

Prvky 8. až 10. skupiny PS prvkov

Elektrónová konfigurácia

${}_{26}\text{Fe}$ [Ar] $3d^6 4s^2$	${}_{27}\text{Co}$ [Ar] $3d^7 4s^2$	${}_{28}\text{Ni}$ [Ar] $3d^8 4s^2$
${}_{44}\text{Ru}$ [Kr] $4d^7 5s^1$	${}_{45}\text{Rh}$ [Kr] $4d^8 5s^1$	${}_{46}\text{Pd}$ [Kr] $4d^{10} 5s^0$
${}_{76}\text{Os}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^6 6s^2$	${}_{77}\text{Ir}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^7 6s^2$	${}_{78}\text{Pt}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^9 6s^1$

Oxidačné čísla

Maximálne oxidačné číslo **VIII** je stabilné len pri Os, menej stabilné pri Ru, zlúčeniny Fe^{VI} , Fe^{IV} , Ru^{VIII} a Ru^{VI} sú silné oxidovadla.

Charakteristické oxidačné čísla Fe v zlúčeninách sú **II** a **III**, pre zlúčeniny Ru je to **II** a **IV**.

Fe	Co	Ni
II	II	II
III	III	(III)
(IV)		
(VI)		

Ru	Rh	Pd
II	I	II
IV	III	IV
VI		
VIII		




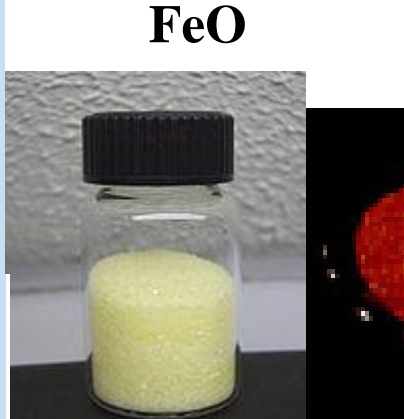


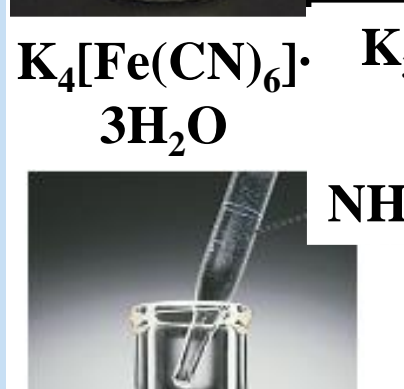
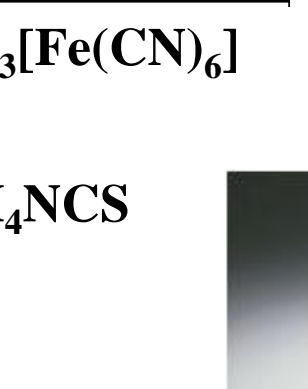


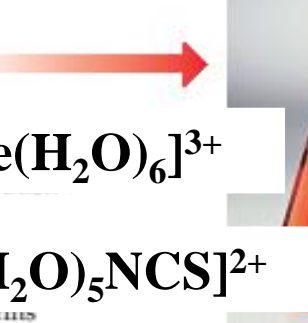

Os	Ir	Pt
(II)	(I)	II
III	(II)	IV
IV	III	
VI	IV	
VIII	(VI)	

Prvky 9. skupiny - **II**, **III** (Co), **III** (Rh) a **III**, **IV** (Ir).

III - charakteristické pre Co v komplexoch. Vo vode prevládajú $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Najstabilnejšie oxidačné číslo pre atóm Ni je **II** a pre atómy Pd a Pt sú **II** a **IV**.

Pre 3d-prvky sa v 4. perióde s rastom atómového čísla prejavuje **výrazná tendencia prechodu k nižším oxidačným číslam najmä k oxidačnému č. II**. Napr. zlúč. Ti^{II} , V^{II} a Cr^{II} sú ešte redukovadlá, ale pre ostatné 3d prvky je ox. č. **II** relatívne stabilné (napr. pre Ni, Cu a Zn).

Oxidation state of Iron	Examples of Compounds			
+2	FeO (black) FeS (brownish black) FeSO ₄ · 7H ₂ O (green) K ₄ Fe(CN) ₆ (yellow)			
+3	FeCl ₃ (brownish black) Fe ₂ O ₃ (reddish brown) K ₃ Fe(CN) ₆ (red) Fe(SCN) ₃ (red)			
+2, +3 (mixture)	Fe ₃ O ₄ (black) KFe[Fe(CN) ₆] (deep blue, "Prussian blue")			

FeO

FeS

FeSO₄·7H₂O

K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O

K₃[Fe(CN)₆]

KFe[Fe(CN)₆]

NH₄NCS

[Fe(H₂O)₆]³⁺

[Fe(H₂O)₅NCS]²⁺

Oxidation State

Examples of Compounds

+2

CoSO_4 (dark blue)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

(pink)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$

(red)

CoS (black)

CoO (greenish

brown)

+3

CoF_3 (brown)

Co_2O_3 (charcoal)

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

(yellow)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

(yellow)



CoCl_2



$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$



$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Oxidation State of Nickel

Examples of Compounds

+2

NiCl₂ (yellow)

[Ni(H₂O)₆]Cl₂

(green)

NiO (greenish black)

NiS (black)

NiSO₄

[Ni(H₂O)₆]SO₄

(green)

[Ni(NH₃)₆](NO₃)₂

(blue)



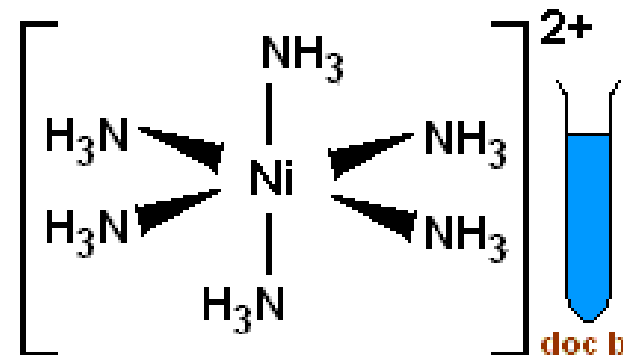
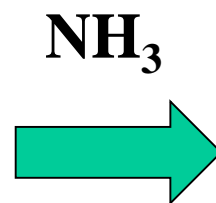
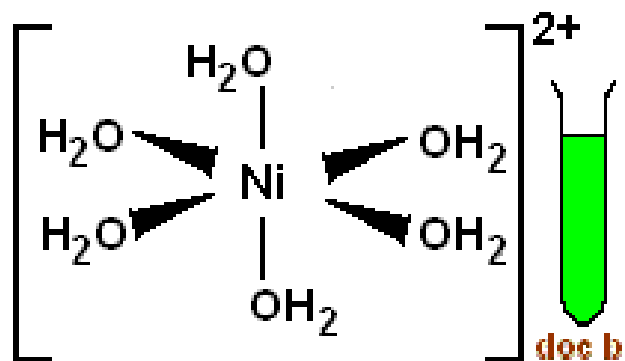
[Ni(H₂O)₆]Cl₂



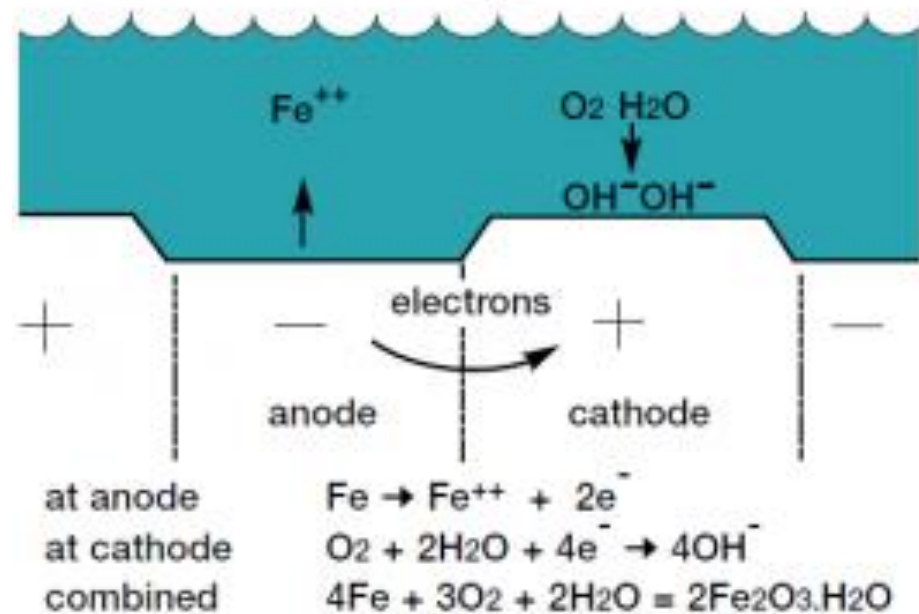
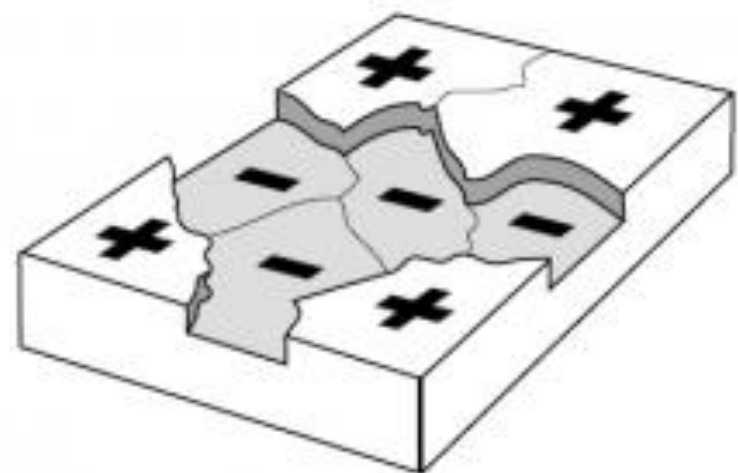
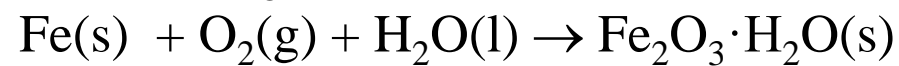
NiCl₂



[Ni(NH₃)₆]Cl₂



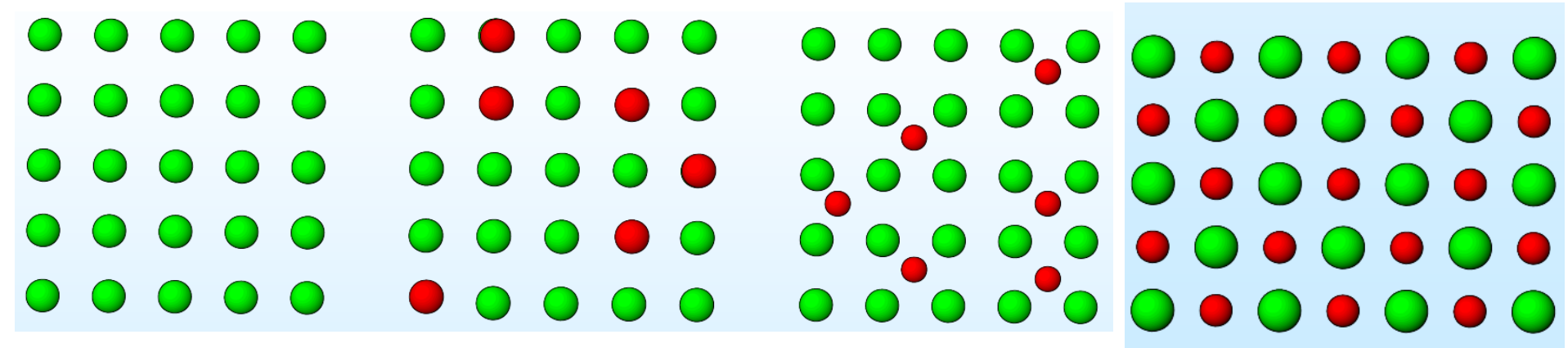
Korózia železa – elektrochemická reakcia kovového Fe s O₂ (vzdušným, rozpusteným) a vodou (kvapalnou, vzdušná vlhkosť) vzniká Fe₂O₃·nH₂O, FeO(OH) alebo Fe₂O₃



Ochrana pred koróziou

Eliminácia prítomnosti rozpusteného O₂ alebo vlhkosti, potiahnutie Zn – napráškovanie, elektrolytické pokovovanie, ponorenie do Zn(l), nátery (Pb₃O₄), pôsobenie H₃PO₄ - vzniká ochranná vrstva FePO₄

Prech. kovy vytvárajú s mnohými kovmi intermetalické zlúčeniny z ktorých sú najdôležitejšie zliatiny Fe, ktoré tvoria základ rôznych druhov ocele (napr. prídavkom Mn sa zvyšuje ich tvrdosť a odolnosť proti nárazom, prídavkom Ni a Cr sa získava nehrdz. oceľ, prídavkom Co vysoko magnetická oceľ’).

