

Anorganická chemie III

Část 2



1. ZÁKLADY KOORDINAČNÍ CHEMIE

Stavba komplexních částic



Komplexní částice jsou tvořeny **centrálními atomy** (podle jejich počtu jde o komplexy jednojaderné, dvoujaderné, ... vícejaderné neboli polynukleární) a **ligandy**, což je částice nesoucí elektronovou hustotu, která se pak koordinuje k centrálnímu atomu za vzniku koordinačně kovalentní vazby,

Grafické vyjádření vzorce komplexní částice

Typická je **hraná závorka kolem vzorce částice**, vně hranaté závorky se umísťuje náboj.

Pozor na vzorec sloučeniny v hranaté závorce ve fyzikálně-chemických vztazích – **pak jde zpravidla o (rovnovážnou) koncentraci**.

Komplexní částice mají charakter:

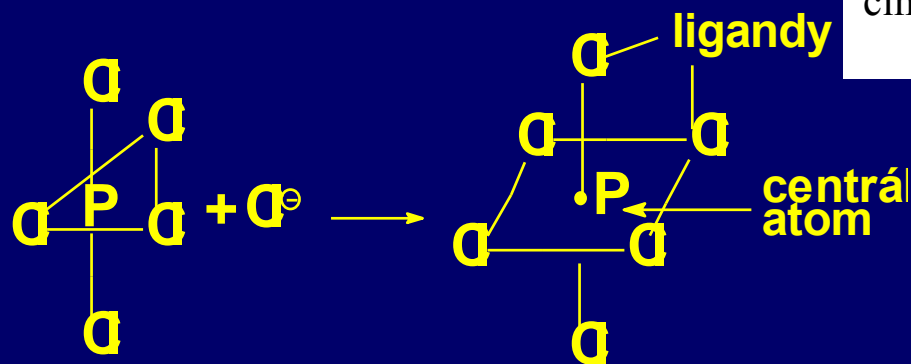
kationtu – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

aniontu – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

neutrální sloučeniny - $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

sloučeniny, kde je komplexní kation i anion – $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Vznik komplexu: vazba mezi centrálním atomem a ligandem se uskutečňuje **donor-akceptorovým způsobem** (z hlediska Lewisovy teorie kyselin a zásad jde o acidobazickou reakci)



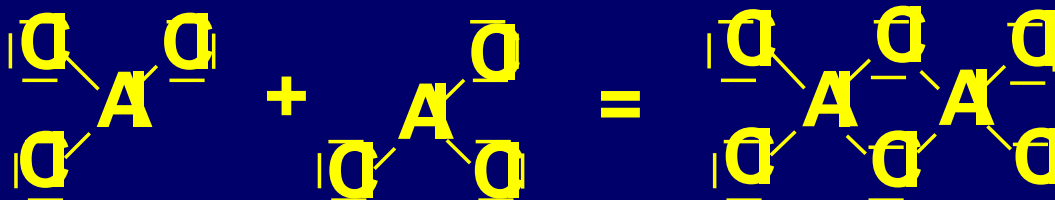
V komplexu je mezi centrálním atomem a obklopujícími jej seskupeními **větší počet vazeb**, než činí hodnota **oxidačního čísla** tohoto atomu,

[komplexy $[AlF_6]^{3-}$ $[SiF_6]^{2-}$ $[PF_6]^-$ SF_6 již není komplex

Centrální atom i ligandy jsou zpravidla schopny samostatné existence, event. je centrální atom součástí existující molekuly



Výjimky:
např. u $AlCl_3$





LIGANDY

Ligandem se rozumí jakákoliv částice (atom, anion, neutrální molekula, která v sobě obsahuje minimálně jeden tzv. donorový atom (nese volný elektronový pár) nebo molekula je donorem π – elektronové hustoty.

Přes tyto elektrony se pak ligand koordinuje k centrálnímu atomu, samozřejmě do jeho volného orbitalu.

Rozdělení ligandů

A podle náboje

aniontové ligandy: F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , aj.

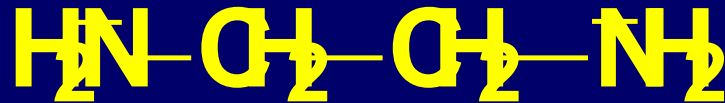
neutrální ligandy: H_2O (aqua-komplexy), NH_3 (ammin-komplexy), aminy, pyridin, aj.

B**podle vaznosti**

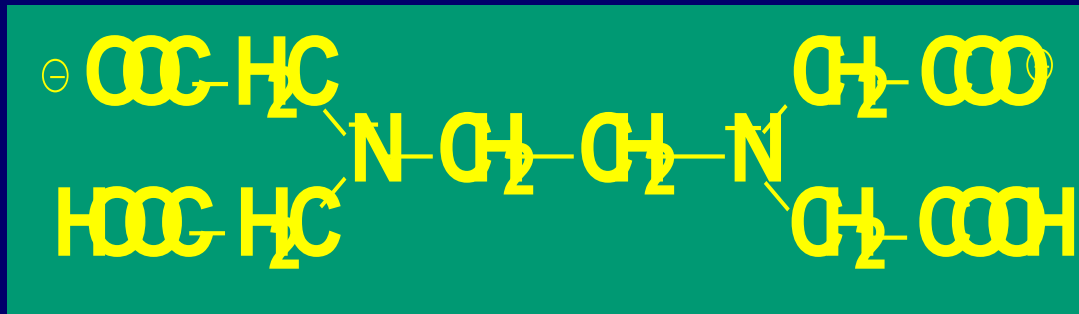
(tj. podle počtu vazeb, které se z jednoho ligandu koordinují **k jednomu centrálnímu atomu**)



- ◆ ligandy *jednovazné* (jednodonorové, monodentátní) – Cl^- , CN^- , SCN^- , H_2O , NH_3
- ◆ ligandy *dvojvazné* (dvojdonorové, bidentátní) – 1,2-diaminoethan (“ethylendiamin”) ... en

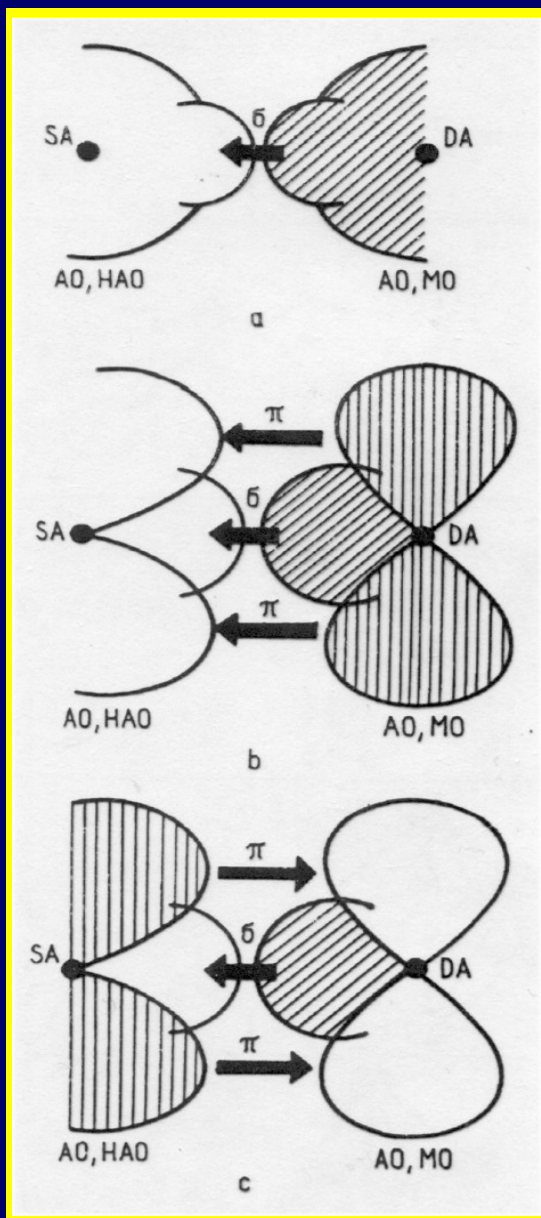


- ◆ ligandy obecně *vícevazné* (vícedonorové, polydentátní) - např. EDTA (v praxi se používá nejčastěji **Chelaton 3** = dihydrát disodné soli kyseliny ethylen-diamin-tetraoctové) – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ je hexadentátní ligand



C

podle typu vazby mezi centrálním atomem a ligandy



a) Typ donor σ :



F^- , H_2O , NH_3 , NH_2OH ,
 RNH_2 , R_2NH , R_3N aj.

b) Typ donor σ , donor p, π



Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , O^{2-} , NH_2^-

c) Typ donor σ , akceptor p, π



CN^- , NO_2^- , CO , PH_3 , PR_3 ,
 AsH_3 , ethen, pyridin aj.

