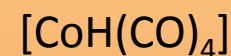


Komplexní částice

(koordinační)

- komplexní částice (ionty, molekuly...) vznikají koordinací ligandu na centrální atom – vzniká **donor-akceptorová kovalentní** vazba – kovalentní vazba lišící se pouze **mechanismem vzniku** (donor + akceptor)
- počet částic vázaných (vazeb přítomných) na centrální atom je vyšší než odpovídá (maximálnímu) oxidačnímu stavu centrálního atomu



- **ligand** – má volný elektronový pár, který poskytne na vytvoření vazby
- **centrální atom** – pro přijetí elektronového páru musí mít volný atomový orbital
- **Koordinační číslo** – počet donorových atomů kolem centrálního atomu
- **Vaznost** (dentátnost) ligandu – počet donorových atomů v ligandu (srovnej π -komplexy – vazba přes π -elektrony, hapticita η^x)
- **Chelátový ligand** – ligand vážící se na centrální atom min. dvěma donorovými atomy
- **Můstkový ligand** – ligand, který spojuje min. dva centrální atomy

Komplexní částice

(koordinační)

- Názvosloví:

- celý **vzorec** komplexní částice se uzavírá do **hranatých závorek**
- nejprve se ve vzorci uvádí **symbol centrálního atomu**, následně vzorce ligandů seřazené podle **abecedního pořadí počátečních písmen** jejich psaných názvů
- počet jednotlivých částic číselkovými předponami a zakončením dle **oxidačního stavu**

$K_3[Fe(CN)_6]$ – hexakynoželezitan draselný (tridraselný)

- **název** se skládá z podstatného a přídavného jména
- **centrální atom** se uvádí až po názvu **ligandů** (pořadí ligandů - tak jak jsou ve vzorci)
- zakončení dle oxidačního stavu centrálního atomu – zohlednění, zda je atom součástí komplexního **kationtu** nebo **aniontu**

$[PCl_4][PCl_6]$ – hexachlorofosforečnan tetrachlorofosforečný

(anion)

(kation)

Komplexní částice

(koordinační)

- Názvosloví:

- nulový oxidační stav – nemá koncovku, uvádí se v 1. nebo 2. pádu:

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ - tetrakarbonyl nikl (tetrakarbonyl niklu)

- záporný oxidační stav má koncovku **-id** (a náboj)

- je-li komplexní částice bez náboje – uvádí se v názvu slovo **komplex**:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ - komplex triammin-trichlorokobaltitý

- názvy a vzorce lze upřesňovat dalšími přeponami a znaky – strukturní předpony, hapticita, můstkový ligand....

Komplexní částice

Názvy ligandů

Názvy některých ligandů

vzorec	ion	ligand
SO_4^{2-}	síran	sulfato-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosíran	thiosulfato-
PO_4^{3-}	fosforečnan	fosfato-
H_2PO_4^-	dihydrogenfosforečnan	dihydrogefosfato-
CH_3COO^-	octan	acetato-
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$	dimethylamid	dimethylamido-
F^-	fluorid	fluoro-, fluorido-
O^{2-}	oxid	oxo-
OH^-	hydroxid	hydroxo-
O_2^{2-}	peroxid	peroxo-
HO_2	hydrogenperoxid	hydrogenperoxo-
H^-	hydrid	hydrido-
S^{2-}	sulfid	thio-
S_2^{2-}	disulfid	disulfido-
HS^-	hydrogensulfid	merkapto-
SCN^-	thiokyanatan	thiokyanato-

Některé běžně používané zkratky ligandů

ur	močovina $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
py	pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
bpy	2,2'-bipyridin $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$
H_2ox	kyselina šťavelová $(\text{COOH})_2$
H_4edta	kyselina ethylendiamintetraoctová $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
Hacac	2,4-pentadion (acetylaceton) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
en	ethylendiamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
dien	diethylentriamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
pn	propylendiamin $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$
H_2dmg	2,3-butandiondioxim (dimethylglyoxim) $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NOH})\text{C}(\text{=NOH})\text{CH}_3$
Hbg	biguanidin $\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$
phen	1,10-fenanthrolin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

