

7. týždeň

(Chemat II, 2024)

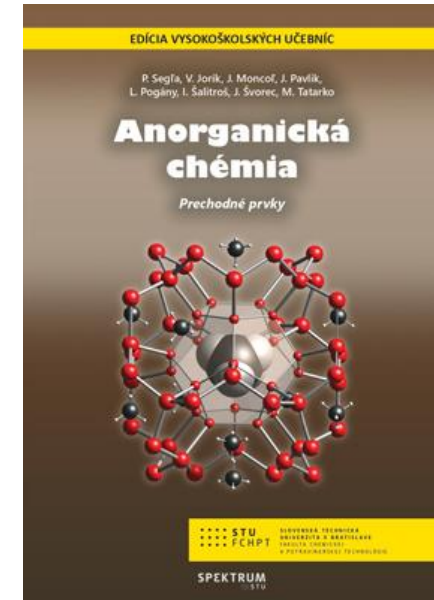
Koordinačné zlúčeniny I.

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

Obsah prednášky

Koordináčné zlúčeniny I

- Charakteristika a klasifikácia koordinačných zlúčenín
- Koordináčné čísla a tvary koordinačných polyédrov
- Izoméria koordinačných zlúčenín.



Kapitola 2, str. 49

Koordináčné zlúčeniny

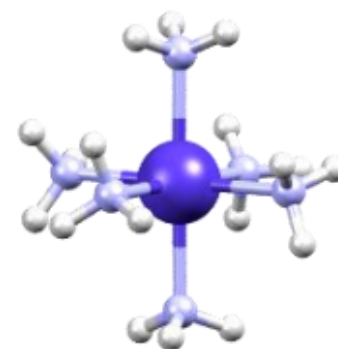
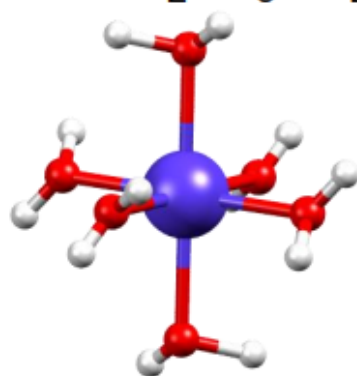
Alfred Werner



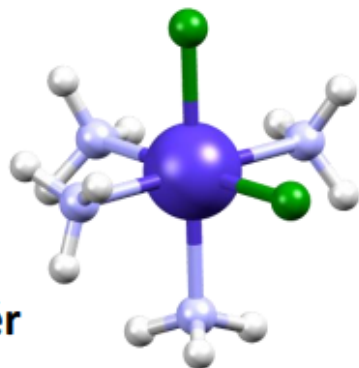
(12.12.1866 – 15.11.1919)

Nobelova cena za chémiu, 1913

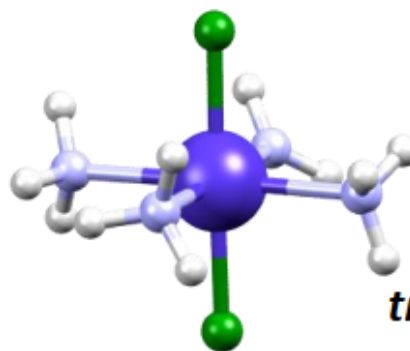
- V roku 1893 predpovedal oktaédrickú štruktúru komplexov prechodných kovov



- 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

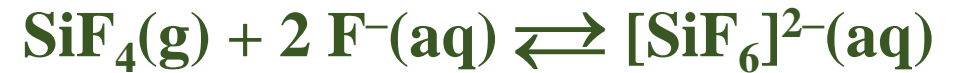
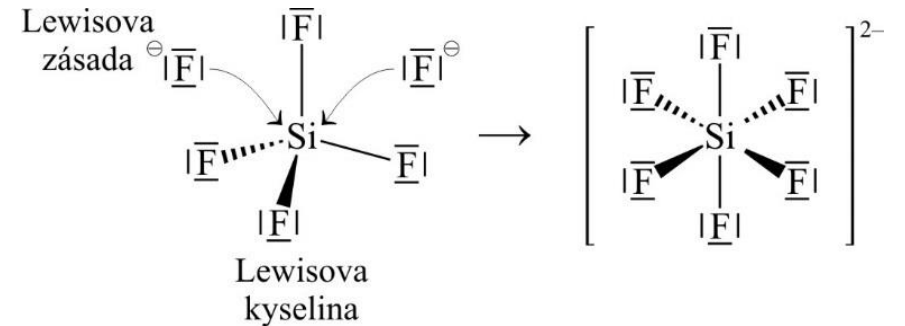
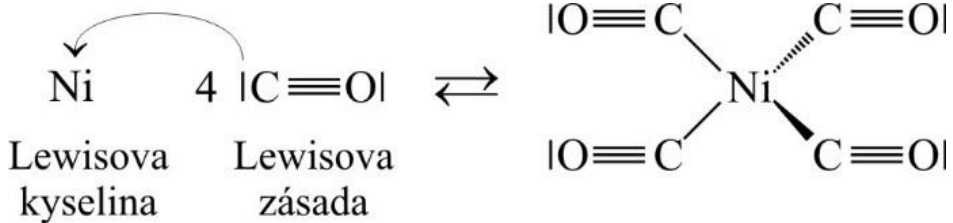


trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ izomér
zelená farba

Komplexotvorné reakcie

**Komplexotvorné reakcie sú reakcie Lewisovej kyseliny (LK)s
Lewisovou zásadou (LZ) za vzniku komplexu**

Príklady:



Koordinačné zlúčeniny – základné pojmy

Koordinačná zlúčenina je zlúčenina obsahujúca aspoň jednu komplexnú časticu.

Komplex (komplexná častica) je molekula alebo ión (komplexný kation alebo anión) zložený z centrálného atómu charakterizovaného oxidačným a koordinačným číslom a z ligandov (molekuly alebo ióny), pričom koordinačné číslo centrálného atómu je väčšie než absolútna hodnota jeho oxidačného čísla.

