donorových atómov v ligande):

- **Monodentátne** (nazývané aj „terminálne“):

akva H_2O , hydroxido OH^- , ammin NH_3 , karbonyl CO , halogenido X^- , kyanido CN^- ...

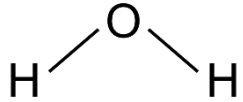
- **Polydentátne**: koordinujú sa na centrálny atóm cez viacero donorových atómov. napr. etyléndiamín *en*, glycináto *gly*, 2,2'-bipyridín *bpy*

Chelátové sú polydentátne ligandy, ktoré sa koordinujú na centrálny atóm za vzniku chelátového (vnútromolekulového) kruhu. Komplexy s chelátovými ligandami nazývame *cheláty*. Napr $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{gly})_2]^{2-}$

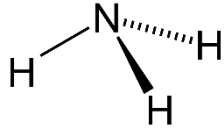
- **Mostíkové**: sú jednoatómové alebo viacatómové ligandy L tvoriaci väzby s najmenej dvomi centrálnymi atómami M-L-M .

Monodetnátne ligandy

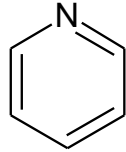
akva



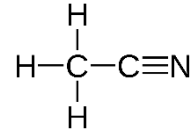
ammin



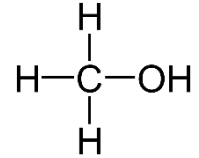
pyridín (py)



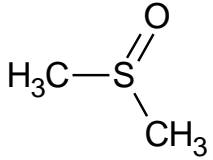
acetonitril



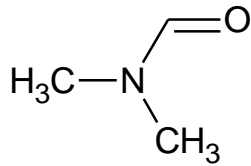
metanol (etanol...)



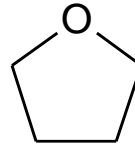
dimetylsulfoxid (DMSO)



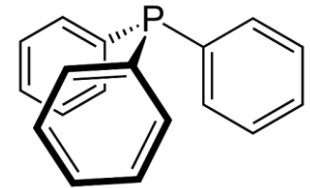
dimetylformamid (DMF)



tetrahydrofurán (THF)

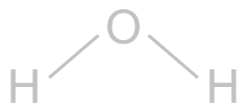


trifenylfosfán (PPh₃)

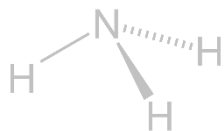


Monodentátne ligandy

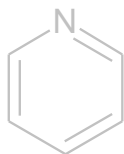
akva



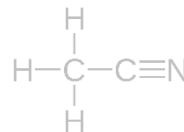
ammin



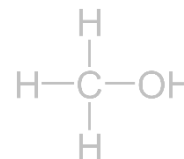
pyridín (py)



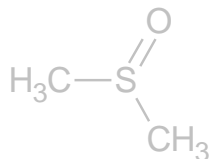
acetonitril



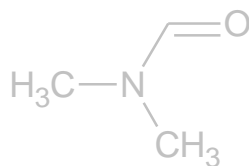
metanol (etanol...)



dimetylsulfoxid (DMSO)



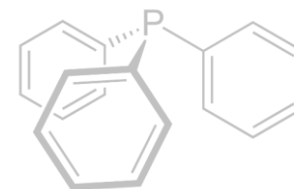
dimetylformamid (DMF)



tetrahydrofurán (THF)



trifenylfosfán (PPh₃)



Ligand, ktorý obsahuje dva potenciálne donorové atómy (napr. SCN⁻, SeCN⁻, NO₂⁻), ale na daný centrálny atóm sa viaže buď jedným alebo druhým donorovým atómom, nazývame **ambidentátne**

Pseudohalogenidové ligandy: ako ambidentátne ligandy

CN⁻ – kyanido

SCN⁻ – tiokyanáto

NC⁻ – izokyanido

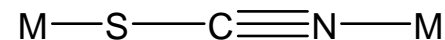
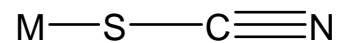
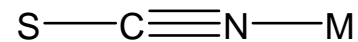
NCS⁻ – izotiokyanáto

OCN⁻ – kyanáto

SeCN⁻ – selenokyanáto

NCO⁻ – izokyanáto

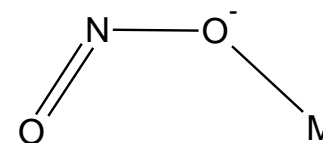
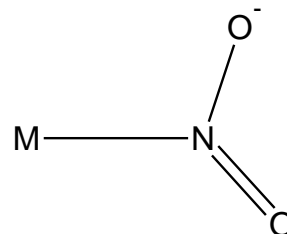
NCSe⁻ – izoselenokyanáto



NO₂⁻ - dusitanový anión ako ambidentátne ligand

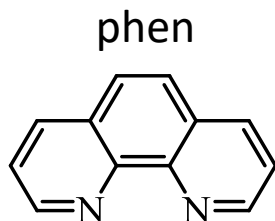
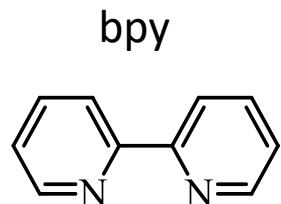
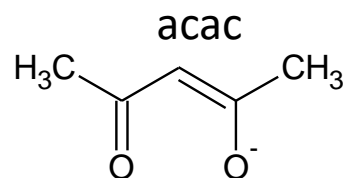
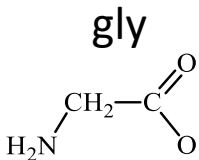
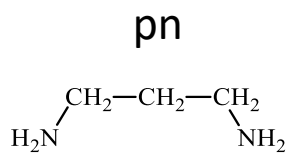
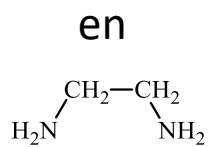
NO₂⁻ - nitro

ONO⁻ - nitrito



Vybrané polydentátne chelátové ligandy

• bidentátne ligandy



acetylacetonáto(-) (**aca**)

etyléndiamín (**en**)

1,3-propyléndiamín (**pn**)

aminoacetato(-) (**gly**)

2,2'-bipyridín (**bpy**)

1,10-fenantrolín (**phen**)

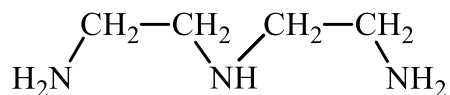
dietyléntriámín (**dien**)

etyléndiamíntetraacetát(4-) (**edta**)

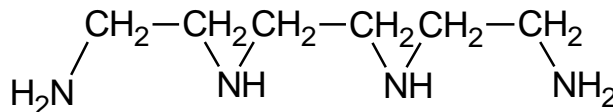
trietyléntetraamín (**teta**)

• viacdentátne ligandy

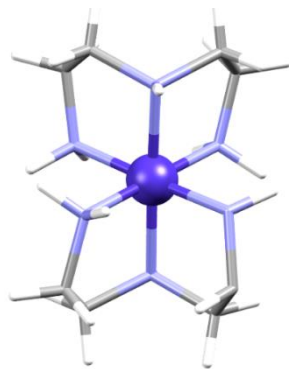
dien



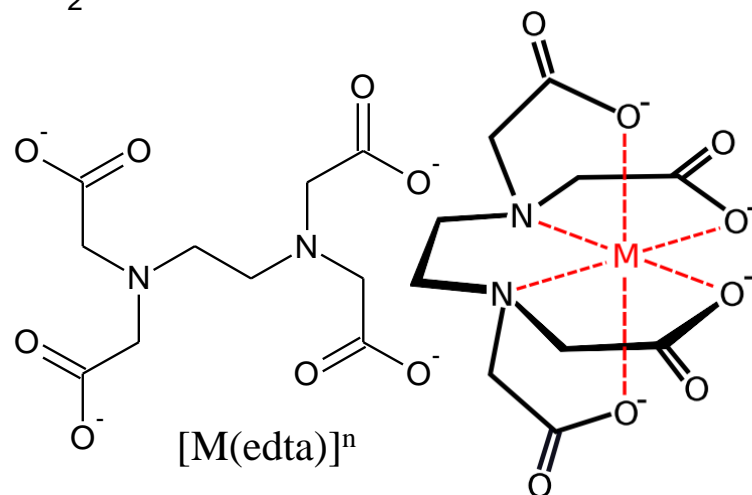
teta



edta

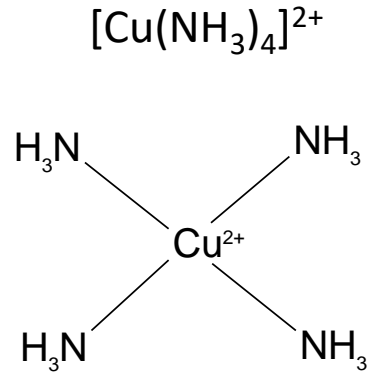


[Co(dien)₂]³⁺

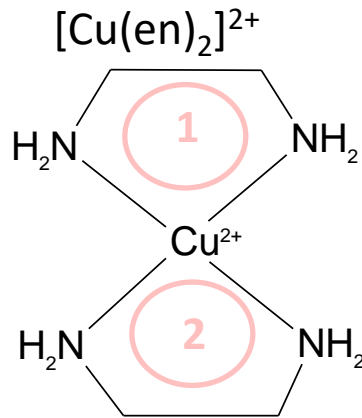


[M(edta)]ⁿ

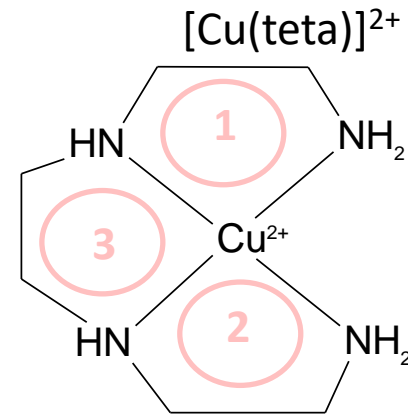
Chelátový efekt predstavuje zvýšenie stability sprevádzané tvorbou kruhov.



