

Anorganická chemie – Odpovědi k úlohám na konci kapitol (19-29)

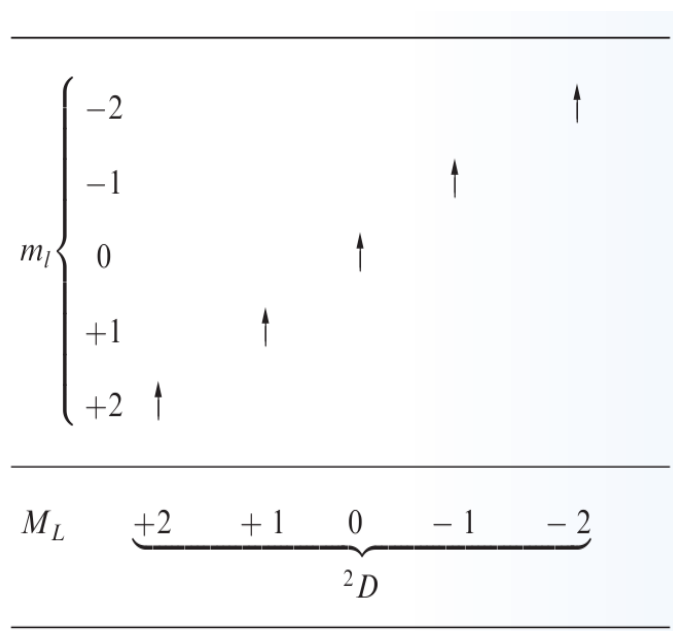
KAPITOLA 19

- 19.3 Trend hodnot E^0 napříč periodou je nepravidelný, avšak na vysvětlení této nepravidelnosti nestačí variabilita hodnot ionizačních energií.
- 19.6 (a) Obecně tyto ionty jsou příliš malé; (b) distribuce náboje; (c) oxidační mohutnost O a F; (v (b) a (c) použijte podmínku elektroneutality.
- 19.7 (a) II, d^5 ; (b) II, d^6 ; (c) III, d^6 ; (d) VII, d^0 ; (e) II, d^8 ; (f) III, d^1 ; (g) III, d^2 ; (h) III, d^3 .
- 19.8 (a) lineární; (b) trigonálně planární (trojúhelník); (c) tetraedr; (d) trigonální bipyramida nebo čtyřboká pyramida se čtvercovou základnou; (e) oktaedr.
- 19.10 (a) Dva, axiální (2 C) a ekvatoriální (3 C); nízkoenergetický fluxionální proces, Berryho pseudorotace.
- 19.12 Tripodální ligand; trigonální bipyramida, v axiálních polohách je středový N ligandu a Cl.
- 19.13 (a) Při reakci vodného roztoku BaCl_2 s $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ vzniká sraženina BaSO_4 ; reakcí vodného roztoku AgNO_3 s $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ vzniká sraženina AgBr ; srážet se mohou pouze volné (disociované) ionty; (b) vyžaduje to kvantitativní vysrážení disociovaných Cl^- reakcí s AgNO_3 ; (c) soli Co^{III} jsou ionizačními izomery, soli $\text{Cr}(\text{III})$ jsou hydrátovými izomery; (d) *trans*-a *cis*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.
- 19.14 (a) $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^+[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-$; $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^+[\text{Co}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-$; $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; (b) *trans*- a *cis*- $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^+$ a *cis*- $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^+$ má optický izomer, podobně mají optické izomery i $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^+$ a $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$.
- 19.15 Ignorujte konformace chelátového kruhu: (a) čtyři, v závislosti na orientaci skupiny Me; (b) dva.
- 19.16 δ ; Δ konfigurace kovu s ($\delta\delta\delta$), ($\delta\delta\lambda$), ($\delta\lambda\lambda$) nebo ($\lambda\lambda\lambda$); podobně i pro Λ . Všechny jsou diastereoizomery vyjma těch ve kterých každé centrum chiralitity změnilo konfiguraci, např. Δ -($\delta\delta\lambda$) a Λ -($\lambda\lambda\delta$).
- 19.17 (a) Optická; (b) geometrická (*cis* a *trans*), *cis*-izomer má optické izomery; (c) geometrická (*cis* a *trans*) protože komplex je planární; (d) žádná izomerie, možné je jen uspořádání *cis*; (e) geometrická (*cis* a *trans*), *cis*-izomer má optické izomery.
- 19.18 (a) IR spektroskopii; (b) stejně jako v (a), ^{195}Pt je NMR aktivní a spektra NMR ^{31}P izomerů *cis* a *trans* mají satelity s J_{PtP} *cis* > *trans*; (c) spektroskopii NMR ^{31}P , *fac*-izomer má jedno okolí P, *mer*-izomer má dvě okolí P; Rh je spinově aktivní, lze pozorovat dublet pro *fac* (J_{RhP}), pro *mer*-izomer se objeví dublet tripletů (J_{RhP} a J_{PP}) s poměrem intenzit 1 : 2.
- 19.19 Všechny jsou oktaedrické; (a) *mer* a *fac*; (b) *cis* a *trans*, plus enantiomery izomeru *cis*; (c) pouze *mer*-izomer.
- 19.20 (b) enantiomery; (c) **A** = *mer*- $[\text{CoL}_3]$; **B** = *fac*- $[\text{CoL}_3]$.
- 19.21 Vznikl *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$, který pomalu přechází na *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$.

- 19.22 *cis*-[PdBr₂(NH₃)₂] (planární čtvercový) má dvě IR aktivní valenční vibrace Pd–N; v *trans*-[PdBr₂(NH₃)₂] je IR aktivní pouze asymetrický mód.
- 19.23 (a) Bidentátní (dvojvazná) koordinace přes O⁻, buď O_{term.}/O_{term.} nebo O_{term.}/O_{střed.}; koordinace přes 2 donorové atomy O z téže skupiny PO₄ je nepravděpodobná.
- 19.24 (a) [Fe(bpy)₃]²⁺, [Cr(ox)₃]³⁻, [CrF₆]³⁻, [Ni(en)₃]²⁺, [Mn(ox)₂(H₂O)₂]²⁻, [Zn(py)₄]²⁺, [CoCl₂(en)₂]⁺; (b) iontová vazba není reálná: Mn⁷⁺ (VII), O²⁻; náboje na Mn a O^{1/2-} svědčí pro převážně kovalentní vazbu.
- 19.25 (a) Chirální: *cis*-[CoCl₂(en)₂]⁺, [Cr(ox)₃]³⁻, [Ni(phen)₃]²⁺, *cis*-[RuCl(py)(phen)₂]⁺, (b) [Pt(SCN-*S*)₂(Ph₂PCH₂PPh₂)], singlet; [Pt(SCN-*N*)₂(Ph₂PCH₂PPh₂)], singlet; [Pt(SCN-*S*)(SCN-*N*)(Ph₂PCH₂PPh₂)], dublet, *J* (³¹P – ³¹P).
- 19.26 (a) N = chirální centrum; (b) lineární [Ag(NH₃)₂]⁺; tetraedrický [Zn(OH)₄]²⁻; (c) koordinační izomerie.
- 19.27 (a) Tetraedr; trigonálně planární (trojúhelník); (monocapped); trigonální prizma s přídatným vrcholem nad trojúhelníkovou stěnou; tetragonálně planární; lineární; (b) kubická koordinace Cs⁺ v CsCl, v komplexech je obvyklejší uspořádání dodekaedru nebo čtvercového antiprismatu, méně často je to hexagonální bipiramida.

