

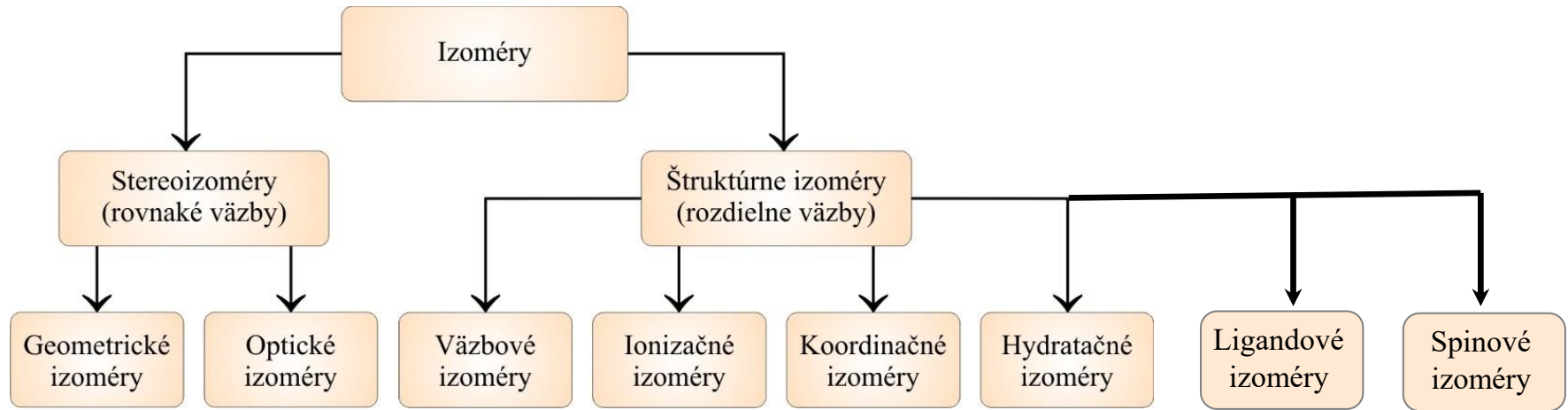
Chémia koordinačných zlúčenín

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.

Izoméria koordinačných zlúčenín

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



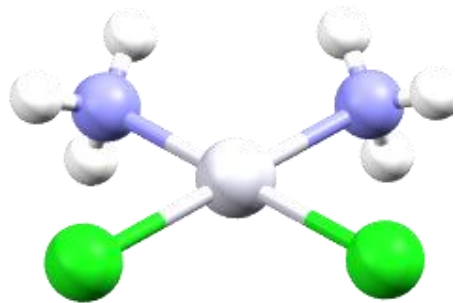
- **Stereoizoméry** majú rovnaký počet a typ ligandov, ako aj rovnaký spôsob viazania donorových atómov, ktoré sa ale líšia svojím rozdielnym umiestnením v priestore.
- **Štruktúrne izoméry** sa líšia v molekulovej štruktúre, ako aj spôsobe viazania – aké ligandy sú viazané na centrálny atóm a cez ktoré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

I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

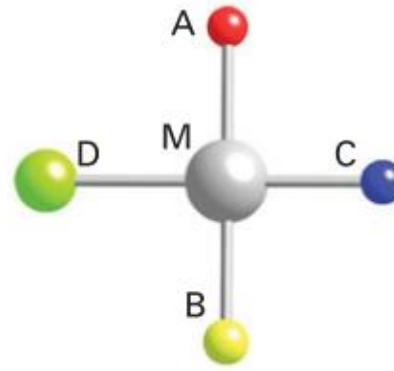
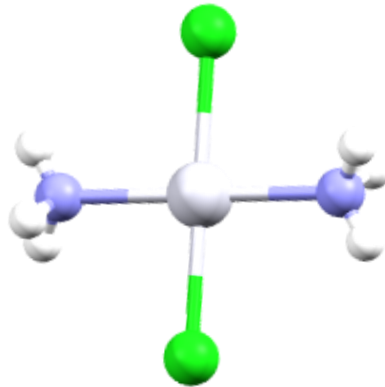
- vyskytuje sa najmä v prípade $N_k = 4$ (štvorec) a 6 s heterogénnou koordinačnou sférou.

$N_k=4$ Štvorcové komplexy typu $[MA_2B_2]$, $[MA_2BC]$, $[M(A-B)_2]$, $[MABCD]$.

