

Chémia koordinačných zlúčenín

Témy prednášok:

- Úvod do predmetu CHKZ.
- **Stereochémia 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.

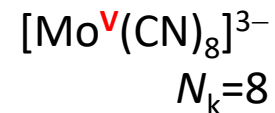
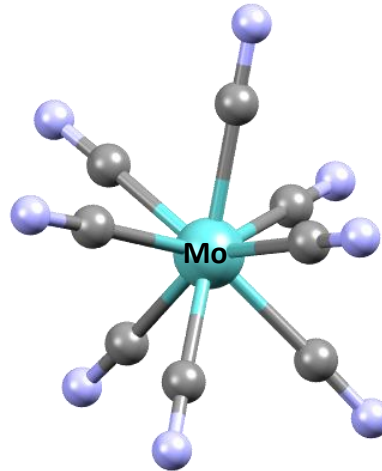
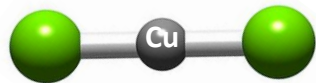
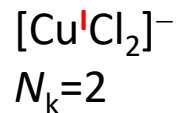
Koordináčné čísla a tvary koordináčnych polyédrov

- Na tvar koordináčného polyédra má vplyv najmä koordináčné číslo N_k . Komplexy nadobúdajú N_k v rozsahu 2-12, najčastejšie však 4 a 6. Vo výslednej stereochemii koordináčného čísla sa potom DA ligandov rozmiestňujú okolo CA tak, aby repulzia medzi nimi bola čo najmenšia a tak výsledná energia bola čo najnižšia.

Koordináčné čísla a tvary koordinačných polyédrov

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

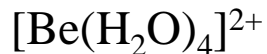
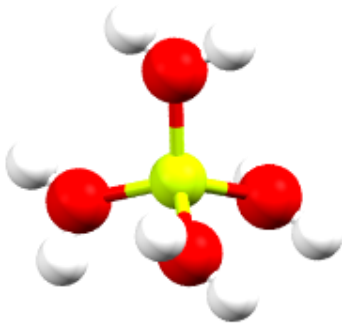


Koordinačné čísla a tvary koordinačných polyédrov

- Hodnota N_k sa veľmi ťažko predpovedá a vo všeobecnosti je určená najmä

b) iónovým polomerom CA,

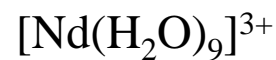
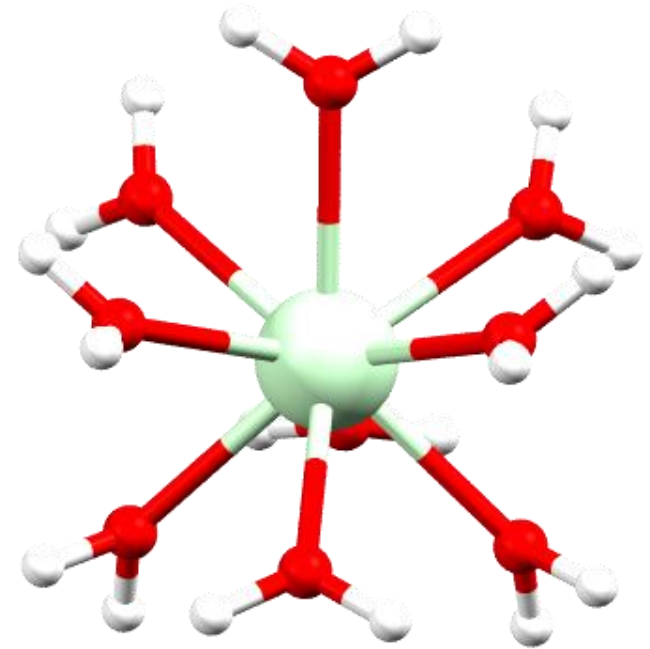
Centrálne atómy s malým polomerom nezvyknú tvoriť komplexy s koordinačným číslom väčším ako 4 (napr. $r_i(\text{Be}^{2+}) = 45 \text{ pm}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$). Naopak, objemné centrálny atómy tvoria komplexy s väčšími koordinačnými číslami (napr. $r_i(\text{Nd}^{3+}) = 98,3 \text{ pm}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$). 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 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z,$



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

$$N_k=9$$

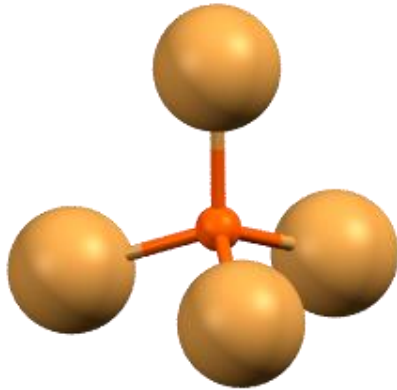
orbitály $4f, 5d, 6s...$

Koordináčné čísla a tvary koordináčnych polyédrov

- Hodnota N_k sa veľmi ťažko predpovedá a vo všeobecnosti je určená najmä

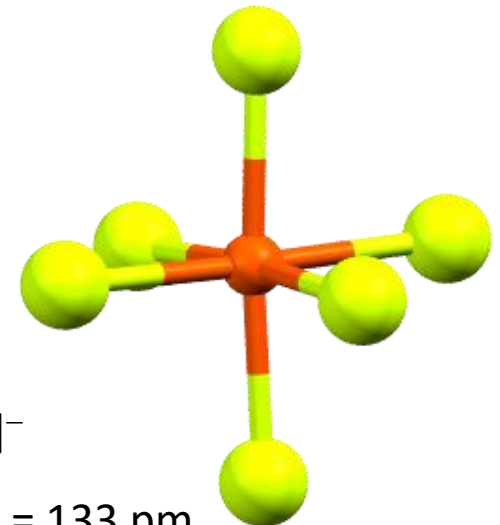
c) povahou ligandov

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.



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

$$N_k = 4$$



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

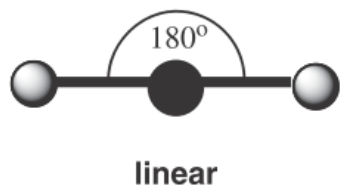
$$N_k = 6$$

Koordináčné čísla a tvary koordináčnych polyédrov

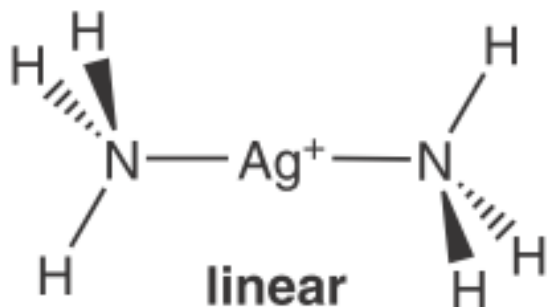
- Na tvar koordináčného polyédra má vplyv najmä koordináčné číslo N_k .
- Hodnota N_k sa veľmi ťažko predpovedá a vo všeobecnosti je určená najmä
 - a) dostupnosťou neobsadených orbitálov CA,
 - b) iónovým polomerom CA,
 - c) povahou ligandov.
- Vo výslednej stereochemii koordináčného čísla sa potom DA ligandov rozmiestňujú okolo CA tak, aby repulzia medzi nimi bola čo najmenšia a tak výsledná energia bola čo najnižšia.
- **Nízke N_k sú favorizované pre:**
 - CA s malým iónovým polomerom a/alebo v nízkych ox. stavoch.
 - komplexy s objemnými a ľahko polarizovateľnými ligandami
(napr I^- , Br^- , $PPh_3...$)
- **Vysoké N_k sú favorizované pre:**
 - CA s veľkým iónovým polomerom a/alebo vo vysokých ox. stavoch.
 - komplexy s malými a ťažko polarizovateľnými ligandami
(napr F^- , O^{2-} , $NO_3^-...$)