KAPITOLA 20

- 20.2 Absorbuje zelené světlo, barva roztoku je fialová.
- 20.3 (a) *N*-donorový ligand, bidentátní (dvojvazný), může být i jednovazný; (b) *N*-donorový ligand; (c) *C*-donorový ligand, jednovazný, může být můstkem; (d) *N*-donor, jednovazný, může být můstkem; (e) *C*-donorový ligand, jednovazný; (f) *N*-donory, dvojvazné; (g) *O*-donory, dvojvazné; (h) *N*- nebo *S*-donory, jednovazné; (i) *P*-donor, jednovazný.
- 20.4 $\text{Br}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$.
- 20.5 (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (vyšší oxidační stav); (b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (silnější ligandové pole); (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (vyšší oxidační stav); (d) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (silnější ligandové pole); (e) $[\text{ReF}_6]^{2-}$ (prvek třetí přechodné řady); (f) $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ (prvek druhé přechodné řady).
- 20.6 (a) V případě konfigurace d^8 neexistuje možnost vyzdvižení elektronu z plně obsazeného orbitalu t_{2g} do prázdného orbitalu e_g ; (c) magnetické vlastnosti (μ_{eff}).
- 20.8 (a) Oktaedr, nízkospinový d^5 ; (b) oktaedr, nízkospinový d^3 ; (c) oktaedr, vysokospinový d^4 ; (d) oktaedr, vysokospinový d^5 ; (e) čtvercový, d^8 ; (f) tetraedr, d^7 ; (g) tetraedr, d^8 .
- 20.10 (b) $\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{CN}^- < \text{I}^-$.
- 20.11 (a) V Co^{2+} jsou t_2 orbitály obsazeny jedním elektronem; v tetraedricky koordinovaném Cu^{2+} jsou orbitály t_2 asymetricky obsazeny a u komplexu je pozorována Jahnova-Tellerova distorze; (b) Jahnův-Tellerův efekt v excitovaném stavu $t_{2g}^3 e_g^3$, ke kterému dojde po vyzdvižení elektronu ze základního stavu $t_{2g}^4 e_g^2$.
- 20.12 ${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$.
- 20.14 Konfigurace d^{10} má pouze základní stav 1S_0 , jediný term je tedy 1S_0 ; Zn^{2+} nebo Cu^+ .
- 20.16 $J = 2, 3, 4$; degenerace je $2J + 1$; viz **Obr. 20.28**.
- 20.17 (a) ${}^2T_{1g}, {}^2E_g$; (b) neštěpí se, přejde na ${}^3T_{1g}$; (c) ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^3A_{2g}$.
- 20.18 (a) Viz tabulka níže, E a T_2 ; viz **Tab. 20.7**; tetraedr: A_2, T_2 a T_1 ; oktaedr: A_{2g}, T_{2g} a T_{1g} .



- 20.19 (a) $10\,000\text{ cm}^{-1} = 1000\text{ nm}$; $30\,000\text{ cm}^{-1} = 333\text{ nm}$; (b) 400 až 700 nm; 25 000 až $14\,285\text{ cm}^{-1}$, (c) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: zelený; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: purpurový (fialový); (d) H_2O je slabší ligandové pole než NH_3 ; relativní energie přechodů jsou odhadnuty z Orgelova diagramu: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $E \propto \nu$ nebo $E \propto 1/\lambda$.
- 20.20 (a) Cr^{III} má konfiguraci d^3 , takže tři pásy; (b) *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ má střed symetrie, *cis* nemá; příčinou intenzivnějšího zbarvení chloridokomplexů je pravděpodobně přenos náboje (CT, charge transfer) z Cl^- na Co^{3+} ; CT v případě F^- je velmi nepravděpodobný.
- 20.21 (a) Ru^{III} se snadněji redukuje než Os^{III} ; (b) bpy snadněji přijímá elektron, takže přenos elektronu probíhá od M^{2+} k L.
- 20.22 Ti v $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ má konfiguraci d^1 , v excitovaném stavu je pozorován Jahnův–Tellerův efekt; Ti v $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ má konfiguraci d^2 .
- 20.24 (a) ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$; ${}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$; ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$; (b) 7900 cm^{-1} ; tato metoda se dá použít pouze v omezeném množství případů, kdy se jedná o velmi slabé ligandové pole.
- 20.26 $x =$ (a) 4; (b) 3; (c) 2; za předpokladu že je zanedbán magnetický moment spojený s orbitálním momentem.
- 20.28 (a) $1,37\ \mu_{\text{B}}$; (b) vezměte v úvahu spin-orbitální interakci.
- 20.29 Oktaedrický Ni^{2+} (d^8) by neměl mít žádný orbitální příspěvek; tetraedrický Ni^{2+} má orbitální příspěvek, takže $\mu_{\text{eff}} \neq \mu(\text{pouze spin})$; ve čtvercovém komplexu Ni^{2+} jsou všechny elektrony spárované.
- 20.30 (a) Ano, oktaedrický d^3 ; (b) ne, oktaedrický d^2 . (c) ne, vysokospinový oktaedrický d^6 .
- 20.31 (a), (c) a (e) jsou diamagnetické.
- 20.33 Normální spinel má tetraedricky koordinovaný Ni^{2+} a dva oktaedricky koordinované Mn^{3+} ; inverzní spinel by měl tetraedricky koordinovaný Mn^{3+} , oktaedricky koordinovaný Mn^{3+} a oktaedricky koordinovaný Ni^{2+} ; z porovnání hodnot E_{LFS} (energie stabilizace ligandovým polem) plyne:

$$E_{\text{LFS}}(\text{tetNi}^{2+}\text{ octMn}^{3+}) = -15\,622\text{ cm}^{-1}$$

$$E_{\text{LFS}}(\text{octNi}^{2+}\text{ tetMn}^{3+}) = -13\,933\text{ cm}^{-1}$$
z nichž plyne existence normálního spinelu. Faktor, který přitom nebyl uvažován, je přítomnost Jahnova-Tellerova efektu na Mn^{3+} ; s jeho zahrnutím je predikován opět normální spinel, avšak jen s malým rozdílem, skutečná struktura je inverzním spinelem.
- 20.34 (a) Rozdíly v hodnotách E_{LFS} při přechodu od oktaedricky koordinovaného (hexaaqua) iontu k tetraedrickému chloridovému komplexu jsou pro Co^{2+} (d^7) o mnoho menší než pro Ni^{2+} (d^8); to znamená že $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ je ve všech čtyřech disociačních stupních slabá kyselina; spojení H^+ s $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ usnadňuje reakci; (c) E_{LFS} má malý význam,

- síla ligandového pole redukcí Mn^{3+} klesá, roste při redukcí Fe^{3+} a klesá při redukcí Cr^{3+} ; rozhodujícím faktorem je vysoká hodnota $E_{1,3}$ manganu.
- 20.35 (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; (c) ano, $e^4 t_2^4$.
- 20.36 (a) $[\text{CrI}_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, oba jsou vysokospinové d^4 ; (b) $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ je tetraedrický, d^8 ; $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, d^8 , je čtvercový (planární).
- 20.38 (a) Oba jsou spinově povolené, ale s Laportovskými zakázanými přechody (?); necentrosymetrický $[\text{CoCl}_4]$ má větší hodnotu ϵ_{max} ; (b) je schovaná pod silnějšími pásy odpovídající přenosu náboje; $17\,000\text{ cm}^{-1}$, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$; $25\,600\text{ cm}^{-1}$, ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$; (c) paramagnetický, tetraedr; diamagnetický, planární (čtverec, pravděpodobně *trans*).
- 20.39 (a) (i) Ti^{III} , V^{IV} ; (ii) např. Re^{VI} , W^{V} , Tc^{VI} ; teplota má na ionty uvedené v (ii) značný vliv; (b) F^- , σ a π donor; CO , σ donor a π akceptor, NH_3 , σ donor.
- 20.41 (a) Pc^{2-} je čtyřvazný makrocyclický ligand a při vazbě k Cu^{2+} tvoří 4 chelátové kruhy; (b) modrý; (f) zvyšuje rozpustnost v H_2O .

