

15 Koordinační sloučeniny

A

- 1) Jaký je rozdíl mezi pojmy „koordinační sloučenina“ a „komplexní sloučenina“?
- 2) Vysvětlete následující pojmy: centrální atom, ligand, koordinační číslo, kompenzující ion, chelát, chelátový efekt, chelátový ligand, izomerie koordinačních sloučenin.
- 3) Jak se liší vazba koordinačně-kovalentní od kovalentní?
- 4) Ve které oblasti chemie se nejvíce využívá chelátového efektu?
- 5) Vysvětlete, co je spektrochemická řada a uveďte ve správném pořadí některé její členy.
- 6) Vysvětlete, proč látky CO a CN^- jsou extrémně toxické.

B

- 1) Uvažujme kation $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$. Odpovězte na následující otázky:
- a) Který atom je centrální?
 - b) Co značí zkratka „en“ uvedená ve vzorci?
 - c) Jaké je oxidační číslo centrálního atomu?
 - d) Vypište jednovazné ligandy, pokud se ve sloučenině vyskytují.
 - e) Vypište dvojevazné ligandy, pokud se ve sloučenině vyskytují.
 - f) Vypište vícevazné (tj. více než dvojevazné) ligandy, pokud se ve sloučenině vyskytují.
 - g) Jaké je koordinační číslo centrálního atomu?

Řešení:

- a) Centrální atom je kobalt.
- b) Zkratka „en“ znamená ethylendiamin, tj. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.
- c) +III.
- d) NO_2^- .
- e) Ethylendiamin.
- f) Ve sloučenině nejsou.
- g) $2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 6$

2) V následujících sloučeninách určete koordinační číslo centrálního atomu.

- a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- c) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
- d) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$

Řešení:

Koordinační číslo centrálního atomu udává počet donorových atomů navázaných na daný centrální atom. Jednovazné ligandy poskytují do koordinačně-kovalentní vazby 1 donorový atom, dvojevazné poskytují 2 donorové atomy atd.

U všech uvedených sloučenin má koordinační číslo centrálního atomu hodnotu 6:

- a) $4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 = 6$
- b) $6 \cdot 1 = 6$
- c) $3 \cdot 1 + 3 \cdot 1 = 6$
- d) $2 \cdot 2 + 1 + 1 = 6$

3) U následujících koordinačních sloučenin určete oxidační číslo centrálního atomu:

- a) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_3$
- b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
- c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
- e) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]\text{Br}_2$

Řešení:

Nejprve určíme náboj každého z ligandů a každého z kompenzujících iontů. Následně pak využijeme skutečnost, že celkový elektrický náboj uvažované molekuly či iontu je roven součtu elektrických nábojů (či oxidačních čísel) ligandů, centrálního atomu a kompenzujících iontů.

- a) $\text{H}_2\text{O}^0 \quad \text{I}^{-1} \quad \text{Co}^x \quad x + 6 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) = 0 \quad \Rightarrow x = 3 \quad \text{Co}^{\text{III}}$
- b) $\text{NH}_3^0 \quad \text{Cl}^{-1} \quad \text{Ru}^x \quad x + 5 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) = 2 \quad \Rightarrow x = 3 \quad \text{Ru}^{\text{III}}$
- c) $(\text{CN})^{-} \quad \text{Fe}^x \quad x + 6 \cdot (-1) = -4 \quad \Rightarrow x = 2 \quad \text{Fe}^{\text{II}}$
- d) $\text{NH}_3^0 \quad \text{Cl}^{-1} \quad \text{Co}^x \quad x + 6 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) = 2 \quad \Rightarrow x = 2 \quad \text{Co}^{\text{II}}$
- e) $\text{H}_2\text{O}^0 \quad \text{Br}^{-1} \quad \text{Cr}^x \quad x + 5 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) = 0 \quad \Rightarrow x = 3 \quad \text{Cr}^{\text{III}}$

4) U následujících sloučenin uveďte druhý z dvojice izomerů. Je udán typ izomerie.

