

Chémia koordinačných zlúčenín

Témy prednášok:

- **Úvod do predmetu CHKZ.**
- Stereochemia koordinačných polyédrov.
- Izoméria komplexov prechodných prvkov. Úvod do molekulovej symetrie.
- Teória kryštálového poľa I.
- Teória kryštálového poľa II. Teória ligandového poľa.
- Stabilita a reaktivita koordinačných a organokovových zlúčenín.

Zakladateľ koordináčnej chémie

prof. Alfred Werner

(12.12.1866 – 15.11.1919)

Nobelova cena za chémiu, 1913

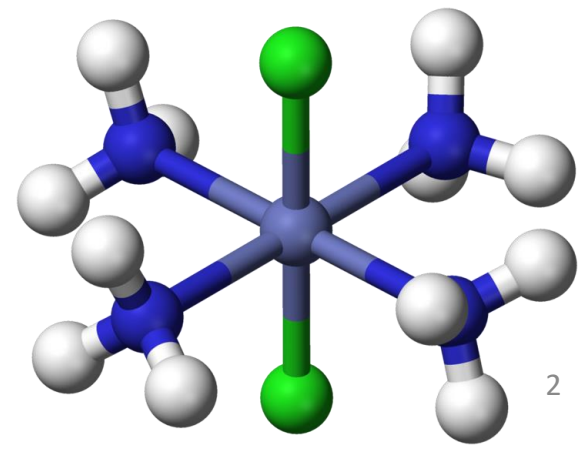
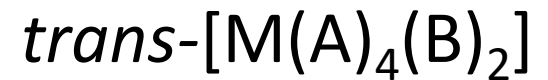
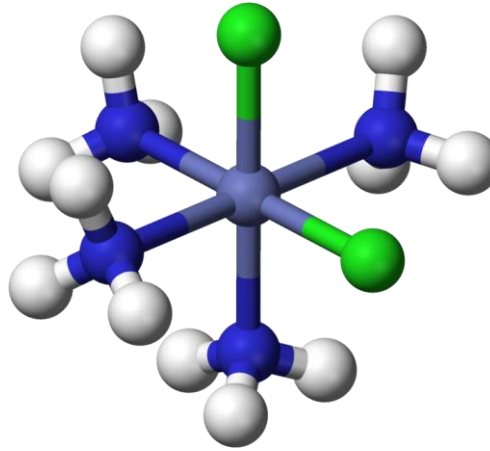
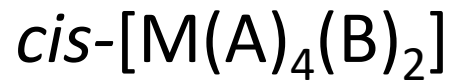


- V roku 1893 predpovedal existenciu „zlúčenín vyššieho poriadku“ s vyššou väzbovosťou ako dovoľovala *Teória valenčných väzieb*.

- Predpovedal oktaédrickú štruktúru komplexov prechodných kovov



- Predpovedal geometrickú a optickú izomériu v komplexoch prechodných kovov

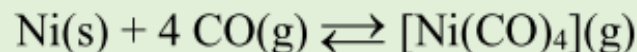
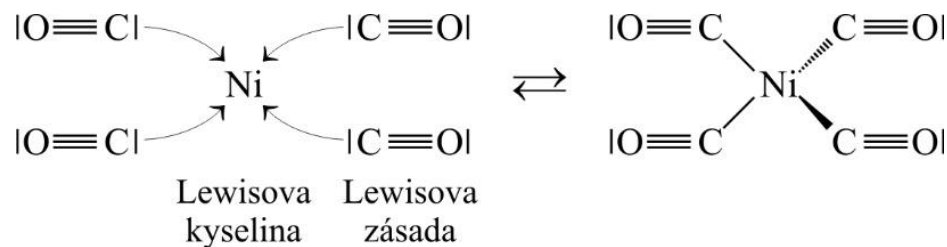
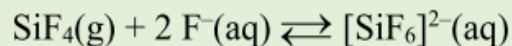
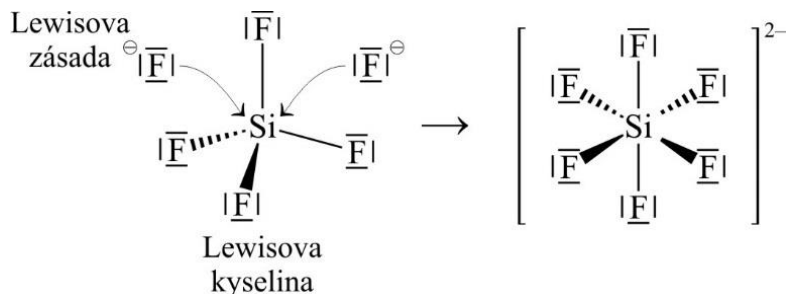
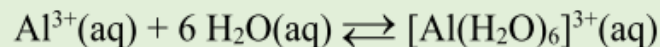
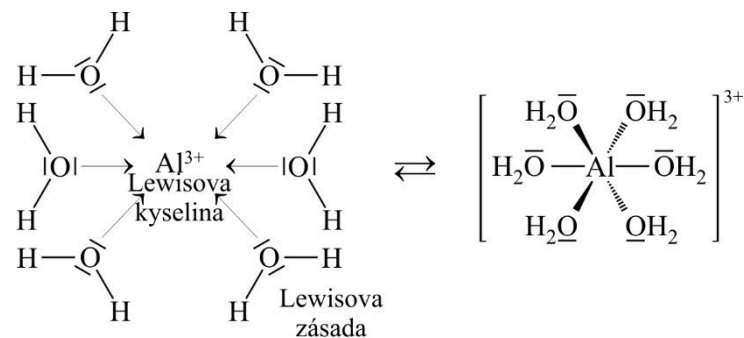
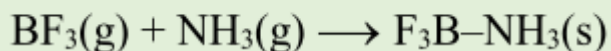
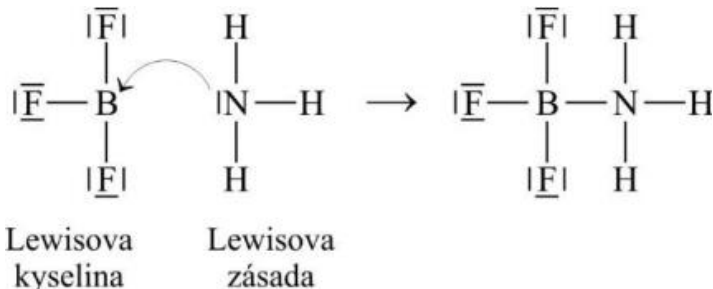