$$\log \beta_4 = 12.8$$

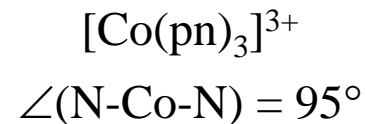
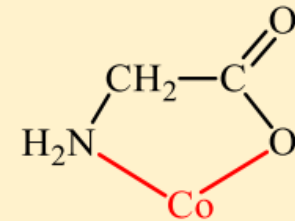
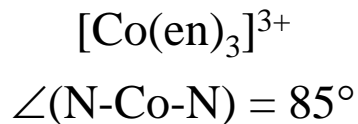
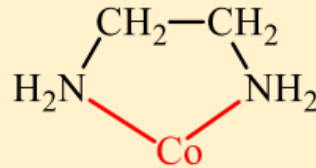
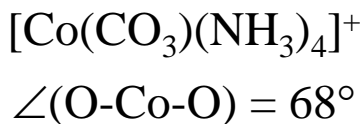
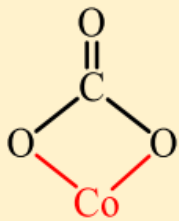


$$\log \beta_2 = 19.6$$



$$\log \beta_1 = 20.1$$

Chelátový efekt závisí aj od veľkosti vzniknutých kruhov. 5- a 6-členné kruhy sú najstabilnejšie. V prípade menej ako 5-členných a viac ako 6-členných kruhov sa pozorujú značné odchýlky vnútrochelátových uhlov α od ideálnych hodnôt (pre oktaédrické komplexy je ideálny väzbový uhol $\alpha = 90^\circ$, resp. 180°), čo vedie k väčšiemu pnutiu, a teda k menšej stabilite komplexu.

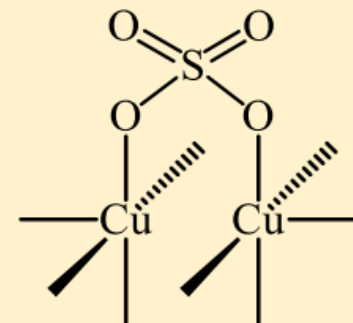
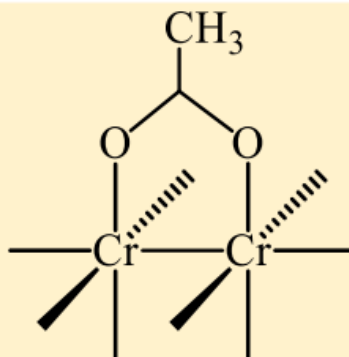
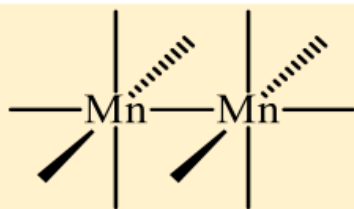
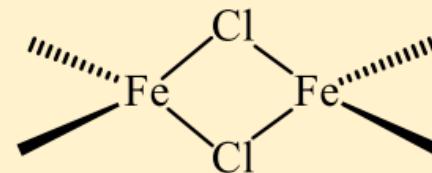
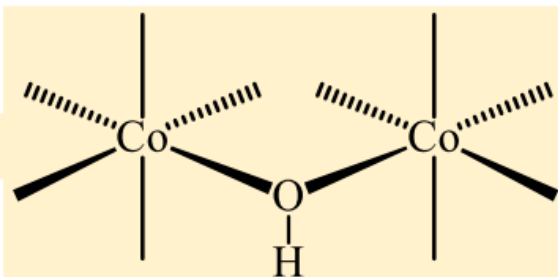


Mostíkové ligandy sú jednoatómové alebo viacatómové ligandy L tvoriace väzby s najmenej dvomi centrálnymi atómami M–L–M

Napr. CN^- , OH^- , NCS^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-}

Mostíkové ligandy sú prítomné vo viacjadrových komplexných časticiach, v ktorých navzájom spájajú centrálny atómy, tj. jeden ligand je viazaný jedným alebo viacerými svojimi donorovými atómami k dvom alebo viacerým centrálnym atómom.

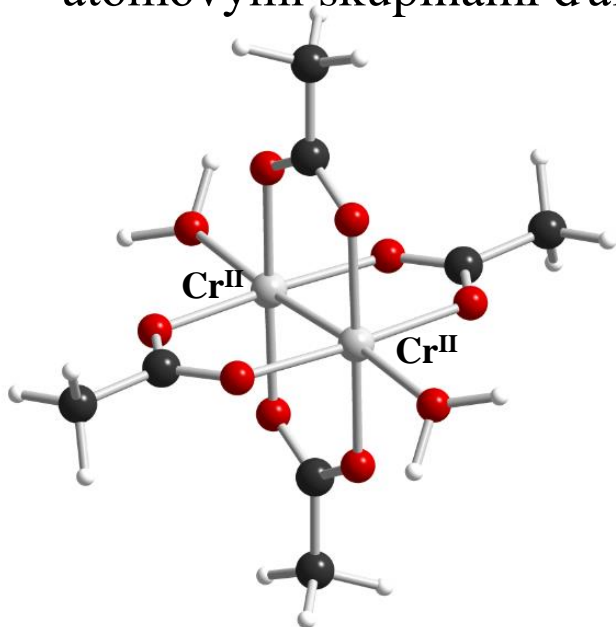
Špeciálnym prípadom viacjadrových komplexov sú komplexy, v ktorých sú centrálny atómy navzájom priamo viazané väzbou **atóm kovu-atóm kovu**, napr. dekarbonyldimangán $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$. Väzba kov-kov môže byť aj násobná, napr. dvojité, trojitá alebo dokonca štvoritá, napr. v tetra- μ -acetáto-diakvadichrómnatom komplexe



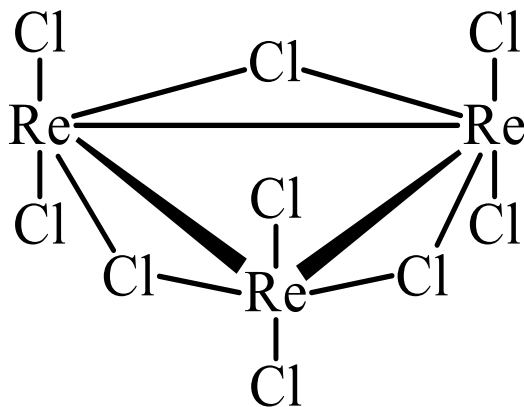
Klasifikácia koordinačných zlúčenin

a) podľa počtu CA v jednej komplexnej častici

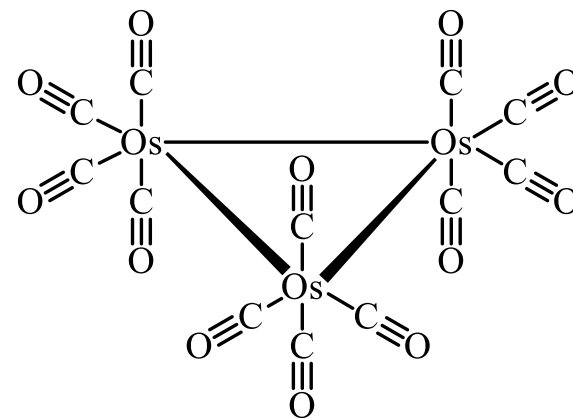
- *Jednojadrové* napr. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (homogénna koor. sféra), $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$ (heterogénna koor. sféra)
- *Dvoj- troj- štvor-....viacjadrové* - CA sú pospájané mostíkovými ligandmi (t. j. jeden ligand je viazaný jedným alebo viacerými svojimi atómami k dvom (viacerým) CA, alebo sú navzájom priamo viazané väzbou atóm kovu–atóm kovu). Ak komplexná častica obsahuje najmenej tri navzájom viazané nelineárne usporiadané atómy kovu, ktoré môžu byť okrem toho zlúčené aj s atómami alebo atómovými skupinami ďalších prvkov, hovoríme o **klastroch**.



$[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$



klastre $[\text{Re}_3(\text{Cl})_9]$

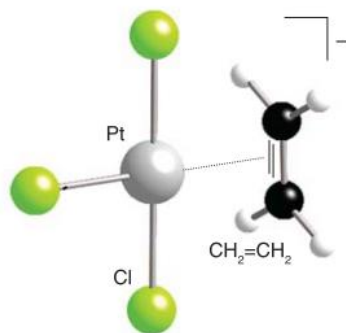


klastre $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$

Organokovové zlúčeniny

- sú zlúčeniny, ktorých častice obsahujú kovalentnú väzbu medzi atómom uhlíka a atómom kovu alebo polokovu. Okrem organokovových zlúčenín s , p , d a f kovov radíme do tejto skupiny aj zlúčeniny s väzbou B–C, Si–C, Ge–C, As–C.
- Karbidy, kyanidy a kyanidokomplexy za organokovy nepovažujeme, pretože ich fyzikálne a chemické vlastnosti sú viac podobné bežným koordinačným zlúčeninám a soliam prechodných kovov, než vlastnostiam organokovových zlúčenín.