KAPITOLA 21

- 21.3 Ether je chelátový ligand; jako ligand může být $[\text{BH}_4]^-$ jedno-, dvou- i troj-vazný; zde budou dva dvojjazné $[\text{BH}_4]^-$.
- 21.4 (a) Li_2TiO_3 musí mít strukturu typu NaCl, tj. $[\text{Li}^+]_2\text{Ti}^{4+}[\text{O}^{2-}]_3$; Li^+ , Ti^{4+} a Mg^{2+} mají téměř stejnou velikost; musí být splněna podmínka elektroneutality; (b) pro $\text{Ti}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ $E^\circ = +0,1$ V při pH = 0, takže by bylo možné se domnívat, že v alkalickém roztoku nebude probíhat reakce s Ti^{3+} , ale TiO_2 je extrémně nerozpustný a vývoj H_2 obrací rovnováhu reakce.
- 21.5 Kyselý roztok žlutého vanadičnanu amonného obsahuje VO_2^+ ; po redukci SO_2 vznikne modrý VO^{2+} ; redukcí Zn vznikne purpurový V^{2+} .
- 21.6 $2\text{VBr}_3 (+\Delta) \rightarrow \text{VBr}_4 + \text{VBr}_2$; $2\text{VBr}_4 (+\Delta) \rightarrow 2\text{VBr}_3 + \text{Br}_2$, po odstranění Br_2 je konečným produktem VBr_2 .
- 21.7 Sloučenina je kamencem obsahujícím $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, oktaedr, d^2 ; $\mu(\text{pouze spin}) = 2,83 \mu_B$; pro konfiguraci iontu d^2 se objeví tři pásy.
- 21.8 $[\text{Cr}(\mathbf{V21.78})]$; šestivazný N, N', N'', O, O', O'' ; *fac*-isomer.
- 21.9 Cr bude oxidován na Cr^{3+} , ale na vzduchu by oxidace neměla pokračovat.
- 21.10 (a) Kolorimetrické stanovení (MnO_4^-) nebo vývoj plynu (CO_2); (b) autokatalýza.
- 2.12 (a) Mössbauerovo spektrum; (b) roztok $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ při vysoké koncentraci Cl^- mění barvu, k barevné změně rovněž dojde při výměně chloridu za fluorid; (c) ke sraženině přidejte kyselinu k rozkladu na MnO_2 a MnO_4^- a oba produkty stanovte reakcí s kyselinou šťavelovou v silně kyselém roztoku.
- 21.13 (a) $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$; (b) $\text{Fe} + \text{I}_2 \rightarrow \text{FeI}_2$; (c) $2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; (d) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN}-N)]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$; (e) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$; stáním dojde k oxidaci šťavelanu železem(III); (f) $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; (g) $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4$.
- 21.14 Porovnejte kohezní energie vzhledem ke stavu volných iontů získané z Bornova–Haberova cyklu s hodnotami získanými interpolací dat pro MnF_2 a ZnF_2 ; (b) $K \approx 10^{35}$.
- 21.15 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$; v normálním spinelu ionty Co^{3+} obsazují oktaedrické polohy, to je výhodné pro nízkospinové (E_{LFS}) d^6 uspořádání.
- 21.16 (a) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ je nízkospinový d^6 komplex, takže je diamagnetický; $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ je d^7 a tetraedrický, $e^4t_2^3$, neočekává se žádný orbitálový příspěvek; $\mu(\text{pouze spin}) = 3,87 \mu_B$; zde se zdá že spin-orbitální interakce není příliš důležitá; (b) hodnoty $> \mu(\text{pouze spin})$ působením spin-orbitální interakce; μ_{eff} je nepřímo úměrný síle ligandového pole.

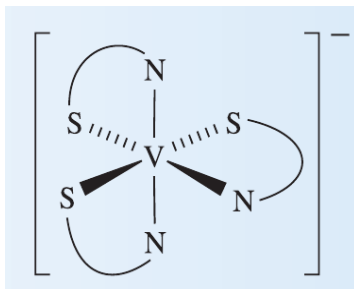
- 21.17 Zelená sraženina je hydratovaný $\text{Ni}(\text{CN})_2$, žlutý roztok obsahuje $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ a červený roztok obsahuje $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$; (b) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ se redukuje na $\text{K}_2[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ (viz **21.54**) nebo na $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.
- 21.18 Vzniká oktaedrický *trans*- $[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ (paramagnetický), pak čtvercový (planární) $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ (diamagnetický); izomerie zahrnuje i relativní orientace skupin Ph v L.
- 21.19 (a) $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4$; (b) $\text{CuO} + \text{Cu} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{konc.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$; (d) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$; (e) $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4$; $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; (f) $\text{ZnS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{ZnCl}_2$.
- 21.20 (b) $[\text{Pd}(\text{Hdmg})_2]$, analogický k $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$.
- 21.21 HCl může působit dvojím způsobem: přednostně váže Cu^{2+} do komplexu s Cl^- , a snižuje redukční mohutnost SO_2 působením koncentrace H^+ při rovnováze:

$$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
Zkuste, co se stane, když nahradíte HCl (a) nasyceným roztokem LiCl nebo jiného velmi rozpustného chloridu, (b) HClO_4 nebo jinou velmi silnou kyselinou kterou není snadné zredukovat.
- 21.22 (a) Planární (čtverec); (b) tetraedr; (c) tetraedr. Rozliší se podle magnetických vlastností.
- 21.23 (a) MnO_4^- ; (b) MnO_4^{2-} ; (c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; (d) VO^{2+} ; (e) VO_4^{3-} (*ortho*), VO_3^- (*meta*); (f) $[\text{Fe}(\text{CN})_3]^{3-}$. Manganistan.
- 21.26 $\mathbf{X} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; analýzou se zjistí poměr ox : Fe = 3 : 1, tím se zjistí potřebné 3K^+ a $3\text{H}_2\text{O}$ dopočítáním do 100 %.

$$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-} + 3\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{ox}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \rightarrow 2\text{Fe}(\text{ox}) + 3\text{K}_2(\text{ox}) + 2\text{CO}_2$$
 $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ je chirální, ale reakce s OH^- napovídá že tento anion je příliš labilní na to, aby jej bylo možné rozdělit na enantiomery.
- 21.27 $\mathbf{A} = [\text{Co}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$; $\mathbf{B} = [\text{Co}(\text{DMSO})_6] [\text{CoCl}_4]$.
- 21.28 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{H}^+$; velmi malá rozpustnost produktu CuS umožní jeho srážení i v kyselém roztoku. Redukcí je: $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ale také $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$, která probíhá ve velmi kyselém roztoku, nerozpustnost CuS podporuje průběh druhé reakce.
- 21.29 (a) $2\text{BaFeO}_4 + 3\text{Zn} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + 2\text{BaZnO}_2$; (c) $\text{Fe}^{2+} (\text{S}_2)^{2-}$ v poměru 1 : 1.
- 21.30 (a) Vysokospinový Co^{3+} , $t_{2g}^4 e_g^2$, orbitální příspěvek do μ_{eff} a pro více než z poloviny zaplněné orbitály, $\mu_{\text{eff}} > \mu(\text{pouze spin})$; (b) předpokládá se oxidace ligandu O_2^{2-} , jednoelektronová oxidace odejme elektron z hladiny $\pi_g^* (2p_x)^2 \pi_g^* (2p_y)^2$; řád vazby se zvýší; (c) $[\text{Ni}(\text{acac})_3]^-$; *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

- 21.31 (a) Od nejnižší k nejvyšší energii: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}; {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}; {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$; (b) Jahnův–Tellerův efekt: CuF_2 , d^9 ; $[\text{CuF}_6]^{2-}$ a $[\text{NiF}_6]^{2-}$ nízkospinové d^7 ; (c) *trans*- $[\text{VBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oktaedrický kation.
- 21.32 (a) $\text{V} \equiv \text{V}(\sigma^2 \pi^4 \delta^0)$; (b) redukční činidlo; (c) zkrácení; přibude jeden elektron, takže vzniká $\sigma^2 \pi^4 \delta^1$.
- 21.33 (a) $[\text{NiL}_2]^{2+}$, d^8 oproti $[\text{NiL}_2]^{3+}$, který je nízkospinový d^7 s Jahnovou–Tellerovou distorzí; (b) d^6 nízkospinový diamagnetický s nečistotami Fe^{III} , který je d^5 a paramagnetický; (c) tautomery.