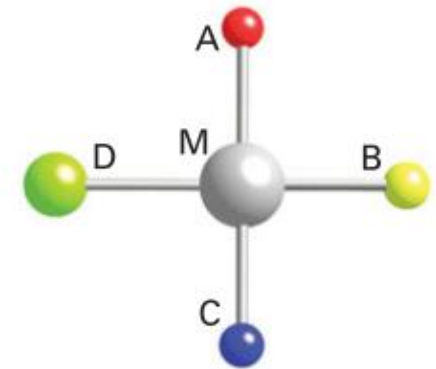
cis- $[PtCl_2(NH_3)_2]$



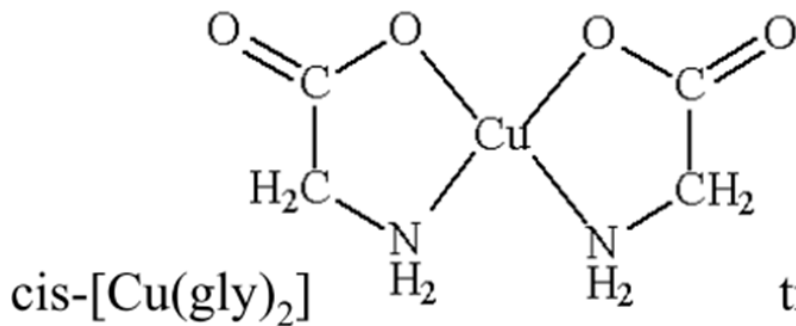
trans- $[PtCl_2(NH_3)_2]$



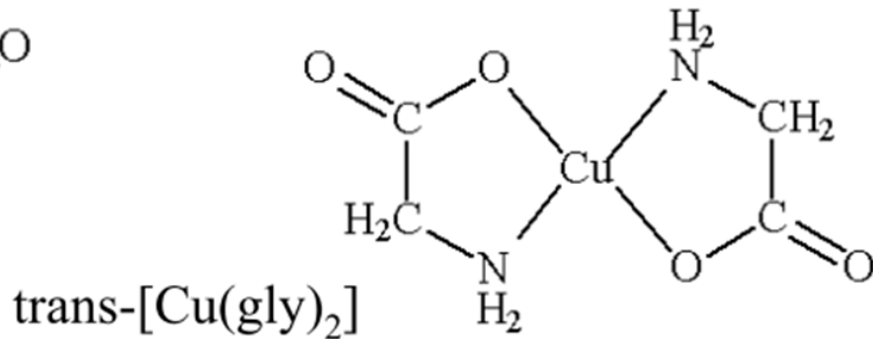
$[MABCD]$, A *trans* to B



$[MABCD]$ A *trans* to C



cis- $[Cu(gly)_2]$

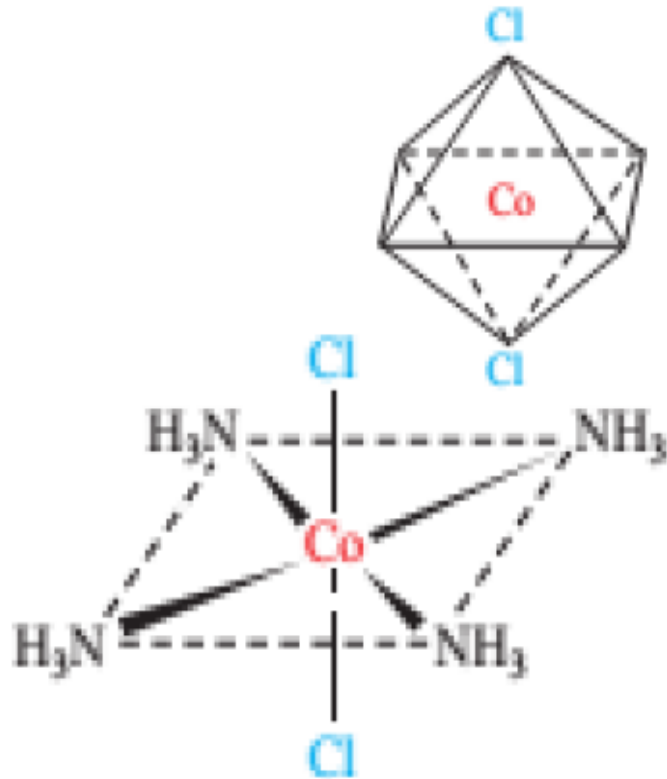


trans- $[Cu(gly)_2]$

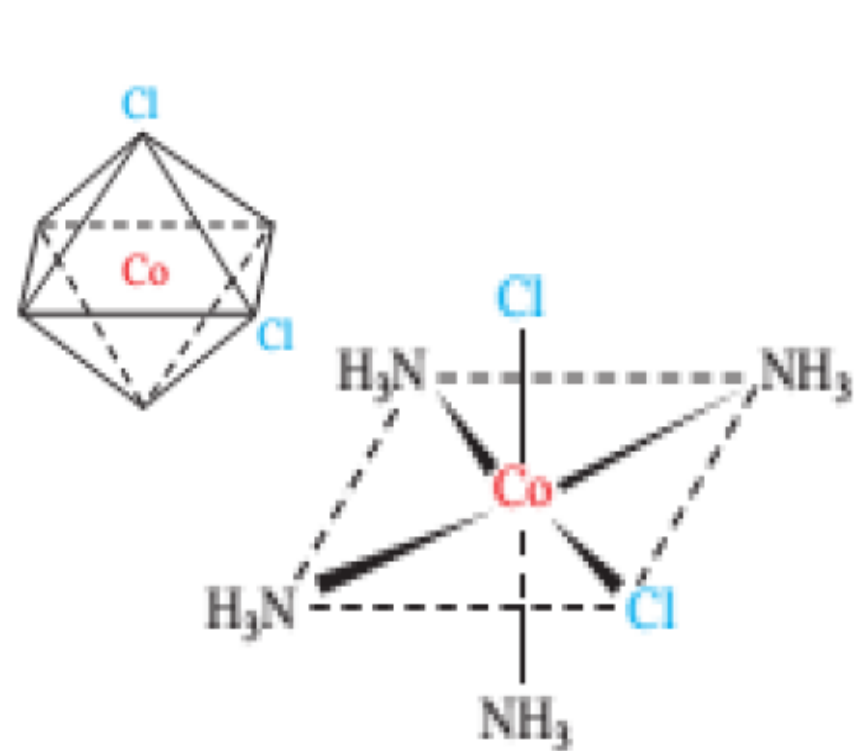
I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

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

$N_k=6$ cis a trans izomerizácia v oktaédrických komplexoch typu $[MA_2B_4]$



trans- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$



cis- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

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

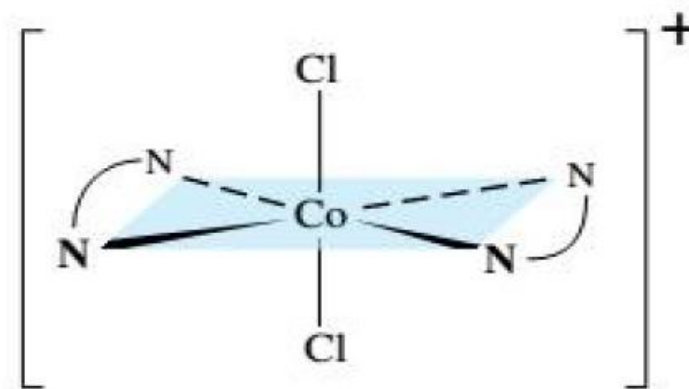
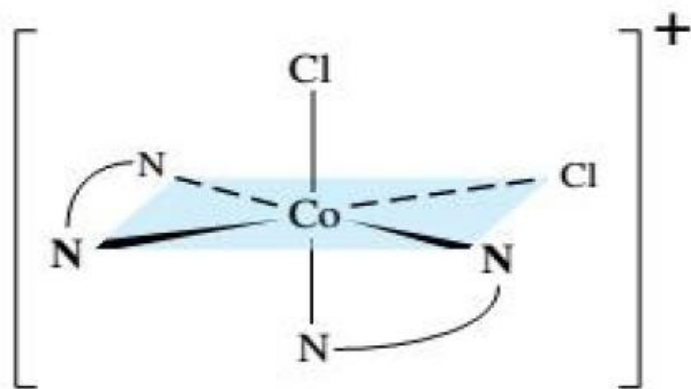
$N_k=6$ cis a trans izomerizácia v oktaédrických komplexoch typu $[MX_2(A-A)_2]^+$



James W. Morgenthaler

cis-[CoCl₂(en)₂]⁺

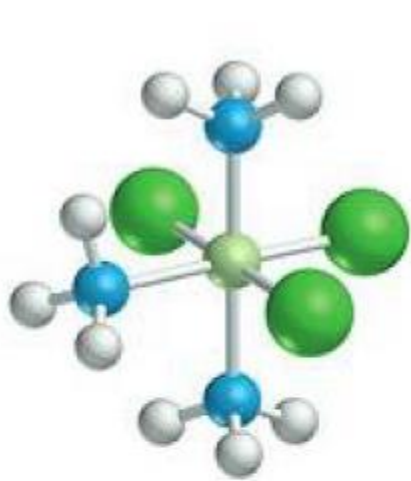
trans-[CoCl₂(en)₂]⁺



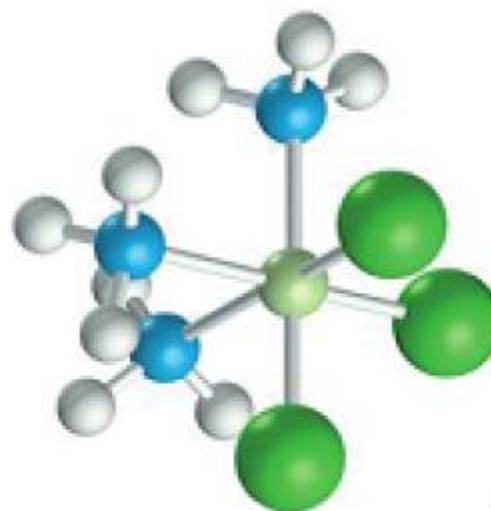
I. Stereoizoméry: 1. Geometrické izoméry

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

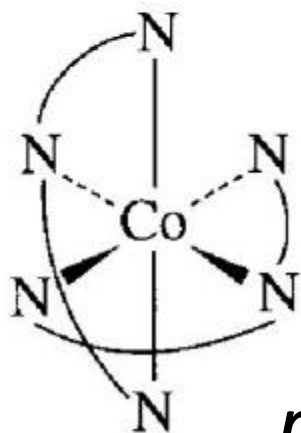
$N_k=6$ mer a fac izomerizácia v oktaédrických komplexoch typu $[MA_3B_3]$, $[MA_3(B-B-B)]$ and $[M(A-A-A)(B-B-B)]$



