

# Koordinačné zlúčeniny

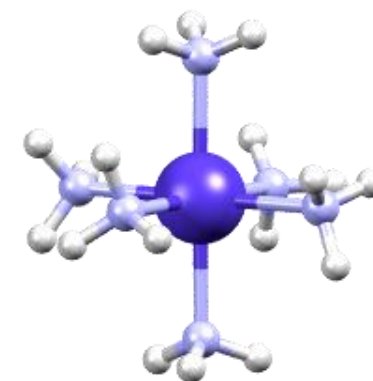
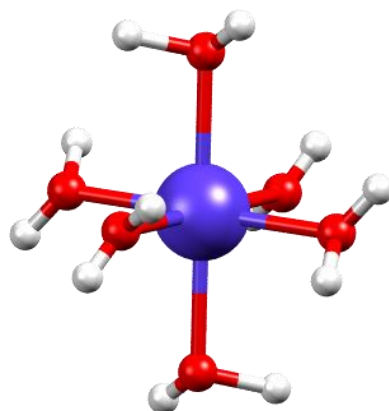
Alfred Werner



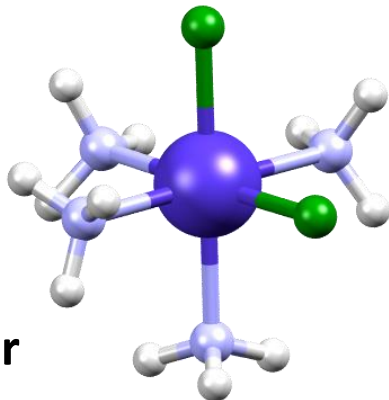
(12.12.1866 – 15.11.1919)

Nobelova cena za chémiu, 1913

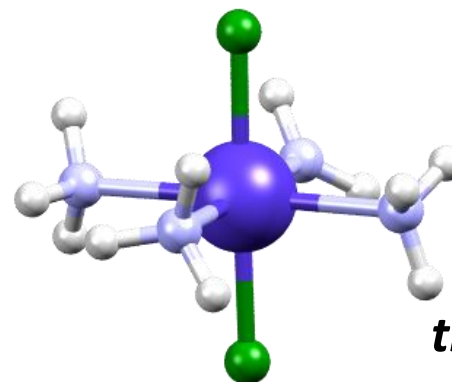
- V roku 1893 predpovedal oktaédrickú štruktúru komplexov prechodných kovov



- Predpovedal geometrickú izomériu v zlúčenine  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$



*cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  izomér  
purpurová farba



*trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  izomér  
zelená farba

# Základné pojmy

**Koordináčna (komplexná) zlúčenina:** zlúčenina zložená len z komplexných častíc (komplexov) alebo z komplexných aj nekomplexných častíc.

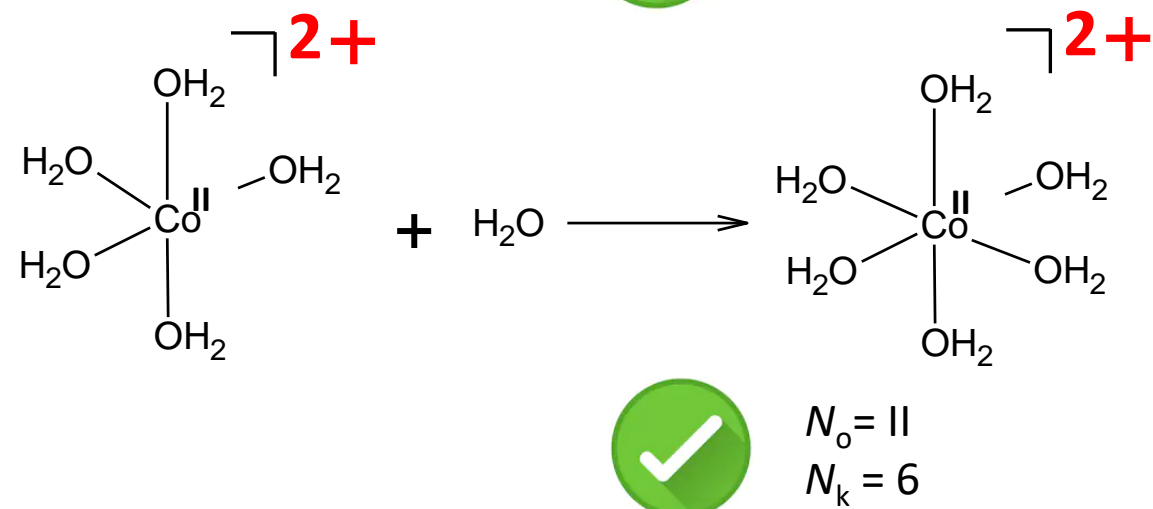
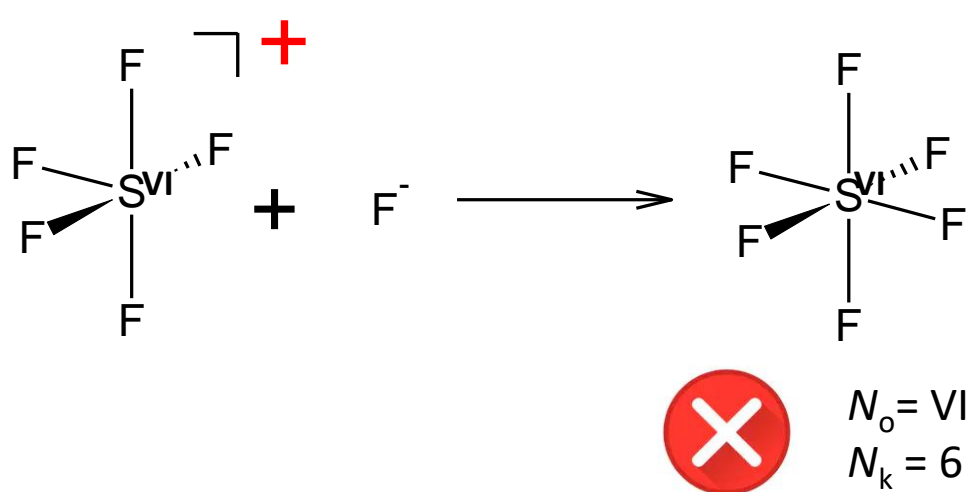
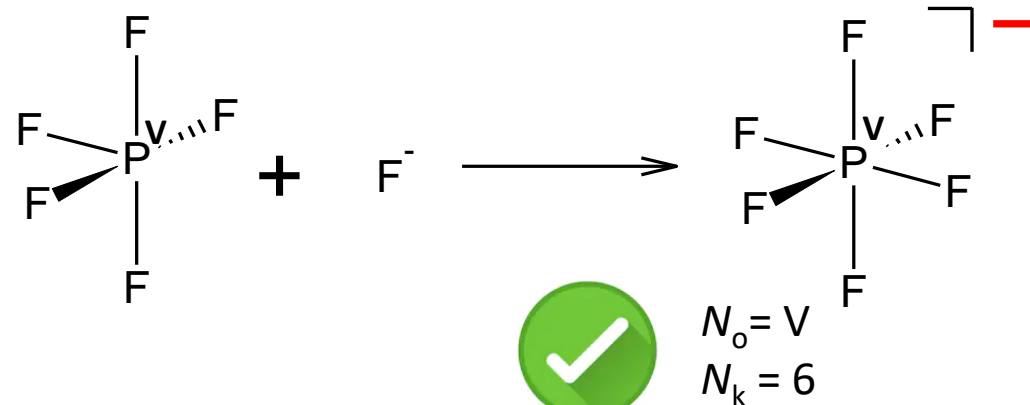
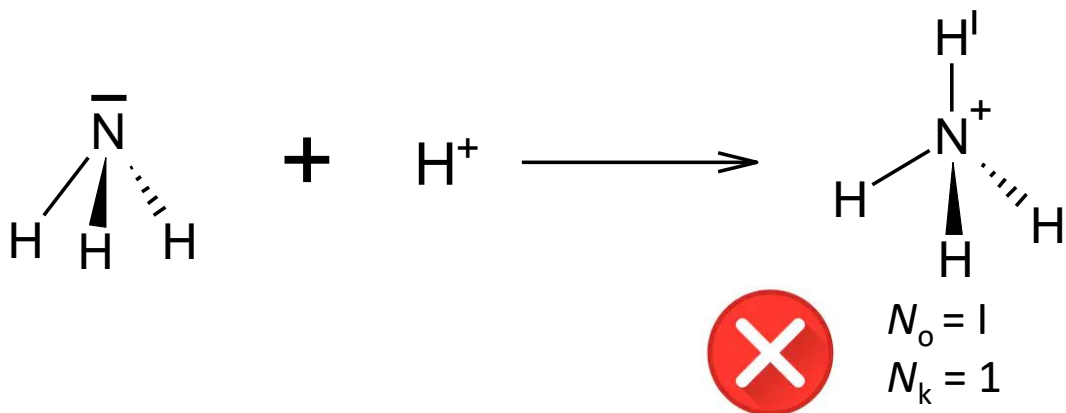
**Komplex (komplexná častica):** molekula alebo ión (komplexný katión alebo anión) zložený z **centrálneho atómu** charakterizovaného oxidačným ( $N_o$ ) a koordinačným ( $N_k$ ) číslom a z **ligandov** (molekuly, ióny), pričom  $N_k > N_o$ . Počet donorových atómov ligandov viazaných s centrálnym atómom vyjadruje **koordinačné číslo  $N_k$** .

**Centrálny atóm:** akceptor elektrónových párov (Lewisova kyselina), má k dispozícii voľné orbitály s vhodnou energiou a symetriou.  $N_o$  centrálnych atómov je zvyčajne kladné, no existujú aj komplexy s  $N_o \leq 0$ .

**Ligandy:** donory elektrónových párov (Lewisové zásady). Ak sa ligand skladá z viacerých atómov (napr.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ), potom atóm priamo viazaný na centrálny atóm sa nazýva **donorový atóm**.

**Koordinačný chromofór** – súbor centrálného a naň viazaných donorových atómov. Ak sú všetky ligandy rovnaké, hovoríme o **homogénnej** koordinačnej sfére. Ak sú k centrálnemu atómu viazané rôzne ligandy, je koordinačná sféra **heterogénna**.

**Komplexotvorné reakcie:** reakcie **Lewisovej kyseliny** s **Lewisovou zásadou**, ktorých priebeh je podmienený vznikom **donorovo-akceptorovej väzby v komplexnej častici**. Nie každá častica, ktorá obsahuje donorno-akceptornú väzbu sa však považuje za komplex. Časticu nazývame komplexom ak platí  $N_k > N_o$ .



# Základné pojmy

- **[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>** – koordinačná zlúčenina

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> - komplexný kation

Co<sup>III</sup> – centrálny atóm  $N_k = 6$ ,  $N_o = III$

NH<sub>3</sub> – ligand

6 x N – donorový atóm

{CoN<sub>6</sub>} – koordinačný chromofór

=> homogénna koordinačná sféra

- **[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** – koordinačná zlúčenina

[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – neutrálny komplex

Pt<sup>II</sup> – centrálny atóm  $N_k = 4$ ,  $N_o = II$

Cl, NH<sub>3</sub> – ligandy

2 x Cl, 2 x N – donorové atómy

{PtCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>} – koordinačný chromofór

=> heterogénna koordinačná sféra

- **K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]** – koordinačná zlúčenina

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> - komplexný anión

Fe<sup>II</sup> – centrálny atóm  $N_k = 6$ ,  $N_o = II$

CN<sup>-</sup> – ligand

6 x C – donorový atóm

{FeC<sub>6</sub>} – koordinačný chromofór

=> homogénna koordinačná sféra

- **[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>]** – koordinačná zlúčenina

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> - komplexný kation

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> – komplexný anión

Co<sup>III</sup> a Fe<sup>III</sup> – centrálny atómy  $N_k = 6$ ,  $N_o = III$

CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> – ligandy

6 x C, 6 x N – donorové atómy

{CoN<sub>6</sub>} – koordinačný chromofór

{FeC<sub>6</sub>} – koordinačný chromofór

=> homogénna koordinačná sféra pre oba komplexné ióny

# Charakteristika a klasifikácia ligandov

**Ligandy:** Počet donorových atómov, ktorými sa ligand koordinuje *na jeden centrálny atóm* vyjadruje **denticita**. Ligand môže byť monodentátny, didentátny, tridentátny (jednodonorový, dvojdonorový, trojdonorový) atď.