Pr.: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

v protiklade ku: $\text{Al}(\text{OH})_3$, PF_5 , NiCl_2 , PtCl_4

Koordinačné zlúčeniny – základné pojmy

Centrálny atóm (CA) je častica, ktorá je akceptorom elektrónových párov (LK) od donorových atómov ligandov.

- ako CA sa môže správať ľubovoľný atóm s voľnými orbitálmi s vhodnou symetriou a energiou.
- CA má obvykle kladné oxidačné číslo
- menej časté sú CA so záporným alebo nulovým oxidačným číslom.



Ligandy sú častice tvorené buď atómami, molekulami alebo aniónmi, viazanými na centrálny atóm, sú to donory elektrónových párov (LZ).

- Ak sa ligand skladá z viacerých atómov (molekuly, zložené anióny), potom **atóm, ktorým je ligand viazaný k centrálnemu atómu**, sa nazýva **donorový atóm**

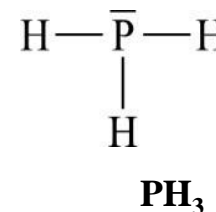
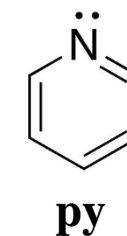
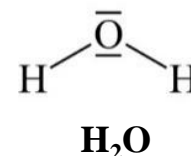
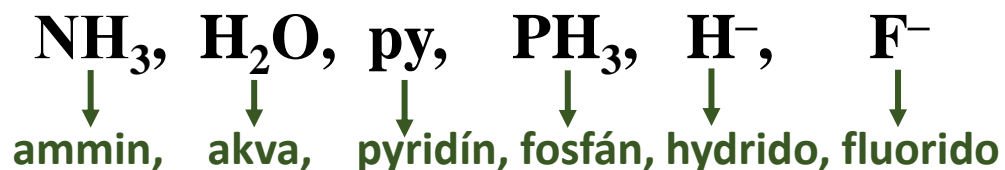


Koordinačné zlúčeniny – základné pojmy

Počet donorových atómov, ktorými sa ligand koordinuje na CA vyjadruje jeho denticitu. Podľa počtu donorových atómov rozlišujeme ligandy na: **jednodonorové (monodentátne)** a **viacdonorové (polydentátne)**.

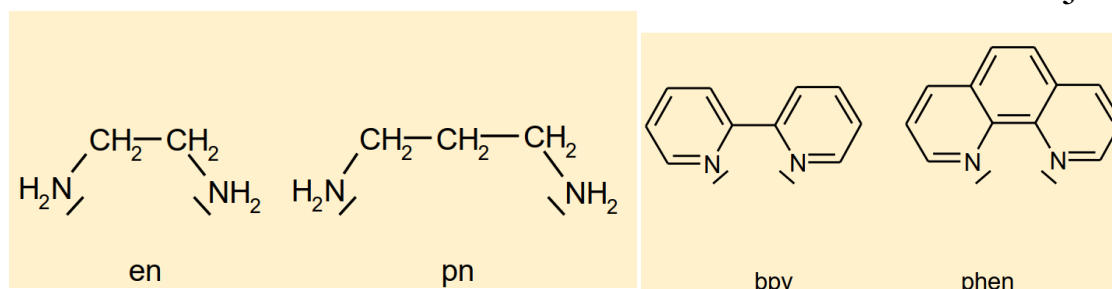
➤ Podľa typu donorového atómu, ktorým sa ligand koordinuje na CA rozlišujeme ligandy ako **N-donory**, **O-donory**, **P-donory**, atď

monodentátny ligand:



didentátny ligand: en, pn, bpy, phen

etyléndiamín, 1,3-propyléndiamín, 2,2'-bipyridín, 1,10-fenantrolín

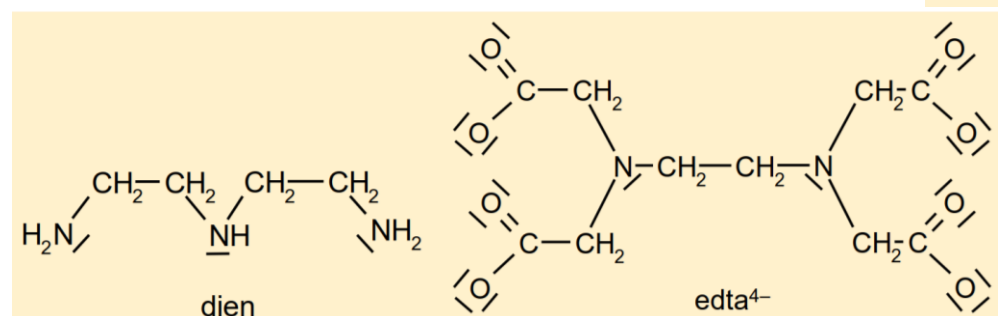


tridentátny ligand: dien

dietyléntriámín

hexadentátny ligand: edta⁴⁻

etyléndiamíntetraacetátový(4-) anión



Koordinačné zlúčeniny – základné pojmy

Zápis, ktorý obsahuje centrálny atóm a naň viazané donorové atómy z priamo naviazaných ligandov, vyjadruje chromofór komplexnej častice



Počet donorových atómov ligandov viazaných s centrálnym atómom vyjadruje koordinačné číslo N_k

komplex	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$	$[\text{PF}_6]^{-}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{en})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$
chromofór	$\{\text{AlO}_4\}$	$\{\text{PF}_6\}$	$\{\text{NiO}_6\}$	$\{\text{PtN}_2\text{Cl}_2\}$	$\{\text{RhCN}_2\text{HP}_2\}$
N_k	4	6	6	4	6