Tvary koordinačných polyédrov

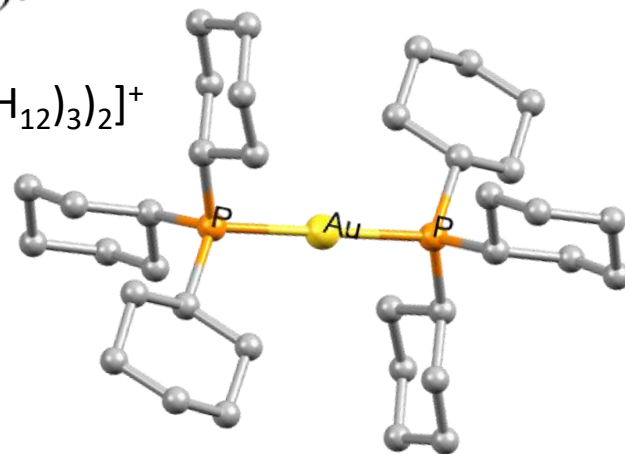
CA majú v komplexoch N_k od 2 do 12 (najbežnejšie sú $N_k = 4$ a 6).



Koordinačné 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 $[\text{AuCl}_2]^-$).



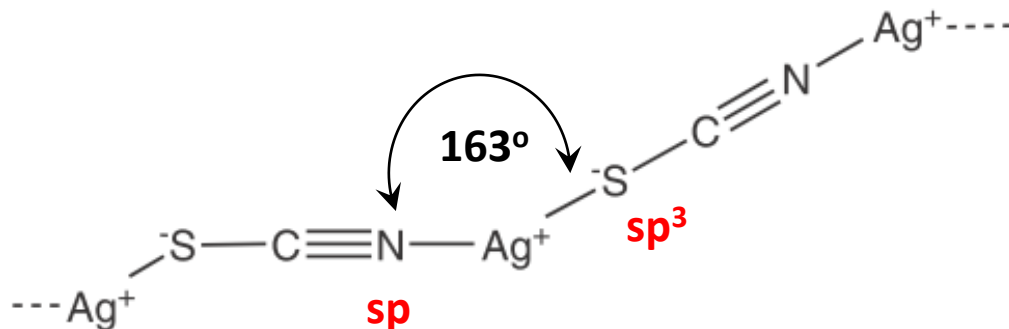
$[\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{12})_3)_2]^+$



Odchýlka od lineárneho tvaru



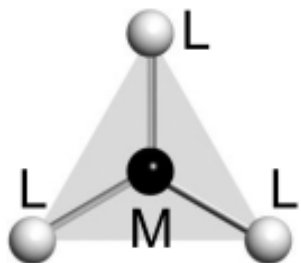
zalomený



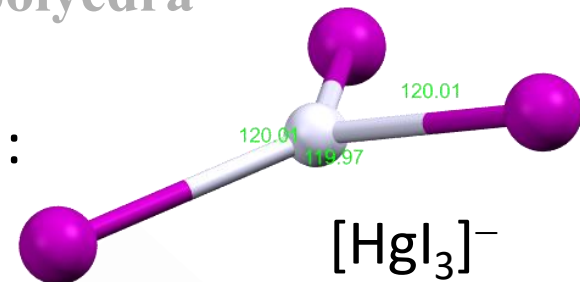
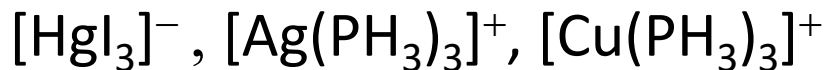
Koordináčné číslo $N_k=3$

a) Trigonálny tvar koordinačného polyédra

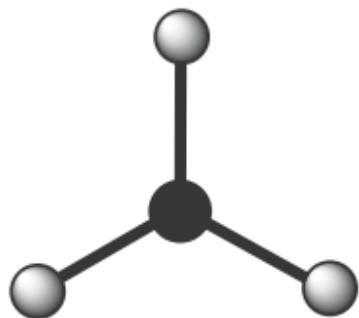
b) Trigonálno-pyramidálny tvar koordinačného polyédra



Komplexy s trigonálnym tvarom KP :

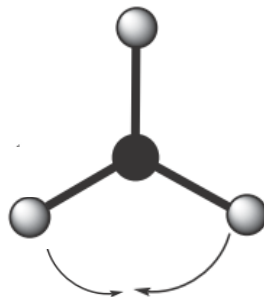


Odchýlky od trigonálneho tvaru

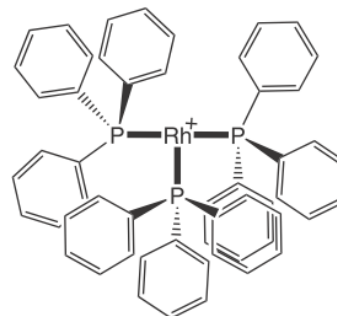
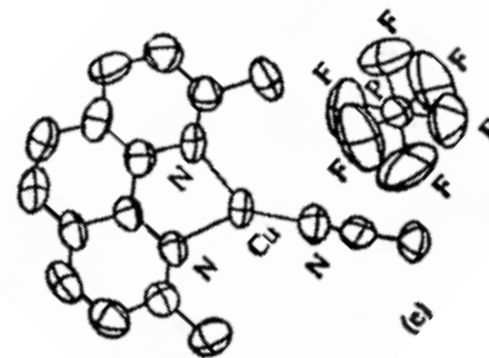
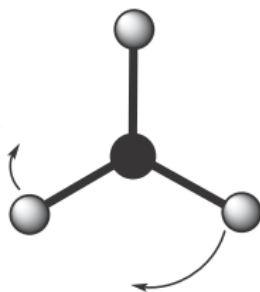


three-coordination
trigonal planar

Y-tvar

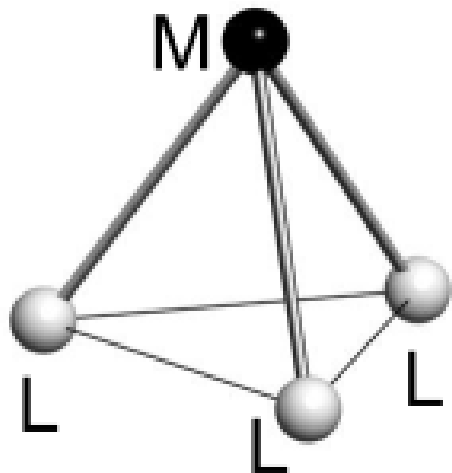


T-tvar

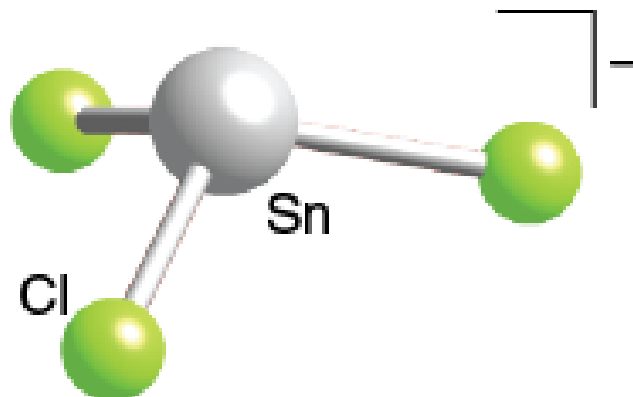


Koordináčné číslo $N_k=3$

- a) Trigonálny tvar koordinačného polyédra
- b) Trigonálno-pyramidálny tvar koordinačného polyédra