- **Monodentátne ligandy:**

$H_2O$  –akva;  $NH_3$  – ammin;  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$   
pyridín (py)

**Ambidentátne ligandy** – sú špeciálny prípad *monodentátnych* ligandov. Obsahujú dva donorové atómy, a na centrálny atóm sa koordinujú jedným z nich

$\underline{C}N^-$  – kyanido;  $\underline{N}C^-$  – izokyanido

$\underline{O}CN^-$  – kyanáto;  $\underline{N}CO^-$  – izokyanáto

$\underline{S}CN^-$  – tiokyanáto;  $\underline{N}CS^-$  – izotiokyanáto

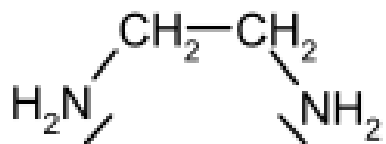
$\underline{Se}CN^-$  – selenokyanáto;  $\underline{N}CSe^-$  – izoselenokyanáto

$N_3^-$  – azido,  $\underline{N}O_2^-$  – nitro,  $\underline{O}NO^-$  – nitrito

# Charakteristika a klasifikácia ligandov

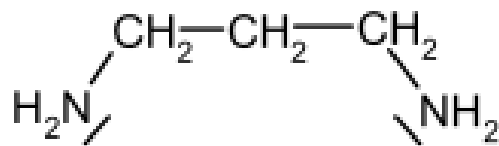
## Príklady viacdentátnych chelátujúcich organických ligandov:

1,2-etándiamín



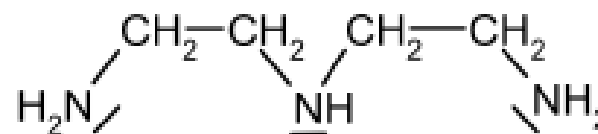
en

1,3-propándiamín



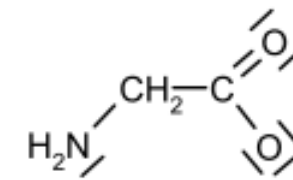
pn

dietyléntriamín

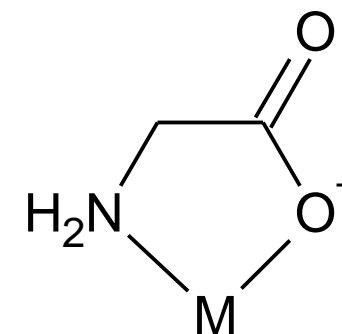
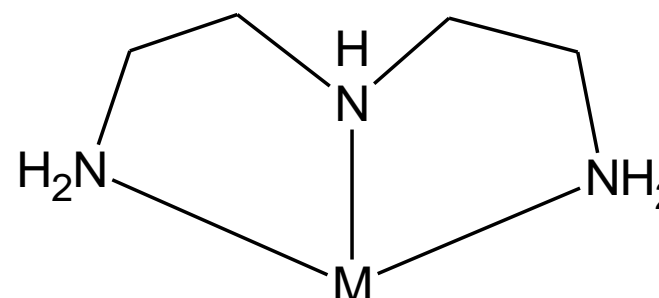
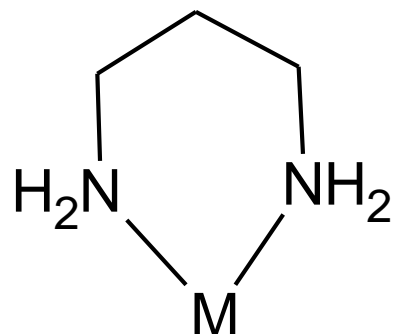
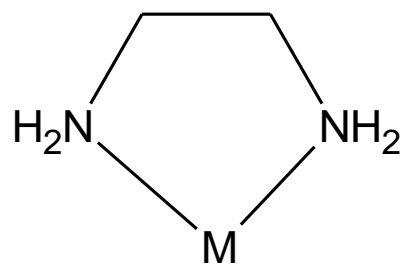


dien

glycináto



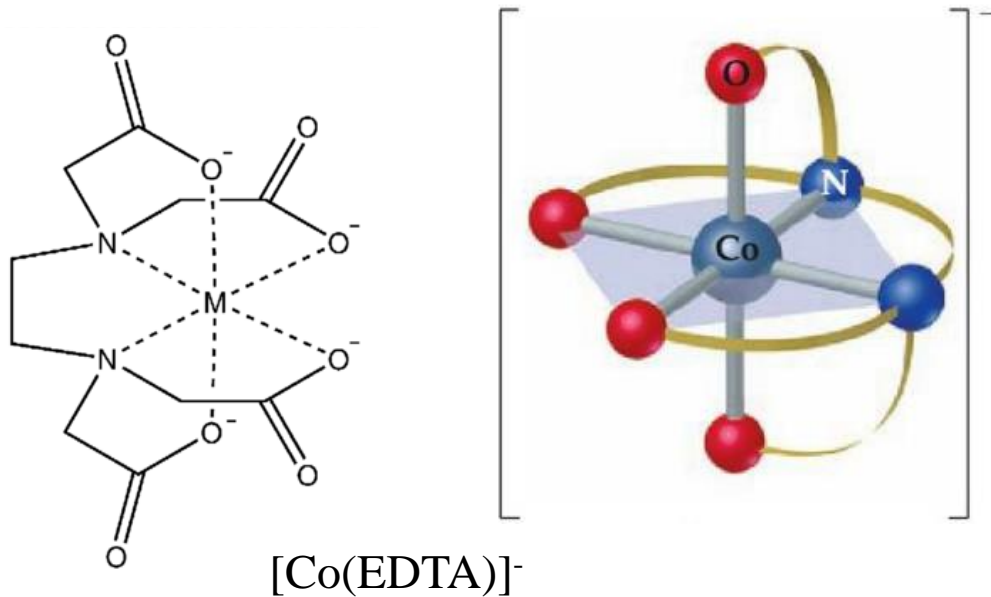
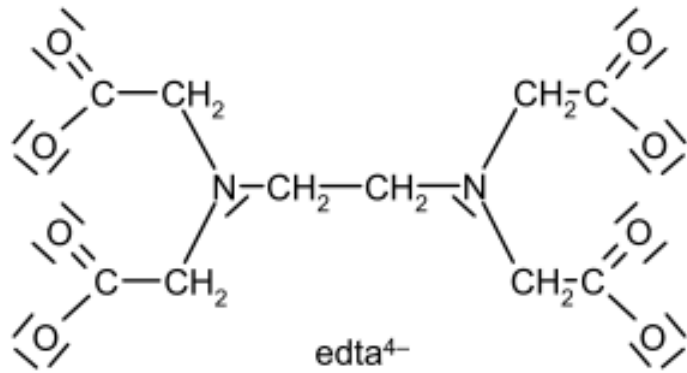
gly<sup>-</sup>



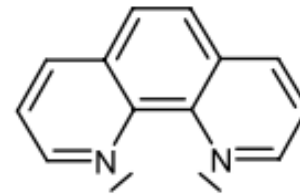
# Charakteristika a klasifikácia ligandov

Príklady viacdentátnych chelátujúcich organických ligandov:

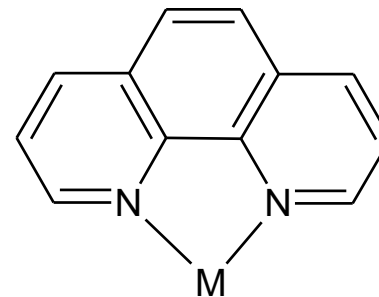
etyléndiamíntetraacetát



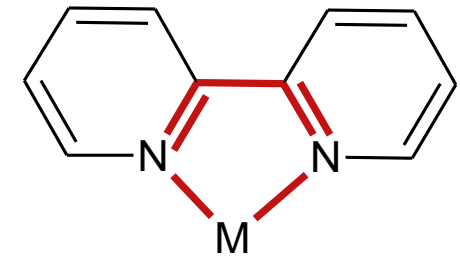
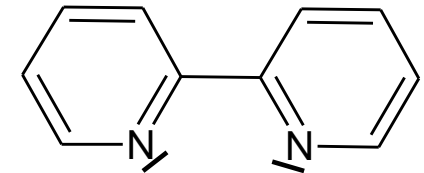
1,10-fenantrolín



phen

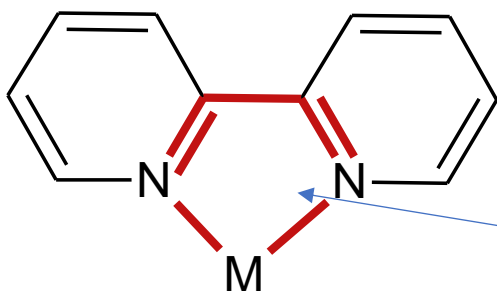


2,2'-bipyridín



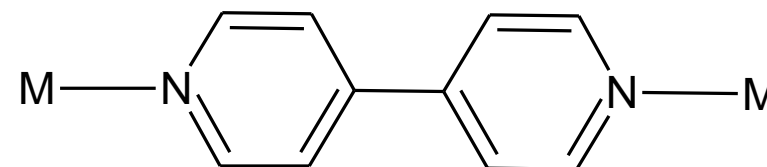
# Charakteristika a klasifikácia ligandov

## Príklady viacdentátnych chelátujúcich organických ligandov:



Päťčlánkový  
intramolekulový  
cyklus

**Chelátovo** koordinovaný ligand 2,2'-bipyridín



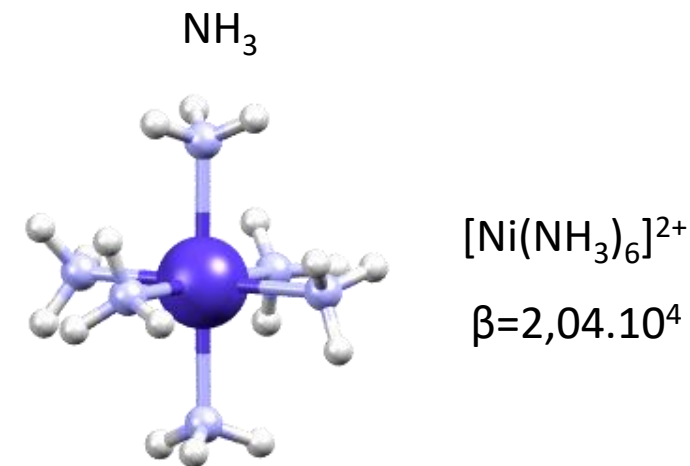
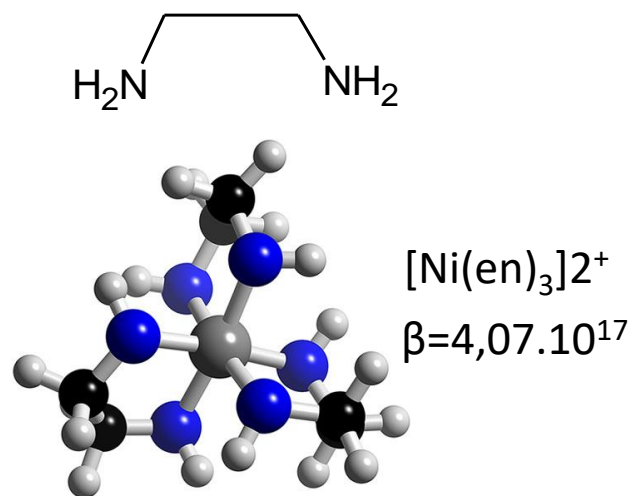
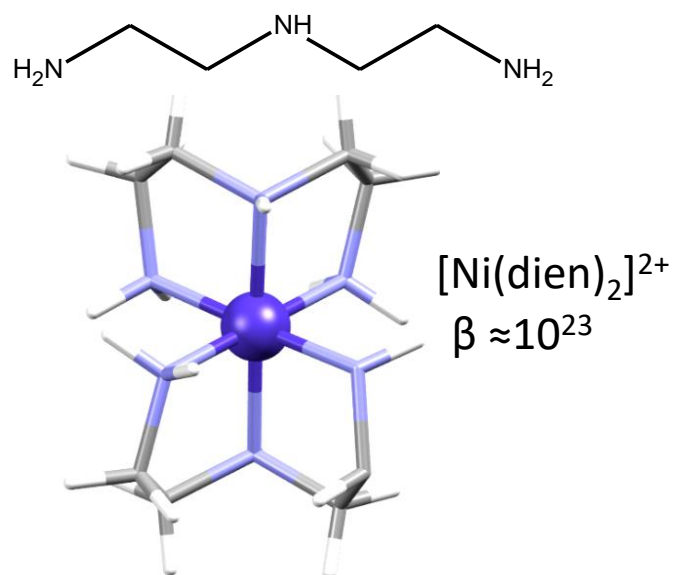
**Mostíkovo** koordinovaný ligand 4,4'-bipyridín.  
4,4'-bipyridín teda nieje chelátový ale mostíkový ligand.