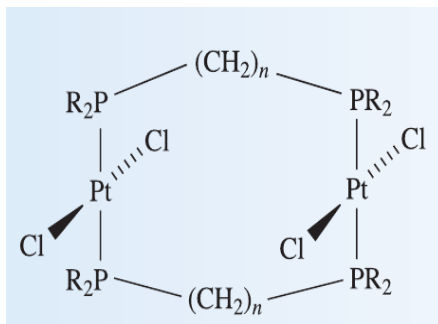
- 21.34 (a) pyramida se čtvercovou základnou, oxidový ligand je ve vrcholu pyramidy; (b) $[\text{V}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.
- 21.35 (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; při nízké hodnotě pH ionty H^+ , které jsou přítomny v roztoku, zabraňují disociaci H^+ z $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Le Chatelierův princip).
- 21.36 (a) *O,N,N',O'*-donory; (b) zvyšuje rozpustnost v H_2O ; (c) 600 nm je ve viditelné oblasti spektra.

KAPITOLA 22

- 22.3 Předpokládejte, že CrCl_2 a WCl_2 mají stejnou strukturu; vypočítejte $\Delta_{\text{lat}}H^\circ(\text{CrCl}_2)$ a odhadněte $\Delta_{\text{lat}}H^\circ(\text{WCl}_2)$ s použitím $\Delta U \propto 1/r$; $\Delta_{\text{lat}}H^\circ(\text{WCl}_2) \approx$ od -2450 do -2500 kJ mol⁻¹; z Bornova-Haberova cyklu vychází $\Delta_f H^\circ(\text{WCl}_2) \approx$ od $+353$ do $+403$ kJ mol⁻¹.
- 22.4 (a) stejná 3D struktura a stejná velikost elementární buňky, ale $A_r \text{Hf} \gg \text{Zr}$; (b) Nb^{IV} má konfiguraci d^1 , v NbF_4 není vazba Nb–Nb, ale NbCl_4 i NbBr_4 obsahují dvojice atomů Nb.
- 22.5 (a) $\text{Cs}[\text{NbBr}_6]$; (b) $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ nebo $\text{K}_3[\text{TaF}_8]$ je za daných podmínek pravděpodobnější než $\text{K}[\text{TaF}_6]$; (c) $[\text{Nb}(\text{bpy})\text{F}_5]$ je jeden z možných produktů; (d) tetramer MF_5 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$); dimer NbBr_5 ; oktaedrický $[\text{NbBr}_6]^-$; oktaedr s jedním přidaným vrcholem nad trojúhelníkovou stěnou $[\text{TaF}_7]^{2-}$; tetragonální antiprizma $[\text{TaF}_8]^{3-}$; je možná pentagonální bipyramida $[\text{Nb}(\text{bpy})\text{F}_3]$.
- 22.6 TaS_2 , Ta^{IV} a S^{2-} , stechiometrický poměr 1 : 2; FeS_2 , Fe^{II} a S^{2-} , stechiometrický poměr 1:1.
- 22.7 $[\{\text{MCl}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]^{3-}$; žádná vazba Cr–Cr (Cr^{III} má konfiguraci d^3); vazba $\text{W}\equiv\text{W}$ páruje elektrony kovu.
- 22.8 (a) $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2} = [\text{Mo}_6((\mu_3\text{-Cl})_8)]^{4+}$, navíc se dvěmi koncovými atomy Cl navzájem v polohách trans, a se čtyřmi ekvatoriálními Cl vázaných jako můstky, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2} = [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_{2+2} = \text{Mo}_6\text{Cl}_{12} = \text{MoCl}_2$; (b) $\text{W} = s^2d^4$, počet valenčních elektronů = $36 + 8 - 4 = 40$, 16 z nich je použito v osmi vazbách M–Cl a 24 elektronů zbývá na 12 jednoduchých vazeb W–W.
- 22.11 Vazba $\text{Re}\equiv\text{Re}$, ligandy v zákrytových polohách, stejný popis jako u $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$.
- 22.12 ReCl_4 (**22.41**), $\text{Re}\text{-Re}$, Re_3Cl_9 , $\text{Re}=\text{Re}$, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $\text{Re}\equiv\text{Re}$, $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$, $\text{Re}\text{-Re}$; $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, $\text{Re}\equiv\text{Re}$.
- 22.15 (b) *fac*-a *mer*-izomery, spektroskopii NMR ^{31}P , ^1H dekaplované spektrum *fac*-izomeru je singlet, pro izomer *mer*- se objeví triplet a dublet (J_{PP}). (Vypovídací hodnotu mají i signály hydridů ve spektru NMR. ^1H)
- 22.16 (a) O_h ; (b) jedna absorpce, pouze jeden mód T_{1u} je aktivní v IR-spektru.
- 22.17 Podle IR-spekter jsou přítomny H i D: $[\text{Rh}(\text{AsMePh}_2)_3\text{Br}_3] (+ \text{H}_3\text{PO}_2) \leftrightarrow (+\text{Br}_2) [\text{Rh}(\text{AsMePh}_2)_3\text{Br}_2\text{H}]$.
- 22.18 (a) $\beta\text{-PdCl}_2$ (**22.79**) podobný $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$, ale v jádře Pd_6 není žádná vazba M–M.
- 22.19 (a) Určitě rentgenová difrakce; *cis* a *trans* izomery $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ se odliší dipólovými momenty a IR spektroskopii; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ je elektrolyt 1 : 1; (b) $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$ je elektrolyt 1 : 2, v IR spektru není žádná absorpce $\nu(\text{Pt}\text{-Cl})_{\text{konc.}}$.
- 22.20 (a) $\text{K}_2[\text{PtI}_4]$, planární čtvercový anion; (b) *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, planární (čtverec); (c) $[\text{PtCl}_2(\text{phen})]$, planární a má bidentátní ligand, takže bude *cis*-; (d) $[\text{PtCl}(\text{tpy})]\text{Cl}$,

planární, tridentátní ligand tpy; (e) $K_2[Pt(CN)_4]$, planární (čtverec), v pevné fázi má vrstevnatou strukturu.

- 22.21 Aby vznikl *trans*- $[PdCl_2(R_2P(CH_2)_nPR_2)]$ musí být řetězce $(CH_2)_n$ dlouhé, z kratších řetězců vzniká *cis*-monomer. Dimer je pouze v uspořádání *trans*.

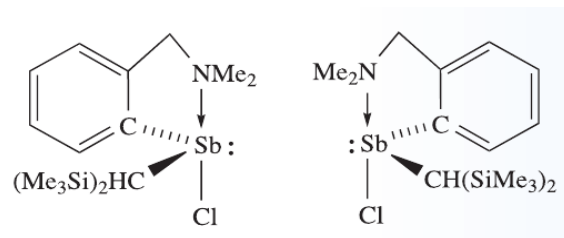


- 22.22 (a) Objemné ligandy NH_2Et brání vrstvení kation–anion, takže jde o diskrétní ionty; (b) komplex $[Ag_2I]^+$ je stabilnější než $[Ag_2Cl]^+$ (viz. **Tab. 7.9**); (c) v rovnováze je spíše $Hg^{2+} + Hg \leftrightarrow Hg_2^{2+}$ než $Hg^{2+} + Hg \leftrightarrow 2Hg^+$.
- 22.25 (a) Měkký Hg^{II} – měkké donory S; (b) koordinační číslo 4 (za předpokladu že není koordinováno žádné rozpouštědlo); $Hg^{II}-d^{10}$ může mít koordinační číslo 4,5 nebo 6; (c) triplet pro $\alpha-CH_2$ se satelity ^{119}Hg , kvintet pro $\beta-CH_2$.
- 22.27 (a) $(PCl_4^+)_3[ReCl_6]^{2-}[ReCl_6]^-$; (b) $J(^{19}F - ^{187}Os)$; ^{187}Os , 1,64 %, $I = 1/2$.
- 22.28 (a) $[NH_4]_3[HfF_7]$ je $[NH_4]_2[HfF_7] + NH_4F$; struktura s koordinačním číslem 7 je znázorněna na **Obr. 19.8**; (b) $NbCl_5$ je dimer s Cl–můstkem a jedním typem okolí ^{93}Nb , podobně jako $NbBr_5$; výměna halogenidů může zavést asymetrii a dvě různá okolí ^{93}Nb .
- 22.29 (b) $(NH_4)_3(PMo_{12}O_{40})$.
- 22.30 (a) Oktaedrický, nízkospinový d^6 ; tetragonálně planární d^8 ; d^0 , viz úlohy k procvičení 22.2; (b) ve spektru NMR ^{77}Se $J(^{77}Se - ^{103}Rh)$; ve spektru NMR ^{13}C je singlet přiřazený ligandům $SeCN^-$ a dublet $J(^{13}C_{CN} - ^{103}Rh)$.
- 22.31 (a) NO^- ; (b) $C_2O_4^{2-}$, oba jsou dvojjavné k oběma Mo centrálním atomům a tím se jednotky Mo_2L_2 uspořádávají do “čtverců”; hmotnostní spektrometrie odliší [3 + 3] od [4 + 4].
- 22.35 (a) III v $[RuCl_4(Im)(DMSO)]^-$; III v $[RuCl_4(Ind)_2]$; II v $[RuCl_2(DMSO)_2(Biim)]$; III v $[RuCl_3(DMSO)(Biim)]$.