Typ c) tvoří nejstabilnější komplexy, uplatňuje se tehdy, má-li centrální atom dostatek elektronů, což je případ nízkých oxidačních stupňů, např. v $Ni^0(CO)_4$

Koordinační číslo a koordinační polyedr

Počet vazeb vycházejících z centrálního atomu směrem k ligandům určuje tzv. *koordinační číslo* centrálního atomu.



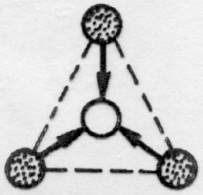
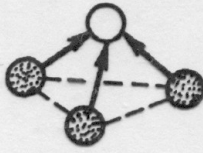
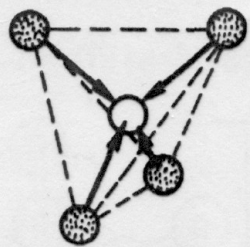
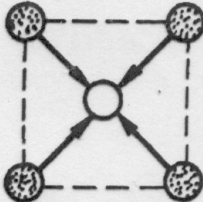
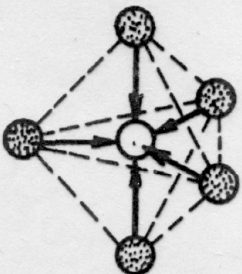
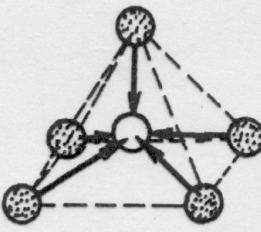
Souvislost mezi koordinačním číslem a počtem ligandů je určena vazností ligandů. Centrální atom s k. č. = 6 může obsahovat 6 jednovazných ligandů, 3 dvojvazné nebo jeden šestivazný.

Donorové atomy ligandů vymezují v prostoru kolem centrálního atomu *koordinační polyedr*.



Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedrů



Koordinační číslo	Tvar polyedru			
2		lineární		lomený
3		trigon (trojúhelník)		trigonální pyramida
4		tetraedr		tetragon (čtverec)
5		trigonální bipyramida		tetragonální pyramida

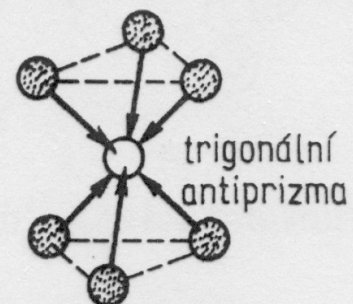
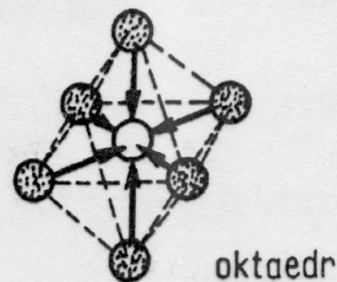
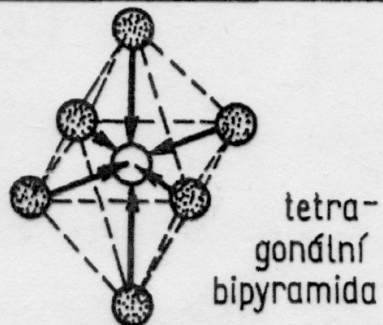
Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedru



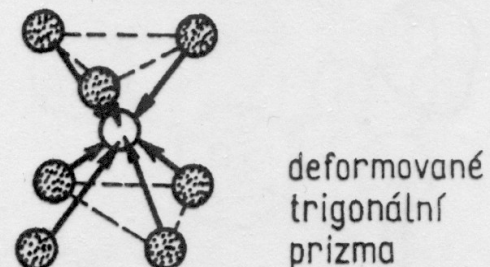
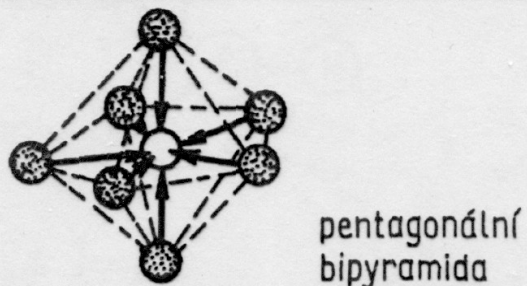
Koordinační číslo

Tvar polyedru

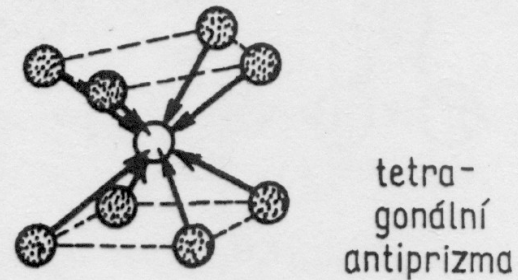
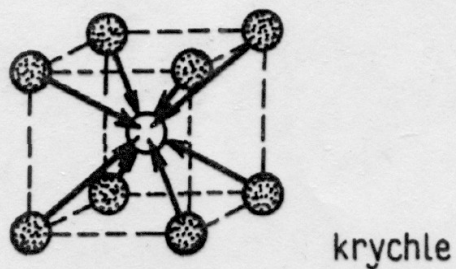
6