H_2O

NH_3

NO

CO

aqua

ammin

nitrosyl

karbonyl

organické ligandy – uhlovodíkové anionty (-yl, cyklopentadienyl), složitější aniontové organické deriváty (-áto, benzoáto), neutrální π -ligandy v **1. pádu** (benzen; 1,5-cyklooktadien)

Komplexní částice

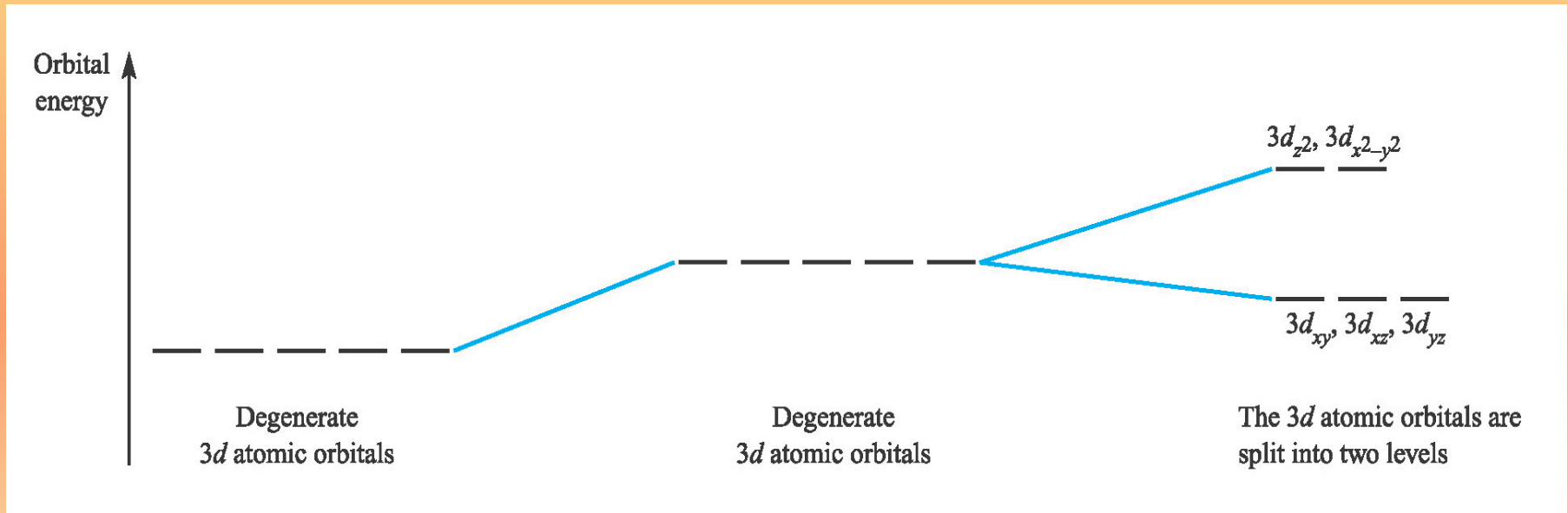
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- monohydrát síranu tetraamminměďnatého (modrá skalice)
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	- pentakarbonyl železa
$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	- hexafluorokřemičitan sodný
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	- diamminstříbrný kation
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$	- diammin-tetrathiokyanatochromitanový anion
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	- tetraammin-diaquachromitý kation
$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$	- hexahydroxoantimoničnanový anion
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	- diammin-dichloroplatnatý komplex

Tetrafluorostříbřitan draselný	- $\text{K}[\text{AgF}_4]$
Komplex bis(η^5 -cyklopentadienyl)železnatý	- $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (ferrocen)
Kation hexaaquakobaltitý	- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý	- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
Komplex diammin-dichloro-dinitroplatičitý	- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2]$
Tetrajodortuňatan draselný	- $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (Nesslerovo činidlo)
Anion oktacyanomolybdeničitanový	- $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Teorie ligandového pole

- při interakci centrálního atomu s ligandy se **mění energie d-orbitalů** centrálního atomu
- způsob a velikost štěpení je závislá na **symetrii pole** a na typu **ligandu** i **centrálním atomu**