Zeiseho soľ $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$
monohydrát (η^2 -etén)-
trichloridoplatnatanu draselného

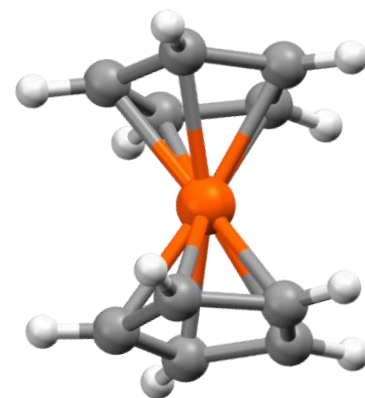
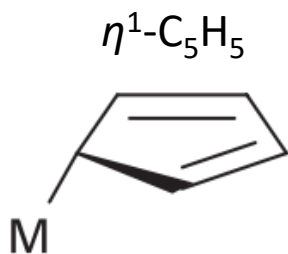
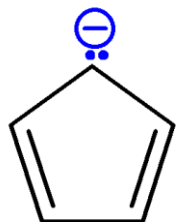


$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Pentakarbonyl železo



Hapticita η vyjadruje počet vzájomne susediacich donorových atómov ligandu priamo viazaných na centrálnom atóme.



$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ **ferrocén**

bis(η^5 -cyklopentadienyl)železnatý komplex

91. Stereochemia (tvary koordinačných polyédrov) koordinačných zlúčenín.

- a.** Aké sú typy koordinačných polyédrov zodpovedajúce koordinačným číslam 2 a 3? Uveďte príklady.
- b.** Aké sú typy koordinačných polyédrov zodpovedajúce koordinačnému číslu 4? Uveďte príklady.
- c.** Aké sú typy koordinačných polyédrov zodpovedajúce koordinačnému číslu 5? Uveďte príklady.
- d.** Aké sú typy koordinačných polyédrov zodpovedajúce koordinačnému číslu 6? Uveďte príklady.
- e.** Aké sú typy koordinačných polyédrov zodpovedajúce koordinačným číslam 7 a 8? Uveďte príklady.

Koordinačné čísla a tvary koordinačných polyédrov

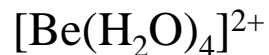
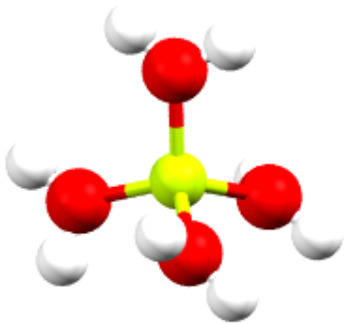
- Na tvar koordinačného polyédra má vplyv najmä koordinačné číslo N_k . Komplexy nadobúdajú N_k v rozsahu 2-12, najčastejšie však 4 a 6. Vo výslednej stereochemii koordinačného čísla sa potom DA ligandov rozmiestňujú okolo CA tak, aby repulzia medzi nimi bola čo najmenšia a tak výsledná energia bola čo najnižšia.
- Hodnota N_k sa veľmi ťažko predpovedá a vo všeobecnosti je určená najmä
a) elektrónovou štruktúrou (oxidačným číslom) centrálného atómu

Veľké koordinačné čísla väčšinou preferujú centrálny atómy s veľkými oxidačnými číslami, pretože chýbajúci záporný náboj je kompenzovaný koordináciou väčšieho počtu donorových atómov na centrálny atóm (napr. $[\text{AuF}_6]^-$). Naopak centrálny atómy s malými, nulovými alebo zápornými oxidačnými číslami zväčša tvoria komplexy s malými koordinačnými číslami ($[\text{Pt}(\text{PH}_3)_3]$).

Koordinačné čísla a tvary koordinačných polyédrov

- Hodnota N_k sa veľmi ťažko predpovedá a vo všeobecnosti je určená najmä
b) iónovým polomerom CA,

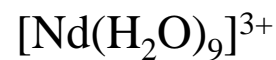
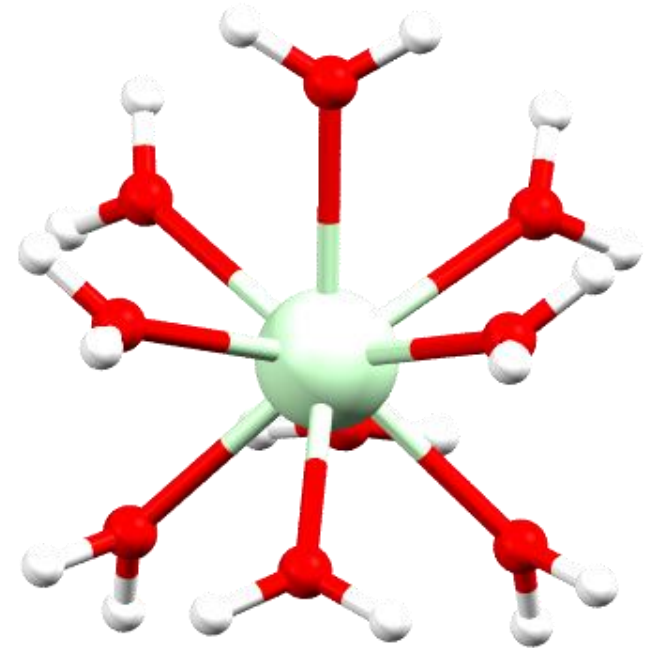
Centrálne atómy s malým polomerom nezvyknú tvoriť komplexy s koordinačným číslom väčším ako 4 (napr. $r_i(\text{Be}^{2+}) = 45 \text{ pm}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$). Naopak, objemné centrálny atómy tvoria komplexy s väčšími koordinačnými číslami (napr. $r_i(\text{Nd}^{3+}) = 98,3 \text{ pm}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$). Dôvodom je, že v okolí objemnejších atómov je jednak viac priestoru na umiestnenie ligandov a objemnejšie atómy majú spravidla k dispozícii aj d -orbitály, resp. f -orbitály.



$$r_i(\text{Be}^{2+}) = 45 \text{ pm}$$

$$N_k=4$$

orbitály $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$,



$$r_i(\text{Nd}^{3+}) = 98,3 \text{ pm}$$

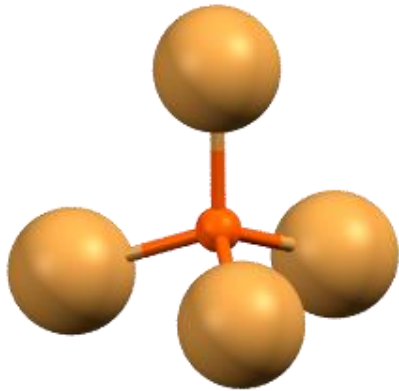
$$N_k=9$$

orbitály $4f$, $5d$, $6s...$

Koordináčné čísla a tvary koordináčnych polyédrov

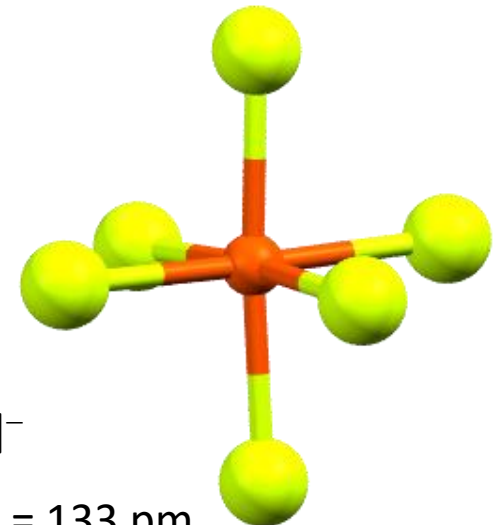
- Hodnota N_k sa veľmi ťažko predpovedá a vo všeobecnosti je určená najmä
c) povahou ligandov

Koordináčné číslo centrálneho atómu závisí aj od povahy ligandov. Centrálny atóm sa viaže buď s niekoľkými ľahko polarizovateľnými a objemnými ligandmi, tj. ligandmi s malou hustotou náboja (napr. Br^- , I^- , CN^-), alebo s viacerými ťažko polarizovateľnými malými ligandmi, tj. ligandmi s veľkou hustotou náboja (napr. F^- , O^{2-}). Ak je teda ligand menší a jeho donorový atóm elektronegatívnejší (tj. menej polarizovateľný), tak centrálny atóm dosahuje väčšie koordináčné číslo. Preto kation Fe^{3+} poskytuje s bromidovými aniónmi komplexný anión $[\text{FeBr}_4]^-$ s koordináčným číslom 4, zatiaľ čo s fluoridovými aniónmi vytvára anión $[\text{FeF}_6]^{3-}$ s koordináčným číslom 6.



$$r_i(\text{Br}^-) = 196 \text{ pm}$$

$$N_k = 4$$

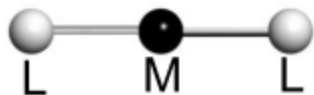


$$r_i(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$$

$$N_k = 6$$

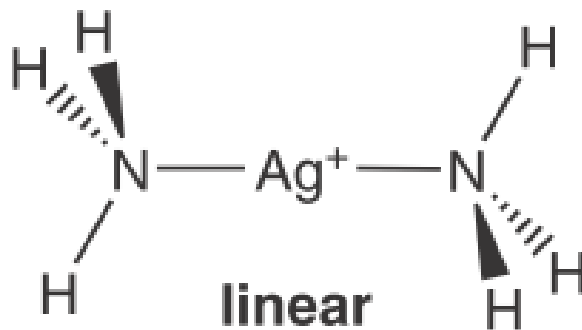
Tvary koordinačných polyédrov

CA majú v komplexoch N_k od 2 do 12 (najbežnejšie sú $N_k = 4$ a 6).