7



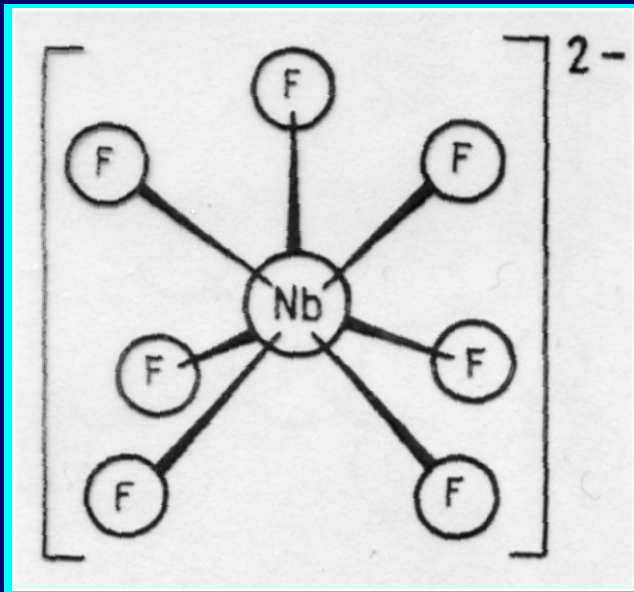
8



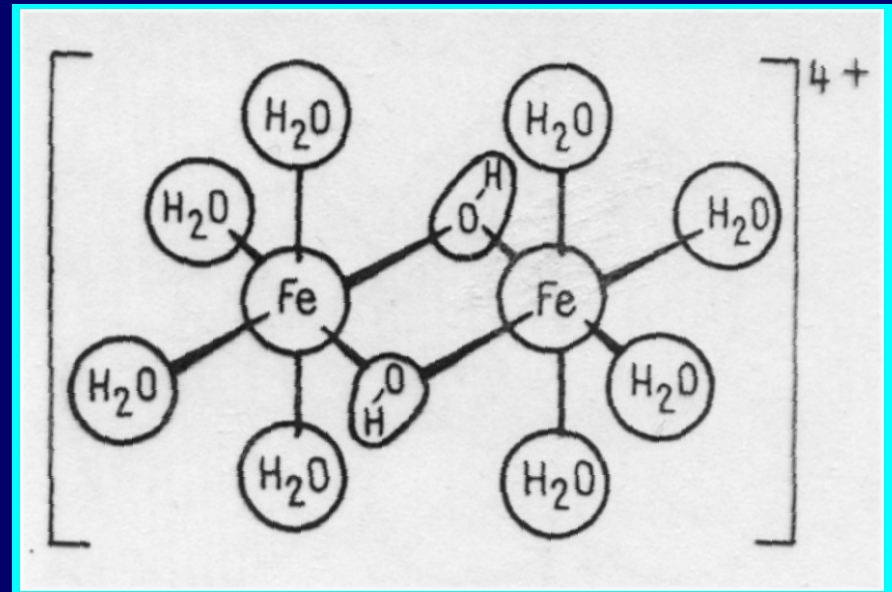


Příklady komplexních částic

Anion heptafluoroniobičnanový



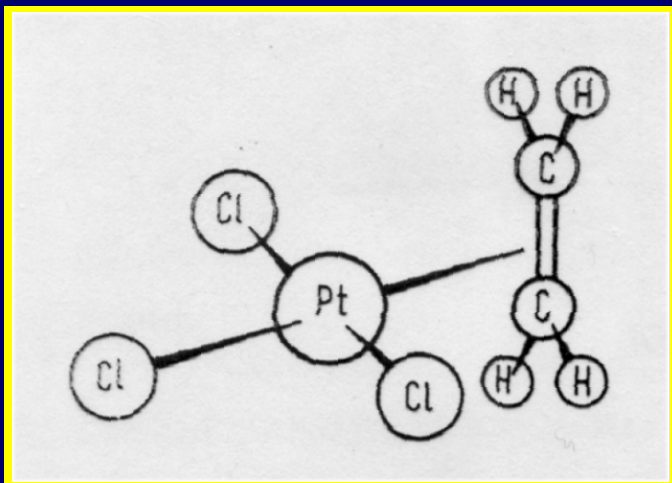
Kation di- μ -hydroxo-bis(tetraaquaželezitý)



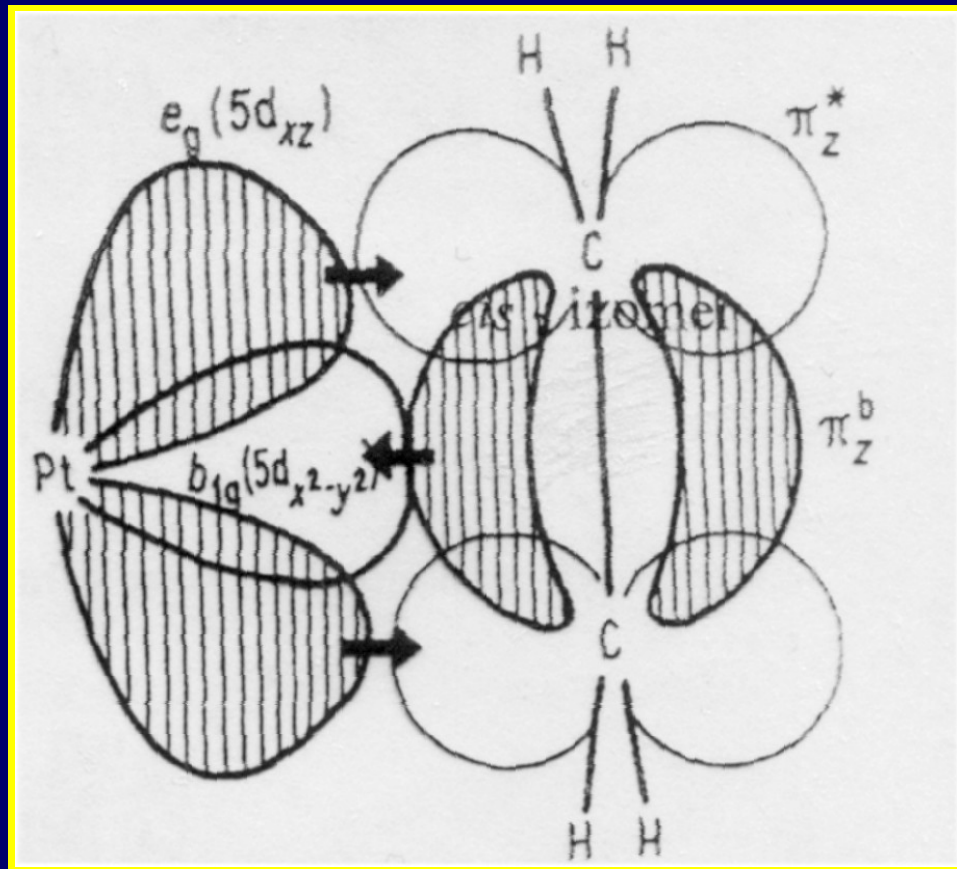
μ - indikuje skutečnost, že jde o můstkový atom či můstkovou skupinu



Vazba v komplexech s nespecifikovanými donorovými atomy



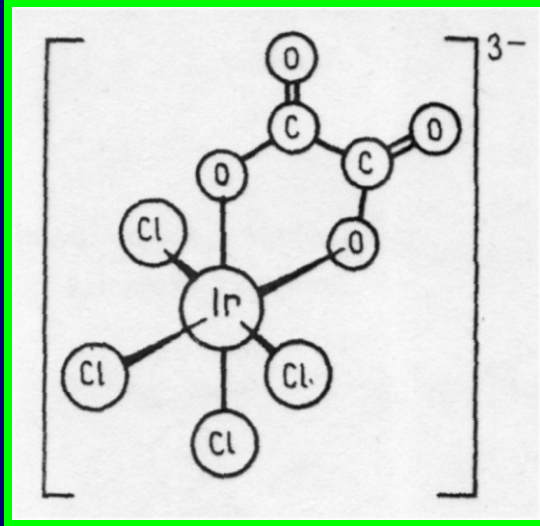
Vazba mezi molekulou ethylenu a středovým atomem Pt^{II} v aniontu Zeissovy soli



Definuje se tzv. **hapticita** (symbol η , v názvech se pak čte jako „hapto“). Definuje se u π -elektronových ligandů. Index u symbolu η udává počet atomů uhlíku, které se na π -elektronové hustotě ligandu podílejí.