KAPITOLA 23

- 23.1 (a) $\text{MeBr} + 2\text{Li} (+ \text{Et}_2\text{O}) \rightarrow \text{LiMe} + \text{LiBr}$; (b) $\text{Na} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2 (+ \text{THF}) \rightarrow \text{Na}^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$; $\text{Li}n\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{BuH} + \text{LiOH}$; (d) $\text{Ba} + \text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{Na}^+(\text{C}_5\text{H}_5)^-$; tj, Na^+Cp^- .
- 23.4 (a) $\text{Mg} + 2\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (tj. MgCp_2); (b) $\text{MgCl}_2 + \text{LiR} \rightarrow \text{MgRCl} + \text{LiCl}$ nebo $\text{MgCl}_2 + 2\text{LiR} \rightarrow \text{MgR}_2 + 2\text{LiCl}$, (c) $\text{BeRCl} (+\text{Li}[\text{AlH}_4]) \rightarrow \text{BeHR}$.
- 23.5 Každý středový atom Mg má koordinační číslo 4, $n = 4$.
- 23.6 (a) Dimer je preferován v případě méně objemných ligandů, čemuž odpovídá menší hodnota K .
- 23.7 (a) $\text{Al}_2\text{Me}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{CH}_4$;
(b) $n\text{AlR}_3 + n\text{NH}_2\text{R}' \rightarrow (\text{RAINR})_n + 2n\text{RH}$, (např. $n = 2$);
(c) $\text{SiMe}_3\text{Cl} + \text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) \rightarrow \text{SiMe}_3(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5) + \text{NaCl}$;
(d) $2\text{SiMe}_2\text{Cl}_2 + \text{Li}[\text{AlH}_4] \rightarrow 2\text{SiH}_2\text{Me}_2 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$.
- 23.9 Reakcí anthracenu (**L**) a K vznikne $\text{K}^+[(\text{L})]^-$; radikálový anion reaguje jako redukční činidlo, $\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$ (anthracen se regeneruje); dalším produktem je KBr.
- 23.10 (a) Řetězec podobný jako **23.34**; oktaedr; (b) řetězec, trigonální bipyramida; (c) monomerní, tetraedr; (d) monomerní, oktaedr.
- 23.11 (a) SnEt_3OH nebo $(\text{SnEt}_3)_2\text{O}$; (b) $\text{Sn}(\eta^1\text{-Cp})\text{Et}_3$; (c) $(\text{SnEt}_3)_2\text{S}$; (d) SnEt_3Ph ; (e) $\text{Et}_3\text{SnSnEt}_3$.
- 23.12 (a) Úhel sklonu kruhů C_5 se zvětšuje se zvětšujícími se sterickými nároky R.
- 23.13 **A** = $\text{Br}_2\text{InCHBr}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; **B** = $(\text{PPh}_4)^+_3[(\text{InBr}_3)_3\text{CH}]^{3-}$.
- 23.15 (a) $\text{SbMe}_3\cdot\text{BH}_3$; (b) SbMe_3O ; (c) SbMe_3Br_2 ; (d) SbMe_3Cl_2 ; $[\text{SbMe}_6]^-$; (e) SbMe_4I ; (f) SbMe_3Br_2 ; $\text{SbMe}_3(\text{OEt})_2$.
- 23.24 (a) Přítomnost elektrického dipólu svědčí o tom, že kruhy jsou nakloněné – pokud by byly rovnoběžné, molekula by byla centrosymetrická a tudíž bez dipólového momentu; (b) $[\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$, všechny skupiny Me jsou ekvivalentní; (b) v pevné fázi $[\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)(\eta^1\text{-C}_5\text{HMe}_4)]$, v roztoku jsou molekuly fluxionální s ekvivalentními kruhy: dvě různá okolí Me a ekvivalentní protony v CH skupinách.
- 23.25 **A** = $(\text{RP}=\text{PRMe})^+(\text{SO}_3\text{CF}_3)^-$, (R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂); **B** = $\text{RMeP}=\text{PMeR}$.
- 23.26 (a) $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{SbCl}_2)_3 + 6\text{Na} \rightarrow (\text{SbCH}_2)_3\text{CMe} + 6\text{NaCl}$; vzniká vazba Sb–Sb.
- 23.27 (a) $[\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{MCl}_3]^-$ (M = Ge nebo Sn); (b) $\delta = 121,2$ ppm (C_{kruh}), 9,6 ppm (CMe); (c) molekulový ion $[\text{GeC}_{10}\text{H}_{15}]^+$, Ge má pět izotopů; (d) trigonální pyramida $[\text{MCl}_3]^-$.
- 23.8 (a) **X** = BiEt_3 ; **Y** = BeEt_2 ; řetězec má můstky $\mu\text{-I}$ spojující Bi mající koordinační číslo 5; (b) na začátku se tvoří TeAr_4 , TeAr_3Cl a TeAr_2Cl_2 ; disproportionace: $\text{TeAr}_4 + \text{TeAr}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TeAr}_4\text{Cl}_2 + \text{Ar}_2\text{Te}$; pak $\text{TeAr}_4\text{Cl}_2 + \text{LiAr} \rightarrow \text{TeAr}_6 + \text{LiCl}$;

(c)



23.29 Červený SnRPh je v rovnováze se zeleným RSnSnRPh₂; změny teploty posunují rovnováhu doprava nebo doleva.

23.31 $t_{1/2} = 2,1$ roku pro TBT; 1,9 roku pro DBT; 1,1 roku pro MBT.

23.33 (a) $2\text{RSH} \rightarrow \text{RSSR} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; (b) $\text{AsMe}_2\text{O}(\text{OH}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsMe}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