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

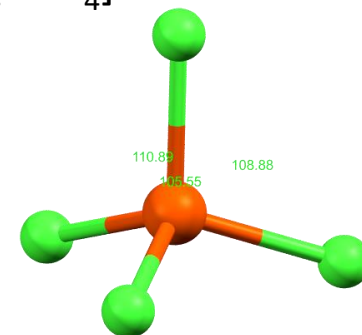
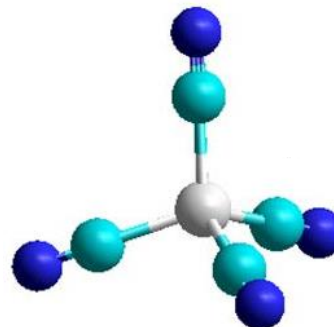
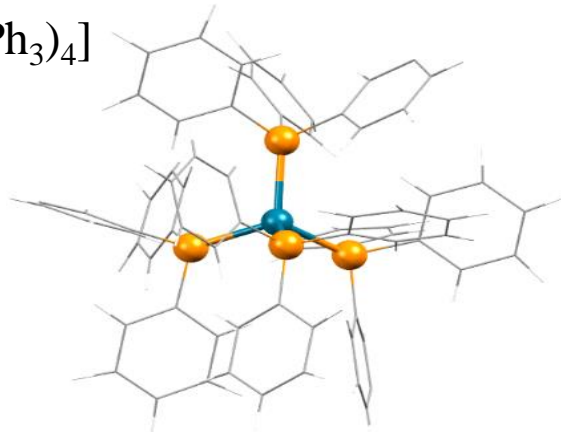
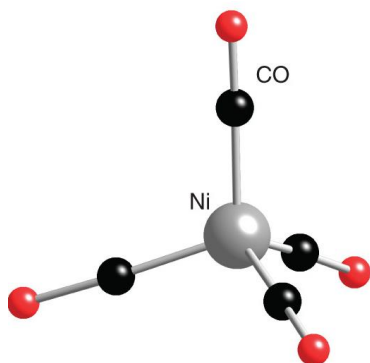
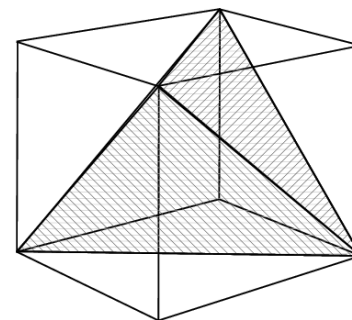


Koordinačné číslo $N_k=4$

- Tetraédrický tvar koordinačného polyédra**
- Štvorcovo-planárny tvar koordinačného polyédra
- Tvar hojdačky

- Tetraédrický tvar je typický pre malé CA v relatívne vysokých oxidačných stavoch.
- Tetrakoordinované komplexy *s* a *p* kovov bez neväzbového el. páru. napr. ($[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{MgCl}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BPh}_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{AlBr}_4]^-$...)
- Väčšina tetrakoordinovaných komplexov prechodných kovov:

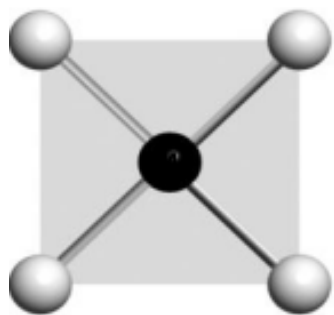
- d^5 : $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$;
- d^6 : $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeI}_4]^{2-}$;
- d^7 : $[\text{CoCl}_4]^{2-}$;
- d^8 : $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$;
- d^{10} : $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.



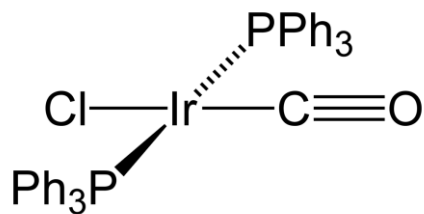
Koordinačné číslo $N_k=4$

- a) Tetraédrický tvar koordinačného polyédra
- b) Štvorcovo-planárny tvar koordinačného polyédra
- c) Tvar hojdačky

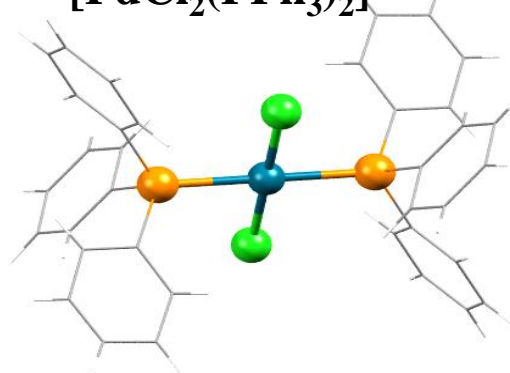
- Štvorcovo-planárny tvar je typický pre tetrakoordinované komplexy prechodných kovov s valenčnou konfiguráciou d^8 tj. Rh^I , Ir^I , Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III} , a niektoré komplexy Ni^{II} (s π -akceptorovými ligandami) napr. $[RhCl(PPh_3)_3]$ (Wilkinson-Osbornov katalyzátor), *trans*- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (Vaskov komplex), $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[AuCl_4]^-$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$



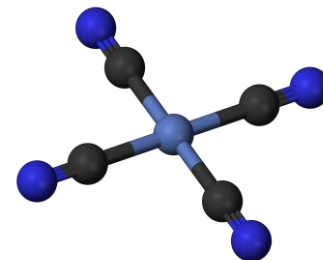
$trans$ - $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$



