

Koordinační chemie

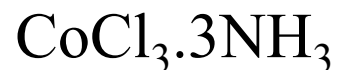


Alfred Werner

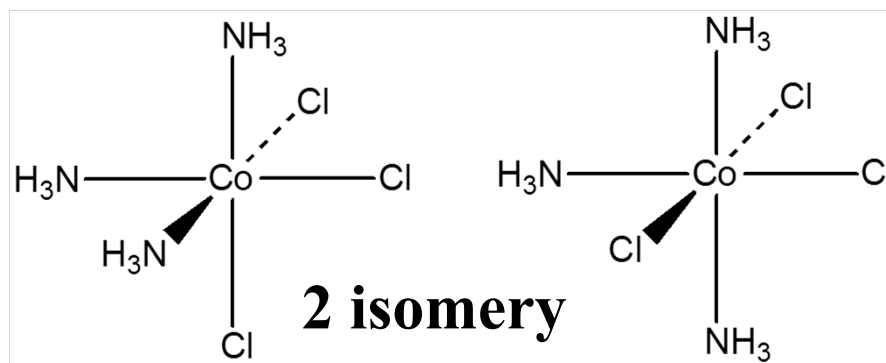
(1866 - 1919)

NP za chemii 1913

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



Přídavek HCl nevede k neutralizaci NH_3



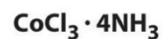
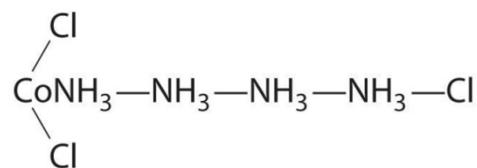
Koordinační sloučeniny

Experimentální výsledky nesouhlasí s dosavadní teorií

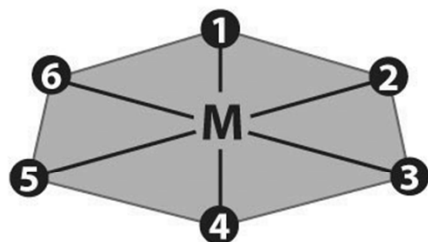
→ nová teorie (model)

Empirický vzorec	Barva	Počet molů iontů na 1 mol látky	Počet molů AgCl, které lze snadno vysrážet z 1 molu látky
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	žlatohnědá	4	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	fialová	3	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	zelená	2	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	zelená	0	0

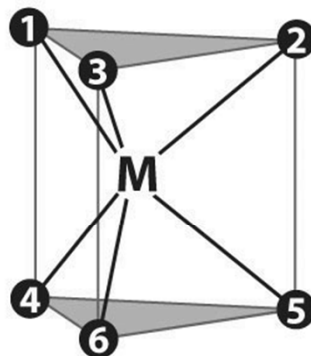
Neexistuje ale $\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ nebo $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$



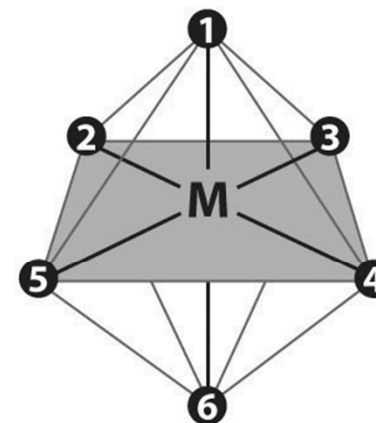
Koordinační sloučeniny



Hexagon

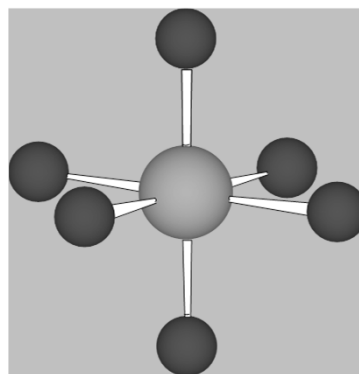


Trigonal prism



Octahedron

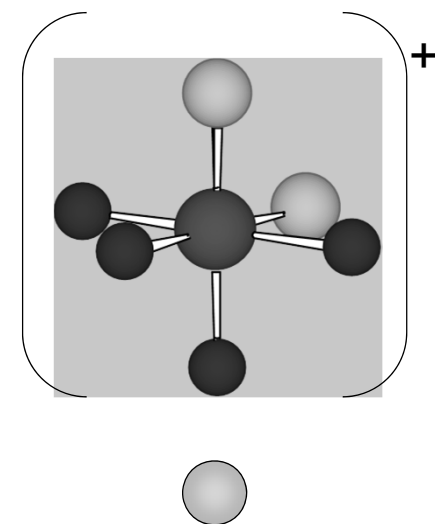
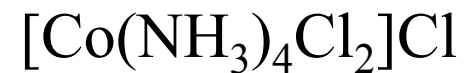
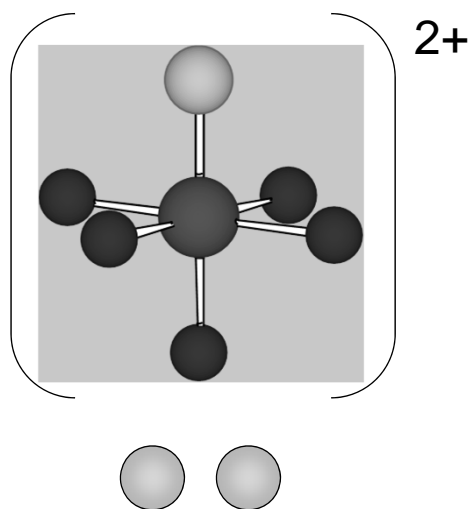
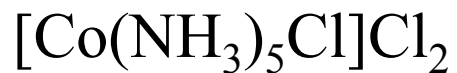
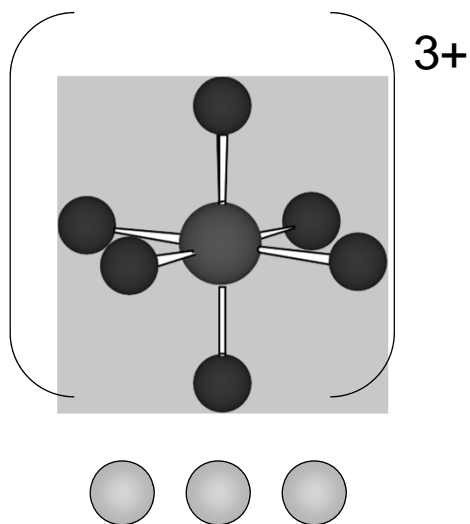
Pozorované počty
isomerů jsou možné jen
pro **oktaedr**