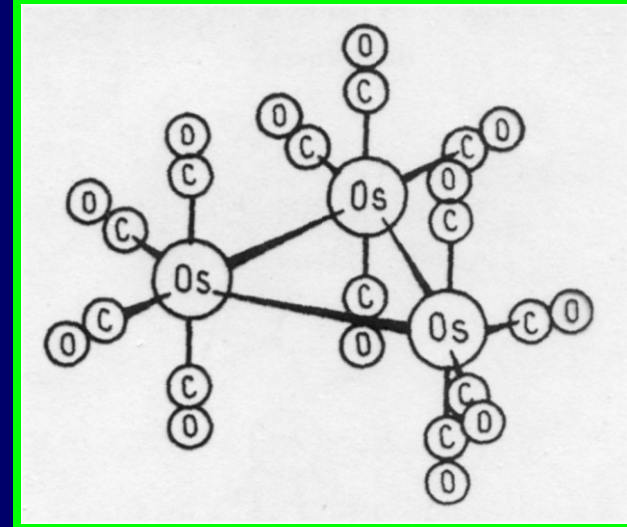


Anion tetrachloro-oxaláto-iriditanový



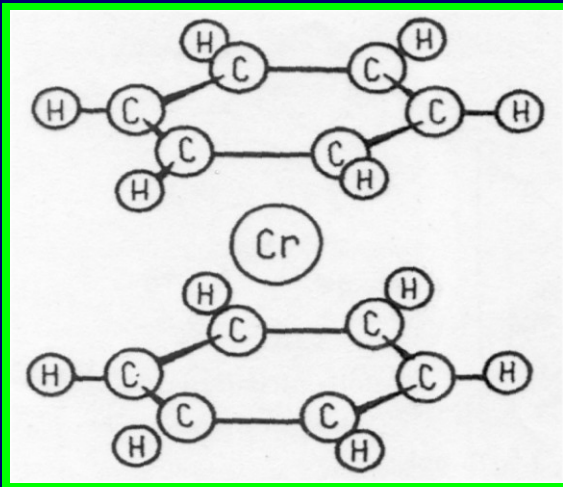
chelát

Dodekakarboxyl-*triangulo*-triosmium

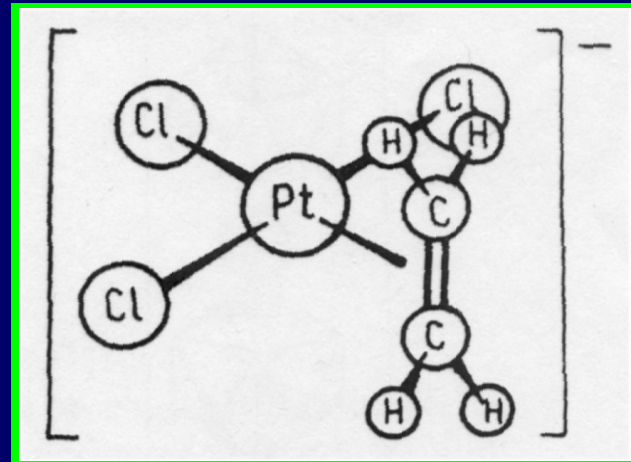


cluster

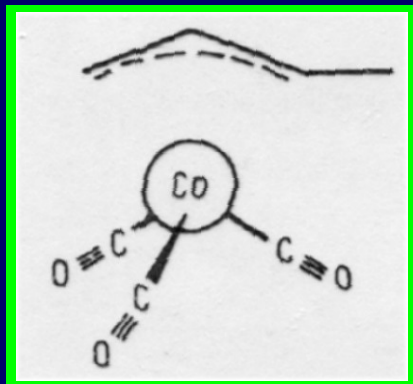
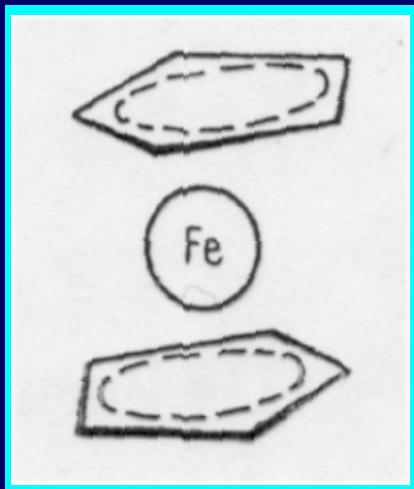
Bis-(η^6 -benzen)chrom



Anion trichloro-(η^2 -ethylen)platnatanový

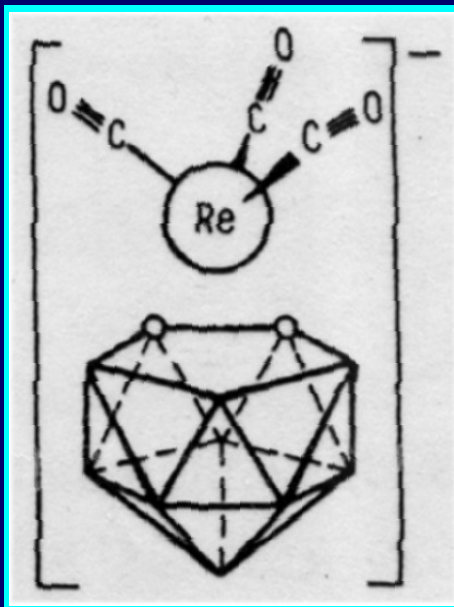
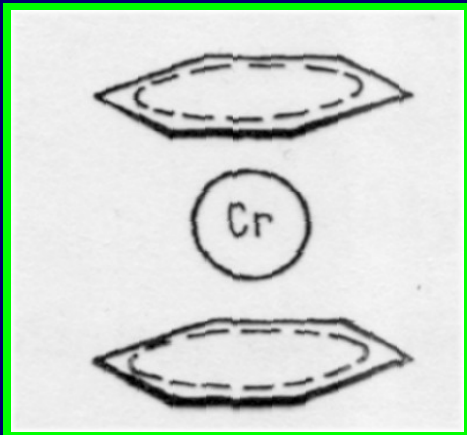


bis(η^5 - cyklopentadienyl)
železnatý komplex, tzv.
ferrocen



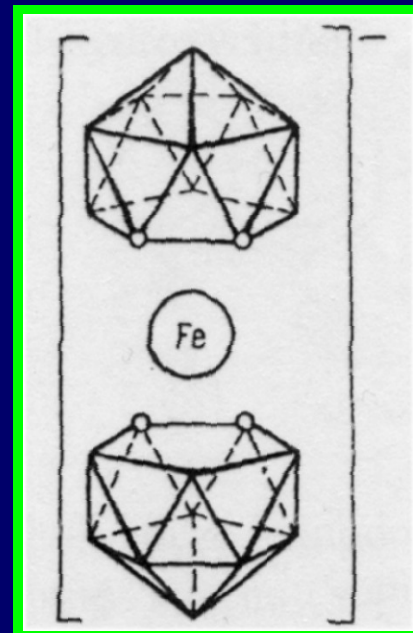
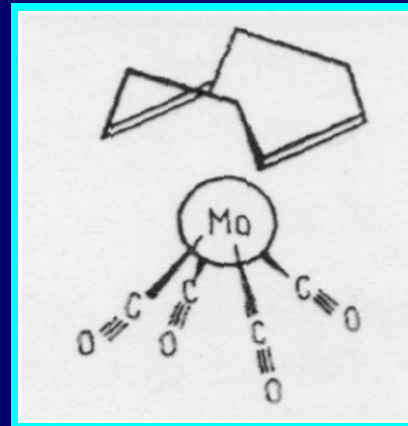
(η^3 -2-butenyl)-trikarbonyl-
kobaltný komplex

bis(η^6 -benzen)chrom



ion $[(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$

(η^4 - 1,5-cyklooktadien)-
tetrakarbonylmolybden



ion $[(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Fe}_3]^-$

VZNIK KOMPLEXNÍ (KOORDINAČNÍ) ČÁSTICE

Komplexotvorná reakce se uskutečňuje zpravidla smícháním komponent, které vzájemnou reakcí ve vhodném prostředí poskytují komplex.

Vhodným prostředím se rozumí nějaké rozpouštědlo, nejčastěji voda. Komplex může vznikat také v např. v tavenině.

Častým indikátorem tvorby komplexu je změna barvy reakčního systému.

Centrální atom budoucího komplexu bývá součástí zpravidla jednoduché sloučeniny, např. při přípravě měďnatých komplexů lze vyjít z modré skalice, apod.

Ligand se do systému přidává ve formě roztoku ve vhodném rozpouštědle, lze jej přidat jako tuhou látku. Vzniku komplexu pak lze docílit např. roztavením složek, nesmí však dojít k vysokou teplotou k jejich destrukci.

Komplexotvorná reakce je vždy reakcí rovnovážnou, a lze ji proto popsat rovnovážnou konstantou, ta se v tomto případě nazývá **konstantou stability komplexu**.

Tyto konstanty lze v podstatě rozdělit na dvě skupiny: **postupné** (konsekutivní – **symbol K**), kdy se k centrálnímu atomu postupně přidávají jednotlivé ligandy (pozor – mohou být různé) a **celkové konstanty stability** (**symbol β**).



Stabilita komplexních sloučenin



1



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Konsekutivní (*postupné*)
konstanty stability



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

atd.

2



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Celkové konstanty stability



$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

atd.

$$K_{\text{nestability}} = \frac{1}{K_{\text{st}}}$$

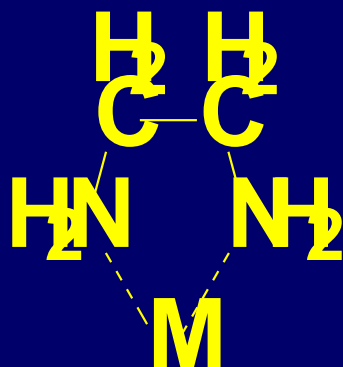
$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

CHELÁTY

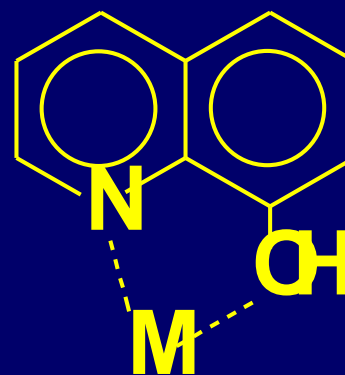


jsou komplexní cyklické sloučeniny, které obsahují bi- nebo vícedentátní ligandy

Příklady bidentátních ligandů :



ethylenediamin “en”



8-hydroxychinolin (oxin) – vznikají tzv. oxinové komplexy

Cheláty – mají ve srovnání s komplexy, které obsahují pouze jednodonorové ligandy s podobným typem vazby, podstatně zvýšenou stabilitu. Definiuje se proto tzv. **chelátový efekt**.