Lewisova teória kyselín a zásad

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

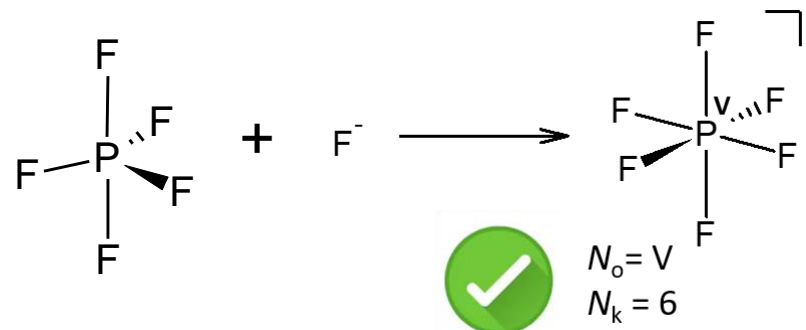
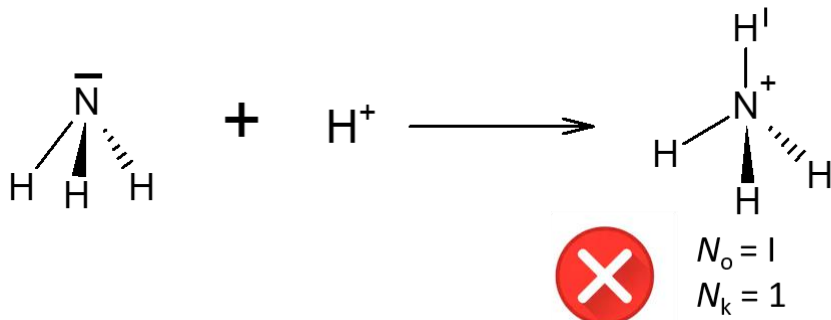
Koordinačná zlúčenina je zlúčenina, ktorá obsahuje aspoň jednu komplexnú časticu.

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.

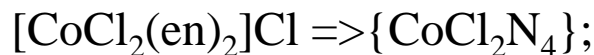
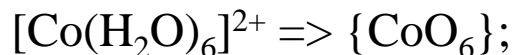
Ligand (atóm, molekula, ión) je viazaný s centrálnym atómom a je to spravidla donor elektrónových párov (Lewisova zásada, nukleofil). Ak sa ligand skladá z viacerých atómov (molekuly, zložené anióny), potom atóm, ktorým je ligand viazaný k centrálnemu atómu, sa nazýva **donorový atóm**.



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** (tzv. *homoleptické komplexy*, napr. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$). Ak sú k centrálnemu atómu viazané rôzne ligandy, (tzv. *heteroleptické komplexy*, napr. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$), je **koordinačná sféra heterogénna**.

Ligandy

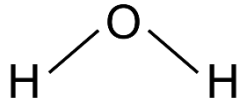
Denticita vyjadruje počet donorových atómov, ktorými sa ligand koordinuje na jeden a ten istý centrálny atóm.

Rozdelenie ligandov:

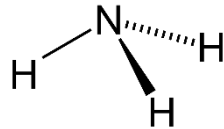
- **Monodentátne** (nazývané aj „terminálne“): napr. akva H_2O , hydroxido OH^- , ammin NH_3 , karbonyl CO , nitrozylo NO^+ , halogenido X^- , kyanido CN^-
- **Chelátové** (nazývané aj „polydentátne“): koordinujú sa na jeden centrálny atóm cez viacero donorových atómov. napr. etyléndiamín *en*, glycináto *gly*, 2,2'-bipyridín *bpy*. Chelátové ligandy sa koordinujú na jeden 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

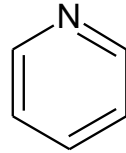
akva



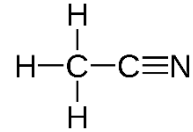
ammin



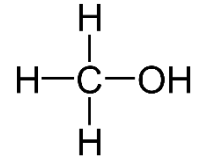
pyridín (py)



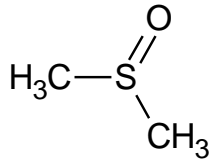
acetonitril



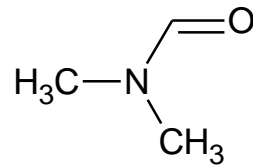
metanol (etanol...)