Pouze 2 isomery
 $[Co^{III}(NH_3)_4Cl_2]^+$

fialový a zelený

Koordinační sloučeniny

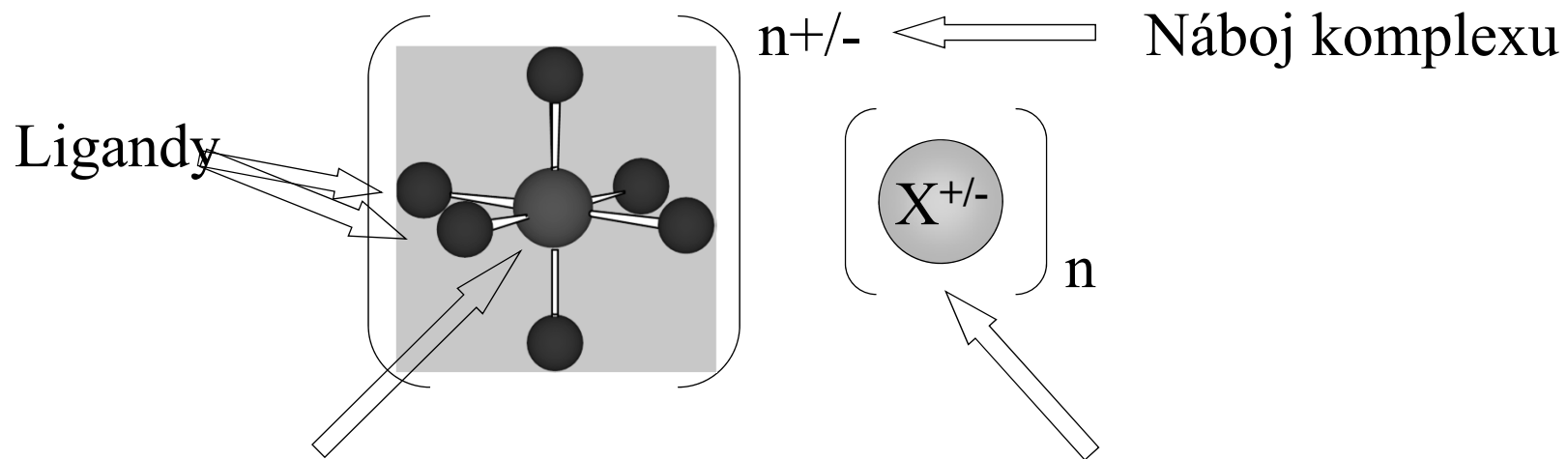


Kov v oxidačním stavu $n+$ (primární valence)

Komplex má koordinační číslo m (sekundární valence)