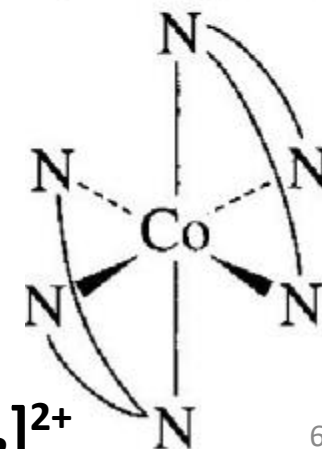
mer-[CoCl₃(NH₃)₃]



fac-[CoCl₃(NH₃)₃]



mer-[Co(dien)₂]²⁺

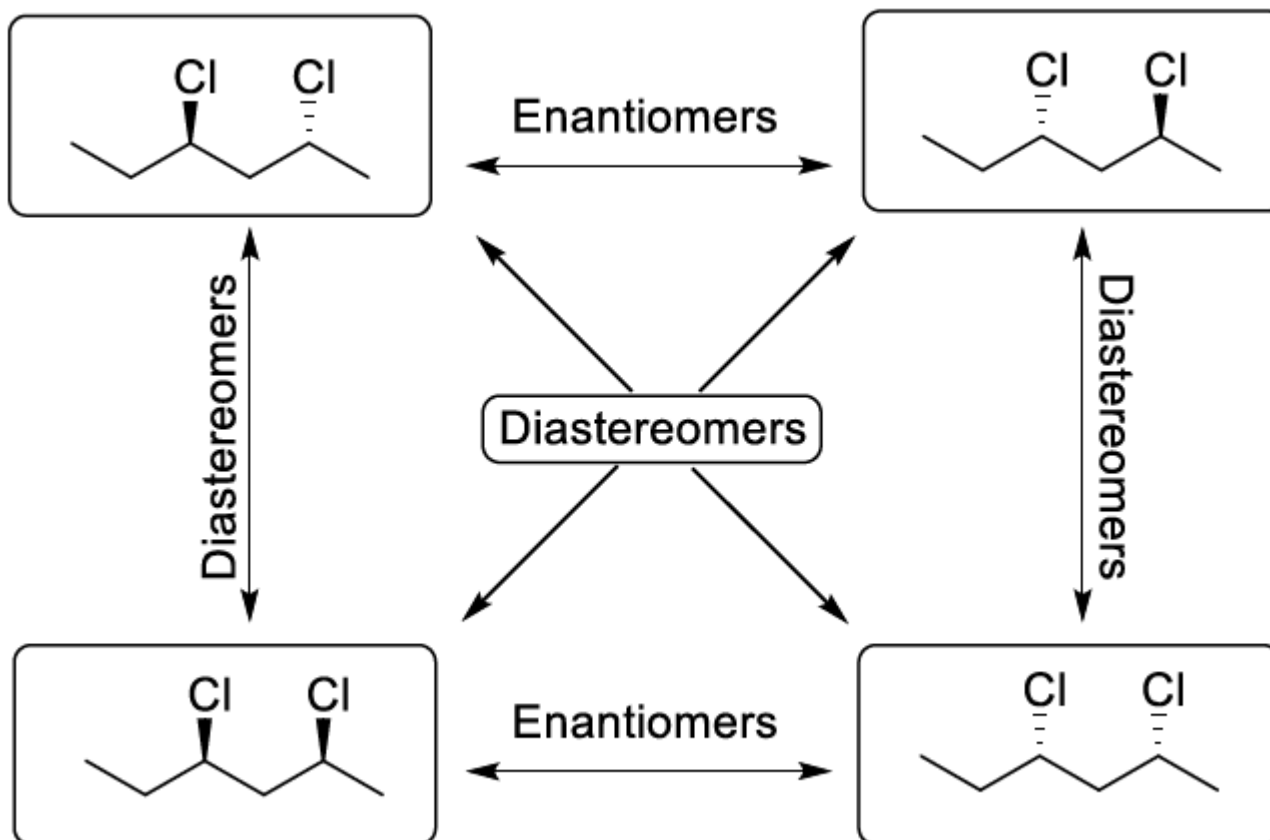


fac-[Co(dien)₂]²⁺

I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

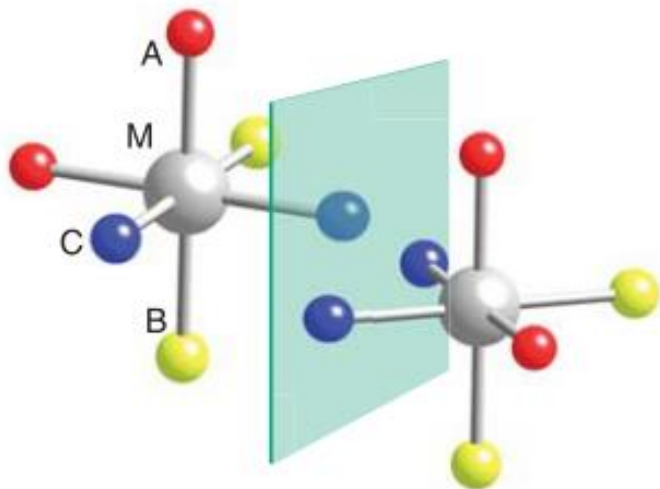
Enantioméry sú chirálne molekuly, ktoré sú navzájom zrkadlovými obrazmi a nie sú vzájomne porovnateľné. Optické izoméry (enantioméry) sú dve častice, ktoré sú voči sebe v takom vzťahu ako predmet a jeho zrkadlový obraz (napr. pravá a ľavá ruka) a nedajú sa navzájom stotožniť rôznymi operáciami symetrie.

Diastereoméry sú stereoizoméry, ktoré nie sú navzájom zrkadlovými obrazmi a nedajú sa navzájom stotožniť rôznymi operáciami symetrie.

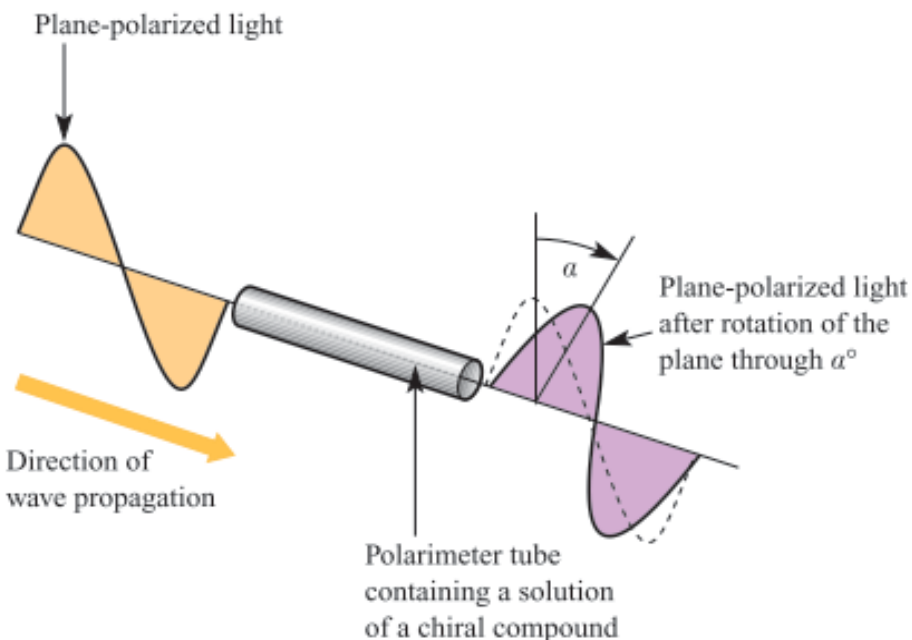
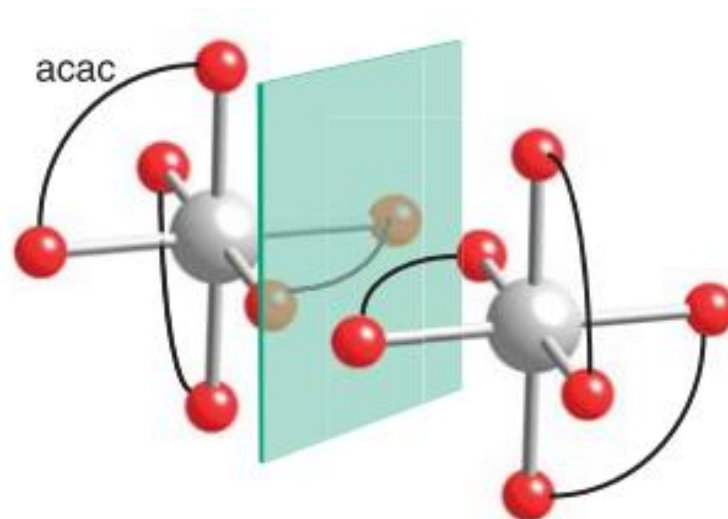