# Charakteristika a klasifikácia ligandov

## Chelátový efekt

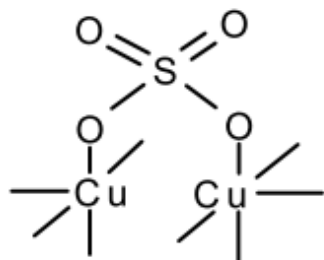
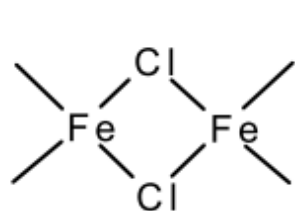
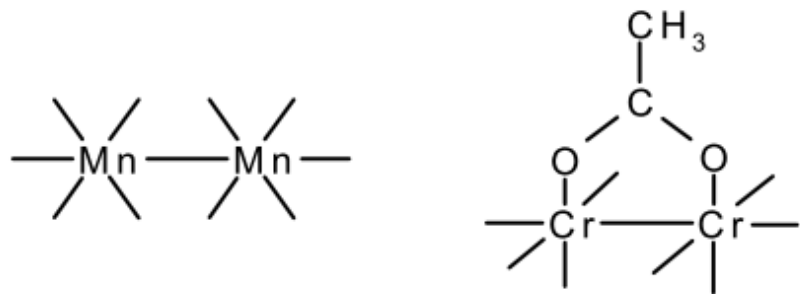
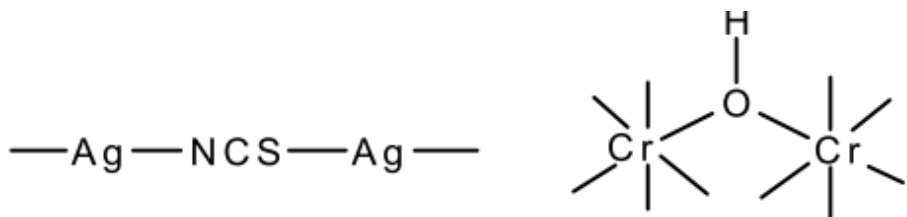
Ligandy obsahujúce tri a viac donorových atómov vytvárajú často viac chelátových kruhov v jednom komplexe



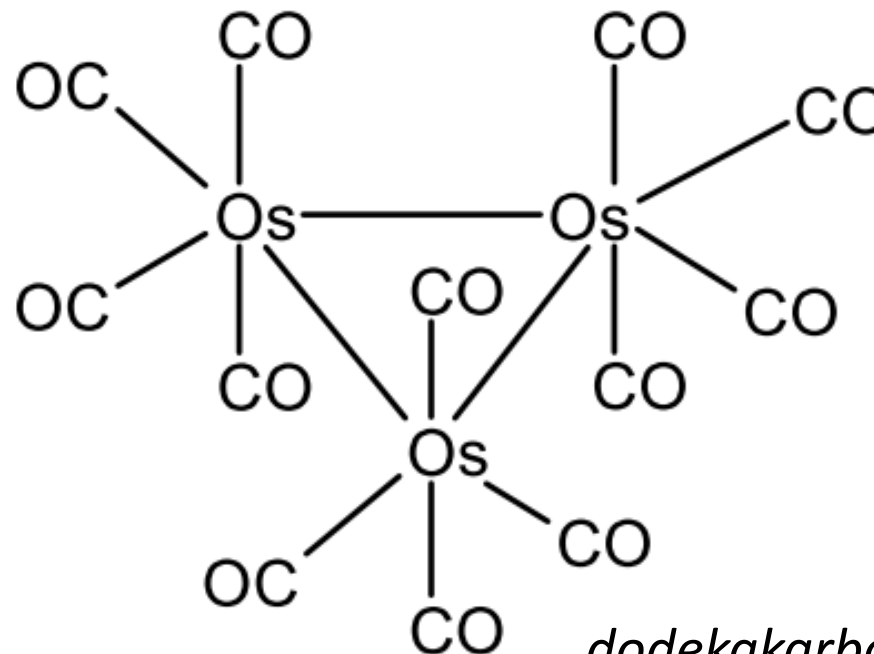
Chelátové komplexy sa často vyznačujú väčšou stálosťou než komplexné zlúčeniny necyklickej povahy s rovnakými donorovými atómami (napr. bis(dietyléntriámín)nikelnatý kation  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{3+}$  je stálejší ako tris(etyléndiamín)nikelnatý kation  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{3+}$ , a ten je stálejší než hexaamminnikelnatý kation  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ). Uvedené zvýšenie stálosti sprevádzané tvorbou kruhov sa nazýva **chelátový efekt**.

# Klasifikácia koordinačných zlúčenín

**Komplexy:** Ak obsahuje komplex viac centrálnych atómov, hovoríme o **dvoj-, troj- alebo viacjadrových komplexoch**. Vo viacjadrových komplexných časticiach sú centrálny atómy navzájom pospájané mostíkovými ligandmi, t.j. jeden ligand je viazaný jedným alebo viacerými donorovými atómami k dvom (alebo viacerým) centrálnym atómom, 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 (z angl. cluster = strapec).



[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]  
dodekakarbonsyltriosmium

# Stereochémia koordinačných zlúčenín

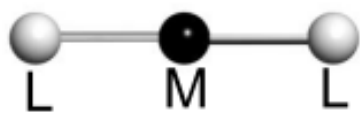
**Koordinačný polyéder** predstavuje rozmiestnenie donorových atómov ligandov v priestore okolo centrálného atómu.

- Dosiahnutie určitého koordinačného čísla je určené predovšetkým:
  - iónovým polomerom centrálného atómu,
  - elektrónovou konfiguráciou a dostupnosťou valenčných orbitálov centrálného atómu,
  - povahou ligandov (donorových atómov).

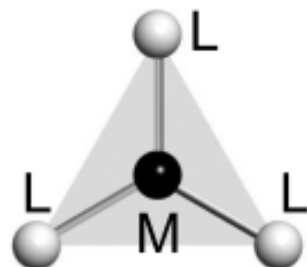
Medzi atómovými orbitálmi, ktoré majú prechodné kovy k dispozícii, hrajú z hľadiska koordinácie dominantnú úlohu  $(n-1)d$ . Tieto sú však v prípade prechodných kovov čiastočne alebo úplne obsadené neväzbovými elektrónmi kovu. Na hodnotu koordinačného čísla teda má vplyv aj počet neobsadených alebo zmenou elektrónovej konfigurácie uvoľnených orbitálov.

Centrálny atómy môžu v komplexoch nadobúdať hodnoty  $N_k$  od 2 do 12, najbežnejšie sú **6**, **4** a **5**. Je potrebné si uvedomiť, že daný centrálny atóm nemusí mať v rôznych komplexoch len jedno koordinačné číslo, resp. pre dané koordinačné číslo len jeden typ koordinačného polyédra napr.  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$   $N_k=4$ , deoxyhemoglobín (obr 23.4)  $N_k=5$  a  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $N_k=6$ .

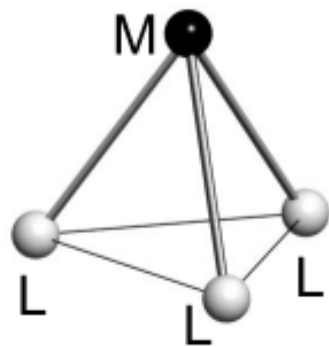
# Stereochémia koordinačných zlúčenín



Koordinačné číslo 2 - pomerne zriedkavé  
komplexy  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Au}^{\text{I}}$  a  $\text{Hg}^{\text{II}}$  - lineárny tvar KP (napr.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$  a  $[\text{AuCl}_2]^-$ ).



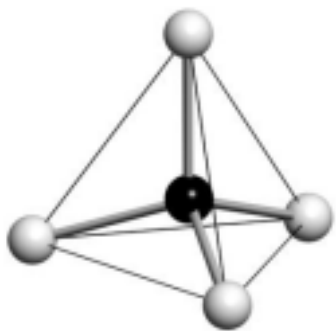
Koordinačné číslo 3 - tiež zriedkavé  
I) komplexy s trigonálnym tvarom KP  
(napr.  $[\text{HgI}_3]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{PH}_3)_3]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ )



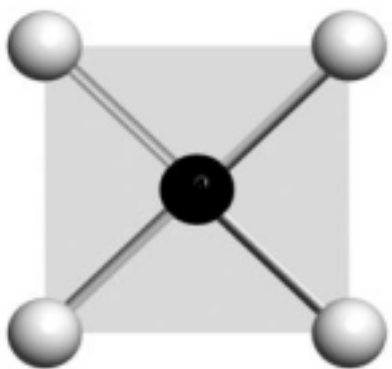
II) Koordinačné číslo 3  
komplexy s trigonálne-pyramidálnym tvarom KP, (napr.  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{SnCl}_3]^-$  - na CA M je voľný elektrónový pár).

# Stereochémia koordinačných zlúčenín

**Koordinačné číslo 4:** veľmi časté, komplexy majú tvar tetraédrický alebo štvorcový. V prípade štvorcového tvaru je potrebná prítomnosť vhodného neobsadeného *d*-orbitálu.



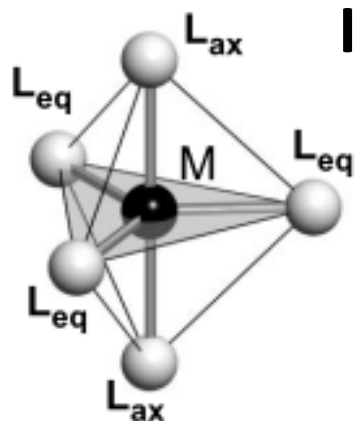
I) Tetraédrický tvar - komplexy prvkov 2. periódy (Li, Be, B a pod.), ktoré majú len 4 valenčné *s*- a *p*-orbitály (napr.  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ), komplexy niektorých prvkov 3. periódy (napr.  $[\text{AlH}_4]^-$  a  $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ ) ako aj 3*d*-, 4*d*- a 5*d*-prvky (napr.  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  a  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  majú konfigurácia  $3d^{10}$ , resp.  $4d^{10}$



II) Štvorcový tvar je stéricky menej výhodný než tetraédrický preto ho tvoria len CA prechodných prvkov kde elektrónová konfigurácia tento tvar preferuje. Š a diamagnetické sú komplexy s konfiguráciou  $d^8$ , ako sú  $\text{Rh}^I$ ,  $\text{Ir}^I$ ,  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Pt}^{II}$  a  $\text{Au}^{III}$  - tento tvar majú všetky komplexy  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Au}^{III}$ , (napr.  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ).

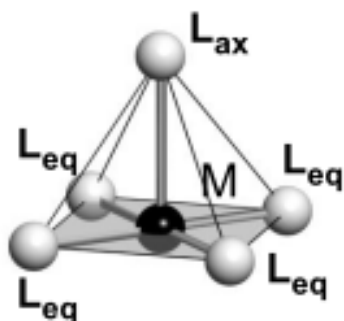
# Stereochémia koordinačných zlúčenín

**Koordinačné číslo 5:** vyskytuje sa menej často ako  $N_k=4$  alebo 6 a komplexy majú tvar trigonálnej bipyramídy (TBP) alebo tetragonálnej pyramídy (TP).



I) **TBP** – najmä komplexy s homogénnou koordinačnou sférou, napr.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{SnCl}_5]^-$  a  $[\text{SiF}_5]^-$ ,

**TBP** – centrálny atóm M je v strede rovnostranného trojuholníka a koncové donorové atómy ligandu L vo vrcholoch tohto trojuholníka - ekvatoriálne ligandy a vo dvoch vrcholoch pyramídy - axiálne ligandy.

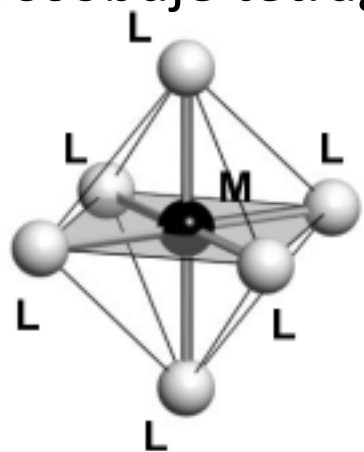


II) **TP** – najmä komplexy s heterog. koord. sférou (napr.  $[\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$ ). **TP** – atóm M je v strede štvorca základne pyramídy a donorové atómy v rohoch základne (štyri ekvatoriálne ligandy) a vrchole pyramídy (jeden axiálny ligand).