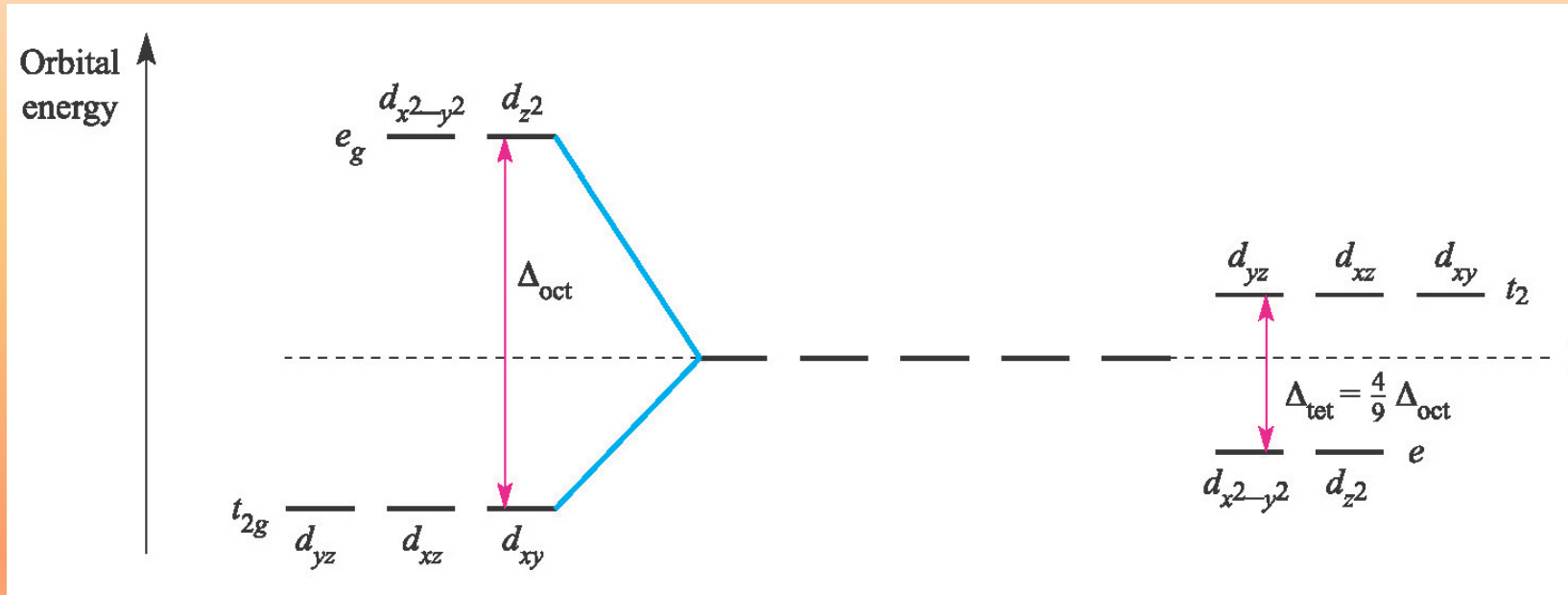
Oktaedrické pole (O_h)



pozn. označení souborů d-orbitalů e_g a t_{2g} – degenerace (e - 2x, t - 3x), dolní indexy – chování vůči operacím symetrie)