I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

$[MA_2B_2C_2]$ enantiomers



$[Mn(acac)_3]$ enantiomers



Jeden enantiomér chirálnej zlúčeniny otáča rovinu lineárne polarizovaného svetla o charakteristický uhol α . Prístroj používaný na meranie tejto rotácie sa nazýva polarimeter. Uvedený smer (otáčanie v smere hodinových ručičiek pri pohľade na svetlo vychádzajúce z polarimetra) sa označuje ako $+\alpha$. Druhý enantiomér tej istej zlúčeniny otáča rovinu polarizovaného svetla o uhol $-\alpha$.

I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

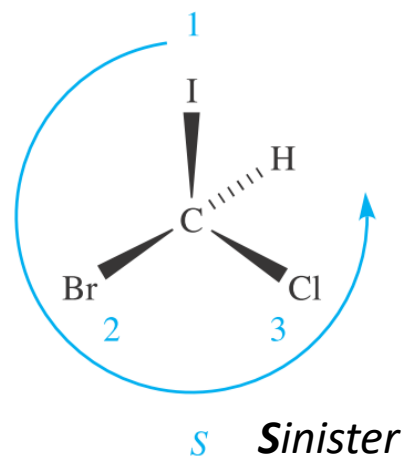
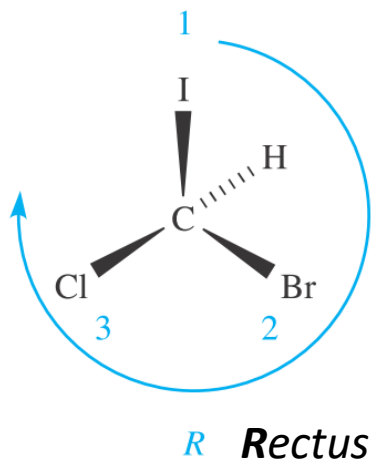
(+) and (-) : špecifická rotácia enantiomérov je rovnaká a opačná, Ak teda dva enantioméry zlúčeniny A majú hodnoty α $+12^\circ$ a -12° , označujú sa ako (+)-A a (-)-A.

d and l : niekedy sa (+) a (-) označujú *dextro-* a *laevo* (odvodené z latinčiny pre pravú a ľavú stranu) a tieto označujú pravotočivú, resp. ľavotočivú rotáciu roviny polarizovaného svetla; *dextro* a *laevo* sa vo všeobecnosti skracujú na *d* a *l*. Zápis +/- alebo *d/l* nie je priamym popisom absolútnej konfigurácie enantioméru (usporiadanie substituentov alebo ligandov), pre ktorú sa používajú nasledujúce prefixy.

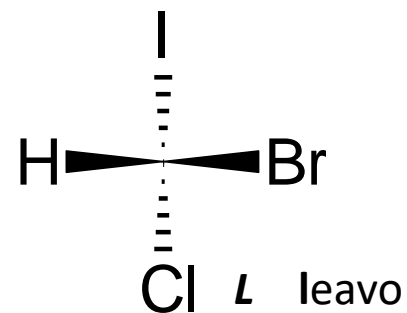
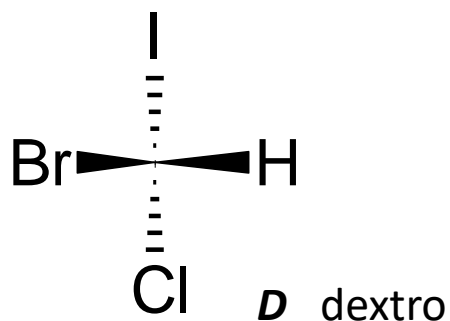
R (rectus) and S (sinister) : vyjadrujú absolútnu konfiguráciu tetraedrických častíc. Konvencia na označovanie chirálnych atómov uhlíka (tetraedrické so štyrmi pripojenými differentnými skupinami) používa Cahn-Ingold-Prelogove pravidlá priority. Alternatívou prefixov R,S sú Fischerove prefixy D/L.

I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

Cahn–Ingold–Prelogova projekcia



Fischerova projekcia



Enantioméry – optické izoméry, ktoré sú navzájom zrkadlovými obrazmi

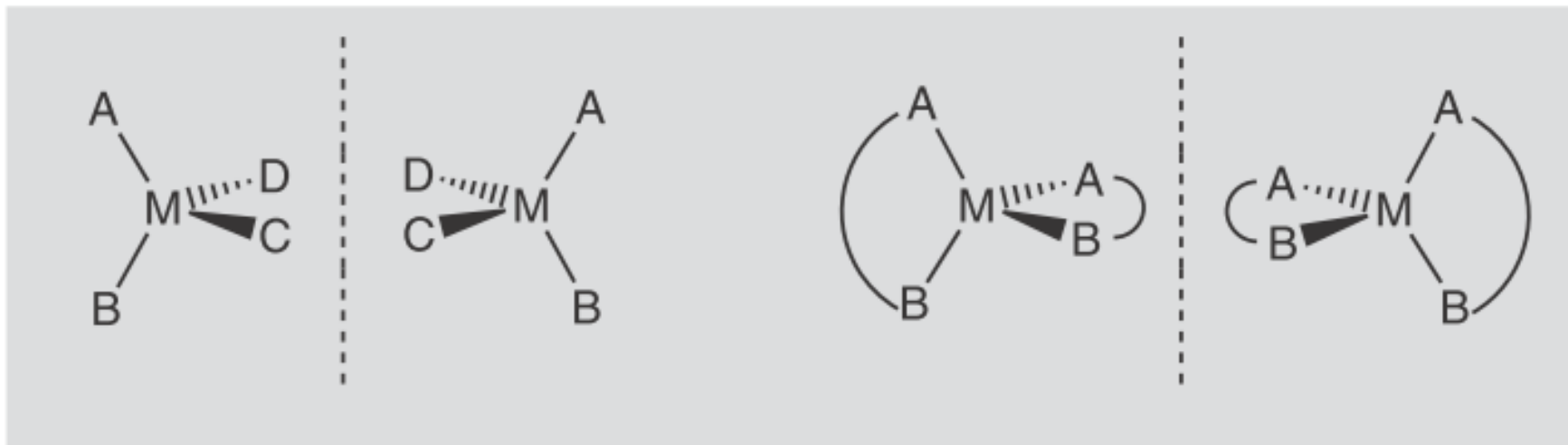
Diastereoméry – optické izoméry, ktoré nie sú navzájom zrkadlový obraz.

I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

Optické izoméry sú ako vzájomný zrkadlový obraz, obsahujú chirálne centrum - CA. Komplexy, ktoré existujú v dvoch alebo enantiomérnych formách, neobsahujú rovinu symetrie alebo os symetrie.