- a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$, ionizační izomerie
- b) *cis*-tetraammin-dichlorokobaltitý kation, geometrická izomerie
- c) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$, vazebná izomerie
- d) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{NiCl}_4]$, koordinační izomerie

Řešení:

- a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ (odlišné rozdělení iontů mezi koordinační částici a kompenzující sféru)
- b) *trans*-tetraammin-dichlorokobaltitý kation (izomerie *cis-trans*, *cis* znamená pozici dvou shodných ligandů vedle sebe, *trans* znamená pozici dvou shodných ligandů naproti sobě).
- c) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{ONO})\text{Cl}]\text{Cl}$ (odlišný způsob navázání ligandu na centrální atom)
- d) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (opačné umístění centrálních atomů v koordinačním kationtu a koordinačním aniontu)

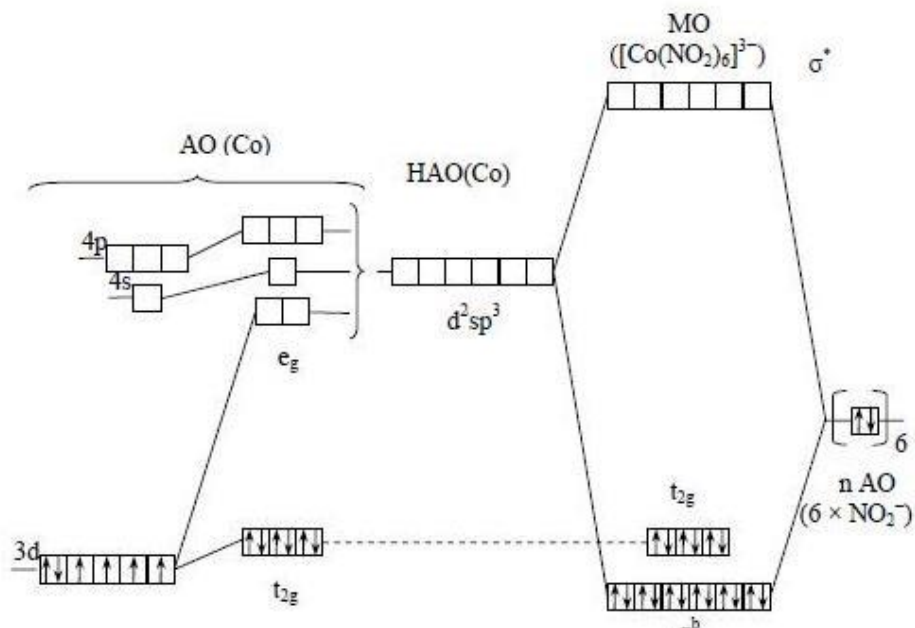
5) Na základě teorie ligandového pole zjistěte obsazení do molekulových orbitalů podílejících se na koordinačně-kovalentní vazbě v těchto koordinačních částicích:

- a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
- b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Řešení:

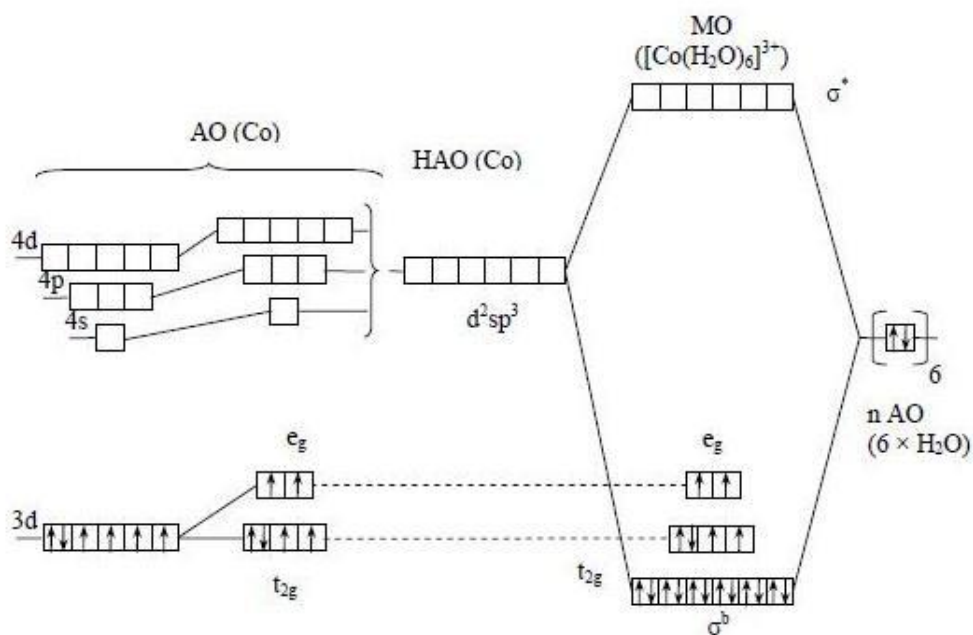
- a) Konfigurace Co^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0 4p^0$

Ze spektrochemické řady ligandů zjistíme, že ligandy NO_2^- vytvářejí silné ligandové pole. Proto energetické štěpení d-orbitalů na t_{2g} a e_g bude velké.



b) Konfigurace Co^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0 4p^0$

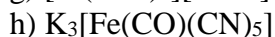
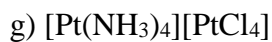
Ze spektrochemické řady ligandů zjistíme, že ligandy H_2O vytvářejí slabé ligandové pole. Proto energetické štěpení d-orbitalů na t_{2g} a e_g bude malé.



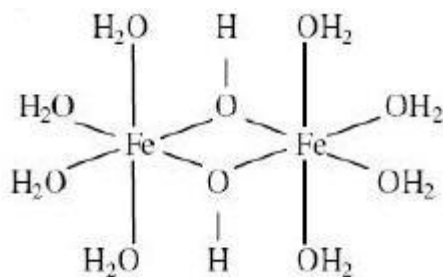
C

1) Označte v níže uvedených sloučeninách centrální atom, ligandy, koordinační částici, kompenzující ion a určete koordinační číslo centrálního atomu.

- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $\text{Na}[\text{Co}(\text{CN})_4]$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{Br}_2$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$



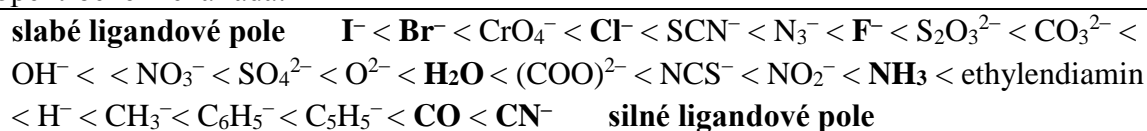
i)



Řešení:

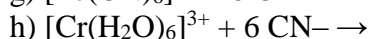
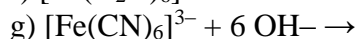
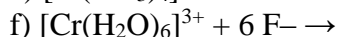
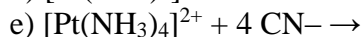
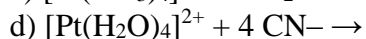
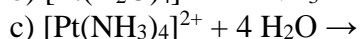
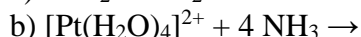
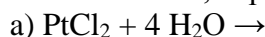
- 2) Seřad'te níže uvedené ligandy od nejslabšího po nejsilnější. Využijte spektrochemickou řadu, viz níže. OH^- , H_2O , CN^- , Cl^- , NH_3

Spektrochemická řada:



- 3) Pomocí pozice ligandů ve spektrochemické řadě rozhodněte, jestli reakce proběhne.