Koordinačné zlúčeniny – základné pojmy

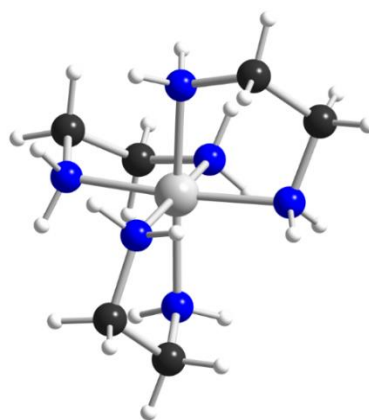
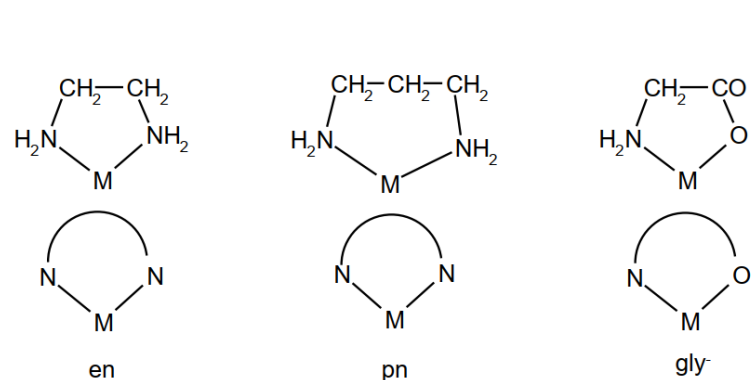
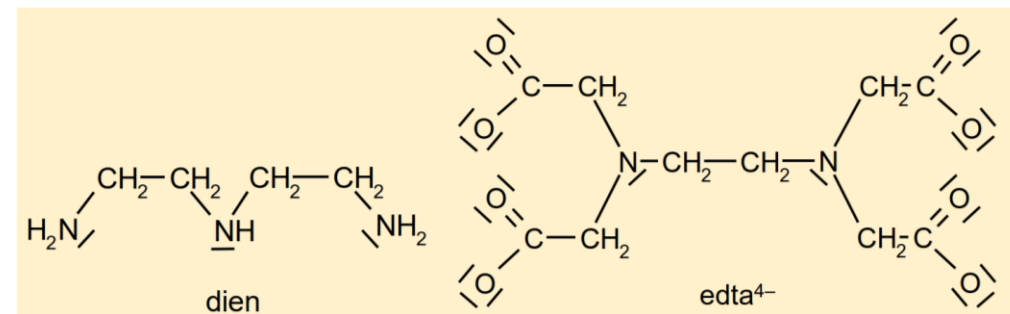
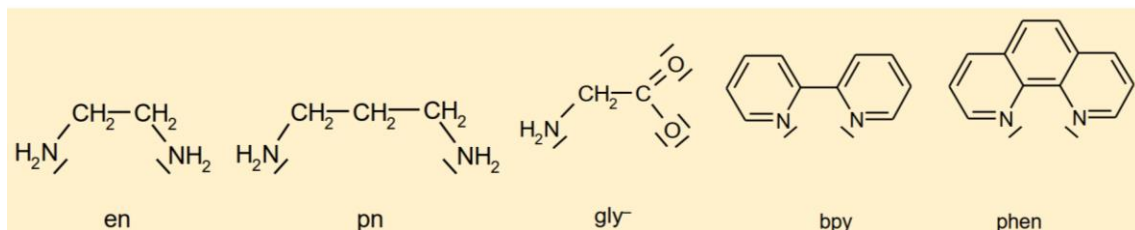
Koordinačný polyéder („tvar chromofóru“) je mnohosten vzniknutý spojením stredov všetkých donorových atómov ligandov v priestore okolo centrálného atómu.

komplex	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{en})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$
chromofór	$\{\text{AlO}_4\}$	$\{\text{PF}_6\}$	$\{\text{NiO}_6\}$	$\{\text{PtN}_2\text{Cl}_2\}$	$\{\text{RhCN}_2\text{HP}_2\}$
N_k	4	6	6	4	6
polyéder	tetraéder	oktaéder	oktaéder	štvorec	oktaéder

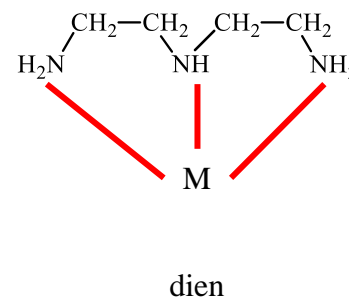
- súbor ligandov koordinovaných na centrálny atóm tvorí jeho **koordinačnú sféru**.
- ak sú v komplexnej častici (homoleptický komplex) všetky ligandy rovnaké, hovoríme o **homogénnej koordinačnej sfére**, napr. $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ či $[\text{PF}_6]^-$
- ak sú viazané rôzne ligandy, ide o komplex s **heterogénnou koordinačnou sférou** (heteroleptický komplex) napr. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{en})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$

Chelátové ligandy

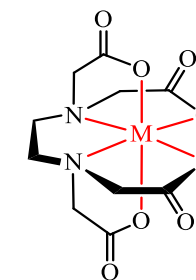
Chelátové ligandy sú viacdonorové (polydentátne) ligandy, ktorých donorové atómy sa koordinujú na jediný centrálny atóm, pričom vytvárajú kruh.