Teorie ligandového pole

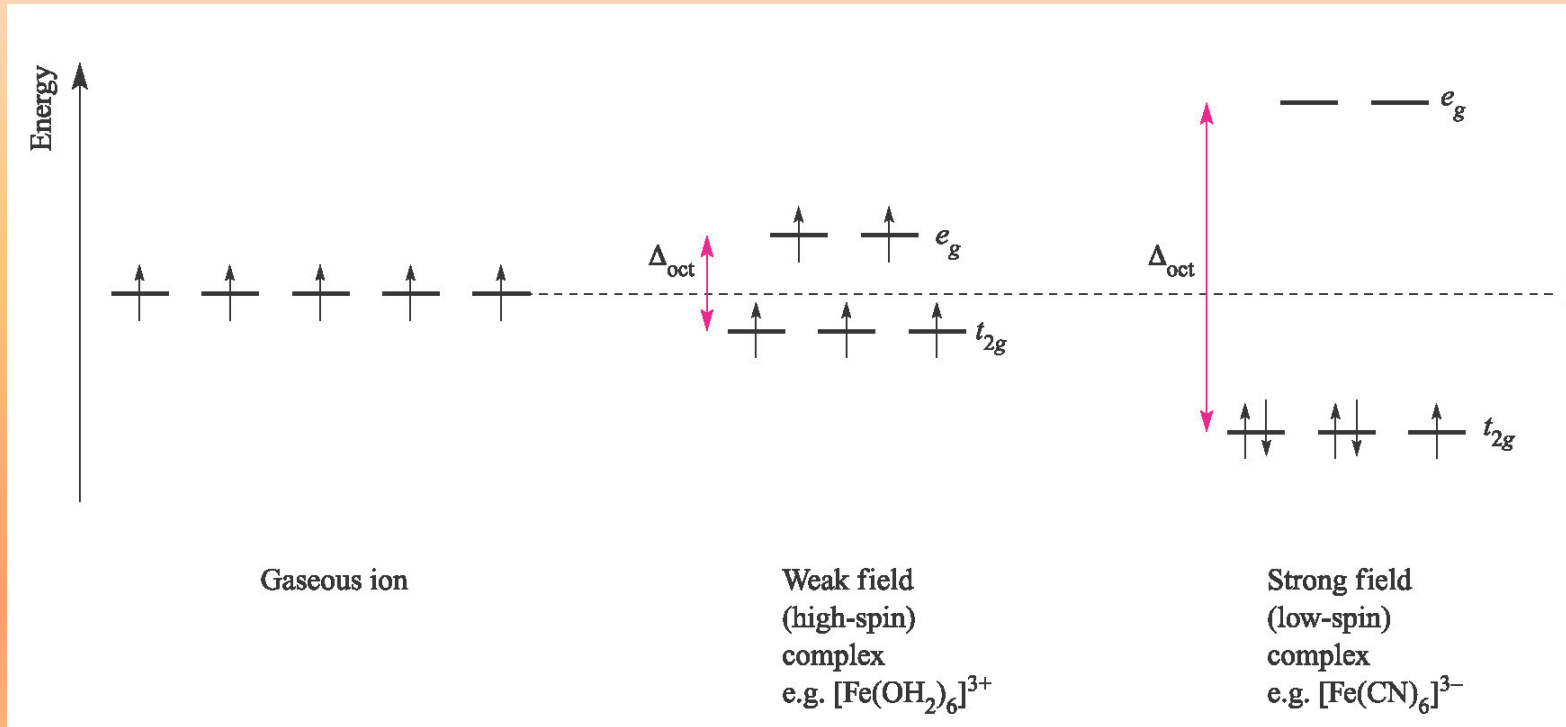
Tetraedrické pole (T_d)



- štěpení ΔT_d je vždy **menší** než ΔO_h - obsazování d-orbitalů **dodržuje Hundovo pravidlo** (vysokospinové komplexy)
- obsazení štěpených d-orbitalů elektrony má vliv na **fyzikální vlastnosti** (barva, magnetické vlastnosti), lze určit, jaká bude **hybridizace** na centrálním atomu....
- z fyzikálních a spektrálních (UV/VIS, IR, Raman) vlastností lze usuzovat na strukturu – **symetrii** ligandového pole

Teorie ligandového pole

Oktaedrické pole (O_h)



Spektrochemická řada ligandů:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{NCS}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{py} < \text{en} < \text{bpy} < \text{CN}^- \approx \text{CO}$