Koordináčné číslo 2 - pomerne zriedkavé

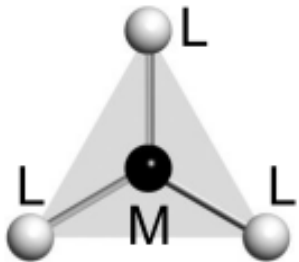
komplexy Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} a Hg^{II} - lineárny tvar KP (napr. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$ a $[\text{AuCl}_2]^-$).



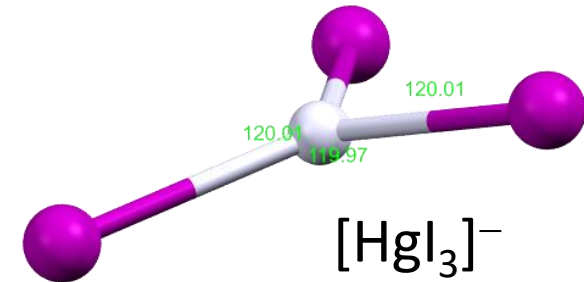
Koordinačné číslo $N_k=3$

pomerne zriedkavé

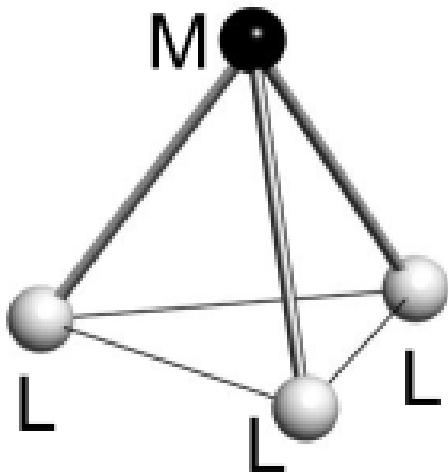
a) Trigonálny tvar koordinačného polyédra



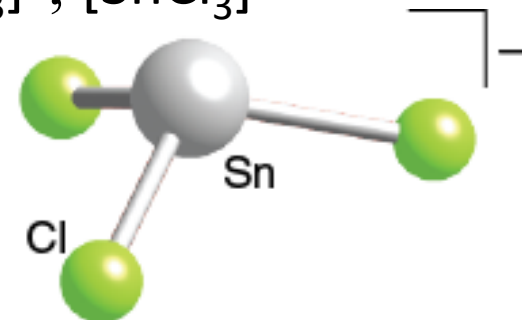
Komplexy s trigonálnym tvarom KP :
 $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{PH}_3)_3]^+$, $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_3]^+$



b) Trigonálno-pyramidálny tvar koordinačného polyédra



Komplexy s trigonálno-pyramidálnym tvarom KP:
Najčastejšie trikoordinované komplexy p-kovov
 Sn^{II} a Pb^{II} , napr. $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{SnCl}_3]^-$

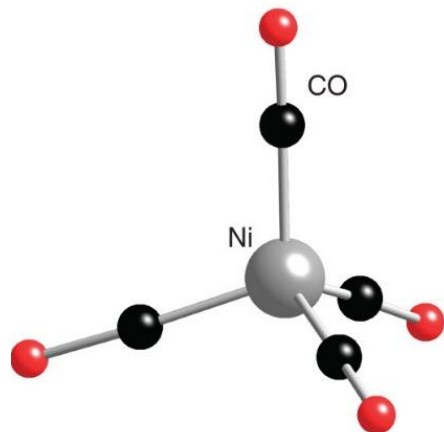
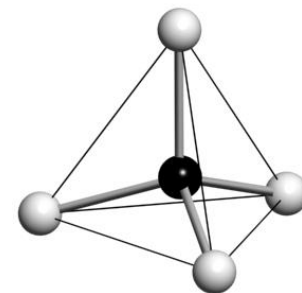


Koordinačné číslo $N_k=4$

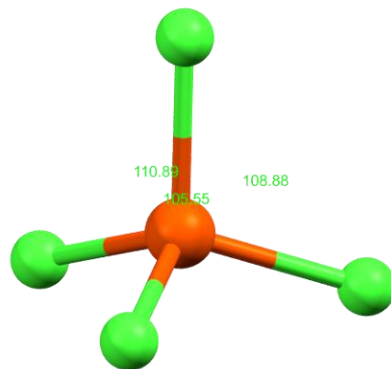
je veľmi časté a komplexy s týmto koordinačným číslom majú buď **tetraédrický** alebo **štvorcový** tvar koordinačného polyédra. Výber medzi uvedenými tvarmi je do určitej miery ovplyvnený elektrónovou konfiguráciou centrálného atómu.

a) Tetraédrický tvar koordinačného polyédra

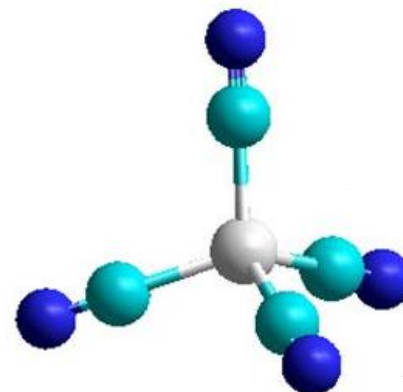
- majú komplexy s centrálnymi atómami prvkov druhej periódy, ktoré majú k dispozícii len 4 valenčné s - a p -orbitály, napr. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{BF}_4]^-$.
- Vyskytuje sa aj v komplexoch niektorých prvkov 3. periódy, napr. $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{MgCl}_4]^{2-}$
- Tetraédrické sú aj komplexy s elektrónovou konfiguráciou centrálného atómu $3d^{10}$, resp. $4d^{10}$ (úplne obsadené d -orbitály), napr. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.
- Centrálny atóm s inou elektrónovou konfiguráciou môžu tvoriť komplexy s tetraédrickým aj štvorcovým tvarom.



$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$



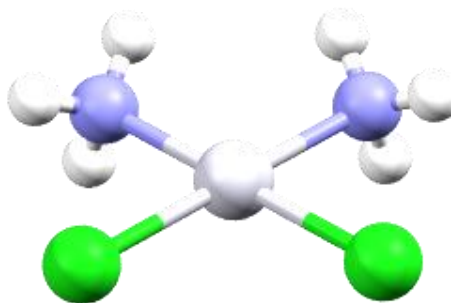
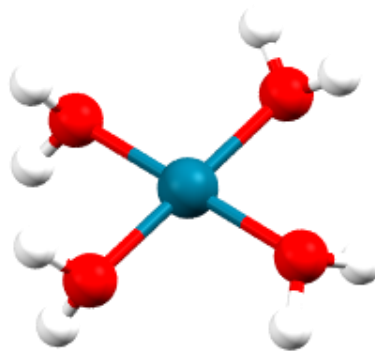
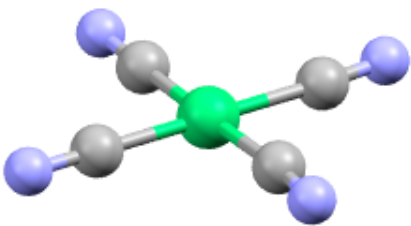
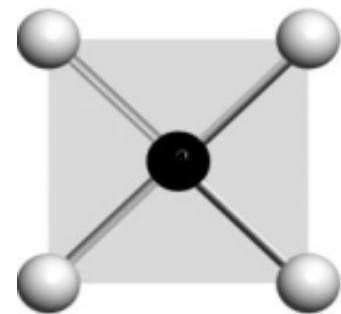
$[\text{FeCl}_4]^-$



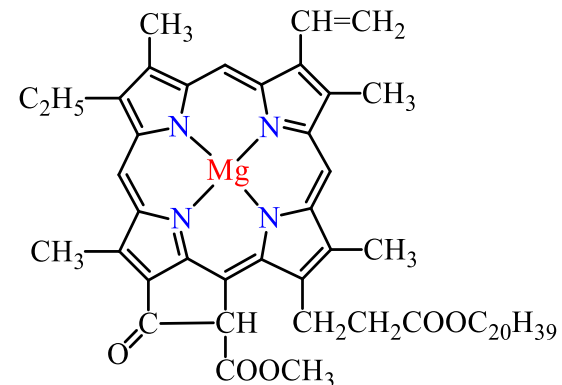
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

Koordinačné číslo $N_k=4$

- **Štvorcový tvar** je stéricky menej výhodný než tetraédrický, preto ho tvoria len atómy prechodných prvkov, pri ktorých elektrónová konfigurácia toto usporiadanie preferuje.
- Štvorcové komplexy tvoria prechodné kovy s elektrónovou konfiguráciou centrálného atómu $(n-1)d^8$. Najznámejšie sú štvorcové komplexy Rh^I , Ir^I , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Cu^{III} , Ag^{III} , Au^{III} , napr. tetrachloridoplatnatový anión $[PtCl_4]^{2-}$, tetrakyanidonikelnatanový anión $[Ni(CN)_4]^{2-}$, diammin-dichloridoplatnatý komplex $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, tetraakvapaládnatý kation $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$. Štvorcové sú aj komplexy s makrocyclickými ligandmi porfínového typu,