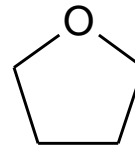
dimetylsulfoxid (DMSO)



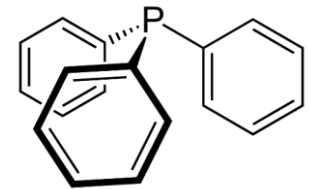
dimetylformamid (DMF)



tetrahydrofurán (THF)

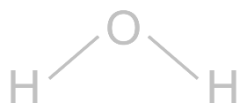


trifenylfosfán (PPh₃)

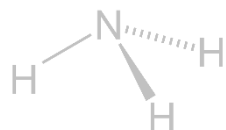


Monodentátne ligandy

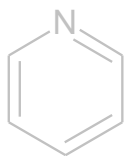
akva



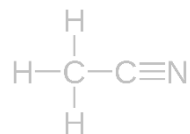
ammin



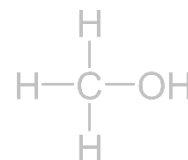
pyridín (py)



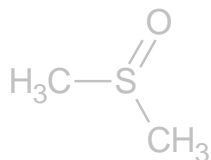
acetonitril



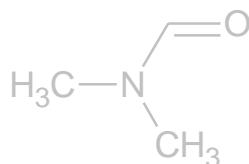
metanol (etanol...)



dimetylsulfoxid (DMSO)



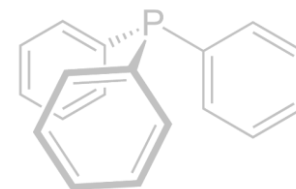
dimetylformamid (DMF)



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

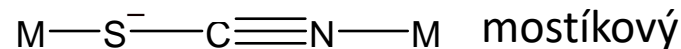
NCS⁻ – izotiokyanáto

OCN⁻ – kyanáto

SeCN⁻ – selenokyanáto

NCO⁻ – izokyanáto

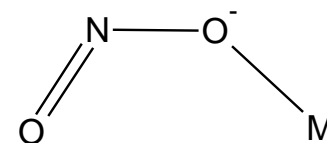
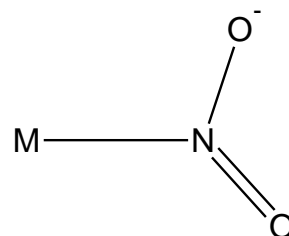
NCSe⁻ – izoselenokyanáto