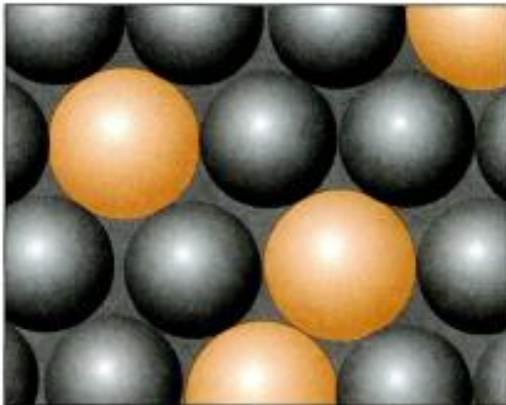


čistý kov

substitučný
tuhý roztok

intersticiálny
tuhý roztok

hyperštruktúra
(usporiadaná
intermetalická fáza)



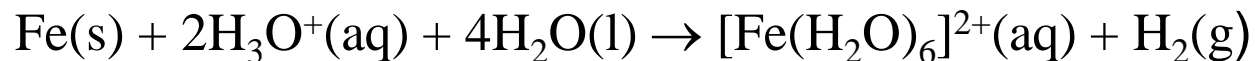
d-prvky s podobnými atómovými polomermi tvoria veľký počet zliatin

Pri zvýšených teplotách sa *d* prvky priamo zlučujú s viacerými nekovovými prvkami, najmä s Cl_2 , O_2 a S za vzniku zodpovedajúcich zlúčenín.

Osobitnú schopnosť rozpúšťať plyny majú **Pd** a **Pt** (vodík - Pd a kyslík - Pt).

Pd môže adsorbovať vodík (až 900-násobok svojho vlastného objemu) – **absorb.** vodík má omnoho väčšiu reaktivitu (jemné práškové **Pd**, nasýtené vodíkom, na vzduchu vzplanie). Katalytické vlastnosti **Pd** a **Pt** sa využívajú najmä v hydrogenačných a oxidačných procesoch (napr. Pt pri oxidácii amoniaku na NO).

3d prvky (Fe, Co, Ni) majú záporné hodnoty štandardných elektródových potenciálov \Rightarrow mali by reagovať s neoxidujúcimi kyselinami,



Naopak, typickými predstaviteľmi ušľachtilých kovov sú ľahké a ťažké platinové kovy (Ru, Rh, Pd, Os, Ir a Pt).



Iron, Fe; 8B(8)



Cobalt, Co; 8B(9)



Nickel, Ni; 8B(10)

Spôsob výroby kovov

(závisí od chemického zloženia rudy)

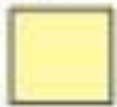
																		H	He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			Rn		

Lanthanides

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Key

Lantanoidy



Sulfides

Oxides

Can occur
uncombined

Halide
salts

Phosphates

Silicates

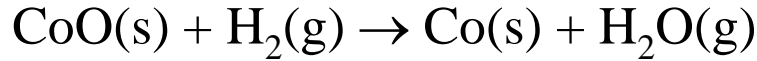
C from coal,
B from borax

Carbonates

Najdôležitejšie spôsoby výroby kovov sú založené na chemických alebo elektrochemických postupoch:

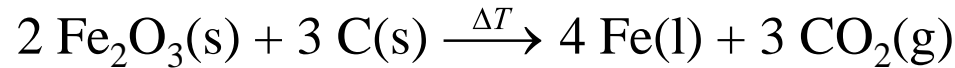
a) Reakcia oxidov kovových prvkov s H₂

Redukciou oxidov H₂ sa získavajú z kovov 8 až 10. skupiny Fe a Co

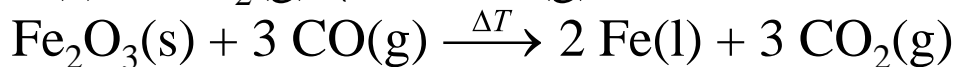
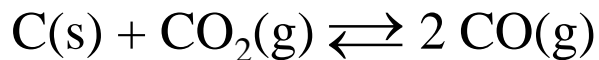


b) Reakcia oxidov kovových prvkov s uhlíkom - Fe sa najčastejšie vyrába hutníckym spôsobom vo vysokých peciach (reakcii oxidov Fe s koksom v prítomnosti troskotvorných prísad). Teplota v peci sa pohybuje od 200 °C v hornej časti pece do asi 2000 °C v dolnej časti, kde dochádza k redukcii Fe₂O₃ uhlíkom.

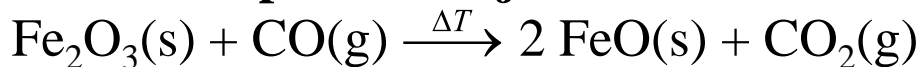
Sumárna reakcia:



Táto reakcia prebieha v niekoľkých stupňoch s CO ako medziproduktom

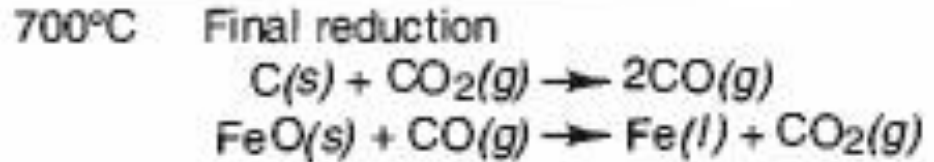
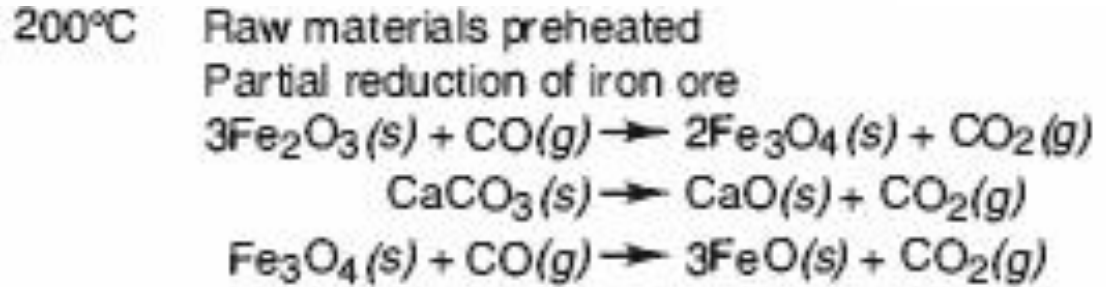


C reaguje s CO₂ za stálej regenerácie CO. CO₂ sa redukuje C pri teplote vyššej než t ~ 700 °C. Súčasne prebieha aj čiastočná redukcia na FeO



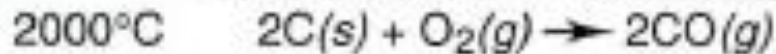
Ruda, vápenec a koks | Výroba železa

Odpadové plyny
(CO, CO₂, NO₂)



1200°C Melting of impure Fe and slag

1500°C Phosphates and silicates reduced;
P, Si, and other impurities enter molten Fe



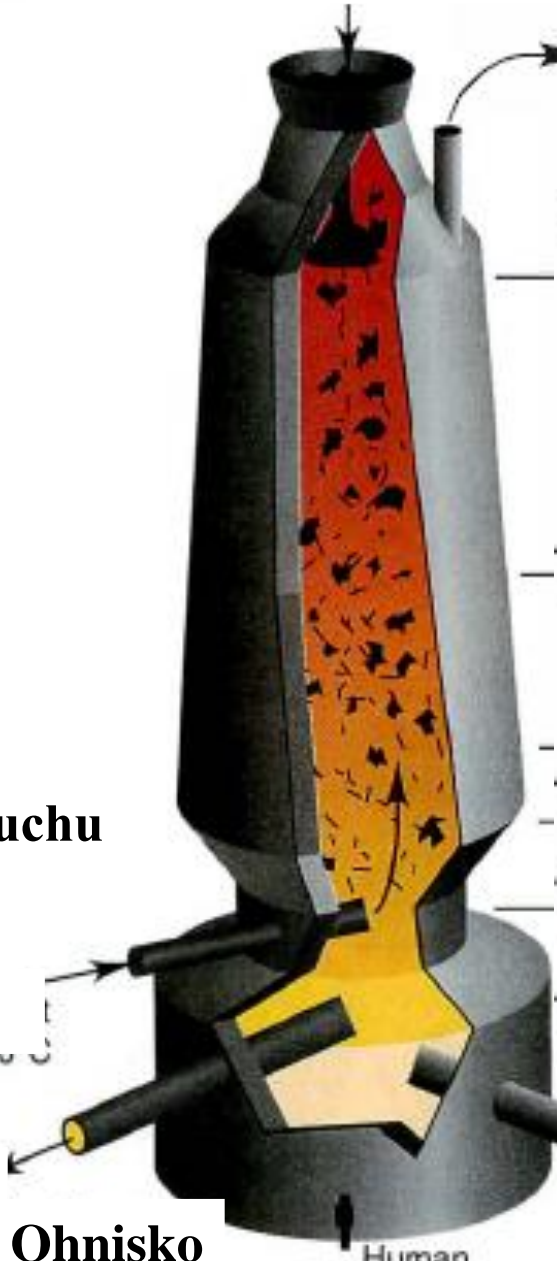
Ťah vzduchu
(900 °C)