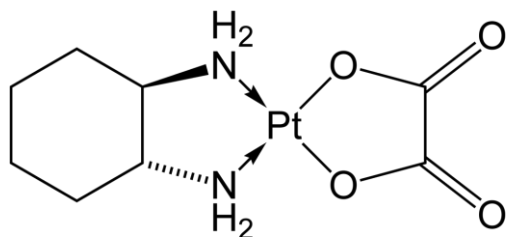
$[PdCl_2(PPh_3)_2]$



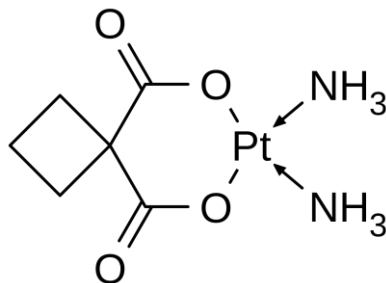
$[Ni(CN)_4]^{2-}$



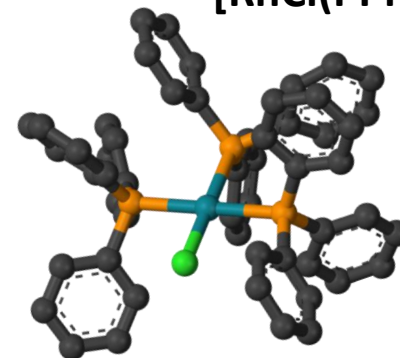
Oxaliplatina



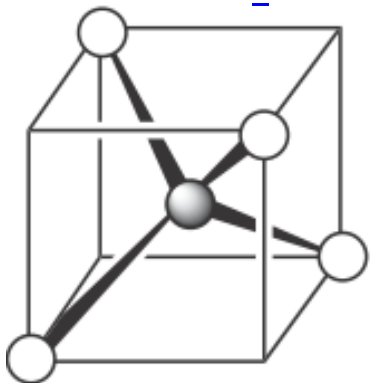
karboplatina



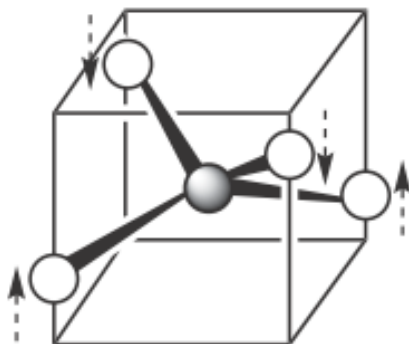
$[RhCl(PPh_3)_3]$



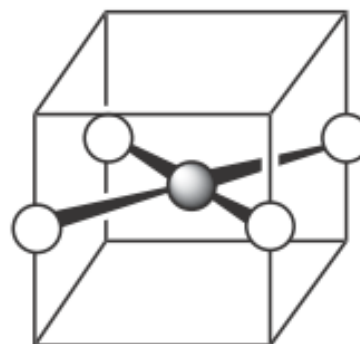
Prechod medzi tetraédrom a štvorcovo-planárnym tvarom



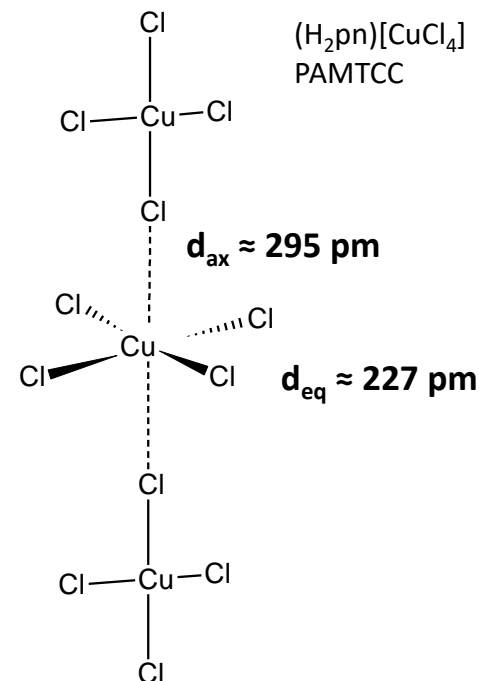
tetrahedral
(T_d)



intermediate
(D_{2d})



square planar
(D_{4h})

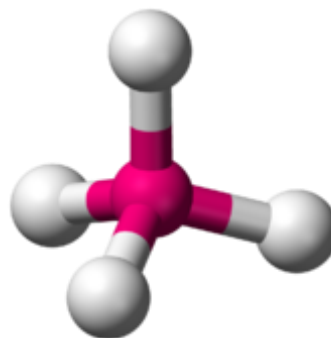


$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2 \times 109.5}$$

kde α a β sú dva najväčšie uhly
koordinačného polyédra

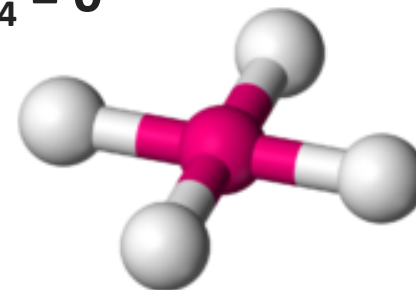
$$\beta = \alpha = 109.5^\circ$$

$$\tau_4 = 1$$



$$\beta = \alpha = 180^\circ$$

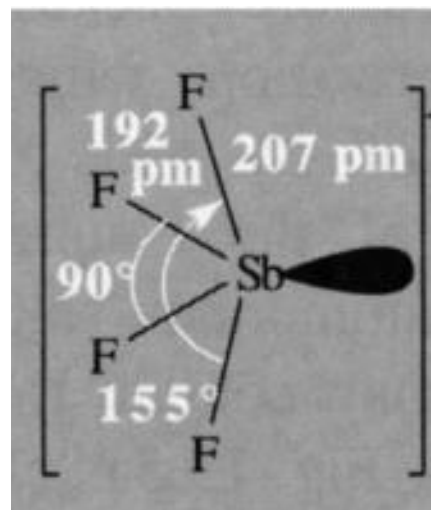
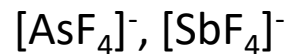
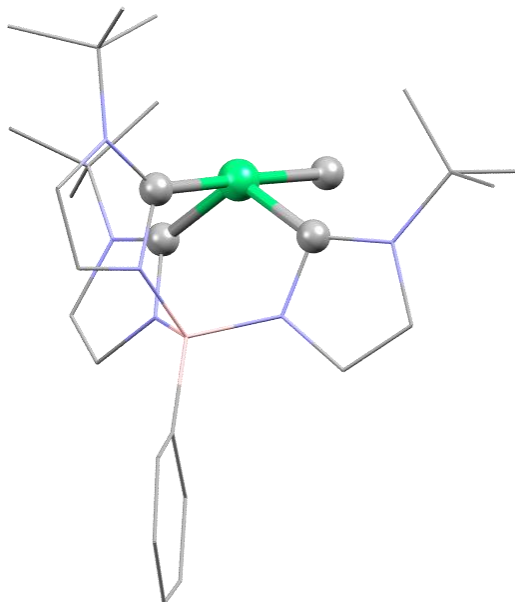
$$\tau_4 = 0$$



Koordinačné číslo $N_k=4$

- a) Tetraédrický tvar koordinačného polyédra
- b) Štvorcovo-planárny tvar koordinačného polyédra
- c) **Tvar hojdačky**

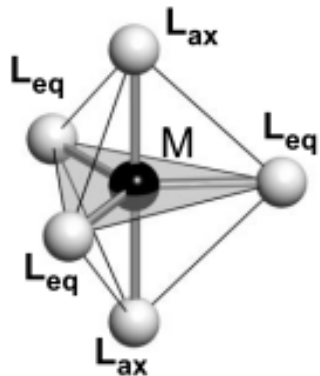
- Tvar hojdačky je veľmi vzácny tvar koordinačného polyédra, ktorý existuje v komplexoch, ktorých CA disponujú valenčnými neväzbovými el. párami (napr. tetrakoordinované komplexy $[\text{As}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$, $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$) a/alebo so stéricky náročnými ligandami ($[\text{Ni}\{\text{B}(\text{Ph})(\text{Melm})_3\}(\text{CH}_3)]$)