Ligandy vázány k centrálnímu atomu donor-akceptorovými vazbami

Koordinační sloučeniny



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

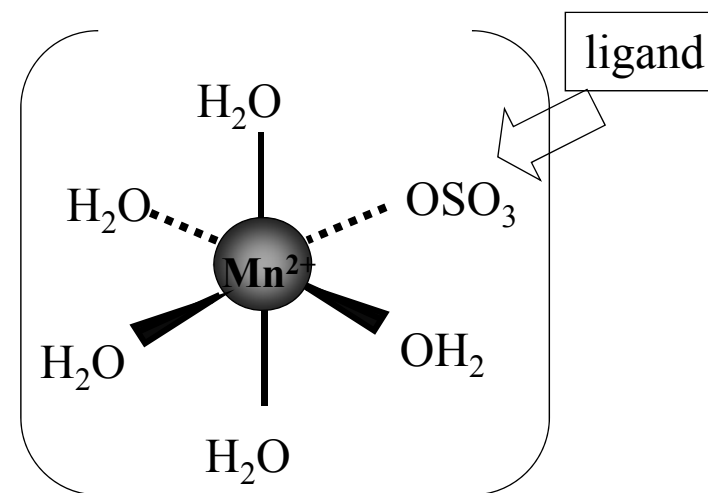
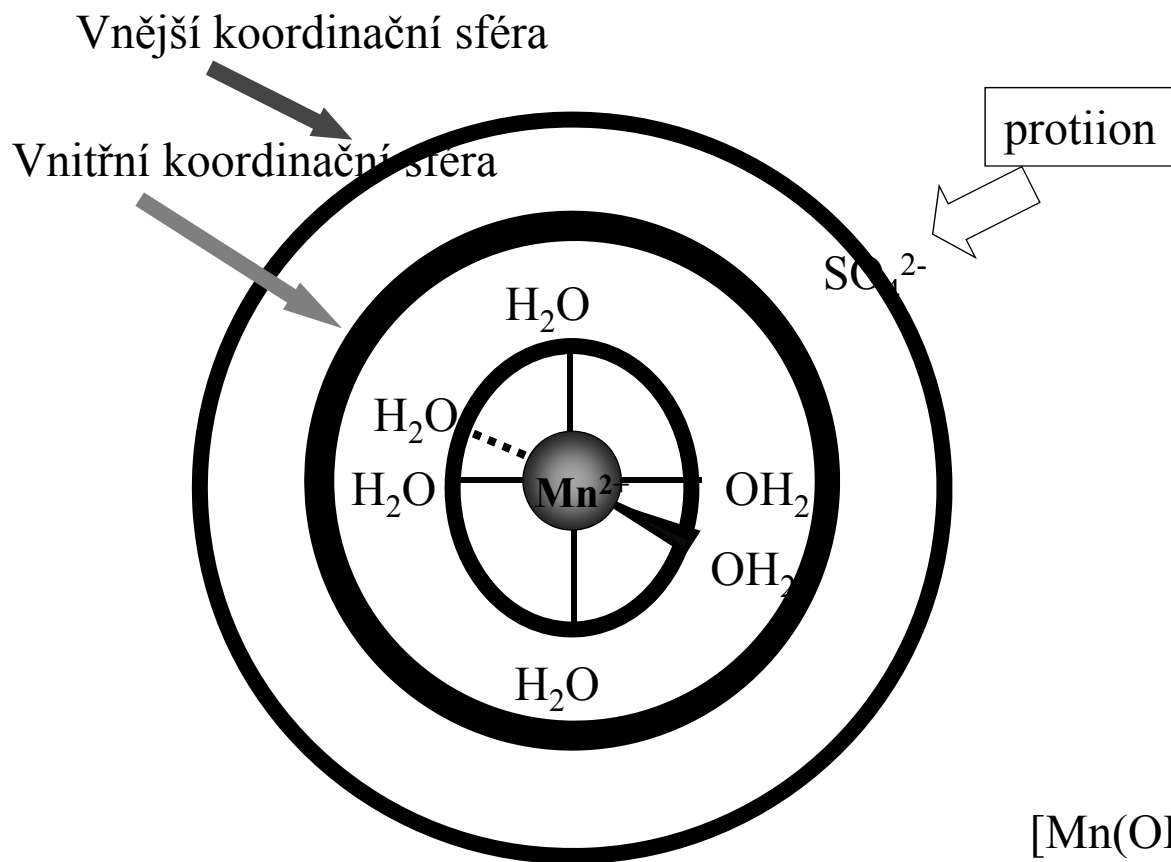
Vnitřní a vnější sféra komplexu

Vnitřní koordinační sféra =

ligandy přímo vázané k centrálnímu atomu

Vnější koordinační sféra =

ionty asociované s komplexem, ale ne přímo vázané k centrálnímu atomu



$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5(\text{SO}_4)_5]$: vnitřní koordinace SO_4^{2-}

$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{SO}_4]$: vnější koordinace SO_4^{2-}

Změna pořadí energetických hladin

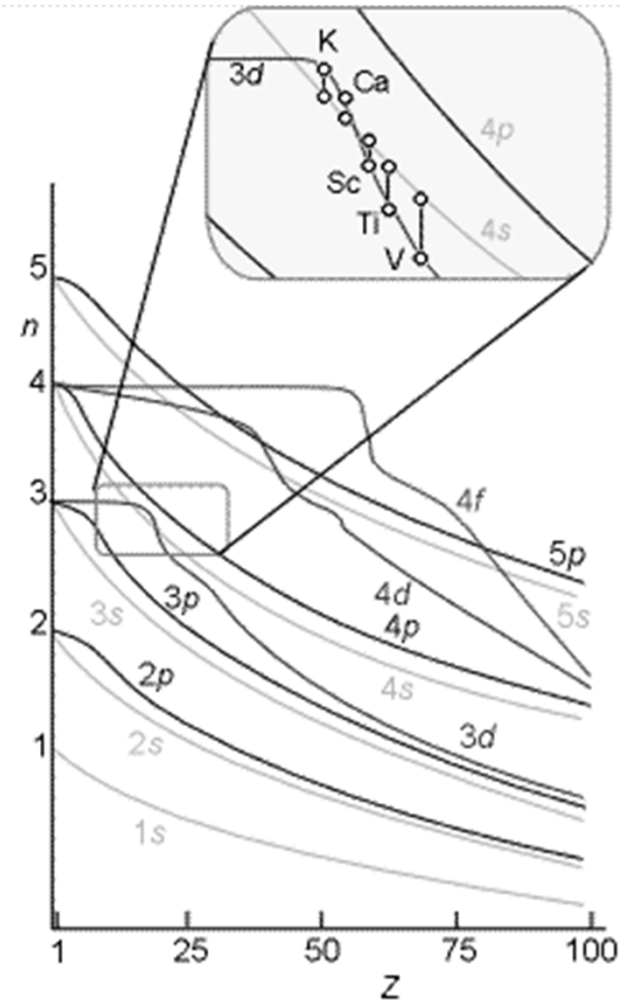
Ar [Ne] 3s² 3p⁶ (4s⁰)