Troska

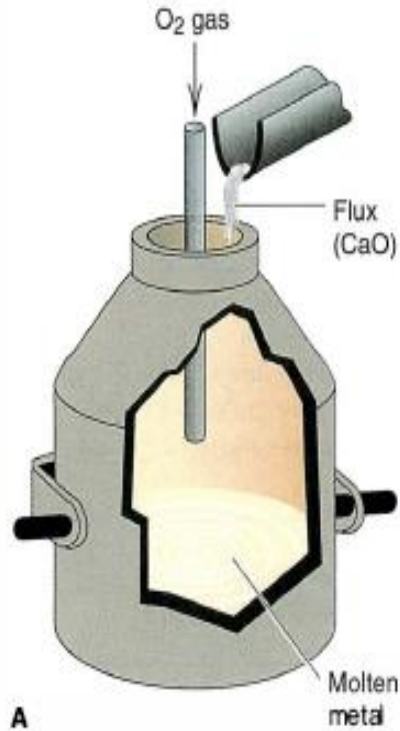
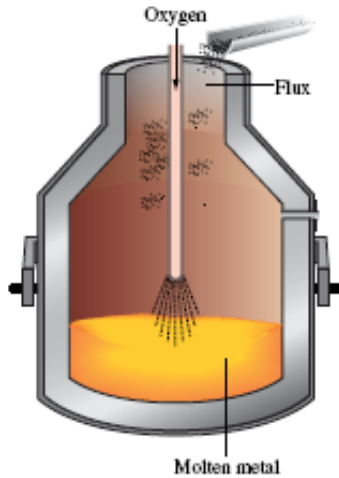
Ohnisko

Human

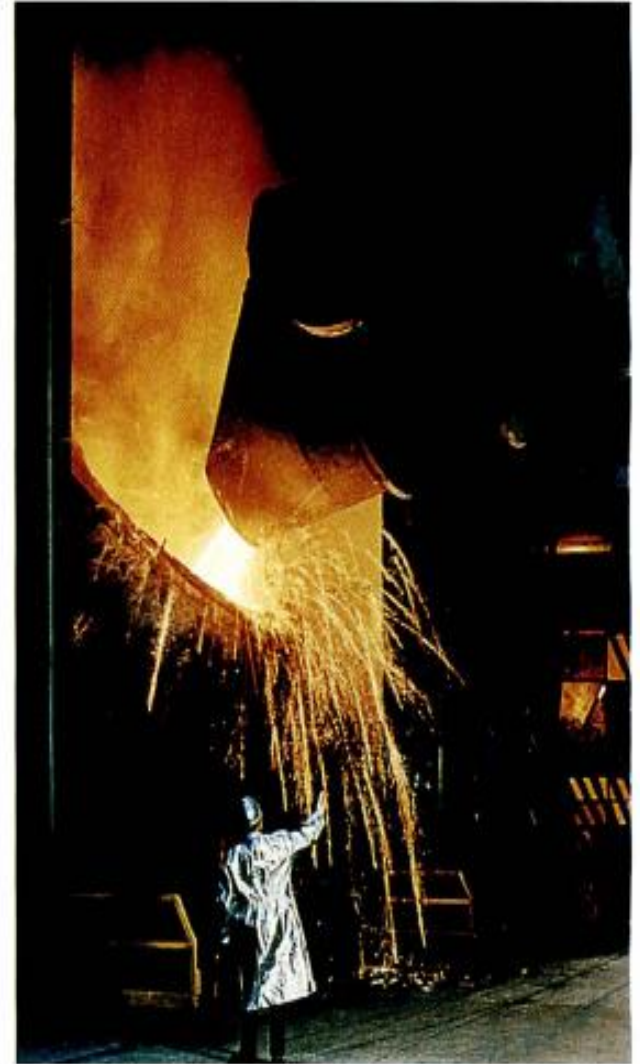
Roztavené znečistené Fe
(obsahuje C, P, Si a pod.)



Výroba ocele



- A) Čistý O₂ s tekutým CaO sa používajú na odstránenie nečistôt a zníženie obsahu uhlíka v roztavenom Fe
- B) Znečistené roztavené Fe sa pridáva do kyslíkovej pece



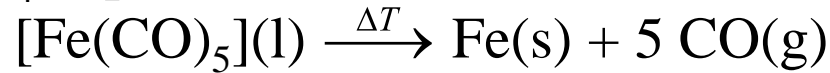
B

Zastúpenie prímеси v rôznych typoch ocele

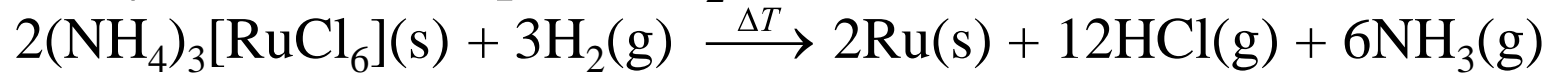
Typ ocele	% Carbon	% Manganese	% Phosphorus	% Sulfur	% Silicon	% Nickel	% Chromium
Nelegovaná uhlík. oceľ	≤1.35	≤1.65	≤0.04	≤0.05	≤0.60	—	—
Vysokopev. legov. ocele	≤0.25	≤1.65	≤0.04	≤0.05	0.15–0.9	0.4–1	0.3–1.3
Zliatiny	≤1.00	≤3.50	≤0.04	≤0.05	0.15–2.0	0.25–10.0	0.25–4.0
Nehrdzavej. oceľ	0.03–1.2	1.0–10	0.04–0.06	≤0.03	1–3	1–22	4.0–27
Kremíkova oceľ	—	—	—	—	0.5–5.0	—	—

c) **Elektrolýza vodných roztokov** FeSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4

d) **Termický rozklad komplexov** - Fe a Ni, sa dajú pripraviť term. rozkl. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ alebo $\text{Ni}(\text{CO})_4$ napr.



e) **Platinové kovy Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt** sa pripravujú **žíhaním** koordinačných zlúčenín v prúde H_2 .

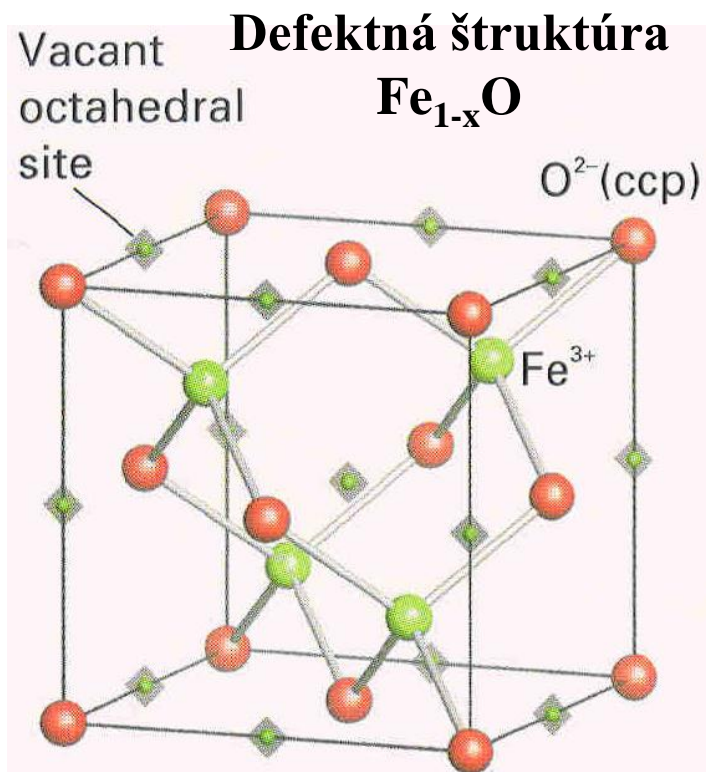


Oxidy a hydroxidy prvkov 8 až 10. skupiny

N _o (M)	Prvok		
	Fe	Co	Ni
II	Fe(OH) ₂ zásaditý	Co(OH) ₂ zásaditý	Ni(OH) ₂ zásaditý
III	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O slabo zásaditý	CoO(OH) slabo zásaditý	
VI	(H ₂ FeO ₄)* kyslý		

Hydroxidy M^{II}(OH)₂ a hydratované oxidy Fe₂O₃·xH₂O a CoO(OH) majú zásadité, resp. slabozásadité vlastnosti.

Fe₂O₃, Fe₃O₄ a FeO nie sú úplne stechiometrické zlúčeniny. Napr. zloženie FeO je v rozmedzí Fe_{0,815}O až Fe_{0,945}O. Nestechiometrický charakter zlúčenín súvisí s podobnosťou ich kryštálových štruktúr. Štruktúra s kubickou plošne centrovanou mriežkou obsahuje anióny O²⁻, medzi ktorými sú v rôznych pomeroch umiestnené atómy Fe^{II} a Fe^{III} v oktaédrických a tetraédrických dutinách.



Oxid železitý - je známy v 2 modifikáciách. **Červenohnedý α -Fe₂O₃** má štruktúru korundu (α -Al₂O₃), v ktorej atómy O vytvárajú najtesnejšie hexagonálne usporiadanie. α -Fe₂O₃ sa v prírode vyskytuje ako **minerál krveľ (hematit)** a pripravuje sa zahrievaním Fe₂O₃.nH₂O alebo solí Fe^{III}

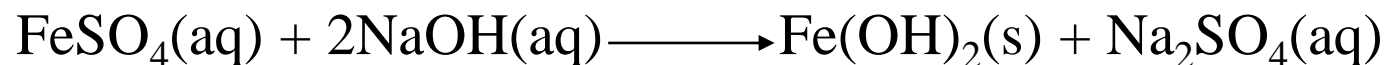


Oxid železnato-železitý (Fe₃O₄) - je čierna, tuhá feromagnetická látka, správa sa ako **zmes oxidov FeO a Fe₂O₃**. Vzniká **reakciou Fe s vodnou parou** za červeného žiaru. V prírode sa vyskytuje ako minerál **magnetovec (magnetit)**.

Oxid železnatý - je čierna, tuhá látka, ktorá **sa na vzduchu ľahko oxiduje, je pyroforický. Reaguje s kyselinami** za vzniku Fe^{II} solí. **Príprava:**



Hydroxid železnatý - je biela tuhá látka s vrstevnatou štruktúrou, ktorá je vo vode veľmi málo rozpustná. **Pripravuje sa reakciou hydroxidov alk. kovov s vodnými roztokmi Fe^{II} solí** bez prítomnosti vzduchu, napr.



Oxidy a hydroxidy prvkov 9. skupiny - jediným stabilným oxidom Rh je oxid roditý (Rh_2O_3)- je to tmavosivá, tuhá látka s korundovou štruktúrou, ktorá vzniká zohrievaním Rh v prítomnosti O_2 . Z vodného roztoku zlúčenín Rh^{III} sa pridaním hydroxidu alk. kovu vylučuje žltý $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Jediným definovaným oxidom Ir je čierny oxid iridičitý (IrO_2) s rutilovou štruktúrou. Vzniká zohrievaním irídia v prúde kyslíka.

Oxid kobaltnatý CoO možno pripraviť termickým rozkladom hydroxidu, dusičnanu alebo uhličitanu kobaltnateho. Reaguje s SiO_2 a Al_2O_3 - využíva v keramickom priemysle.

Hydroxid kobaltnatý - sa vylučuje ako modrá zrazenina z vodných roztokov Co^{II} solí pôsobením hydroxidov alkalických kovov.

Oxidy a hydroxidy prvkov 10. skupiny - NiO podobne ako oxidy FeO a CoO , nemá spravidla stechiometrické zloženie. Vodíkom za žiaru sa ľahko redukuje na kov. Stechiometrický NiO sa získa napr. žiňaním $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Čierny PdO , ktorý nereaguje s kyselinami, vzniká reakciou práškového Pd s kyslíkom pri vyššej teplote. Hydroxid nikelnatý sa vylučuje z roztokov nikelnatých solí prídavkom alk. hydroxidov.