NO₂⁻ - dusitanový anión ako ambidentátne ligand

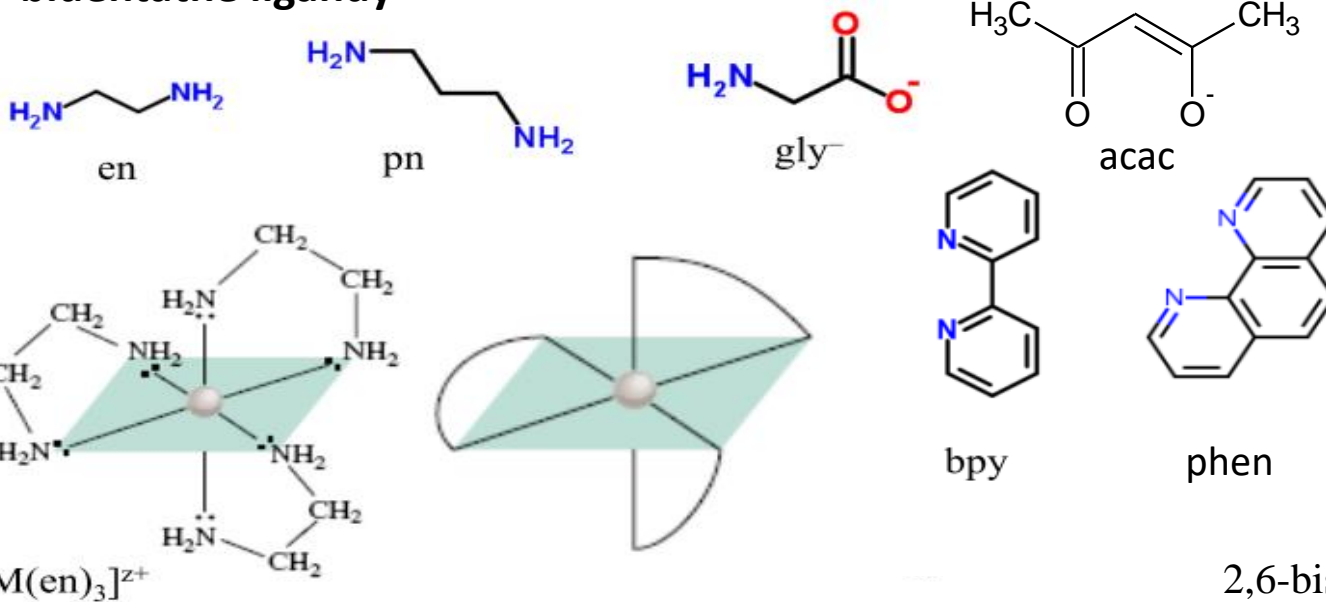
NO₂⁻ - nitro

ONO⁻ - nitrito



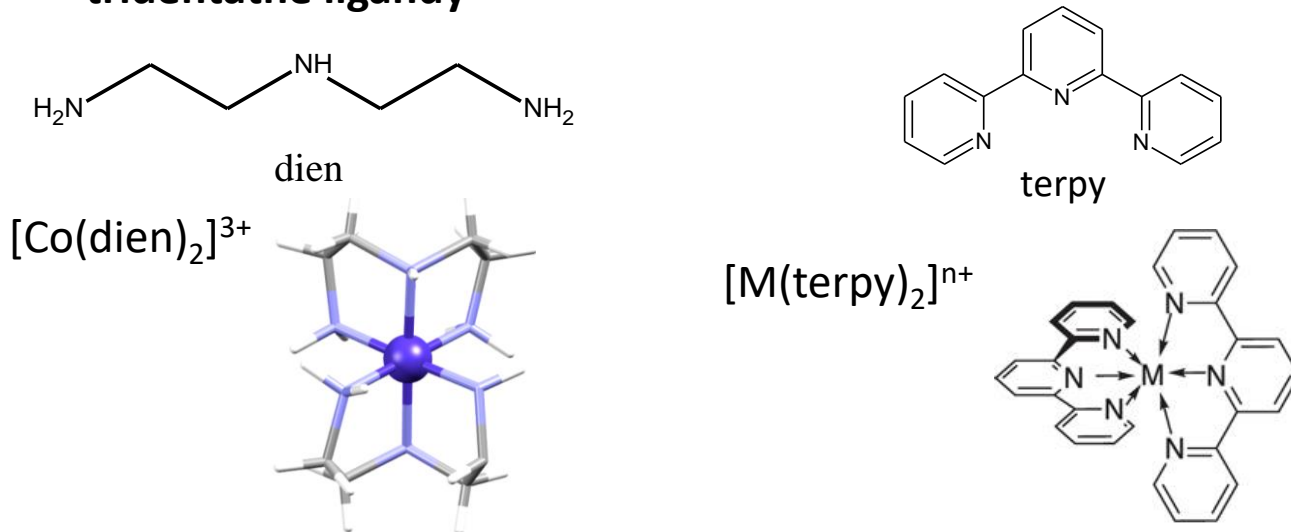
Vybrané chelátové ligandy

• bidentátne ligandy



acetylacetonáto(-) (**acac**)
etyléndiamín (**en**)
1,3-propyléndiamín (**pn**)
aminoacetáto(-) (**gly⁻**)
2,2'-bipyridín (**bpy**)
1,10-fenantrolín (**phen**)

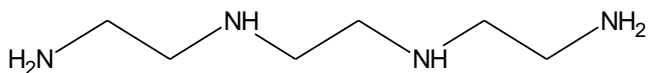
• tridentátne ligandy



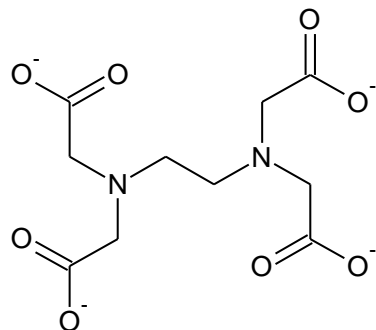
2,6-bis(pyridín-2-yl)pyridín (**terpy**)
dietyléntriámín (**dien**)
trietyléntetraamín (**teta**)

Vybrané chelátové ligandy

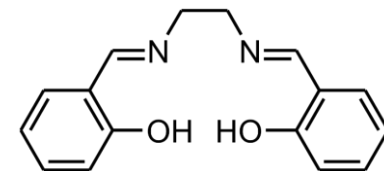
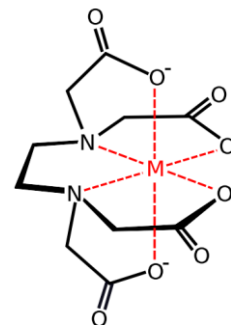
- viacentátne ligandy



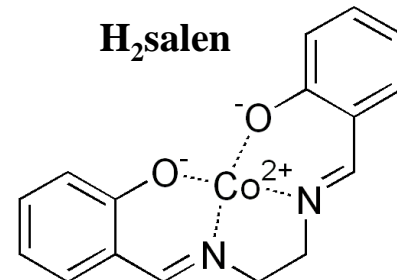
trietyléntetraamín (**teta**)



etyléndiamíntetraacetát(4-) (**edta**) $[M(edta)]^{n-}$



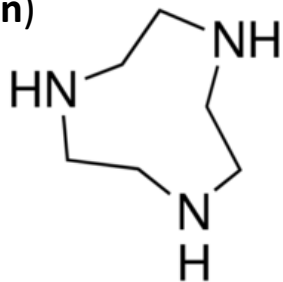
H₂salen



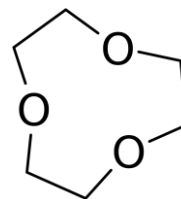
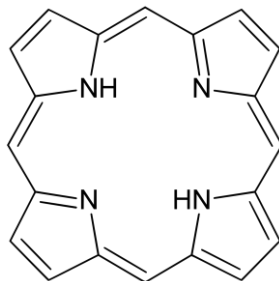
[Co(salen)]