K [Ar] 4s¹ (3d⁰ 4p⁰)

Ca [Ar] 4s² (3d⁰ 4p⁰)

Sc [Ar] 3d¹ 4s² (4p⁰)

Ti [Ar] 3d² 4s² (4p⁰)



Elektronové konfigurace

	3d	4s
Sc		
Ti		
V		
Cr		
Mn		
Fe		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		

Cr [Ar] 3d⁵ 4s¹ (4p⁰)



Vyšší stabilita zcela a zcela
zaplněných d-orbitalů

Cu [Ar] 3d¹⁰ 4s¹ (4p⁰)

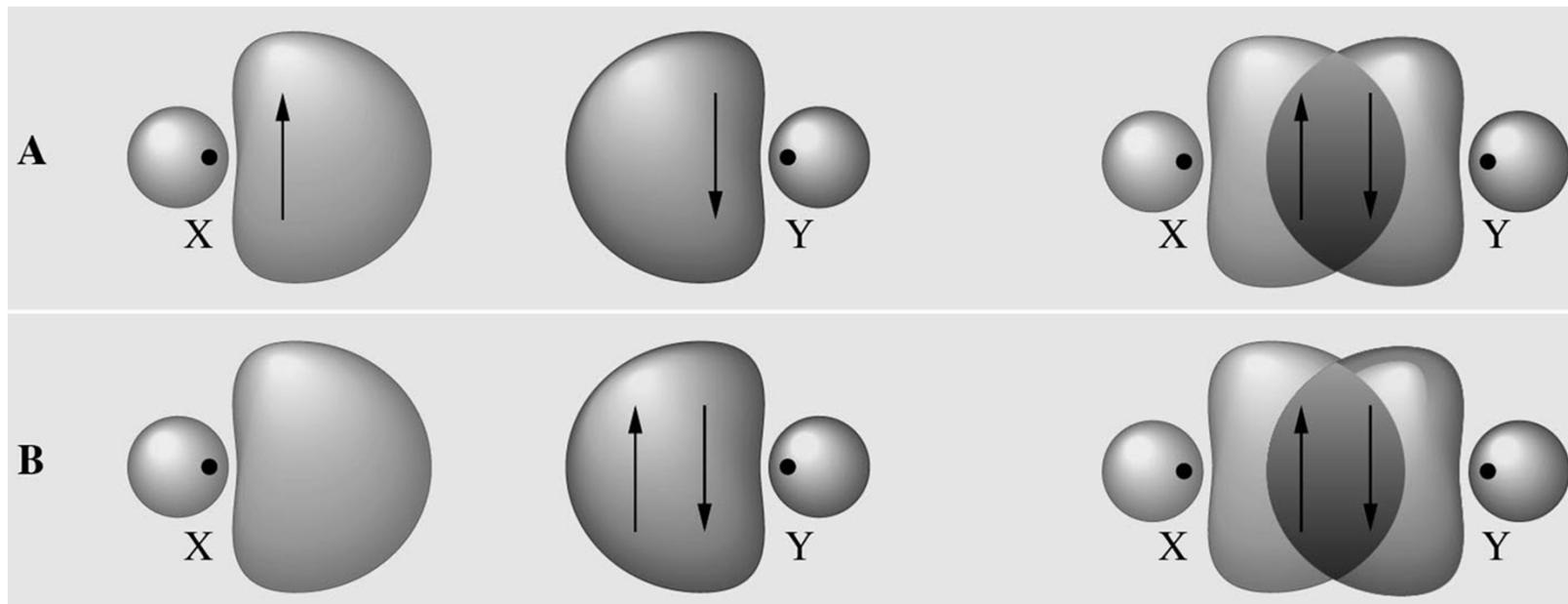