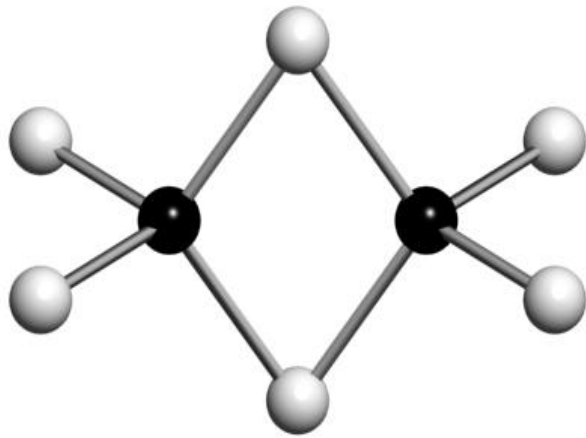
Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 8 až 10. skupiny

N _o (M)	Prvok M		
	Fe	Co	Ni
I			
II	FeX ₂ (F, Cl, Br, I)	CoX ₂ (F, Cl, Br, I)	NiX ₂ (F, Cl, Br, I)
III	FeX ₃ (F, Cl, Br)	CoF ₃	

X⁻ - často vystupujú ako donory elektrónových párov (**LZ**) a vytvárajú komplexy, napr. [CoBr₄]²⁻, [PtCl₂(NH₃)₂], [CoCl(NH₃)₅]²⁺ a pod.

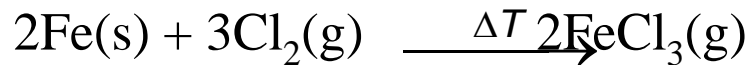
Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 8. skupiny - halogenidy s väčšími ox. č. atómu kovu než III tvorí len Ru a Os. Najvyššie ox. čísla Os^{VII}, Ru^{VI}, Os^{VI} a Ru^V sa dosahujú len v kombinácii s fluórom.

Fe tvorí stále halogenidy len v ox. č. Fe^{II} a Fe^{III}. So znižovaním oxid. čísla atómov Fe, Ru a Os vzrastá iónovosť väzieb v halogenidoch. Napr. FeCl₂ má niektoré vlastnosti iónovej zlúčeniny, zatiaľ čo FeCl₃ má vlastnosti kovalentnej zlúčeniny.

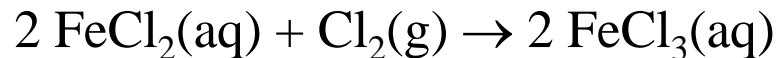
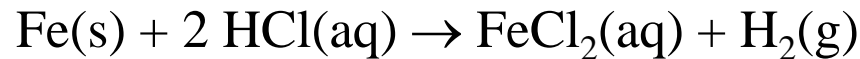


Štruktúra FeCl_3 v plynnom stave

Chlorid železitý – je čiernohnedá tuhá látka, ktorá sublimuje pri $t = 220$ až 280 °C. Pary obsahujú dimérne molekuly Fe_2Cl_6 - dva tetraédre spojené hranou. Z vlhkého vzduchu dychtivo odoberá vodu, pričom sa rozteká na tmavohnedú kvapalinu.



$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - je to **hnedožltá** tuhá látka, vo **vode dobre rozpustná**. Pri **zohrievaní sa topí a hydrolyzuje**. Pripravuje sa reakciou **Fe s HCl za súčasného účinku Cl_2** .



Vodné roztoky FeCl_3 majú **pH < 7** (hydrolyza).

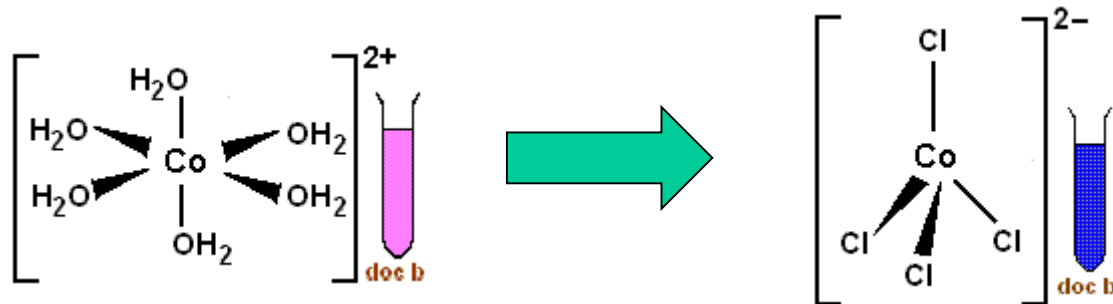
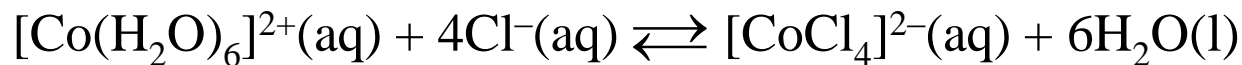
Vo vodnom roztoku **FeX_2 (LK)** alebo **FeX_3 (LK)** v **prebytku X^- (LZ)** jestvujú tetraédrické anióny $[\text{FeX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I), resp. $[\text{FeX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ a Br).

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 9. skupiny - najstabilnejšími halogenidmi sú halogenidy Rh^{III} a Ir^{III} . Chlorid roditý RhCl_3 je červená tuhá látka, vznikajúca reakciou z prvkov pri $450\text{ }^\circ\text{C}$.

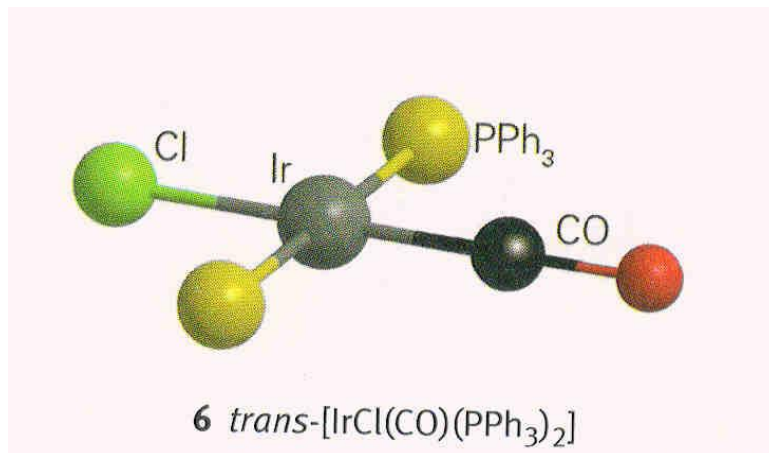
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - východisková látka na prípravu ďalších zlúčenín Rh^{III} a ako katalyzátor pri organických syntézach.

Ox. č. II je charakteristické pre halogenidy Co. Halogenidy kobaltnaté sa výrazne líšia sfarbením v závislosti od druhu halogénu ako aj obsahu molekúl vody. Napr. bezvodý CoCl_2 je modrý, monohdrát je tmavofialový, dihydrát ružovofialový, tetrahydrát červený a hexahdrát $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je jasnoružový.

Co(II) tvorí najviac tetraédrických halogenido- a pseudohalogenido-komplexov, najmä $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{halogenid}, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{OH}^-$) a $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{neutrálny ligand}$).



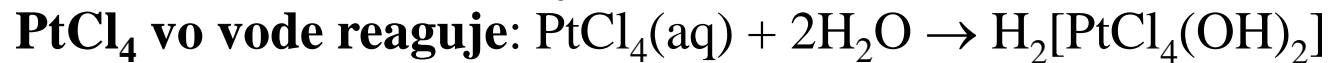
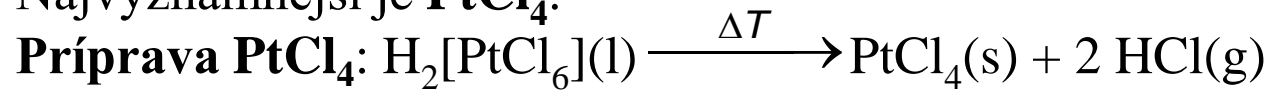
Ox. č. I (d^8) majú v komplexoch najmä atómy Rh^I a Ir^I , ktoré sú viazané s π -akceptorovými väzbovými ligandmi. Veľká časť komplexov Rh^I a Ir^I obsahuje fosfánové ligandy, ako napr. Wilkinsonov katalyzátor $[RhCl(PPh_3)_3]$ a Vaskova zlúčenina $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.



$[RhCl(PPh_3)_3]$ je červenofialová látka, ktorá podlieha rôznym substitučným a adičným reakciám. Tento komplex pôsobí ako efektívny katalyzátor hydrogenácie nenasýtených organických molekúl pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku. V katalytickom cykle sa mení oxidačné číslo ($Rh^I \rightarrow Rh^{III} \rightarrow Rh^I$) a koordinačné číslo atómov ródia.

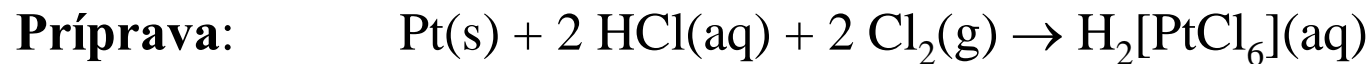
Žltý $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ je ideálna látka na skúmanie oxidačných adícií, keďže vznikajú relatívne stabilné iridité komplexy.

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 10. skupiny - pre Pt sú typické aj halogenidy PtX_4 a pripravili sa aj fluoridy PtF_5 a PtF_6 (sú to silné oxidovadlá). Najvýznamnejší je PtCl_4 .

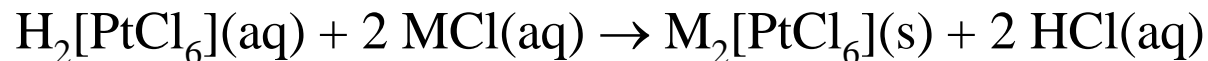


Halogenokomplexy Pt^{IV} a Pd^{IV} (s elektr. konf. t_{2g}^6) sú oktaédrické a diamagnetické. Pt^{IV} tvorí veľké množstvo veľmi **stálych a kineticky inertných komplexov. Najpočetnejšie sú komplexy $[\text{PtL}_6]\text{X}_4$ a $[\text{PtX}_6]^{2-}$.**

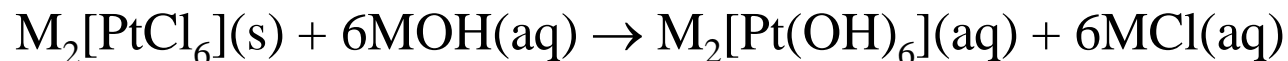
Kyselina hexachloroplatičitá ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) - červenohnedá tuhá látka, dobre sa rozpustná vo vode, etanole a éteri.



Komerčne najprístupnejšou zlúčeninou Pt^{IV} je $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Je to žltá tuhá látka, ktorá sa vo vode nerozpúšťa, podobne ako žltá amónna soľ.



Tieto zlúčeniny sa rozpúšťajú v hydroxidoch



Z roztokov sa po pridaní kyseliny vylúči biela zrazenina $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

Najpočetnejšie sú dihalogenidy MX_2 (sú známe všetky okrem PtF_2).

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa používa ako východisková látka pri príprave zlúčenín Ni^{II} .

PdCl_2 a PtCl_2 vznikajú priamou reakciou z prvkov a sú známe v 2 izomérnych formách. Bežná červená α -forma PdCl_2 má reťazcovú štruktúru, v ktorej má každý atóm Pd štvorcovú koordináciu.