Molekulová štruktúra
[Co(en)₃]³⁺

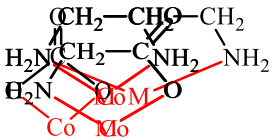


Tvorba dvoch päťčlánkových
chelátových kruhov

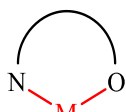
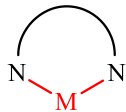
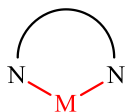
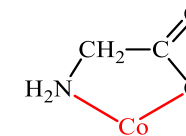
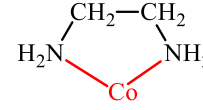
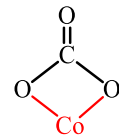
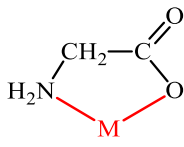
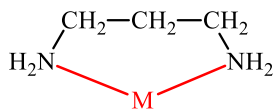
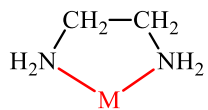


hexadentátna koordinácia
v [Mⁿ(edta)]ⁿ⁻⁴

Tvorba chelátových kruhov a ich
schematické znázornenie



Stabilita chelátových komplexov



$$\angle(\text{O}-\text{Co}-\text{O}) = 68^\circ$$



$$\angle(\text{N}-\text{Co}-\text{N}) = 85^\circ$$



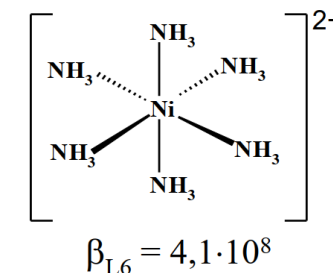
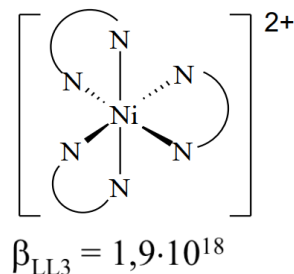
$$\angle(\text{N}-\text{Co}-\text{N}) = 95^\circ$$

- Stabilita komplexov závisí od veľkosti vzniknutých kruhov (5- a 6-článkové sú najstabilnejšie)

Chelátové komplexy sa často vyznačujú väčšou stálosťou než komplexné zlúčeniny necyklickej povahy s rovnakými DA. Toto zvýšenie stálosti sprevádzané tvorbou kruhov sa nazýva chelátový efekt

- Zvýšenie stálosti je spôsobené najmä vzrastom entropie pri vzniku chelátu. Napr. EDTA⁴⁻, phen, dien, bpy

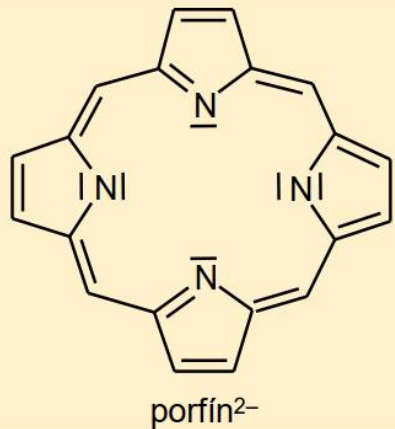
- $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ vs $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



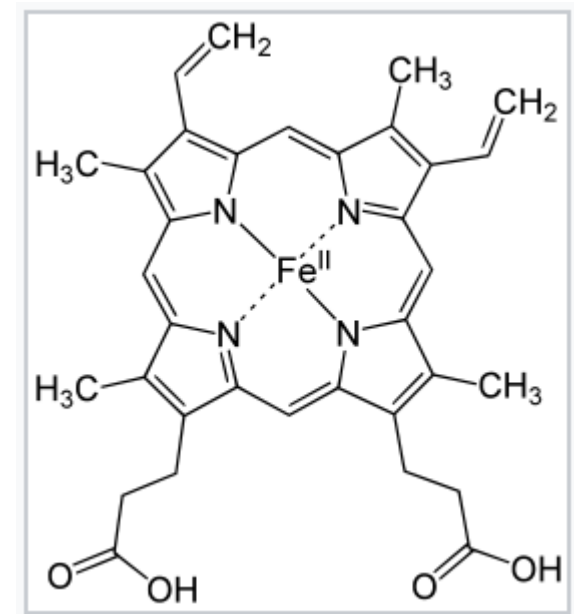
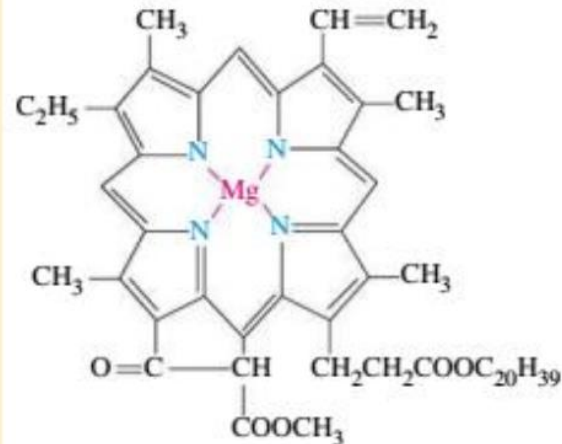
Chelátové ligandy - Makrocyclické ligandy

Makrocyclický ligand je cyklický, obvykle planárny ligand, v ktorom sú donorové atómy umiestnené na obvode kruhu vo vnútornej časti molekuly.

- špeciálny typ chelátových ligandov
- vyskytuje sa často v biokomplexoch, napr. v chlorofyloch, cytochrómoch, myoglobíne, hemoglobíne, vitamíne B₁₂



Molekulová štruktúra chlorofylu

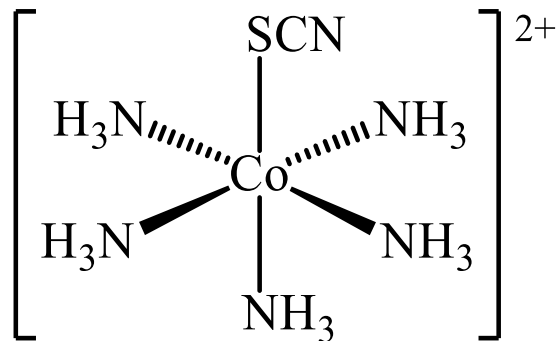


Molekula hému b

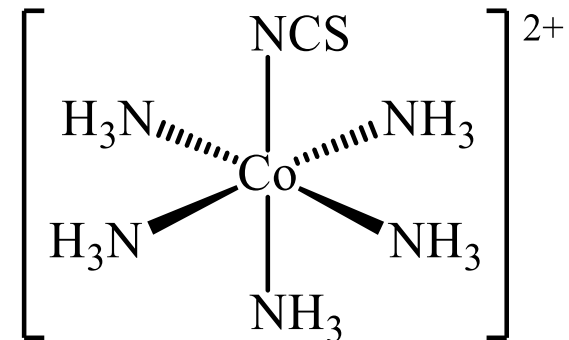
Ambidentátny ligand

Viacatómový ligand obsahujúci dva potenciálne donorové atómy, ktorý sa viaže na centrálny atóm buď jedným alebo druhým donorovým atómom sa nazýva ambidentátny ligand