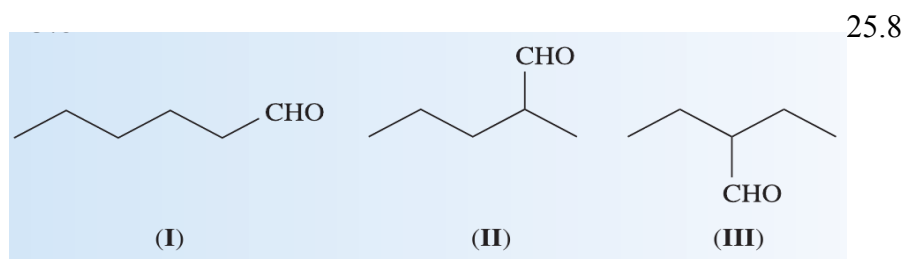
KAPITOLA 24

- 24.3 (a) $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ a $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ jsou isoelektronové; větší záporný náboj vede k větší zpětné donaci; (b) skupina 4-Me neovlivňuje vrcholový úhel ale v poloze 2- činí ligand objemnějším; (c) $\text{Me}_3\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{NMe}_3 + \text{CO}_2$; MeCN obsazuje vakantní polohy ale snadno může být nahrazen PPh_3 ; (d) volný $\text{HC}\equiv\text{CH}$ je lineární; zpětná donace od Os snižuje řád vazby C–C a tím se hybridisace na C blíží k sp^2 .
- 24.4 (b) Posun odpovídá vazbě kov–hydrid; jádro ^1H můstkového vodíku interaguje se čtyřmi ekvivalentními jádry ^{31}P (100 %, $I = \frac{1}{2}$) a tím vzniká binomický kvintet.
- 24.5 V každém z $\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_3$ jsou tři okolí Me, δ v ppm: 0,53 (Me_{Si}), 1,41 (CH_2 v THF), 2,25 (Me_{kruh}), 2,36 (Me_{kruh}), 3,59 (CH_2 v THF), 4,29 (fluxionální hydridy, interakce se 4 ekvivalentními ^{89}Y).
- 24.7 Dublet (200 Hz) dubletů (17 Hz) se satelity ^{195}Pt .
- 24.8 (a) Významná populace (zaplnění) π^* –MO prodlužuje vazbu C–C; (b) nahrazení ligandu THF ligandem PPh_3 ; (c) pásy 2025 a 2000 cm^{-1} v $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ patří $\tilde{\nu}(\text{CO})$; PPh_3 je slabší π -akceptor než CO.
- 24.11 $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \rightarrow \text{CO} + \text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$; $[(\text{OC})_4\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ je v roztoku isoelektronový a izostrukturální s $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.
- 24.14 $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$: oktaedr s přidaným vrcholem; $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$: oktaedr se dvěma přidanými vrcholy.
- 24.15 Počty elektronů: (a) 86; (b) 60; (c) 72; (d) 64; (e) 48; (f) 48; (g) 86; (h) 48; (i) 60.
- 24.16 (a) $[\text{Os}_5(\text{CO})_{18}]$ má 76 elektronů; tři trojúhelníky sdílející hrany = $(3 \cdot 48) - (2 \cdot 34) = 76$; (b) vazba Ir–Ir mezi klastry je typu 2c–2e; dva tetraedry se 60 elektrony.
- 24.17 (a) $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$, trigonální bipyramida, C_2H_4 je v ekvatoriální poloze; (b) $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$, anion má tvar trigonální bipyramidy; (c) $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})]$, trigonální bipyramida (dva možné izomery); (d) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ oktaedr; (e) $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ nebo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ tetraedry.
- 24.18 Po inserci CO je 25 % produktu $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}]$ (bez ^{13}CO) a 75 % produktu je $[\text{Mn}(^{13}\text{CO})(\text{CO})_4\text{Me}]$, z toho $\frac{2}{3}$ s ^{13}CO v poloze *cis*- vzhledem k Me.
- 24.20 $\mathbf{A} = [\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$; $\mathbf{B} = [\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$, každá jednotka $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}$ má symetrii C_{4v} , viz **Tab. 3.5**.
- 24.25 (a) Deprotonace kationtu imidazolia; (b) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L}]$, kde L = *N*-heterocyklický karben.
- 24.27 (a) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]^+[\text{FeCl}_4]^-$; (b) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COPh})]$; $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COPh})_2]$; (c) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^+[\text{AlCl}_4]^-$; (d) $\text{NaCl} + [\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\text{CO})_6]$.
- 24.28 Spektroskopii NMR ^1H ; $\eta^5\text{-Cp}$ se projevuje jako singlet, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COMe}$ jako singlet (Me) a dva multiplety. Lze použít i spektroskopii NMR ^{13}C .
- 24.30 (a) Podle pravidla elektronové 18 se L chová jako 4–elektronový donor. (b) L se koordinuje jako η^6 (viz levá stranu rovn. 24.129); (c) CPh_3^+ odtrhne H^- .

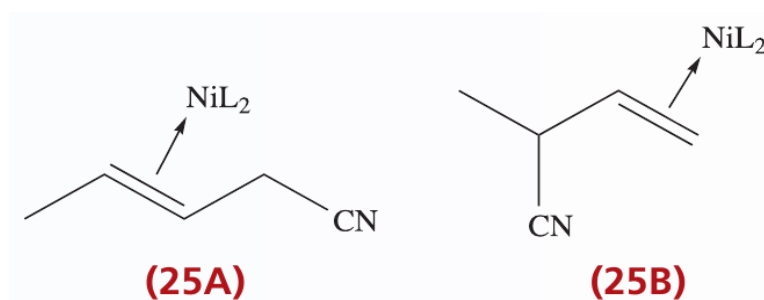
- 24.33 (a) 48 elektronů; ne; nenasycená 46–ti elektronová sloučenina s vazbou Os=Os.
- 24.34 (a) Podle Wadeho pravidla: 7 elektronových párů napovídá že vznikne oktaedrický skelet Os₆ s intersticiálním B; celkem je k dispozici 86 elektronů a to neodpovídá pozorované struktuře otevřeného skeletu; [Os₆(CO)₁₆BH₃] je výjimkou z obou způsobů (pravidel) výpočtu valenčních elektronů; (b) ve [W(CO)₆] jde o donaci σ a zpětnou donaci π; v [Ir(CO)₆]³⁺ převažuje donace σ; $\tilde{\nu}(\text{CO})$ kationtu > $\tilde{\nu}(\text{CO})$ neutrálního komplexu.
- 24.35 **A** = Na[Ir(CO)₄], tetraedrický anion; **B**⁻ = [Ir(CO)₃(SnPh₃)₂]⁻, trigonální bipyramida, *trans*-SnPh₃ pravděpodobně z prostorových (stérických) důvodů.
- 24.38 (a) tetragonálně planární; (d) oxidační stav bude I nebo III, počínaje s I v *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻.

KAPITOLA 25

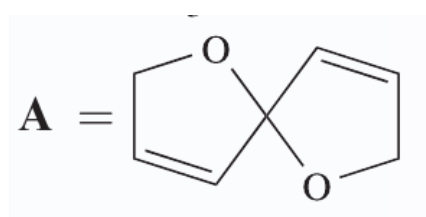
- 25.1 (a) Nejprve vznikne katalyticky aktivní částice; 1. krok oxidativní adice, 2. krok inserce alkenu, 3. krok je β -eliminace, 4. krok eliminace HX; (b) protože není přítomen žádný atom H v poloze β .
- 25.3 Grubbsův katalyzátor, viz. **Obr. 25.4** a **25.5**.
- 25.6 (a) PhMeC=CHPh ; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{NHC}(\text{O})\text{Me})$; (b) $\approx 8\%$ *S* a 92% *R*-izomeru.
- 25.7 (a) Vnitřní cyklus na **Obr. 25.11**; (b) regioselektivita je poměr $n : i$, větší selektivitu má lineární aldehyd při nižší teplotě.



- (I) nejvyšší výtěžek, izomerizací alkenu a dále podle **Obr. 25.11**; (III) nejnižší výtěžek (sterické bránění), (II) tvoří se jako vedlejší produkt při obou reakcích (I) a (III).
- 25.9 (a) Viz **Obr. 25.7** a **25.8**.
- 25.10 (a) Blízké vlnočty absorpcí v IR-spektru odpovídají podobné míře zpětné donace směrem k ligandu CO a tedy podobné distribuci náboje v komplexech; (b) komplex musí být rozpustný ve vodě, nejlepší volbou je sodná sůl.
- 25.12 (a) Aktivním 16-ti elektronovým katalyzátorem je komplex $[\text{NiL}_3]$, důležitý je tedy disociační stupeň; hodnota K závisí na sterických faktorech;
- (b) $[\text{NiL}_3] (+\text{HCN}) \rightarrow [\text{Ni}(\text{H})(\text{CN})\text{L}_3] (-\text{L}) \rightarrow [\text{Ni}(\text{H})(\text{CN})\text{L}_2] (+\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2) \rightarrow [\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CN})\text{L}_2]$;
- (c) přenos skupiny CN za vzniku buď **25A** nebo **25B**, pro průmyslovou výrobu jsou potřebné lineární alkeny