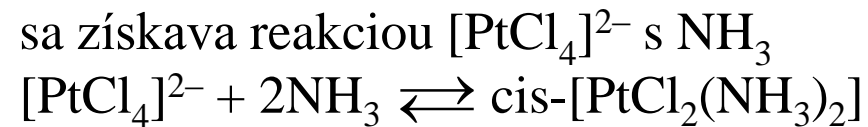
Pre tetraédrické halogenokomplexy Ni^{II} je spravidla charakteristické modré sfarbenie a vysoké magnetické momenty ($\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3,3$ až $4,2$). K takýmto komplexom patria modré komplexy $[\text{NiX}_4]^{2-}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ a komplexy $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$, $\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{OPR}_3, \text{OAsR}_3$.

Pd^{II} a Pt^{II} komplexy sú štvorcové a diamagnetické. Pt^{II} komplexy sa vyznačujú mimoriadnou kinetickou inertnosťou \Rightarrow existenciu veľkého počtu koordinačných zlúč. Pt^{II} . V štvorcových komplexoch Pt^{II} substitúcia daného liganda výrazne závisí od vlastností liganda, ktorý je k danému ligandu v **trans-polohe (trans-efekt).**

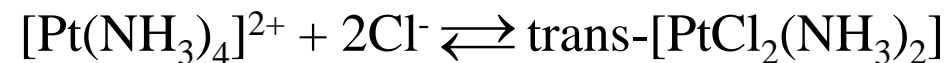
Existuje veľký počet komplexov $[\text{MX}_4]^{2-}$, $\text{M} = \text{Pd}$ a Pt ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$, a $[\text{MX}_2\text{L}_2]$, $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L} = \text{N-donorové ligandy}$, najmä NH_3 .

Trans-efekt je zvláštnym prípadom vzájomného pôsobenia ligandov pri subst. reakciách. Je výrazný najmä u štvorcových kineticky inertných komplexov, podstatne menej sa uplatňuje pri oktaédrických komplexoch. **Trans-efekt bol najdôkladnejšie študovaný pre štvorcovo-planárne platnaté komplexy**, menej výrazný je pre paládnaté komplexy. **Vplyv ligandov na substitúciu ligandov v *trans*-polohe** (*trans*-efekt, I. I. Černajev) sa zväčšuje v rade: $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^- < \text{NO}_2^- < \text{PR}_3 < \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NO}, \text{CN}^-$.

Trans-efekt sa **prakticky využíva predovšetkým pri príprave izomérov**. Ako príklad možno uviesť **prípravu cis- a trans- izomérov komplexu $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$** . Cis-izomér



Naopak, **trans-izomér sa získava reakciou $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ s Cl^-**



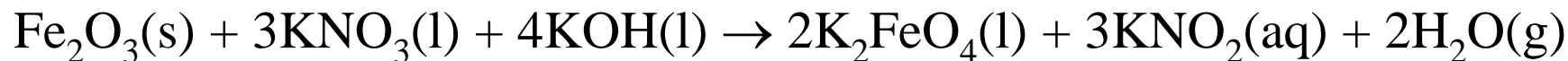
Soli oxokyselín a koordinačné zlúčeniny 8. skupiny

Fe, Ru a Os majú výraznú schopnosť **tvoriť kryšt. hydráty solí oxokyselín a koord. zlúčeniny** pričom uprednostňujú oxid. č. **VIII** (Os), **VI** (najmä Ru a Os), **III** a **II** (najmä Fe a Ru). ($[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{N}(\text{O})_3]^-$ - príklad zlúčeniny Os^{VIII}).

Železany a ruténany obsahujú **tetraédrický anión MO_4^{2-}** a sú **silné oxidovadlá**. **FeO_4^{2-} je silným oxidovadlom** (oxiduje vodu na dikyslík).



MO_4^{2-} - sú stále len v silne zásaditých roztokoch, v kyslom prostredí sa rozkladajú. **Príprava železanov** (alkalické oxidačné tavenie)



Z atómov v ox. č. III (d^5) **len Fe^{III} vytvára soli s väčšinou aniónov oxokyselín** ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Poznáme aj **kamence $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** (v štruktúre je $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

$\text{Fe}(\text{III})$ komplexy sú **prevažne oktaédrické a vysokospinové s elektr. konf. $t_{2g}^3 e_g^2$** . Ak však obsahujú **ligandy s najsilnejším lig. poľom** (napr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$), majú **elektr. konf. $\text{Fe}^{\text{III}} t_{2g}^5$** a sú **nízkospinové**. **Komplexy Ru^{III} a Os^{III}** sú **nízkospinové s 1 nespáreným elektrónom**.

Aj v ox. č. II (d⁶) sú známe soli oxokyselín Fe^{II} a podvojnú zlučninu schönity M^I₂[Fe(H₂O)₆](SO₄)₂.

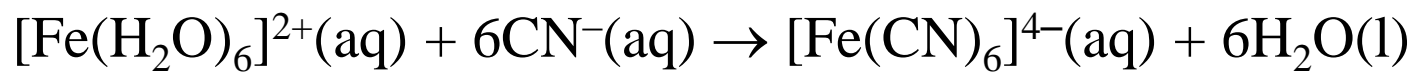
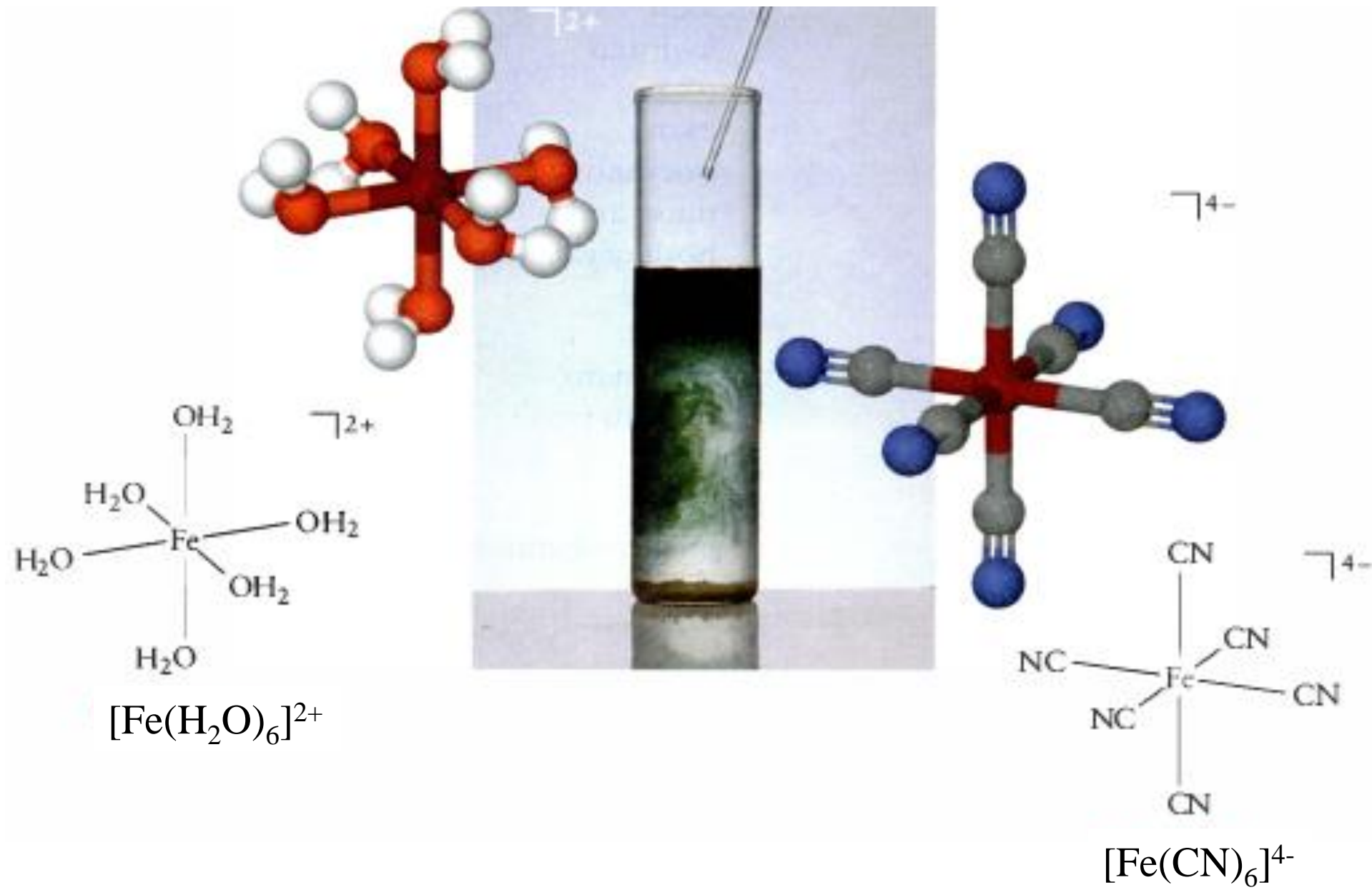
Soli Fe^{II} sa ľahko sa oxidujú rôznymi oxidovadlami, napr. aniónmi MnO₄⁻
$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow$$
$$\rightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + 5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

FeSO₄·7H₂O (zelená skalica) - látka, ktorá na vzduchu stráca molekuly vody a súčasne podlieha oxidácii za vzniku **hydroxid-síranu železitého**. V kryštálovej štruktúre je **6/7 molekúl vody viazaných v oktaédrickej katióne** [Fe(H₂O)₆]²⁺. Zostávajúca 1/7 molekúl vody nie je koordinovaná, ale sa viaže vodíkovými väzbami.

Príprava: $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

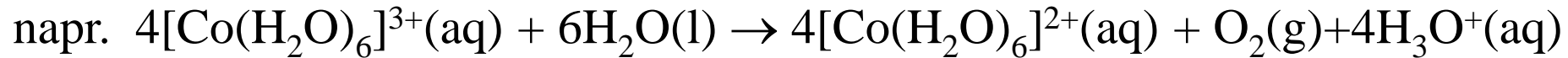
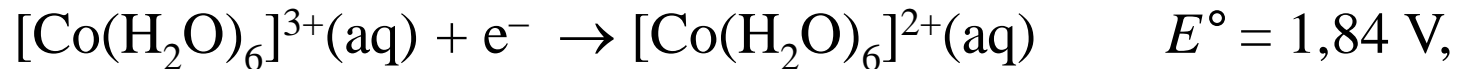
(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Mohrova soľ) - patrí do skupiny schönitov **M^I₂M^{II}(SO₄)₂·6H₂O**. Vo vodnom roztoku **málo hydrolyzuje** a je **stála proti oxidácii vzdušným kyslíkom**.

Komplexy Fe^{II}, Ru^{II} a Os^{II} uprednostňujú oktaédrický tvar KP. Komplexy Fe^{II} sú **podľa sily ligandového poľa vysokospinové** (t_{2g}⁴e_g²) (napr. [Fe(H₂O)₆]²⁺) **alebo nízko-spinové** (t_{2g}⁶e_g⁰), **diamagnetické a kineticky inertné** (napr. [Fe(CN)₆]⁴⁻).