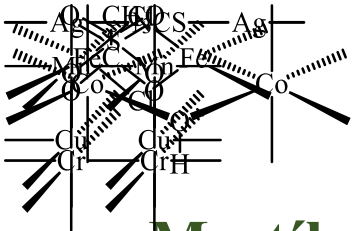
- Sem patria ligandy ako SCN^- , SeCN , OCN , CN^- , NO_2^- atď.
- spôsoby koordinácie ambidentátneho ligandu SCN^- v komplexoch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$



pentaammin-tiokyanátokobaltitý katión



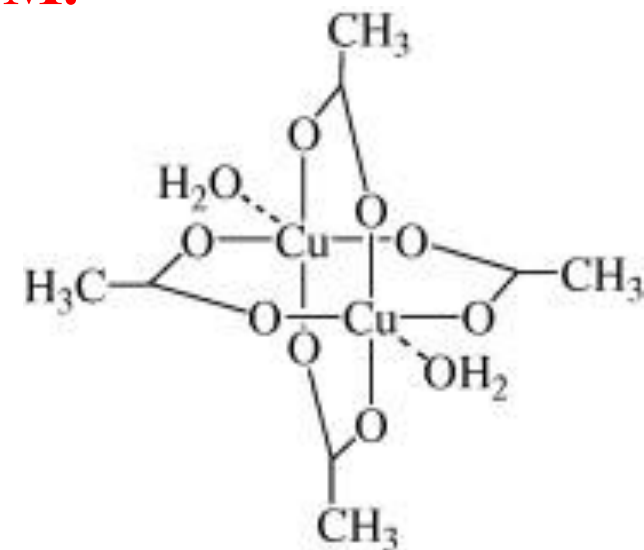
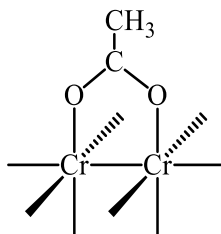
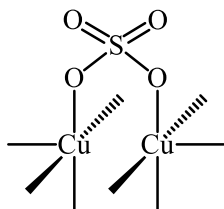
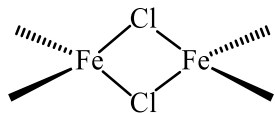
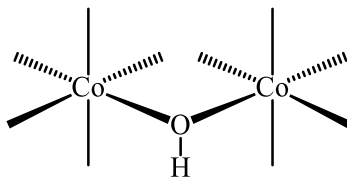
pentaammin-izotiokyanátokobaltitý katión



Mostíkový ligand

Mostíkový ligand je jednoatómový alebo viacatómový ligand, ktorý vytvára väzbu s najmenej dvomi centrálnymi atómami M–L–M.

- Sem patria ligandy ako SCN^- , OH^- , NO_2^- , O_2^{2-} , Cl^- , CH_3COO^-



- Mostíkové ligandy NCS^- , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} alebo CH_3COO^- spájajúce viac centrálnych atómov

Nuklearita komplexov

Ak komplexná častica obsahuje jeden centrálny atóm, hovoríme o jednojadrových komplexoch

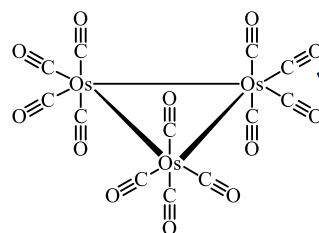
➤ Napr. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Ak komplexná častica obsahuje viac centrálnych atómov, hovoríme o viacjadrových komplexoch (dvojjadrový, trojjadrový, atď')

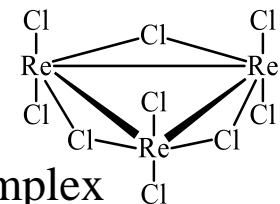
➤ Centrálny atómy sú navzájom pospájané buď mostíkovými ligandmi, alebo sú navzájom priamo viazané väzbou kov-kov napr. $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ v $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$, $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ v $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

Ak komplexná častica obsahuje najmenej 3 navzájom viazané nelineárne usporiadané centrálny atómy, ktoré môžu byť okrem toho zlúčené aj s atómami alebo atómovými skupinami ďalších prvkov, hovoríme o klastroch

➤ napr. karbonyly a halogenidy ťažších prvkov prechodných kovov $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_6]$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$



dodekakarboxyltriosmium



nonachloridotrirenitý komplex

Organokovové zlúčeniny

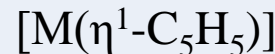
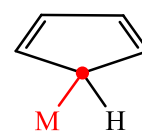
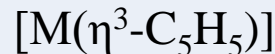
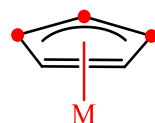
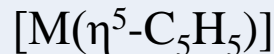
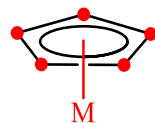
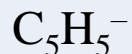
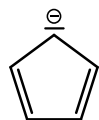
- prienik anorganickej, koordinačnej a organickej chémie ,

Organokovová zlúčenina je zlúčenina, ktorej častice obsahujú kovalentnú väzbu medzi atómom uhlíka a atómom kovu alebo polokovu.