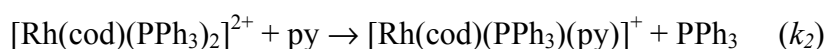
- 25.13 (a) Celkem 46 valenčních elektronů, tedy nenasycený; (b) adice alkenu na vrchol Os(CO)₃, přenos jednoho atomu H z klastru za vzniku alkylu vázaného σ–vazbou přes C(2) k atomu Os; β-eliminace za vzniku *E*- nebo *Z*-alkenu.
- 25.16 (a) Zvyšuje výtěžek SO₃; (b) snižuje výtěžek SO₃.
- 25.17 (b) V: silná chemisorpce N, tvorba nitridu; Pt: vysoká hodnota ΔG[‡] adsorpce N₂; Os: vzácný a tedy velmi drahý materiál v porovnání s používaným katalyzátorem Fe₃O₄.
- 25.19 (a) Metallocenová katalýza je homogenní ve srovnání s heterogenní Zieglerovou-Nattaovou katalýzou.
- 25.23 (a) Pro asymetrické hydrogenace, ligand je chirální; (b) katalyzátor je rozpustný v hexanu a lze ho regenerovat po oddělení fází.
- 25.24 (a) 4NH₃ + 6NO → 5N₂ + 6H₂O; (b) viz **25.3**;



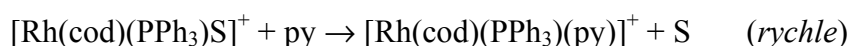
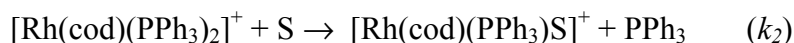
- 25.26 (a) Není, všechny atomy Rh mají 18-ti elektronovou konfiguraci.
- 25.27 (a) Kyselina octová; (b) přeměňuje MeOH na MeI; (c) viz rovn (10.14); (d) **A** = [Ir(CO)₂HI₃][−]; (oxidační stav Ir^{III}); **B** = H₂; **C** + **D** = CO₂ + 2HI, oxidační Ir^I v [IrI₃(CO)₂I₂][−] Ir^{III} v [IrI₃(CO)₂I₄][−].

KAPITOLA 26

26.4 Předpokládejte, že platí reakční mechanismus obvyklý u čtvercových komplexů, rovn. 26.12 společně s k_{exp} z rovn. 26.14, navržený mechanismus je:



současně s



Graf k_{exp} proti $[\text{py}]$ vykazuje lineární závislost, směrnice = $k_2 = 322 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, úsek = $k_1 = 25 \text{ s}^{-1}$.

26.5 (b) *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ a Cl^- .

26.6 (a) Jako na **Obř. 26.4** s $L^1 = L^3 = L$ a $L^2 = X = \text{Cl}$; (b) přesmyk meziprojektu s koordinačním číslem 5 a vznikne *cis* + *trans*- $[\text{PtL}_2\text{ClY}]^+$.

26.7 Viz rovn. 26.14 a 26.12, přímka prochází blízko počátku, takže k_1 musí být velmi malá a proto proces s k_1 (rozpuštění) není příliš důležitý.

26.8 $\Delta H^\ddagger = +43 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -84,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

26.9 Kladná hodnota ΔV^\ddagger naznačuje disociativní (*D* nebo *I_d*); kinetická rovnice naznačuje asociativní mechanismus; k výpočtu zřejmé kinetiky druhého řádu použijte Eigenův–Wilkinsův mechanismus.

26.10 (a) V kroku 1 je možný jen jeden produkt; potom *trans*-efekt $\text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$, takže lze pozorovat specifickou tvorbu izomeru; (b) $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ z *trans*- $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{Cl}^-$, nebo z $[\text{RhCl}_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$; *cis*- $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ z $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (trans-efekt Cl^-); *fac*- $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ z *cis*- $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{H}_2\text{O}$ (trans-efekt Cl^-).

26.11 Všechny patří do 9. skupiny s konfigurací d^6 , hodnota Δ_{okt} se směrem dolů po skupině zvyšuje.

26.13 Inverze na N, jednoduché aminy nemohou být rozlišeny.

26.14 Jsou to ligandy typu *acac*⁻, obvyklý mechanismus zahrnuje disociaci na jednom konci chelátu a vytvoření nové vazby Co–O; tak se mohou vyměňovat skupiny $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ a $\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$.

26.16

$$-\frac{d[\text{SCN}^-]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2 K_1}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Fe}][\text{SCN}^-] - \left(k_{-1} + \frac{k_{-2} K_2}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Fe}(\text{SCN})]$$

kde $[\text{Fe}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ a $[\text{Fe}(\text{SCN})] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})^{2+}]$.

- 26.17 V prvním kroku se rozštěpí jedna vazba Co–O v chelátovém kruhu uhličitanu; $\text{H}_2(^{18}\text{O})$ vyplní vakantní polohu, protonace volného atomu O uhličitanu.
- 26.18 Obě řady dat jsou v rámci experimentální chyby stejné; (a) $\Delta H^\ddagger = 128 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 95 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; (b) data odpovídají racemizaci disociativním procesem.
- 26.19 Mechanismus s konjugovanou bází *Dcb*; NH_2^- v NH_3 je analogický OH^- v H_2O .
- 26.22 **I:** oba jsou nízkospinové a mají podobné délky vazeb Ru–N; **II:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ je nízkospinový, po redukci se stane vysokospinovým (a bude mít delší vazbu Co–N), hodnota $\Delta_f G^0$ reakci napomáhá; **III:** viz diskusi v textu, **odd. 26.5.2**; $\Delta G^0 = 0$ pro samovyměnný mechanismus reakcí I a III.
- 26.24 (a) $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; (b) *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; (c) $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.
- 26.25 (b) Změna konformace z *trans,trans*- na *cis,cis*-.
- 26.26 Spektroskopie NMR ^{31}P , elektronová spektroskopie, uvažte rychlost reakce oproti časovému rozlišení zvolené metody.
- 26.27 (a) Disociační mechanismus.