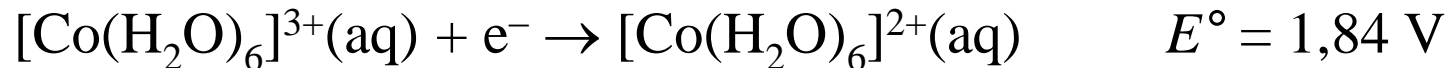
Soli oxokyselín a koordinačné zlúčeniny 9. skupiny

Oxidačné číslo III (d^6) je charakteristické pre atóm **Co** vo veľkom počte jeho **komplexov**. Vo **vodných roztokoch** však **prevládajú** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

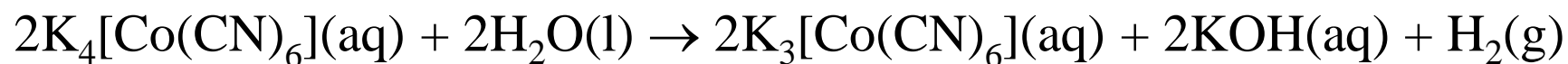


Pre relatívnu **redoxnú nestabilitu** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je **známych málo** **Co^{III} solí oxokyselín** ($\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a **diamag. kamence** $\text{M}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Redoxná stálosť komplexných katiónov Co^{III} výrazne závisí od **druhu ligandov**, ako ukazujú hodnoty štandardných redoxných potenciálov.



Napr. $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ vystupuje už ako redukovoadlo a je schopné vyredukovať z vody H_2



Kobaltité komplexy s elektrónovou konfiguráciou $\text{Co}^{\text{III}} t_{2g}^6 e_g^0$ sú oktaédrické a diamagnetické (okrem $[\text{CoF}_6]^{3-}$ a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Kobaltité komplexy sa pripravujú oxidáciou Co^{II} zlúč. kyslíkom alebo peroxidom vodíka v prítomnosti potenciálnych ligandov napr. amoniaku.



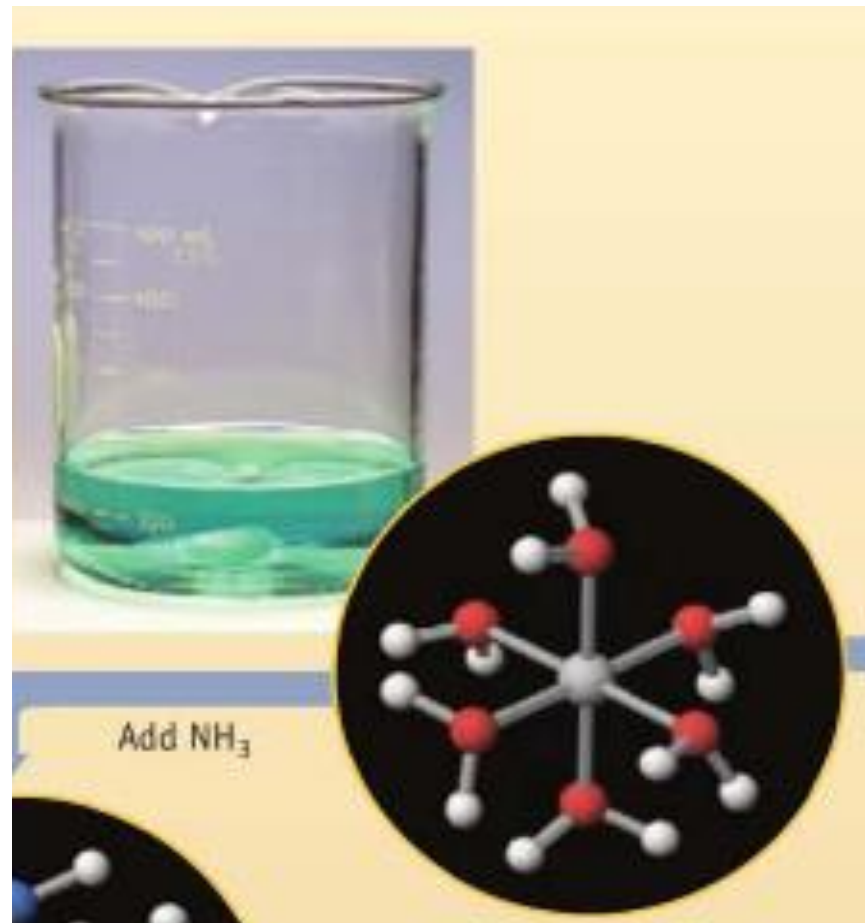
Vodné roztoky okt. komplexov Co^{III} s rôznymi ligandami

Atóm Co s ox. č. II je **súčasťou viacerých solí oxokyselín**. Hydráty oxokyselín ako, napr. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ **sú červené**, zatiaľ čo ich vodné roztoky **sú ružové**, lebo obsahujú oktaédrické kationy $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

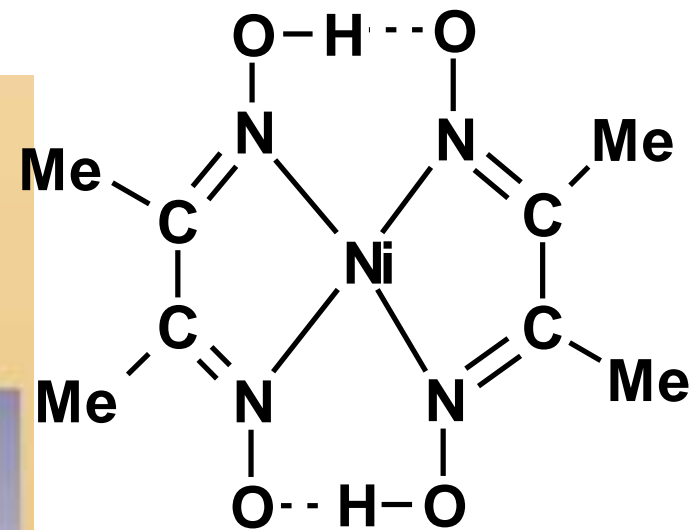
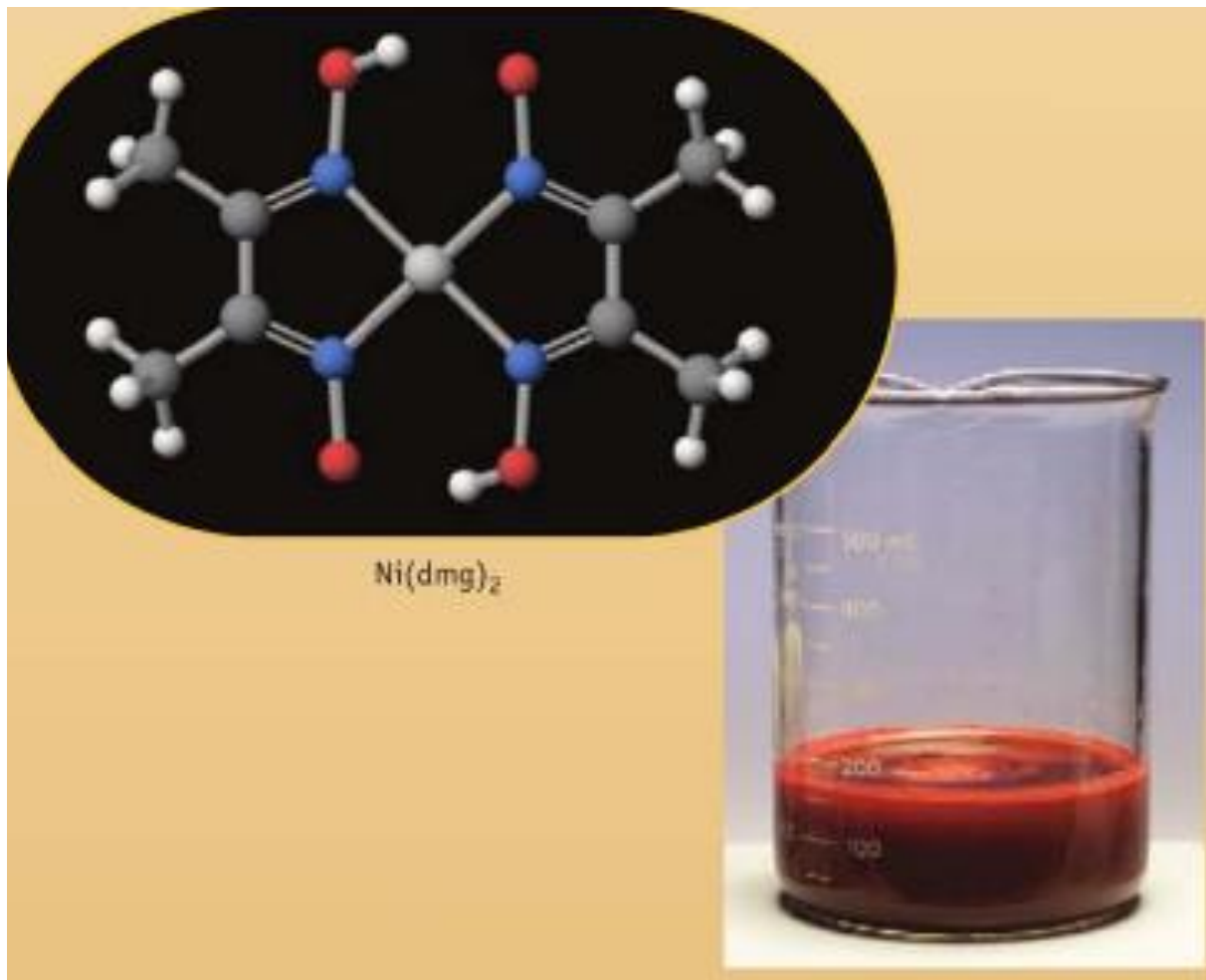
Všetky Rh^{III} komplexy sú diamag. s elektr. konfiguráciou $\text{Rh}^{\text{III}} t_{2g}^6$ v zhode s tým, že elektrónové konfigurácie $4d^n$ a $5d^n$ majú väčšiu tendenciu k spáreniu elektrónov než $3d^n$ konfigurácie. Na rozdiel od $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pomerne stály.

Soli oxokyselín a koord. zlúč. 10. skupiny – v prevažnej väčšine koord. zlúč. má **Ni ox. č. II** (ojedinele III, IV), **Pd a Pt II a IV**. Niektoré vlastnosti ich zlúčenín, najmä s ox. č. II, sú **analogické**. Odlišnosti sa týkajú najmä **tvaru koord. polyédra a rýchlosti substitučných reakcií**. Pre Ni sú charakteristické rôzne tvary koord. polyédra. Pre zlúč. **Pd^{II} a Pt^{II}** je typický **štvorcový tvar koord. polyédra**, pre **Pd^{IV} a Pt^{IV}** **oktaédrický tvar koord. polyédra**. Pre atómy **Ni v zlúč.** je charakteristická **stálosť ox. čísla II**.

Väčšina oxokyselín tvorí soli **Ni^{II}**. Vo vodných roztokoch **Ni^{II}**, ktoré neobsahujú iné komplexotvorné činidlá, sa nachádza **[Ni(H₂O)₆]²⁺**. Je tiež súčasťou mnohých hydrat. solí oxokyselín, napr. **Ni(NO₃)₂·6H₂O**, **NiSO₄·7H₂O**, **Ni(ClO₄)₂·6H₂O**.



Všetky oktaédrické Ni^{II} komplexy sú paramagnetické (obsahujú dva nespárené elektróny). Štvorcové komplexy Ni^{II} sú diamagnetické. Typickým štvorcovým komplexom je červený bis(2,3-butándiódioximáto)nikelnatý komplex $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$, ktorý sa používa na dôkaz a kvantitatívne stanovenie kationov $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$.