- Ide o zlúčeniny obsahujúce väzbu M–C okrem karbidov, kyanidov a kyanidokomplexov, kde ako ligand vystupujú napr. etén C_2H_4 , benzén C_6H_6 , metyl CH_3 , cyklopentadienidový anión $C_5H_5^-$
- Príklady: $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)] \cdot H_2O$ - Zeiseho soľ , $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ - ferocén

Hapticita ligandu (η^x) je počet vzájomne susediacich donorových atómov ligandu priamo viazaných na centrálny atóm

- väzbové schopnosti cyklopentadienidu:



Koordinačné čísla a tvary koordinačných polyédrov (stereochemia)

- tvar koordinačného polyédra komplexu ovplyvňuje predovšetkým koordinačné číslo centrálného atómu
- donorové atómy ligandov sa rozmiestňujú okolo centrálného atómu v priestore tak, aby výsledná energia komplexu bola čo najmenšia
- Dosiahnutie určitého koordinačného čísla je určené:
 - ✓ elektrónovou štruktúrou (oxidačné číslo) a dostupnosťou valenčných orbitálov centrálného atómu
 - ✓ iónovým polomerom centrálného atómu
 - ✓ povahou ligandov (donorových atómov)
- Centrálny atómy majú spravidla v komplexoch koordinačné čísla od 2 do 12, najbežnejšie 4 a 6

Centrálny atóm	N_k	Centrálny atóm	N_k	Centrálny atóm	N_k
Cu ^I	2, 4	Ni ^{II}	4, 6	Sc ^{III}	6
Ag ^I	2	Cu ^{II}	4, 5, 6	Cr ^{III}	6
Au ^I	2	Zn ^{II}	4, 6	Fe ^{III}	4, 6
Fe ^{II}	4, 6	Pt ^{II}	4	Co ^{III}	6
Co ^{II}	4, 6	Al ^{III}	4, 6	Au ^{III}	4

Stereochémia (tvary koordinačných polyédrov) koordinačných zlúčenín

Koordinačný polyéder je mnohosten vzniknutý spojením stredov všetkých donorových atómov ligandov v priestore okolo centrálného atómu

- centrálny atóm môže mať v rôznych komplexoch rôzne koordinačné čísla, pre dané koordinačné číslo rôzne koordinačné polyédre.

Typy koordinačných polyédrov pre koordinačné číslo $N_k = 2$

lineárny tvar



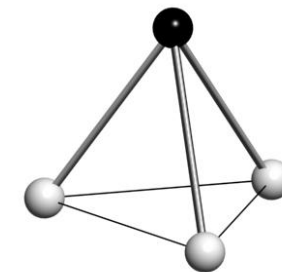
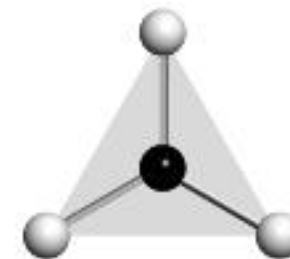
- je pomerne zriedkavé. Známe je najmä pri komplexoch Cu^{I} , Ag^{I} Au^{I}
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

Typy koordinačných polyédrov pre koordinačné číslo $N_k = 3$

➤ relatívne zriedkavé

✓ **trigonálnym tvarom** napr. $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{PH}_3)_3]^+$

✓ **trigonálne-pyramidálnym tvarom** napr. $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{SnCl}_3]^-$

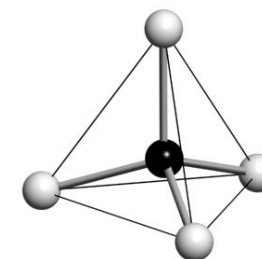


Typy koordinačných polyédrov pre koordinačné číslo $N_k = 4$

✓ **Tetraédrický tvar** napr. $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

➤ Bežnejší tvar než štvorcový,

➤ Centrálny atóm s $3d^{10}$, $4d^{10}$ konfiguráciou

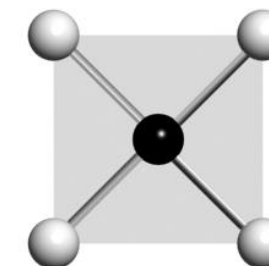


✓ **štvorcový tvar** napr. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

➤ Typický pre $(n-1)d^8$ elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu

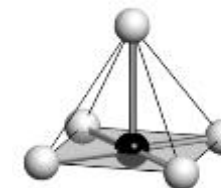
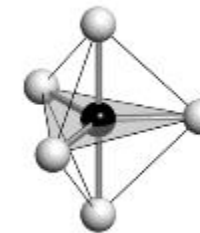
➤ štvorcové komplexy Rh^{I} , Ir^{I} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Cu^{III} , Ag^{III} , Au^{III}

➤ Makrocyclické ligandy porfínového typu



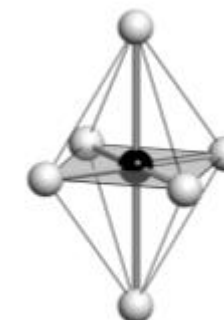
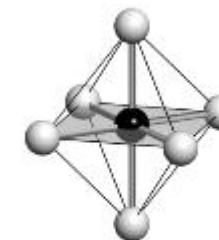
Typy koordinačných polyédrov pre koordinačné číslo $N_k = 5$

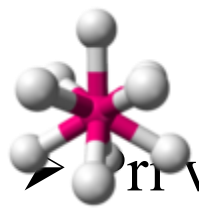
- ✓ **Trigonálne bipyramidálny tvar** napr. $[\text{SiF}_5]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
 - Typické pre komplexy s homogénnou koordinačnou sférou
- ✓ **Štvorcovo-pyramidálny tvar** napr. $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
 - Typické pre komplexy s heterogénnou koordinačnou sférou



Typy koordinačných polyédrov pre koordinačné číslo $N_k = 6$

- ✓ **oktaédrický tvar** napr. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
- ✓ **tetragonálne-bipyramidálny tvar** napr. $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$





