Koordinační chemie

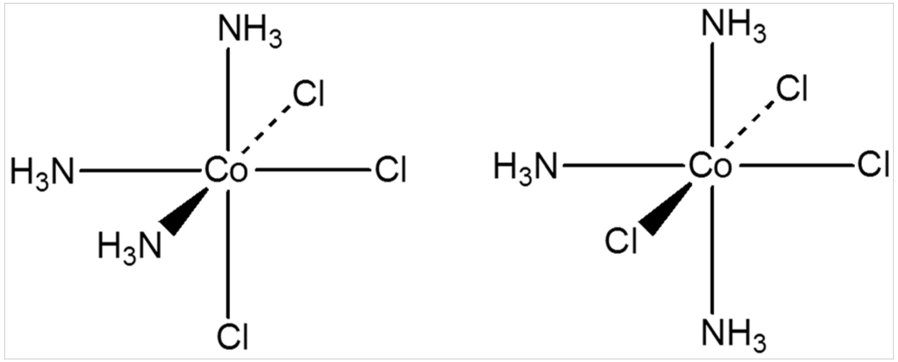
1893 K centrálnímu atomu může být vázáno více ligandů než odpovídá jeho oxidačnímu číslu.

$CoCl_3.3NH_3$

Přídavek HCl nevede k neutralizaci NH_3

Alfred Werner
(1866-1919)

NP za chemii 1913



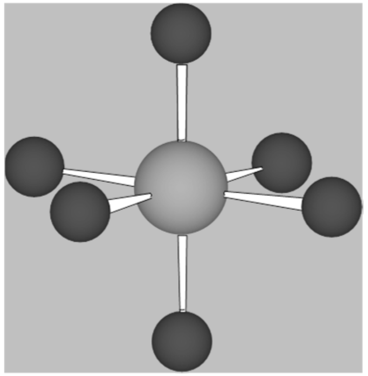
Koordinační sloučeniny

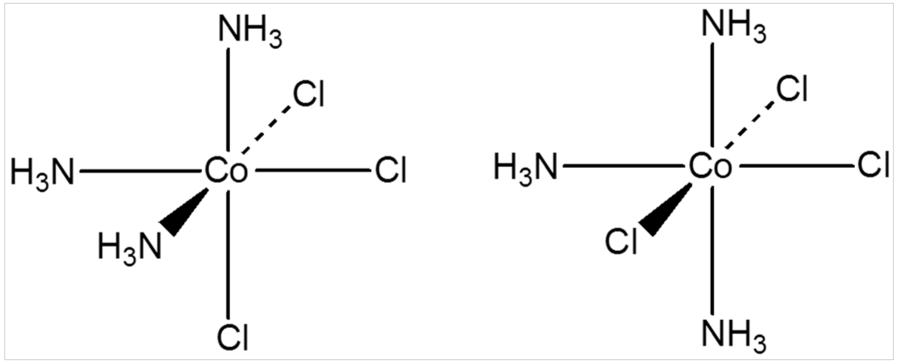
Experimentální výsledky nesouhlasí s dosavadní teorií

→ nová teorie (model)

Empirický vzorec	Barva	Počet molů iontů na 1 mol látky	Počet molů AgCl, které lze snadno vysrážet z 1 molu látky
$CoCl_3.6NH_3$	zlatohnědá	4	3
$CoCl_3.5NH_3$	fialová	3	2
$CoCl_3.4NH_3$	zelená	2	1
$CoCl_3.3NH_3$	zelená	0	0

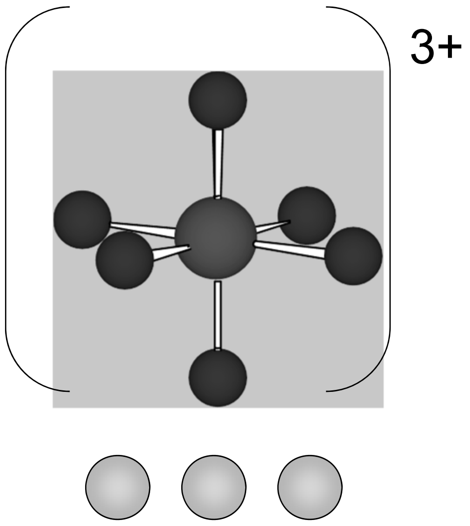
Oktaedr



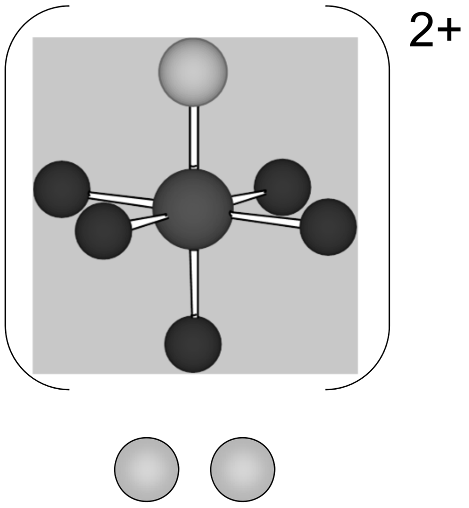


Koordinační sloučeniny

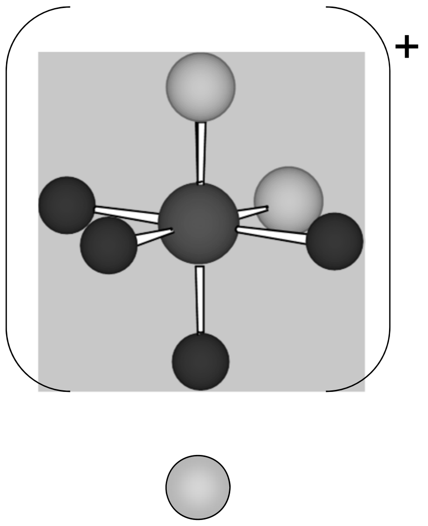
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$



$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

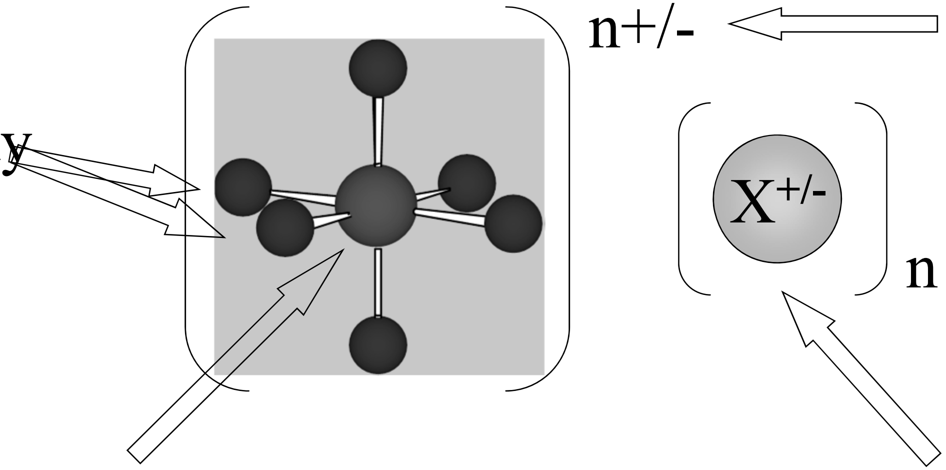


$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$



Kov v oxidačním stavu n+ (primární valence)
Komplex má koordinační číslo m (sekundární valence)
Ligandy vázány k centrálnímu atomu donor-akceptorovými vazbami

Koordinační sloučeniny



$n+/-$ ← Náboj komplexu

Ligandy

$X^{+/-}$

n

Centrální kation nebo atom kovu

Anion/kation opačného náboje

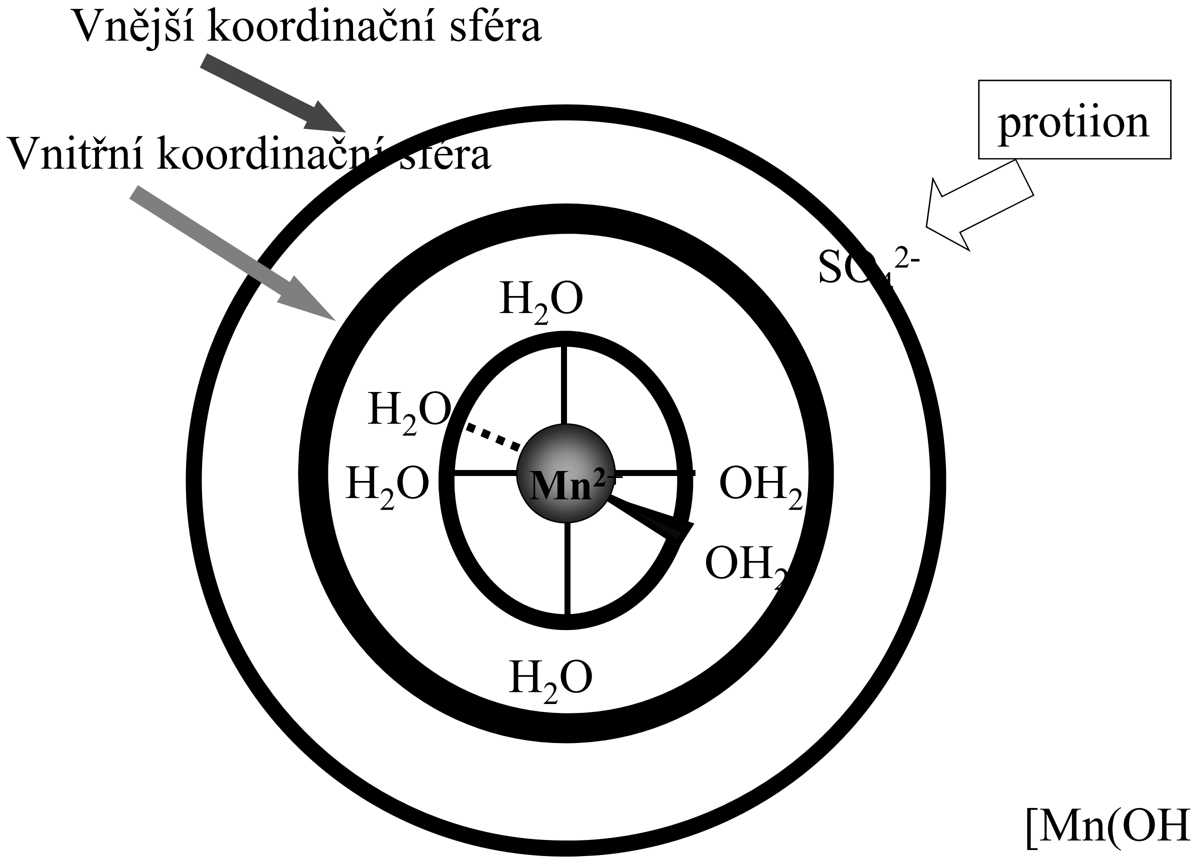
Centrální kation kovu nebo neutrální atom je obklopen souborem ligandů. Každý ligand poskytne 2 elektrony do volných d-orbitalů kovu a vytvoří donor-akceptorovou vazbu.

Počet ligandů = koordinační číslo

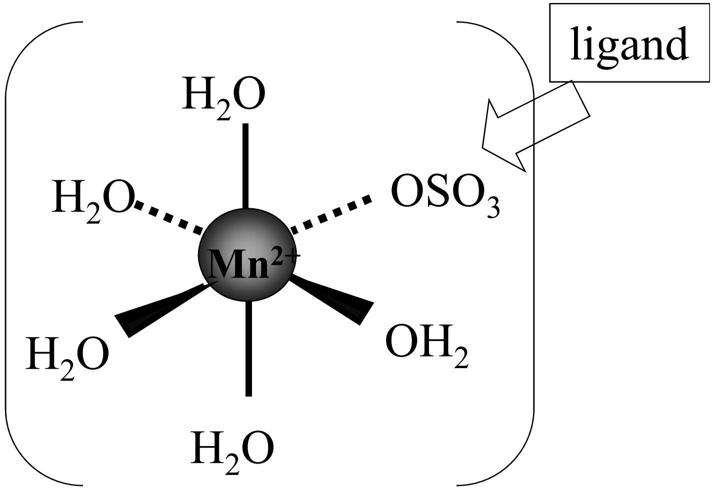
Vnitřní a vnější sféra komplexu

Vnitřní koordinační sféra = ligandy přímo vázané k centrálnímu atomu

Vnější koordinační sféra = ionty asociované s komplexem, ale ne přímo vázané k centrálnímu atomu



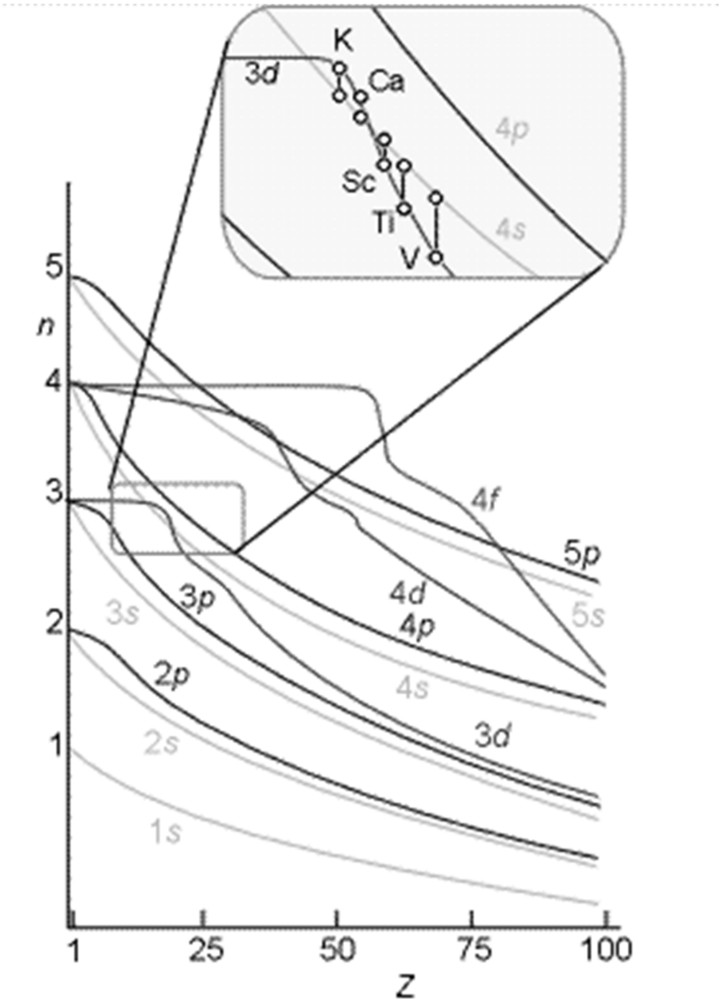
$[Mn(OH_2)_6][SO_4]$: vnější koordinace SO_4^{2-}



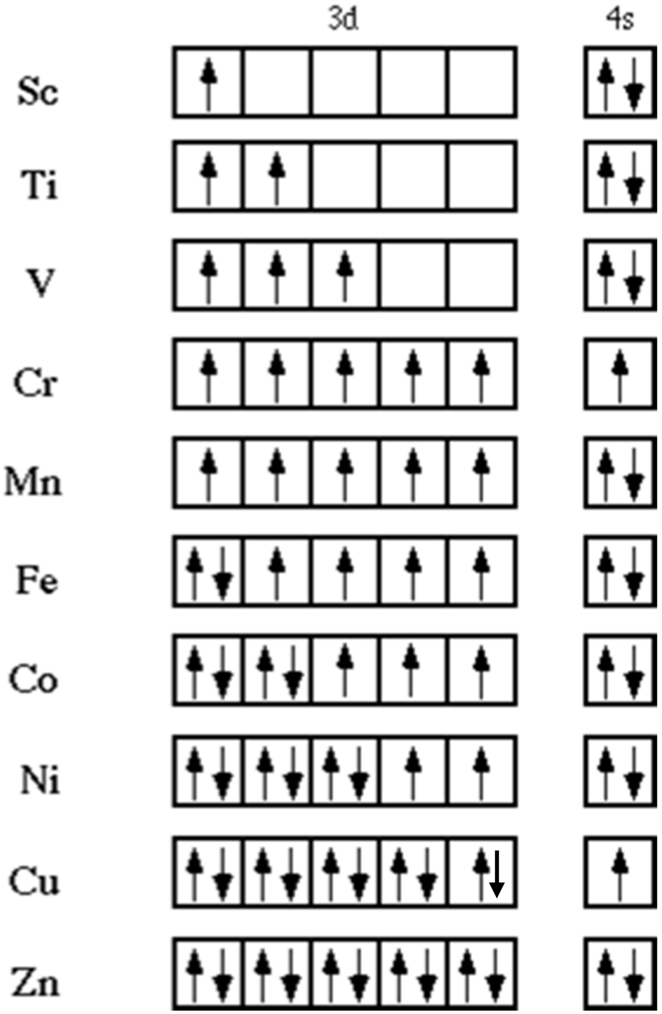
$[Mn(OH_2)_5(SO_4)_5]$: vnitřní koordinace SO_4^{2-}

Změna pořadí energetických hladin

Ar	[Ne] $3s^2\ 3p^6\ (4s^0)$
K	[Ar] $4s^1\ (3d^0\ 4p^0)$
Ca	[Ar] $4s^2\ (3d^0\ 4p^0)$
Sc	[Ar] $3d^1\ 4s^2\ (4p^0)$
Ti	[Ar] $3d^2\ 4s^2\ (4p^0)$



Vyšší stabilita zpola zaplněných d-orbitalů



Cr [Ar] $3d^5\ 4s^1\ (4p^0)$

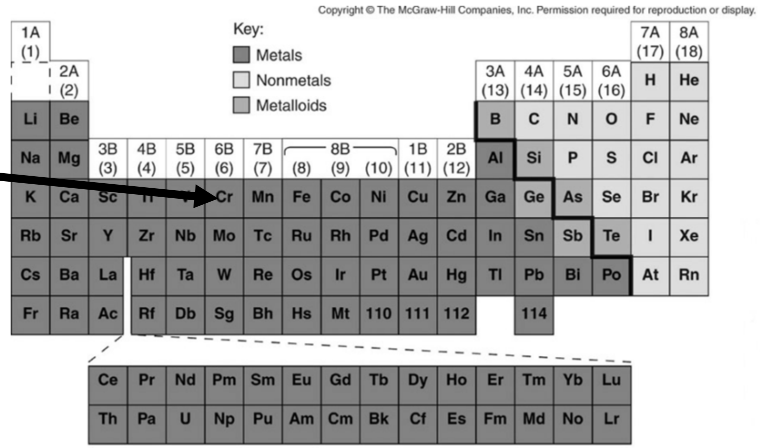
Cu [Ar] $3d^{10}\ 4s^1\ (4p^0)$

Oxidační stavy přechodných kovů

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
					+7					
				+6	+6	+6				
			+5	+5	+5	+5	+5			
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
+2			+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+1								+1	
		0	0	0	0	0	0	0		
		–1	–1				–1			
		–2		–2	–2	–2		–2		
					–3					

Výpočet počtu d-elektronů

Kolik elektronů je ve valenční slupce
Cr [Ar] $3d^5\ 4s^1\ (4p^0)$



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Key:
▨ Metals
☐ Nonmetals
▨ Metalloids

1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	8B (9)	8B (10)	1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
																H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112		114				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

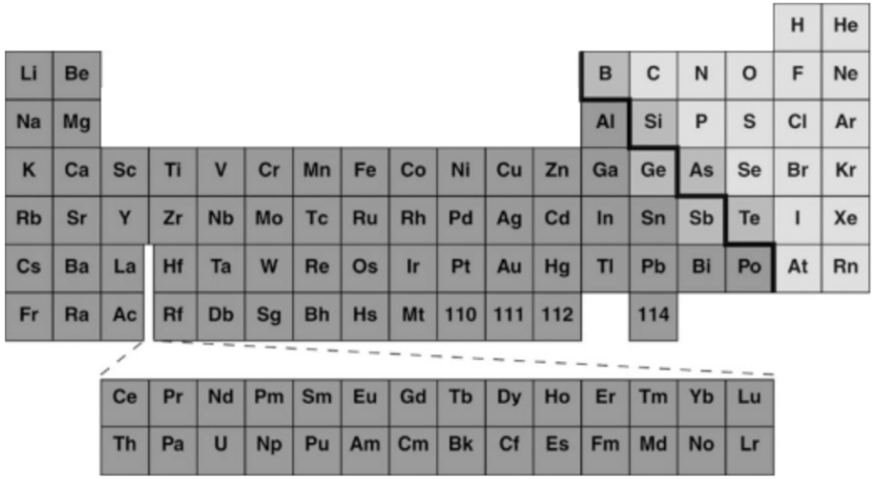
Kolik elektronů je odebráno při tvorbě kationtu: elektrony z s-orbitalu jsou odejmuty jako PRVNÍ
Cr^{3+}

Kolik elektronů zůstane v d-orbitalech
Cr^{3+} [Ar] $3d^3\ 4s^0\ (4p^0)$

Cr^{3+} je tzv. d^3 kation

ox =

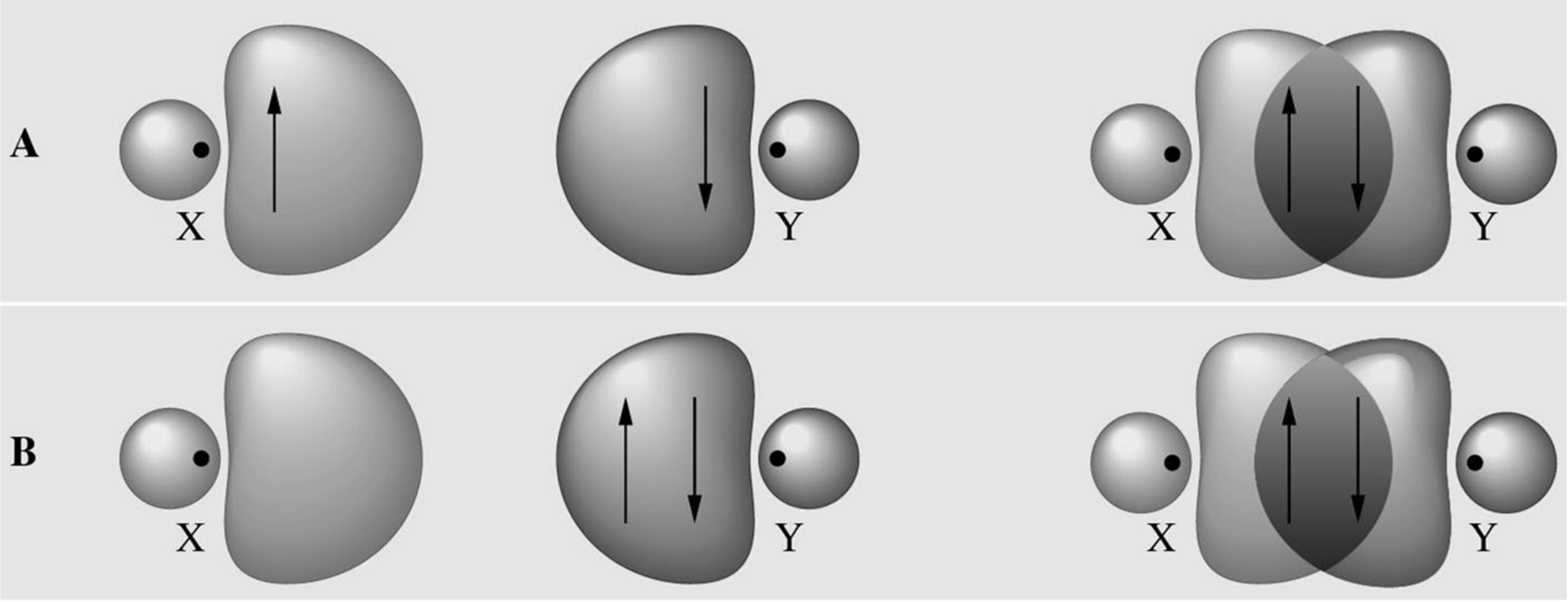
en =



komplex	Ox.č. (Ligand)	Ox.č. (M)	počet d-elektronů
$[Cr_2O_7]^{2-}$	-2	+6	d^0
$[MnO_4]^-$	-2	+7	d^0
$[Ag(NH_3)_2]^+$	0	+1	d^{10}
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	0	+3	d^1
$[Co(en)_3]^{3+}$	0	+3	d^6
$[PtCl_2(NH_3)_2]$	-1, 0	+2	d^8
$[V(CN)_6]^{4-}$	-1	+2	d^3
$[Fe(ox)_3]^{3-}$	-2	+3	d^5