Oxidační stavy přechodných kovů ve sloučeninách

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					

Donor-akceptorová vazba

donor-akceptorová vazba je ekvivalentní kovalentní vazbě

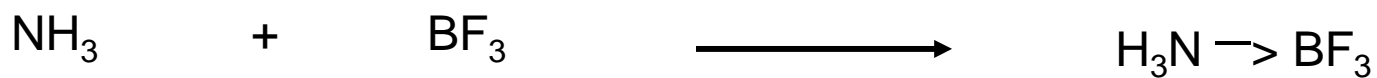


Akceptor
Volný orbital

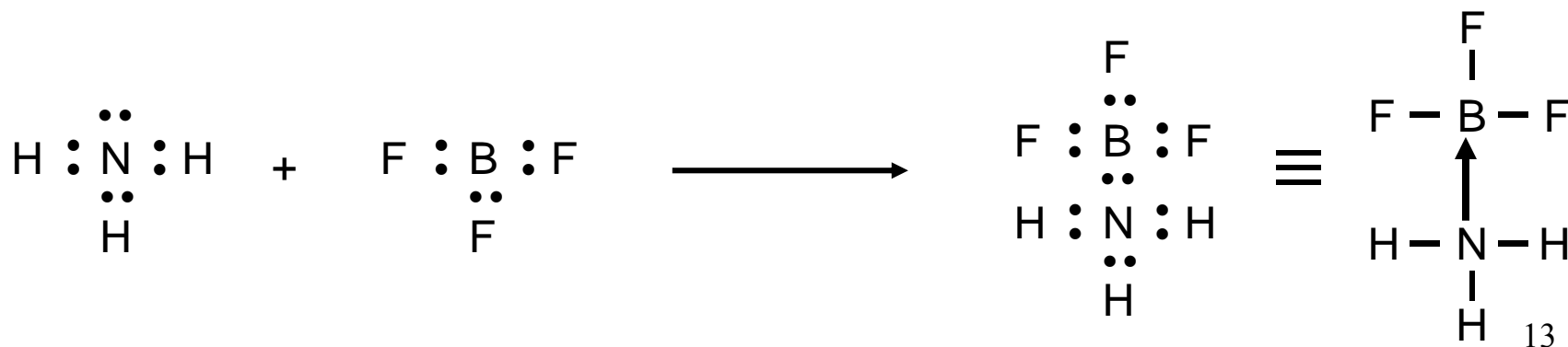
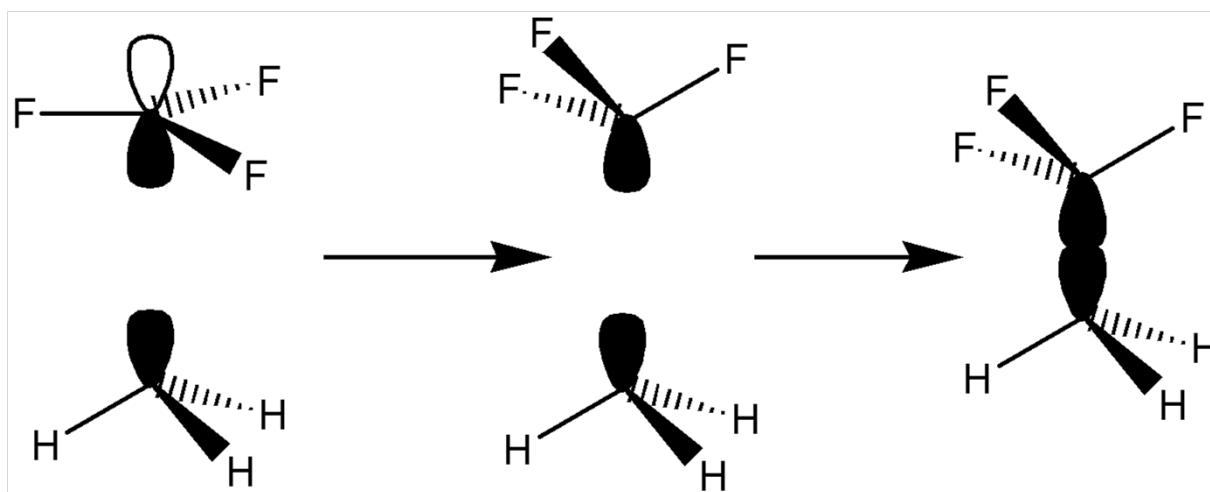
Donor
Volný e pár