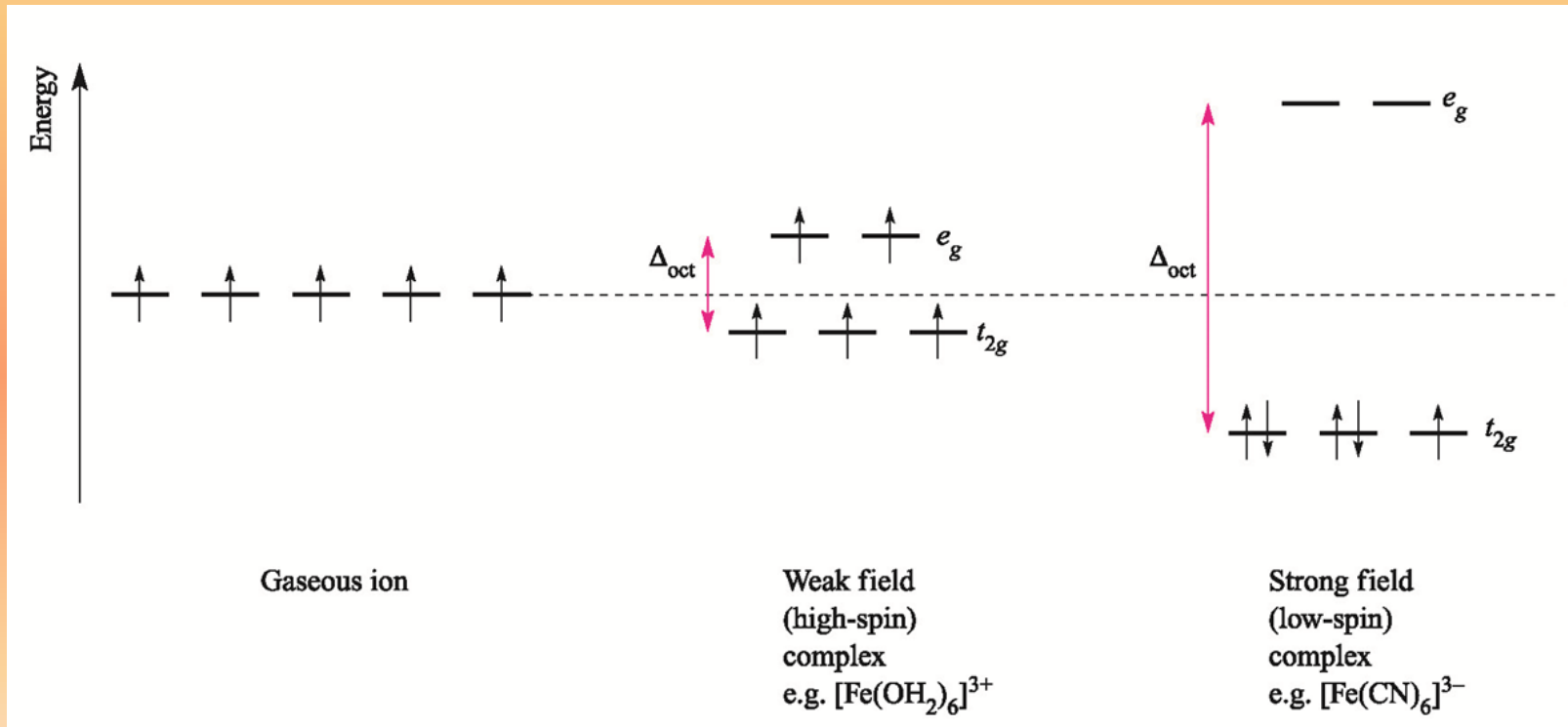
Spektrochemická řada centrálních iontů:

$\text{Mn(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Cr(III)} < \text{Co(III)} < \text{Ru(III)} < \text{Mo(III)} < \text{Rh(III)} < \text{Pd(II)} < \text{Pt(IV)}$

Teorie ligandového pole

Nízko- a vysokospinové komplexy

- v závislosti na velikosti štěpení d-orbitalů se orbitály obsazují elektrony:
 - 1) preference Hundova pravidla – **vysokospinové** komplexy (malý rozdíl Δ)
 - 2) preference výstavbového principu – **nízko-spinové** komplexy (velký rozdíl Δ)