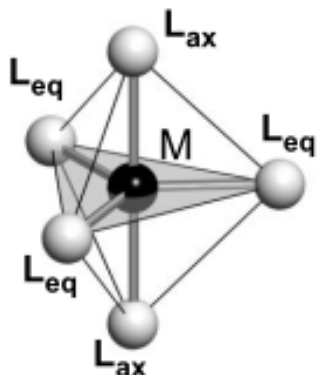
chlorofyl



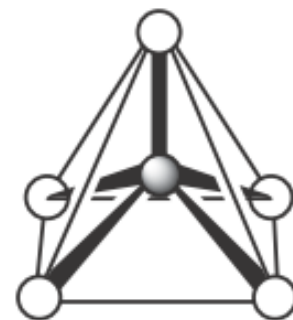
Koordinačné číslo $N_k=5$

a) Trigonálno-bipyramidálny tvar koordinačného polyédra

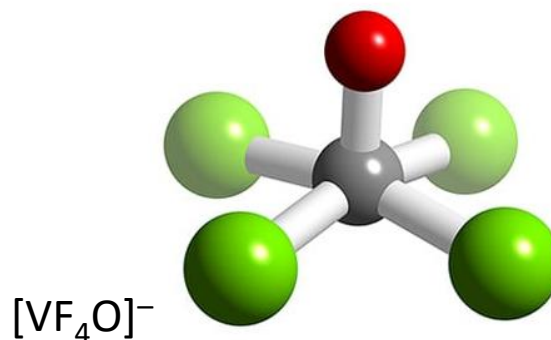
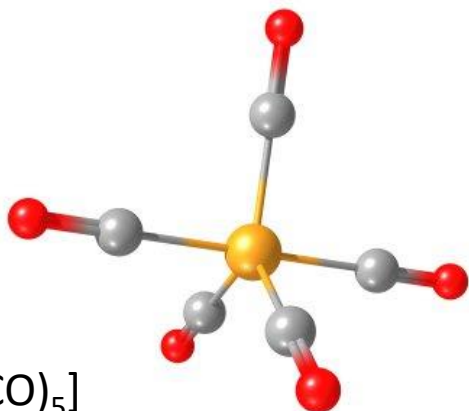
b) Štvorcovo-pyramidálny tvar koordinačného polyédra



Medzi tvarom trigonálnej bipyramídy alebo tetragonálnej pyramídy je len malý energetický rozdiel, preto je medzi nimi možný plynulý prechod. Častokrát sa teda pri jednej komplexnej častici pozorujú obidva tvary, napr. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$.

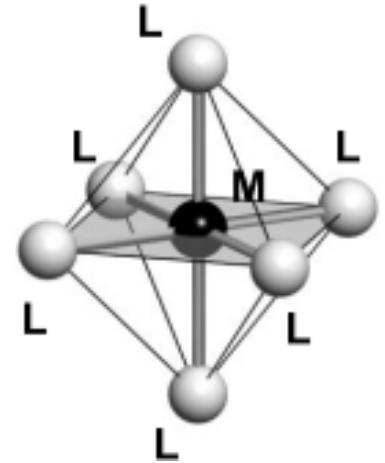


- Veľmi zjednodušene, trigonálno-bipyramidálny tvar možno očakávať v komplexoch s homogénnou koordinačnou sférou. V trigonálno-bipyramidálnom tvare rozpoznávame axiálnu os a ekvatoriálnu rovinu. Príklady: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{SnCl}_5]^-$, $[\text{SiF}_5]^-$, $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, $[\text{HgCl}_5]^{3-}$ a $[\text{CuCl}_5]^{3-}$.
- Štvorcovo-pyramidálny tvar polyédra možno očakávať v komplexoch s heterogénnou koordinančou sférou, napr: $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$, $[\text{VF}_4\text{O}]^-$.



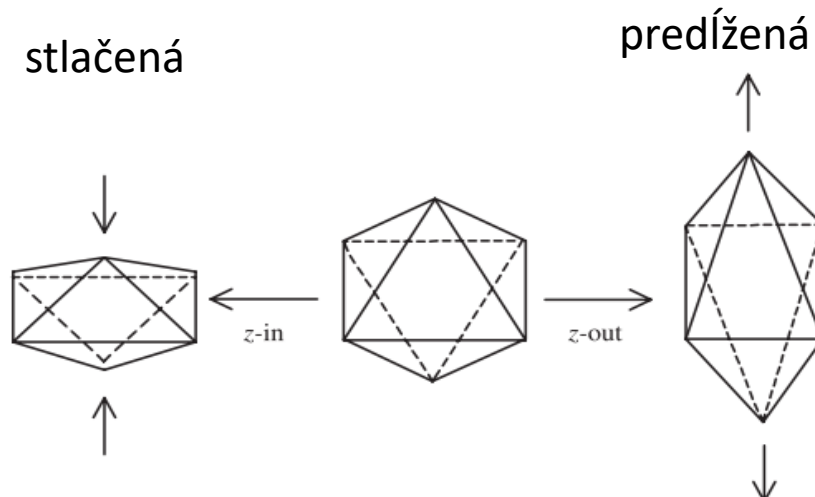
Koordinačné číslo $N_k=6$

Oktaéder – najbežnejší polyéder. Pravidelný oktaedrický tvar existuje v komplexoch s homogénnou koordinačnou sférou: hexaakva komplexy $[M(H_2O)_6]^{n+}$, hexaammin komplexy $[M(NH_3)_6]^{n+}$, hexahalogenido komplexy $[MX_6]^{n+}$, hexakyanido komplexy $[M(CN)_6]^{n-}$ or $[M(en)_3]^{n+}$ kde M^{n+} je kation *s* kovu (Mg^{2+}), *p* kovu (Al^{3+} , Ga^{3+} , Pb^{2+}), alebo kation prechodného kovu.



Komplexy typu *trans*- MA_4B_2 môžu mať tvar stlačenej alebo predĺženej tetragonálnej bipyramídy. Vzdialenosti donorových atómov ekvatoriálnych a axiálnych ligandov od centrálného atómu sú rôzne

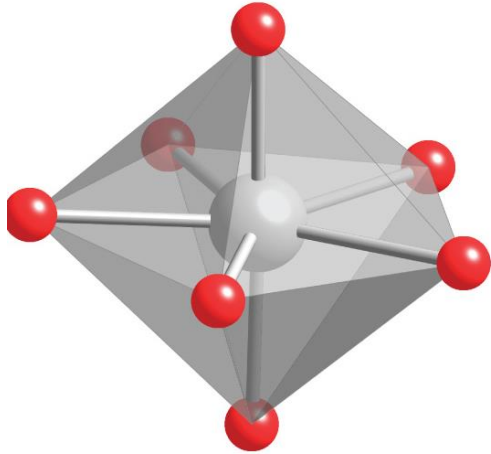
TETRAGONÁLNA BIPYRAMÍDA



Koordináčné číslo $N_k=7$

Pentagonálna bipyramída:

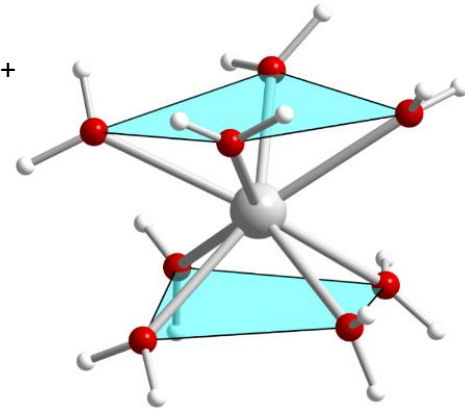
Napr. $[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{HfF}_7]^{3-}$



Koordináčné číslo $N_k=8$

Štvorcová antiprizma: napr $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$,
 $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$

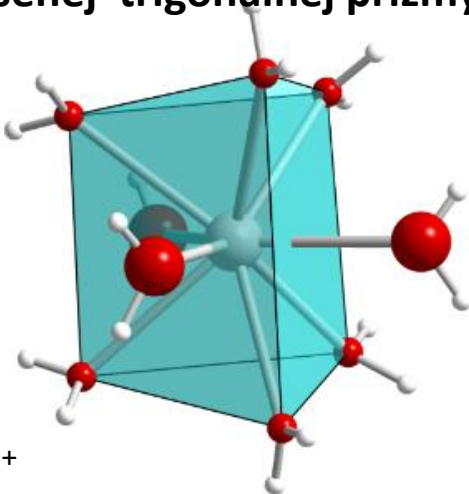
$[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$



Koordináčné číslo $N_k=9$

Tvar trikrát zatrešenej trigonálnej prizmy

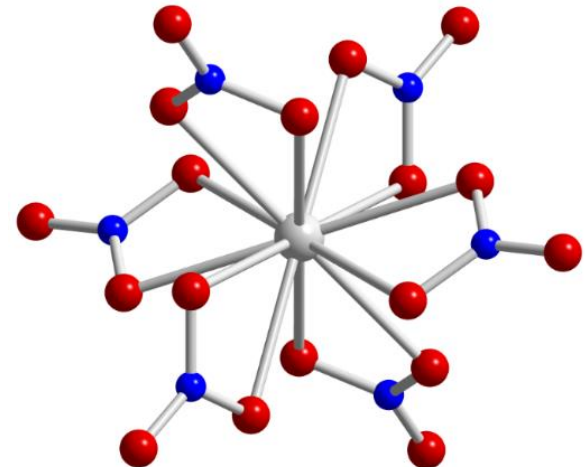
napr $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$