CHELÁTOVÝ EFEKT



Růst stability chelátu ve srovnání s podobným komplexem s jednovaznými ligandy je důsledkem růstu **entropie** (v systému se zvětšuje počet částic)



$$\Delta S \uparrow \Rightarrow \Delta G \downarrow \Rightarrow K \uparrow$$

Platí

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Pro klesající ΔG musí K , což je rovnovážná konstanta tvorby komplexu, tedy konstanta stability komplexu, růst.

- Vliv velikosti cyklu má rovněž vliv na stabilitu komplexu. Obvykle jsou nejstabilnější ty cheláty, kdy cyklus je **pěti- nebo šestičlenný**.
- Menší cykly vykazují značné napětí, a jsou proto méně stabilní.
- Větší cykly než šestičlenné jsou rovněž méně stabilní. Je to způsobeno menší pravděpodobností, že druhý donorový atom se zachytí na stejném centrálním atomu jako se zachytil první donorový atom dvou vazného ligandu.



Tyto dva efekty, vedoucí ke zvýšení stability komplexu, tvoří **chelátový efekt.**

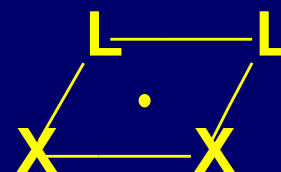
Izomerie komplexních sloučenin



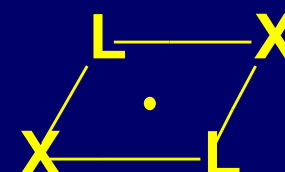
Izomerie – je jev, kdy při stejném stechiometrickém složení, lze formulovat několik molekulových vzorců látek, které se pak liší i svými vlastnostmi.

1 Geometrická izomerie

a) Čtvercově planární komplexy ML_2X_2

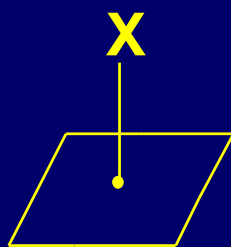


cis-

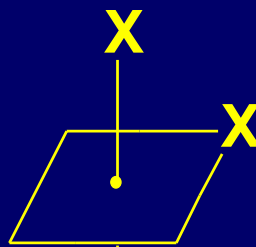


trans-

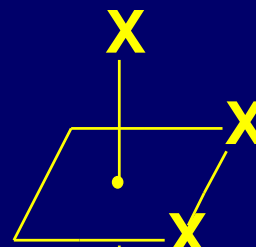
b) Oktaedrické komplexy



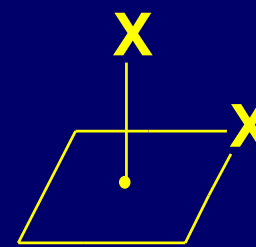
trans-



cis-



fac-



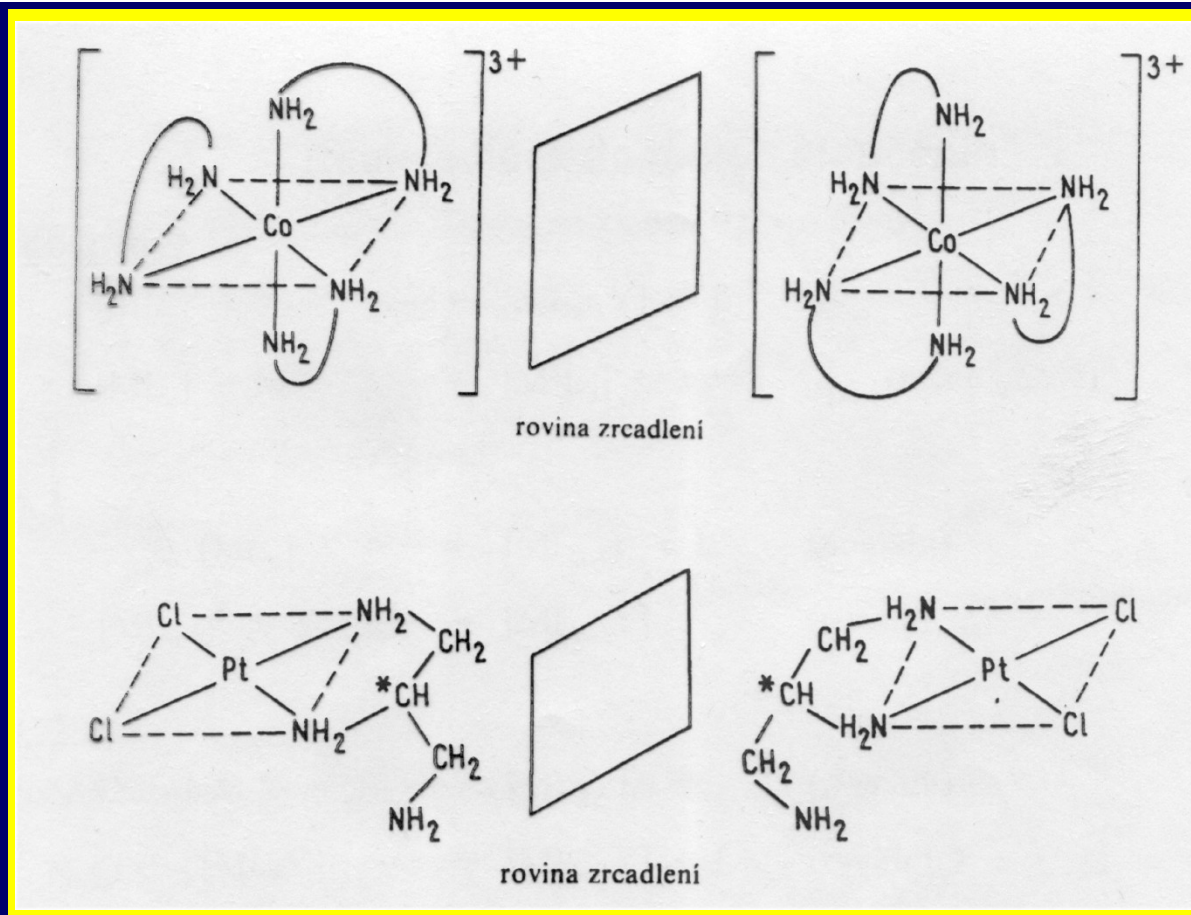
mer-



2 Optická izomerie

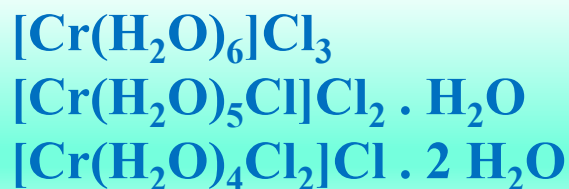
Optické izomery stáčejí rovinu polarizovaného světla. Molekuly nemají střed symetrie ani žádnou rovinu symetrie.

Tvoří vždy **dva enantiomery** (*antipody*), což odpovídá dvěma zrcadlově orientovaným formám komplexu.





3 Ionizační a hydratační izomerie



hydratační izomerie

4 Vazebná izomerie



Další příklady ligandů:



5 Koordinační izomerie



Reakce koordinačních sloučenin – výměna ligandů

Tyto reakce probíhají samovolně tehdy, jestliže vznikající komplexy mají větší stabilitu.