- makrocyclické ligandy

1,4,7-triazacyknonán
(**tacn**)



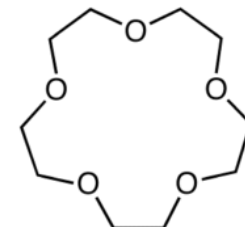
porfirín (**H₂porfín**)



9-crown-3

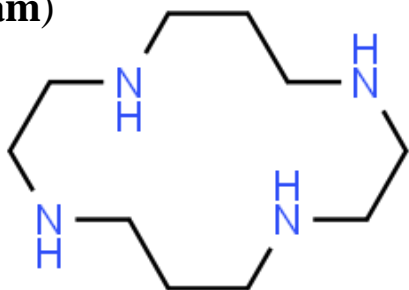


12-crown-4

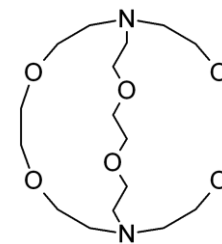
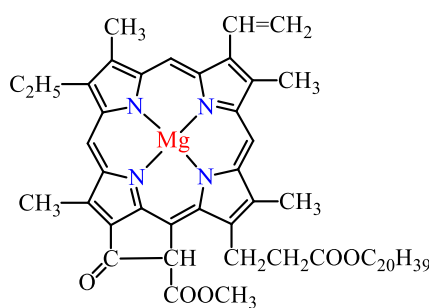


15-crown-5

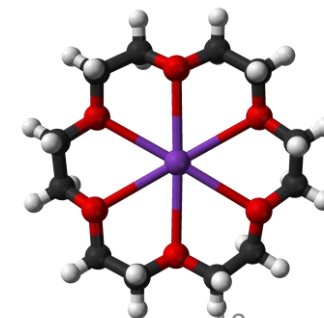
1,4,8,11-Tetraazacyklotetradekán
(**cyclam**)



chlorofyl



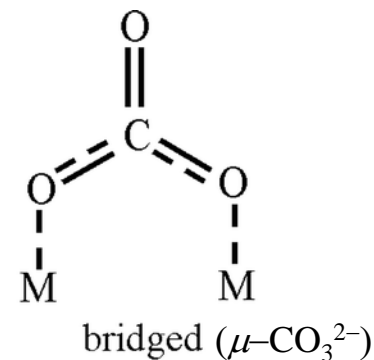
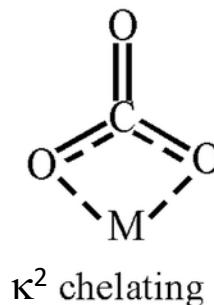
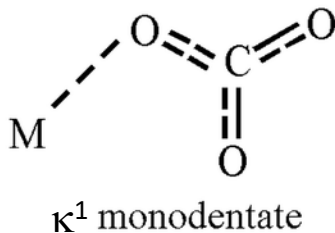
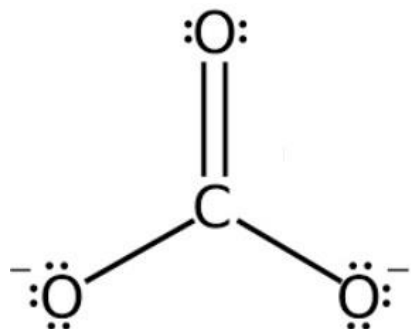
[2,2,2] kryptand



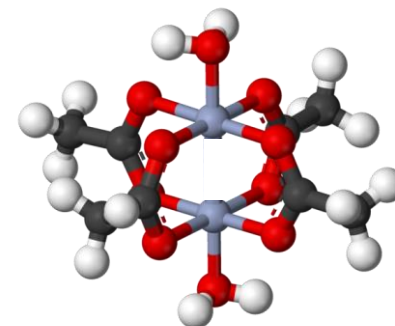
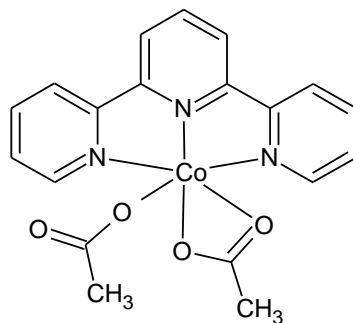
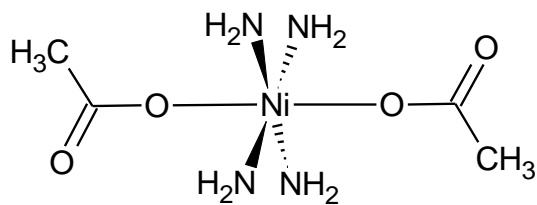
[K(15-crown-5)]⁺

Kapacita viacdentátnych ligandov κ vyjadruje počet donorových atómov, ktorými sa ligand koordinuje na jeden a ten istý centrálny atóm.