$[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

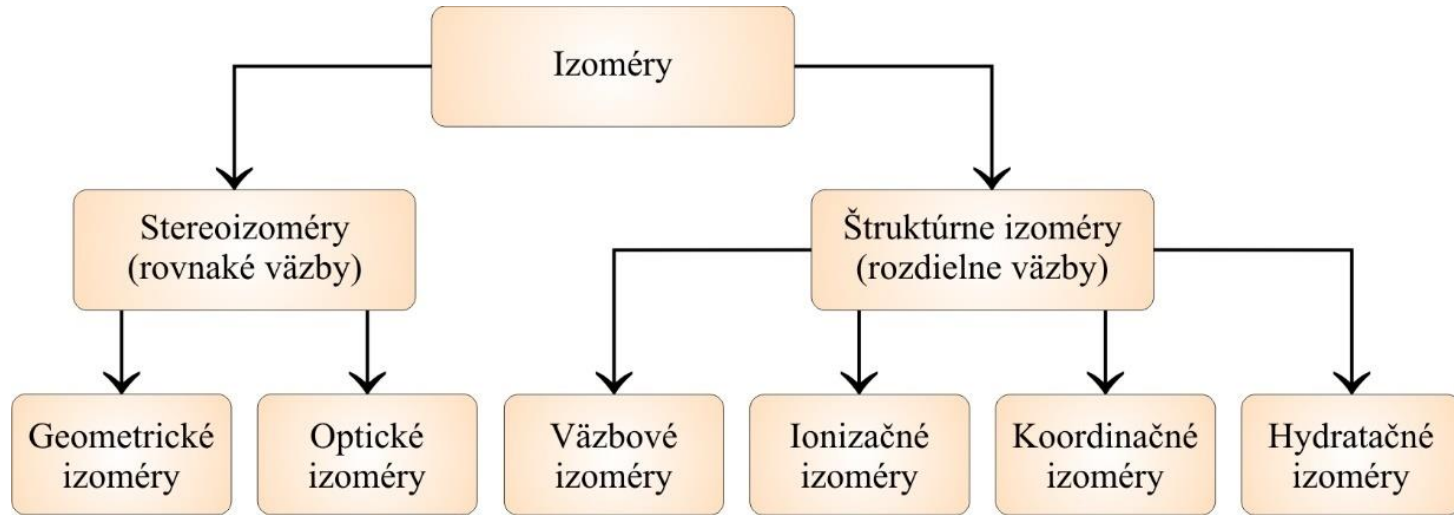
Koordináčné číslo $N_k=12$

Ikozaédrický tvar napr. $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$



Izoméria koordinačných zlúčenín

Izoméry sú častice s rovnakým sumárnym (molekulovým) vzorcom, ktoré sa líšia štruktúrou, a teda aj fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami.



- **Stereoizoméry** majú rovnaký počet a typ ligandov, ako aj rovnaký spôsob viazania donorových atómov, ktoré sa ale líšia svojím rozdielnym umiestnením v priestore.
- **Štruktúrne izoméry** sa líšia v molekulovej štruktúre, ako aj spôsobe viazania – aké ligandy sú viazané na centrálny atóm a cez ktoré atómy. Sem patria koordinačná, väzbová, ionizačná a hydratačná izoméria.

92. Izoméria koordinačných zlúčenín.

- Charakterizujte geometrickú izomériu štvorcových a oktaédrických koordinačných zlúčenín. Pre každý typ uveďte po jednom príklade.
- Charakterizujte optickú izomériu koordinačných zlúčenín. Uveďte jeden príklad optickej izomérie.
- Uveďte očakávaný typ izomérie pre zlúčeniny a) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.
- Vysvetlite, aké geometrické izoméry môžu vzniknúť nahradením jednej molekuly amoniaku chloridovým aniónom v *mer*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ a *fac*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ a nakreslite produkty.
- Schematicky nakreslite geometrické a optické izoméry pre kation $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

93. Izoméria koordinačných zlúčenín.

- Pre oktaédrické komplexné ióny dichlorido-tetrakyanidochromitanový $[\text{CrCl}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ a dichlorido-bis(etyléndiamín)kobaltitý $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ nakreslite schematicky *trans*- a *cis*-izoméry.
- Pre oktaédrické komplexy triakva-trichloridochromitý $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ a tris(aminoacetáto)kobaltitý nakreslite schematicky *fac*- a *mer*-izoméry.
- Pre štvorcové a oktaédrické komplexy chlorido-karbonyl-bis(trifenylfosfán)irídny $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ a tetraammin-dibromidoruténatý $[\text{RuBr}_2(\text{NH}_3)_4]$ nakreslite *cis*- a *trans*-izoméry.
- Pre nasledovné zlúčeniny napíšte požadovaný typ izoméru:
 - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – koordinačný izomér, b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ – väzbový izomér,
 - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ – ionizačný izomér, d) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – hydratačný izomér

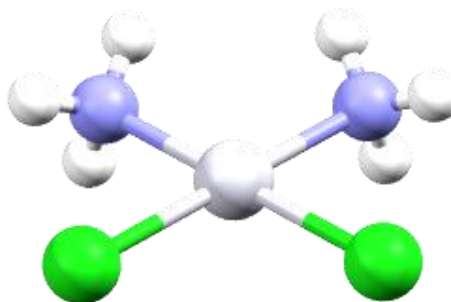
I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

- vyskytuje sa v prípade $N_K = 4$ (štvorec) a 6 s heterogénnou koordinačnou sférou.

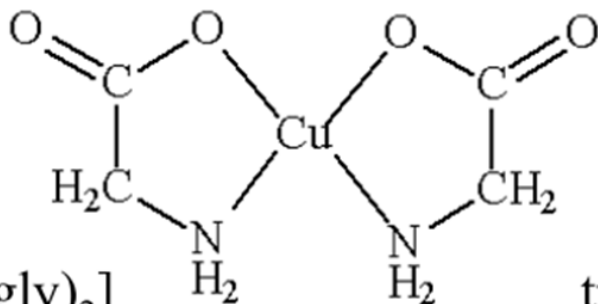
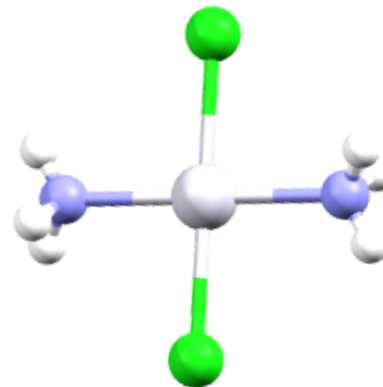
$N_K=4$: Štvorcové komplexy typu $[MA_2B_2]$, $[MA_2BC]$, $[M(E-F)_2]$

kde M je centrálny atóm, A, B, C a D sú jednodonorové a E–F dvojdonorové chelátové ligandy s rôznymi donorovými atómami, napr. N a O) umožňuje dvom rovnakým donorovým atómom ligandov obsadzovať polohy “vedľa seba” (*cis*) alebo “oproti sebe” (*trans*).

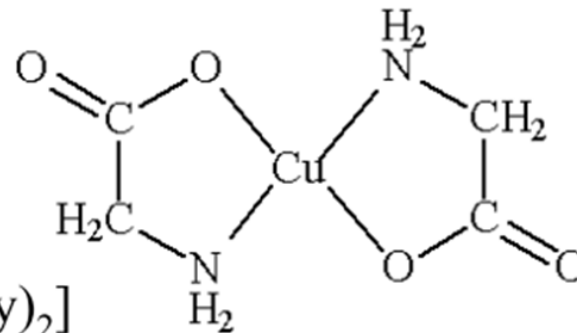
cis-[PtCl₂(NH₃)₂]



trans-[PtCl₂(NH₃)₂]



cis-[Cu(gly)₂]



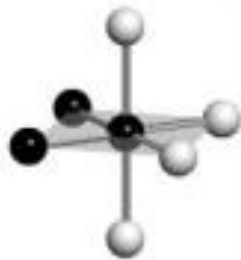
trans-[Cu(gly)₂]

I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

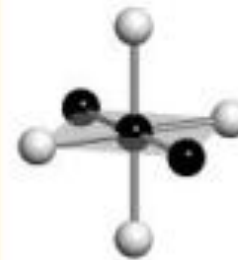
- vyskytujú sa v prípade $N_K = 4$ (štvorec) a 6 s heterogénnou koordinačnou sférou.

$N_K=6$: *cis* a *trans* izoméria v oktaédrických komplexoch typu $[MA_2B_4]$

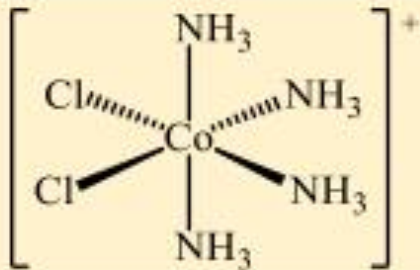
kde M je centrálny atóm, A, B chelátové ligandy s rôznymi donorovými atómami, napr. N a O) umožňuje dvom rovnakým donorovým atómom ligandov obsadzovať polohy “vedľa seba” (*cis*) alebo “oproti sebe” (*trans*).



cis- $[MA_4B_2]$

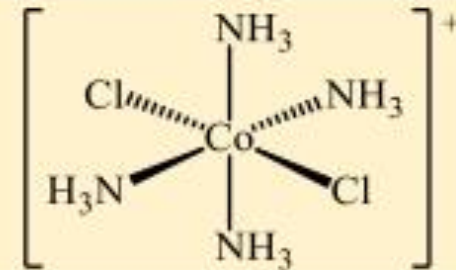


trans- $[MA_4B_2]$



ľalový *cis*- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

a



zelený *trans*- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

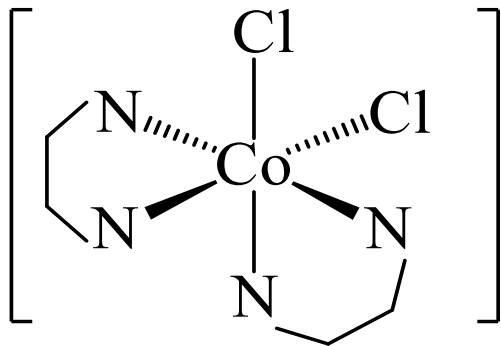
b

I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

- vyskytuje sa v prípade $N_K = 4$ (štvorec) a 6 s heterogénnou koordinačnou sférou.