Tetraédrické komplexy $[MABCD]$, $[M(A-B)(C-D)]$ a $[M(A-B)_2]$

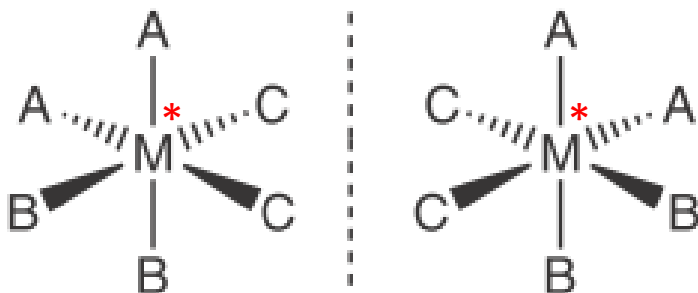
tetrahedral



optical isomers (enantiomers)
(non-superimposable mirror images)

I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

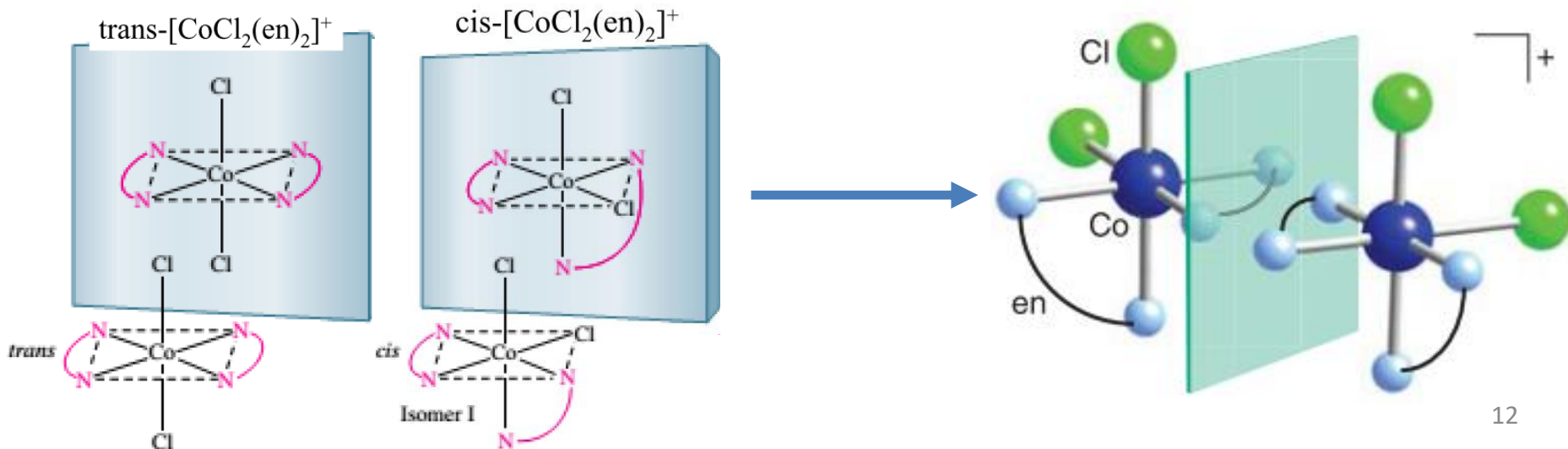
a) Oktaédrické komplexy typu $cis-[MA_2B_2C_2]$



$cis(A), cis(B), cis(C)$

enantiomer

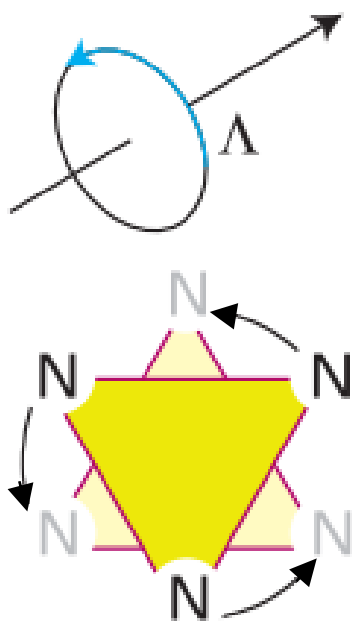
b) Oktaédrické komplexy typu $cis-[MA_2(B-B)_2]$



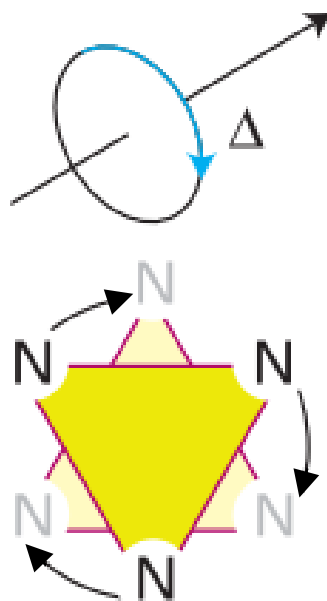
I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

c) Oktaédrické komplexy typu cis-[M(A-A)₃]

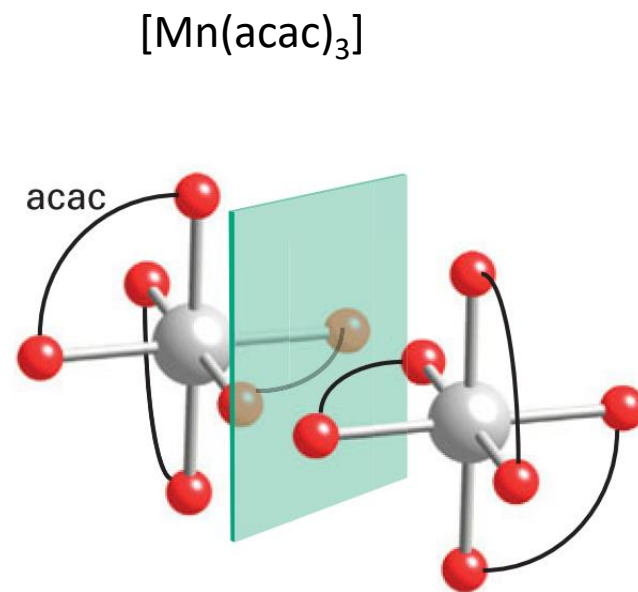
Enantioméry oktaédrických komplexov obsahujúcich tri ekvivalentné bidentátne ligandy A-A a rozlišujú sa pomocou prefixov Δ (delta) a Λ (lambda). Oktaéder sa posudzuje z pohľadu 3-násobnej rotačnej osi a jednotlivé izoméry potom definujú ľavo- alebo pravotočivú špirálu. Tento typ izomérie možno často pozorovať v komplexoch [M(acac)₃]ⁿ, [M(bpy)₃]ⁿ, [M(phen)₃]ⁿ, [M(en)₃]ⁿ, [M(pn)₃]ⁿ, [M(gly)₃]ⁿ...