Malý energetický rozdiel:  $\text{TBP} \rightleftharpoons \text{TP}$   
napr.  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  v tej istej zlúčenine **TBP** aj **TP**

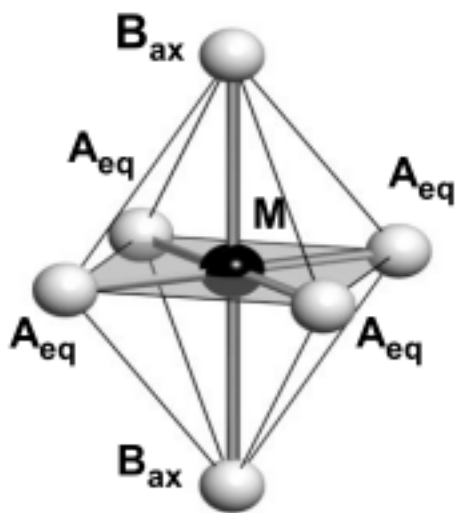
# Stereochémia koordinačných zlúčenín

**Koordinačné číslo 6:** vyskytuje sa často a komplexy majú oktaédra. V prípade komplexov s heterogénnou koordinačnou sférou pozorujeme deformovanosť oktaedrického tvaru čo spôsobuje tetragonálno-pyramidálny tvar.



Najbežnejšie **O** komplexy s homogénnou koordinačnou sférou sú  $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ,  $[M(NH_3)_6]^{n+}$ ,  $[MX_6]^{n-}$ ,  $[M(CN)_6]^{n-}$ .

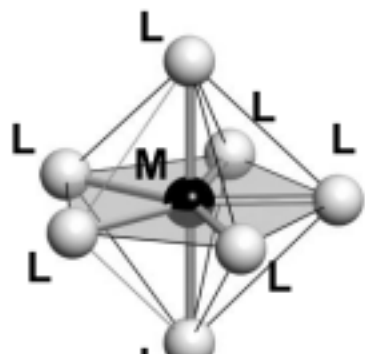
Významné sú aj **O** chelátové komplexy, napr.  $[Ni(en)_3]^{2+}$  - zvyčajne pravidelný oktaéder.



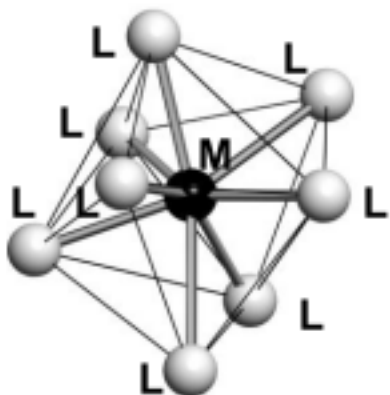
Komplexy trans- $MA_4B_2$  majú tvar skrátenej alebo predĺženej tetragonálnej bipyramídy. Axiálne ligandy – donorové atómy na osi z vo vrcholoch **O**. Ekvatoriálne ligandy – donorové atómy na osiach x a y vo vrcholoch oktaédra. Vzdialenosti donorových atómov ekvatoriálnych a axiálnych ligandov od centrálného atómu sú rôzne.

# Stereochémia koordinačných zlúčenín

Koordinačné čísla 7 – 12 - v KZ d-prvkov sa vyskytujú zriedkavo.



Pri koordinačnom čísle 7 sa stretávame s pentagonálnou bipyramídou, ktorá bola potvrdená v prípade aniónov  $[\text{UF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$  a  $[\text{HfF}_7]^{3-}$ .



V tetranitrátokomplexoch  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  a  $\text{Zn}^{\text{II}}$   $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{q-}$ , ktoré majú koordinačný polyéder tvaru *dodekaédra*, je koordinačné číslo centrálnych atómov 8.

Vysoké koord. čísla - prvky 5. a 6. periódy, napr. v  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ,  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ , ale najčastejšie pri atómoch lantanoidov a aktinoidov (f-orbitály). Napr. v  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  ( $N_k = 9$ ),  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  ( $N_k = 12$ ).



# Izoméria koordinačných zlúčenín

**IZOMÉRY:** zlúčeniny s rovnakým chemickým zložením, líšiac sa štruktúrou a teda aj fyzikálno-chemickými vlastnosťami.

Pri koordinačných zlúčeninách rozlišujeme dva typy izomérov:

- **Štruktúrna izoméria** – izoméry obsahujú odlišné chemické väzby

- Hydratačná (solvatačná)
- Koordinačná
- Väzbová
- Ionizačná

- **Stereoizoméria** - izoméry obsahujú rovnaké chemické väzby, avšak rôzne rozmiestnené v priestore

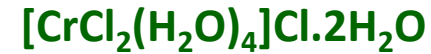
- Geometrická
- Optická

# Izoméria koordinačných zlúčenín

## Štruktúrna izoméria

a) **Hydratačná izoméria:** dané izoméry majú molekulu vody vystupujúcu ako ligand v jednom prípade a ako kokryštalizovaný hydrát v prípade druhom. Napr.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (fialový) vs.  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (svetlo zelený) vs.  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tmavo zelený)

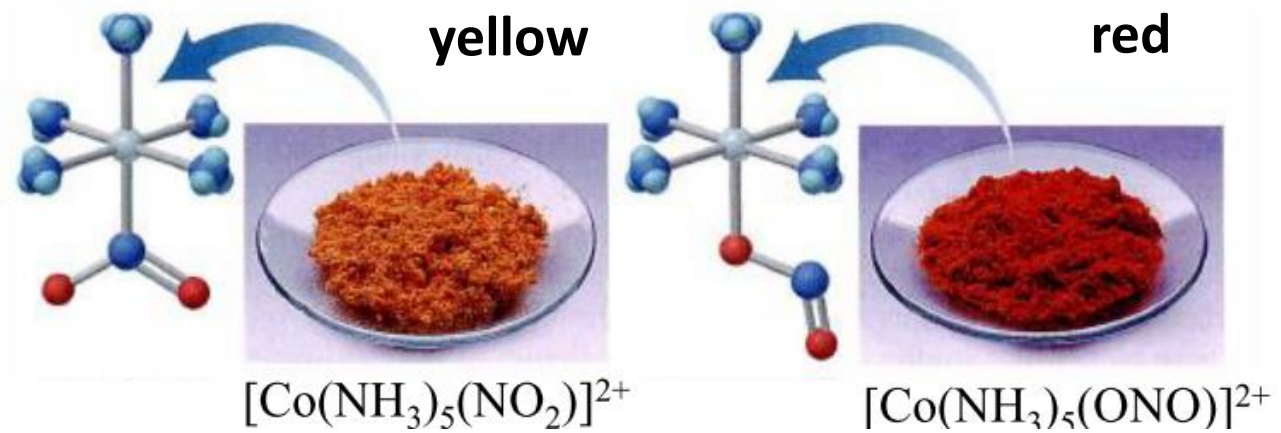
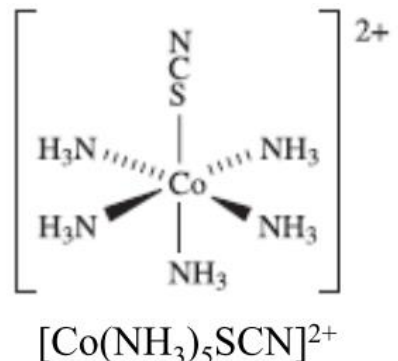
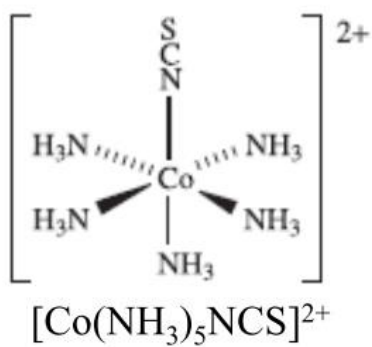


b) **Koordinačná izoméria:** vyskytuje sa iba v koordinačných zlúčeninách obsahujúcich aj komplexný kation aj komplexný anión. Koordinačné izoméry majú vzájomne vymenené ligandy medzi centrálnymi atómami kationu a aniónu, napr.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  vs  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

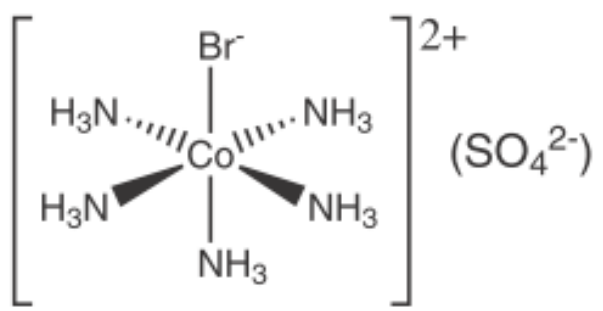
# Izoméria koordinačných zlúčenín

## Štruktúrna izoméria

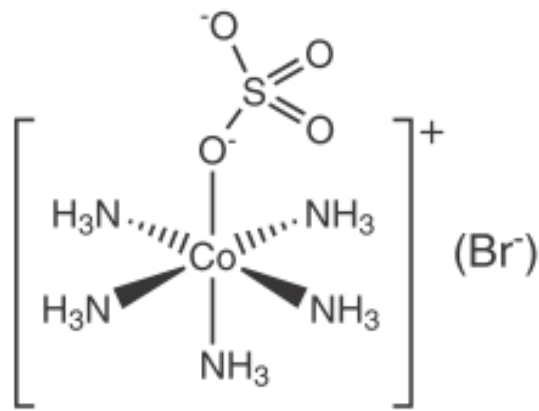
c) **Väzbová izoméria:** vyskytuje sa v prípade koordinačných zlúčenín obsahujúcich ambidentátne ligandy napr.



d) **ioznizačná izoméria:** dané izoméry majú rovnaké skupiny vystupujúce ako ligand v jednom prípade a ako protión v prípade druhom. napr  $[\text{Co}(\text{Br})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  vs.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$



červeno-fialová farba

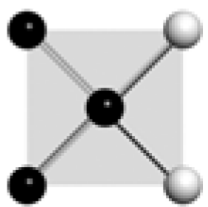


červená farba

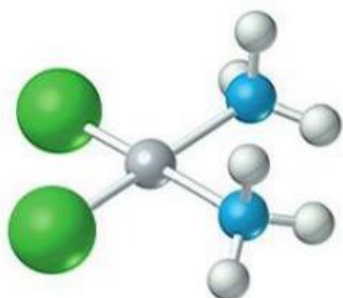
# Izoméria koordinačných zlúčenín

**Stereoizoméria:** a) **Geometrická izoméria:** je spôsobená rozdielnym priestorovým usporiadaním ligandov okolo centrálného atómu. Uplatňuje sa pri komplexoch so štvorcovým ( $N_K=4$ ) a oktaédrickým ( $N_K=6$ ) usporiadaním koordinačných polyédrov, majúcich heterogénnu koordinačnú sféru.

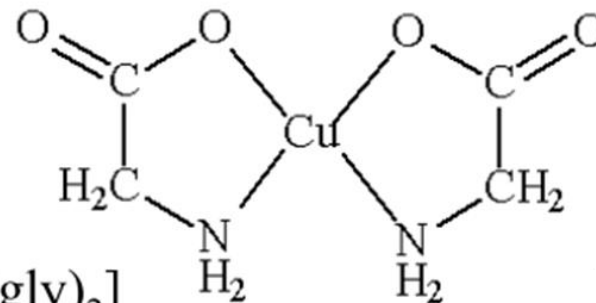
## Geometrická izoméria štvorcových komplexov typu $[MA_2B_2]$ a $[M(A-B)_2]$ .