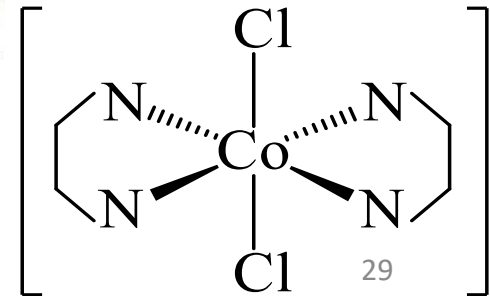
$N_K=6$: cis a trans izoméria v oktaédrických komplexoch typu $[MA_2(E-E)_2]$

kde M je centrálny atóm, A, B, sú jednodonorové a E–E dvojdonorové chelátové ligandy s rovnakými donorovými atómami) umožňuje dvom rovnakým donorovým atómom ligandov obsadzovať polohy “vedľa seba” (*cis*) alebo “oproti sebe” (*trans*).



cis-[CoCl₂(en)₂]⁺

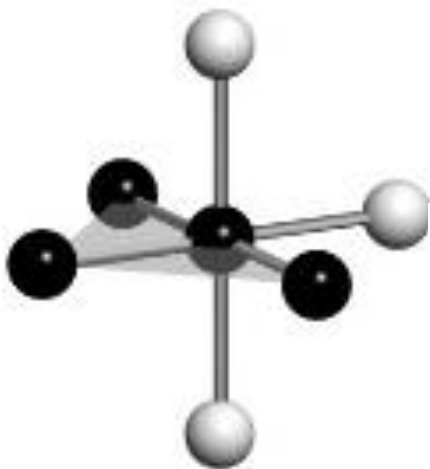
trans-[CoCl₂(en)₂]⁺



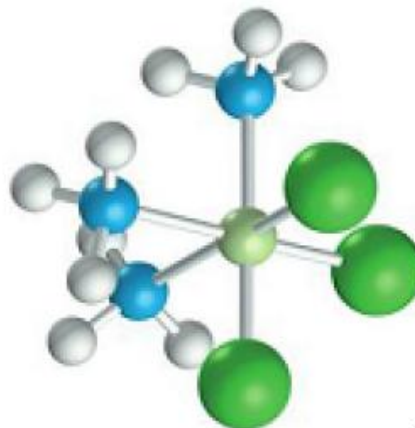
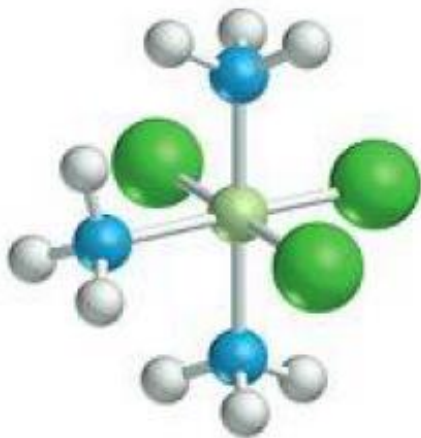
I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

mer a *fac* izoméry v oktaédrických komplexoch typu $[MA_3B_3]$ a $[M(E-F)_3]$

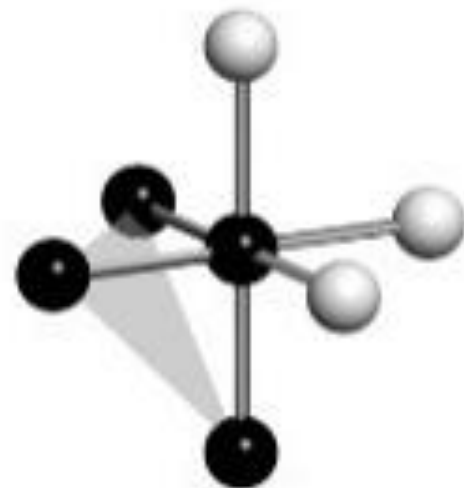
V tomto prípade používame štruktúrne predpony *mer* pre meridiálny izomér (tri rovnaké donorové atómy a centrálny atóm ležia v jednej rovine) a *fac* pre faciálny izomér (tri rovnaké donorové atómy vytvárajú stenu oktaédra). Tento typ izomérie sa nazýva tiež *mer-fac* izoméria. Príkladmi tohto typu izomérie sú triammin-trinitroroditý komplex $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (typ $[MA_3B_3]$) a tris(aminoacetáto)kobaltitý komplex $[Co(NH_2CH_2COO)_3]$ (typ $[M(E-F)_3]$).



mer- $[CoCl_3(NH_3)_3]$



fac- $[CoCl_3(NH_3)_3]$



I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

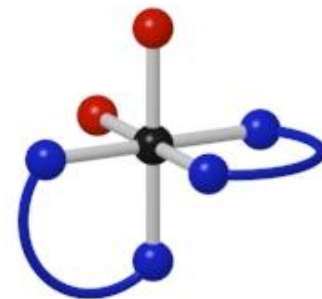
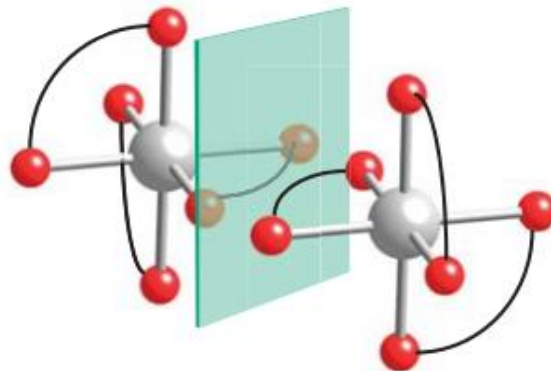
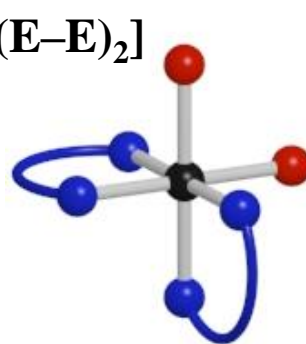
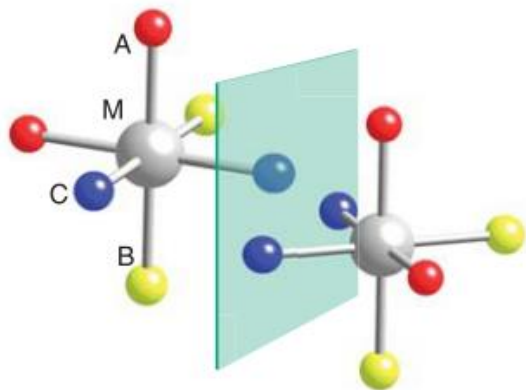
-**Optické izoméry (enantioméry)** sú dve častice, ktoré sú voči sebe ako predmet a jeho zrkadlový obraz alebo ako pravá a ľavá ruka a nedajú sa navzájom stotožniť.

-Optické izoméry pozorujeme v prípade oktaédrických komplexov typu



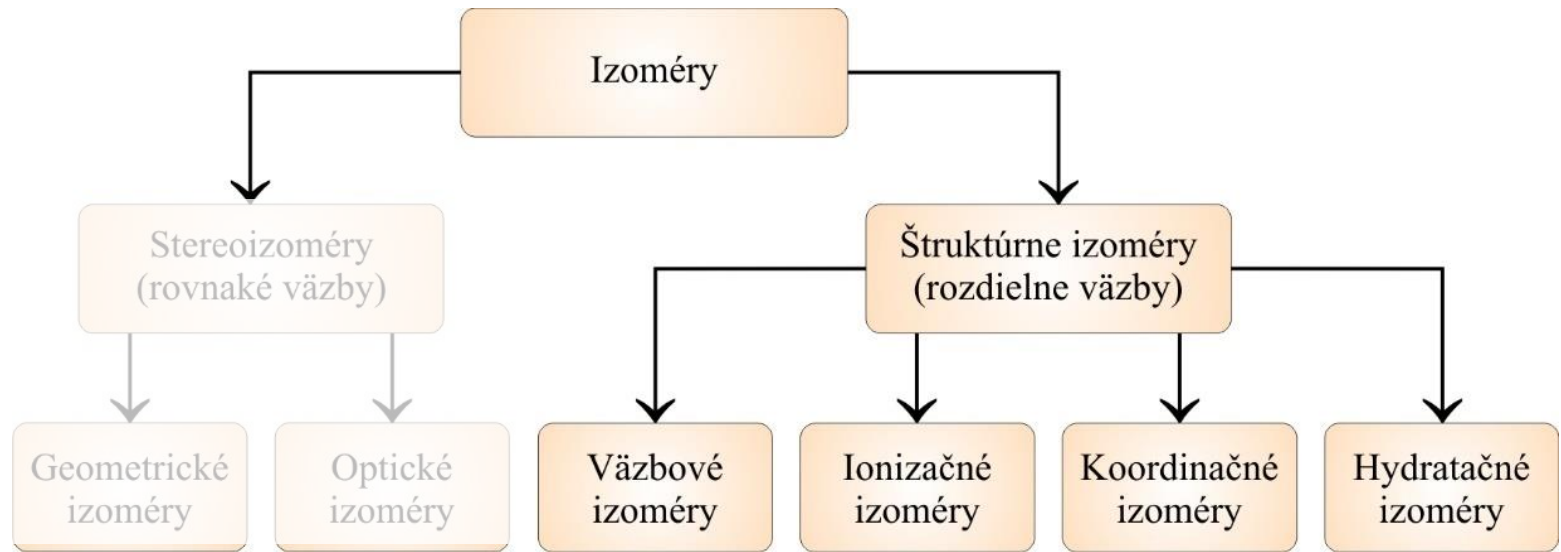
Označenie E-E alebo E-F predstavuje didentátny ligand s rovnakými (E-E) alebo nerovnakými (E-F) donorovými atómami (napr. atómy N a O). Označenia A a B predstavujú jednodonorové ligandy.