Substituce



S_N



S_E (méně běžné)



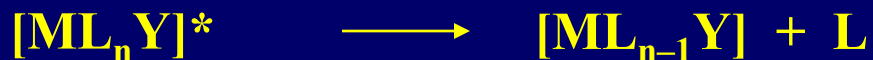
pomalou



rychle



pomalou



rychle



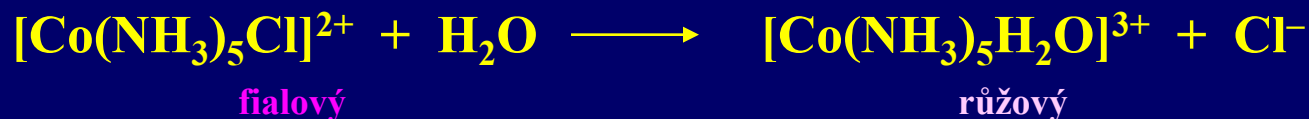
Rychlost substituce ovlivňují

- ☞ náboj centrálního atomu
- ☞ elektronová konfigurace
- ☞ povaha a geometrické uspořádání ligandů
- ☞ nukleofilní činidlo
- ☞ rozpouštědlo
- ☞ sterické podmínky



Měření rychlosti substitučních reakcí

☒ *Pomalé reakce*



- ❖ změna koncentrace Cl^-
- ❖ změny elektrické vodivosti
- ❖ změna absorbance při určité λ
- ❖ měření pH (*kation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ je kyselinou*)

☒ Opticky aktivní komplexy - *polarimetrie*.

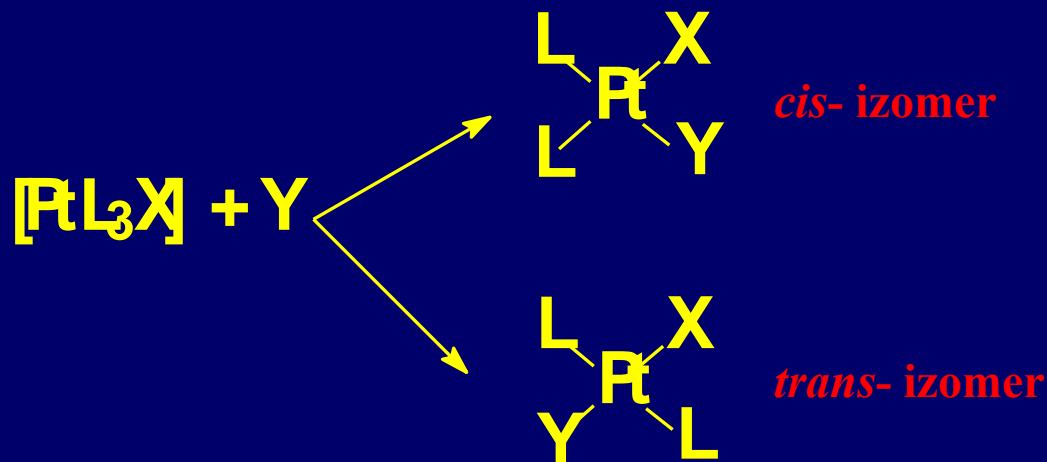
☒ Radioaktivní výměny - *radioizotopové metody*..



Trans efekt



≡ schopnost ligandů usnadňovat další substituci v poloze *trans*-

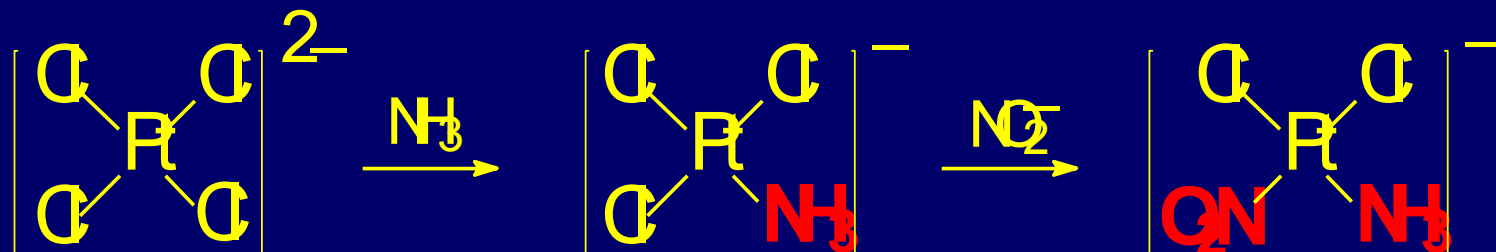


Pořadí ligandů, vyvolávajících *trans*- efekt:

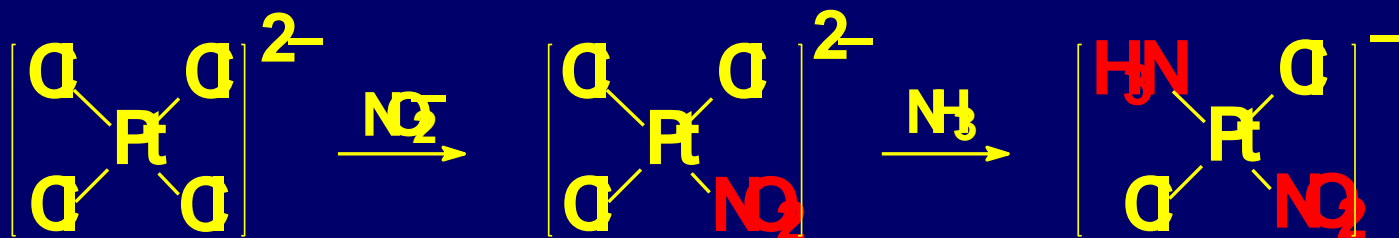


Praktický význam trans-efektu: příprava komplexů s definovanou strukturou

cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2(\text{NO}_2)]^-$



trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2(\text{NO}_2)]^-$



Vazba v koordinačních sloučeninách



Elektrostatická teorie ligandového pole

Ligandy vytvářejí kolem centrálního atomu (silové) ligandové pole. Komplexní působení tohoto pole na centrální atom - *účinek ligandového pole.*

A Oktaedrické komplexy

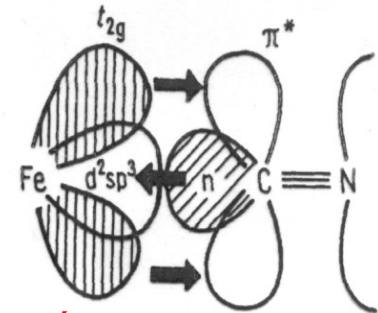
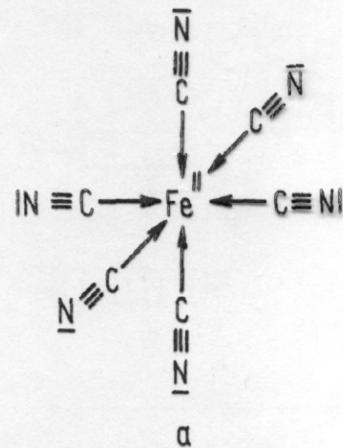
Příklad 1:

komplexní anion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

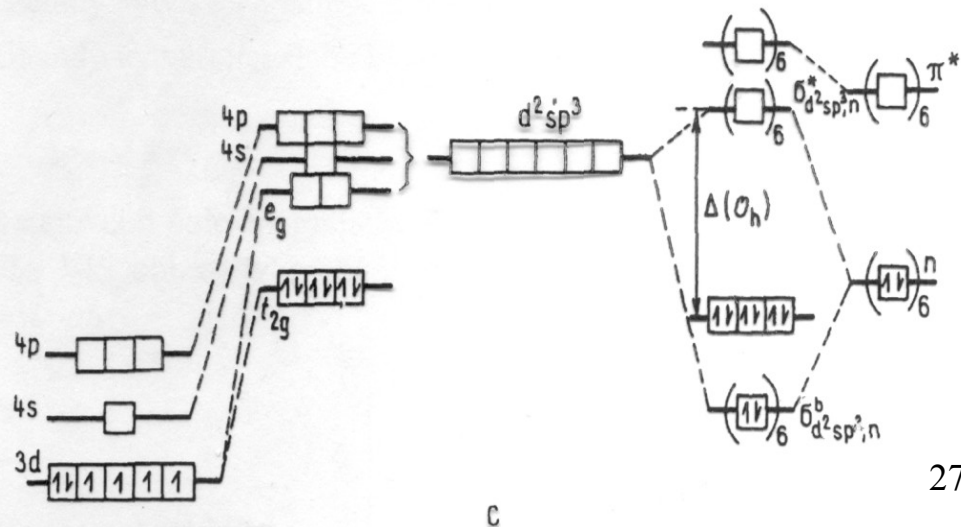
${}_{26}\text{Fe} : \dots 3d^6 4s^2$

${}_{26}\text{Fe}^{2+} : \dots 3d^6$

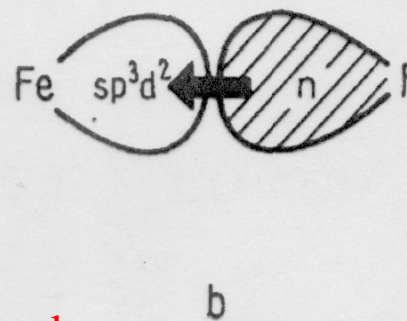
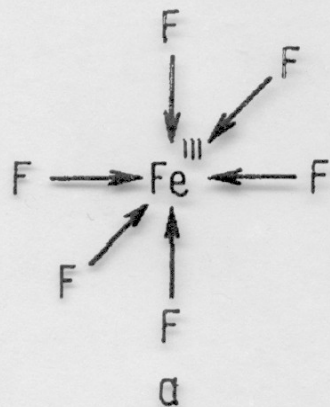
ΔO_h je tzv. síla oktaedrického ligandového pole. Představuje energii, kterou je třeba elektronu na hladině t_{2g} dodat, aby přeskočil v komplexu na hladinu e_g .



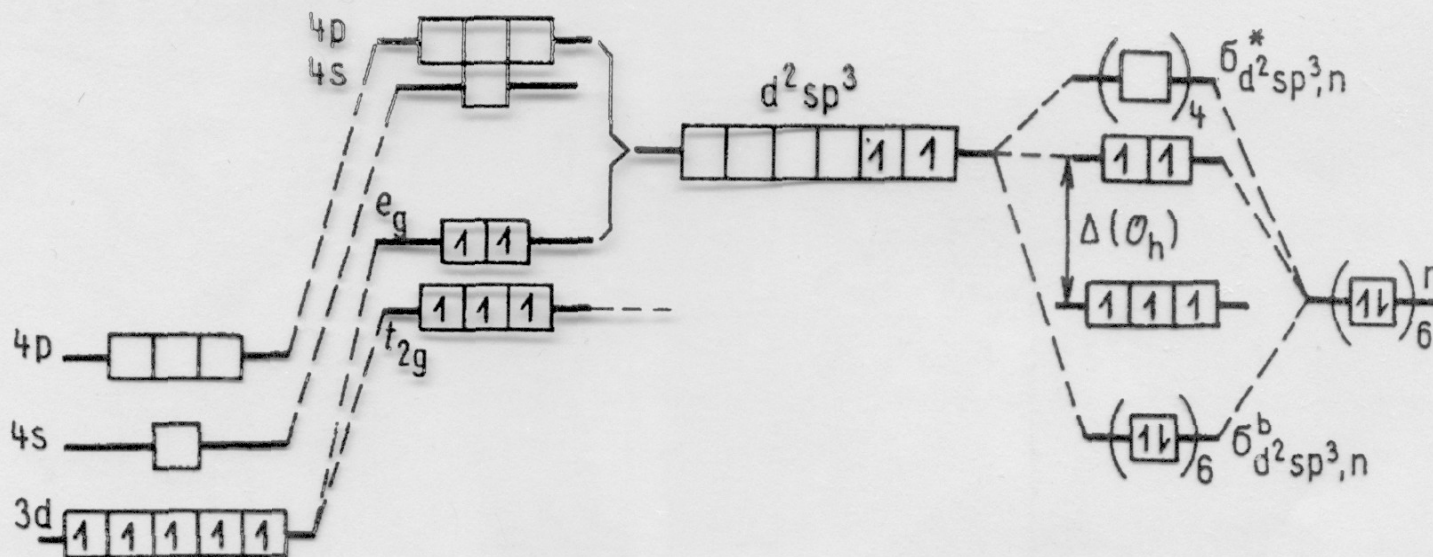
Nízkospinový komplex



Příklad 2: komplexní anion $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ${}_{26}\text{Fe}^{3+} : \dots 3d^5$

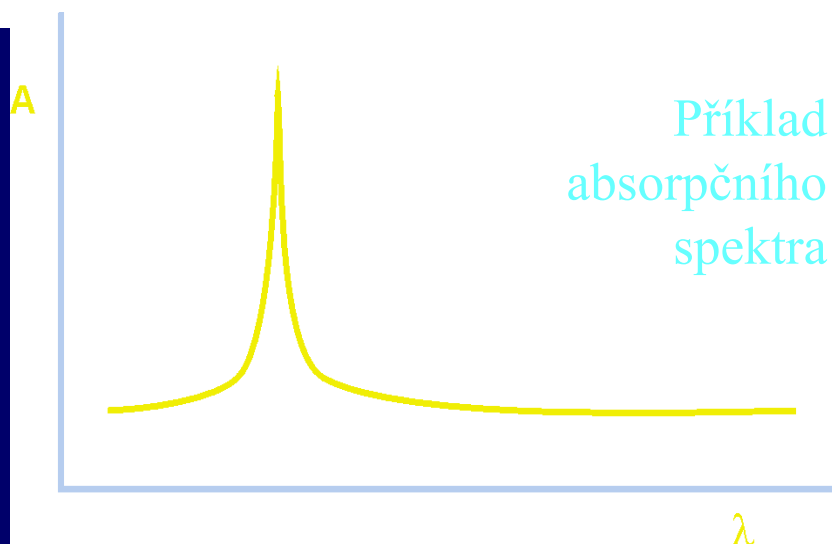


Vysokospinový komplex



Ligandy vytvářející silné ligandové pole tvoří **nízkospinové komplexy**.
Ligandy vytvářející slabé ligandové pole tvoří **vysokospinové komplexy**.

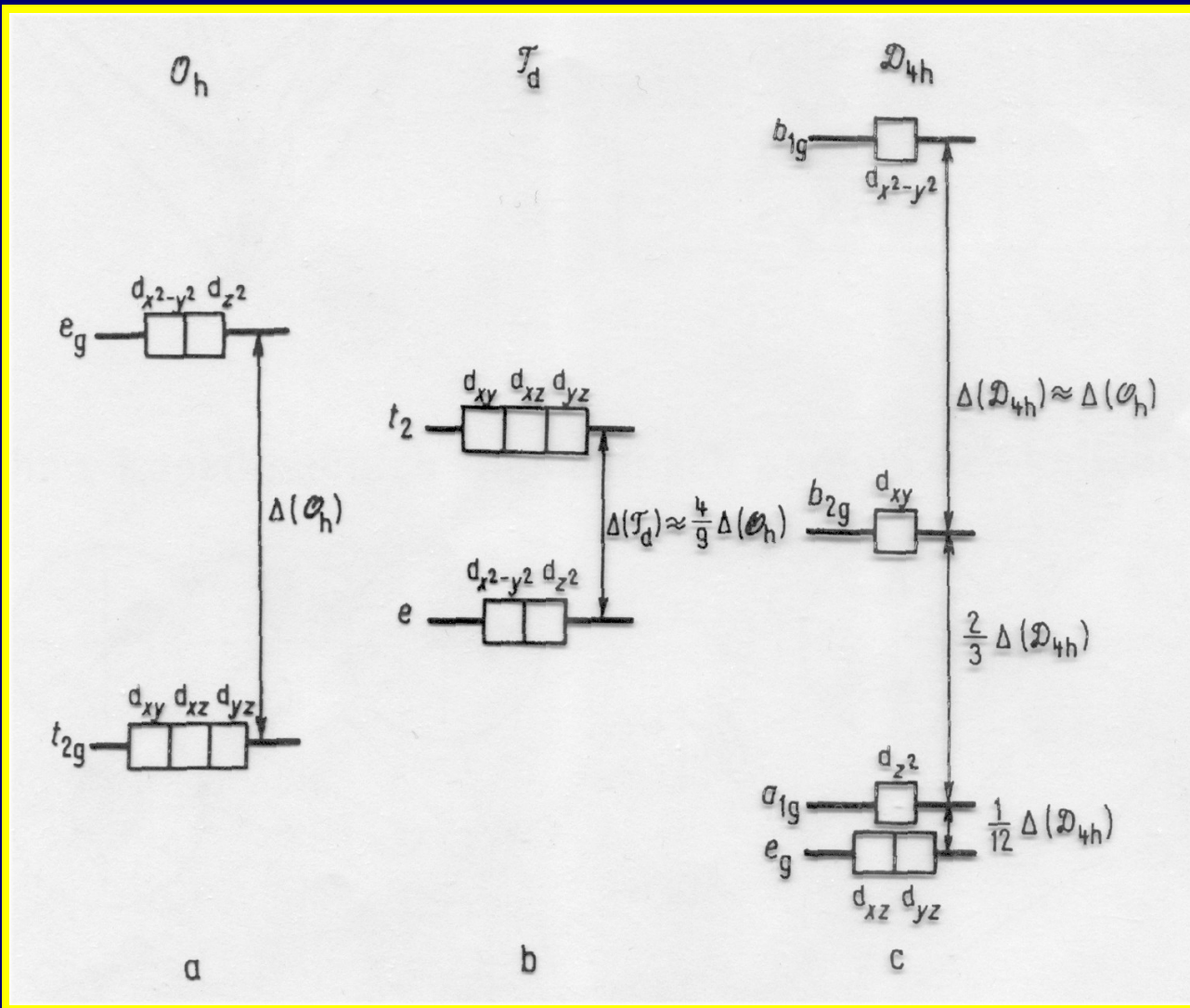
Síla ligandového pole energeticky odpovídá energii elektromagnetického záření v UV nebo VIS oblasti -zkoumání energetických přechodů metodami **elektronové spektroskopie**.