Bioanorganická chémia

Chemické prvky z pohľadu obsahu a významu pre organizmus delíme:

Nekovovové prvky - tvoriace podstatnú časť živej hmoty – C, H, O, N, P a S.

Makroprvky – Na, K, Mg, Ca a Cl.

Stopové a ultrastopové prvky – Fe, Zn a Cu, F, I, Se, Si, As, B, Mn, Mo, Co, Li, V, Ni a ďalšie.

Diagnostické a terapeutické prvky – Tc, Ag, Au, Pt a ďalšie.

Group 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

Period

Periodic Table

1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be								5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
3	11 Na	12 Mg								13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

Funkcia d-prvkov v živých organizmoch

Kovové prvky, ktorých zlúčeniny majú podstatnú úlohu v biologických systémoch sa nazývajú biogénne kovové prvky (biokovy) a ich najvýznamnejšími predstaviteľmi sú Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Cu a Mo.

V organizmoch sa biokovy nachádzajú väčšinou vo forme biokomplexov. Biokomplexy možno podľa biologickej funkcie zaradiť do 4 hlavných skupín:

transportné komplexy – ich úlohou je prenos biokovu z okolitého prostredia do organizmu a jeho transport cez bunkové membrány (napr. komplexy alkalických kovov s ionofórmami, komplexy železa – siderofóry),

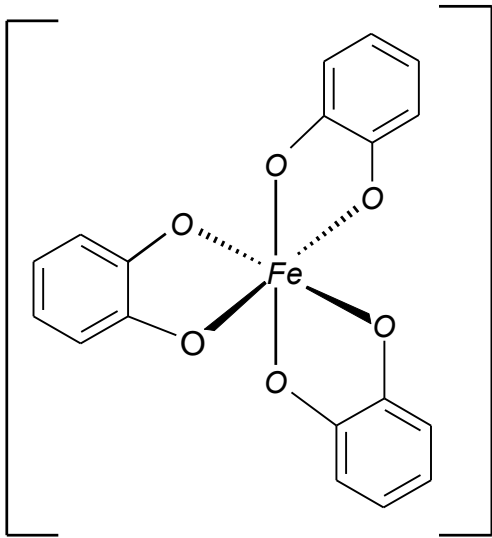
akumulačné komplexy – ich úlohou je v netoxickej a ľahko dostupnej forme akumulovať v organizme biokovy, potrebné pre biologické procesy (napr. komplex železa – feritín),

aktivátory malých molekúl – ich úlohou je viazať malé molekuly vytvorením väzby s atómom kovového prvku biokomplexu a tým ich aktivovať pre reakcie v organizme (napr. myoglobín v bunkách viaže molekulový dikyslík a aktivuje ho pre redoxné reakcie),

biokatalyzátory (enzýmy) – ich úlohou je katalyzovať chemické reakcie (hydrolytické, redoxné, izomerizačné atď.). Vyznačujú sa stereoselektivitou a schopnosťou urýchľovať chemické procesy až $10^6 - 10^7$ - násobne.

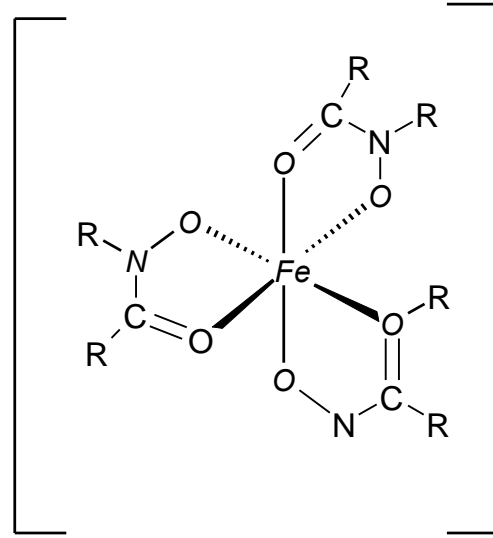
Železo

Fe je najrozšírenejší d-prvok v prírode. V biokomplexoch sú Fe(II) alebo Fe(III) zvyčajne tetraedrickom alebo oktaedrickom obklopení atómov O (napr. v siderofóroch), N (napr. v hémových komplexoch) alebo S (napr. v Fe-S proteínoch - súčasť nitrogenázy). Paleta biologických funkcií komplexov Fe je veľmi pestrá. So značného počtu biokomplexov Fe uvedieme siderofór (transportný komplex), feritín (akum. komplex), hemoglobín (prenášač molekúl O_2) a Fe-S proteín (redoxný enzým).



Fenolátne
siderofory

3-



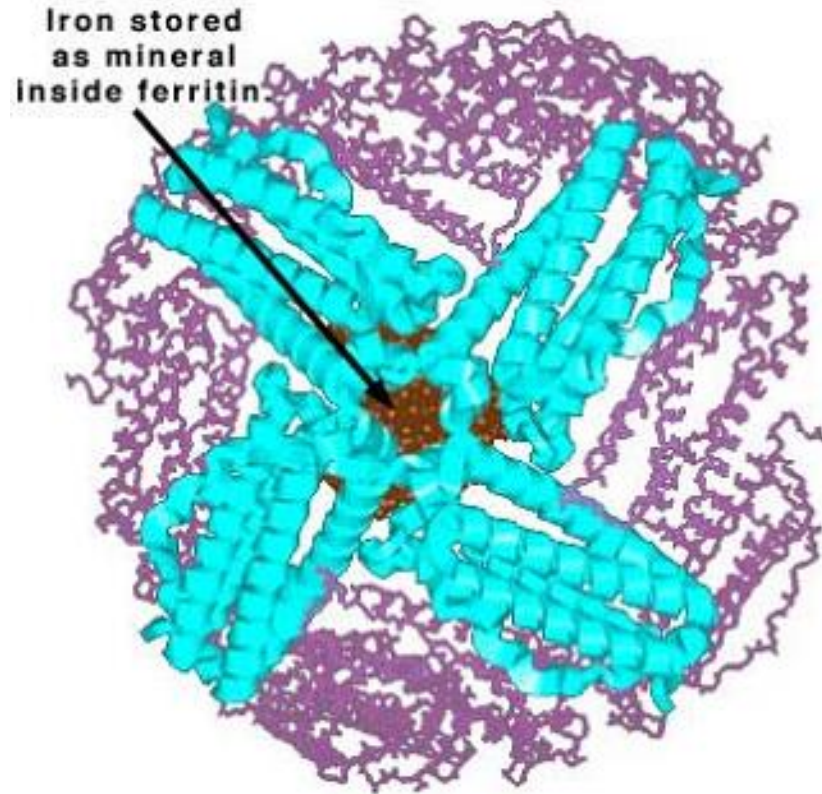
Hydroxymatné
siderofory

Siderofóry (fenolátne a hydroxymatné) sú termodynamicky veľmi stabilné chelátové komplexy Fe(III) \Rightarrow Fe sa dostáva do organizmu. Po “dopravení” do bunky sa z nich Fe uvoľňuje po jeho redukcii Fe(III) na Fe(II).

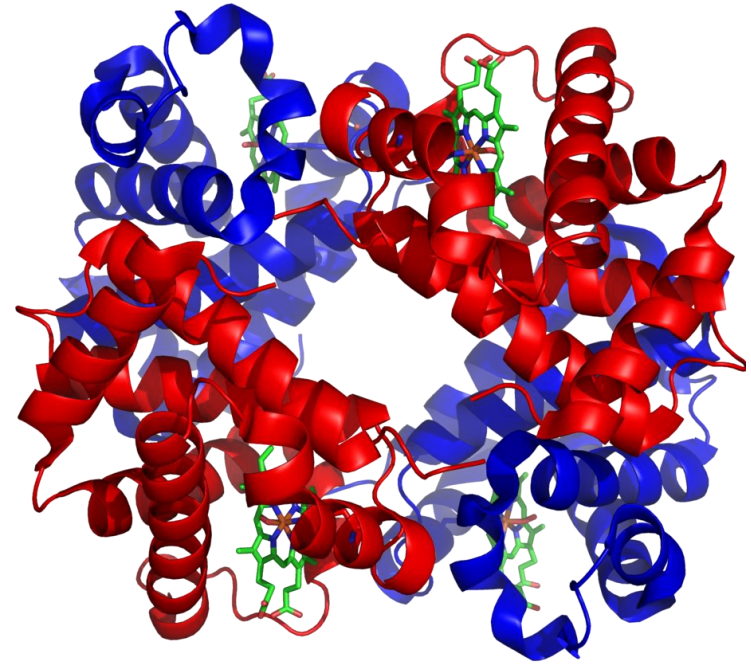
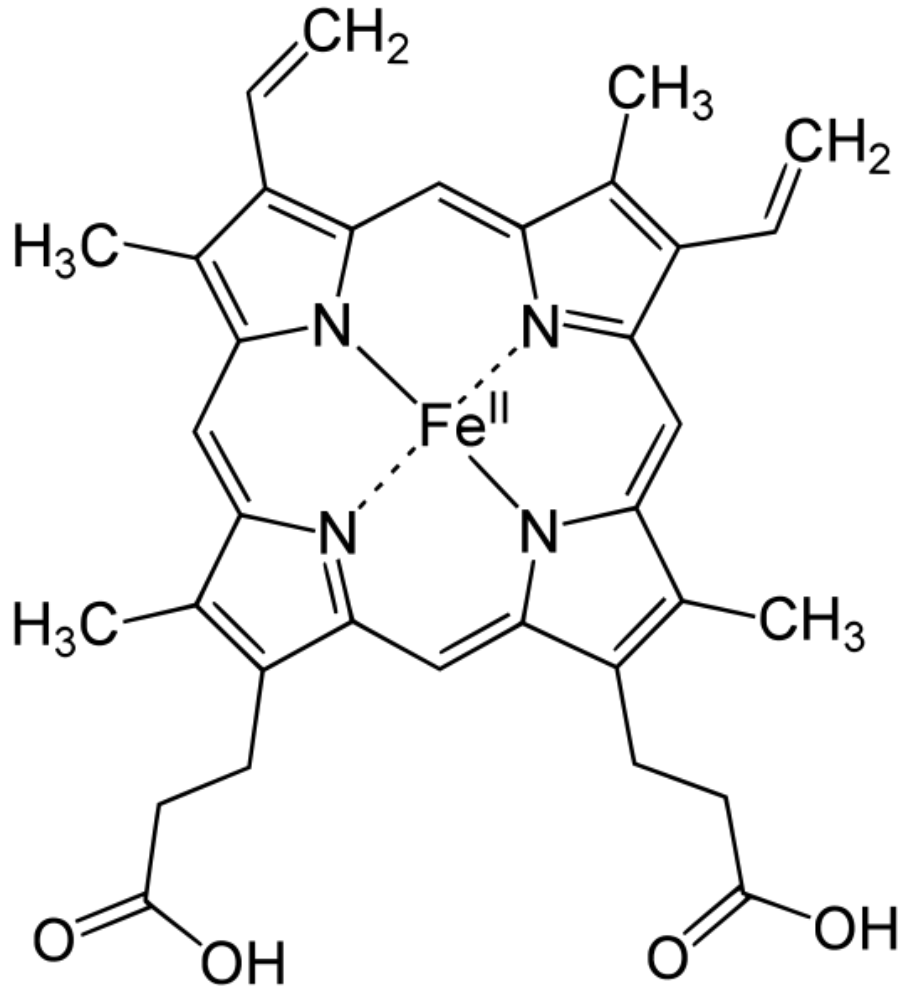
Feritín

sa v živočíšnych organizmoch nachádza najmä v pečeni a slezine. Z celkového množstva Fe sa v organizme sa v akumulovanej forme nachádza 20 – 25 %, kým asi 70 % je viazaných v hémových komplexoch (hemoglobín, myoglobín, cytochrómy). “Molekula” feritínu (mól. hmot. asi $900\,000\text{ g mol}^{-1}$) sa skladá z jadra s priemerom asi $7,3 \cdot 10^{-9}\text{ m}$ a bielkovinového obalu s celkovým priemerom $1,2 \cdot 10^{-8}\text{ m}$. V jadre sa nachádza do 4 500 atómov Fe, viazaných ako $\text{FeO}(\text{OH})$ a $\text{FeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Z feritínu, ako “zásobárne železa” v organizme sa po redukcii $\text{Fe}(\text{III})$ na $\text{Fe}(\text{II})$ organickými redukovadlami uvoľňuje $\text{Fe}(\text{II})$ na syntézu komplexov (napr. hemoglobínu).