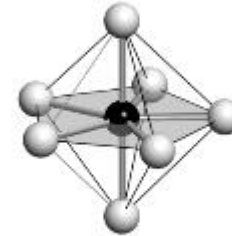
Typy koordinačných polyédrov pre koordinačné číslo $N_k = 7 - 12$

- pri vyšších koordinačných číslach (7-12) rastie aj počet možných tvarov koordinačných h polyédrov, ktorých popis a názvy sú komplikované, presahujú rámec prednášky.
- pre zaujímavosť si uvedieme len vybrané tvary:

$$N_k = 7$$

✓ **Pentagonálne-bipyramidálny tvar**

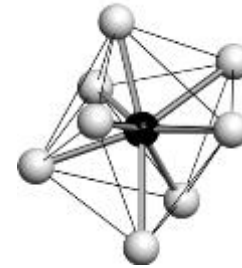
Napr. $[\text{ZrF}_7]^{3-}$



$$N_k = 8$$

✓ **dodekaédrický tvar**

napr. $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$



$$N_k = 9$$

✓ **Trojnásobne zastrešený trigonálne prizmatický tvar**

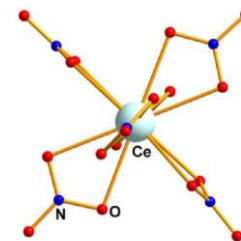
Napr. $[\text{ReF}_9]^{2-}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$

- vyskytujú pri centrálnych atómoch lantanoidov a aktinoidov

$$N_k = 12$$

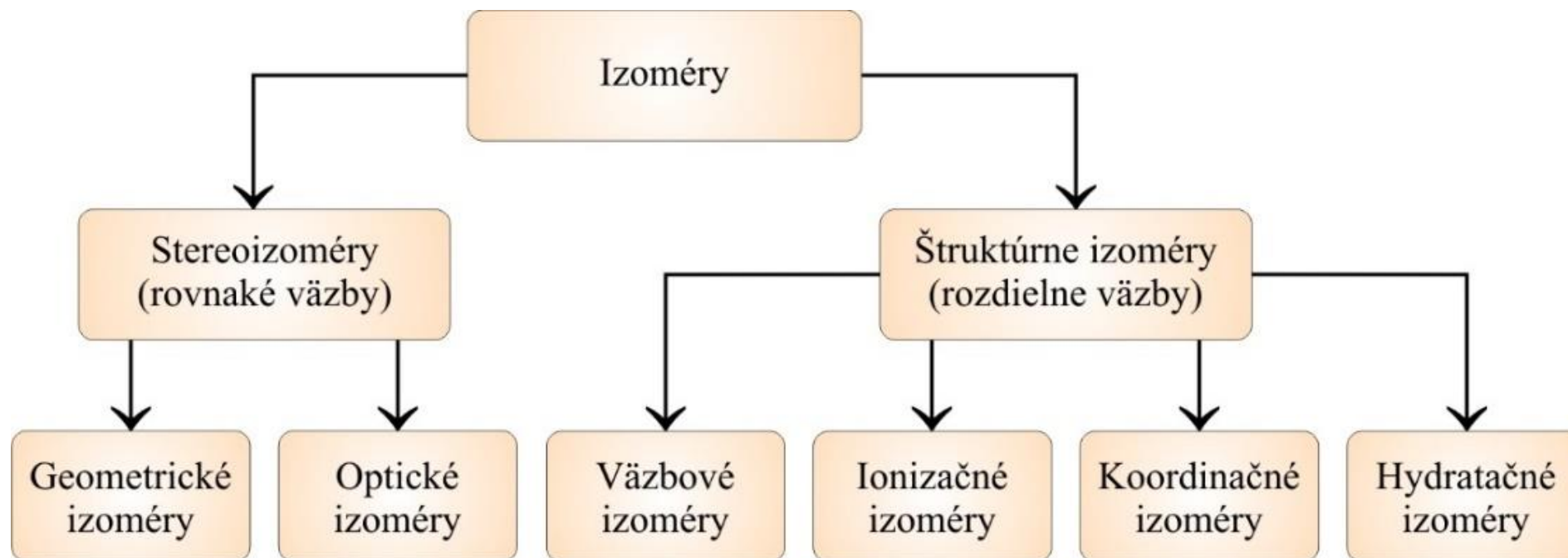
✓ **Kubooktaedrický tvar**

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



Izoméria koordinačných zlúčenín

Izoméry sú častice s rovnakým chemickým zložením, ktoré sa líšia štruktúrou, a teda aj fyzikálno-chemickými vlastnosťami.



Geometrická izoméria (stereoizoméria) pre komplexy s $N_k = 4$ a 6

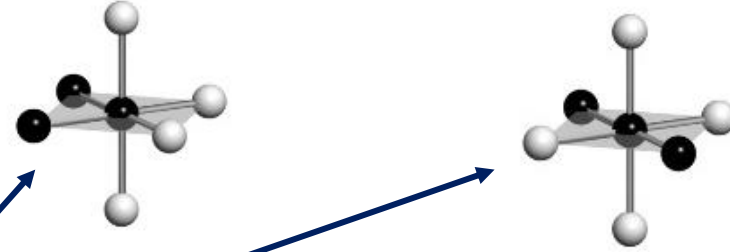
$N_k = 4$ pre štvorec



cis-trans izoméria

cis- a trans-[PtCl₂(NH₃)₂] (typ [MA₂B₂])