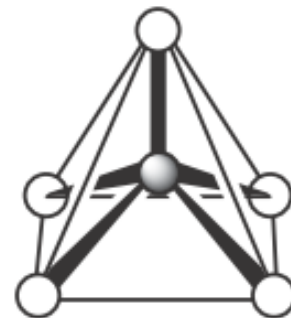
Koordinačné číslo $N_k=5$

a) **Trigonálno-bipyramidálny (TBPY) tvar koordinačného polyédra**

b) **Štvorcovo-pyramidálny (SPY) tvar koordinačného polyédra**

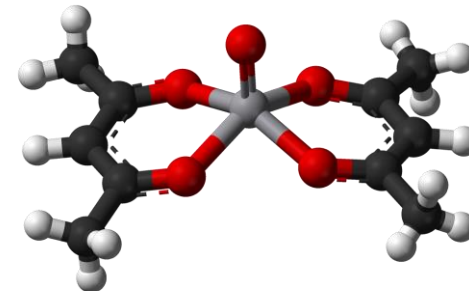
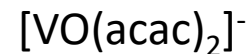
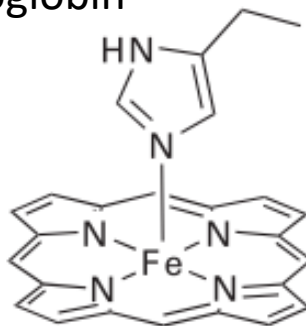
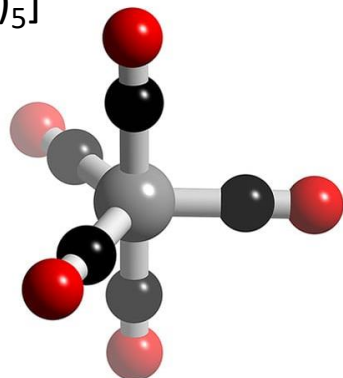


Medzi tvarom trigonálnej bipyramídy alebo tetragonálnej pyramídy je len malý energetický rozdiel, preto je medzi nimi možný plynulý prechod. Častokrát sa teda pri jednej komplexnej častici pozorujú obidva tvary, napr. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$.



V trigonálno-bipyramidálnom tvare možno rozpoznať 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: $[\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{ReBr}_4\text{O}]^-$, $[\text{VF}_4\text{O}]^-$.

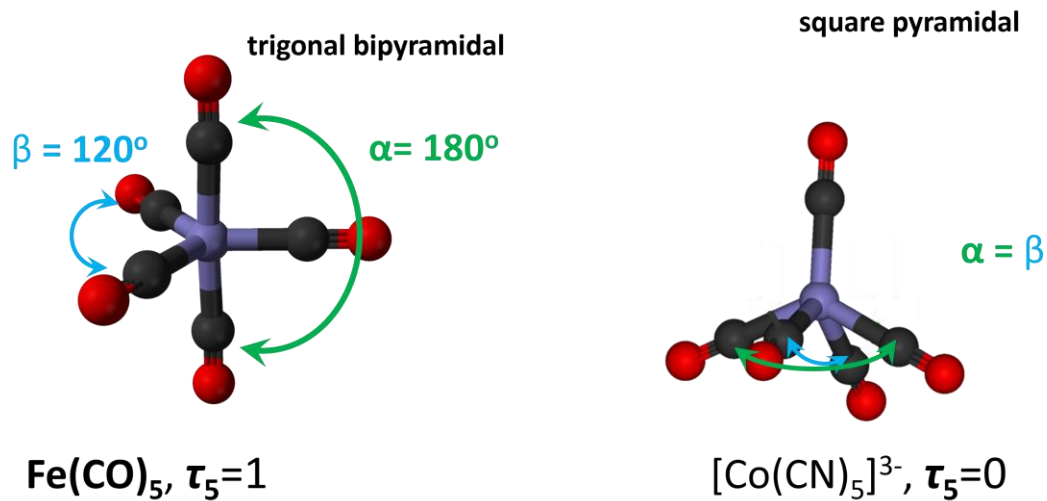
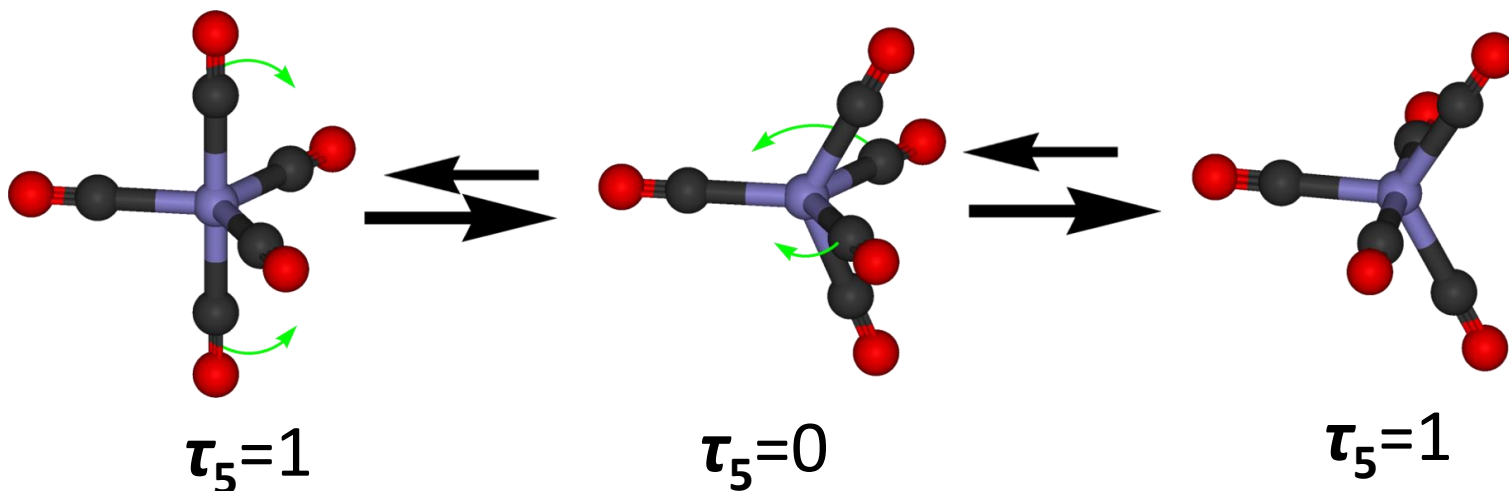


Koordinačné číslo $N_k=5$

Berryho pseudorotácia - prechod medzi TBPY a SPY

$$\tau_5 = (\alpha - \beta) / 60$$

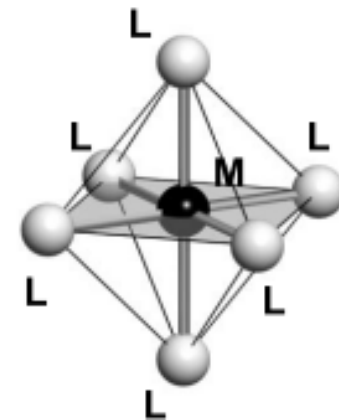
kde α a β sú najväčšie uhly polyédra



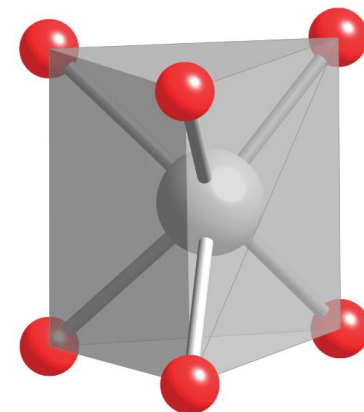
Koordinačné číslo $N_k=6$

a) **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 $[M(CN)_6]^{m-}$ or $[M(en)_3]^{n+}$ kde M^{n+} je kation s kovu (Mg^{2+}), *p* kovu (Al^{3+} , Ga^{3+} , Pb^{2+}), alebo prechodného kovu s d^0 - d^{10} valenčnou konfiguráciou.