Donor-akceptorová vazba

donor-akceptorová vazba je ekvivalentní kovalentní vazbě



Akceptor
Volný orbital

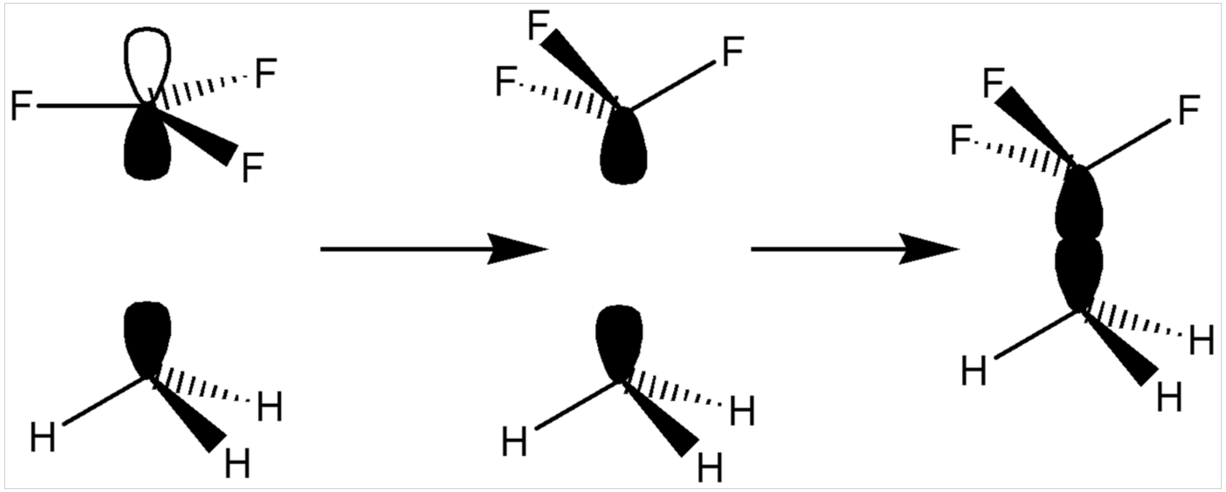
Donor
Volný e pár

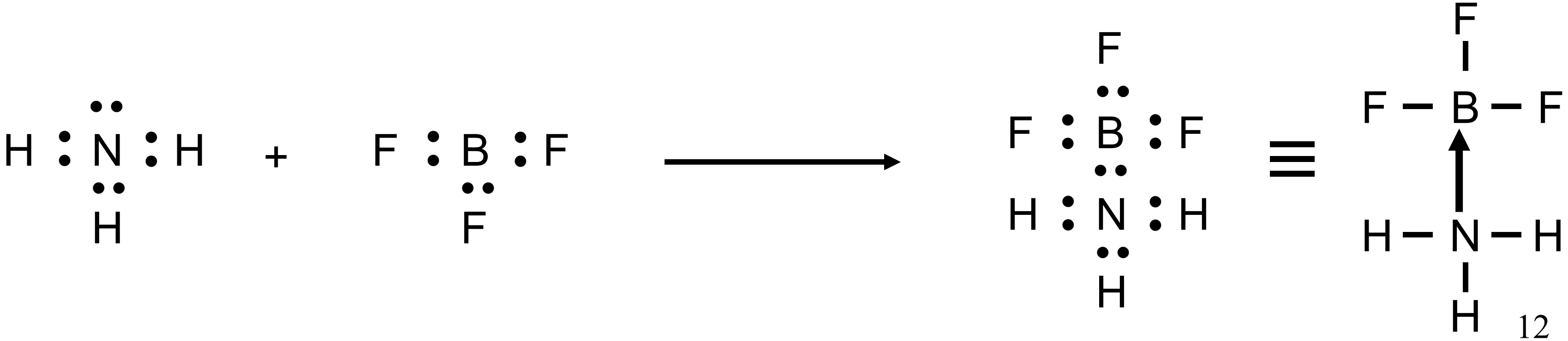
Kovalentní vazba

Donor-akceptorová vazba

$$NH_3 \quad + \quad BF_3 \longrightarrow H_3N \rightarrow BF_3$$

VB teorie



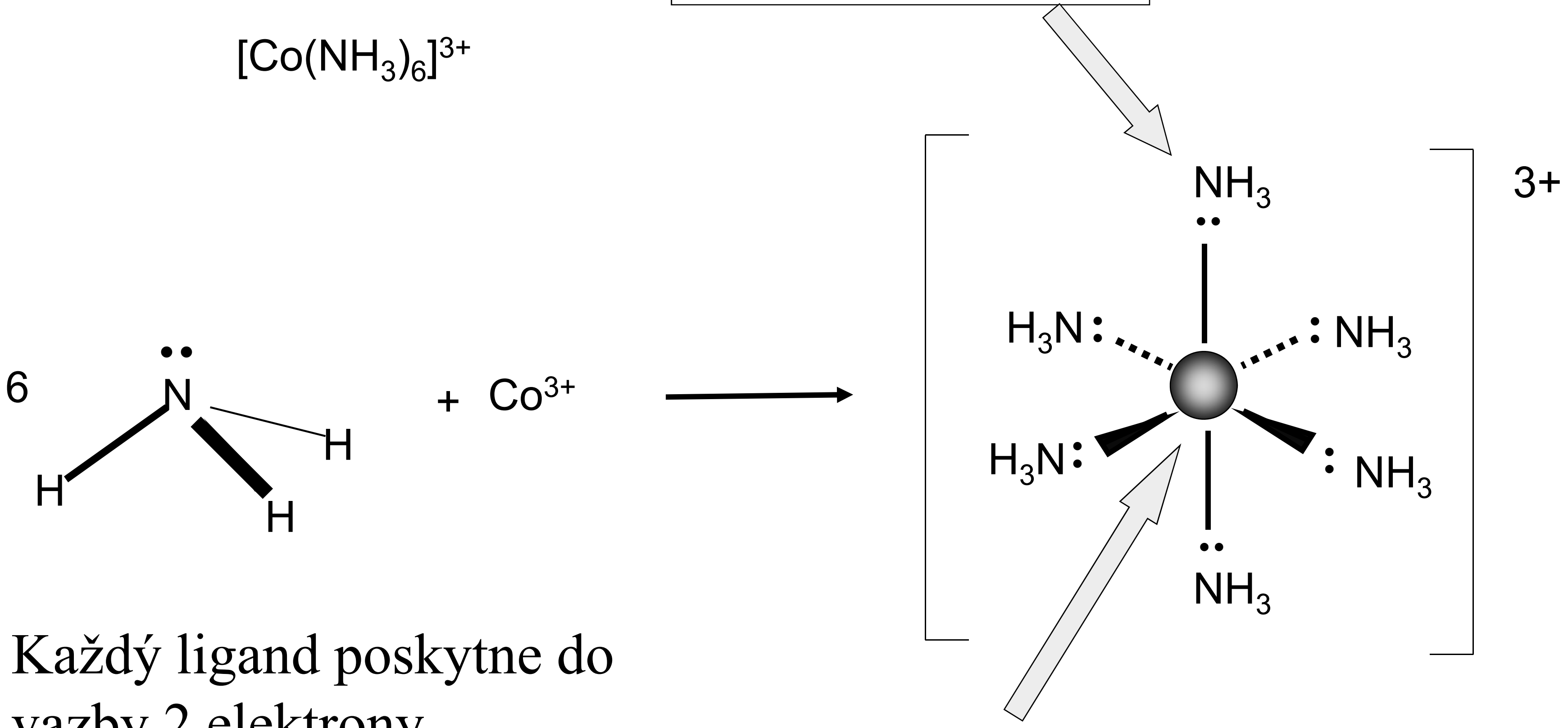


Donor-akceptorová vazba

VB teorie

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

"Lewisovská báze"

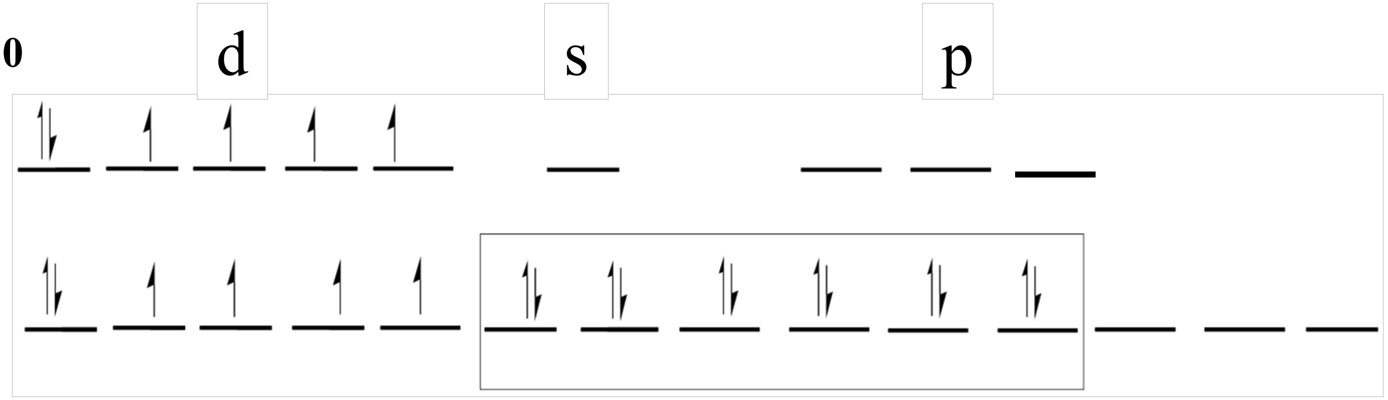


"Lewisovská kyselina"

Každý ligand poskytne do vazby 2 elektrony

Co^{3+} [Ar] $3d^64s^0$

CoF_6^{3-}

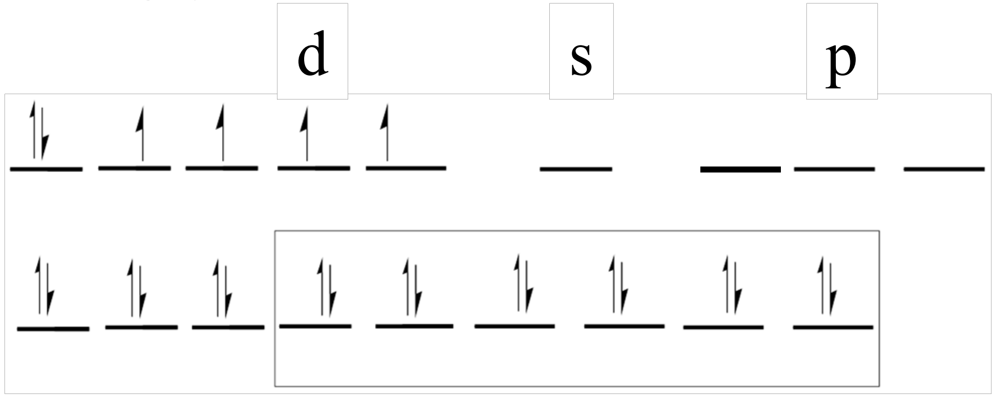


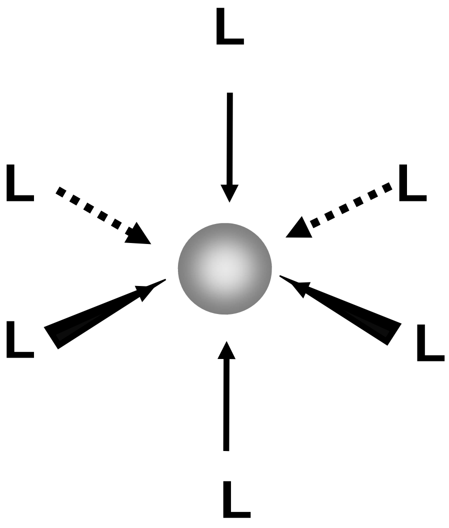
sp^3d^2 hybridní orbitaly

elektrony z F^-, oktaedrický

Co^{3+} [Ar] $3d^64s^0$

$Co(NH_3)_6^{3+}$



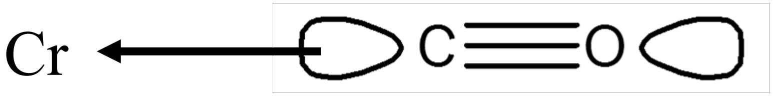


d^2sp^3 hybridní orbitaly

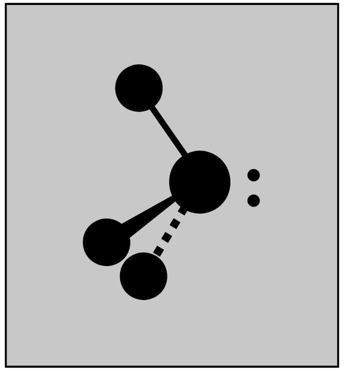
elektrony z NH_3, oktaedrický

Monodentátní ligandy

CO
oxid uhelnatý

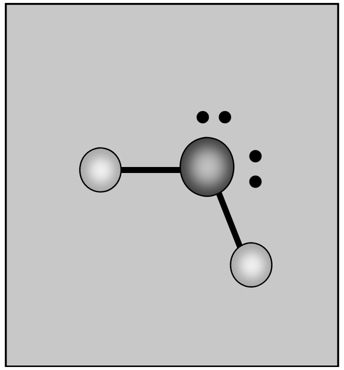


$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Mo(CO)_6$

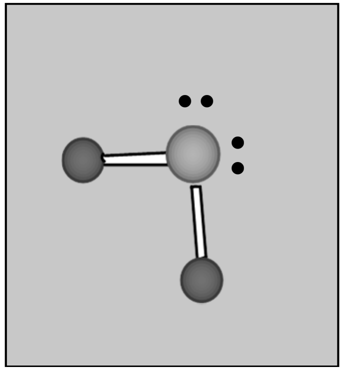


NH_3
amoniak

PPh_3
fosfan



H_2O
voda



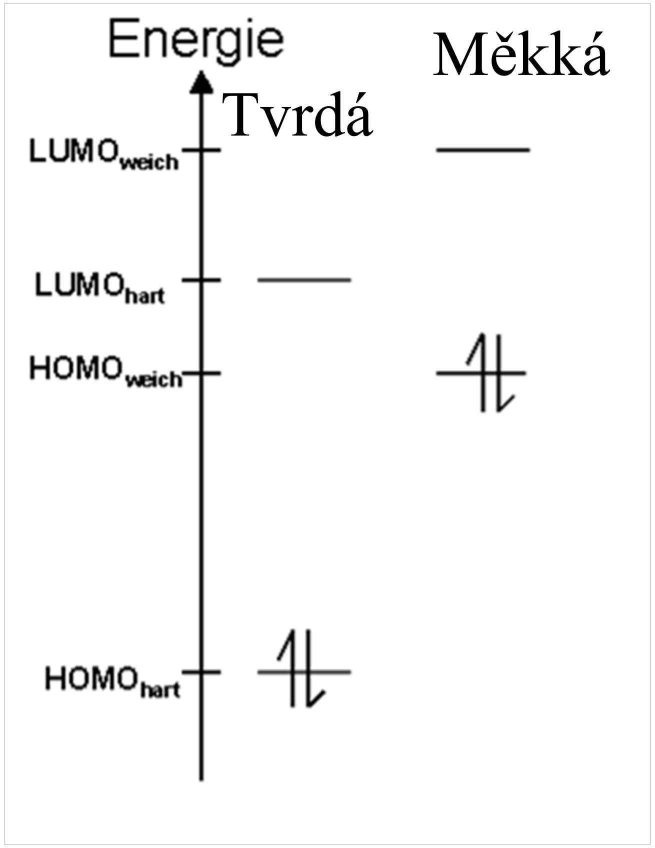
SR_2
thioether

HSAB = Teorie tvrdých a měkkých kyselin a bazí

R. Pearson 1963

Vysoká oxidační čísla centrálního atomu jsou stabilizována F^-, O^{2-}

Nízká oxidační čísla jsou stabilizována CO, CN^-



Kyselina

Báze

HSAB

Tvrdé donorní atomy

NH_3, F^-, H_2O, OH^-, CO_3^{2-}

Malé donorní atomy

Silně elektronegativní

Málo polarizovatelné

stabilní komplexy

Tvrdé kovy

Fe(III), Mg(II), Cr(III), Al(III)

Malé atomy (1. přech. řada)

Vysoký náboj

Měkké donorní atomy

CO, PPh_3, I^-, C_2H_4, SRH, CN^-, SCN^-

Velké donorní atomy

Málo elektronegativní

Snadno polarizovatelné

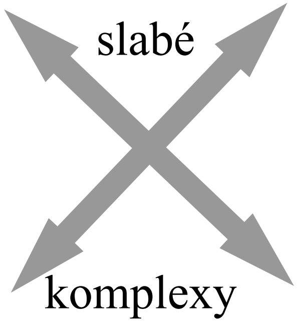
stabilní komplexy

Měkké kovy

Ag(I), Cu(I), Hg(II), Au(I)

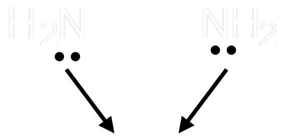
Velké atomy (2. a 3. přech. řada)

Malý náboj

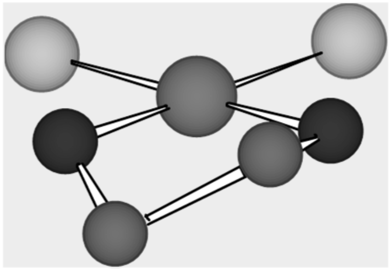


slabé komplexy

Neutrální bidentátní ligandy



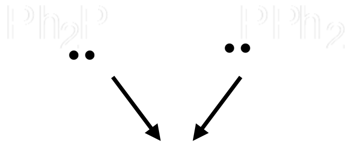
[PtCl$_2$(en)]



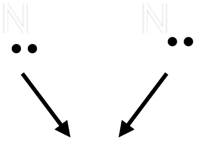
pětičlenný chelátový cyklus

čtvercově planární komplex

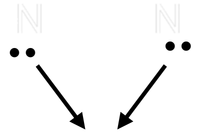
1,2-diaminoethan = ethylendiamin = en



1,2-difenylfosfinoethan
dppe



2,2'-bipyridin
bipy

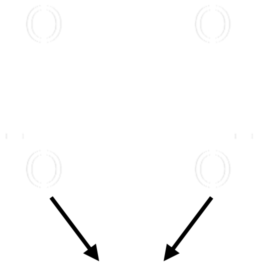


1,10-fenanthrolin
phen

Chelatace - ligandy jsou vázány velmi pevně k centrálnímu atomu

Aniontové bidentátní ligandy

acetát = ac$^-$



oxalát = ox^{2-}

π-donorní bidentátní ligand

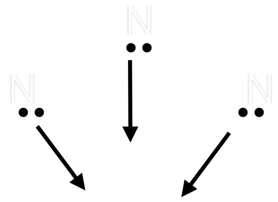
komplex Pd(II)-oxim

$[Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_6)]$

Tridentátní ligandy

diethylentriamin

dien

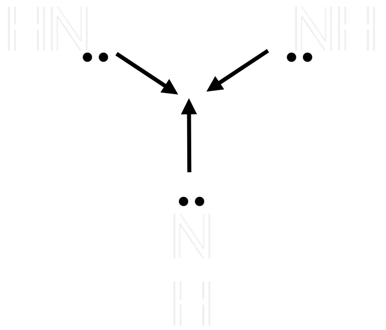


2,2':6',2"-terpyridin

tpy

1,2,4-triazacyklononan

makrocyklický ligand



Tetradentátní ligandy

tris(2-aminoethyl)amin

tren

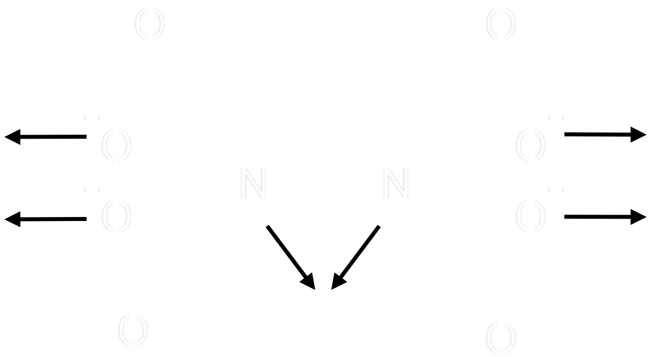
porfyrin

ftalocyanin

Multidentátní ligandy

tetraanion kyseliny ethylendiamintetraoctové

EDTA



Hexadentátní

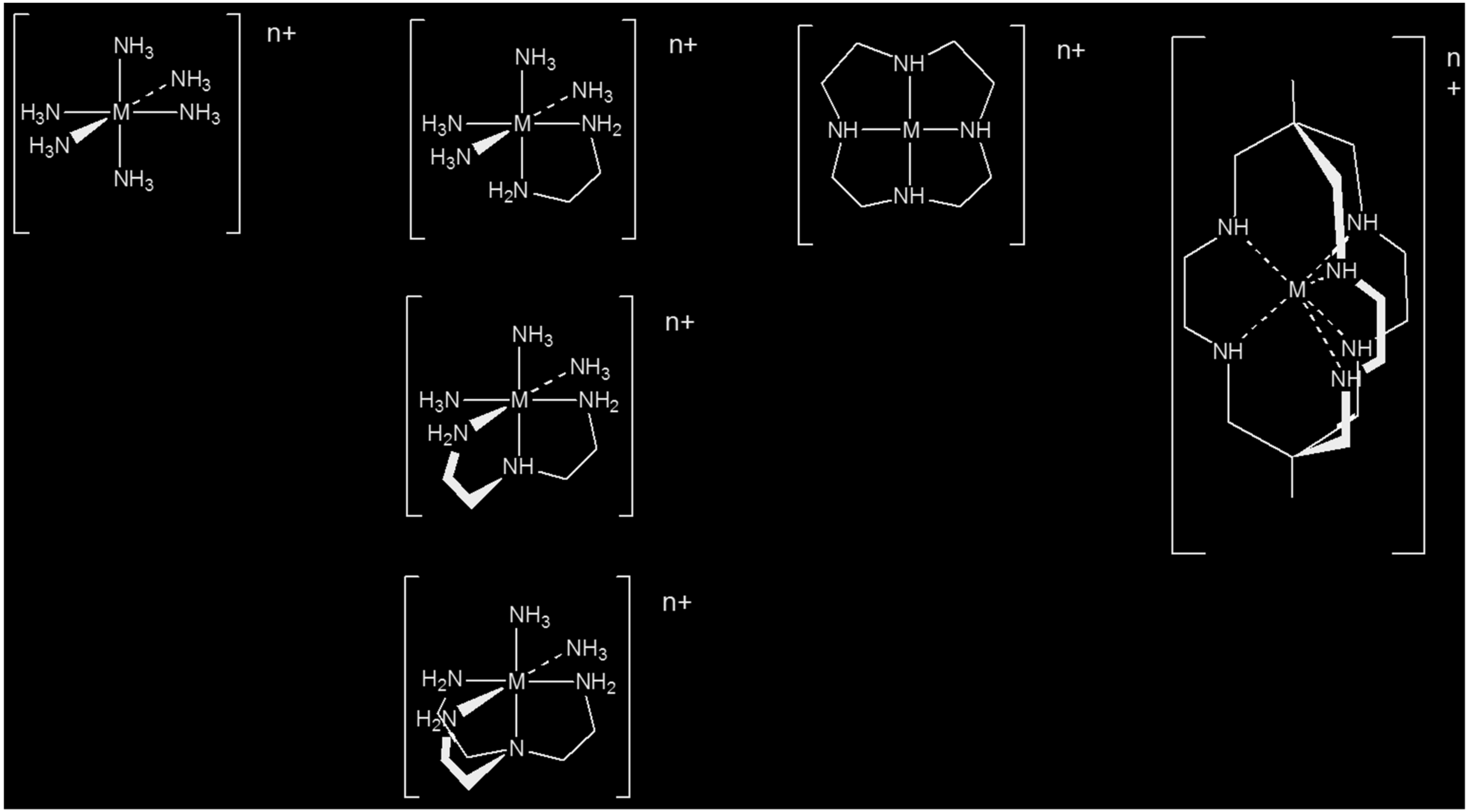
Topologie komplexů

komplexace

chelatace

makrocyklický efekt

kryptátový efekt



Názvosloví komplexních sloučenin

H_2O	voda	**aqua-**
NH_3	amoniak	**ammin-**
CO	oxid uhelnatý	**karbonyl**-
SO_4^{2-}	síran	sulfato-
$S_2O_3^{2-}$	thiosíran	thiosulfato-
PO_4^{3-}	fosforečnan	fosfato-
$H_2PO_4^-$	dihydrogenfosforečnan	dihydrogefosfato-
CH_3COO^-	octan	acetato-
$C_2O_4^{2-}$	šťavelan	oxalato-
$(CH_3)_2N^-$	dimethylamid	dimethylamido-
F^-	fluorid	**fluoro-**
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-
CN^-	kyanid	**kyano-**
SCN^-	thiokyanatan	thiokyanato-

Názvosloví komplexních sloučenin

$K_3[Fe(CN)_6]$	hexakyanoželezitan tridraselný (draselný)
$[Cr(en)_3]Cl_3$	chlorid tris(ethylendiamin)chromitý
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	komplex triammin-trichlorokobaltitý
$[Ni(CO)_4]$	tetrakarbonyl niklu (nebo nikl)
$Na[Co(CO)_4]$	tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný
$K_4[Ni(CN)_4]$	tetrakyanonikl(4-) tetradraselný

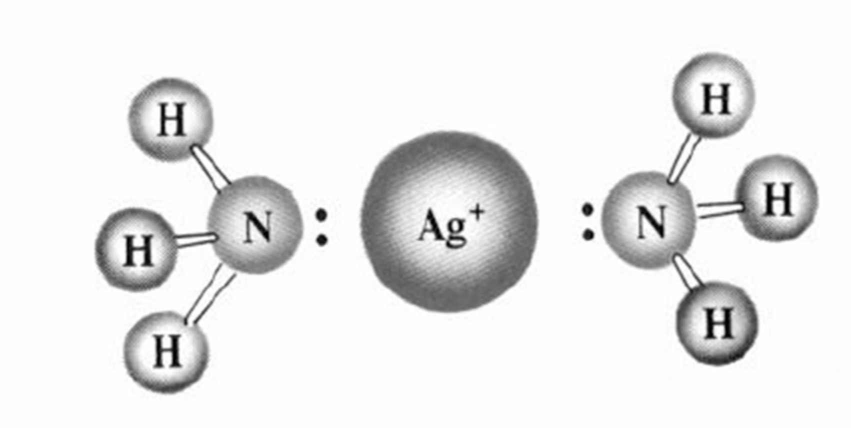
Stabilita komplexů

Konstanta stability komplexu

= rovnovážná konstanta reakce **tvorby** komplexu

$Ag^+ + NH_3 = [Ag(NH_3)]^+$

$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+$



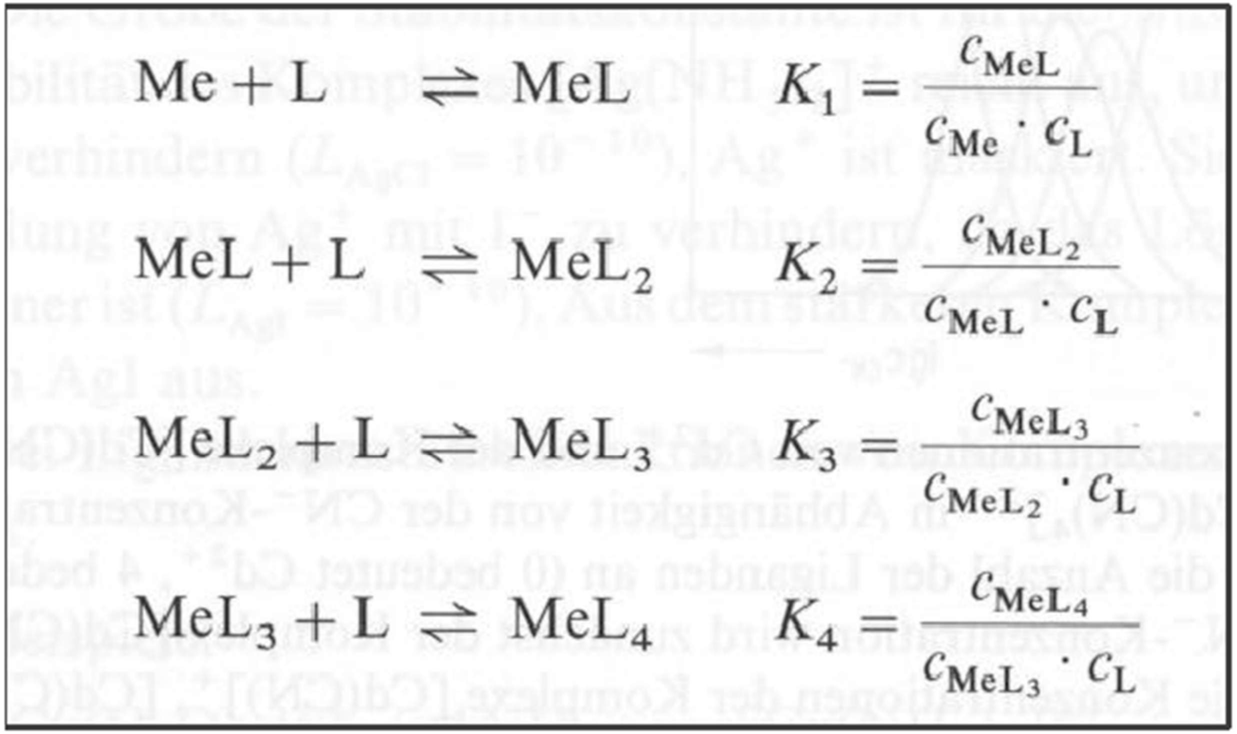
Vysoká hodnota K
= stabilní komplex

$$K_1 = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[AgNH_3^+][NH_3]}$$

Stabilita komplexů

Konstanta stability komplexu ML$_n$

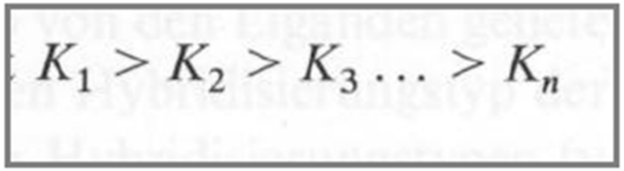


$$\mathrm{Me} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL} \qquad K_1 = \frac{c_{\mathrm{MeL}}}{c_{\mathrm{Me}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

$$\mathrm{MeL} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL_2} \qquad K_2 = \frac{c_{\mathrm{MeL_2}}}{c_{\mathrm{MeL}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

$$\mathrm{MeL_2} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL_3} \qquad K_3 = \frac{c_{\mathrm{MeL_3}}}{c_{\mathrm{MeL_2}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