rotácia v protismere
hodinových ručičiek

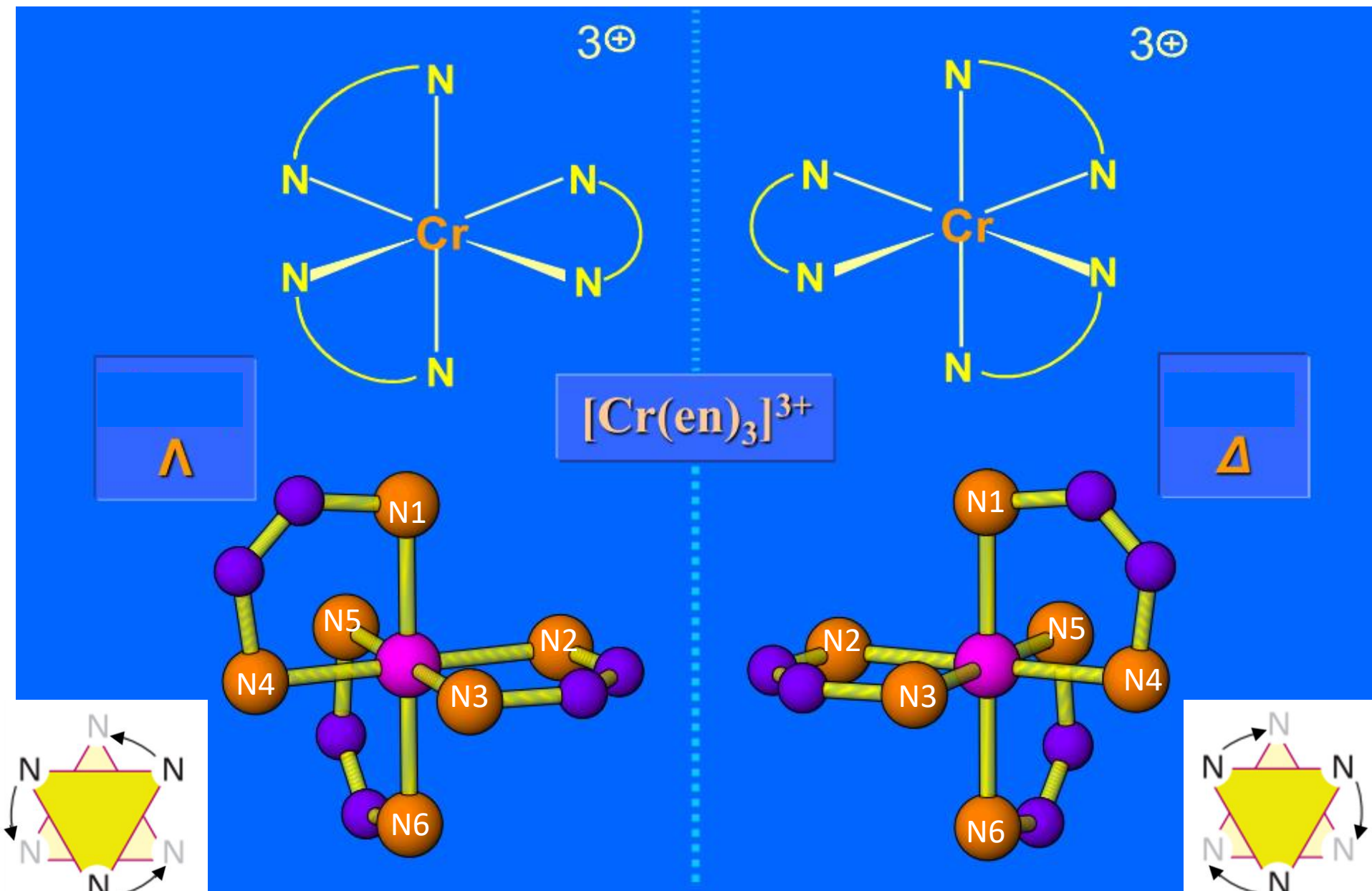


rotácia v smere
hodinových ručičiek



I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

c) Oktaédrické komplexy typu cis-[M(A-A)₃]

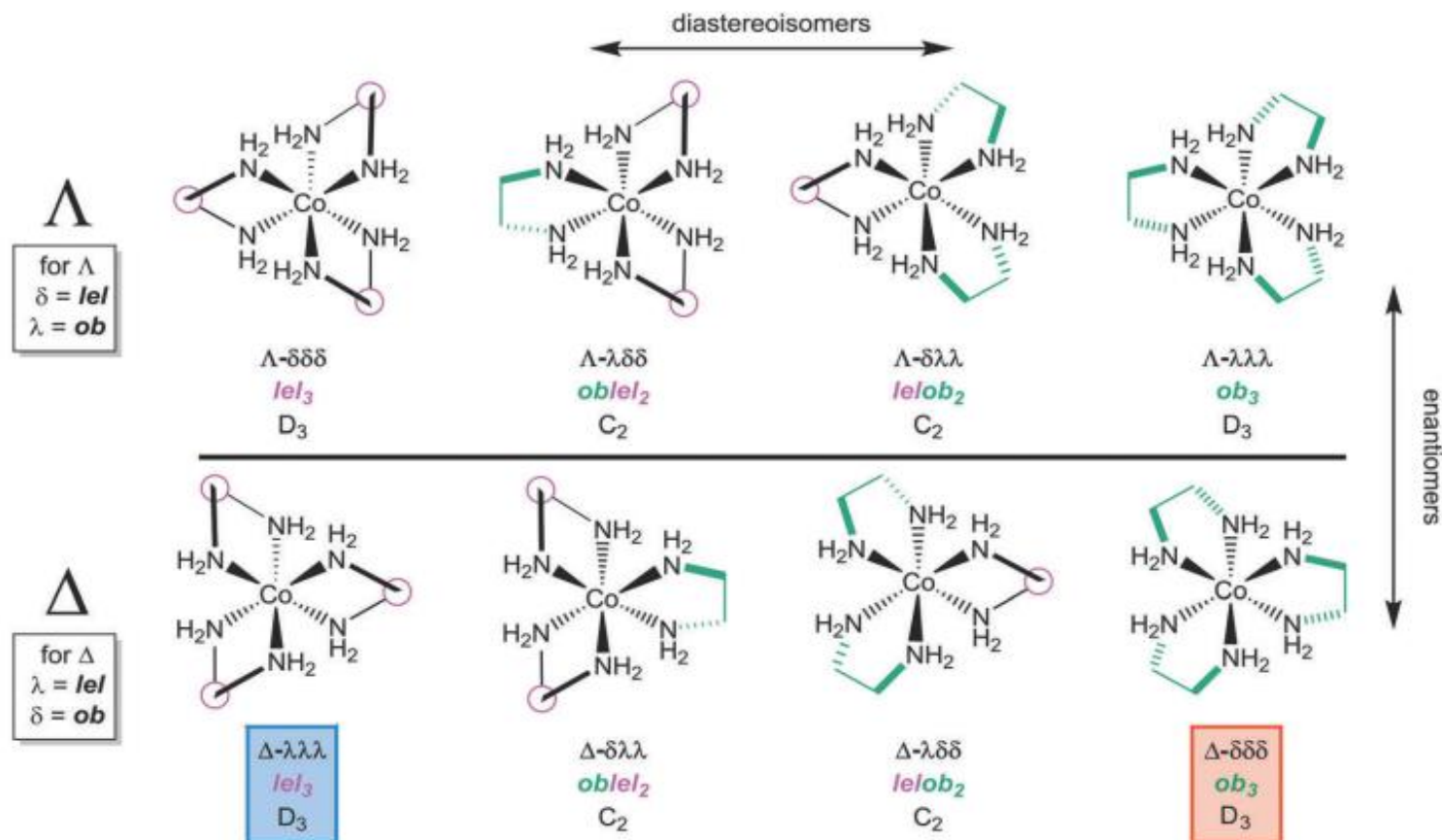


I. Stereoizoméry: 2. Optické izoméry

(doplňujúci slide, nebude na skúške)