- Hetroleptické hexakoordinované komplexy nadobúdajú tetragonálno-bipyramidálny tvar koordinačného polyédra.

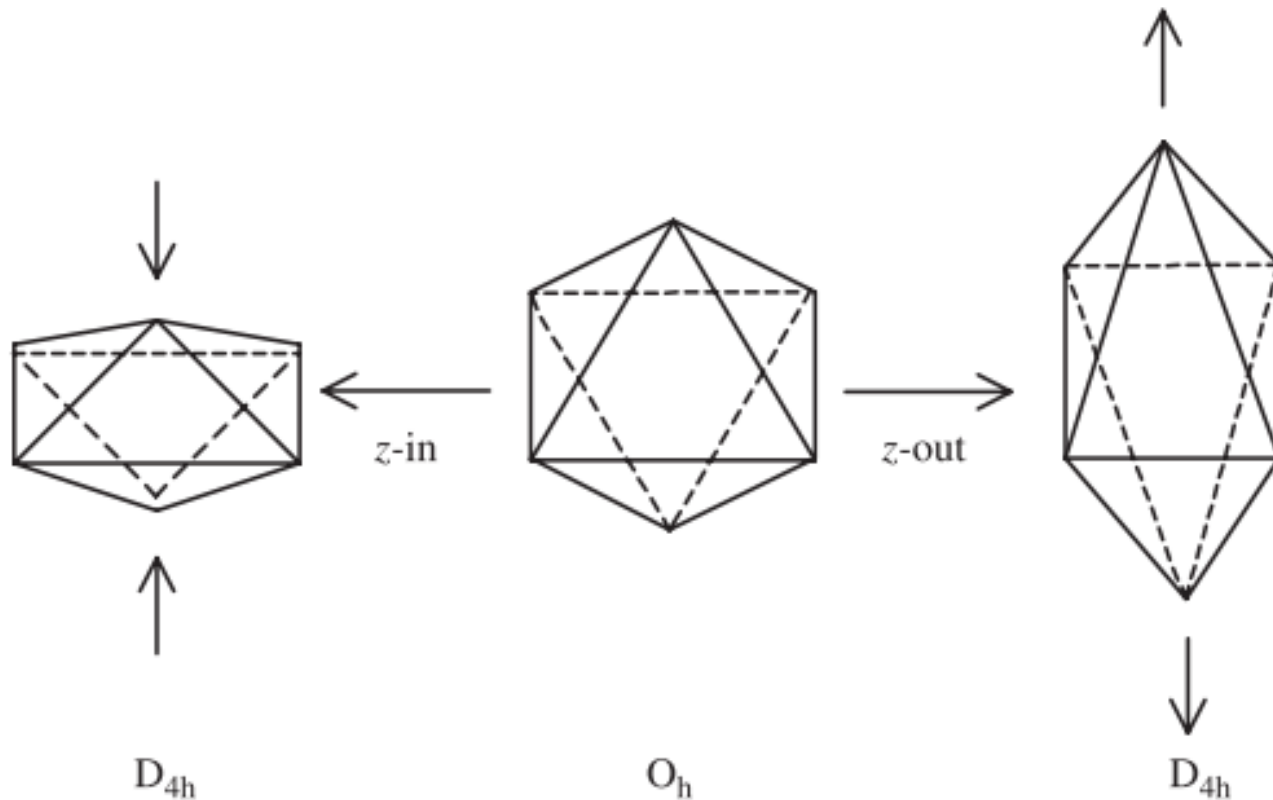


b) **Trigonálna prizma** – veľmi málo častý tvar, vyskytujúci sa v komplexoch s CA 5 a 6 periódy a valenčnou konfiguráciou d^0 and d^1 , napr.



Deformácia oktaédrického tvaru: Stlačená a predĺžená tetragonálna bipyramída

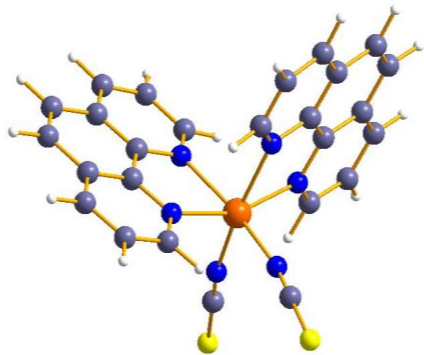
- Heteroleptické hexakoordinované komplexy nadobúdajú tetragonálnobipyramidálny tvar koordinačného polyédra.
- Stlačená a predĺžená tetragonálna bipyramída sa zvyčajne vyskytuje v komplexoch typu *trans*-MX₄Y₂ alebo v homolytických komplexoch s efektom Jahn-Tellera. Stlačenie alebo predĺženie je v smere axiálnej osi.



Deformácia oktaédrického tvaru: Uhlová distorzia

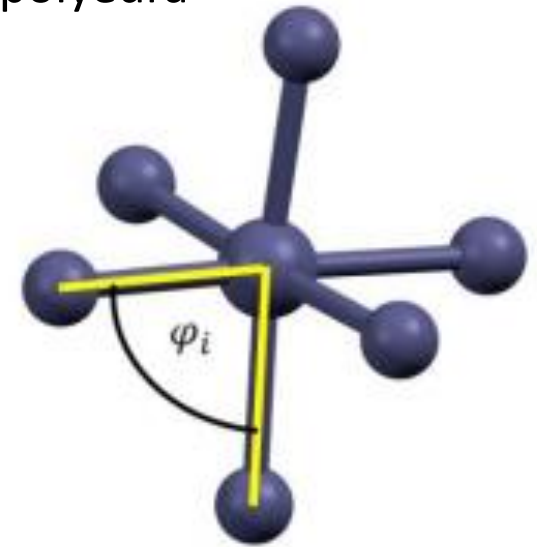
Skupina komplexov

$cis-[Fe(NCS)_2(L-L)_2]$



Σ parameter predstavuje kvantitatívne vyjadrenie deformácie koordinačného polyédra