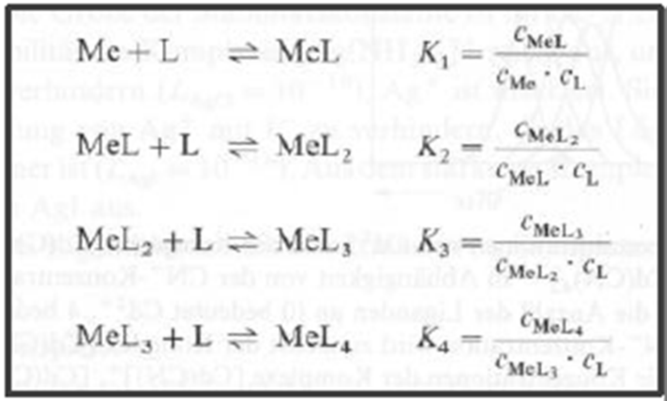
$$\mathrm{MeL_3} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL_4} \qquad K_4 = \frac{c_{\mathrm{MeL_4}}}{c_{\mathrm{MeL_3}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$



$$K_1 > K_2 > K_3 \ldots > K_n$$

Stabilita komplexů

Celková konstanta stability komplexu

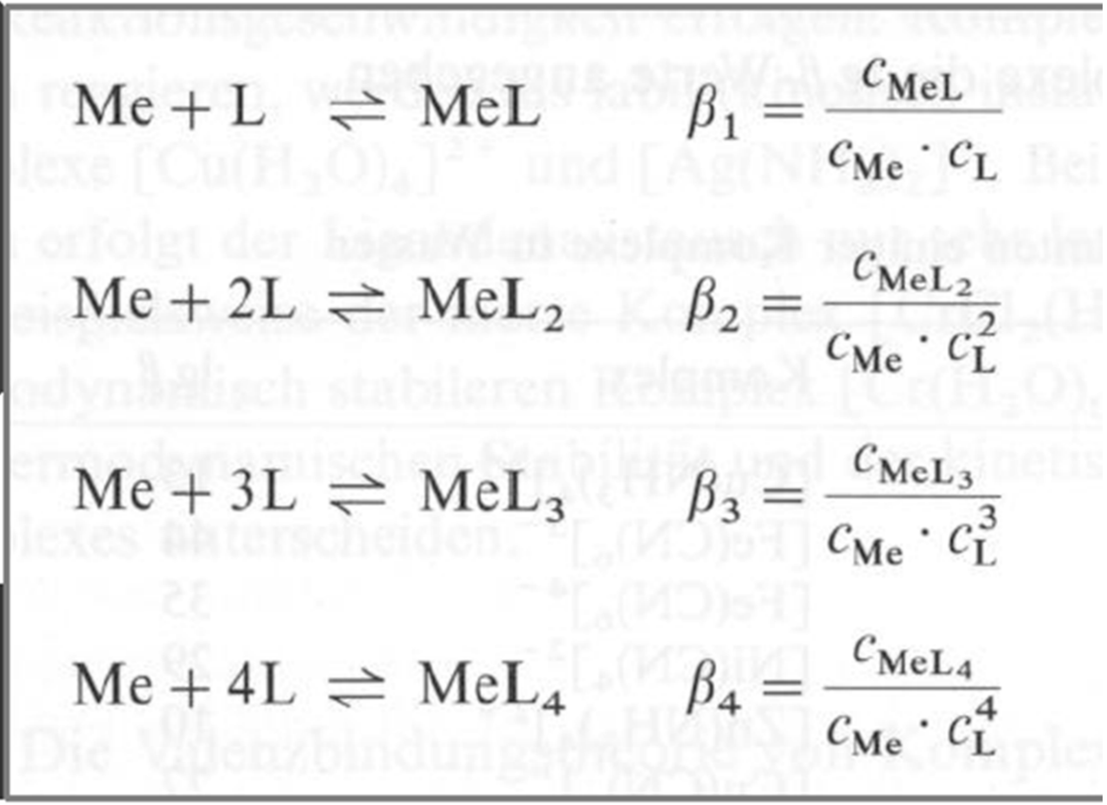


$$\mathrm{Me} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL} \qquad K_1 = \frac{c_{\mathrm{MeL}}}{c_{\mathrm{Me}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

$$\mathrm{MeL} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL}_2 \qquad K_2 = \frac{c_{\mathrm{MeL}_2}}{c_{\mathrm{MeL}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

$$\mathrm{MeL}_2 + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL}_3 \qquad K_3 = \frac{c_{\mathrm{MeL}_3}}{c_{\mathrm{MeL}_2} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

$$\mathrm{MeL}_3 + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL}_4 \qquad K_4 = \frac{c_{\mathrm{MeL}_4}}{c_{\mathrm{MeL}_3} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

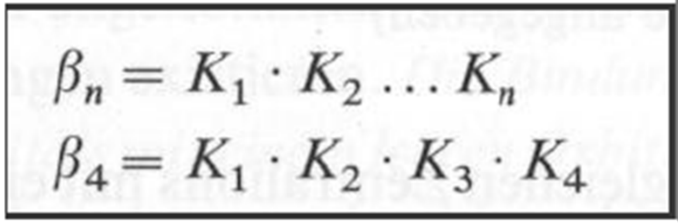


$$\mathrm{Me} + \mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL} \qquad \beta_1 = \frac{c_{\mathrm{MeL}}}{c_{\mathrm{Me}} \cdot c_{\mathrm{L}}}$$

$$\mathrm{Me} + 2\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL}_2 \qquad \beta_2 = \frac{c_{\mathrm{MeL}_2}}{c_{\mathrm{Me}} \cdot c_{\mathrm{L}}^2}$$

$$\mathrm{Me} + 3\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL}_3 \qquad \beta_3 = \frac{c_{\mathrm{MeL}_3}}{c_{\mathrm{Me}} \cdot c_{\mathrm{L}}^3}$$

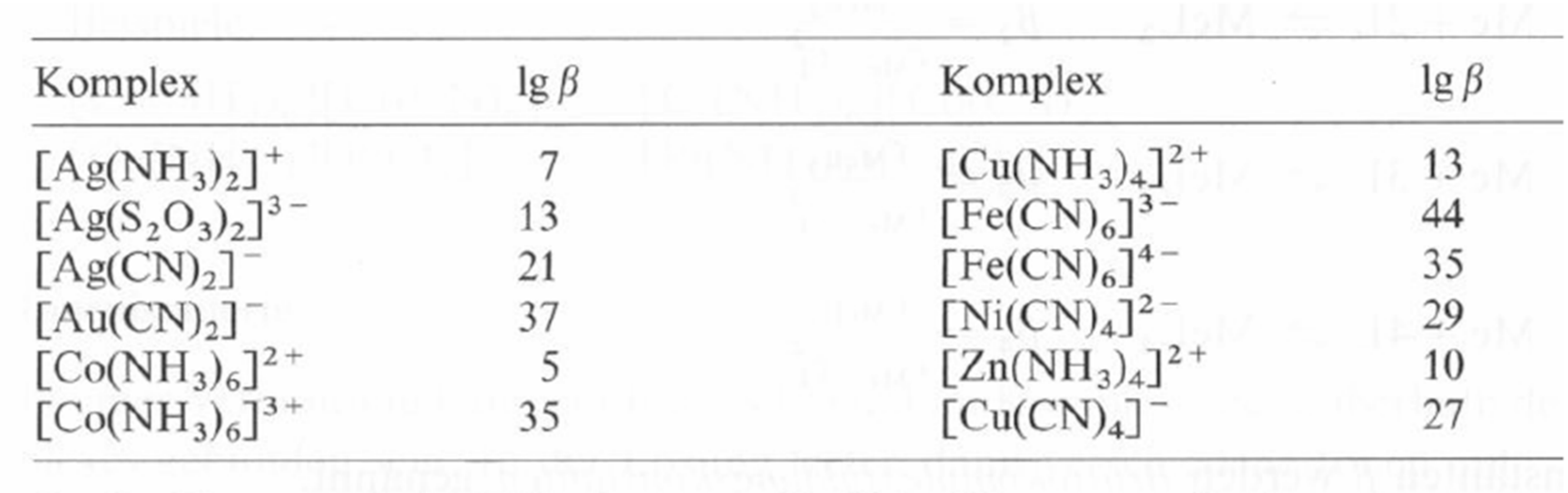
$$\mathrm{Me} + 4\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{MeL}_4 \qquad \beta_4 = \frac{c_{\mathrm{MeL}_4}}{c_{\mathrm{Me}} \cdot c_{\mathrm{L}}^4}$$



$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \ldots K_n$$

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

Stabilita komplexů



Komplex	lg β	Komplex	lg β
$[Ag(NH_3)_2]^+$	7	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	13
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	13	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	44
$[Ag(CN)_2]^-$	21	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	35
$[Au(CN)_2]^-$	37	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	29
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	5	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	10
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	35	$[Cu(CN)_4]^-$	27

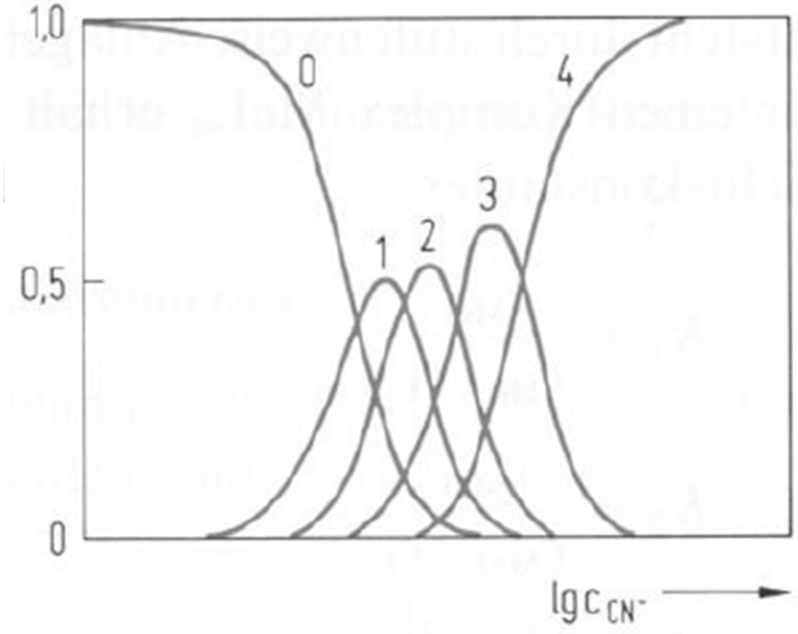
Stabilita komplexů

$$\mathrm{Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)]^+} \qquad K_1 = 10^{5,5}$$

$$\mathrm{[Cd(CN)]^+ + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_2]} \qquad K_2 = 10^{5,2}$$

$$\mathrm{[Cd(CN)_2] + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^-} \qquad K_3 = 10^{4,6}$$

$$\mathrm{[Cd(CN)_3]^- + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}} \qquad K_4 = 10^{3,5} \qquad \beta_4 = 10^{18,8}$$



Chelátový efekt

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6\ NH_3 \xrightleftharpoons{\log K = 8.61} [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6\ H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 3\ en \xrightleftharpoons{\log K = 18.28} [Ni(en)_3]^{2+} + 6\ H_2O$$

H_2N NH_2

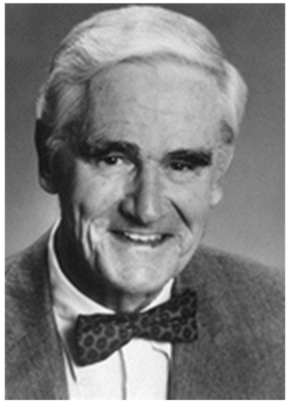
$$\boldsymbol{\Delta G = -RT\ \ln K = \Delta H - T\Delta S}$$

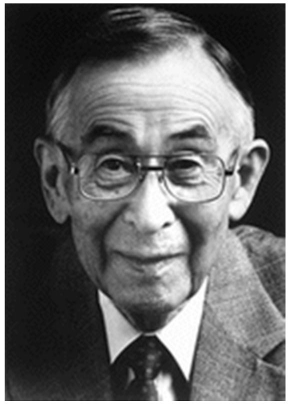
ΔH stejná pro obě reakce (Ni-O → Ni-N)

ΔS vysoká pro chelataci, vzniká více částic

Cheláty, makrocykly, kryptáty

Nobelova cena za chemii 1987



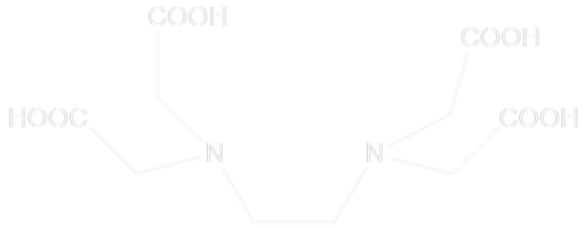


Donald J. Cram **Jean-Marie Lehn** **Charles J. Pedersen**

Cheláty, makrocykly, kryptáty

EDTA

kyselina ethylendiamintetraoctová



Chelatační terapie Pb otravy

Chelatometrie

Rozpouští $CaCO_3$

Cheláty, makrocykly, kryptáty

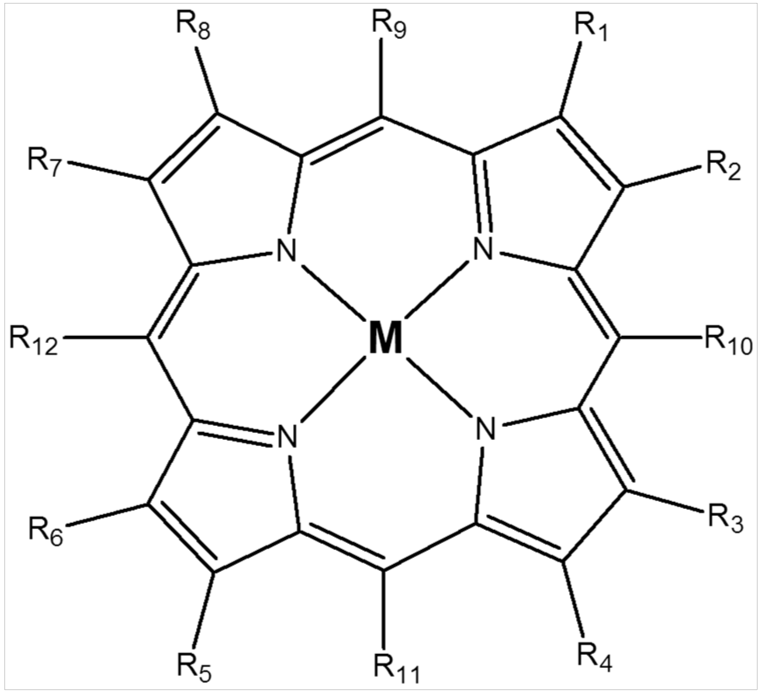
Metaloporfyriny:

M

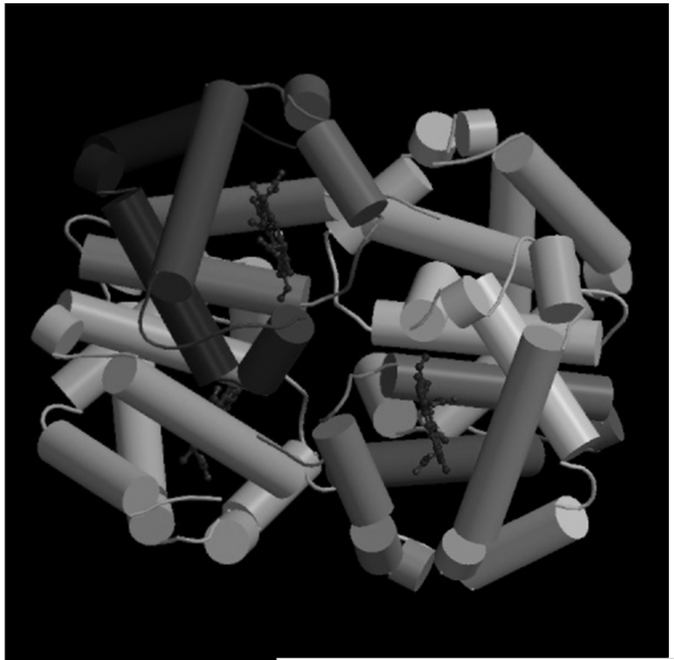
Fe (hem, cytochrom c)

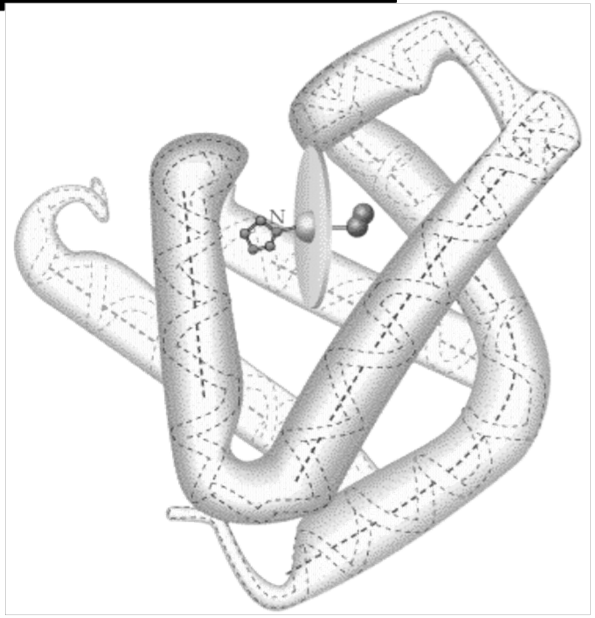
Mg (chlorofyl)

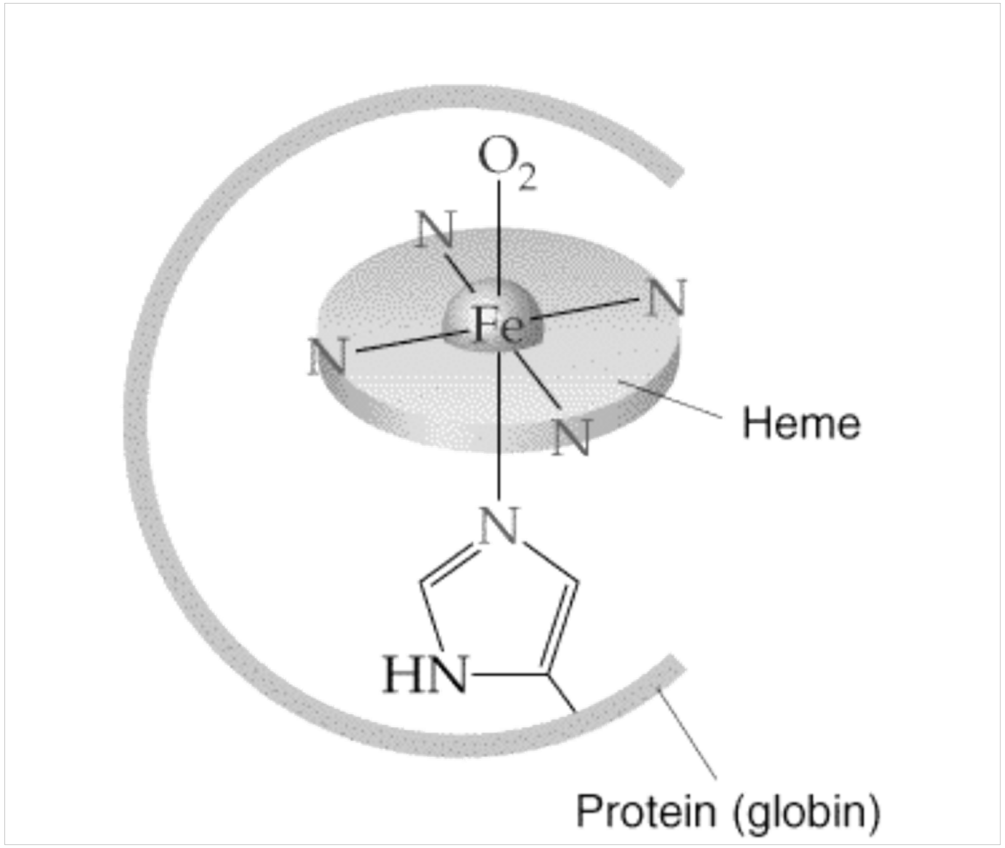
Co (B_{12})



Hemoglobin







Tvary komplexních molekul a iontů

Prvky hlavních skupin

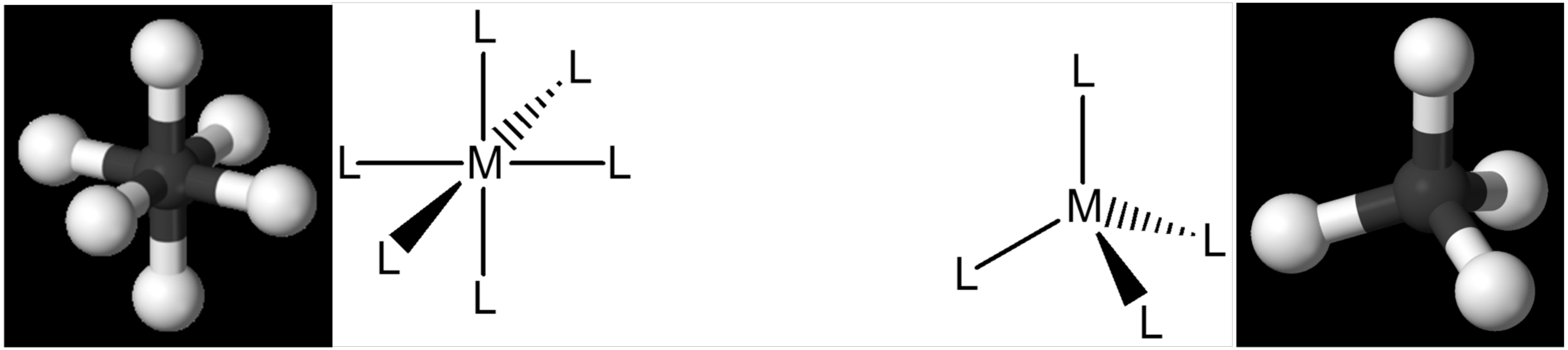
a přechodné prvky s d^0 nebo d^{10} >>>> **VSEPR**

(kulově symetrické rozložení d-elektronové hustoty)

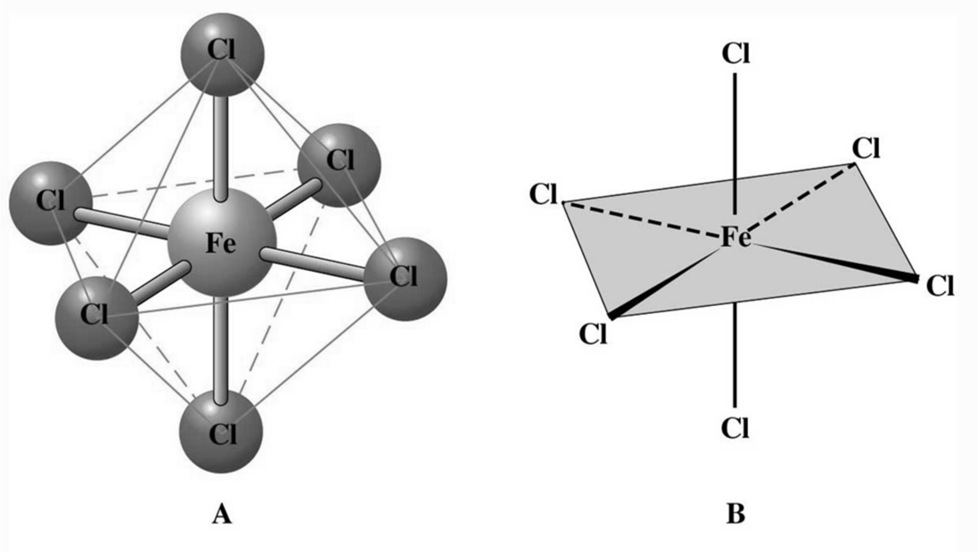
Přechodné prvky s d^n >>>>>>>>>> **Teorie ligandového pole**

(Nelze VSEPR - nesymetrické rozložení d-elektronové hustoty)

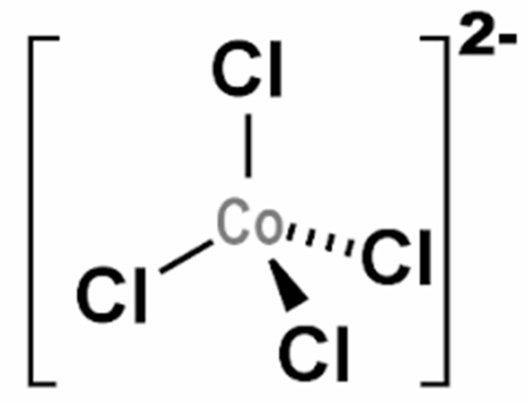
Nejdůležitější tvary komplexních částic



Oktaedrické komplexy O_h



Tetraedrické komplexy T_d



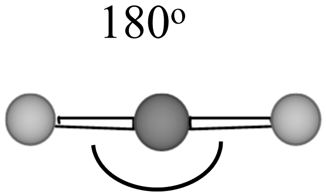
Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 2

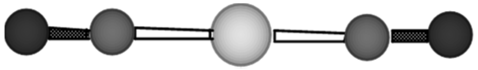
Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)

lineární

$[CuCl_2]^-$



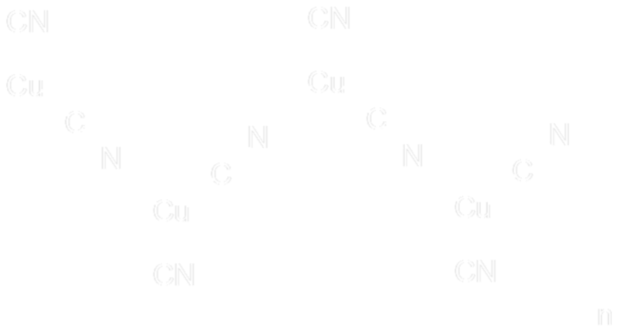
$[Au(CN)_2]^-$



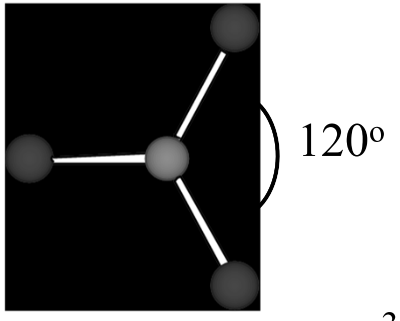
Koordinační číslo 3

trigonálně planární

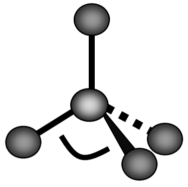
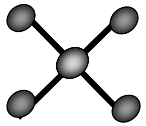
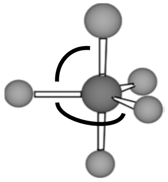
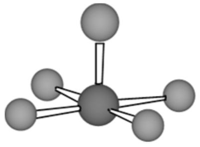
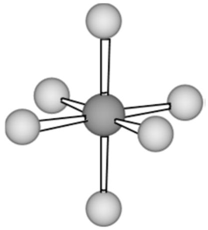
$[Cu(CN)_2]^-$



$[HgI_3]^-$



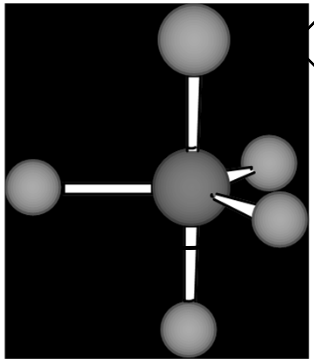
Nejdůležitější tvary komplexních částic

Tetraedrický	109° 28'	C.N. 4	
Čtvercově planární	90°	C.N. 4	
Trigonálně bipyramidální	120° + 90°	C.N. 5	
Čtvercově pyramidální	90°	C.N. 5	
Oktaedrický	90°	C.N. 6	

Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 5

Trigonálně bipyramidální

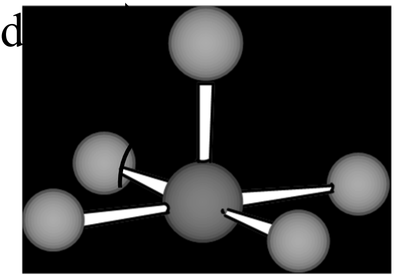


axiální ligandy

ekvatoriální ligandy

Čtvercově pyramidální

apikální ligand

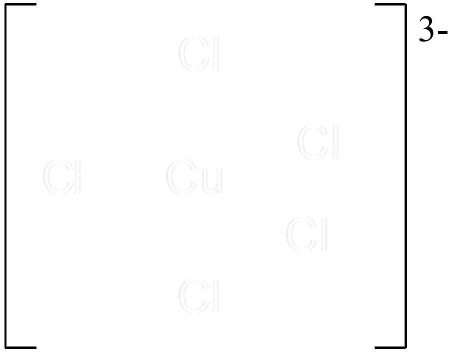


bazální ligandy

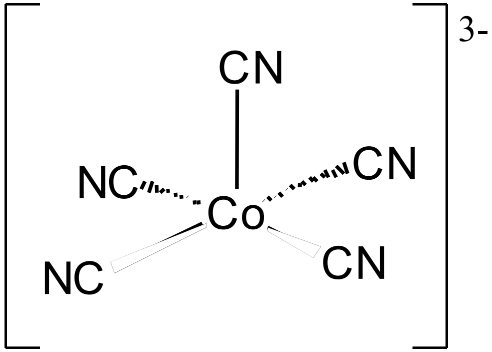
Tyto dvě struktury mají velmi podobnou energii

Trigonálně bipyramidální

Čtvercově pyramidální



$[CuCl_5]^{3-}$



$[Co(CN)_5]^{3-}$

$[Co(Me_6tren)Br]^+$

$[VO(acac)_2]$

Izomerie komplexních sloučenin

Konstituční (strukturní) izomerie

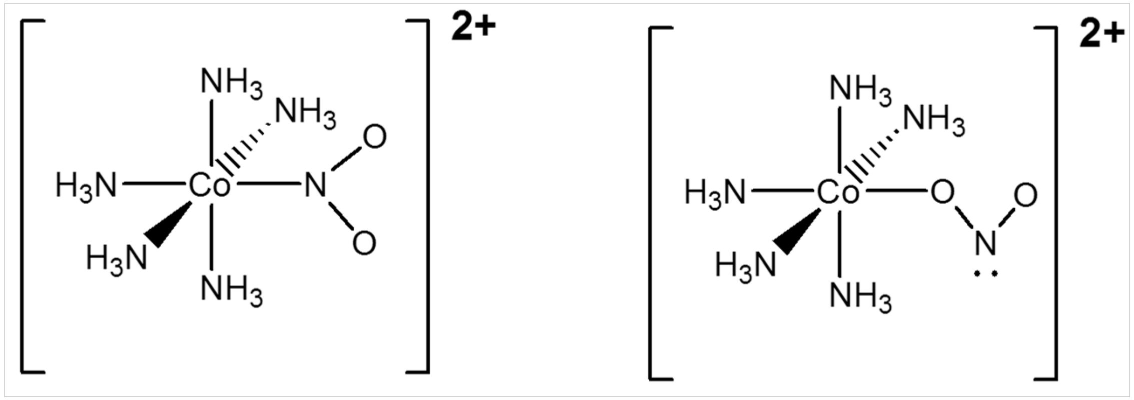
Vazebná
Koordinační
Ionizační

Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická
Optická

Konstituční (strukturní) izomerie

Vazebná: SCN^-, NO_2^-, OCN^-



nitro-

nitrito-

Konstituční (strukturní) izomerie

Koordinační:

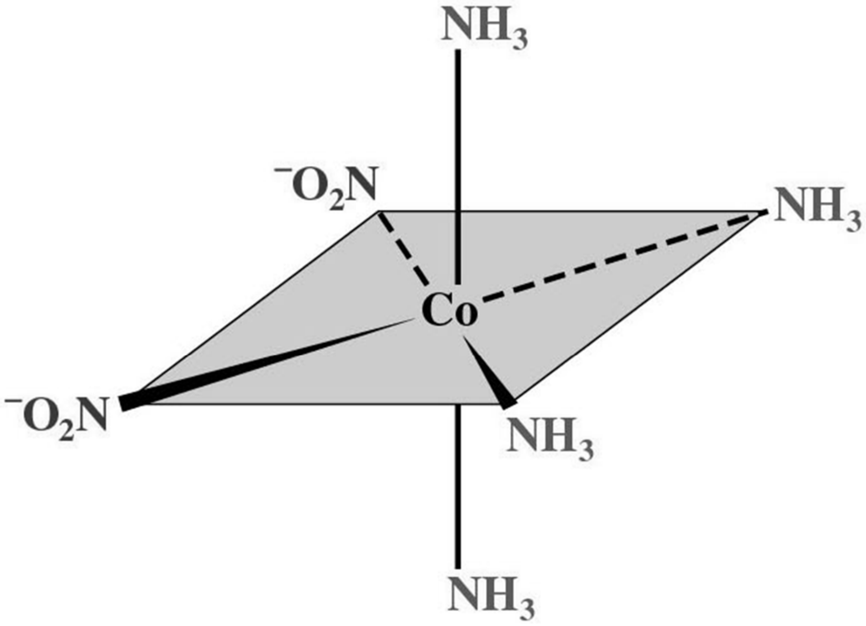
$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$

Ionizační:

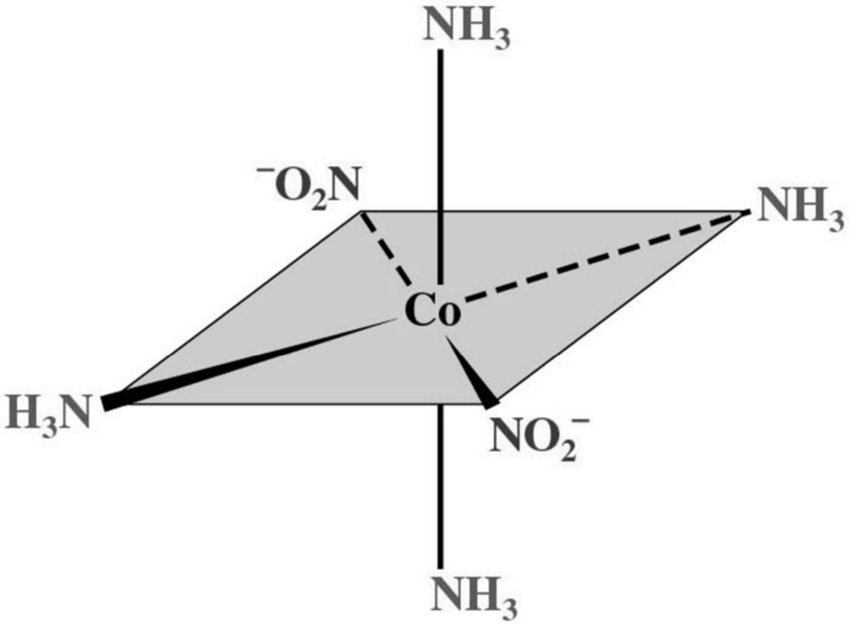
$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$

Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická: cis-trans, diastereomery



cis

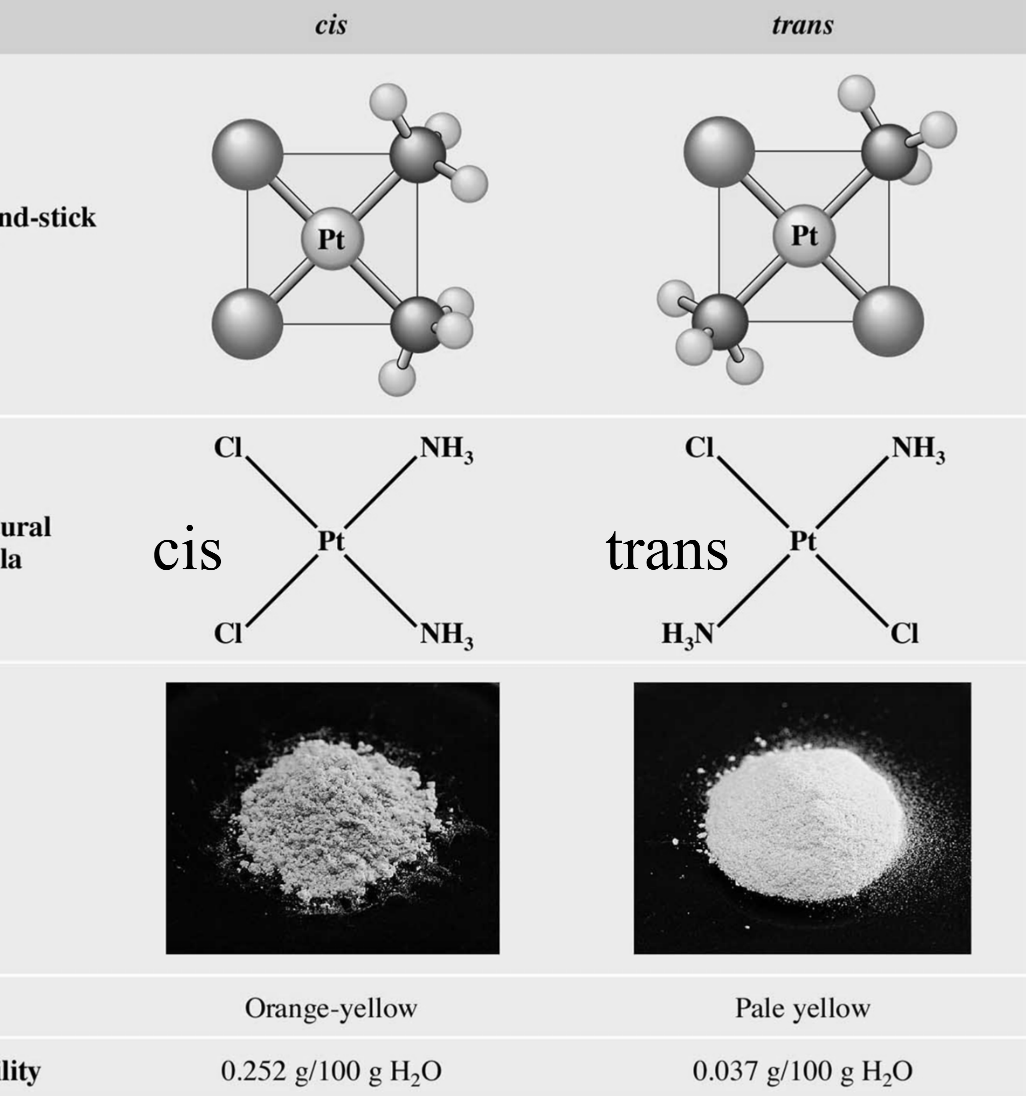


trans

Prostorová (stereo) izomerie

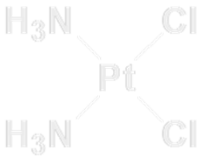
Geometrická:

cis-trans,
diastereomery

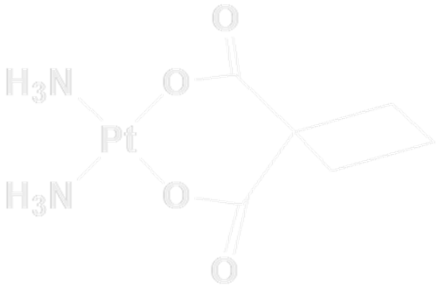


	cis	*trans*
Ball-and-stick model		
Structural formula	cis	trans
Color	Orange-yellow	Pale yellow
Solubility	0.252 g/100 g H_2O	0.037 g/100 g H_2O

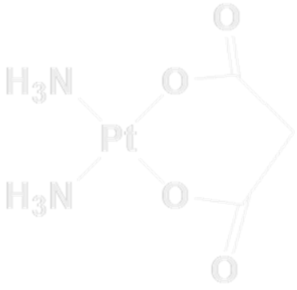
Protinádorové léky



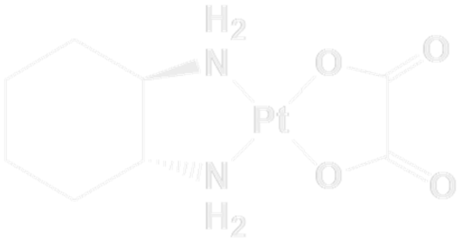
Cisplatin



Carboplatin

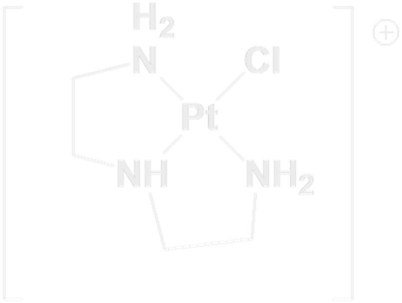


Nedaplatin



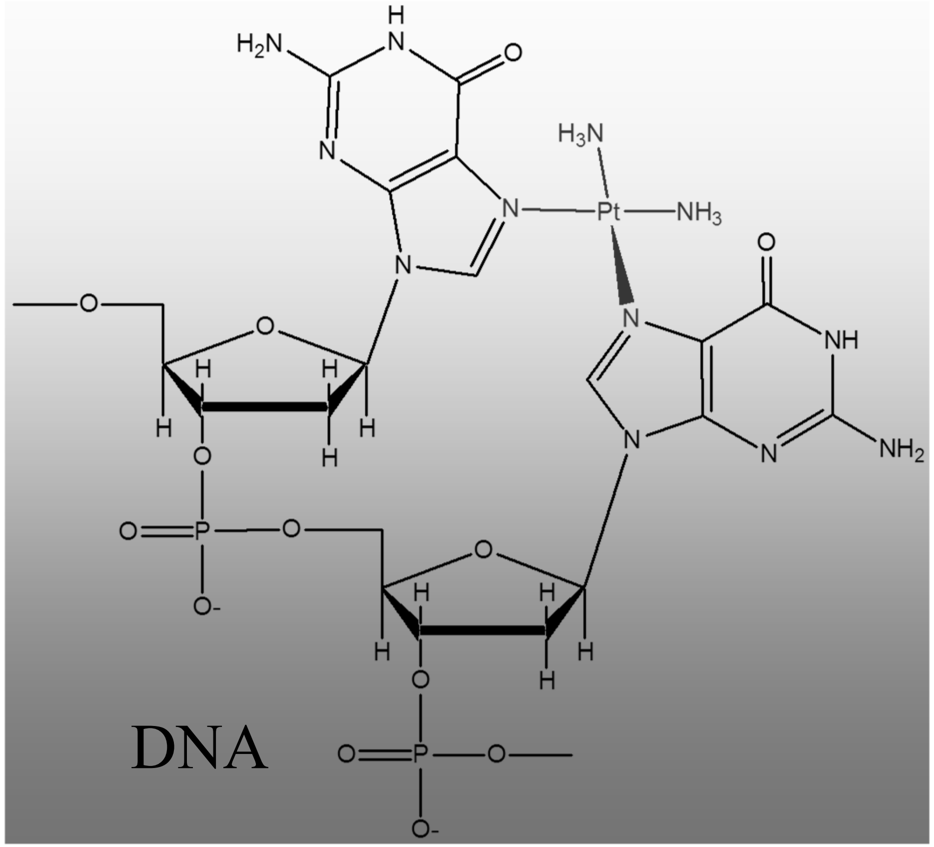
Oxaliplatin

Neaktivní látky



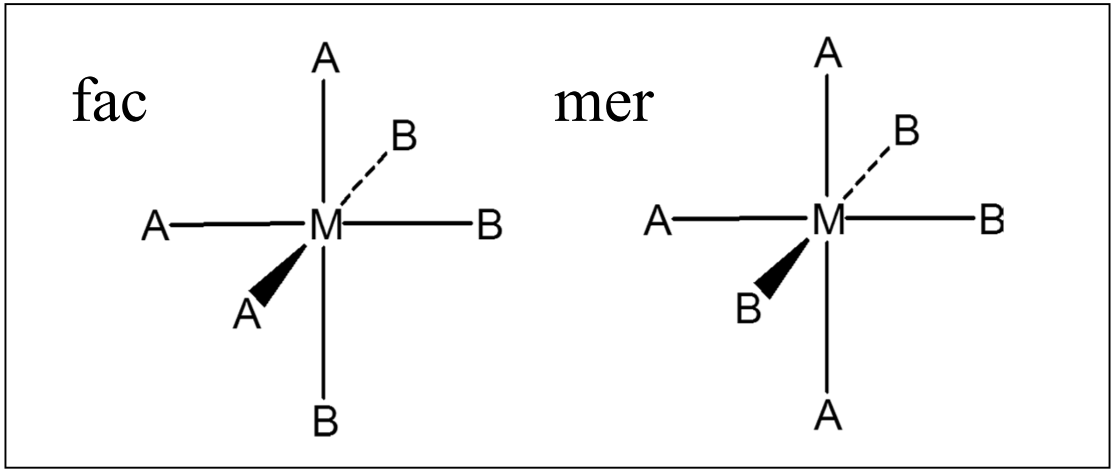
Prostorová (stereo) izomerie

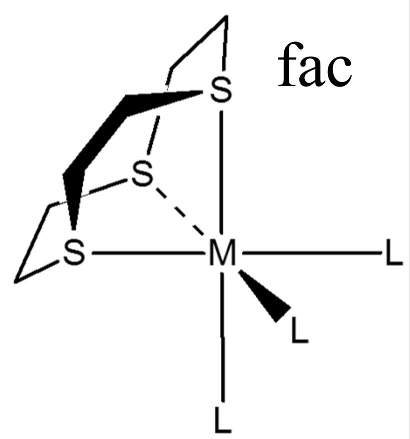
Cisplatina = kancerostatikum

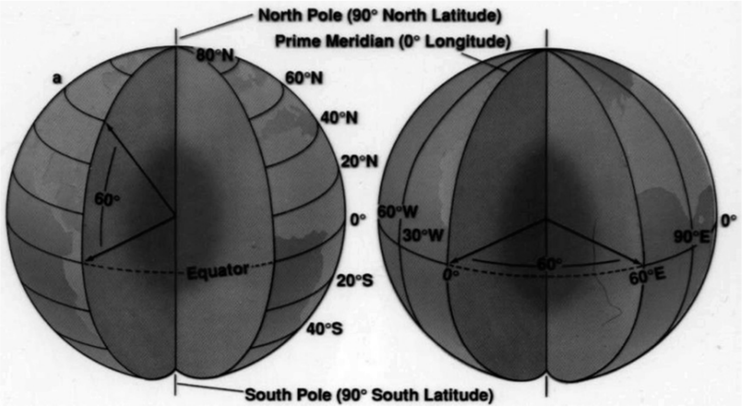


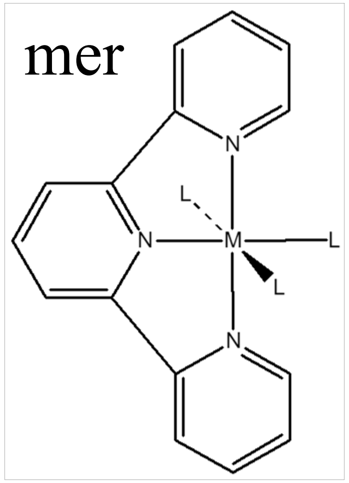
Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická: mer-fac, diastereomery



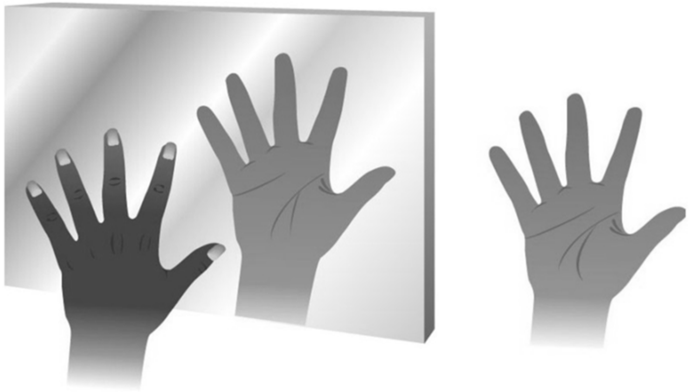


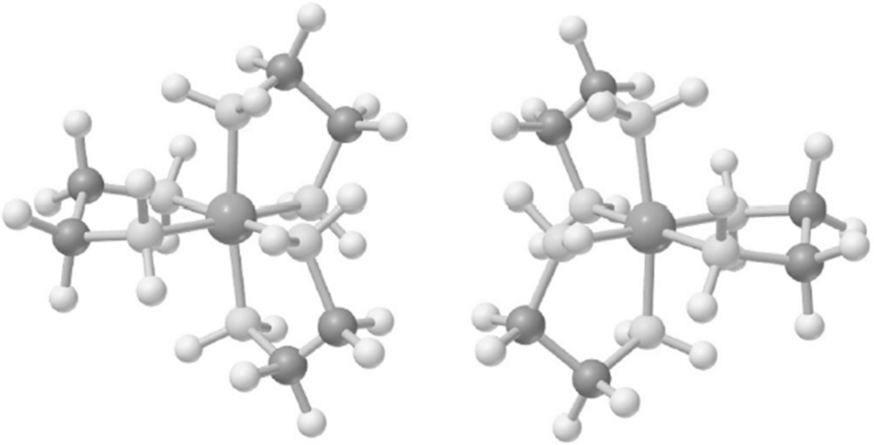




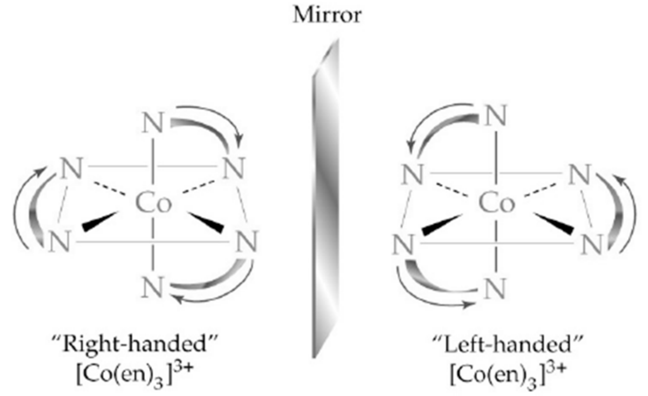
Prostorová (stereo) izomerie

Optická izomerie - chiralita - enanciomery





$[Co(en)_3]^{3+}$



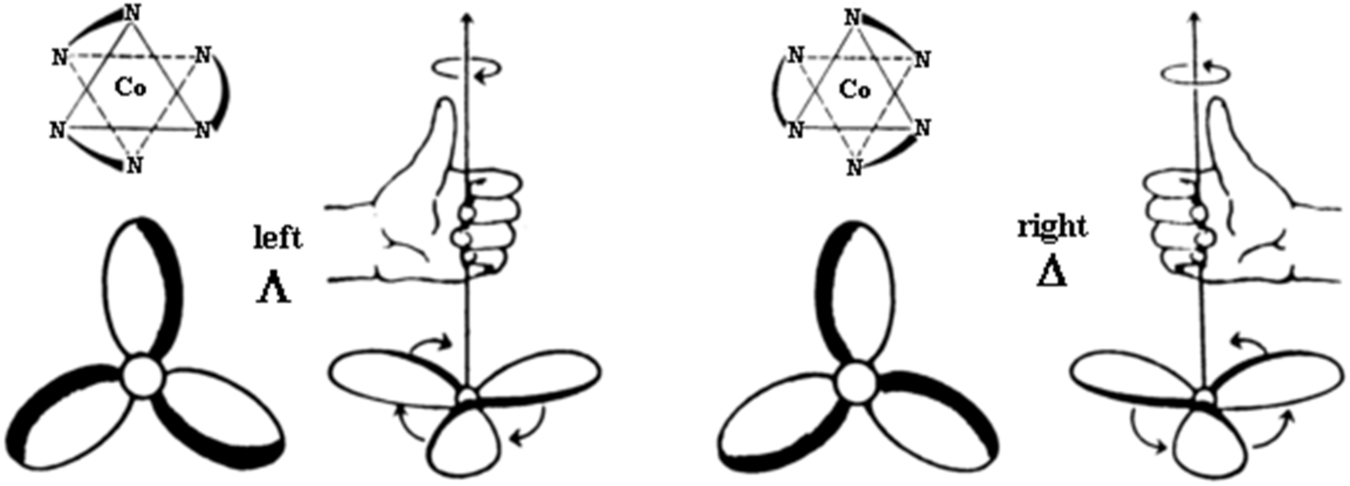
"Right-handed" $[Co(en)_3]^{3+}$

"Left-handed" $[Co(en)_3]^{3+}$

Prostorová (stereo) izomerie

Optická: enanciomery

$[Co(en)_3]^{3+}$

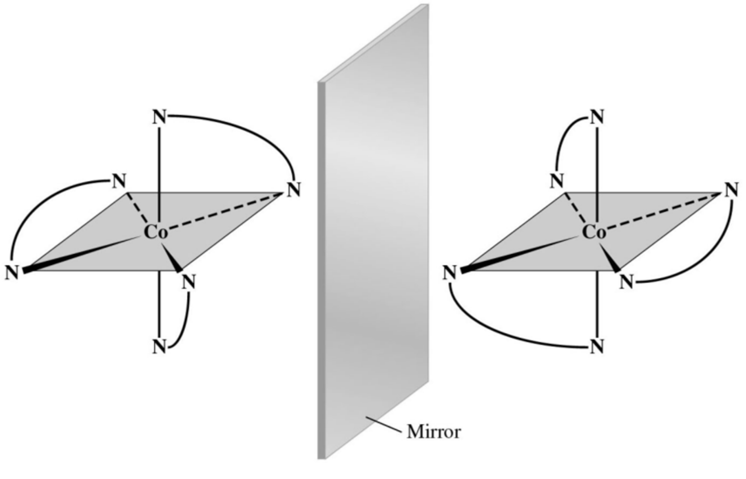


Chiralita

Molekula nemá S_n

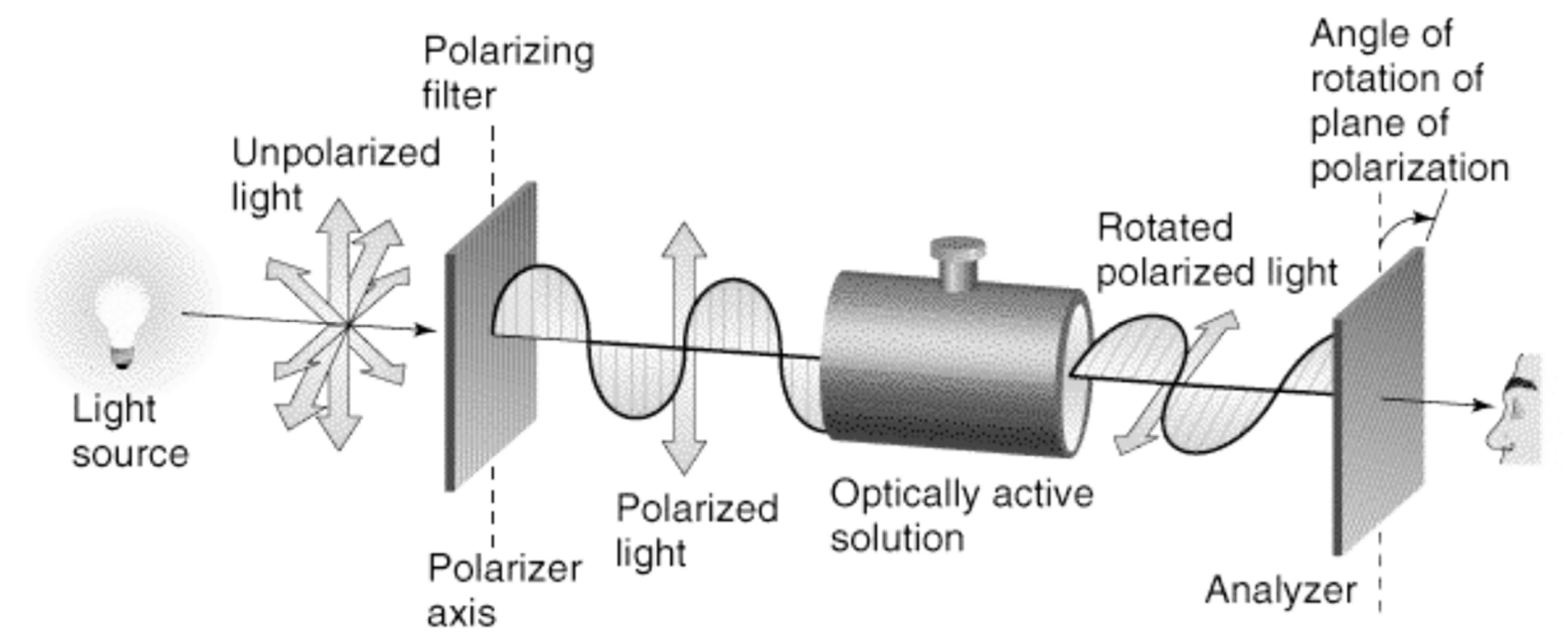
S_1 = rovina symetrie

S_2 = střed symetrie



Optická rotace

Nepolarizované světlo – šíření vln s vektory el. pole v mnoha směrech
Polarizované světlo – filtrem vybrán jen jeden směr
Opticky aktivní látka stáčí rovinu polarizovaného světla o určitý úhel
Měření úhlu stočení analyzátorem – druhý filtr