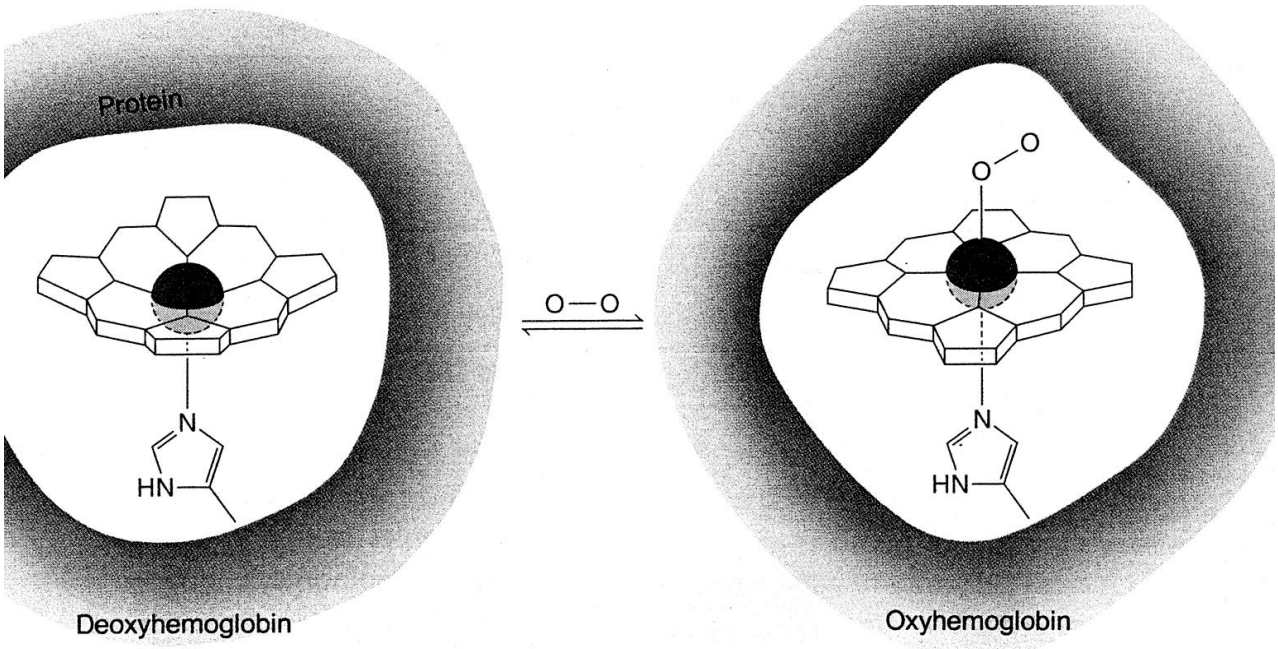


Hemoglobín (Hb) a myoglobín (Mb)



Hemoglobín (Hb) je červené krvné farbivo a je najdôležitejšou zložkou erytrocytov (červených krviniek)

Hemoglobín (Hb) a myoglobín (Mb) sú najrozšírenejšie prenášače a aktivátory molekúl O₂. Myoglobín je komplex s jednou hémovou jednotkou a s mól. hmot. asi 17 500 g mol⁻¹, hemoglobín je tetamérny komplex obsahujúci 4 hémové jednotky (mol. hmot. asi 65 000 g.mol⁻¹).



Ak na atóm Fe(II) v Mb alebo v Hb nie je naviazaná molekula O₂, Fe(II) je vysunutý z roviny porfyrínového kruhu. Po naviazaní molekuly O₂ sa Fe(II) dostane do roviny kruhu.

Koordináciou paramagnetického (2 nespárené elektróny) molekúl O₂ na pentakoordinovaný Fe(II) v paramagnetickom deoxyhemoglobíne (4 nespárené elektróny) sa mení štruktúra hému a tvorí sa diamagnetický oxyhemoglobín s hexakoordinovaným Fe(II) v rovine porfyrinového kruhu.

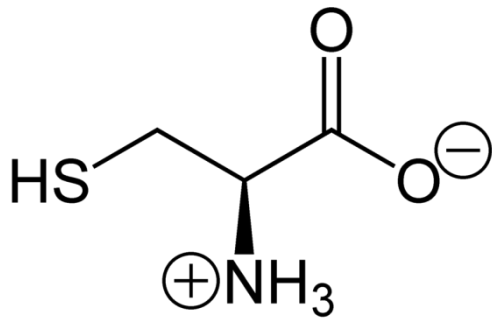
Hb prenáša v organizme kyslík od pľúc k svalom, kde ho odovzdáva Mb. Hb prostredníctvom -NH₂ viaže CO₂ vytváraný v organizme a prenáša ho späť k pľúcam.

Fe-S proteíny

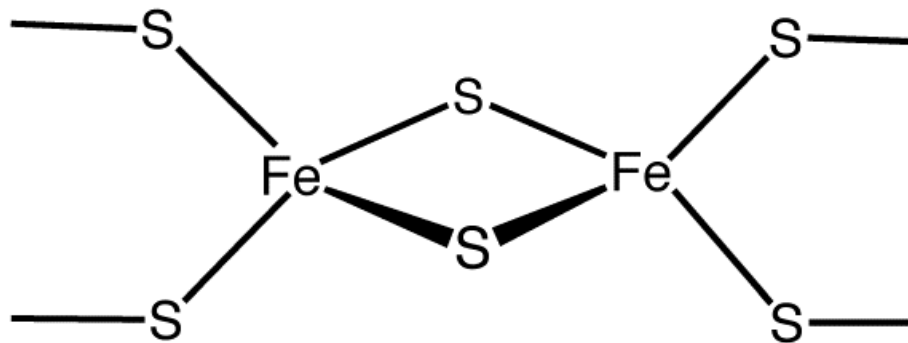
Vo všetkých známych formách života pôsobia ako katalyzátori redoxných reakcií biokomplexy Fe obsahujúce síru, Fe-S proteíny. Sú to vysokomolekulové zlúčeniny (mól. hmot. 6 300 – 760 000 g mol⁻¹). V takmer všetkých proteínoch sú atómy Fe tetraédrické. A koncové ligandy sú tiolátové atómy S pochádzajúce z cisteinových zvyškov. Sú tri bežné typy Fe-S klastrov - Fe₂S₂, Fe₄S₄ a Fe₄S₃.

Fe má v Fe-S proteínoch ox. č. II a III. Pri pôsobení Fe-S proteín alebo odovzdáva elektróny (Fe(II) sa oxiduje na Fe(III)), alebo priberá elektróny.

cisteín



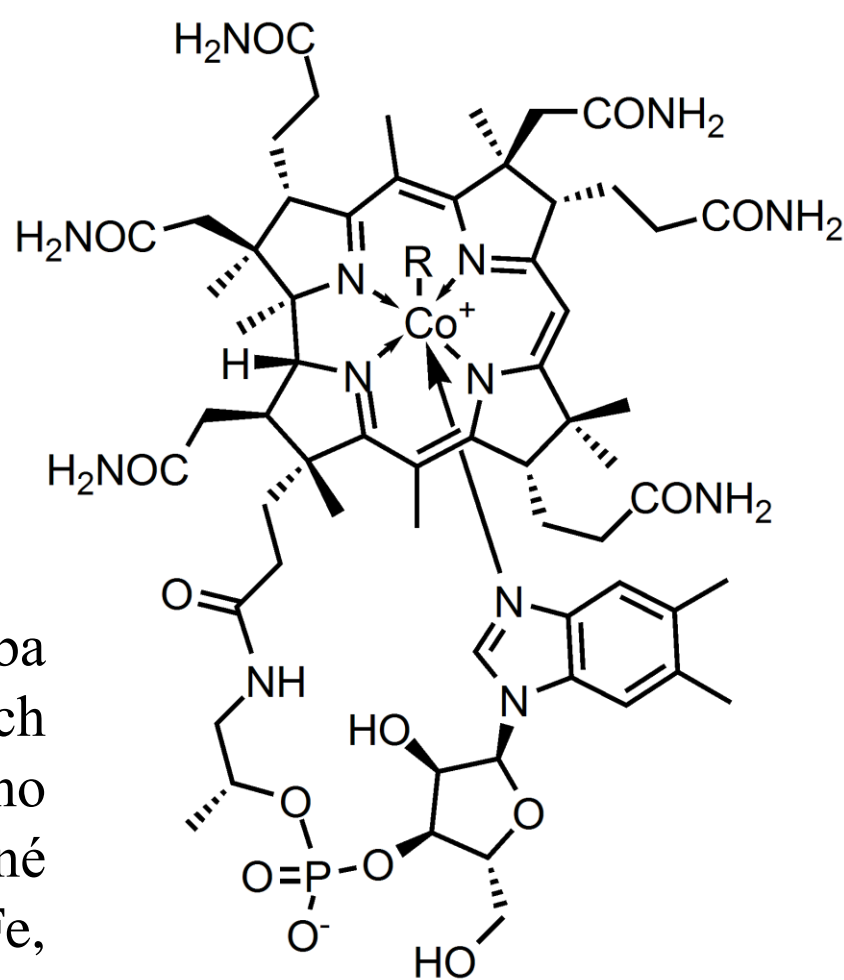
Klaster Fe₂S₂



2-/3-

Kobalt

Co(I), Co(II) a Co(III) sú v biokomplexoch viazané s atómami N, S, O a C (koordináčn é číslo je zvyčajne 6). Ak sú na Co(III) viazané atómy O, Co(III) sa redukuje na Co(II); ak sú na Co(II) naviazané atómy N, Co(II) sa oxiduje na Co(III). Co(III) je súčasťou vitamínu B₁₂.



Základom štruktúry B₁₂ je koordináčn á väzba atómu Co so 4 atómami dusíka pyrrolových jadier viazaných spolu do porfirínového skeletu. Toto usporiadanie je podobné hemoglobínu, kde je centrálnym atómom Fe, alebo chlorofylu s atómom Mg.

Vitamín B₁₂ kyanokobalamin (R = CN⁻) je dôležitý pre správnu funkciu krvotvorby, podieľa sa na syntéze DNA a ATP a je nevyhnutný pre správnu funkciu nervového systému.

Zlúčenina hydroxykobalamin sa používa pri otrave kyanidmi.

Koenzým vitamínu B₁₂ (R = deoxyadenozín) katalyzuje reakcie prestavby uhlíkového skeletu organických zlúčenín a migrácie funkčných skupín a hrá rolu pri syntéze hemoglobínu.