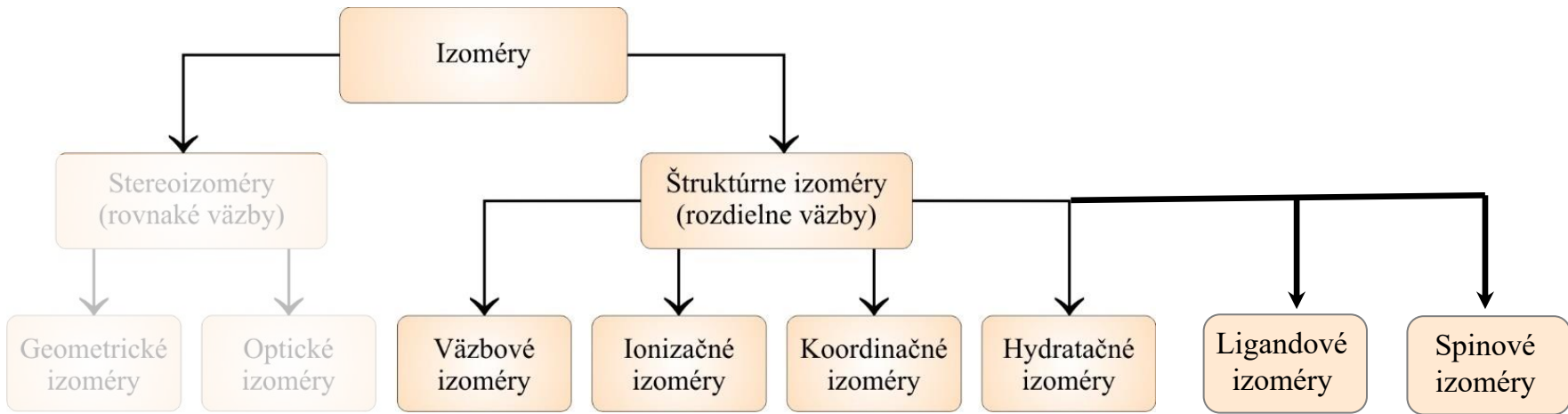
Enantioméry sú chirálne molekuly, ktoré sú navzájom zrkadlovými obrazmi a nie sú vzájomne porovnateľné. Optické izoméry (enantioméry) sú dve častice, ktoré sú voči sebe v takom vzťahu ako predmet a jeho zrkadlový obraz (napr. pravá a ľavá ruka) a nedajú sa navzájom stotožniť rôznymi operáciami symetrie.

Diastereoméry sú stereoizoméry s aspoň dvomi chirálnymi centrami, ktoré nie sú navzájom zrkadlovými obrazmi a nedajú sa navzájom stotožniť rôznymi operáciami symetrie.



Izoméria koordinačných zlúčenín

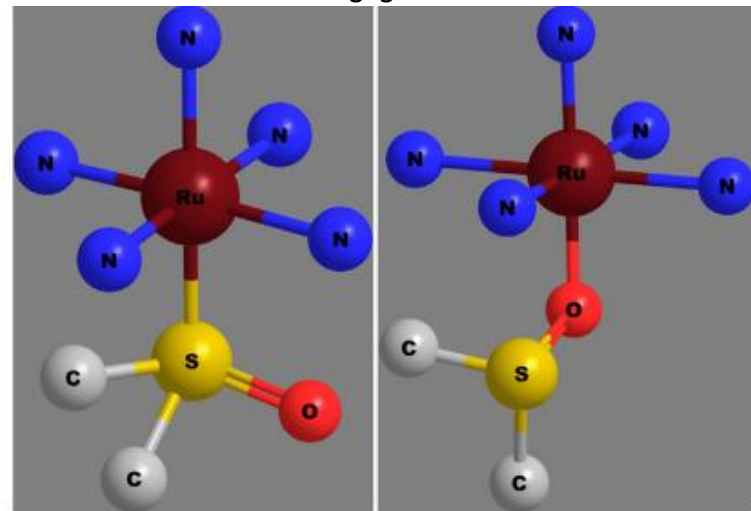
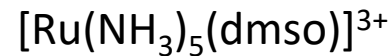
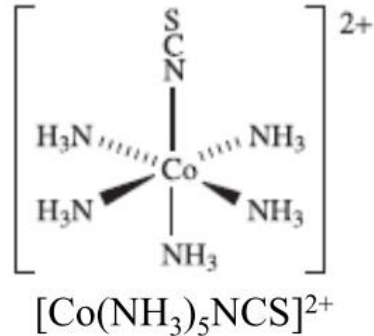
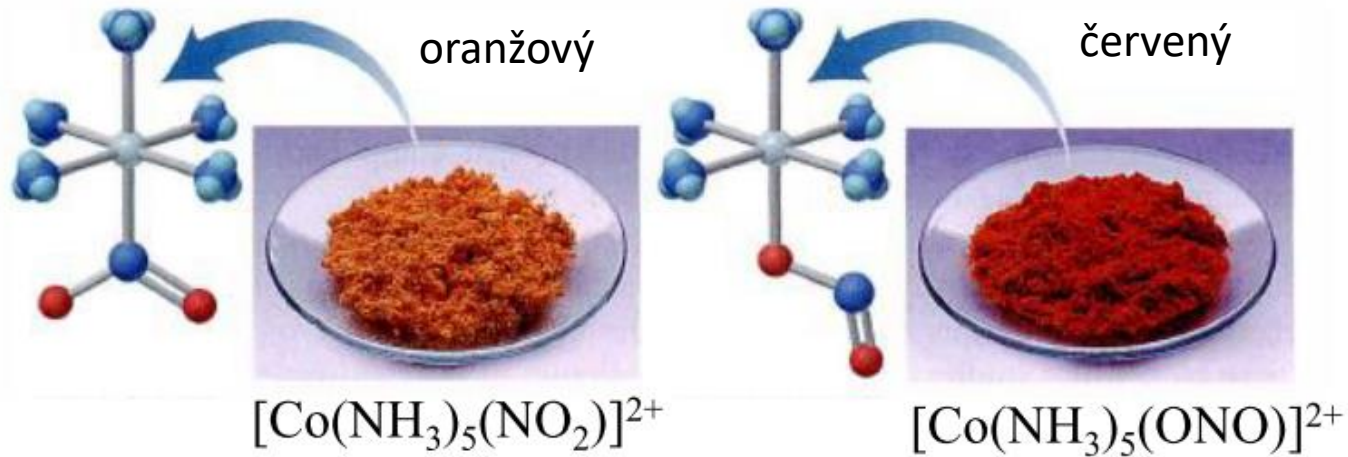
Izoméry sú zlúčeniny s rovnakým sumárnym (molekulovým) vzorcom, ktoré sa líšia štruktúrou, a teda aj fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami.



- **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 koordinačná, väzbová, ionizačná a hydratačná izoméria.

I. Štruktúrne izoméry: 1. Väzbové izoméry

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

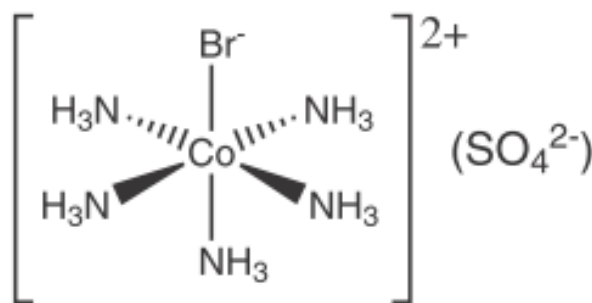


DMSO je ambidentálny S- alebo O- donorový ligand

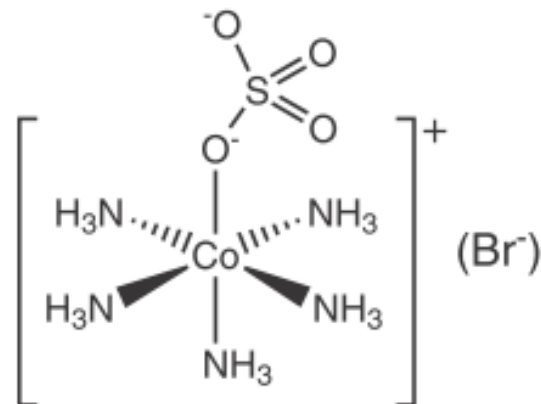
II. Štruktúrne izoméry: 2. Ionizačné izoméry

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

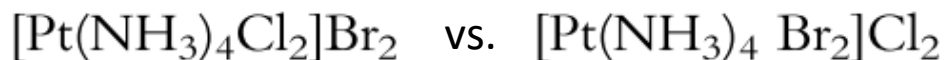
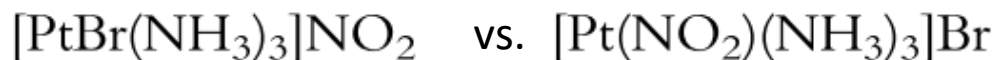