Popis vazby v komplexech

1) VB

2) Teorie krystalového pole (CFT = Crystal Field Theory)

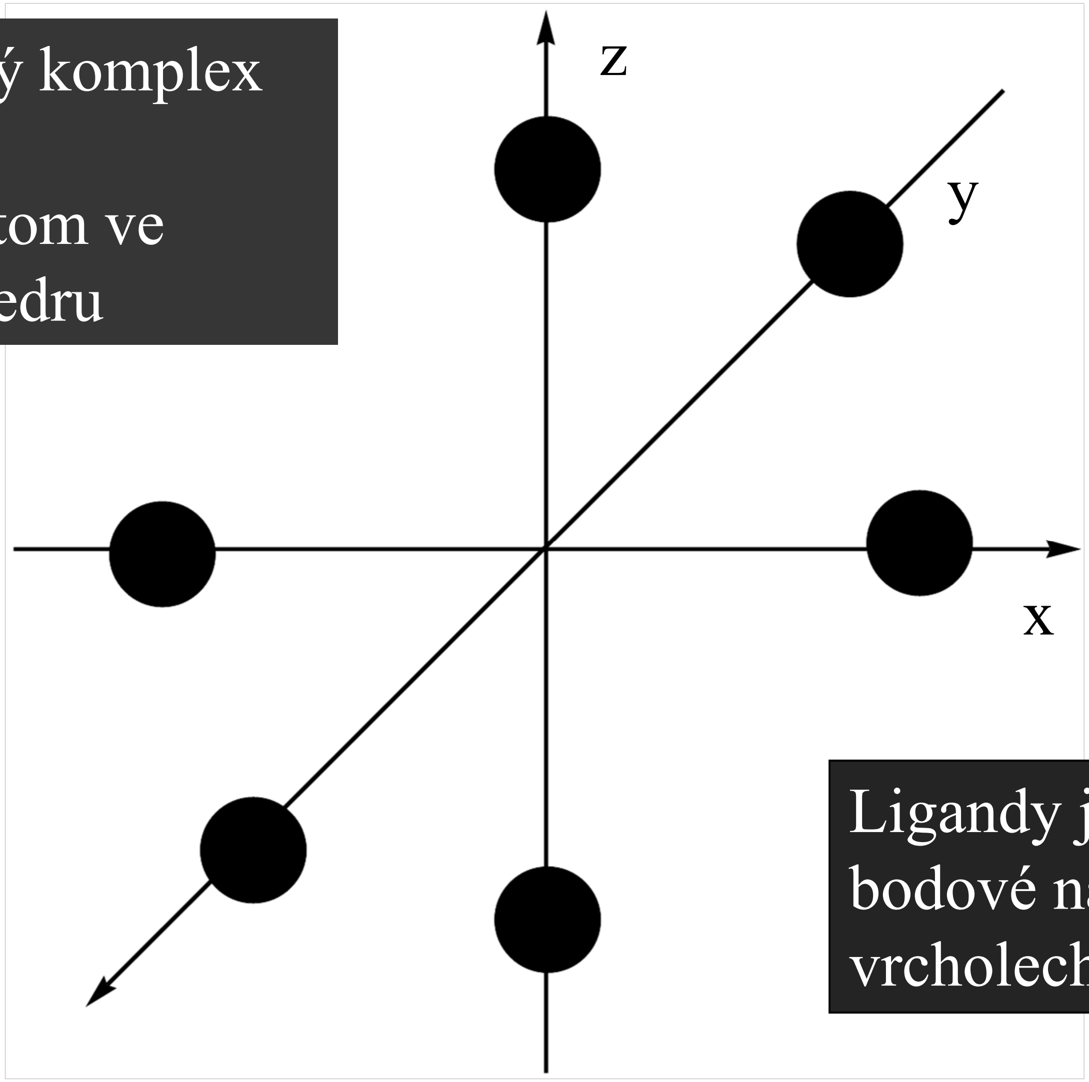
1929, Hans Bethe   Čistě elektrostatické interakce mezi ligandy a kovem

3) Teorie ligandového pole (LFT = Ligand Field Theory)

1935, modifikace J. H. Van Vleck   Podíl kovalence

4) MO

Teorie ligandového pole

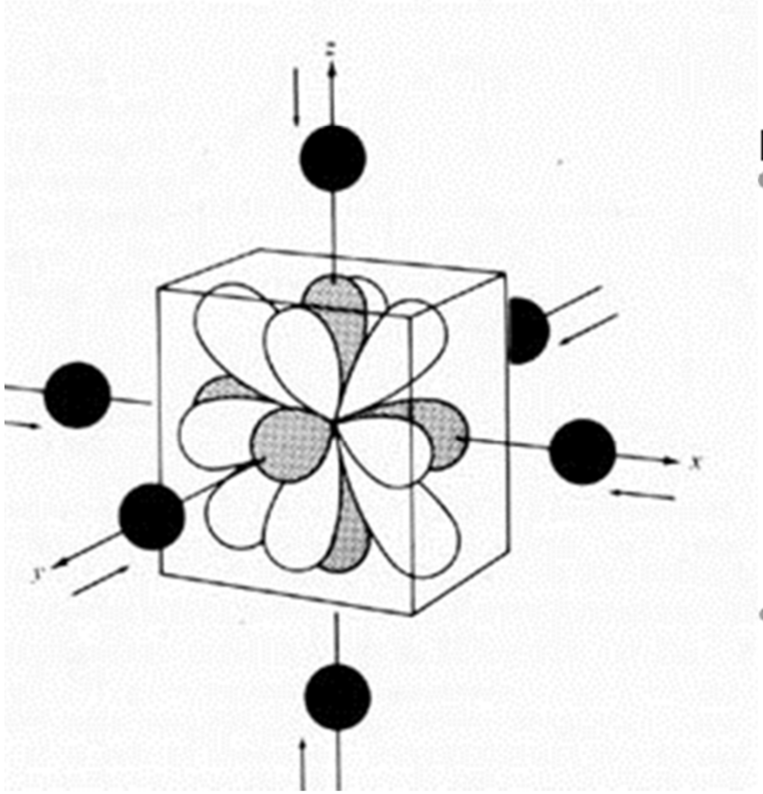


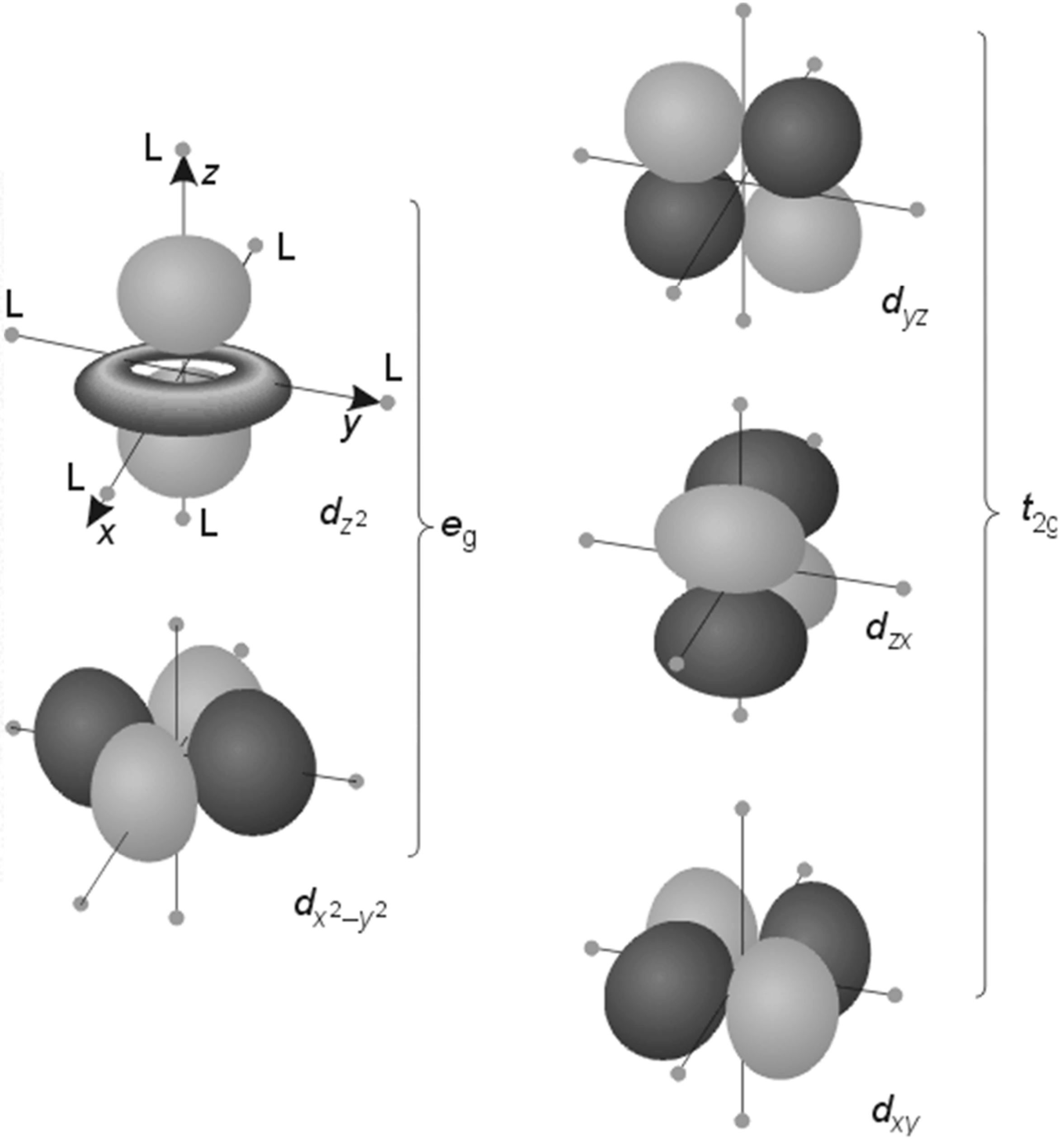
Oktaedrický komplex

Centrální atom ve středu oktaedru

Ligandy jako záporné bodové náboje ve vrcholech oktaedru

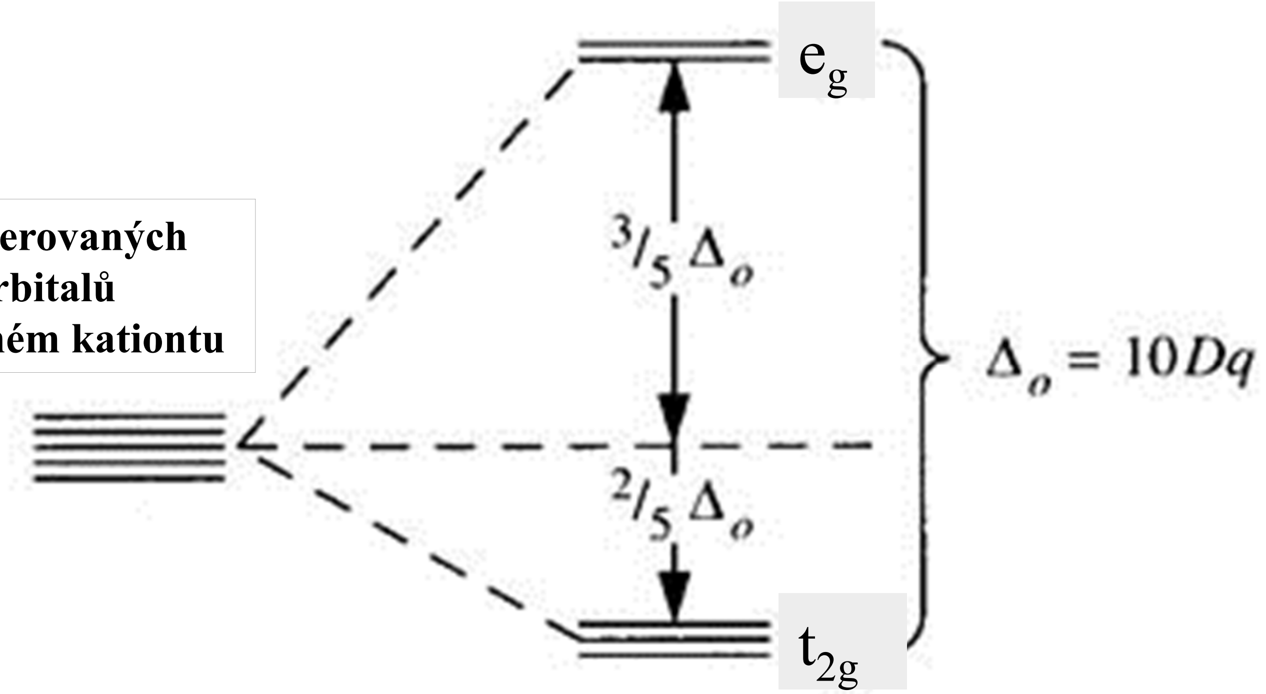
d-orbitaly v oktaedrickém poli ligandů





Rozštěpení d-hladin v O_h poli

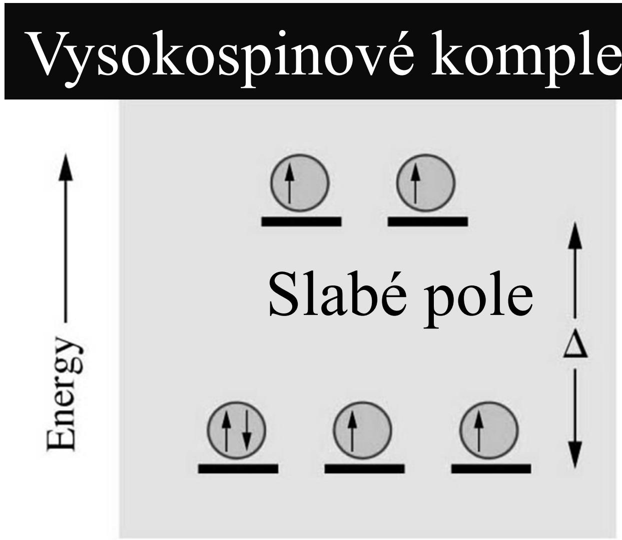
Destabilizace 0.6 Δ_o

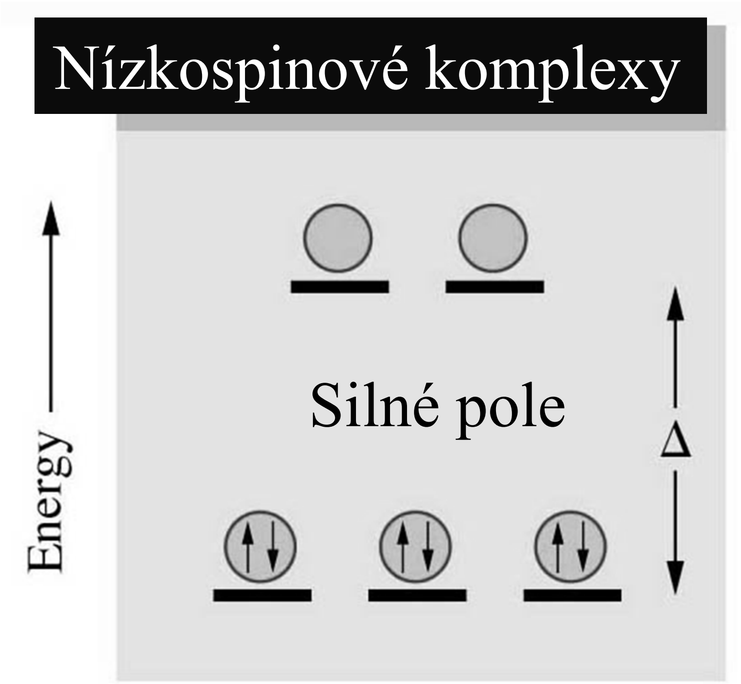


5 degenerovaných d-orbitalů v izolovaném kationtu

Stabilizace 0.4 Δ_o

Stabilizační energie ligandového pole, CFSE


Vysokospinové komplexy


Nízkospinové komplexy

Δ_o roste

Slabé pole

$\Delta_o < P$ (párovací energie)

Vysokospinové komplexy

Silné pole

$\Delta_o > P$ (párovací energie)

Nízkospinové komplexy

Stabilizační energie ligandového pole

(CFSE = Crystal Field Stabilization Energy)

Slabé pole **Silné pole**

		e	CFSE		e	CFSE
d^1	$t_{2g}{}^1$	1	$0.4\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^1$	1	$0.4\ \Delta_o$
d^2	$t_{2g}{}^2$	2	$0.8\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^2$	2	$0.8\ \Delta_o$
d^3	$t_{2g}{}^3$	3	$1.2\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^3$	3	$1.2\ \Delta_o$
d^4	$t_{2g}{}^3\ e_g{}^1$	4	$0.6\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^4$	2	$1.6\ \Delta_o$
d^5	$t_{2g}{}^3\ e_g{}^2$	5	$0.0\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^5$	1	$2.0\ \Delta_o$
d^6	$t_{2g}{}^4\ e_g{}^2$	4	$0.4\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^6$	0	$2.4\ \Delta_o$
d^7	$t_{2g}{}^5\ e_g{}^2$	3	$0.8\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^6\ e_g{}^1$	1	$1.8\ \Delta_o$
d^8	$t_{2g}{}^6\ e_g{}^2$	2	$1.2\ \Delta_o$	$t_{2g}{}^6\ e_g{}^2$	2	$1.2\ \Delta_o$

$$\mathbf{CFSE = (n\ t_{2g})\ 0.4\ \Delta_o - (n\ e_g)\ 0.6\ \Delta_o}$$

e = počet nepárových elektronů

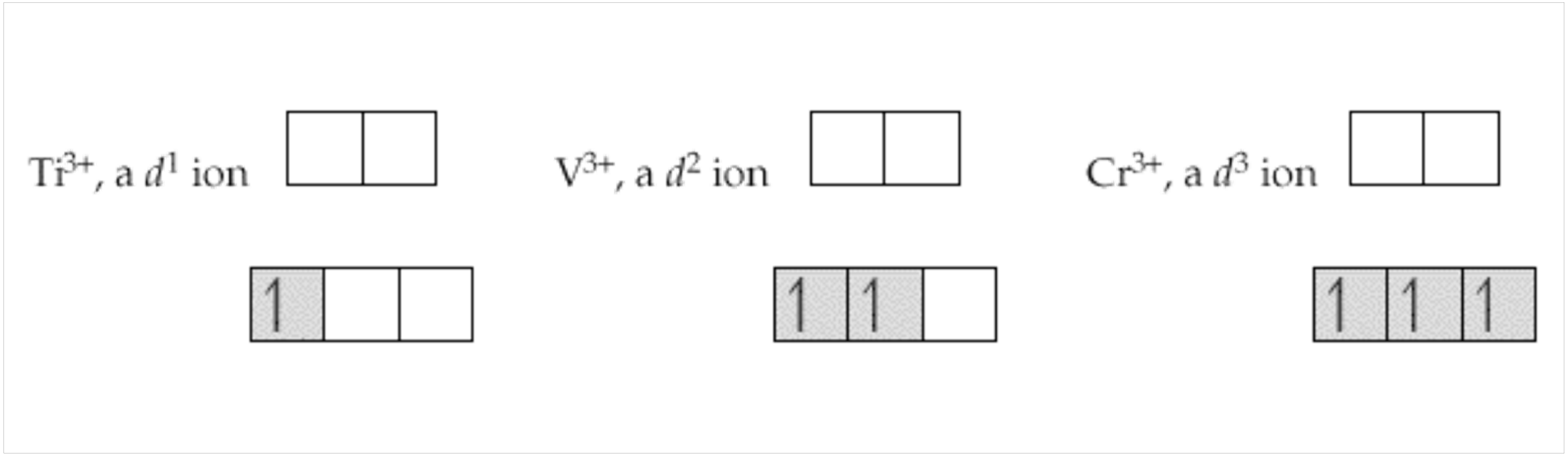
Rozštěpení d-hladin v O_h poli

Obsazení energetických hladin elektrony:

Výstavbový princip

Hundovo pravidlo

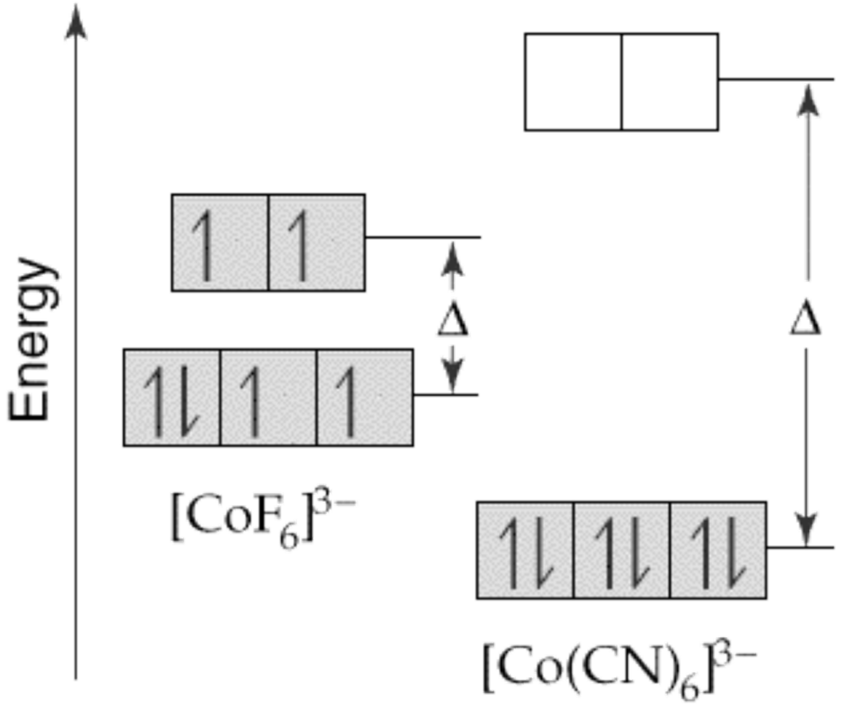
Pauliho princip



Rozštěpení d-hladin v O_h poli

Vysokospinový komplex

Nízkospinový komplex



Slabé pole

Malé štěpení

Slabý ligand

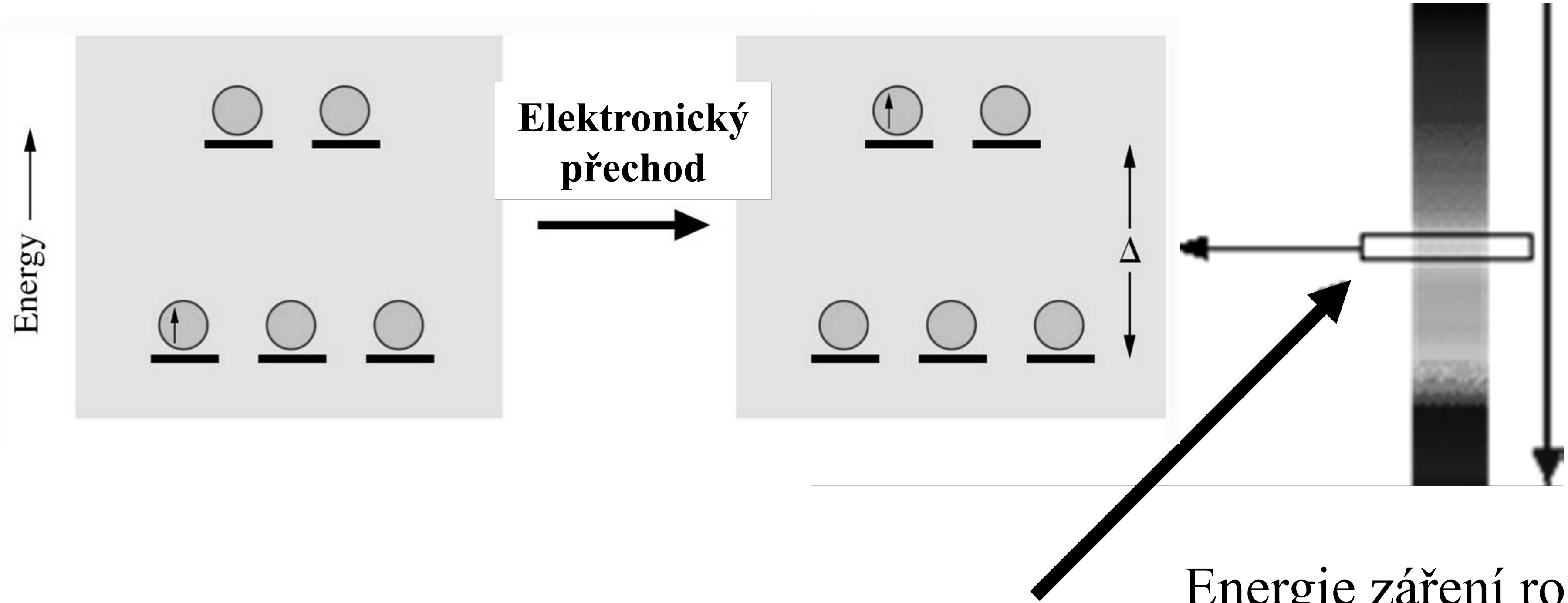
Silné pole

Velké štěpení

Silný ligand

Δ_o roste

Elektronické přechody

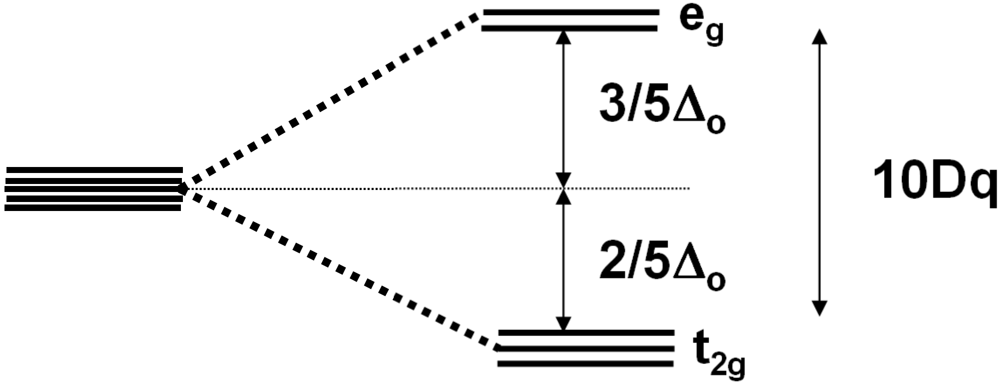


Elektronický přechod

Energie záření roste

Tato energie je právě dostatečná pro excitaci elektronu

Rozštěpení d-hladin v O_h poli



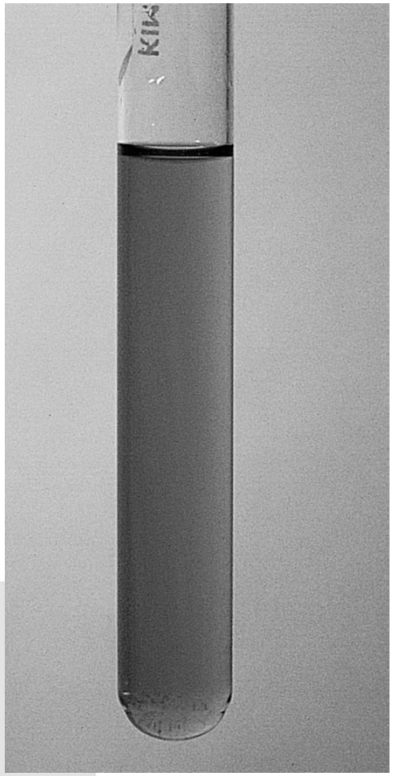
e_g

$3/5\Delta_o$

10Dq

$2/5\Delta_o$

t_{2g}

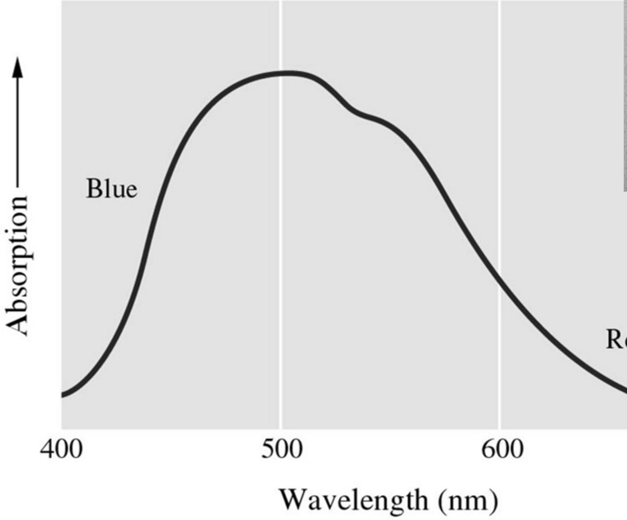


$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
d^1

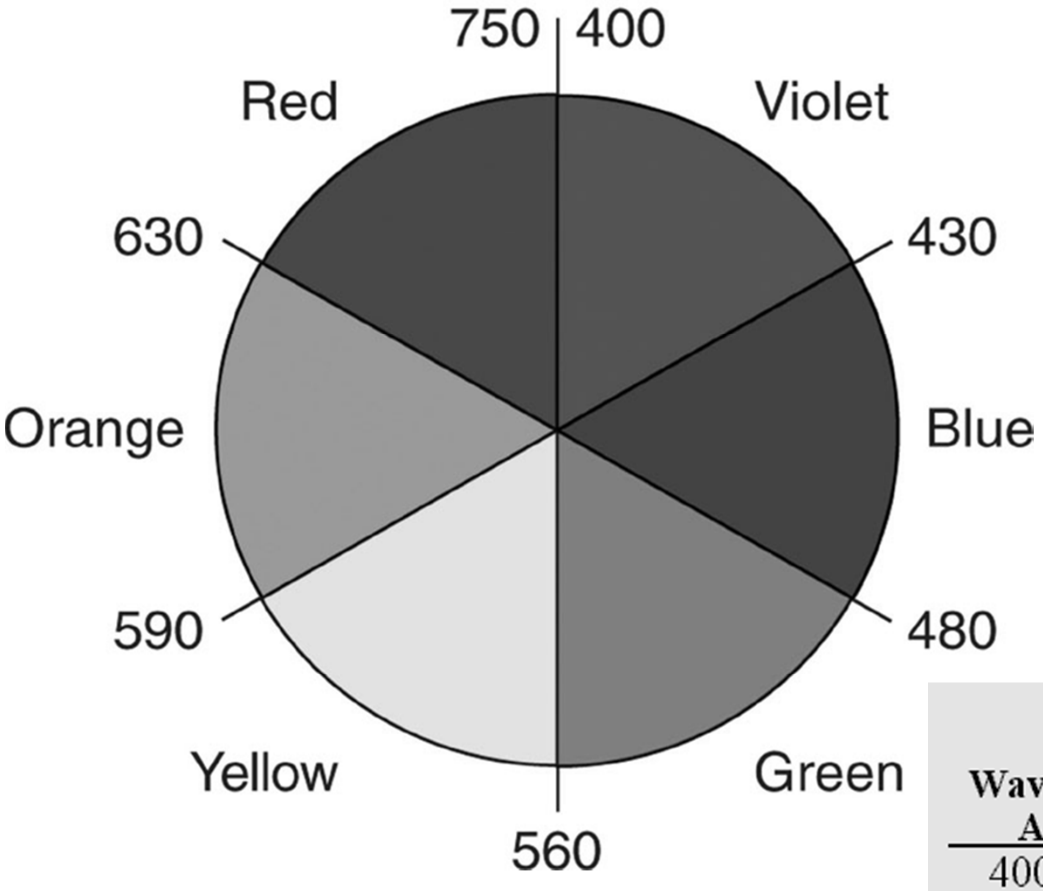
$t_{2g}{}^1e_g{}^0 \longrightarrow t_{2g}e_g{}^1$

růžový

243 kJ mol^{-1} (Δ_o)

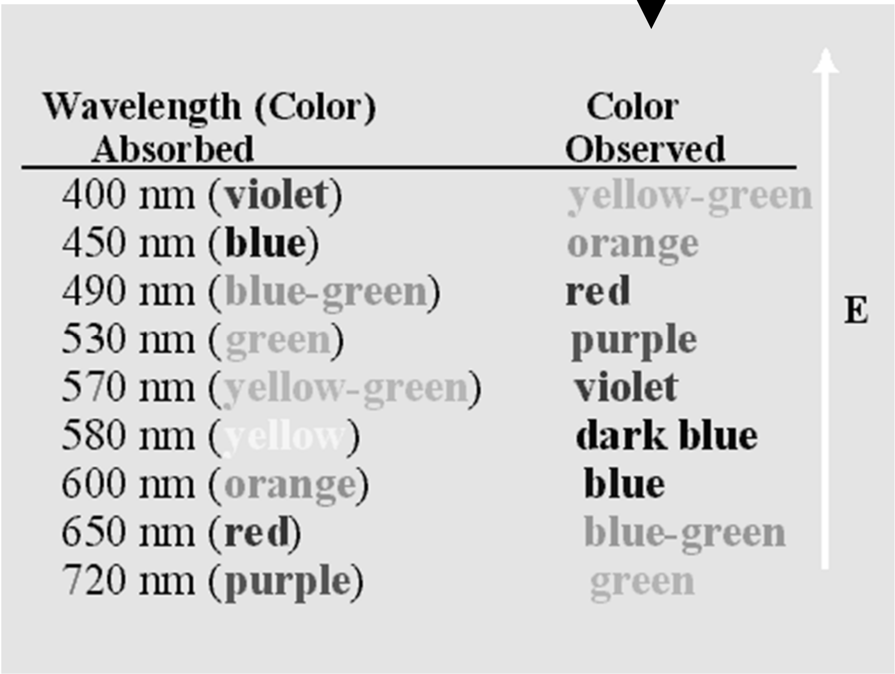


UV-vis absorpční spektrum



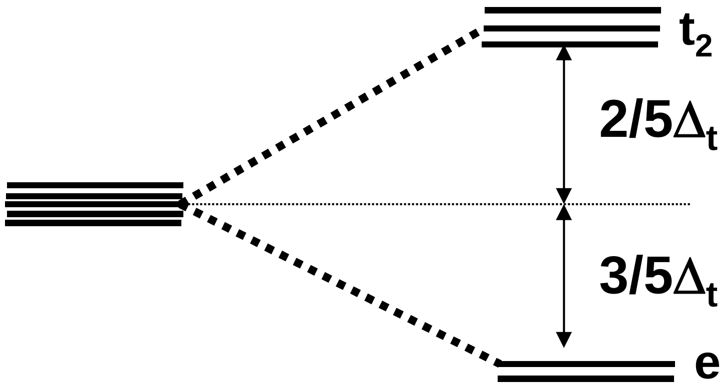
Absorbované světlo

Prošlé světlo



Wavelength (Color) Absorbed	Color Observed
400 nm (**violet**)	**yellow-green**
450 nm (**blue**)	**orange**
490 nm (**blue-green**)	**red**
530 nm (**green**)	**purple**
570 nm (**yellow-green**)	**violet**
580 nm (**yellow**)	**dark blue**
600 nm (**orange**)	**blue**
650 nm (**red**)	**blue-green**
720 nm (**purple**)	**green**

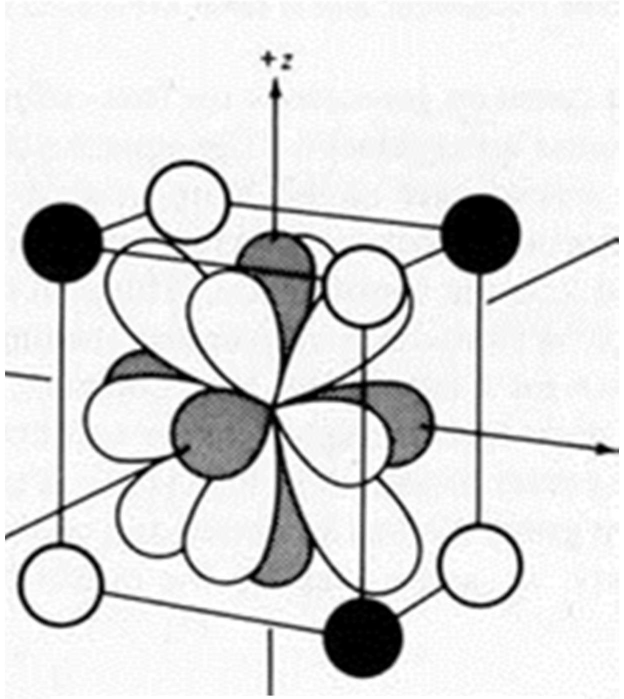
Rozštěpení d-hladin v T_d poli

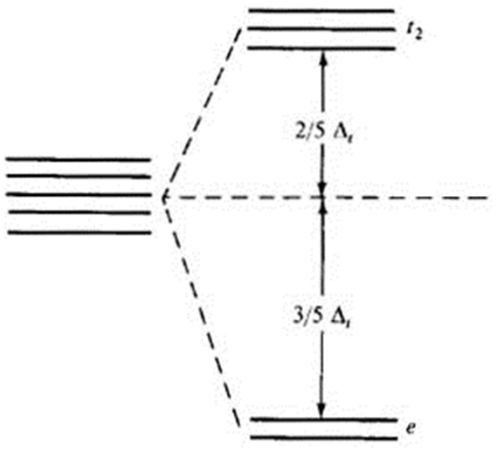


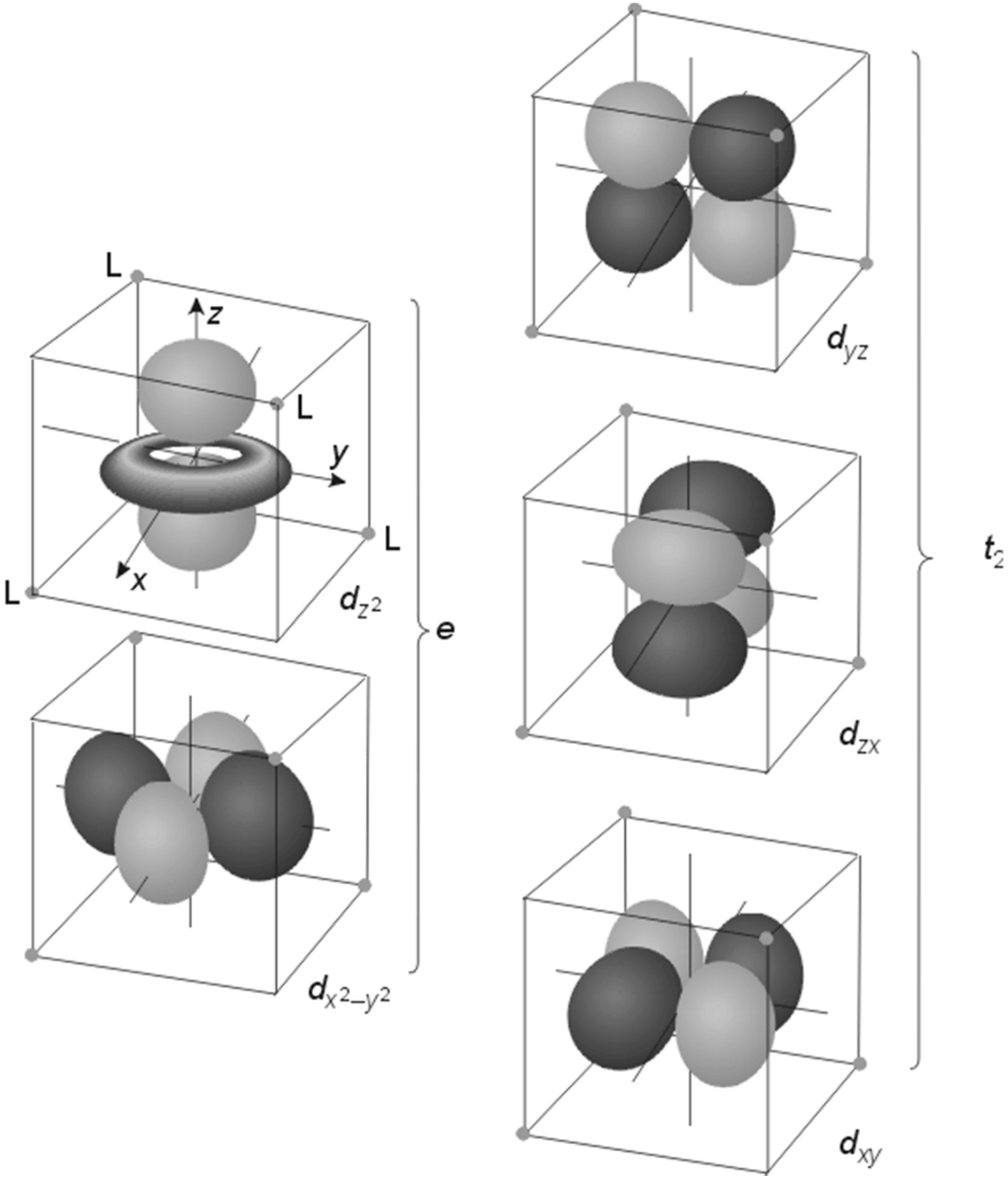
$\Delta_t = 4/9\ \Delta_o$

T_d komplexy jsou vždy vysokospinové
žádný d-orbital nemíří přímo k ligandům (jako u O_h)
slabší interakce

d-orbitaly v tetraedrickém poli ligandů





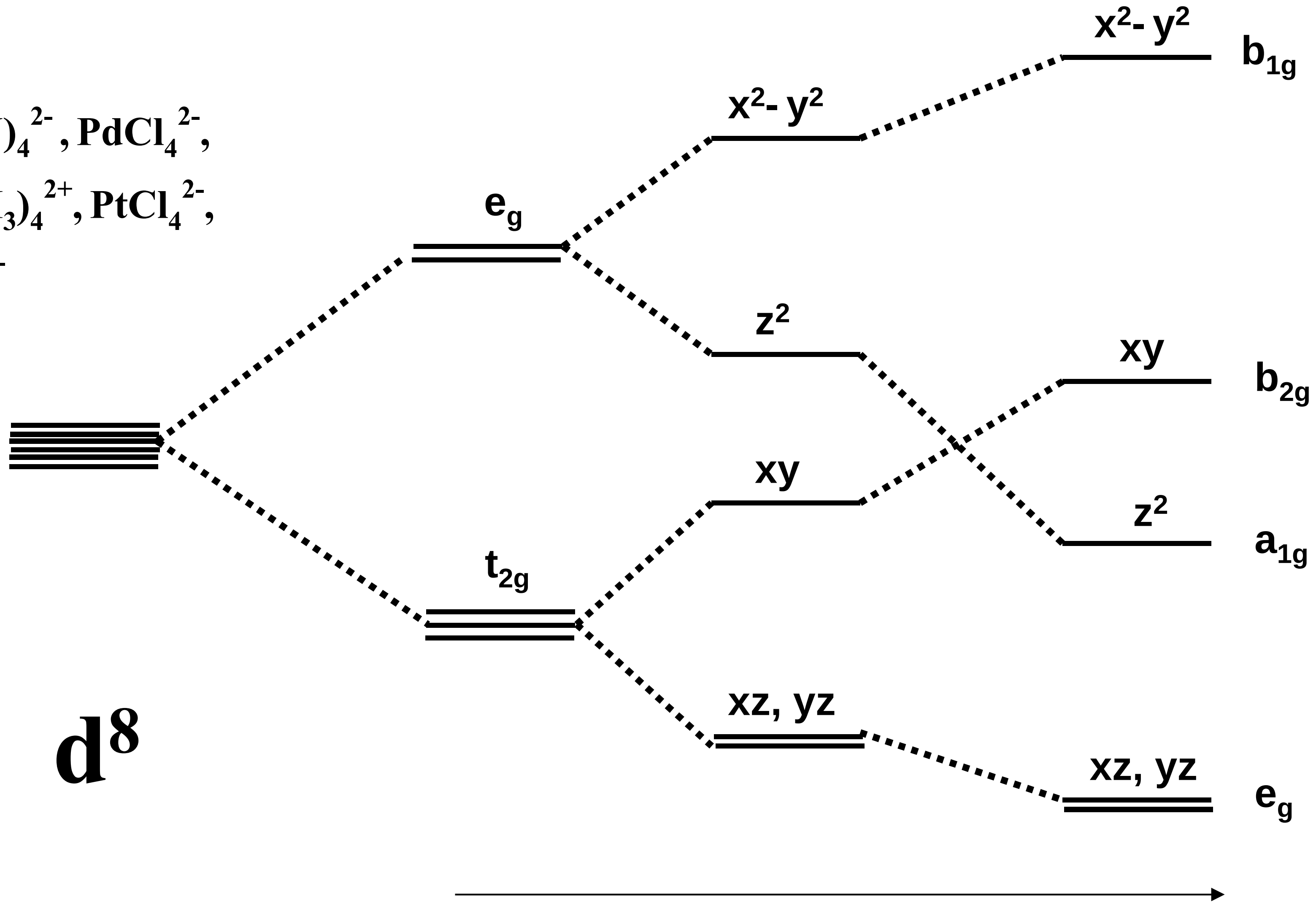


Rozštěpení d-hladin v čtvercovém poli (d^8)

$Ni(CN)_4^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$,

$Pt(NH_3)_4^{2+}$, $PtCl_4^{2-}$,

$AuCl_4^-$



d^8

Odtržení ligandů v ose z

18-ti elektronové pravidlo

Počet d-elektronů neutrálního kovu
+ 2 e neutrální ligandy
+ 1 e aniontové ligandy   součet 18 pro stabilní komplexy

$Cr(CO)_6$

Cr d^6
6 × CO $6 \times 2 = 12$
celkem 18

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$

Co d^9
3 × NH_3 $3 \times 2 = 6$
3 × Cl $3 \times 1 = 3$
celkem 18

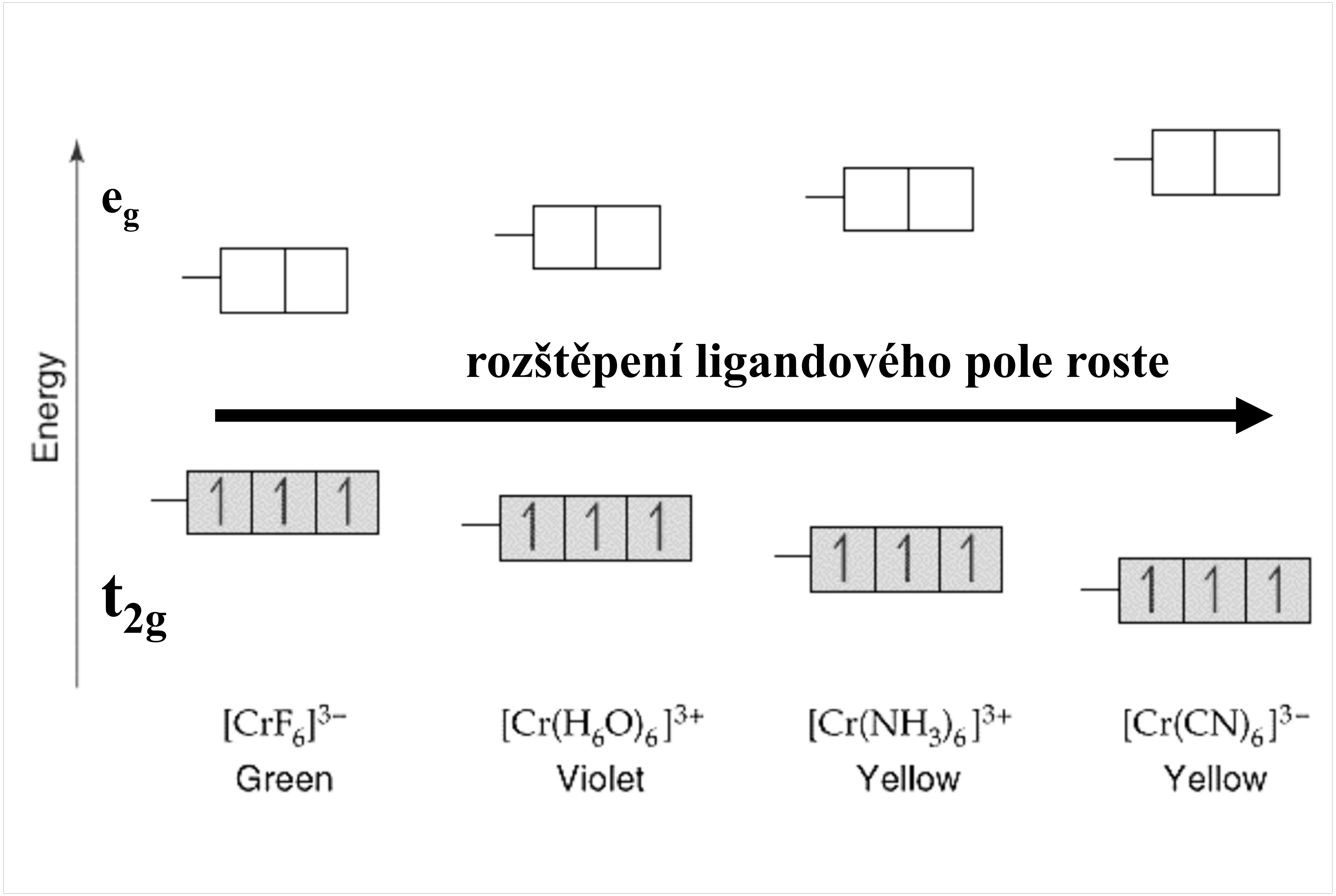
Vliv ligandů na vlastnosti komplexů

$[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ $[Ni(en)(H_2O)_4]^{+2}$ $[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{+2}$ $[Ni(en)_3]^{+2}$

green **green/blue** **blue** **purple**

en = ethylendiammin

Vliv ligandů na vlastnosti komplexů



rozštěpení ligandového pole roste

Faktory ovlivňující velikost rozštěpení ligandového pole

Spektrochemická řada ligandů:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-, F^- < OH^- < ox, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3$
$< en < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$

Centrální atom:

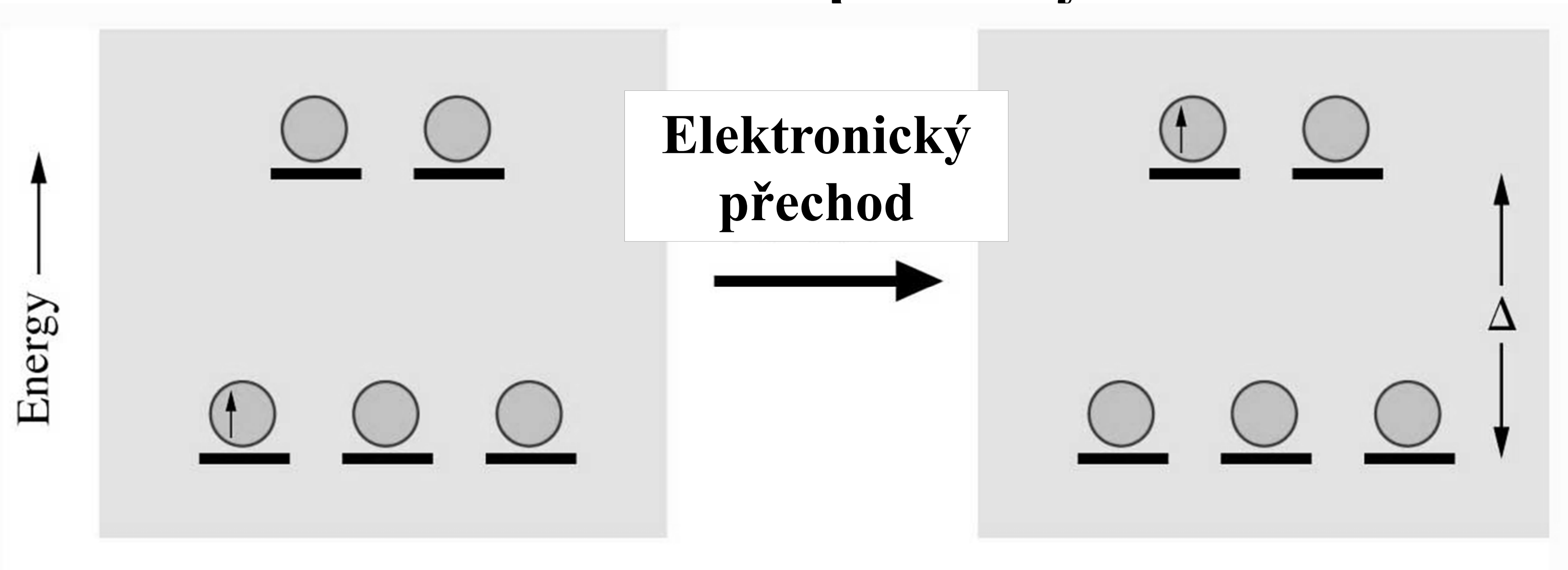
$3d < 4d < 5d$
$2+ < 3+ < 4+$

$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$

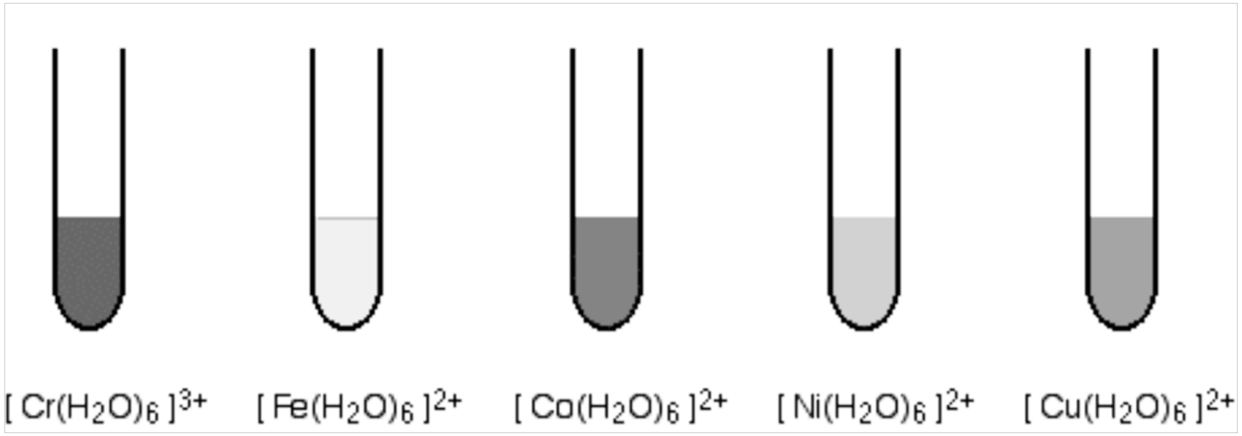
Typ koordinace $4/9\ \Delta_O = \Delta_t$