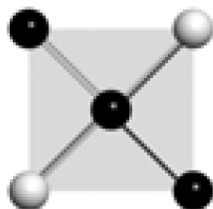
*cisplatina*



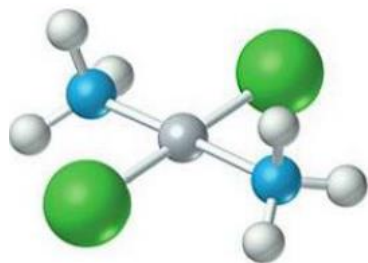
$cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$



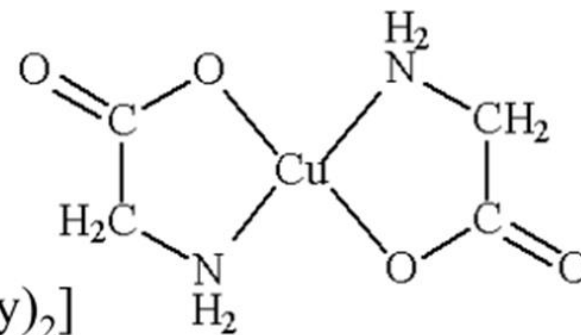
$cis-[Cu(gly)_2]$



*transplatina*



$trans-[PtCl_2(NH_3)_2]$

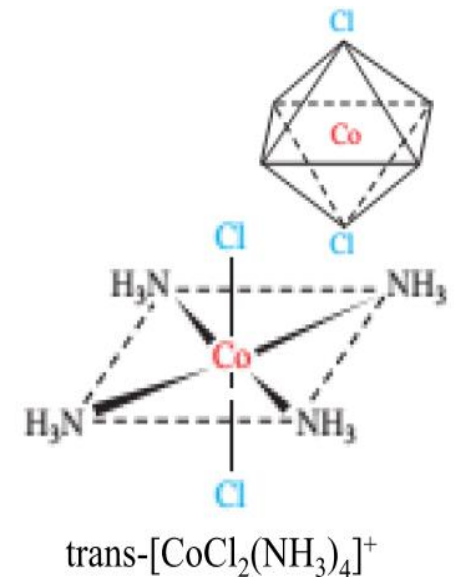
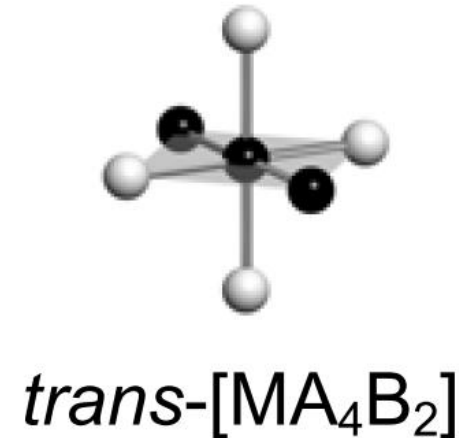
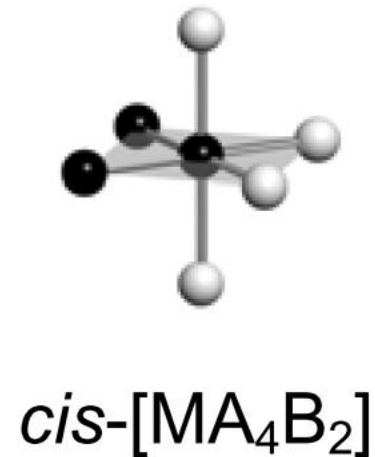
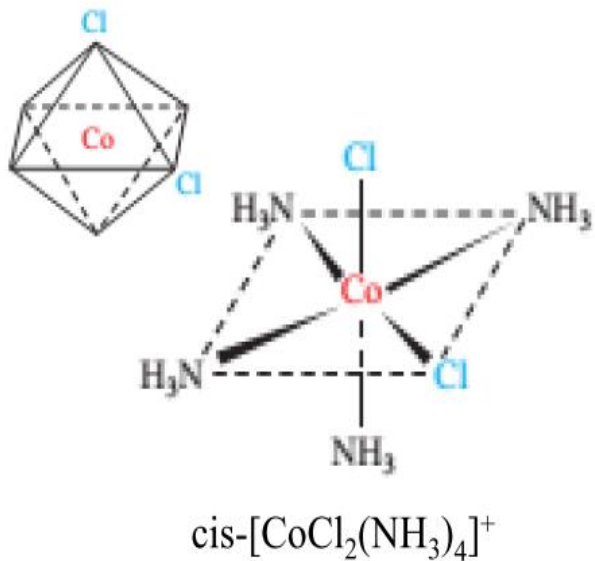


$trans-[Cu(gly)_2]$

# Izoméria koordinačných zlúčenín

**Stereoizoméria:** a) **Geometrická izoméria:** je spôsobená rozdielnym priestorovým usporiadaním ligandov okolo centrálného atómu. Uplatňuje sa pri komplexoch so štvorcovým ( $N_K=4$ ) a oktaédrickým ( $N_K=6$ ) usporiadaním koordinačných polyédrov, majúcich heterogénnu koordinačnú sféru.

Geometrická izoméria oktaédrických komplexov typu  $[MA_4B_2]$  a  $[M(A-A)_2B_2]$



# Izoméria koordinačných zlúčenín

**Stereoizoméria:** a) **Geometrická izoméria:** je spôsobená rozdielnym priestorovým usporiadaním ligandov okolo centrálného atómu. Uplatňuje sa pri komplexoch so štvorcovým ( $N_K=4$ ) a oktaédrickým ( $N_K=6$ ) usporiadaním koordinačných polyédrov, majúcich heterogénnu koordinačnú sféru.

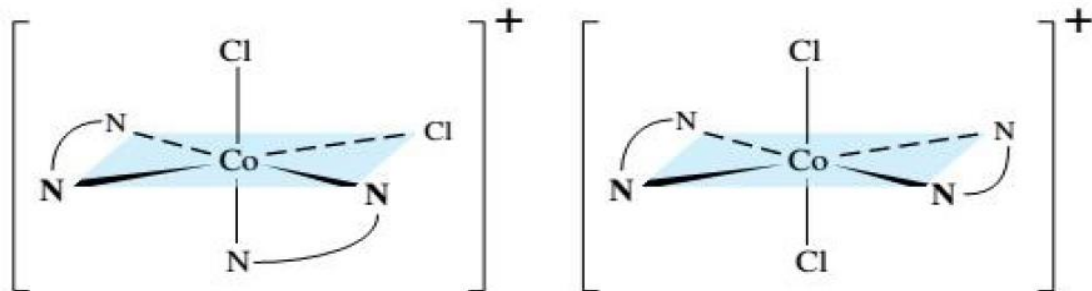
## Geometrická izoméria oktaédrických komplexov typu $[MA_4B_2]$ a $[M(A-A)_2B_2]$



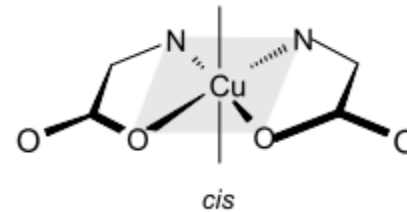
James W. Morgenthaier

cis-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

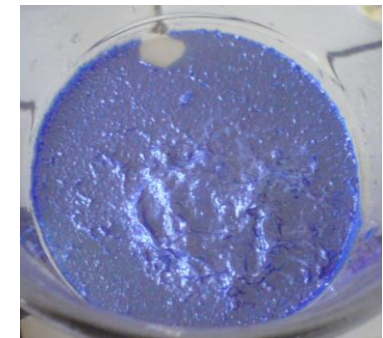
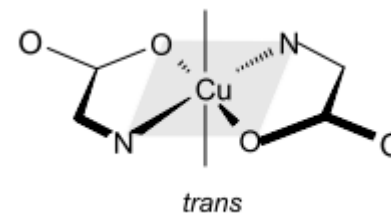
trans-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



cis-[Cu(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>]



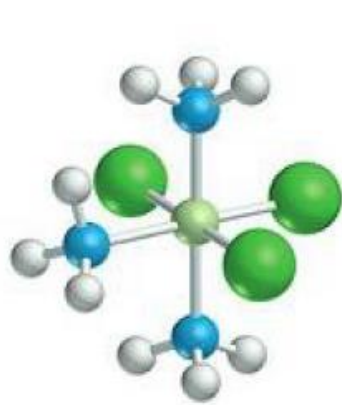
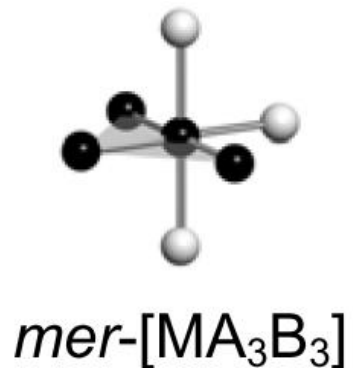
trans-[Cu(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>]



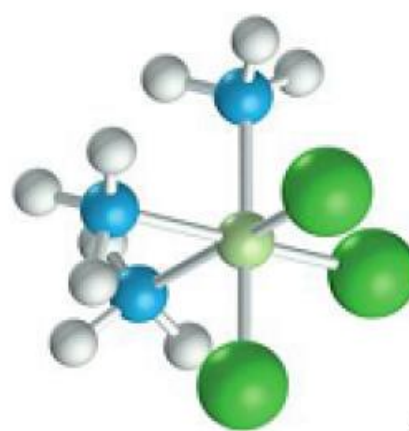
# Izoméria koordinačných zlúčenín

**Stereoizoméria:** a) **Geometrická izoméria:** je spôsobená rozdielnym priestorovým usporiadaním ligandov okolo centrálného atómu. Uplatňuje sa pri komplexoch so štvorcovým ( $N_K=4$ ) a oktaédrickým ( $N_K=6$ ) usporiadaním koordinačných polyédrov, majúcich heterogénnu koordinačnú sféru. Rôzne izomérmé formy komplexu sa nazývajú v literatúre aj ako **diastereoizoméry**.

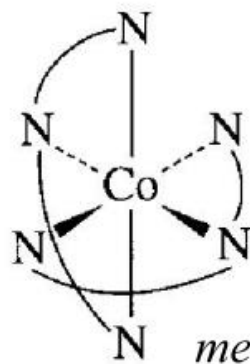
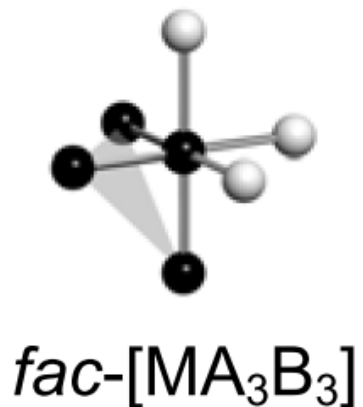
Geometrická izoméria oktaédrických komplexov typu  $[MA_3B_3]$ ,  $[M(A-B)_3]$  a  $[M(A-A-A)(B-B-B)]$ .



*mer*- $[CoCl_3(NH_3)_3]$



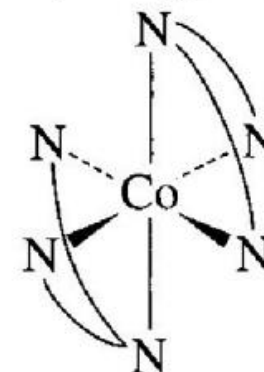
*fac*- $[CoCl_3(NH_3)_3]$



*mer*- $[Co(\text{dietyléntriamín})_2]^{2+}$

Izoméry *mer* a *fac* pre **oktaedrické** komplexy typu  $[M(E-E-E)_2]$

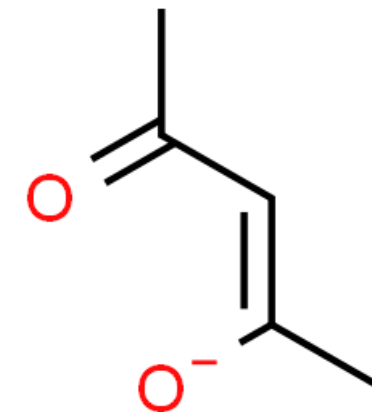
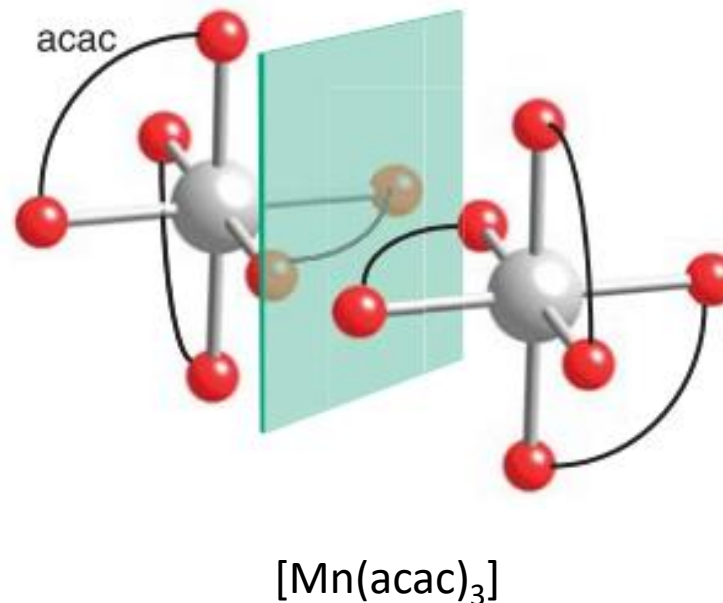
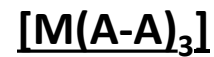
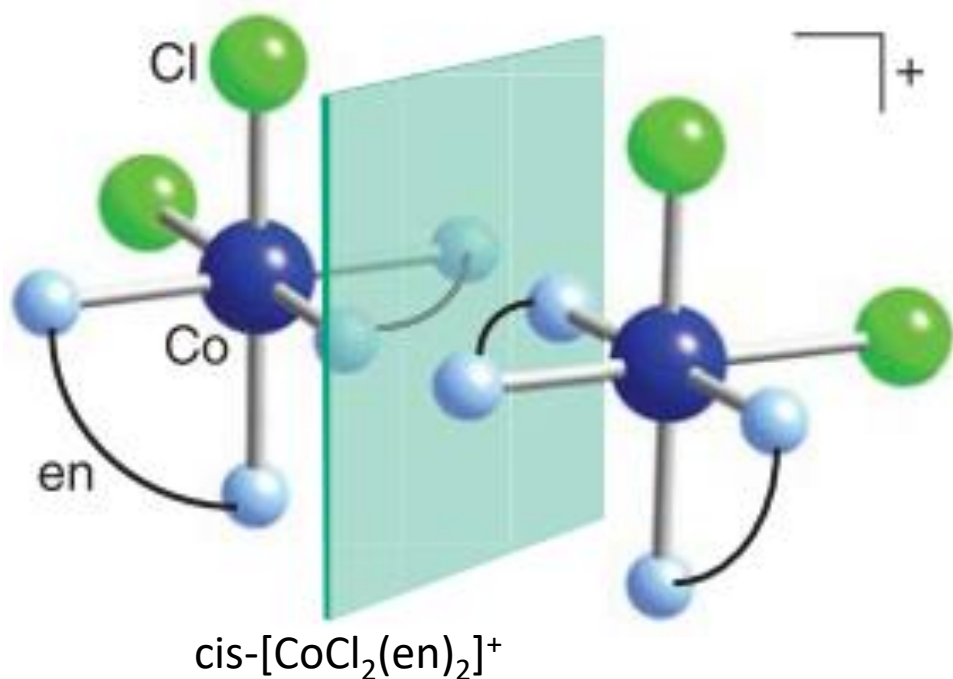
*fac*- $[Co(\text{dietyléntriamín})_2]^{2+}$