Kovalentní vazba

Donor-akceptorová vazba

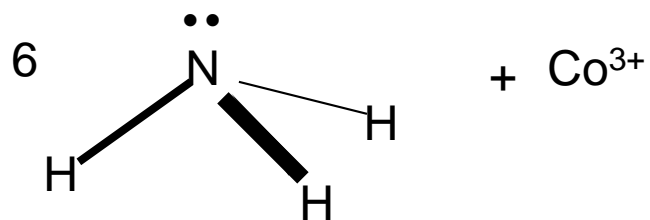


VB teorie



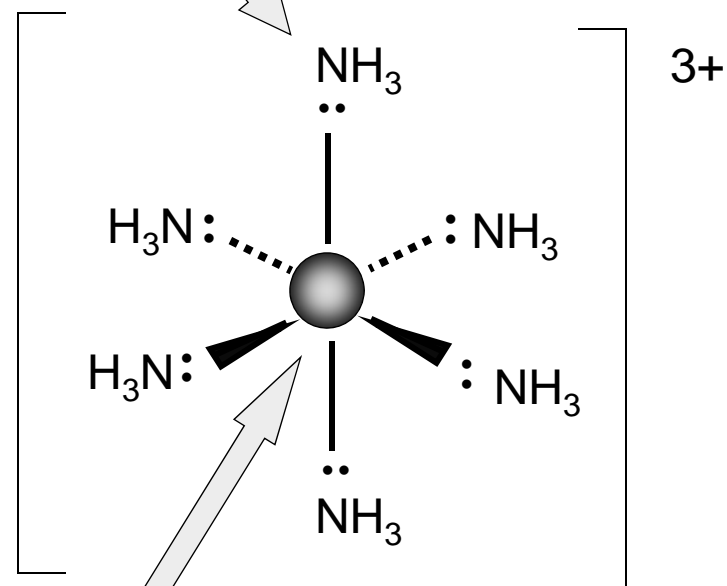
Donor-akceptorová vazba

VB teorie

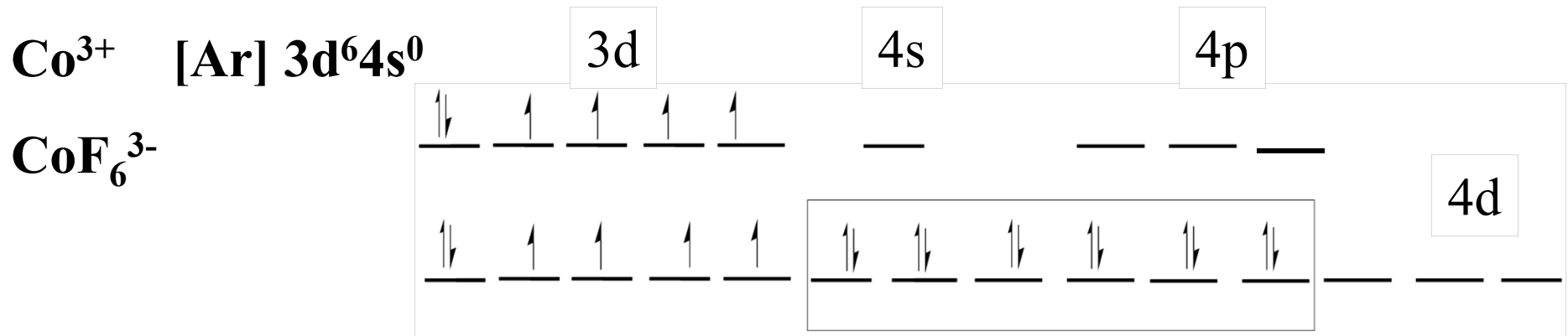


Každý ligand poskytne do vazby 2 elektrony

"Lewisovská báze"

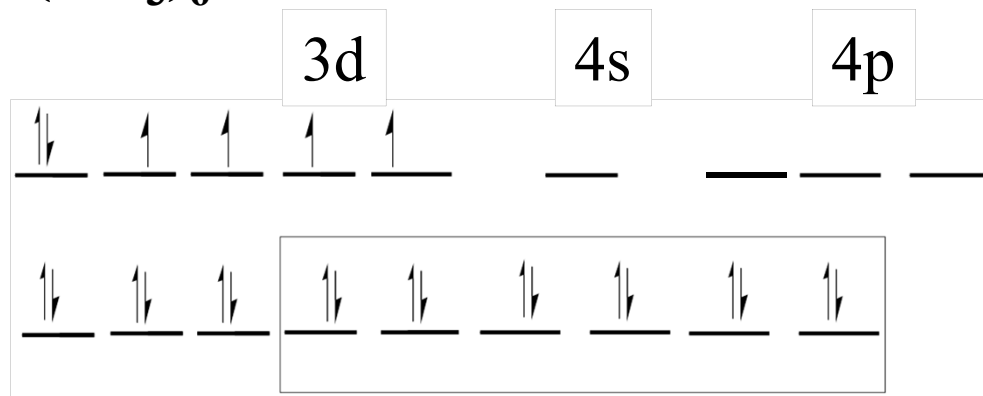


"Lewisovská kyselina"