Pokud ano, napište produkty.



4)

a) Jak jsou zaplněny elektronové orbitály centrálního atomu, skupinové orbitály ligandů a molekulové orbitály v kationtu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$? Energetické štěpení d-orbitalů v uvedené koordináční částici je větší než energie odpuzivého působení mezi elektrony s opačnými spiny.

b) Má tato látka silné oxidační vlastnosti?

c) Je tato látka paramagnetická, nebo diamagnetická?

b) Látka nemá výrazné redoxní vlastnosti.

c) Látka má všechny elektrony spárované, je proto diamagnetická.

5)

a) Do energetického diagramu molekulových orbitalů koordináční částice $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zakreslete obsazení atomových orbitalů Fe^{2+} , skupinových orbitalů šesti ligandů H_2O a molekulových orbitalů elektrony. Energetické štěpení d-orbitalů $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je menší než energie odpuzivého působení mezi elektrony s opačnými spiny.

- b) Má tato látka silné oxidační vlastnosti?
 c) Je tato látka paramagnetická, nebo diamagnetická?
- 6) Nakreslete energetické diagramy molekulových orbitalů pro částice $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Srovnajte jejich oxidační vlastnosti.

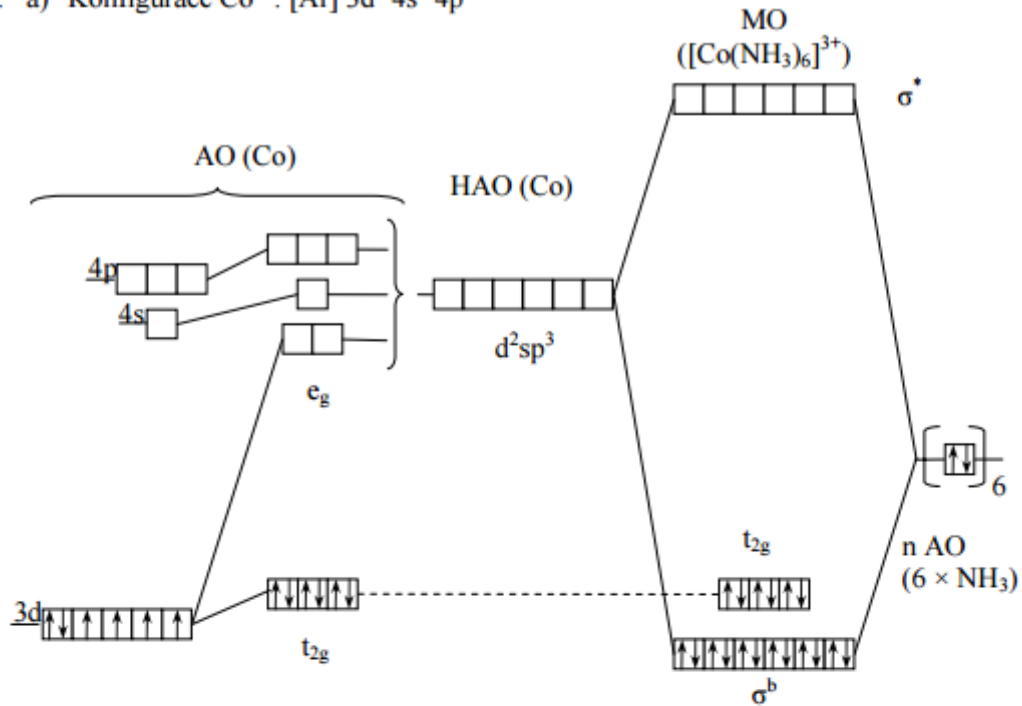
Výsledky k úlohám C1-C6:

1.