Spektrochemická řada ligandů: uspořádání ligandů do řady podle vzrůstající síly ligandového pole.

$I^- < Br^- < Cr_2O_4^{2-} < Cl^- < SCN^- < N_3^- < F^- < S_2O_3^{2-} < CO_3^{2-} < OH^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < H_2O < (COO)_2^{2-} < NCS^- < NH_3 < \text{pyridin(N)} < \text{1,2-diaminoethan (N,N)} < \text{hydroxylamin(N)} < <NO_2^- < H^- < CH_3^- < C_6H_5^- < C_5H_5^- < CO < CN^-$

Srovnání diferenciacce d-orbitalů středového atomu u geometricky odlišných komplexů

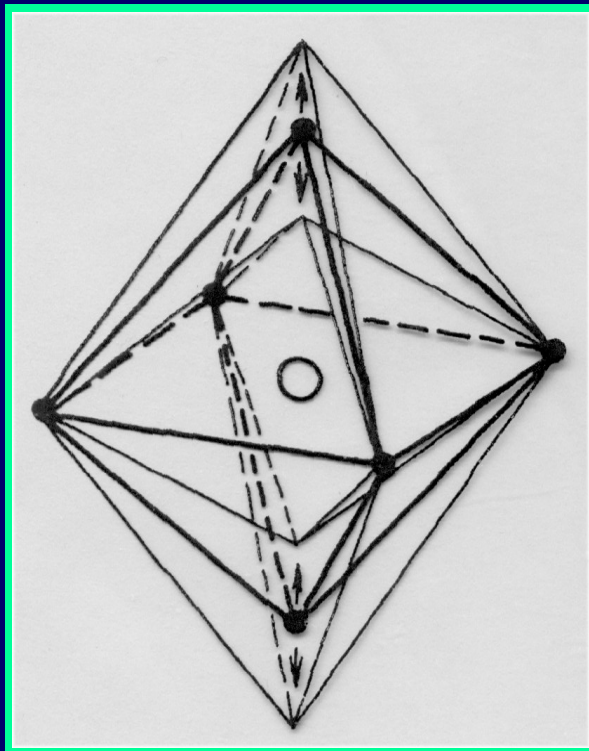


Jahn-Tellerův efekt (1937)

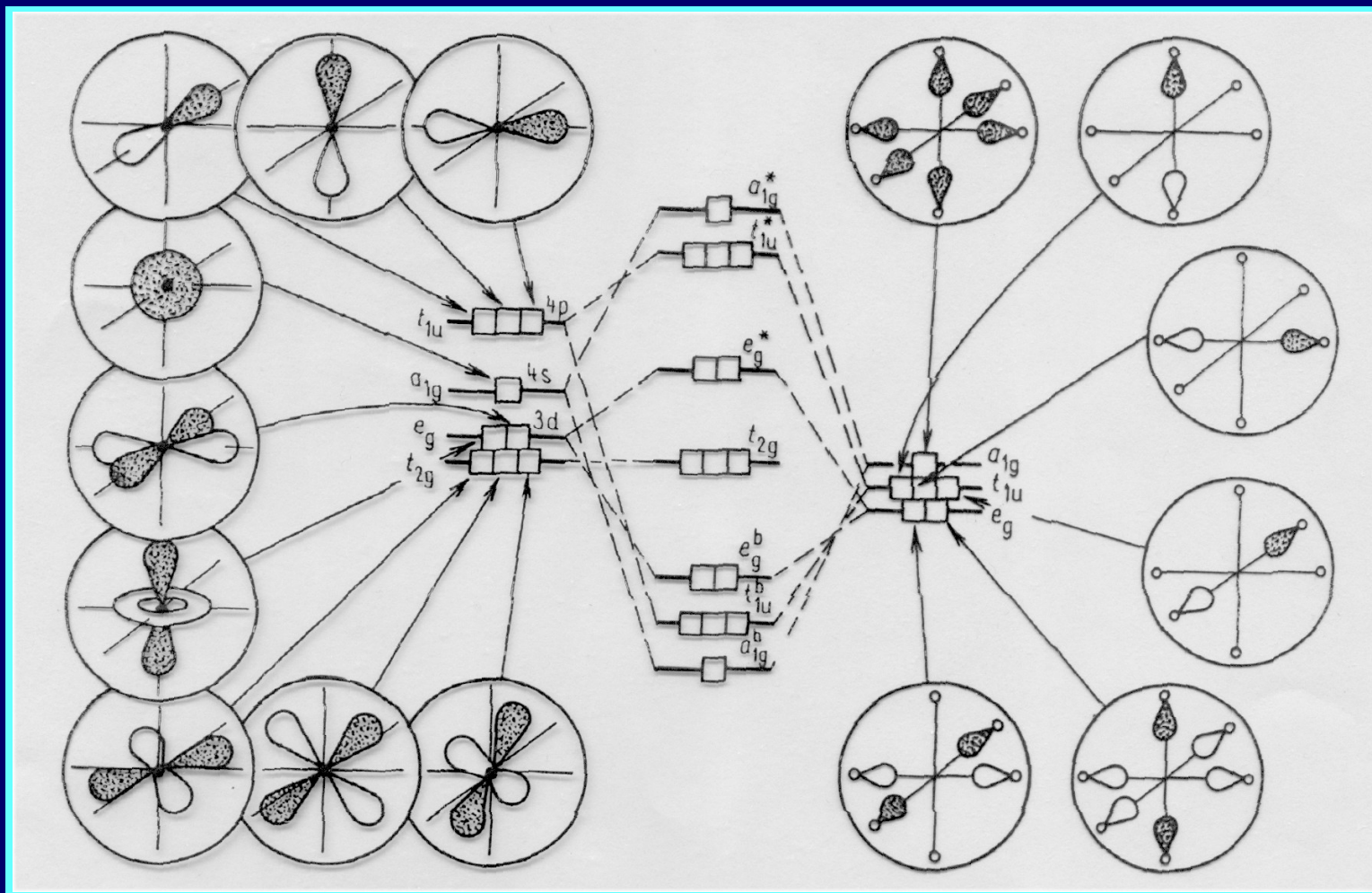


Každý soubor atomů, který nemá lineární uspořádání a je elektronově degenerován, musí podlehnout drobné deformaci, která sníží jeho symetrii a sejme tak jeho degeneraci.

U oktaedrických komplexů se tento jev vyskytuje tehdy, nejsou-li orbitály zaplněny zcela, z poloviny anebo vůbec.



Vazba v koordinačních sloučeninách pomocí delokalizovaných MO



Částice ML_6