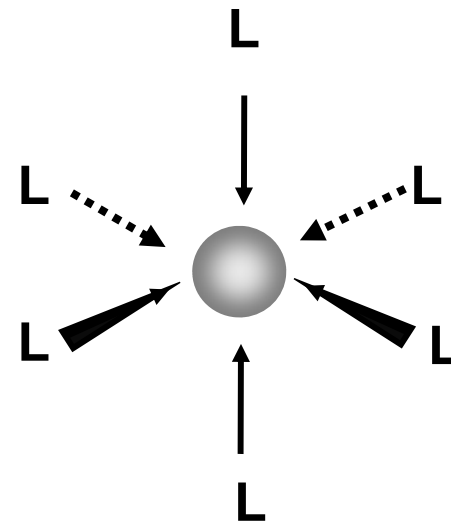
sp³d² hybridní orbitály

elektrony z F⁻, oktaedrický



d²sp³ hybridní orbitály

elektrony z NH₃, oktaedrický

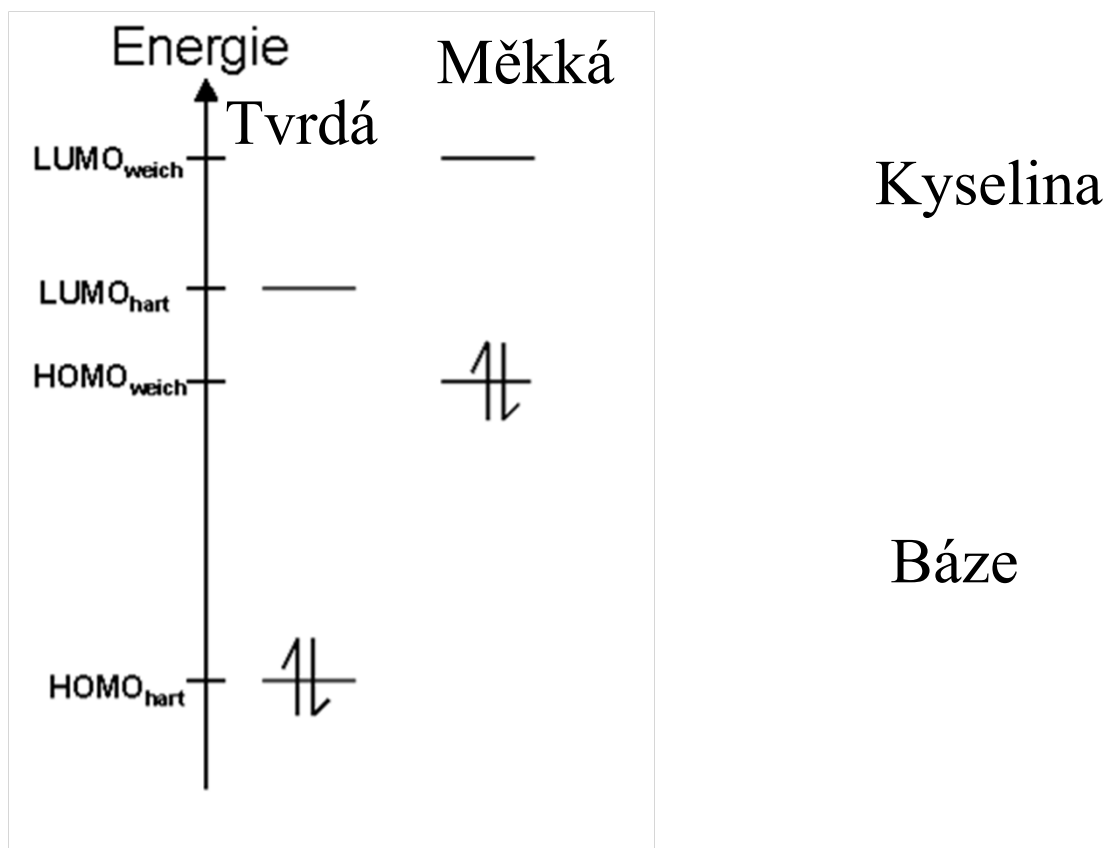


HSAB = Teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází

R. Pearson 1963

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

Nízká oxidační čísla jsou stabilizována CO , CN^-



Tvrdé donorní atomy

HSAB

Měkké 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

slabé
komplexy

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)

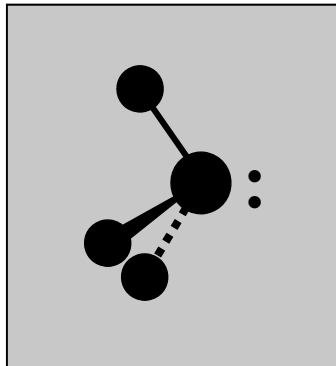
Malý náboj

Monodentátní ligandy

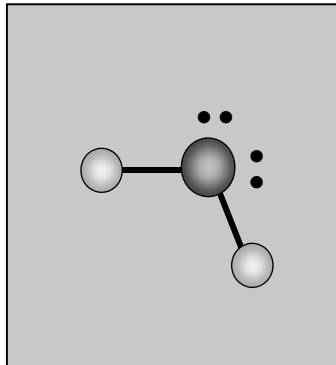
CO
oxid uhelnatý



Karbonyly kovů $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$



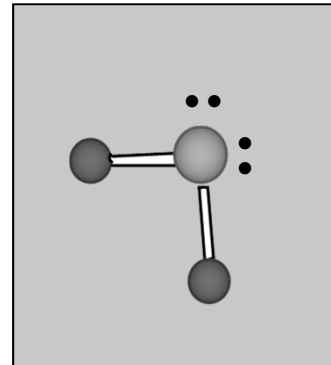
NH_3
amoniak



H_2O
voda

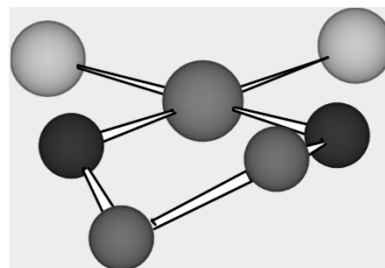
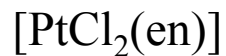
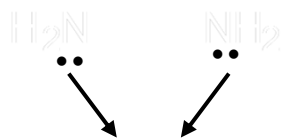


PPh_3
fosfan



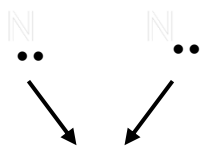
SR_2
thioether

Bidentátní ligandy

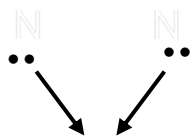


pětičlenný chelátový cyklus
čtvercově planární komplex

1,2-diaminoethan = ethylendiamin = en



2,2'-bipyridin
bipy



1,10-fenanthrolin
phen

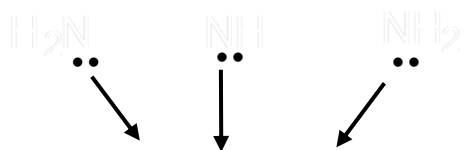


acetát = ac⁻

oxalát = ox²⁻

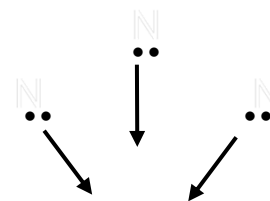
Chelatace - ligandy jsou vázány velmi pevně k centrálnímu atomu