CO_3^{2-} karbonáto ligand



CH_3COO^- acetáto ligand (a podobné karboxyláto ligandy)

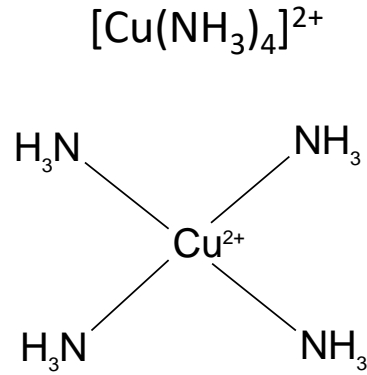


$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO-}\kappa^1\text{-O})_2]$
tetraammin-bis(acetáto-monokapa-O)nikelnatý komplex

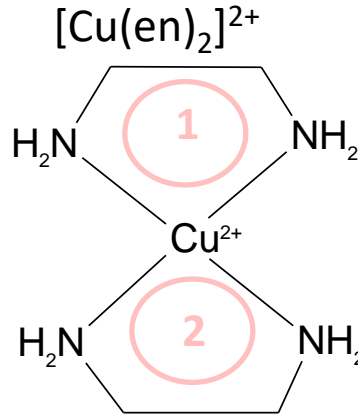
$[\text{Co}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{COO-}\kappa^1\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO-}\kappa^2\text{-O})]$
(acetáto-monokapa-O)-(acetáto-diokapa-O)-terpyridínkobaltnatý komplex

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
tetra- μ -acetáto-diakvadimédňnatý komplex

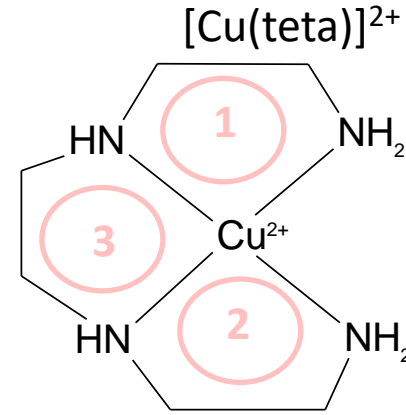
Chelátový efekt predstavuje zvýšenie stability sprevádzané tvorbou kruhov.



$$\log \beta_4 = 12.8$$

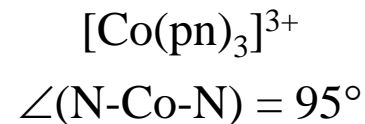
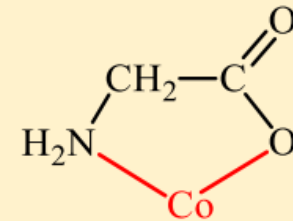
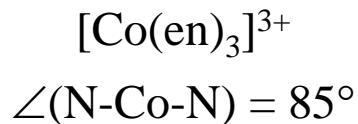
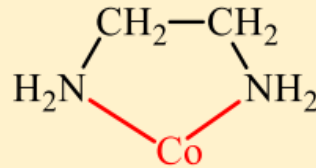
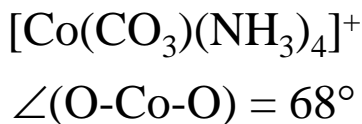
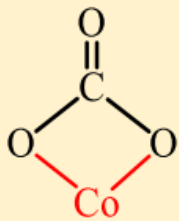


$$\log \beta_2 = 19.6$$



$$\log \beta_1 = 20.1$$

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.



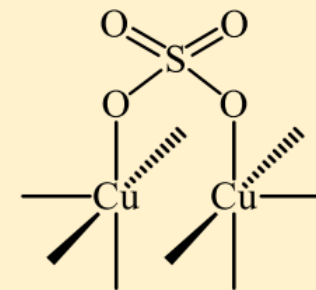
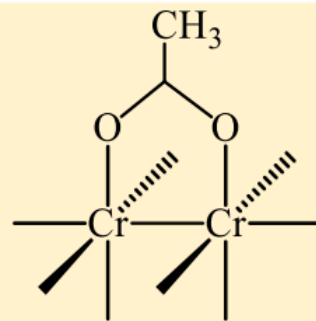
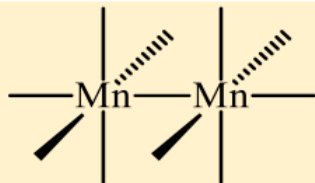
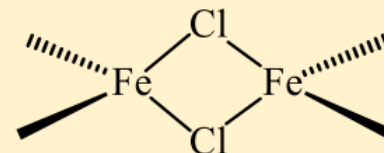
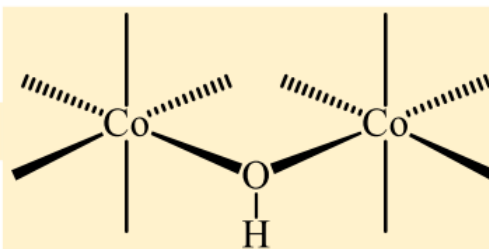
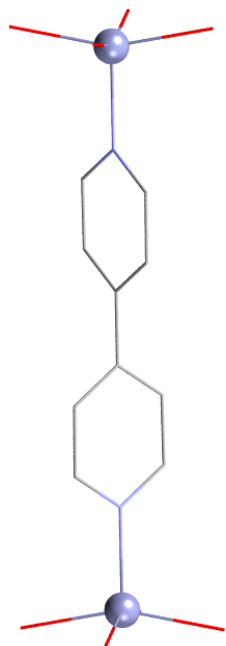
Mostíkové ligandy sú jednoatómové alebo viacatómové ligandy L tvoriace väzby s najmenej dvomi centrálnymi atómami M–L–M