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90|)$$



φ_i -cis uhol

Compound	$T_{1/2\downarrow}$	d_{FeL}	Δr	Σ	$\Delta\Sigma$
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]-I$	168	2.174	0.235	87	-39
$[Fe(PM-TheA)_2(NCS)_2]-I$	208	2.168	0.207	85	-29
$[Fe(PM-PeA)_2(NCS)_2]$	188	2.159	0.204	85	-29
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]-II$	190	2.160	0.200	80	-37
$[Fe(tap)_2(NCS)_2] \cdot CH_3CN$	168	2.162	0.194	80	-43
$[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$	189	2.160	0.193	83	-36
$[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$	213	2.133	0.174	65	-20
$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$	176	2.156	0.173	64	-29
$[Fe(btz)_2(NCS)_2]$	215	2.135	0.170	83	-34
$[Fe(PM-TeA)_2(NCS)_2] \cdot 0.5CH_3OH$	125	2.171	0.150	90	-32

$\Sigma \approx 80^\circ$ pre vysokospinové komplexy
 $\Sigma \approx 50^\circ$ pre nízko-spinové komplexy

Tvary koordinačných polyédrov s vysokými N_k

Tvary koordinačných polyédrov komplexov s $N_k > 6$ sa tvoria dvoma spôsobmi:

1. **spôsob** - postupné pridávanie donorových atómov do ekvatoriálnej roviny



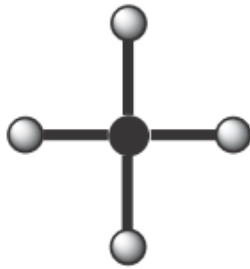
2

linear



3

T-shaped



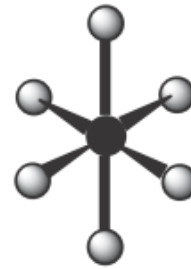
4

square
planar



5

trigonal
bipyramidal



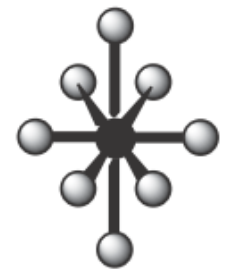
6

octahedral



7

pentagonal
bipyramidal

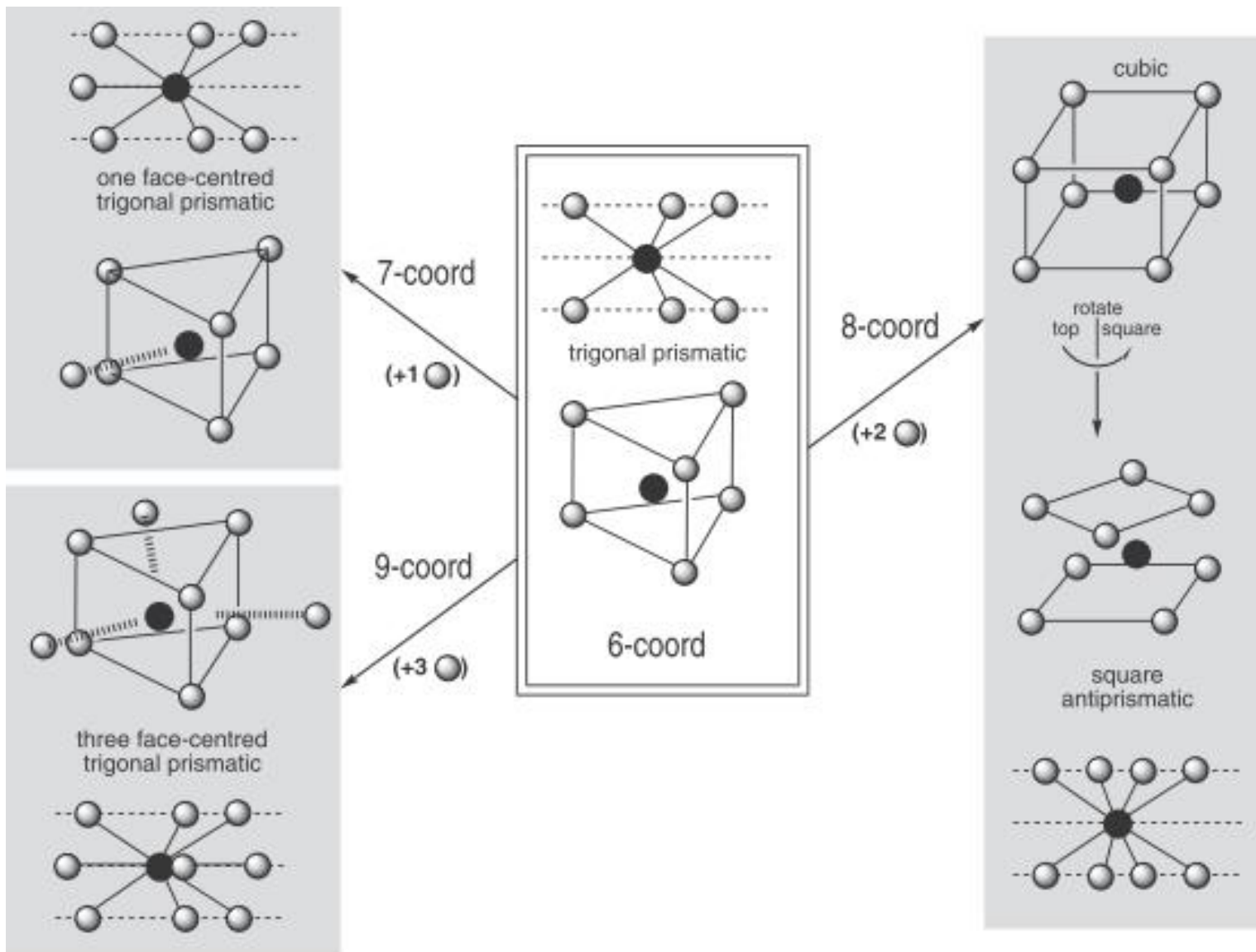


8

hexagonal
bipyramidal

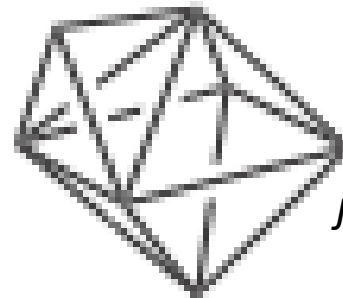
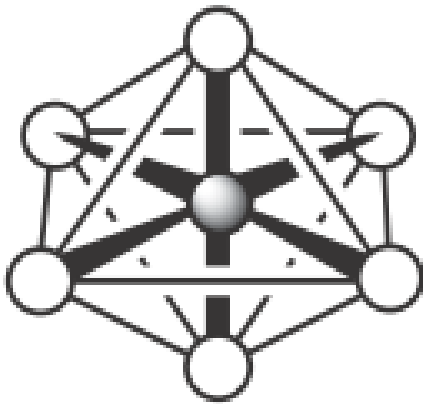
Tvary koordinačných polyédrov komplexov s $N_k > 6$ sa tvoria dvoma spôsobmi:

2. spôsob a)- postupné pridávanie donorových atómov do stredov stien trigonálnej prizmy