KAPITOLA 27

- 27.2 ${}^2F_{5/2}$; 2,54 μ_B .
- 27.3 Použijte cyklus $3LnX_2 \rightarrow 2LnX_3 + Ln$, pro dané Ln je rozdíl kohezních energií řídicím faktorem, a je tím menší čím je X větší.
- 27.4 Stanovte elektrickou vodivost.
- 27.5 Téměř konstantní hodnota má původ v malé změně velikostí iontů které tak podobným způsobem ovlivňují interakci s H_2O a $EDTA^{4-}$; šestivazný $EDTA^{4-}$ má 4 donorové atomy O, takže hodnota ΔH^0 pro nahrazení H_2O je malá. (b) vznikají komplexy s anionty $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > ClO_4^-$. (c) $BaCeO_3$ je směsný oxid.
- 27.8 Tvrdá kyselina Ln^{3+} naznačuje že v NCS^- bude vazba přes N. $[Ln(NCS)_6]^{3-}$ je oktaedrický, $[Ln(NCS)_7(H_2O)]^{4-}$ s koordinačním číslem 8 by mohl být dodekaedrický nebo mít tvar čtvercového antiprizmatu; kubická či deformovaná varianta (hexagonální bipyramida) je méně pravděpodobná; $[Ln(NCS)_7]^{4-}$ by mohl být pentagonální pyramida, oktaedr s přídatným vrcholem nad jednou stěnou (capped), nebo deformovaný tvar.
- 27.9 (b) Sandvičové komplexy $[Sm(\eta^8-C_8H_8)_2]^-$ (draselná sůl) a $[Sm(\eta^8-C_8H_8)_2]^{2-}$.
- 27.10 (b) Zn-amalgam by měl redukovat Np^{VI} na Np^{III} ; O_2 by měl při pH = 0 oxidovat Np^{III} na NpO_2^+ a také částečně na NpO_2^{2+} (tato oxidace by měla být pomalá).
- 27.11 $U^{IV} \rightarrow U^{VI}$ po provzdušnění; vzniká UF_4 a pak: $2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$.
- 27.12 (a) UF_6 ; (b) $PaCl_5$, pak $PaCl_4$; (c) UO_2 ; (d) $UCl_4 + UCl_6$; (e) $U(2,4,6-Me_3C_6H_2O)_3$.
- 27.14 (a) **A**, ${}^{239}U$; **B**, ${}^{239}Np$; **C**, ${}^{239}Pu$; (b) **D**, ${}^{241}Pu$; **E**, ${}^{241}Am$; **F**, ${}^{242}Cm$.
- 27.15 (a) **A**, ${}^{253}_{99}Es$; (b) **B**, ${}^{244}_{94}Pu$; (c) **C**, ${}^{249}_{98}Cf$; (d) **D**, ${}^{248}_{96}Cm$; (e) **E**, ${}^{249}_{98}Cf$.
- 27.16 (a) všechny sloučeniny Th^{IV} : $Th^{4+}(I^-)_2(e^-)_2$, $Th^{4+}(I^-)_3(e^-)$ a Th_4 ; (b) soli v pevné fázi obsahují lineární jednotky UO_2 spolu s dalšími ligandy v ekvatoriální rovině; (c) jestliže R je velmi objemný, např. $R = 2,6-tBu_2C_6H_3$, pak pouze monomer.
- 27.17 (a) $[(\eta^5-Cp)_3ThRu(CO)_2(\eta^5-Cp)]$; $[Th(\eta^5-Cp)_3CHMeEt]$; $[Th(\eta^5-Cp)_3PhCH_2]$; (b) objemnější organické ligandy zabraňují redistribuční reakci; (c) vzniká $[U(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^8-C_8H_8)(THF)_x]$ (v praxi se $x = 1$).
- 27.18 (a) $UCl_4 + 4 Mg(\eta^3-C_3H_5)Cl$ (v Et_2O); (b) $[U(\eta^3-C_3H_5)_4] + HCl \rightarrow (\eta^3-C_3H_5)_3Cl + CH_3CH=CH_2$.
- 27.22 (a) **A** = $[fac-(27.19-N,N',N'')ScCl_3]$; **B** = $[fac-(27.19-N,N',N'')ScMe_3]$; +3;
- 27.23 (a) pro f^6 , $S = 3$, $L = 3$, $J = 0$, $g = 1$; $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} = 0$; (b) **A** = $\{[U(THF)_2ClO_2]_2(\mu-Cl)_2\}$; **B** = $[UO_2(THF)_2(O-2,6-tBu_2C_6H_3)_2]$; **C** = $[UO_2Cl_2(POPh_3)_2]$; všechny mají jednotky UO_2 v polohách *trans*-.
- 27.24 (a) Necht' **27.20** = HL; **A** = LiL; **B** = $[TbBr_4L]$.
- 27.25 (a) $n = 6$; (b) boční řetězec zvyšuje rozpustnost v tučích/uhlovodících; (c) L^{6-} je $N,N',N'',O,O',O'',O''',O''''$ -donorem, s H_2O vzniká Gd^{3+} s koordinačním číslem 9; (d)

jeden asymetrický atom C; (f) Je-li $M = \text{Na}_3[\text{GdL}(\text{H}_2\text{O})]$: pak pro m/z 981 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O} + \text{Na}]^+$; pro m/z 959 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O} + \text{Na} + \text{H}]^+$; pro m/z 937 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O} + \text{Na} + 2\text{H}]^+$; pro m/z 915 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O} + \text{Na} + 3\text{H}]^+$.

- 27.26 (a) Tvrdá kyselina La^{3+} s tvrdým *O*-donorem; (b) deprotonuje Hma; (c) $[\text{M}(\text{ma})_3 + \text{Na}]^+$ ($M = \text{La}$ nebo Eu); (d) odpovídá $[\text{Eu}(\text{ma})_3]$; Eu^{3+} má koordinační číslo 6; (d) diamagnetický je pouze La^{3+} .

KAPITOLA 28

- 28.1 AgI je pevným elektrolytem s nositeli náboje Ag^+ (nikoliv e^-), které difundují přeskokovým mechanismem.
- 28.3 V_6O_{13} podléhá reversibilní interkalaci Li^+ : $x\text{Li}^+ + \text{V}_6\text{O}_{13} + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ (doprava: vybíjení, doleva: nabíjení)
- 28.5 (a) Fermiho hladina se nachází ve vodivostním pásu hostitele; elektrická vodivost kovového typu.
- 28.10 (a) Viz **Obr.28.17**; (b) 4d elektrony Mo jsou lokalizovány v klastrech Mo_6 ; pásová struktura; pásy 4d Mo mají charakter podobný Fermiho hladinám.
- 28.14 (a) $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 + \text{I}_2$; (b) CaWO_4 ; Sr_2FeO_4 (nebo SrFeO_3).
- 28.15 (a) Bi_2O_3 , V_2O_5 , CaO ; (b) Cu_2O , MoO_3 , Y_2O_3 ; (c) Li_2O , In_2O_3 ; (d) RuO_2 , Y_2O_3 .
- 28.22 (a) Viz **Obr. 11.4**; $\text{Li}_3\text{As} < \text{Li}_3\text{P} < \text{Li}_3\text{N}$.
- 28.23 (b) Eliminaci $t\text{BuH}$ usnadňuje H_2NNMe_2 který je H-donorem, viz. **Tab. 28.5** a diskuse.
- 28.24 (a) Vakance F^- , na které mohou přeskakovat migrující ionty F^- ; (b) kovy, viz **Obr. 6.10**; polovodiče, viz **Obr. 6.11**.

KAPITOLA 29

- 29.3 Oktaedrický komplex se třemi molekulami pyrokatecholu, komplex Cr^{3+} (d^3) je kineticky inertní, což usnadňuje jeho studium v roztoku.
- 29.4 (a) Měkké *S*-donory upřednostňují měkké ionty kovů (Lewisovy kyseliny); (b) několik atomů kovu je proteinem vázáno v podobě klastru; (c) oba typy derivátů obsahují heterocyklus C_3N_2 .
- 29.10 (a) Komplexy Cu^{2+} jsou modré, Cu^+ je bezbarvé; (b) odlišné konformace proteinové kapsy (odlišné koordinační okolí) znamená rozdílné hodnoty redukčního potenciálu; (c) Molekula CO blokuje vazebné místo molekuly O_2 tím, že se váže na Fe^{2+} , zatímco ligand CN^- upřednostňuje ion Fe^{3+} a pevně se váže na něj v cytochromech.
- 29.12 (a) $[\text{Fe}(\text{SPh})_4]^{2-}$ je modelem pro vazebné místo $\text{Fe}\{\text{S}(\text{Cys})\}_4$; čistě spinové hodnoty μ pro Fe^{2+} a Fe^{3+} jsou 4,90 a 5,92 μ_B ; (b) ferredoxin přítomný ve špenátu je typu $[\text{2Fe}-\text{2S}]$ s jádrem $\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2\{\text{S}(\text{Cys})\}_4$; (c) **29.31** je modelem poloviny FeMo kofaktoru, Mössbauerova spektra odpovídají delokalizaci náboje.
- 29.13 Prostřední dva; stavy 4Fe^{III} a 4Fe^{II} za fyziologických podmínek nevznikají; (b) $3\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}} \cdot 2\text{Fe}^{\text{II}}$.
- 29.22 (a) Metallothioneiny; protože obsahuje *N*-donorový His.
- 29.23 (a) Imidazolové kruhy napodobují zbytky His; (b) tripodální ligand podporuje tvorbu tetraedrického $[\text{Zn}(\mathbf{29.34})(\text{OH})]^+$.
- 29.25 (a) Hemoglobin obsahuje čtyři hemové jednotky, jejichž kooperativita způsobuje $K_4 \gg K_1$; (b) v zelených rostlinách a řasách katalyzuje oxidaci H_2O na O_2 ; chlorofyl.
- 29.26 (a) Částice CH_2 , NH a O ; CO a CN^- jsou izoelektronové; (b) m/z 1413 $[\text{M} + 12\text{H}]^{12+}$ 807 $[\text{M} + 21\text{H}]^{21+}$.
- 29.29 Chelatující, polydentátní ligand; komplex má vysokou hodnotu *K*.
- 29.30 Disulfidové ($-\text{S}_2-$) můstky; oxidativní vazba cysteinových zbytků; (b) všechny obsahují měkké *S*-donorové atomy; Cd^{2+} je měkký ion (měkká Lewisova kyselina); (c) Hg^{2+} , Zn^{2+} .