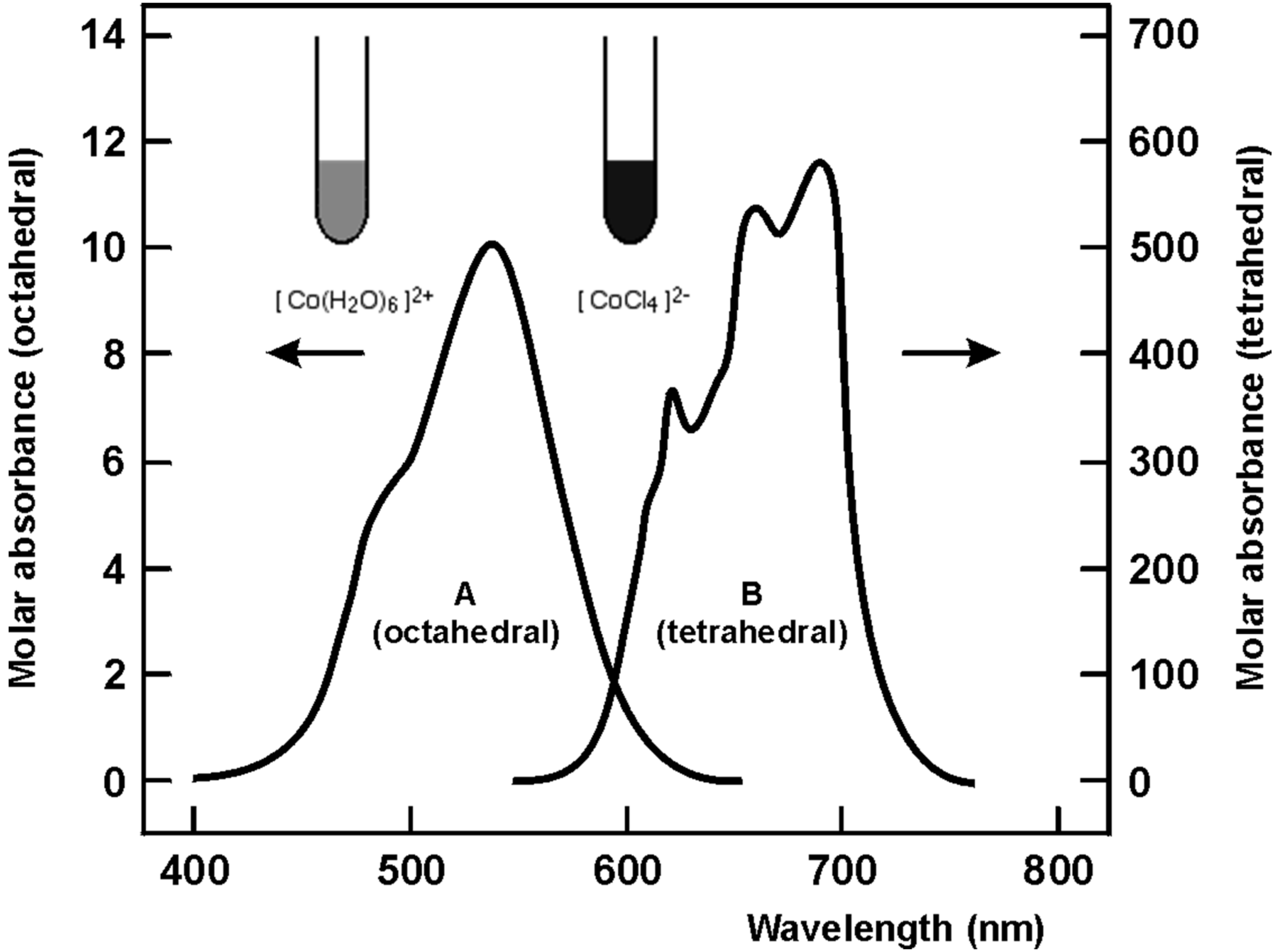
Síla a délka vazby M-L

Elektronické přechody



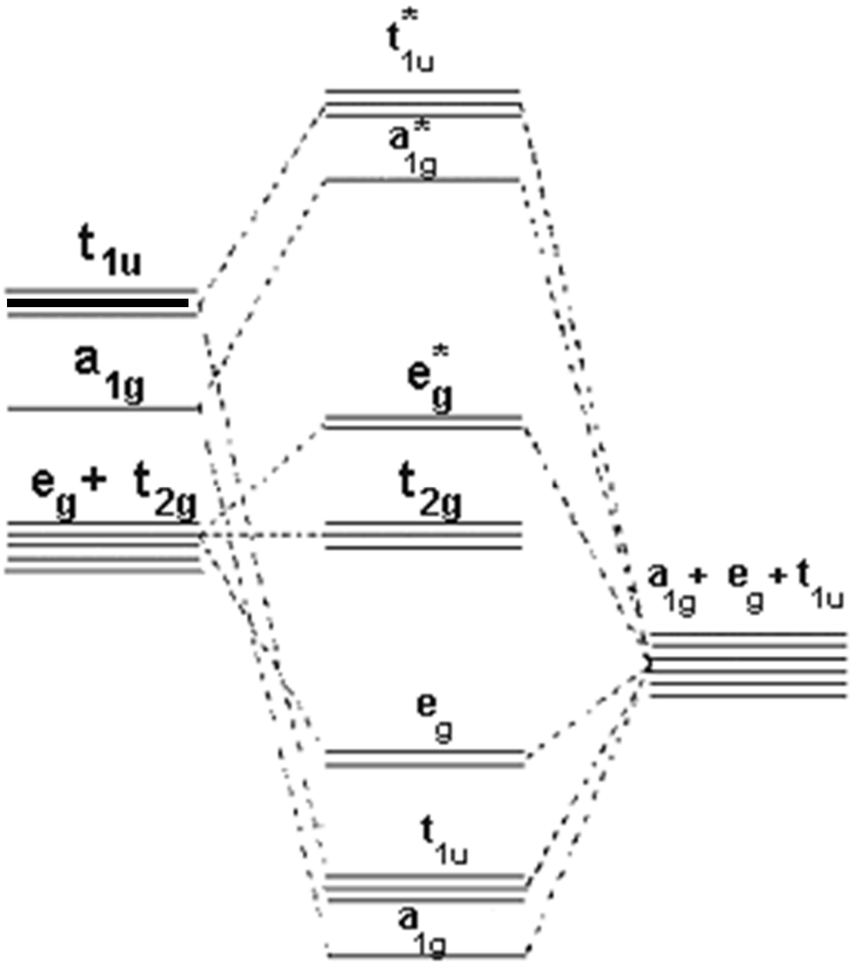
Elektronický přechod





14
12
10
8
6
4
2
0
700
600
500
400
300
200
100
0
Molar absorbance (octahedral)
Molar absorbance (tetrahedral)
[Co(H2O)6]2+
[CoCl4]2-
A
(octahedral)
B
(tetrahedral)
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

Popis vazby v komplexech pomocí MO



3 x np

1x ns

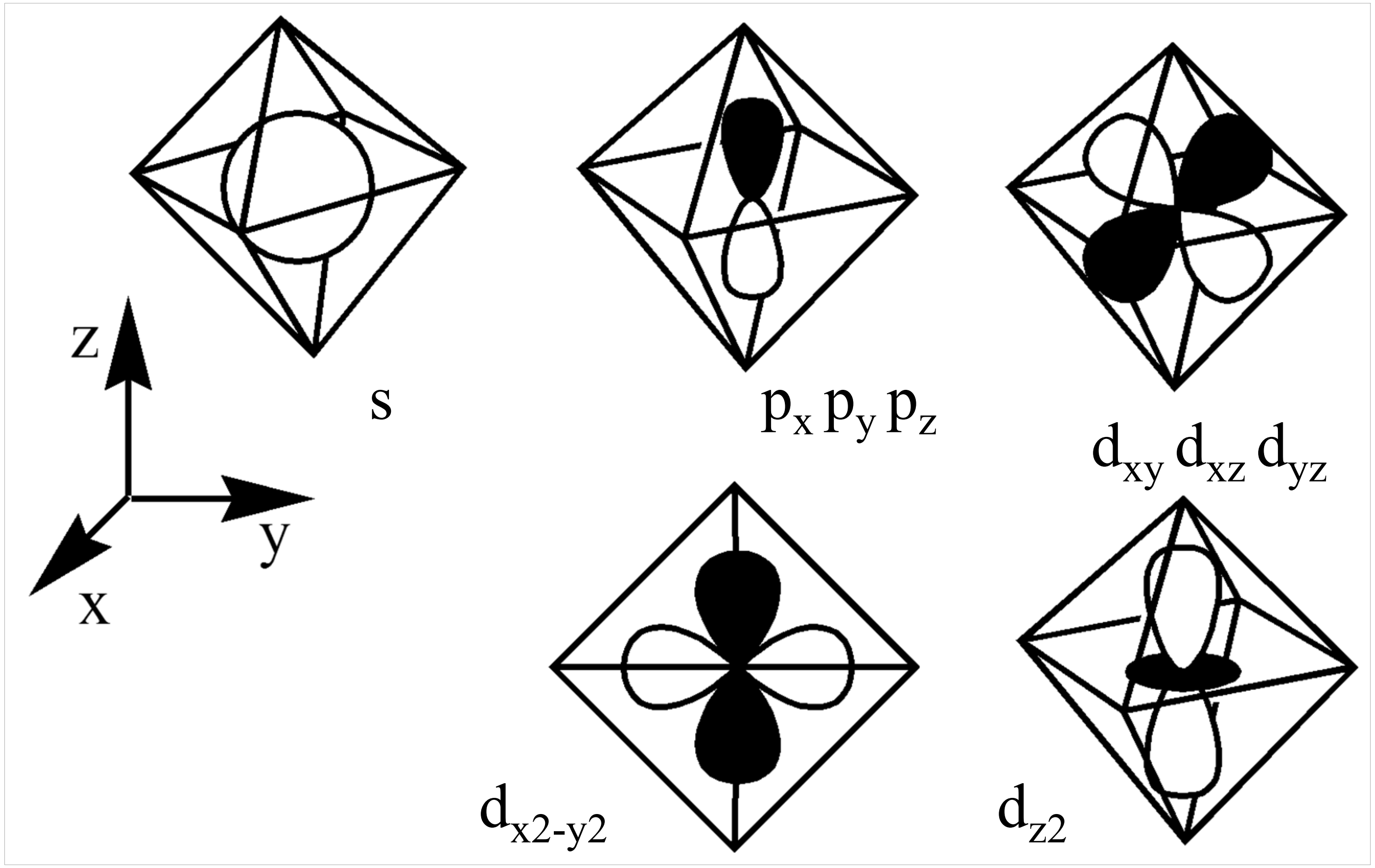
5x (n−1) d

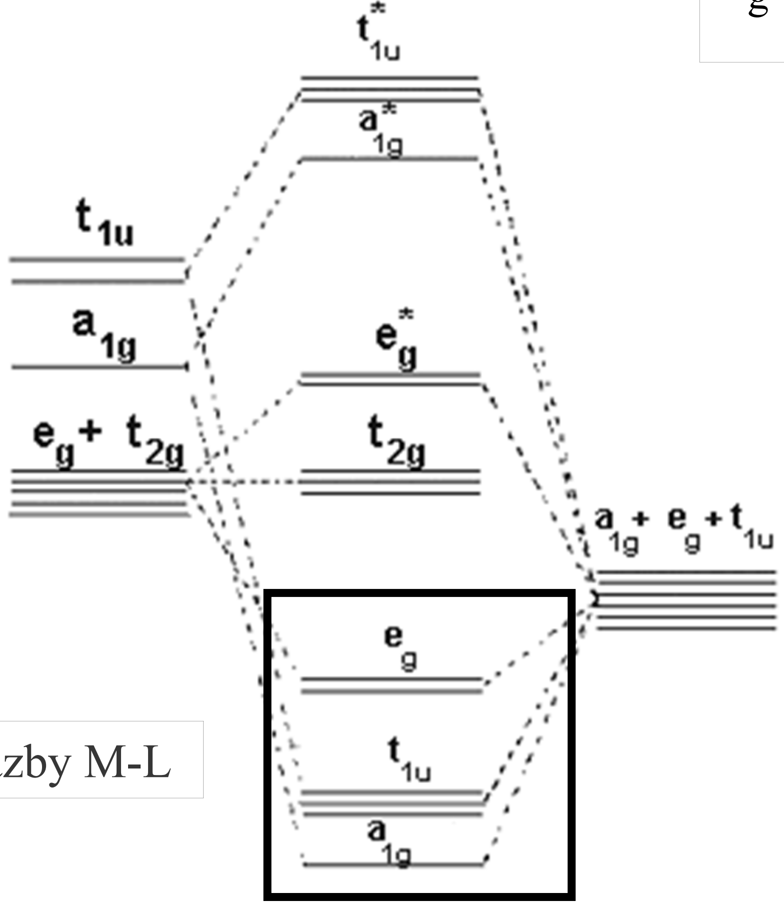
Orbitaly kovu

SALCAO

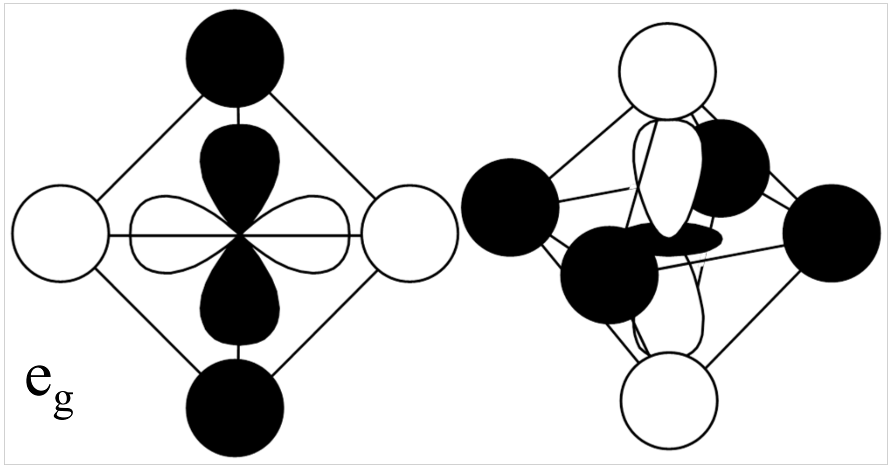
Orbitaly ligandů

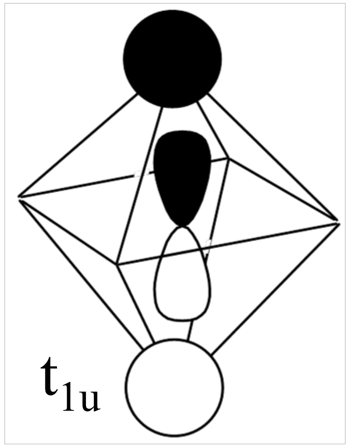
Valenční orbitaly kovu



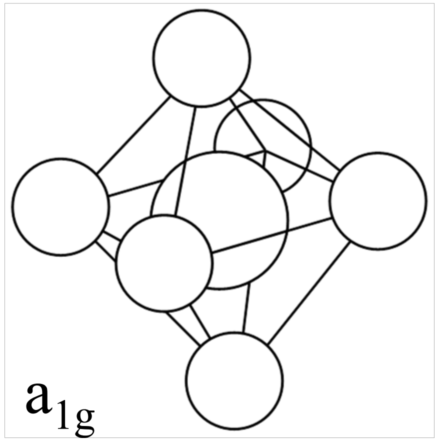


Sigma vazby M-L

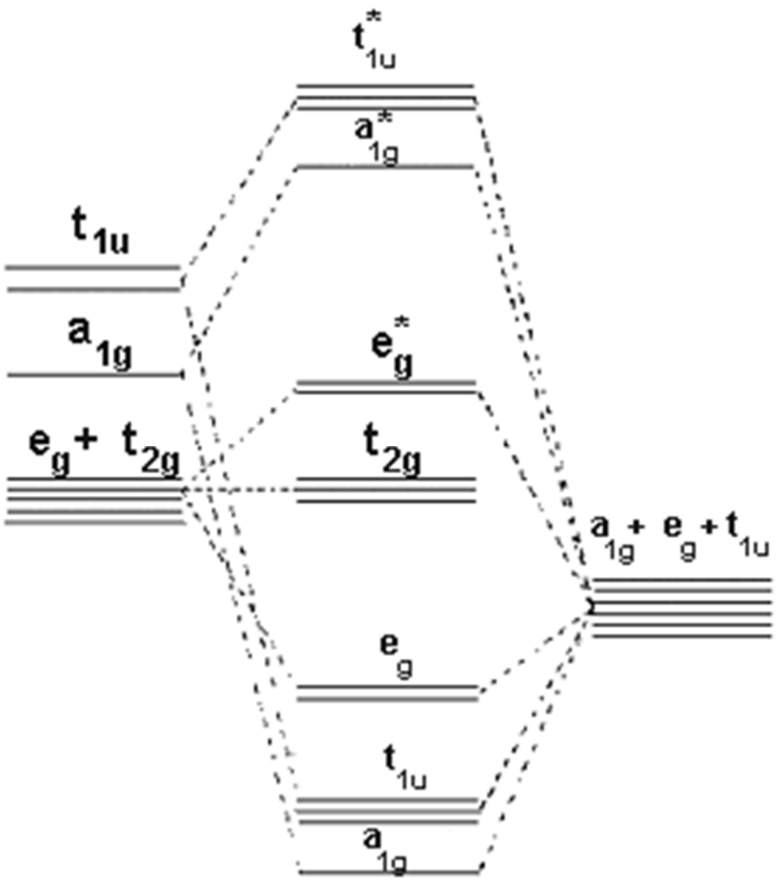


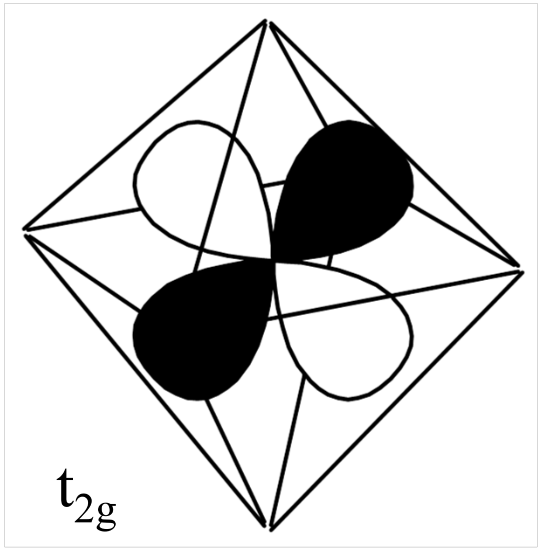


3 x np

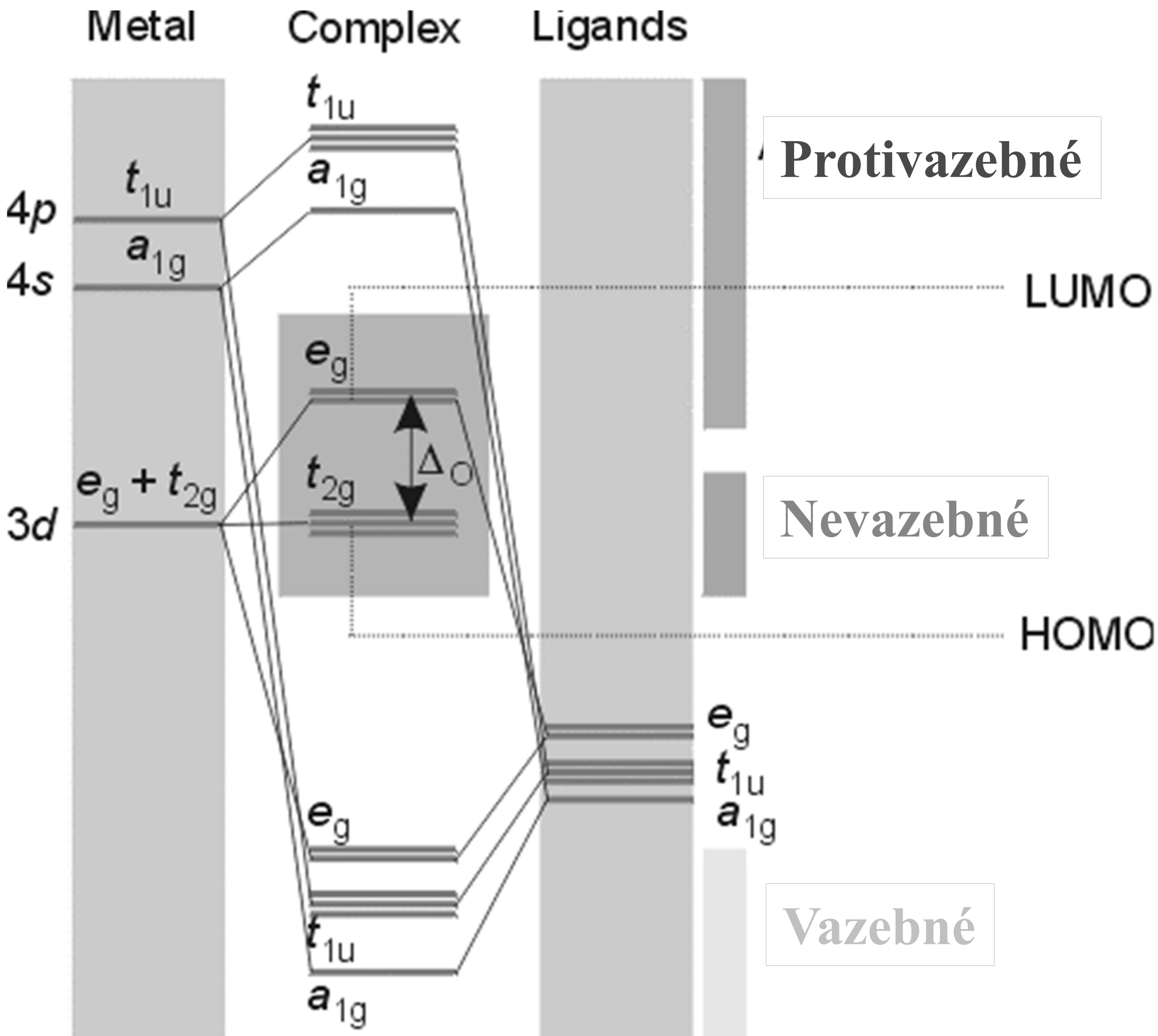


Nevazebné d-orbitaly





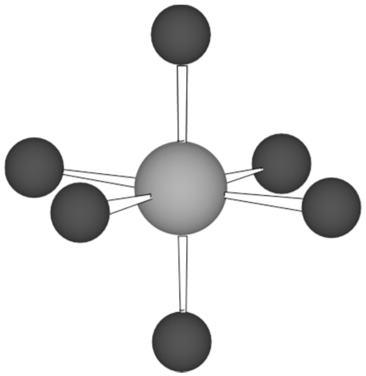
Neexistuje žádná vhodná kombinace AO ligandů (pro sigma vazbu)



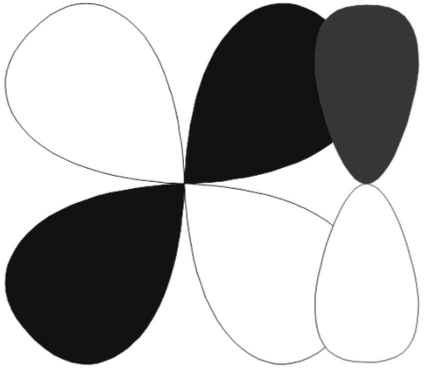
Protivazebné

Nevazebné

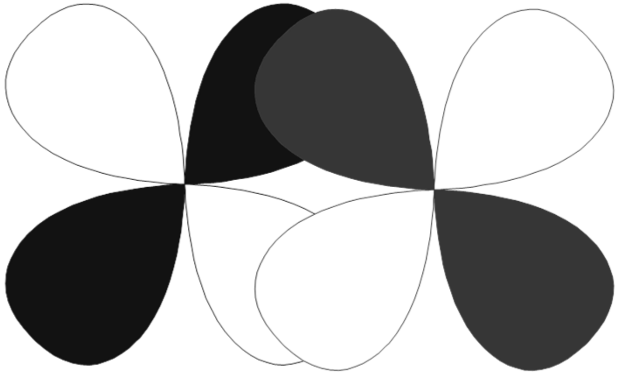
Vazebné



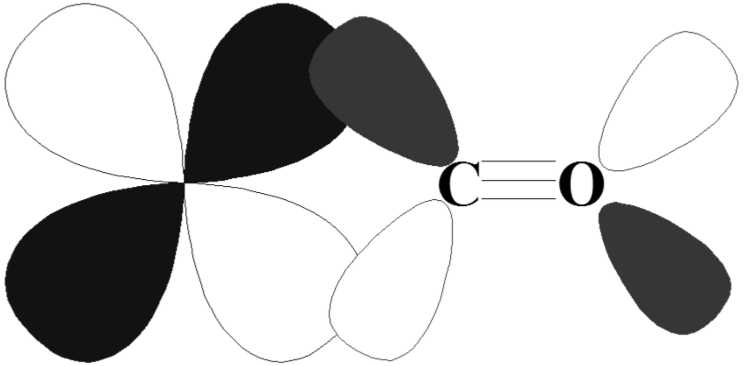
MO při π-vazbě



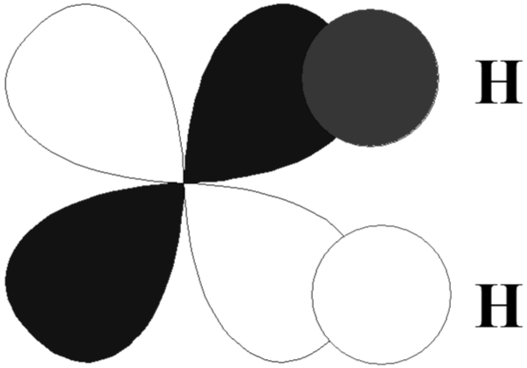
pπ-dπ RO^-, RS^-, O^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, R_2N^-