červeno-fialový
(identifikácia s $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$)



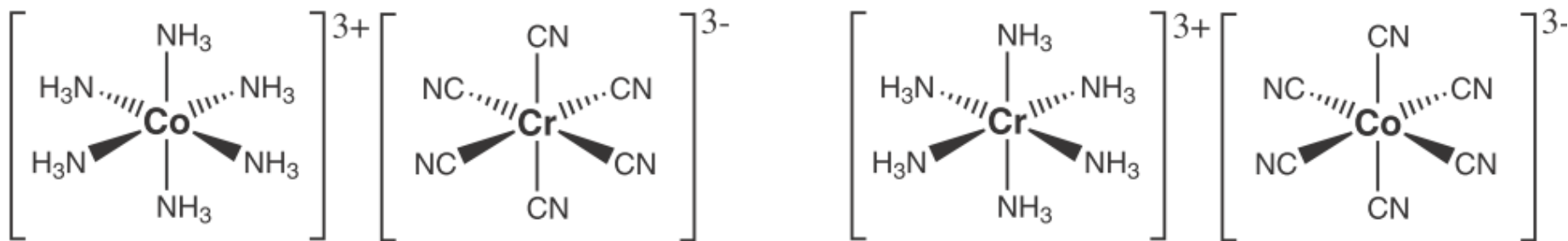
červený
(identifikácia s $\text{Ag}^+(\text{aq})$)

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)



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$



$\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



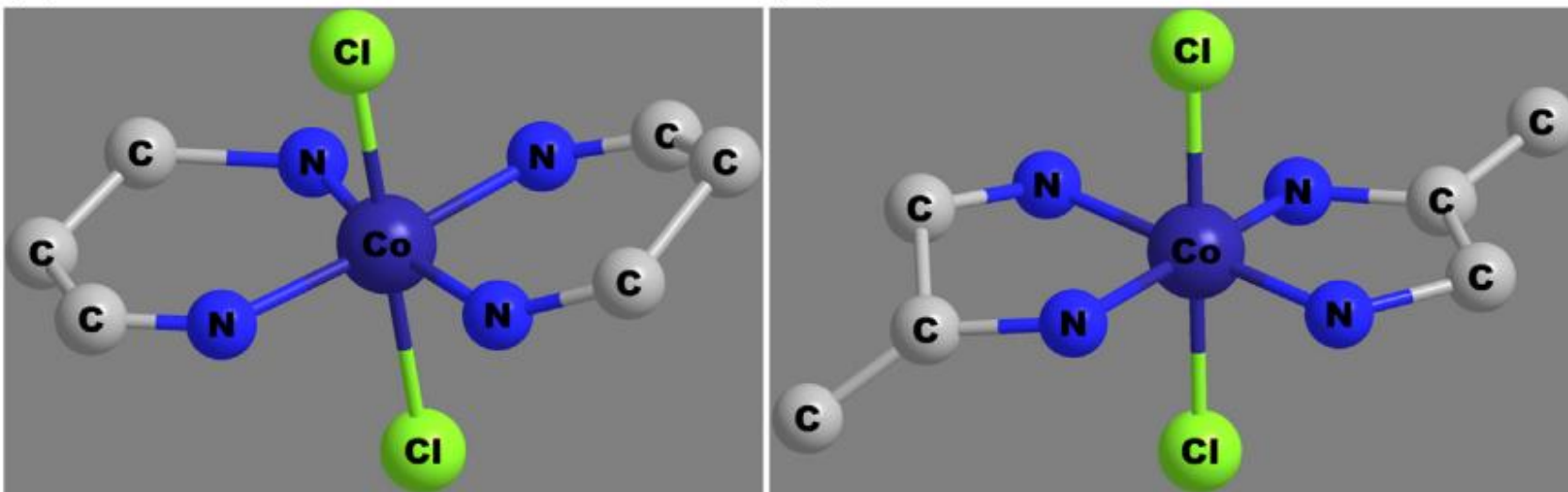
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<ul style="list-style-type: none"> • Gives three chloride ions in aqueous solution • No loss of moisture upon dehydration 	<ul style="list-style-type: none"> • Gives two chloride ions in aqueous solution • Loss of moisture corresponding to two water molecules upon dehydration 	<ul style="list-style-type: none"> • Gives one chloride ion in aqueous solution • Loss of moisture corresponding to three water molecules upon dehydration

II. Štruktúrne izoméry: 5. Ligandové izoméry

Izomérne komplexy obsahujú ligandy, ktoré sú navzájom izomérmi.

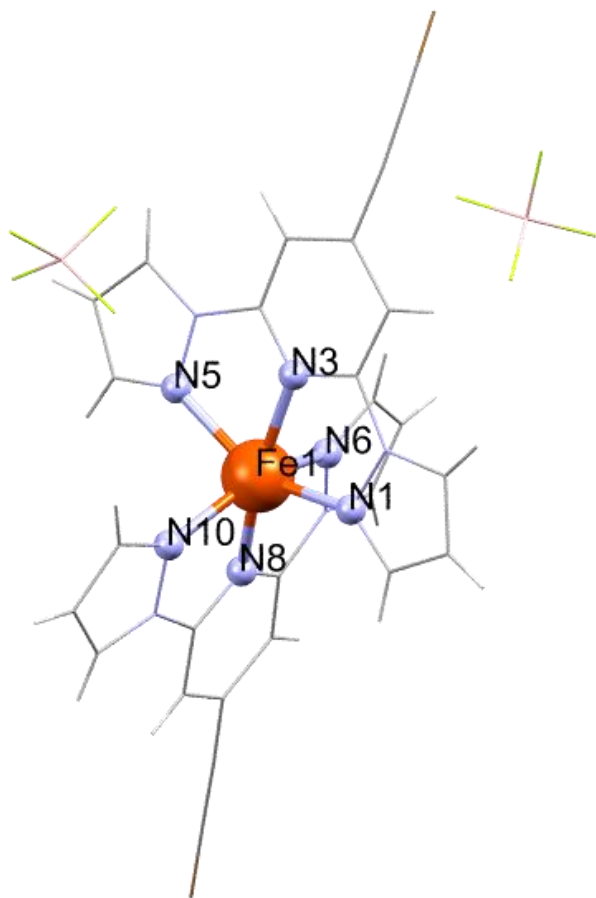
$[\text{CoCl}_2(\text{pn})_2]$ (pn=1,3-diaminopropán) $[\text{CoCl}_2(\text{Me-en})_2]$ (Me-en= 1-metyl-etán-1,2-diamín)



II. Štruktúrne izoméry: 6. Spinové izoméry

Spinové izoméry sú komplexy s rôznym spinovým stavom a rovnakou molekulovou a kryštálovou štruktúrou.

Príklad: $[\text{Fe}(\text{BrC}_2\text{-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{BrC}_2\text{-bpp}$ = 4-bromoacetylene-2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine)



nízkospinový stav
 $(t_{2g})^6(e_g)^0$
diamagnetický

vysokospinový stav
 $(t_{2g})^4(e_g)^2$
paramagnetický

@100 K

@298 K

Fe1-N1= 1.97 Å

Fe1-N1= 2.13 Å

Fe1-N3= 1.89 Å

Fe1-N3= 2.10 Å

Fe1-N5= 1.97 Å

Fe1-N5= 2.15 Å

Fe1-N6= 1.97 Å

Fe1-N6= 2.17 Å

Fe1-N8= 1.89 Å

Fe1-N8= 2.10 Å

Fe1-N10= 1.96 Å

Fe1-N10= 2.16 Å