# Izoméria koordinačných zlúčenín

**Stereoizoméria:** b) **Optická izoméria:** druh stereoizoméripodmienenej chiralitou molekuly ligandu alebo samotného komplexu. Prejavuje sa optickou aktivitou – otáčaním roviny polarizovaného svetla doľava (*leavo* -) alebo doprava (*deaxtro* +). Optické izoméry tvoria iba zlúčeniny, ktorým chýba stred súmernosti.

Optická izoméria oktaédrických komplexov typu cis-[M(A-A)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>] a [M(A-A)<sub>3</sub>]



Acetylacetonát (acac)



# Teória kryštálového poľa (Elektrostatická teória ligandového poľa)

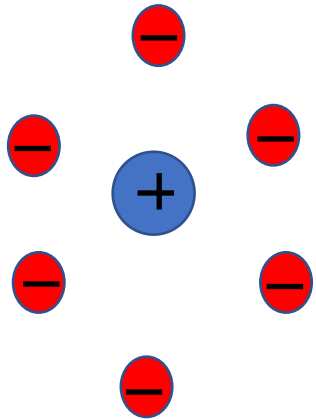
- Popisuje elektrónovú štruktúru centrálnych atómov v danej koordinácii donorových atómov
- Vysvetľuje magnetické, spektrálne a termodynamické vlastnosti komplexov

# Elektrostatická teória ligandového poľa (Teória kryštálového poľa, TKP)

## PREDPOKLADY TKP

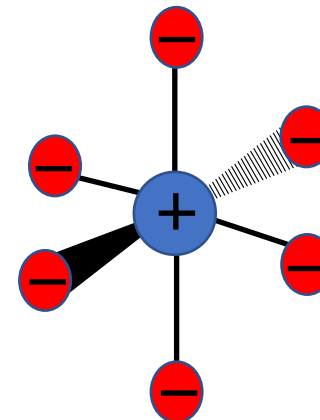
- **ligandy sú stotožnené s bodovými nábojmi (dipólmi)**

v Teórii kryštálového poľa uvažujeme donorové atómy len ako náboje rozmiestnené okolo centrálného atómu



centrálny atóm  
donorové atómy

v Teórii ligandového poľa uvažujeme donorové ligandy nielen ako náboje rozmiestnené okolo centrálného atómu ale aj ako atómy tvoriace polárne kovalentné väzby s centrálnym atómom

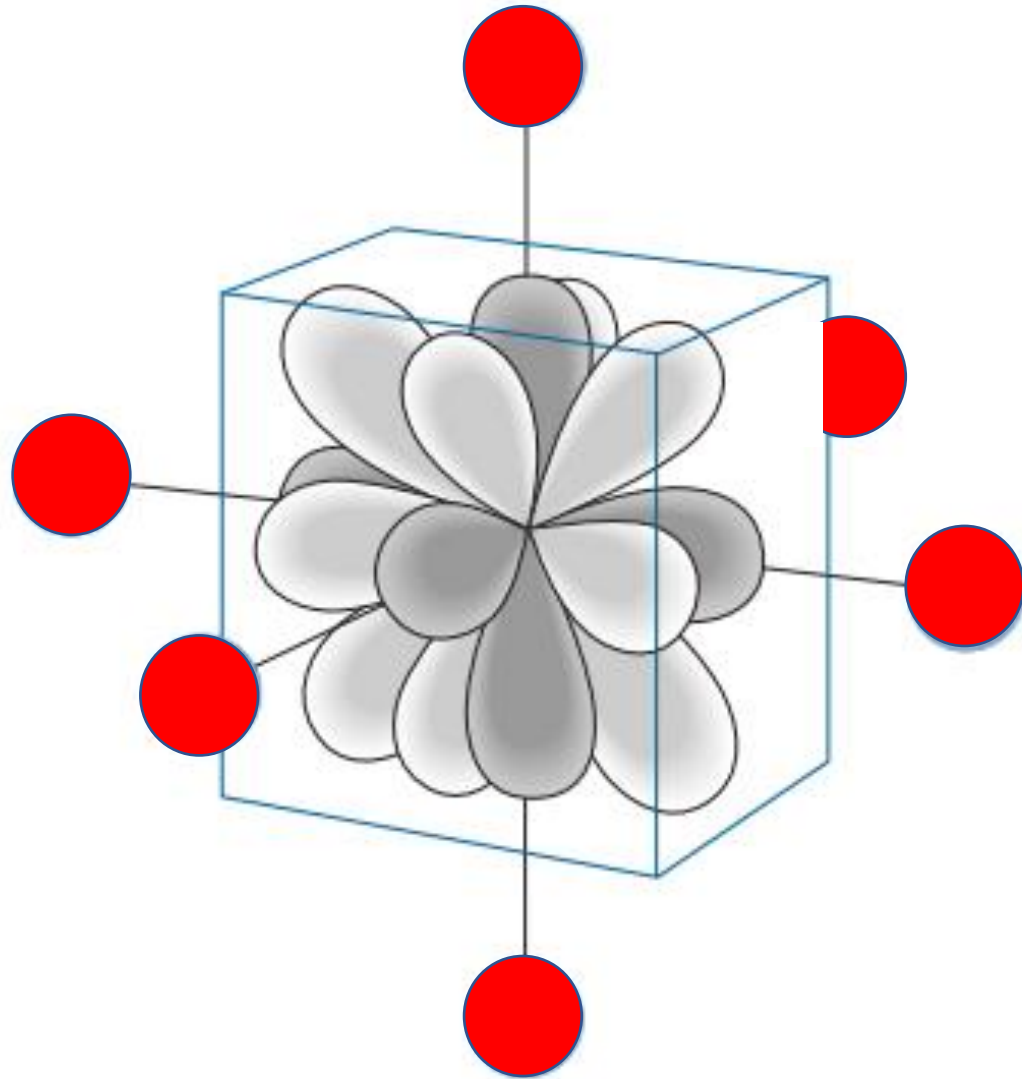


# Elektrostatická teória ligandového poľa (Teória kryštálového poľa, TKP)

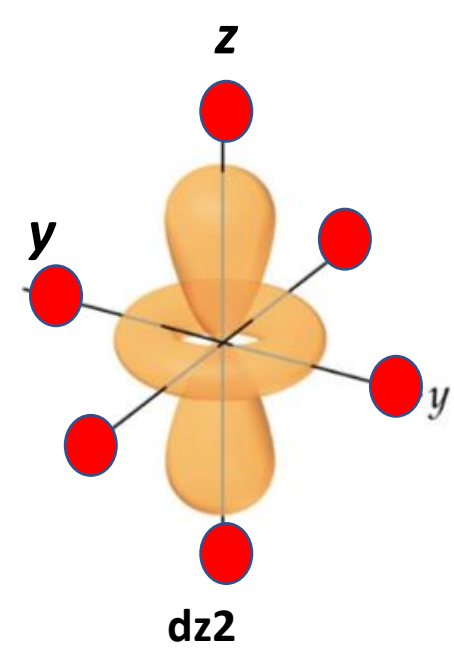
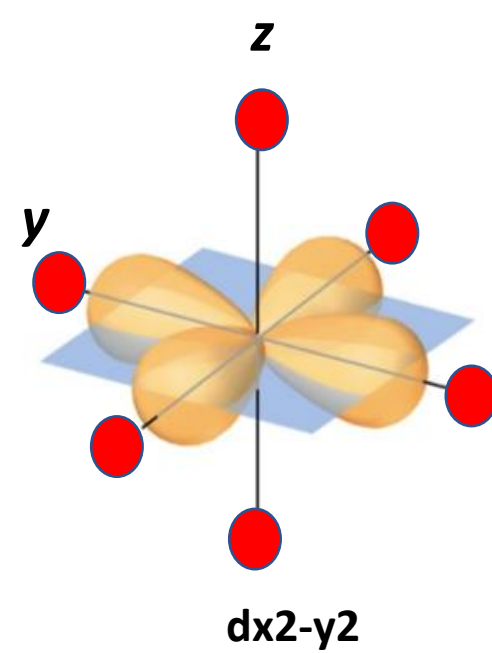
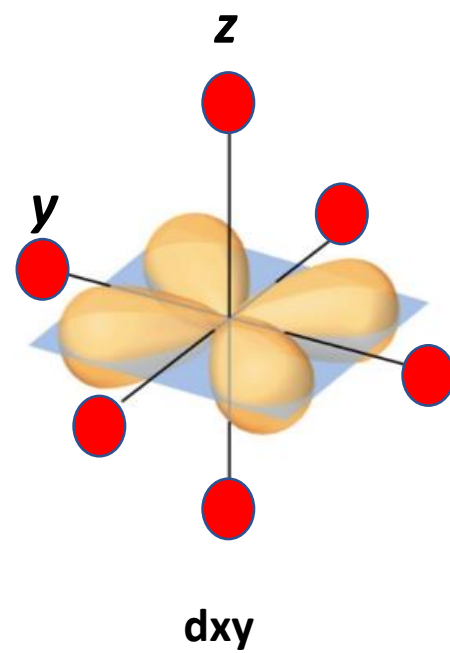
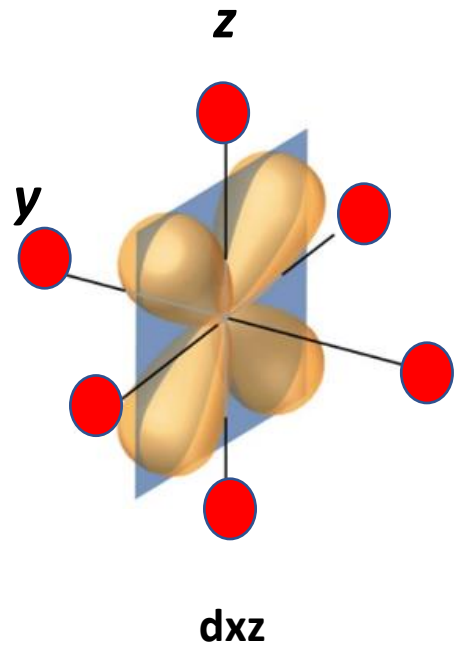
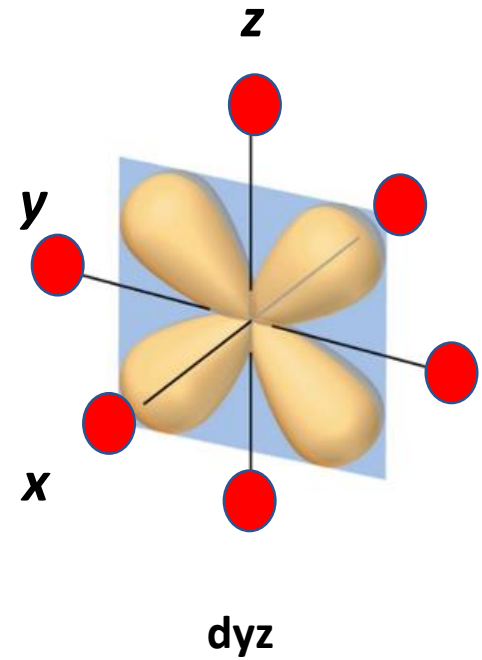
## PREDPOKLADY TKP

- ligandy sú stotožnené s bodovými nábojmi (dipólmi)
- medzi centrálnym atómom (Lewisovou kyselinou, napr.  $Ti^{III}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$  atď.) a ligandom (Lewisovou zásadou, napr.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$  atď.) uvažujeme len elektrostatické interakcie
- Energetické hladiny  $d$ - orbitálov centrálného atómu sa v takomto „kryštálovom poli“ ligandov  $L$  štiepia vplyvom elektrostatického odpudzovania s elektrónmi ligandov.