koordinace sloučenina	centrální atom	ligandy	koordinace částice	kompensující ion (-ty)	koordinace číslo centrálního atomu
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe^{3+}	CN^-	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	K^+	6
$\text{Na}[\text{Co}(\text{CN})_4]$	Co^{3+}	CN^-	$[\text{Co}(\text{CN})_4]^-$	Na^+	4
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Cr^{3+}	H_2O	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Cl^-	6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{Br}_2$	Co^{3+}	NH_3, I^-	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	Br^-	6
$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$	Cu^{2+}	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$	$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$	---	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Co^{3+}	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^+$	Cl^-	6
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	Pt^{2+} Pt^{2+}	NH_3, Cl^-	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{PtCl}_4]^{2-}$	---	4, 4
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]$	Fe^{2+}	CO, CN^-	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{3-}$	K^+	6
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$	Fe^{3+}	$(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$	---	6, 6

2. $\text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{CN}^-$
3. a) $\text{PtCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$
 b) $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 c) ne
 d) $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
 e) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$
 f) ne
 g) ne
 h) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{CN}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$

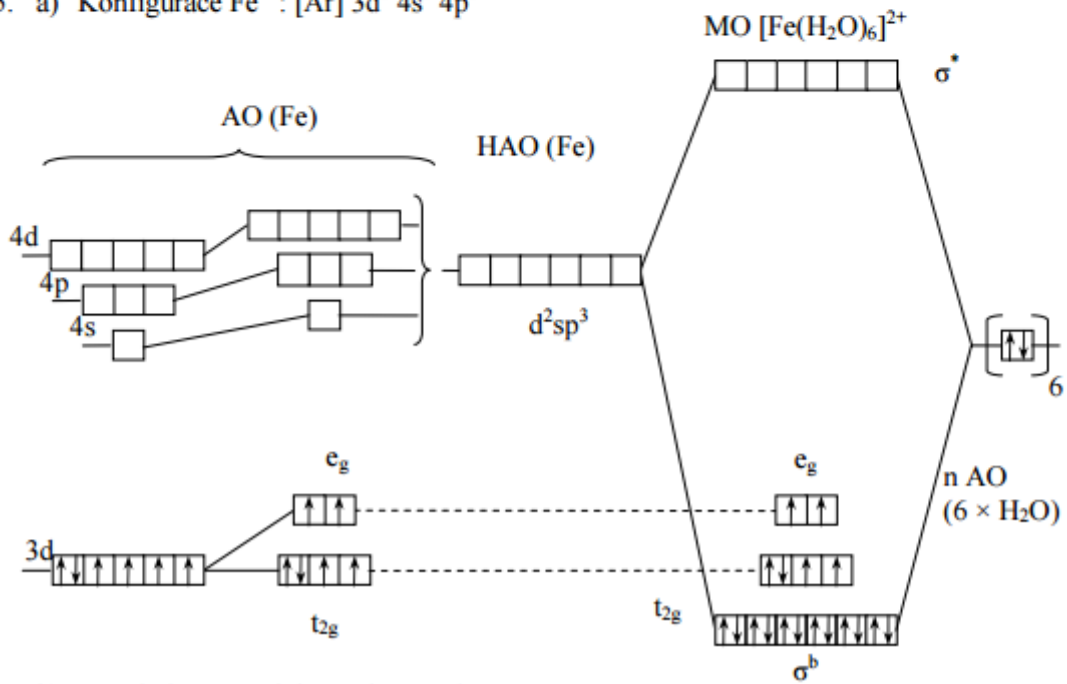
4. a) Konfigurace Co^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0 4p^0$



b) Tato látka nemá oxidační vlastnosti.

c) Diamagnetická.