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-diakvadžochrómnatom komplexe

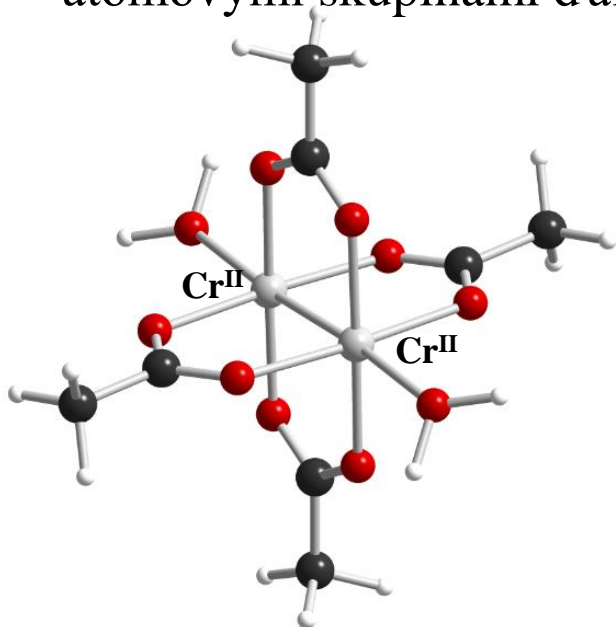
4,4'-bipyridín (**4,4'-bpy**)



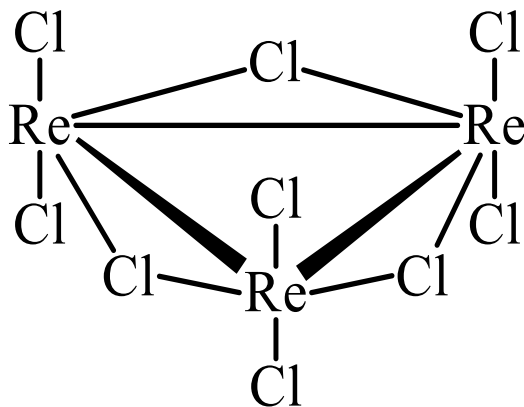
Klasifikácia koordinačných zlúčenin

a) podľa počtu CA v jednej komplexnej častici

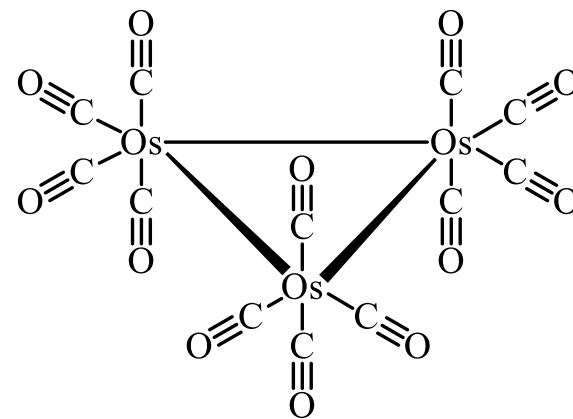
- *Jednojadrové* napr. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (homogénna koor. sféra), $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^{2+}$ (heterogénna koor. sféra)
- *Dvoj- troj- štvor-....viacjadrové* - CA sú pospájané mostíkovými 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**.



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



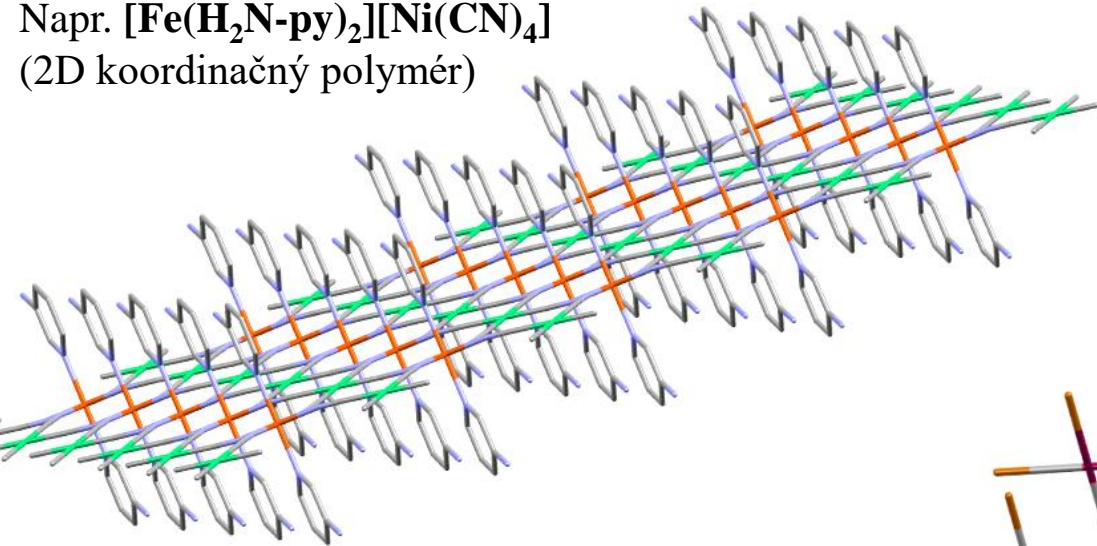
klastre $[\text{Re}_3(\text{Cl})_9]$



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

- *Koordináčné polyméry* – sú vytvárajú 1D, 2D alebo 3D supramolekulové štruktúry