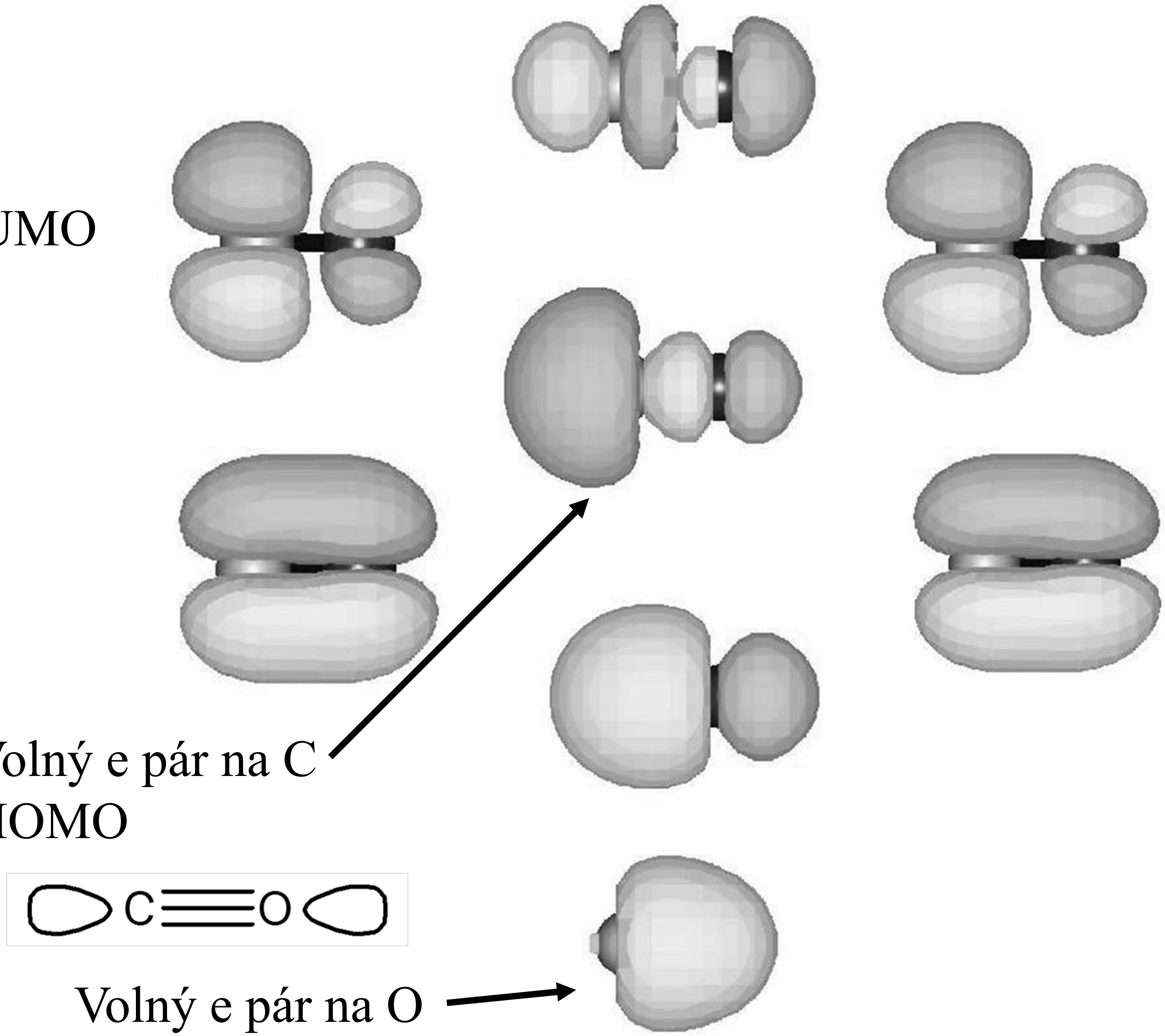
dπ-dπ R_3P, R_3As, R_3S



dπ-π* CO, RNC, pyridin, CN^-, N_2, NO_2^-, ethylen



dπ-σ* H_2, R_3P, alkany

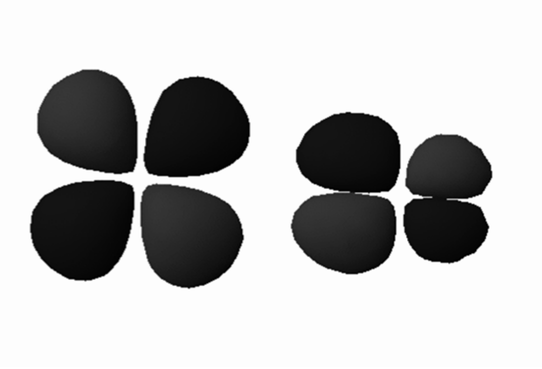


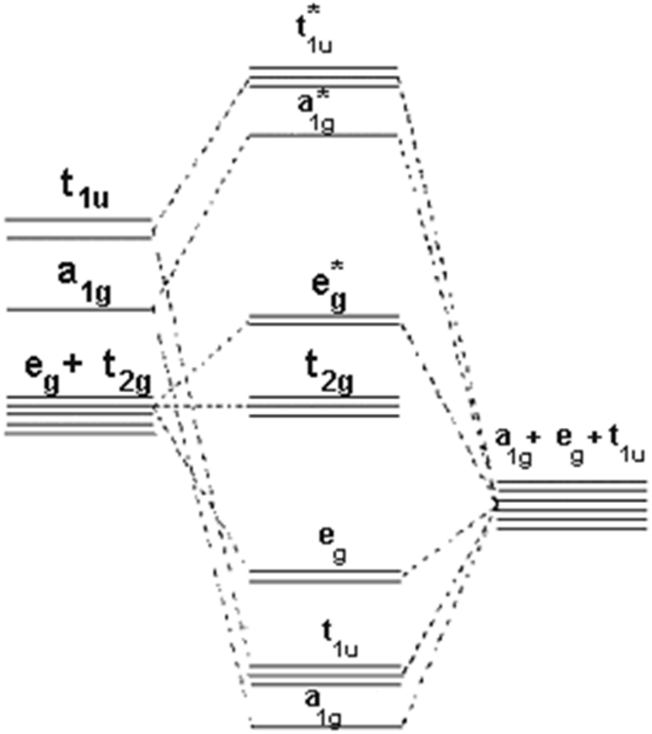
LUMO

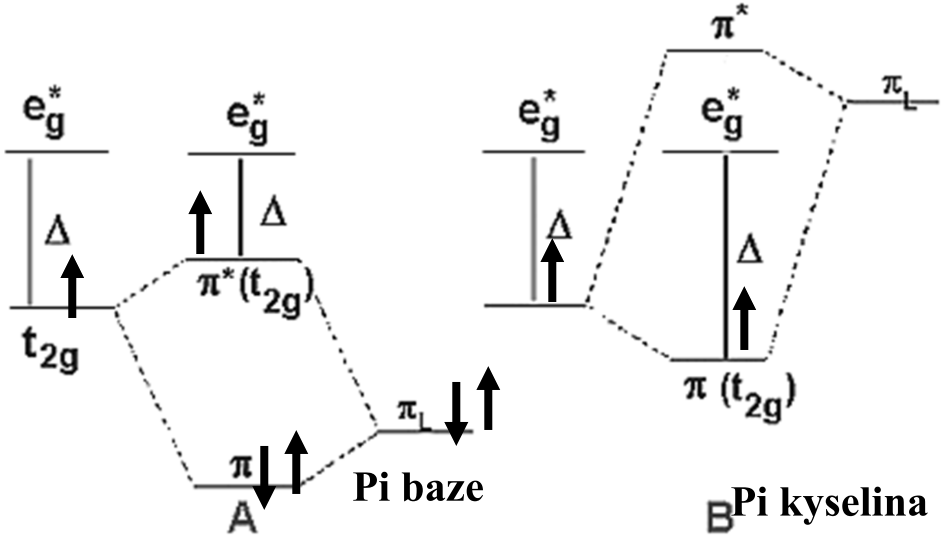
Volný e pár na C
HOMO

Volný e pár na O

Ligandy s pi orbitaly

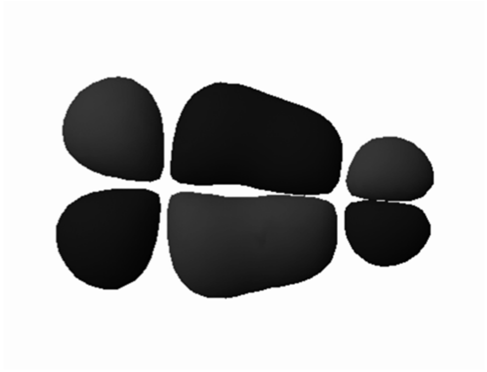


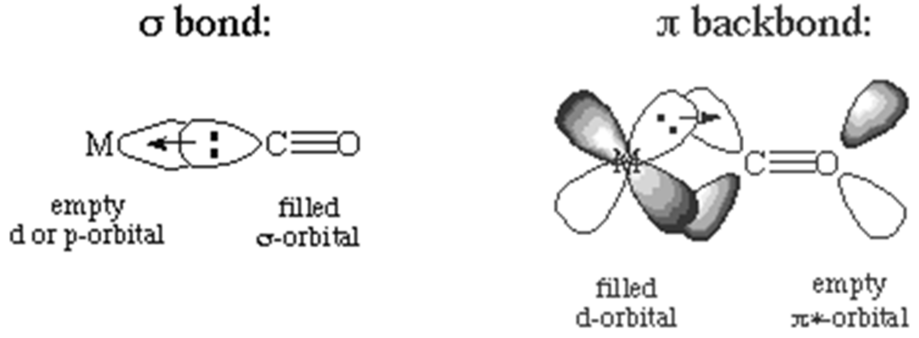


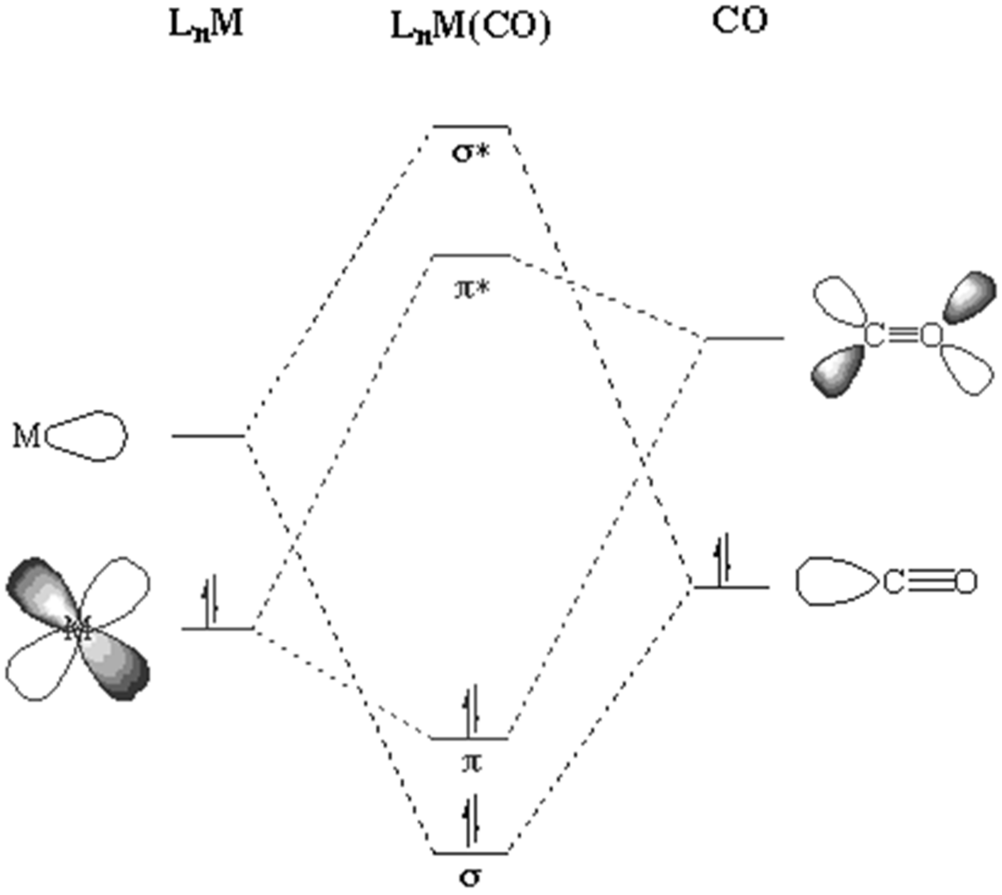


Pi baze

Pi kyselina







Zpětná pi donace
M → CO

Sigma donace
M ← CO

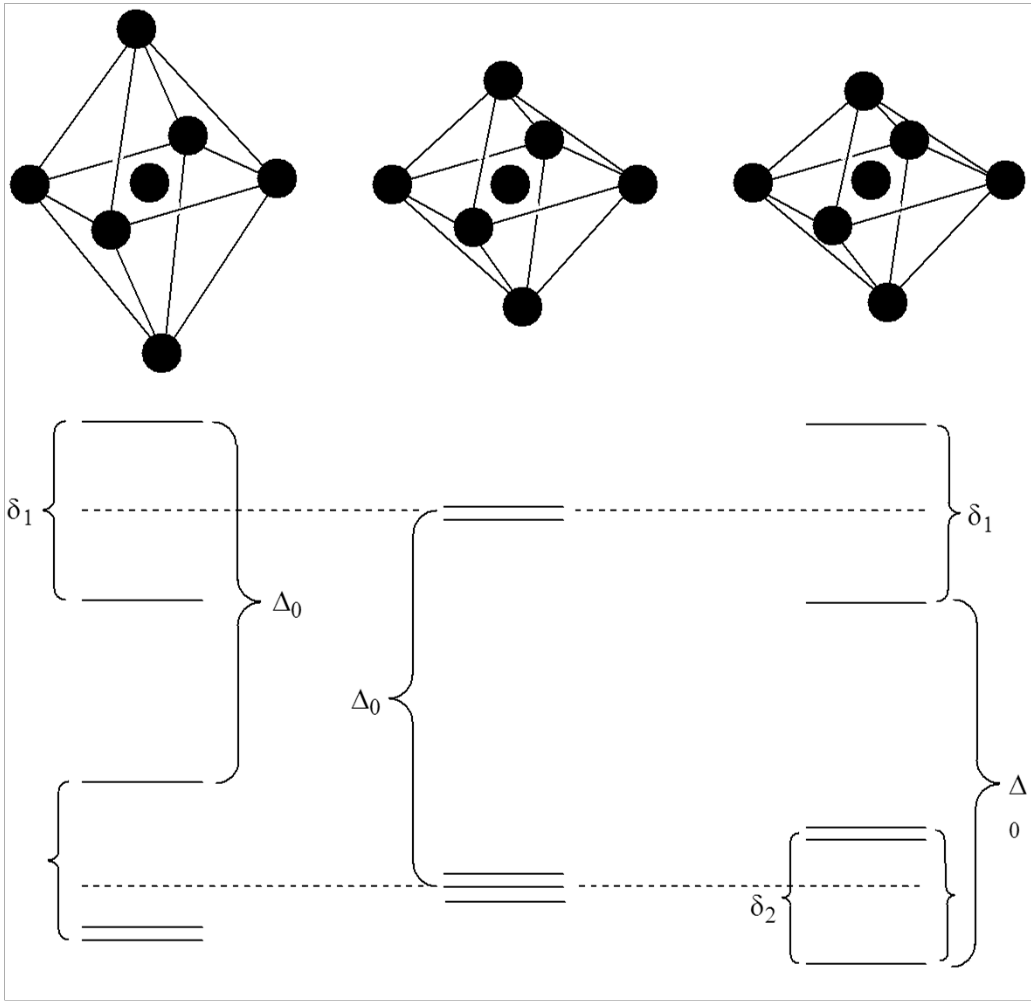
Jahn-Tellerova distorze

Degenerované hladiny

Částečně obsazené

Nelineární molekuly

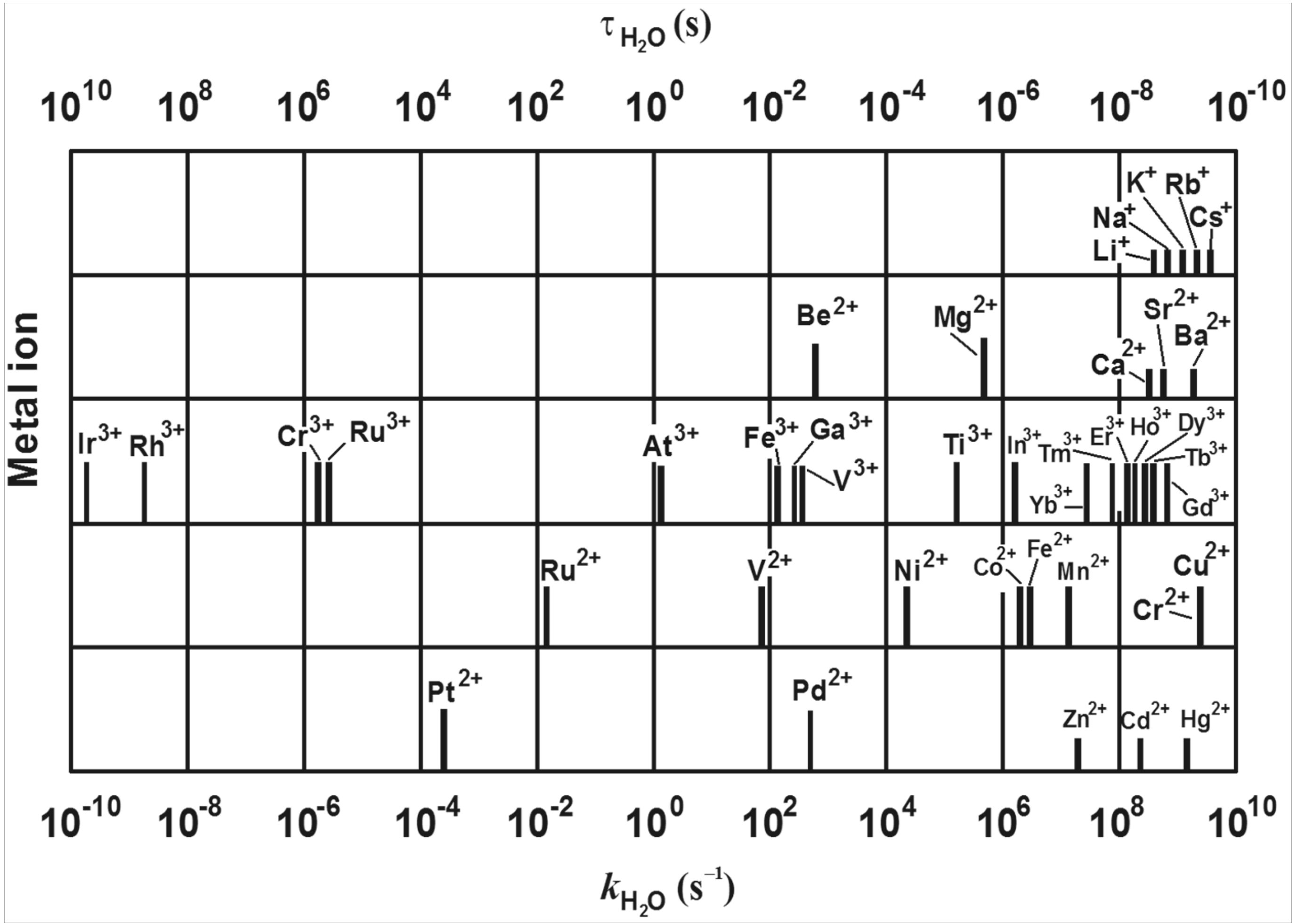
Degenerace se odstraní deformací



Kinetika

$$[M(H_2O)_n]^{x+} + H_2O^* \longrightarrow [M(H_2O^*)(H_2O)_{n-1}]^{x+} + H_2O$$

INERTNÍ



LABILNÍ

Mechanismy reakcí

Mechanismus

Disociativní (D)

$W(CO)_6 \longrightarrow W(CO)_5 + CO$

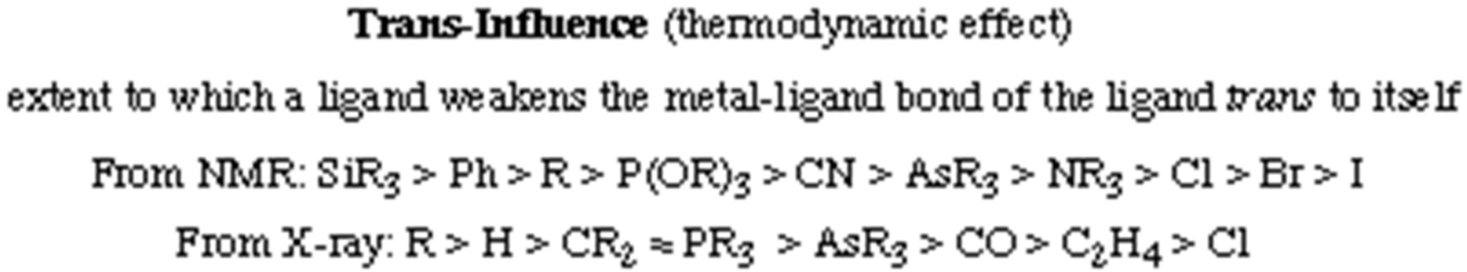
$W(CO)_5 + PPh_3 \longrightarrow W(CO)_5(PPh_3)$

Asociativní (A)

$[Ni(CN)_4]^{2-} + {}^{14}CN^- \longrightarrow [Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-}$

$[Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-} \longrightarrow [Ni(CN)_3({}^{14}CN)]^{2-} + CN^-$

Trans-zeslabení: schopnost ligandu zeslabit vazbu k jinému ligandu v trans poloze



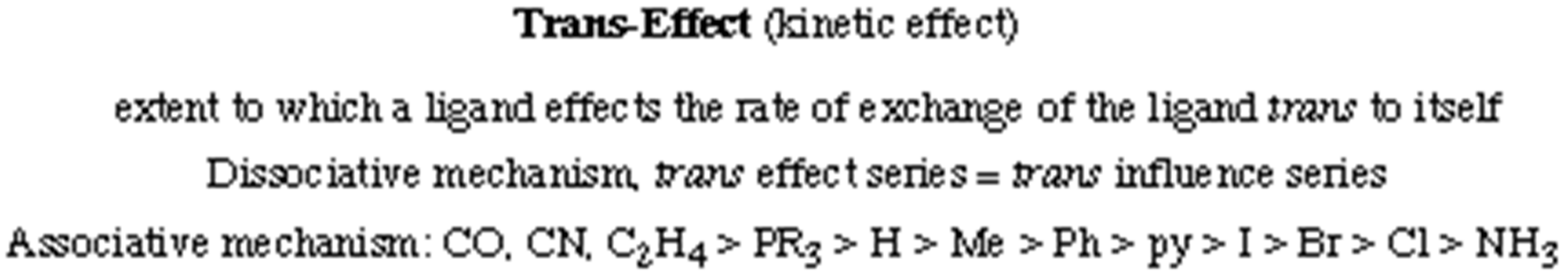
Trans-Influence (thermodynamic effect)

extent to which a ligand weakens the metal-ligand bond of the ligand *trans* to itself

From NMR: $SiR_3 > Ph > R > P(OR)_3 > CN > AsR_3 > NR_3 > Cl > Br > I$

From X-ray: $R > H > CR_2 \approx PR_3 > AsR_3 > CO > C_2H_4 > Cl$

Trans-efekt: schopnost ligandu urychlit substituci jiného ligandu v trans poloze



Trans-Effect (kinetic effect)

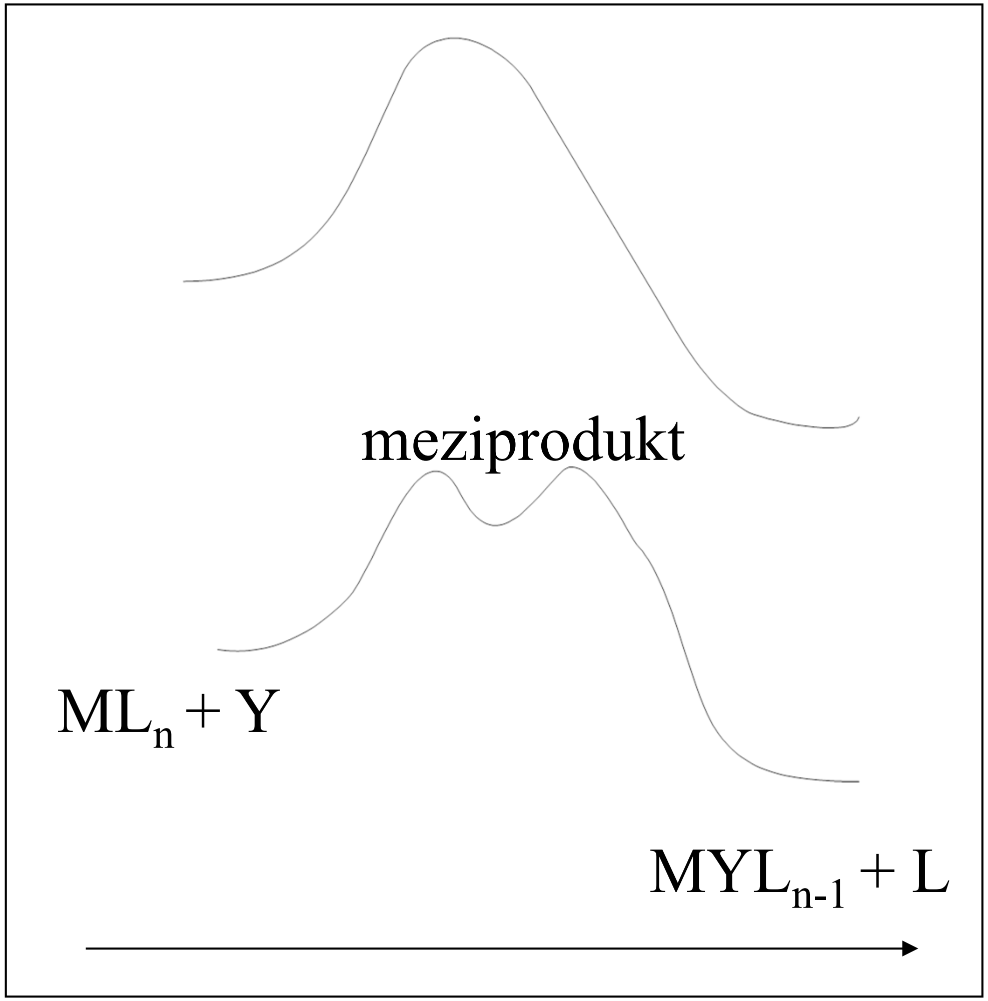
extent to which a ligand effects the rate of exchange of the ligand *trans* to itself

Dissociative mechanism, *trans* effect series = *trans* influence series

Associative mechanism: $CO, CN, C_2H_4 > PR_3 > H > Me > Ph > py > I > Br > Cl > NH_3$

Mechanismy reakcí

Výměnný (I)



Magnetické vlastnosti komplexů

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Magnetická susceptibilita
M = magnetizace
H = intenzita magnetického pole

Molární magnetická susceptibilita

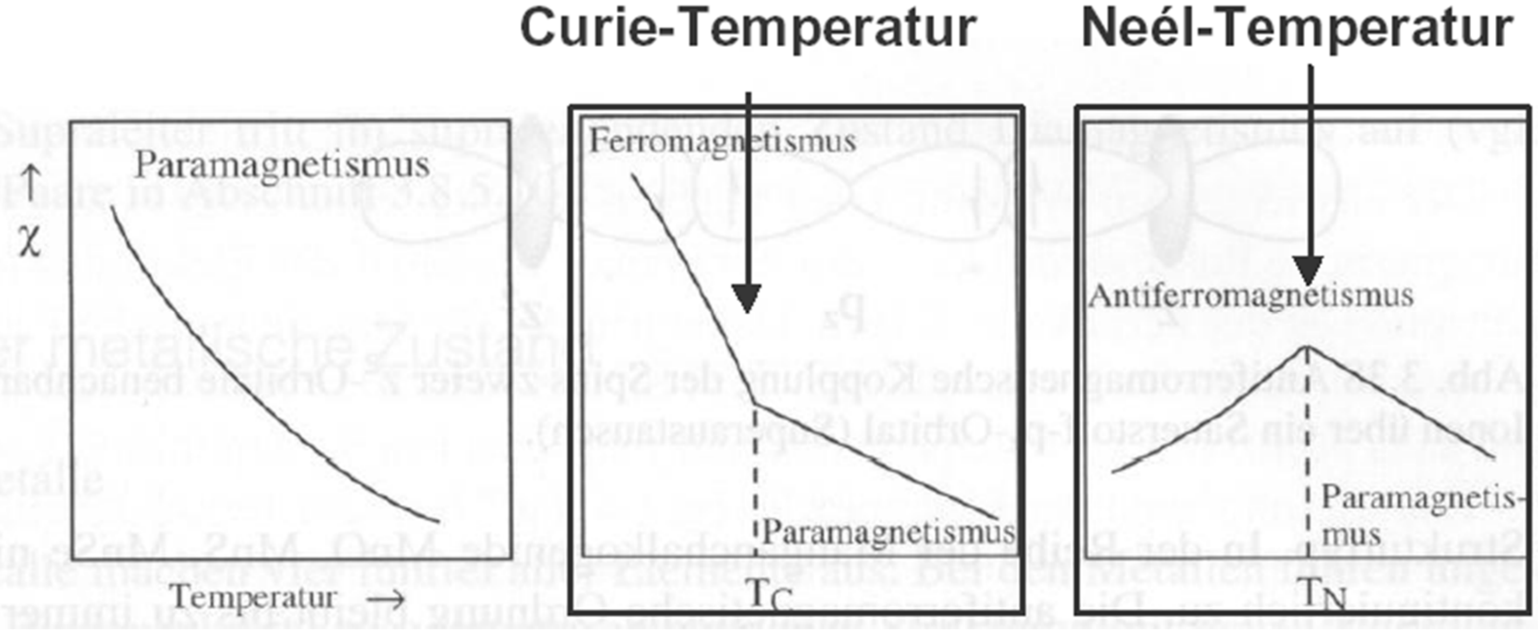
$$\chi_M = \frac{\chi \cdot M_w}{\rho}$$

$$\chi_M = \frac{N_A \cdot \mu^2}{4kT} = \frac{C}{T}$$

Magnetický moment

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

Magnetické vlastnosti komplexů



Curie-Temperatur

Neél-Temperatur