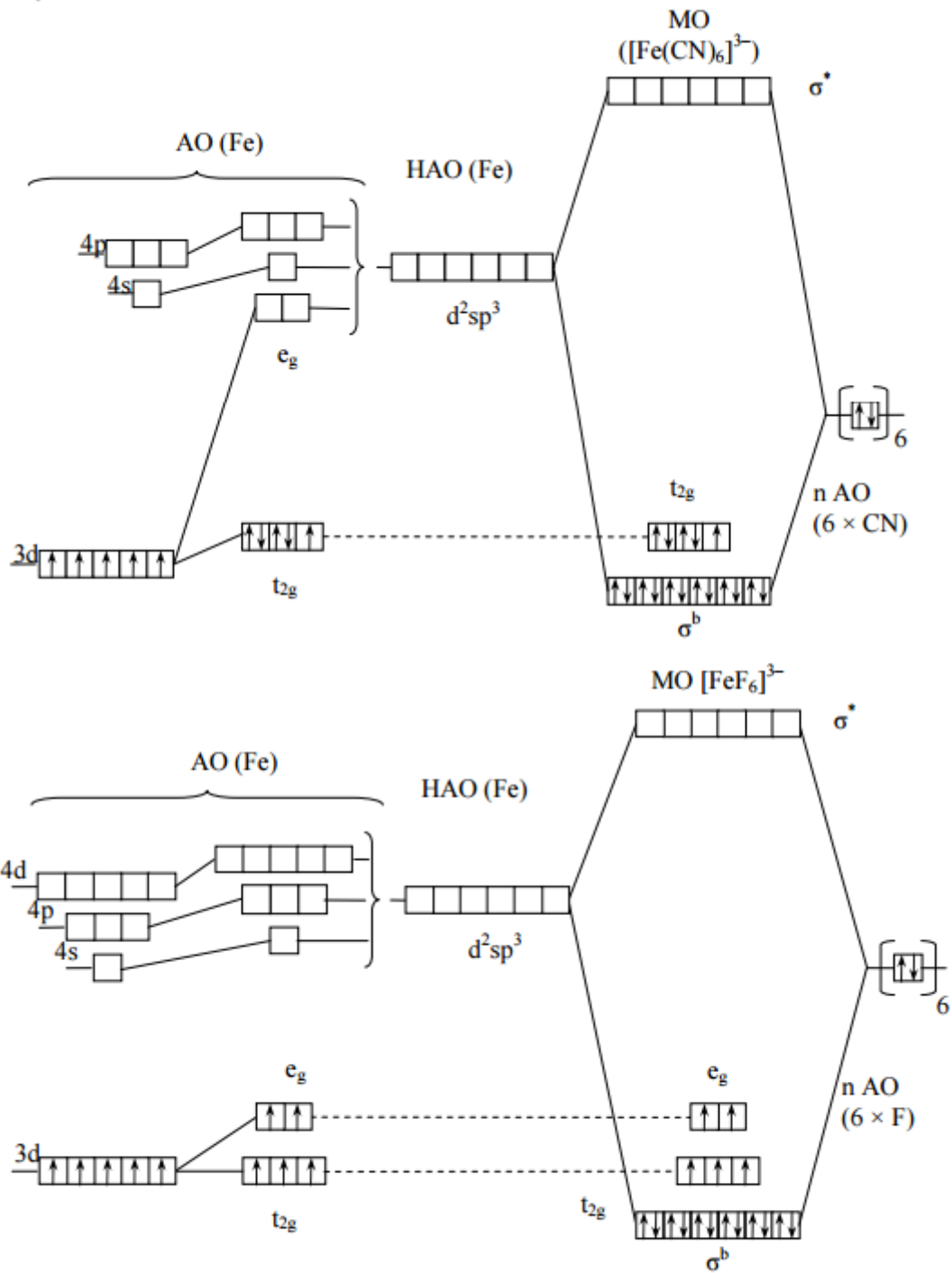
5. a) Konfigurace Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0 4p^0$



b) Tato látka má redukční vlastnosti.

c) Paramagnetická.

6. a)



b) Částice $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ má na rozdíl od částice $[\text{FeF}_6]^{3-}$ silné oxidační vlastnosti, protože jí chybí 1 elektron do úplně zaplněné skupiny degenerovaných orbitalů.