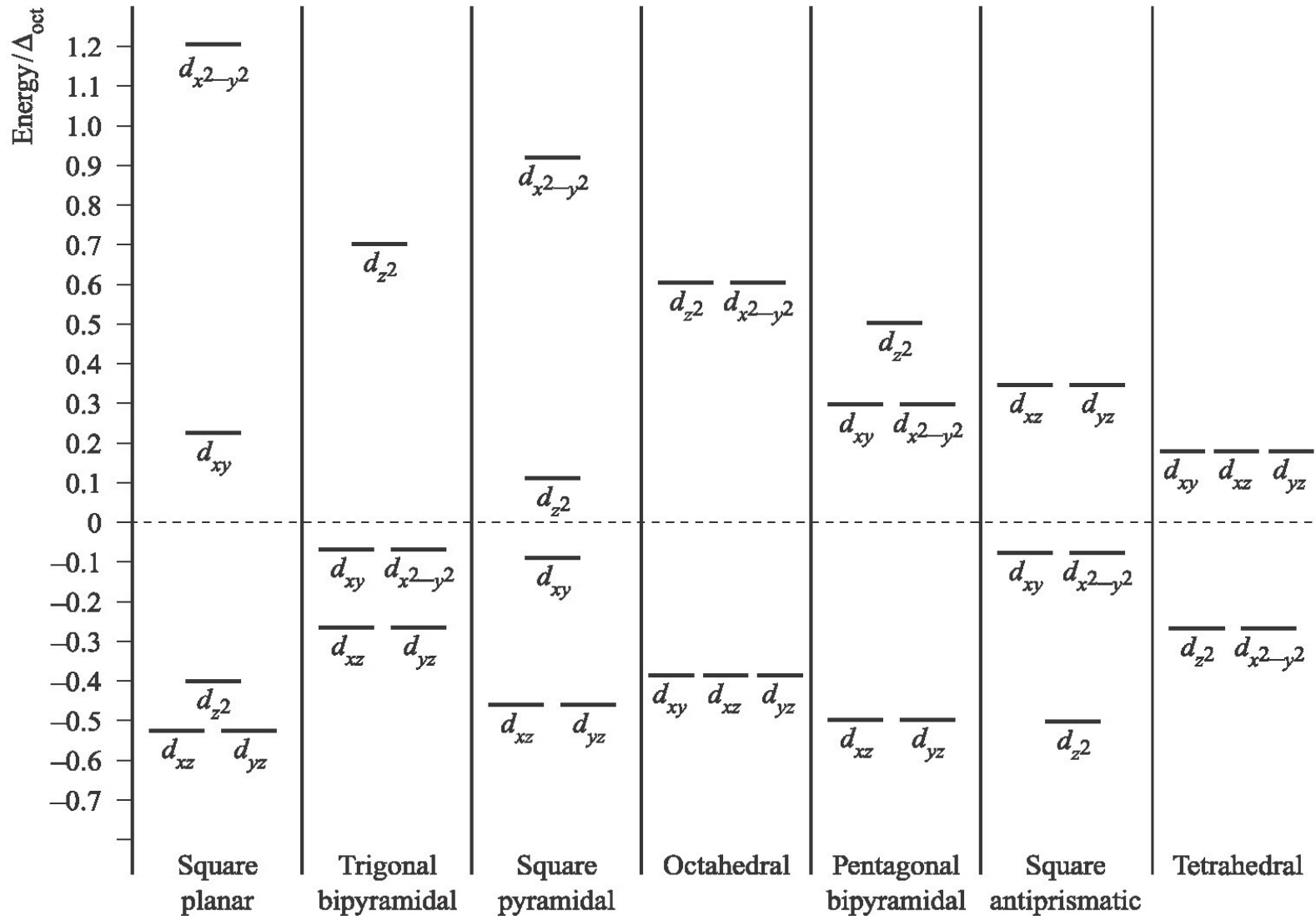
Multiplicita:

$$M = 2 \sum m_s + 1$$

$$M = 6$$

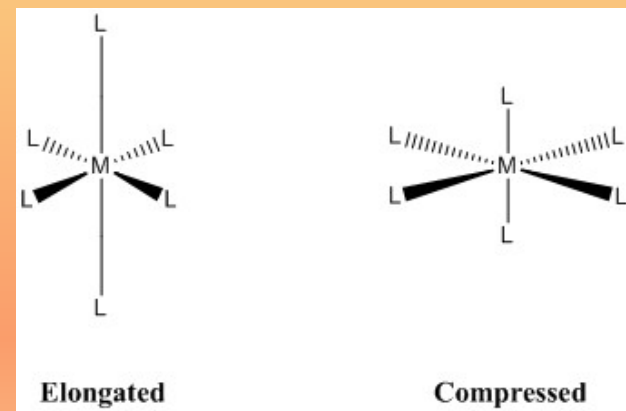
$$M = 2$$

Teorie ligandového pole

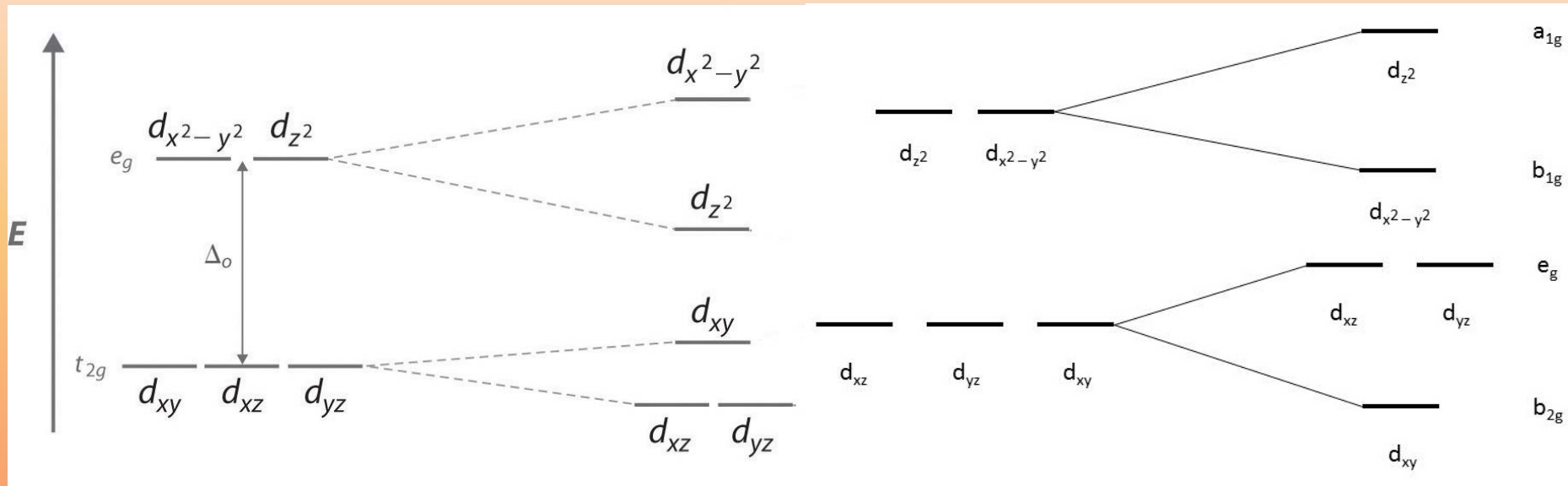


Jahn-Tellerův jev (distorze)

- „každá nelineární molekula v degenerovaném elektronovém stavu bude nestabilní a bude podléhat deformaci za tvorby systému s nižší symetrií a nižší energií, čímž dojde i k sejmutí degenerace“ - typicky u oktaedrických komplexů (příp. tetraedrických)
- záleží především na **elektronové konfiguraci centrálního atomu**:
 - 1) počet d-elektronů na centrálním atomu
 - 2) multiplicita - vysoko-/nízkospinové uspořádání
- **je-li** základní stav **degenerovaný**, dojde k **distorzi**,
není-li základní stav degenerovaný, neuplatňuje se distorze
- dochází ke změnám energie a struktury komplexní částice:
 - 1) **deformace tvaru** oktaedru – protažení v **ose z** nebo osách **x, y**
 - 2) současně se **snižuje i symetrie** částice z O_h na D_{4h}
 - 3) dochází k dalšímu **štěpení** souborů d-orbitalů t_{2g} a e_g
 - 4) **snížení odpuzování** mezi elektrony ligandů a d-elektrony v určitých d-orbitalech



Jahn-Tellerův jev (distorze)



- **prodloužení v ose z** (orbitaly se z-složkou - d_{z^2}) - **prodloužení v osách x,y** (orbitaly bez z-složky - $d_{x^2-y^2}$)

- obsazení rozštěpených d-orbitalů elektrony lze sledovat pomocí **spektroskopických metod**, zejména UV-VIS, infračervené a Ramanovy spektroskopie (změna počtu pásů při změně symetrie, posuny vlnočtů, měření energetických rozdílů mezi orbitaly apod.), EPR spektroskopie (nutná přítomnost nepárových elektronů)...

- **Příklad 1)** Určete elektronovou konfiguraci centrálního atomu v iontu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, udejte typ hybridizace a určete, zda je komplexní anion nízko- nebo vysokospinový.
- **Příklad 2)** Anion $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ je paramagnetický, anion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ je diamagnetický. Na základě teorie ligandového pole určete, jaká je jejich geometrie.