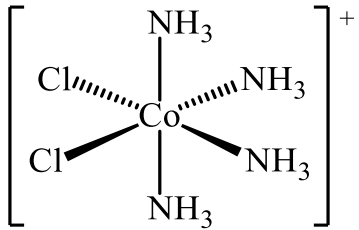
$N_k = 6$ pre oktaéder



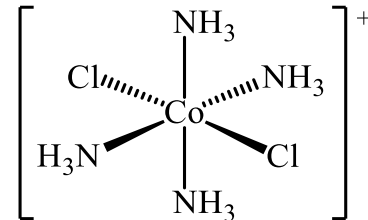
cis- a trans-[Cu(NH₂CH₂COO)₂] (typ [M(E-F)₂])

fac-mer izoméria

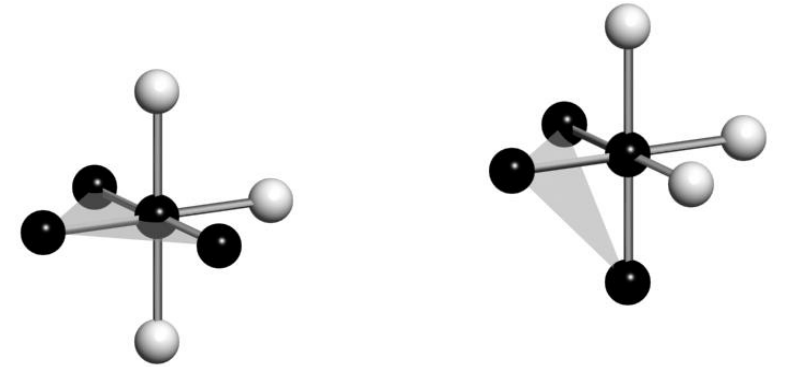
$N_k = 6$ pre oktaéder



fialový *cis-*[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



zelený *trans-*[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

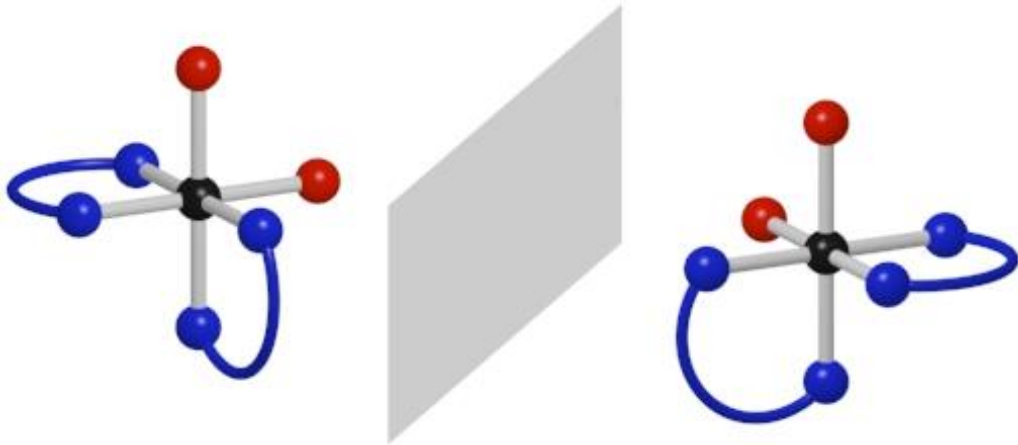


mer-[Rh(NH₃)₃(NO₂)₃]

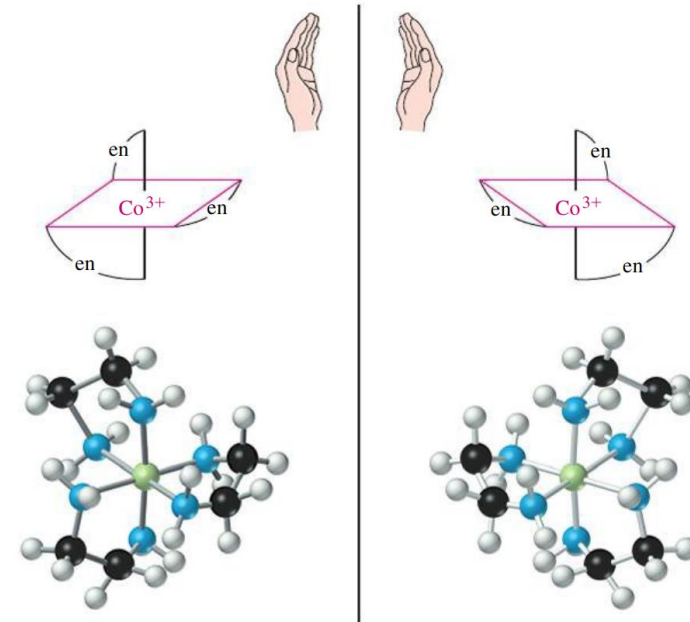
fac-[Rh(NH₃)₃(NO₂)₃]

Optická izoméria komplexov

- Najčastejšie sa s optickou izomériou stretávame v prípade oktaédrických komplexov typov $[\text{MA}_2(\text{E}-\text{E})_2]$, $[\text{MAB}(\text{E}-\text{E})_2]$ a $[\text{M}(\text{E}-\text{F})_3]$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$, Cr^{III} , Fe^{III} , Ni^{II}).



Optické izoméry komplexov typu *cis*- $[\text{MA}_2(\text{E}-\text{E})_2]$, napr $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$



Optické izoméry komplexov typu $[\text{M}(\text{E}-\text{E})_3]$, napr $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

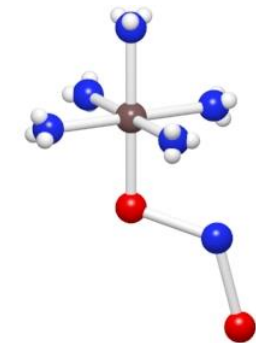
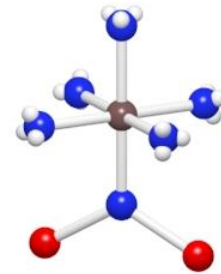
Štruktúrna izoméria komplexov

Väzbová, ionizačná, hydratačná a koordinačná izoméria.

Ionizačná = $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$

Hydratačná = $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je známy v troch formách

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$,
 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a
 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Väzbové izoméry:

Koordinačná = $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]$

a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^+$

b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^+$