Izoméry $\text{cis-}[\text{MA}_2(\text{E-E})_2]$, napr. *cis*-dichlorido-bis(etyléndiamín)kobaltitý kation $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ existujú v podobe enantiomérov.



Izoméria koordinačných zlúčenín

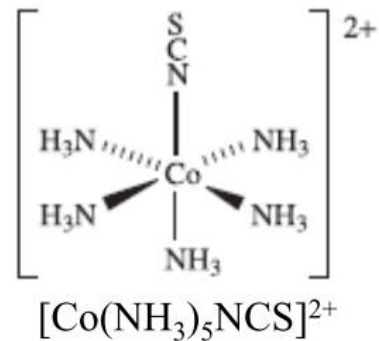
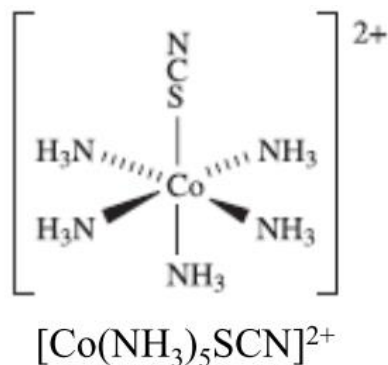
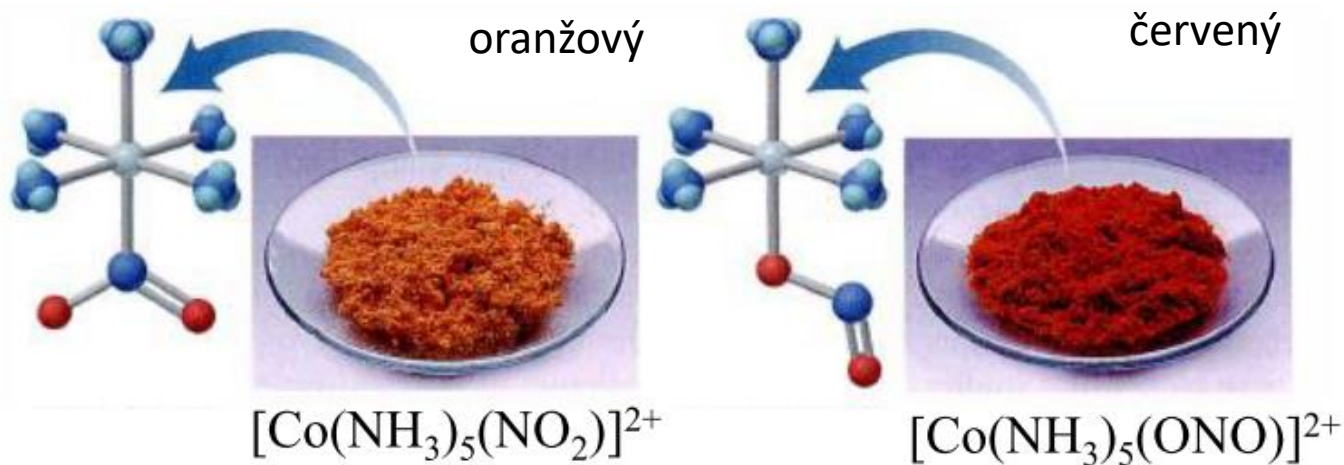
Izoméry sú zlúčeniny s rovnakým sumárnym (molekulovým) vzorcom, ktoré sa líšia štruktúrou, a teda aj fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami.



- **Stereoizoméry** majú rovnaký počet a typ ligandov, ako aj rovnaký spôsob viazania donorových atómov, ktoré sa ale líšia svojím rozdielnym umiestnením v priestore.
- **Štruktúrne izoméry** sa líšia v molekulovej štruktúre, ako aj spôsobe viazania – aké ligandy sú viazané na centrálny atóm a cez ktoré atómy. Sem patria koordináčna, väzbová, ionizačná a hydratačná izoméria.

I. Štruktúrne izoméry: 1. Väzbové izoméry

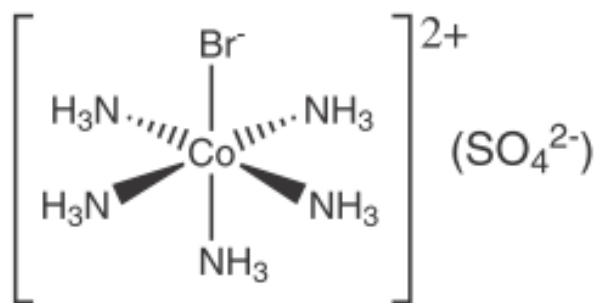
O väzbovej izomérii hovoríme, ak sa viacdonorové ligandy (NO_2^- , NCO^- , NCS^-) môžu viazať s centrálnym atómom rozdielnymi atómami, napr $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$



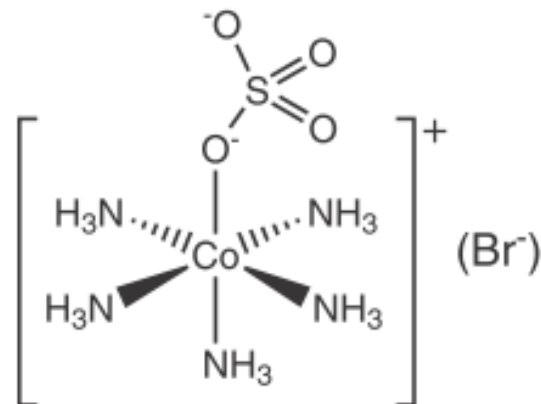
II. Štruktúrne izoméry: 2. Ionizačné izoméry

Komplexy obsahujúce aspoň dva rôzne aniónové ligandy, z ktorých jeden je koordinovaný a druhý vystupuje ako voľný anión, môžu vykazovať ionizačnú izomériu. Jednotlivé izoméry sa líšia zamenenými koordinujúcimi a voľnými aniónovými ligandami.

Príklad: $[\text{Co}(\text{Br})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ vs. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$

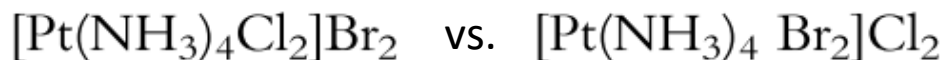
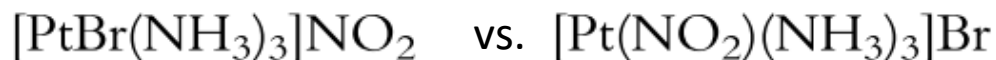


červeno-fialový
(identifikácia s $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$)



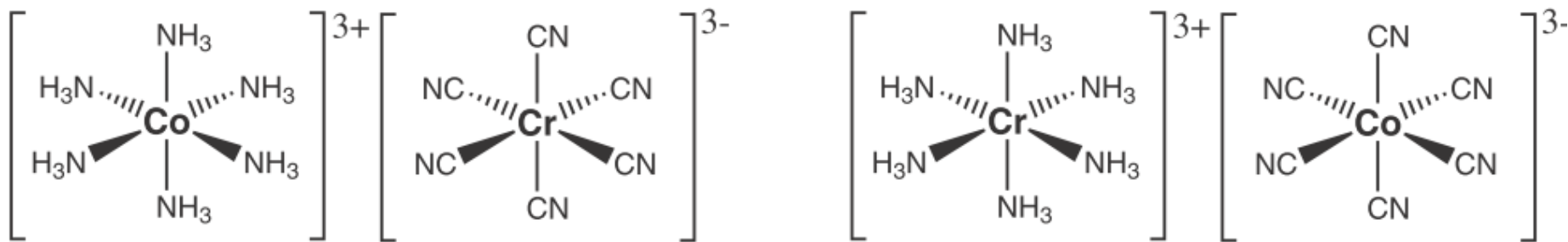
červený
(identifikácia s $\text{Ag}^+(\text{aq})$)

Ďalšie príklady:



II. Štruktúrne izoméry: 3. Koordinačné izoméry

Tento typ izomérie je možný len v prípade koordinačných zlúčenín zložených z komplexných kationov a aj z komplexných aniónov. V prípade **koordinačnej izomérie** sú centrálny atómy v komplexnom katione a komplexnom anióne navzájom formálne vymenené, napr. v ktorých kation aj anión sú komplexné ióny a izoméry vznikajú formálnou výmenou centrálnych atómov napr. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ vs $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.



II. Štruktúrne izoméry: 4. Hydratačné (solvatačné) izoméry

Hydratačná (solvatačná) izoméria sa prejavuje odlišným spôsobom viazania molekúl vody (alebo iného rozpúšťadla, napr. metanol, acetón,...) v koordinačnej zlúčenine napr. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ existuje ako $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (sivo-modrý) vs. $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (svetlozelený) vs. $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vozelený)