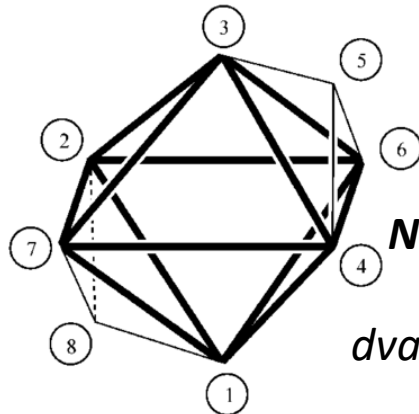
Tvary koordinačných polyédrov komplexov s $N_k > 6$ sa tvoria dvoma spôsobmi:

2. spôsob **b)**- postupné pridávanie donorových atómov do stredov stien **oktaédra**



$N_k=7$

jedenkrát zatrešený oktaéder



$N_k=8$

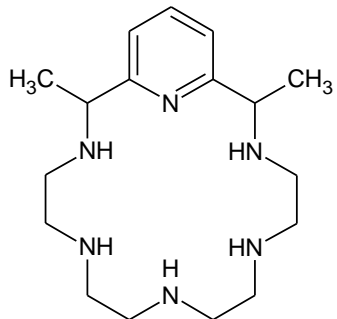
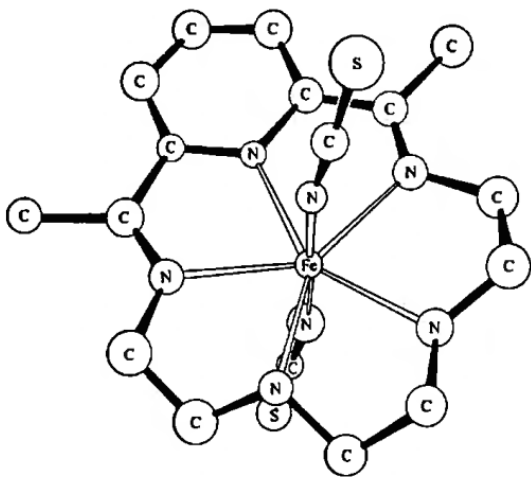
dvakrát zatrešený oktaéder

Koordinačné číslo $N_k=7$

a) Pentagonálna bipyramída:

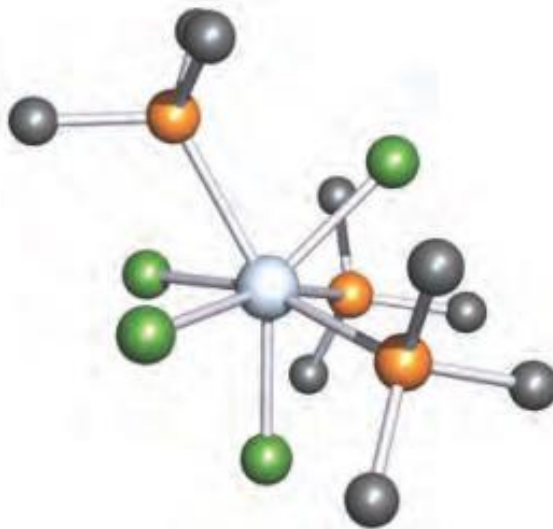
Napr. $[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{HfF}_7]^{3-}$

$[\text{Fe}(\text{N}_5)(\text{NCS})_2]$



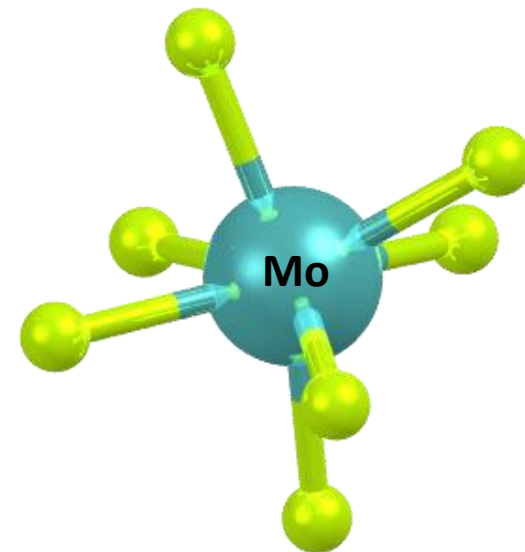
b) Jedenkrát zastrešená
trigonálna prizma

$[\text{TaCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$



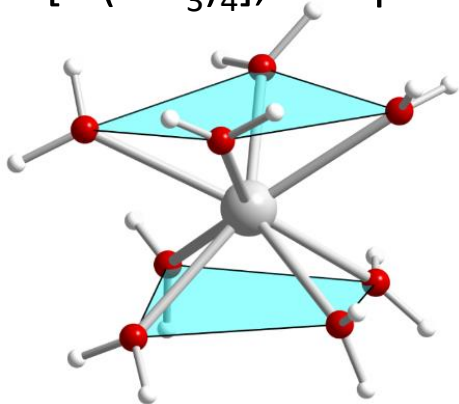
c) *jedenkrát zatrešený
oktaéder*

$[\text{MoF}_7]^-$, $[\text{WF}_7]^-$, $[\text{U}(\text{N}_3)_7]^{4-}$

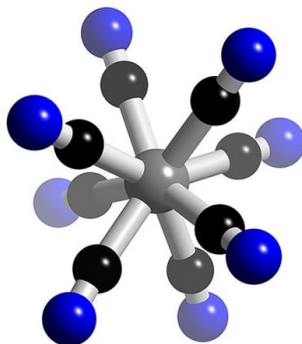


Koordinačné číslo $N_k=8$

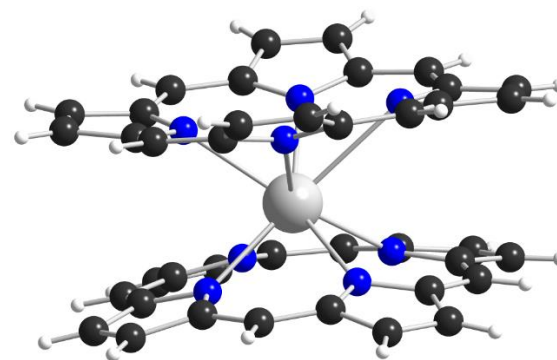
Štvorcová antiprizma: napr. $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$, $[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$, komplexy lantanoidov Ln(III) s porfínovými ligandami



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



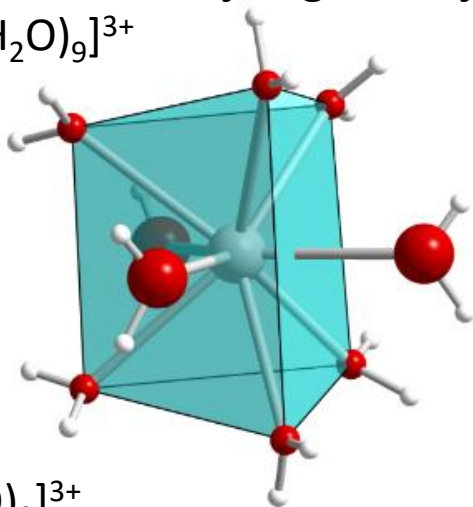
$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$



$[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{porfin})(\text{Hporfin})]$

Koordinačné číslo $N_k=9$

Tvar **trikrát zatrešenej trigonálnej prizmy**
napr $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$



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

Koordinačné číslo $N_k=12$

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