Napr. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N-py})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$
(2D koordináčny polymér)

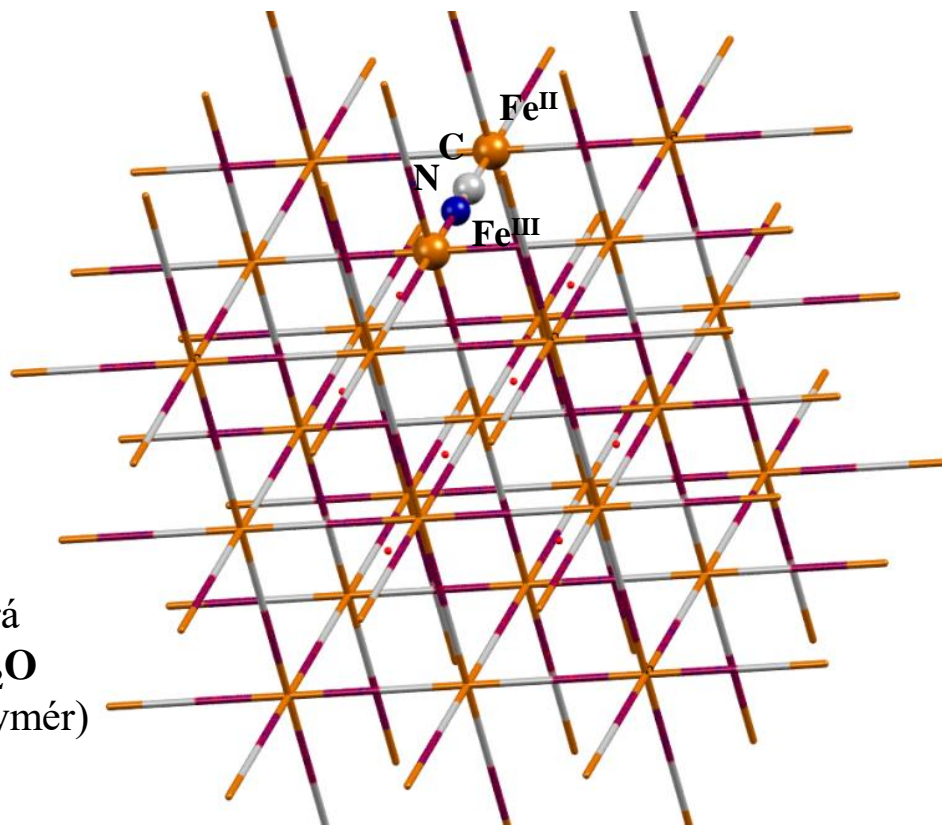


Napr. $\text{Ag}(\text{NCS})$

(1D koordináčny polymér)



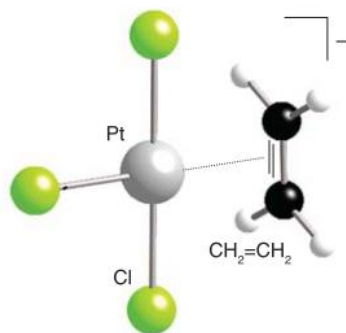
Napr. Berlínska modrá
 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
(3D koordináčny polymér)



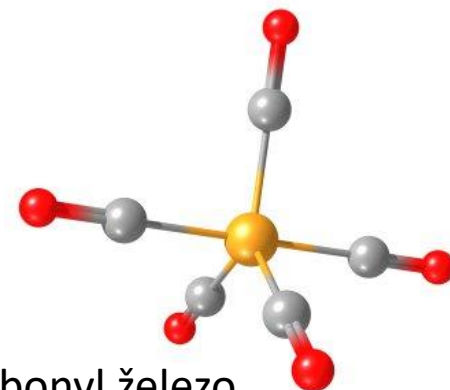
Organokovové zlúčeniny

- 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 soľam prechodných kovov, než vlastnostiam organokovových zlúčenín.

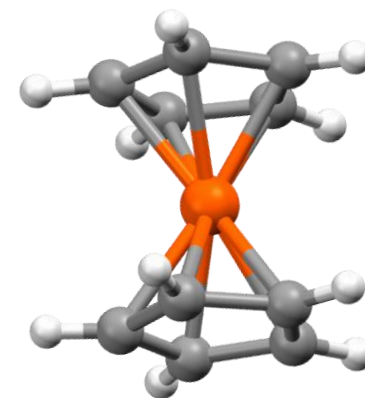
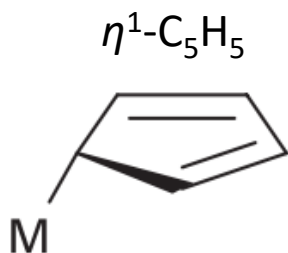
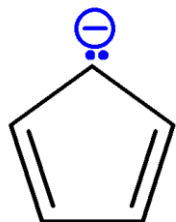
Zeiseho soľ $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$
monohydrát (η^2 -etén)-
trichloridoplatnatanu draselného



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