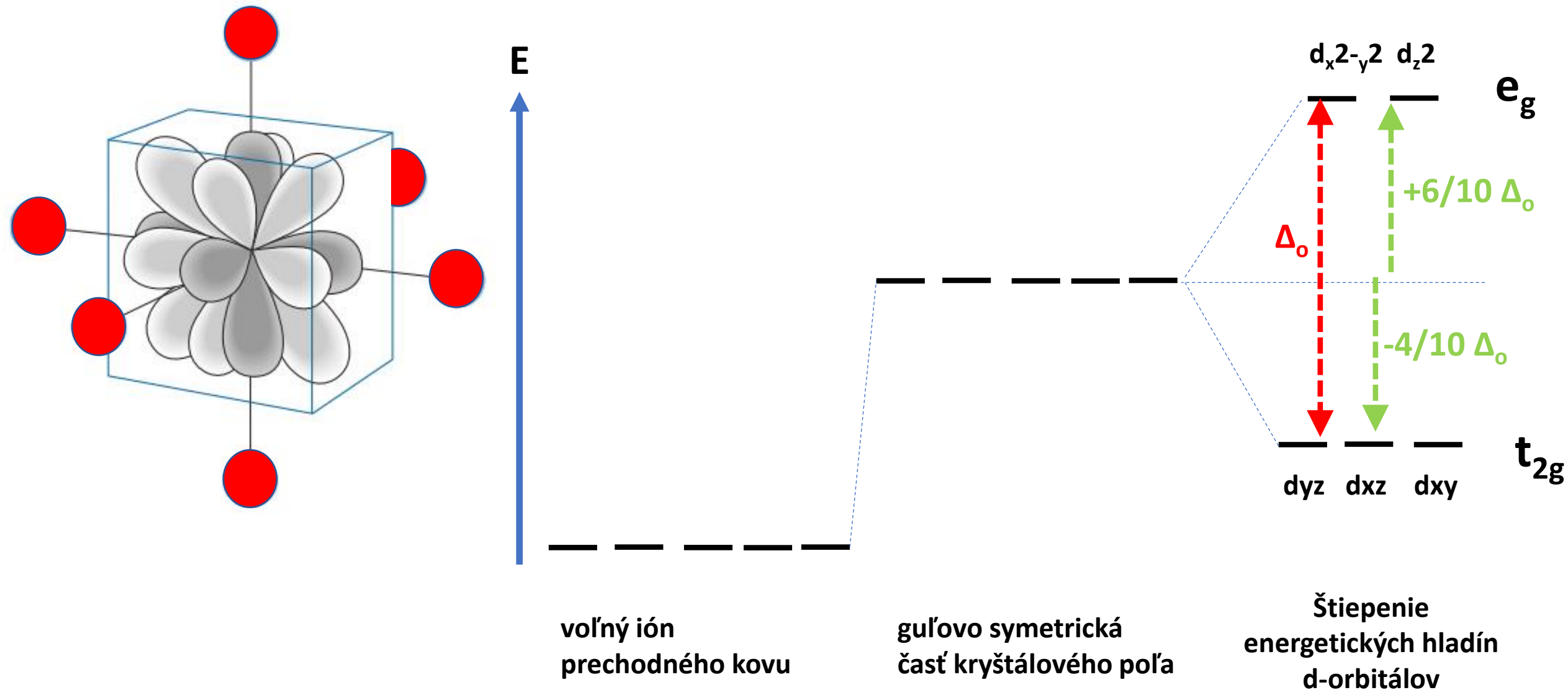
# Oktaédrické kryštálové pole



# Oktaédrické kryštalové pole

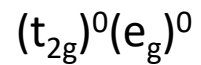
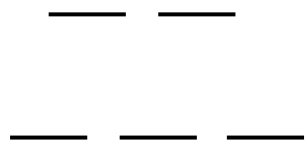
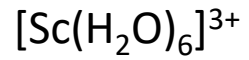


# Štiepenie energetických hladín d-orbitálov v oktaédrickom kryštálovom poli

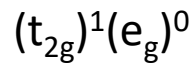
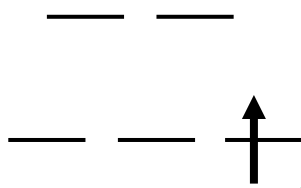
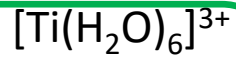


# Oktaédrické komplexy prechodných kovov

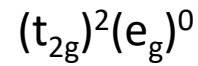
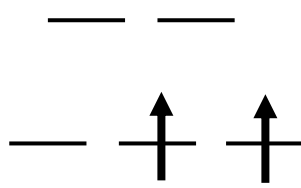
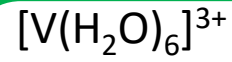
**3d<sup>0</sup>**



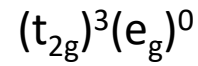
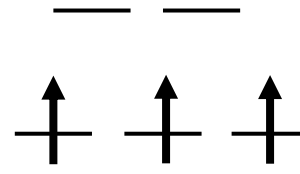
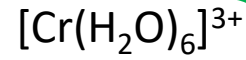
**3d<sup>1</sup>**



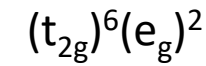
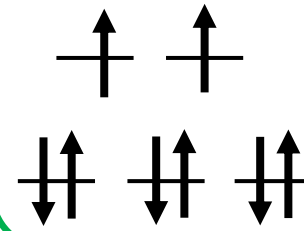
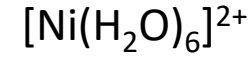
**3d<sup>2</sup>**



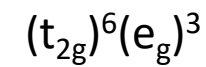
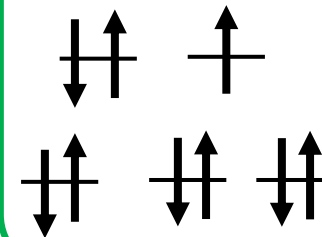
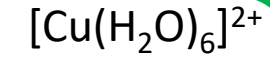
**3d<sup>3</sup>**



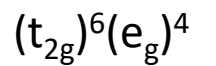
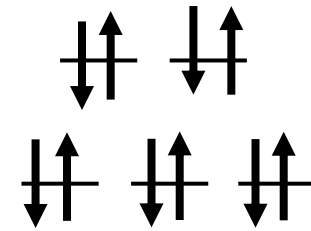
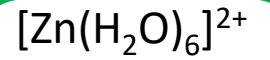
**3d<sup>8</sup>**



**3d<sup>9</sup>**

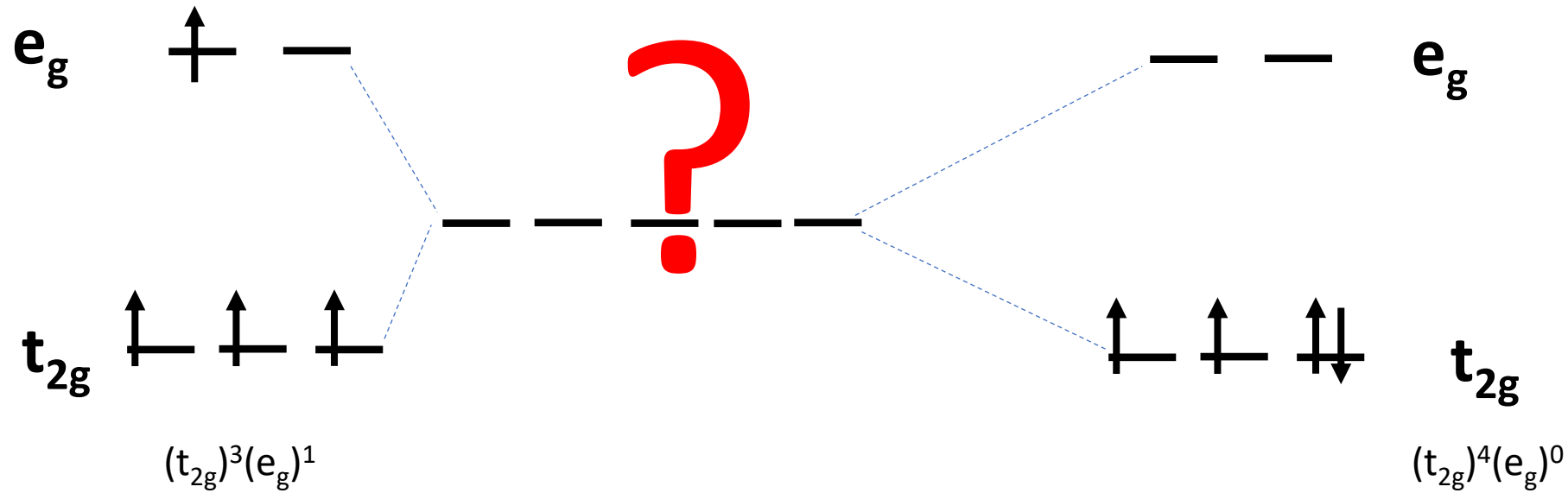
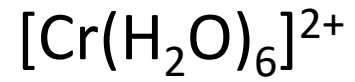


**3d<sup>10</sup>**



# Oktaédrické komplexy prechodných kovov

$3d^4$



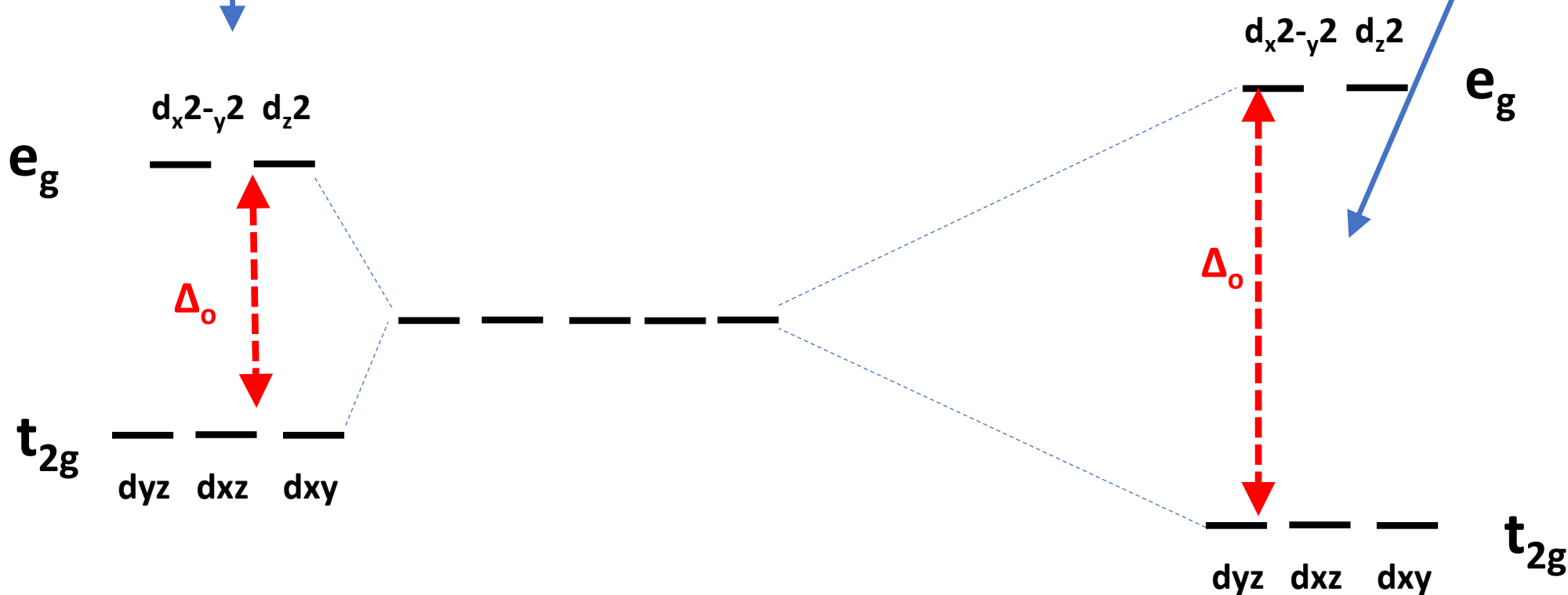


# Spektrochemický rad ligandov

Ak sa zistí hodnota  $\Delta_o$  pre komplexy jedného centrálného atómu s oktaédrickým chromofórom, všeobecne  $ML_6$ , môžu sa ligandy zoradiť podľa vzrastu  $\Delta_o(10 Dq)$ , ktoré spôsobili. Zistilo sa, že toto poradie, nazývané *spektrochemický rad ligandov*, kvalitatívne v podstate nezávisí od centrálného atómu M a je pre bežné ligandy takéto:

Slabé kryštálové pole = malé štiepenie d orbitálov

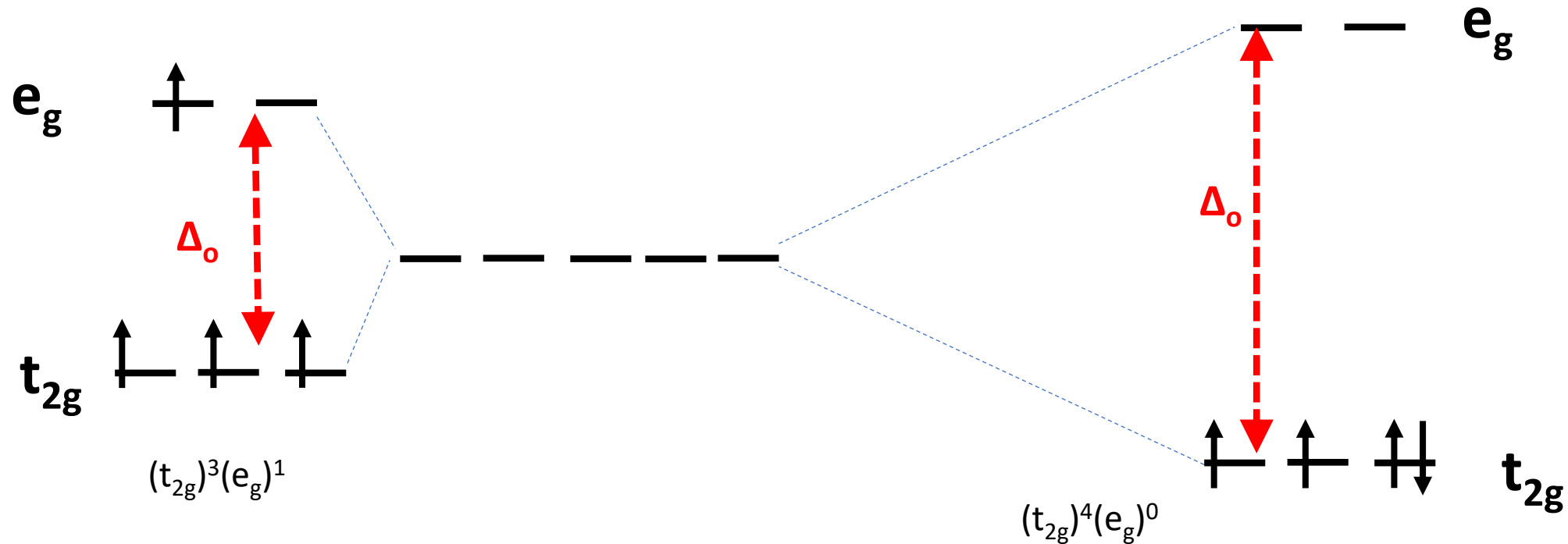
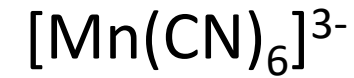
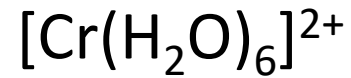
$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_2CH_2COO^- \ll NH_3 \ll en \ll bpy, phen$   
 $< ONO^- < NO_2^- < PH_3 < CO < CN^-$



Silné kryštálové pole = veľké štiepenie d orbitálov

# Oktaédrické komplexy prechodných kovov

$3d^4$

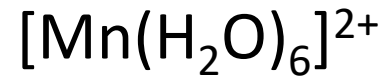


počet nespárených elektrónov  $n=4$   
 $S = 4/2 = 2$   
vysokospinový („high-spin“, HS)  
paramagnetický

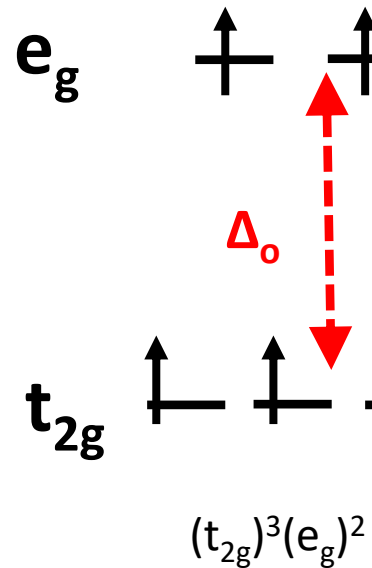
počet nespárených elektrónov  $n=2$   
 $S = 2/2 = 1$   
nízkospinový („low-spin“, LS)  
paramagnetický

# Oktaédrické komplexy prechodných kovov

$3d^5$



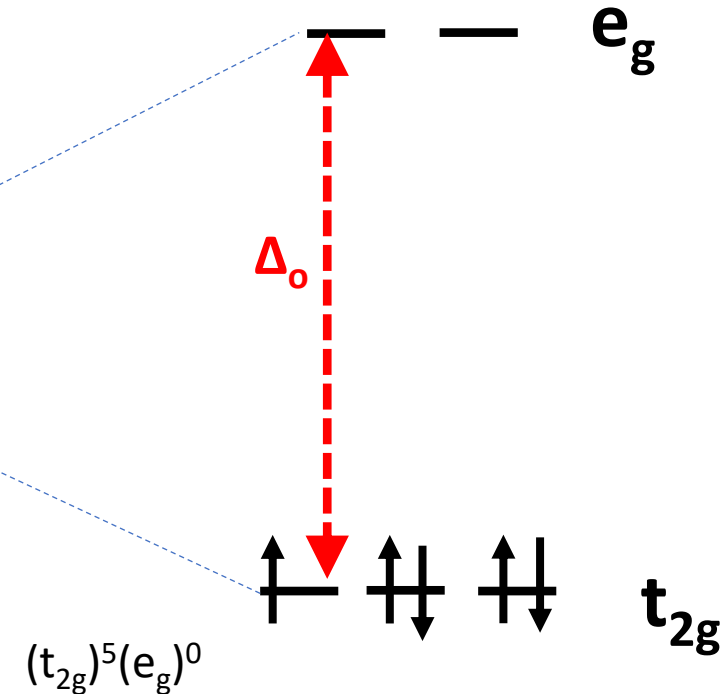
HS



počet nespárených elektrónov  $n=5$   
 $S= 5/2$   
paramagnetický



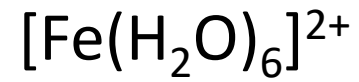
LS



počet nespárených elektrónov  $n=1$   
 $S= 1/2$   
paramagnetický

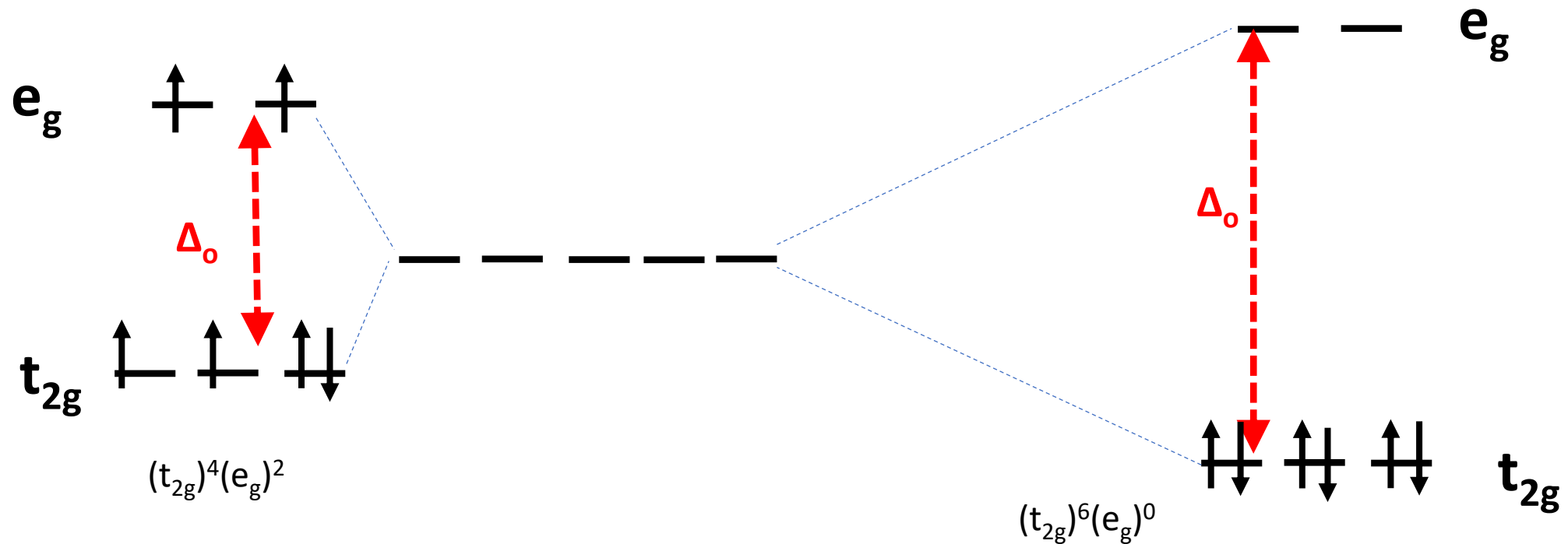
# Oktaédrické komplexy prechodných kovov

$3d^6$



HS

LS



počet nespárených elektrónov  $n=4$

$$S = 4/2 = 2$$

paramagnetický

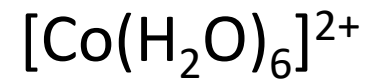
počet nespárených elektrónov  $n=0$

$$S = 0/2 = 0$$

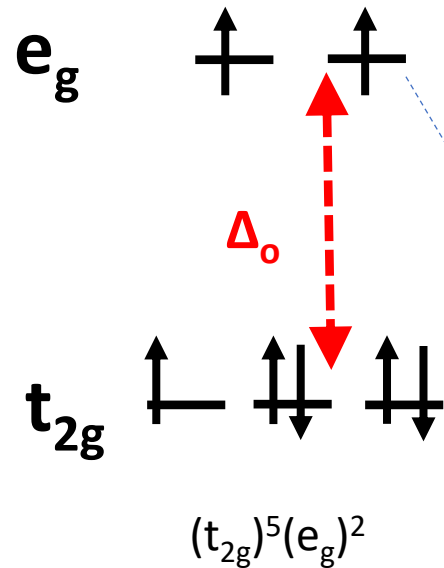
diamagnetický

# Oktaédrické komplexy prechodných kovov

3d<sup>7</sup>



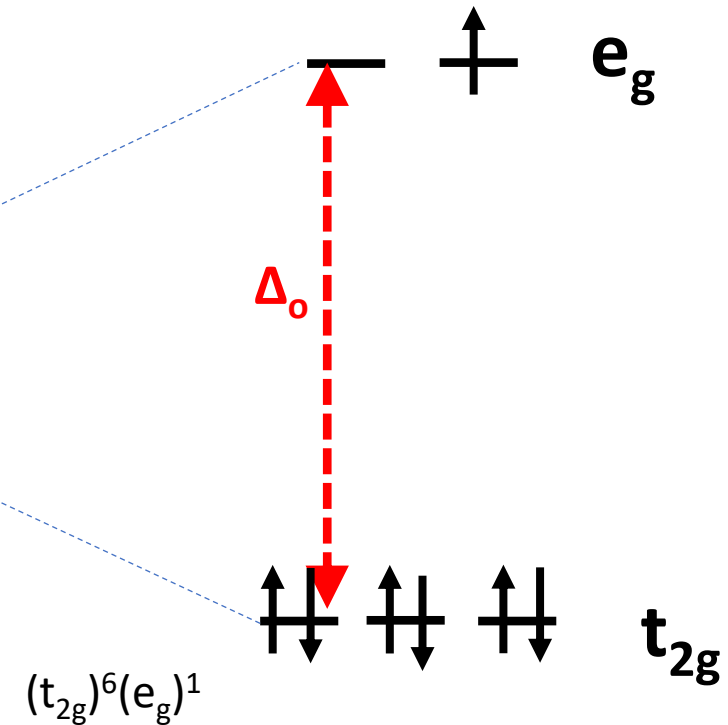
HS



počet nespárených elektrónov  $n=3$   
 $S= 3/2$   
paramagnetický



LS



počet nespárených elektrónov  $n=1$   
 $S= 1/2$   
paramagnetický