Tridentální ligandy



diethylentriamin

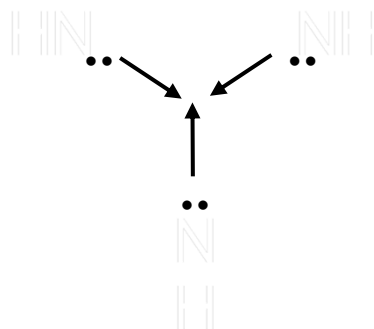
dien



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

tpy

1,2,4-triazacyklononan
makrocyclický ligand



Tetradentátní ligandy



tris(2-aminoethyl)amin

tren



porfyrin



ftalocyanin

Multidentátní ligandy

tetraanion kyseliny ethylendiamintetraoctové

EDTA



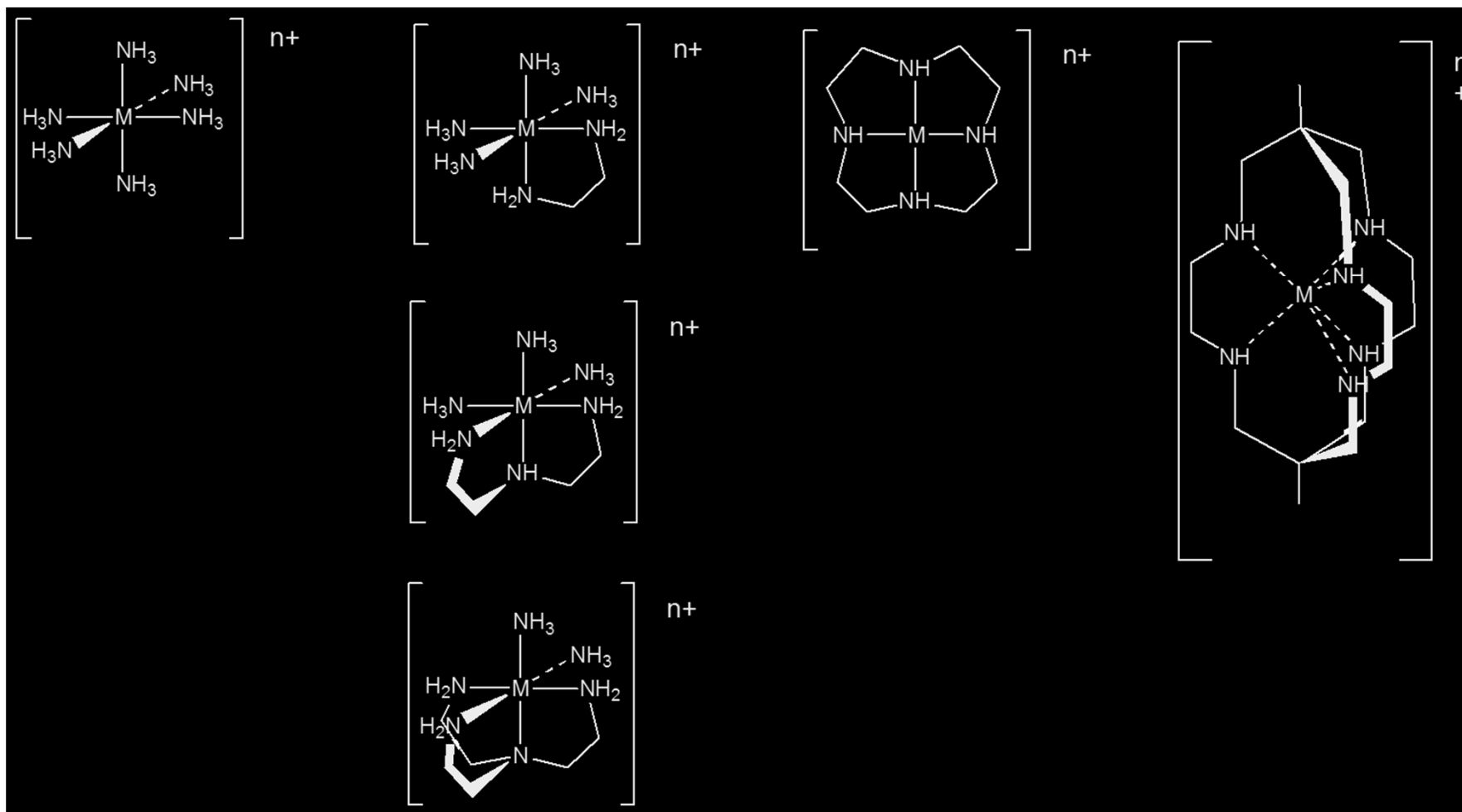
Topologie komplexů

komplexace

chelatace

makrocyclický efekt

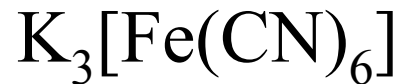
kryptátový efekt



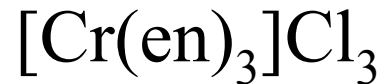
Názvosloví komplexních sloučenin - LIGANDY

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-
$C_2O_4^{2-}$	šřavelan	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	merkpto-
CN^-	kyanid	kyano-
SCN^-	thiokyanatan	thiokyanato-

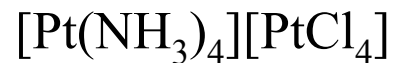
Názvosloví komplexních sloučenin



hexakynoželezitan tridraselný



chlorid **tris(ethylendiamin)chromitý**



tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý



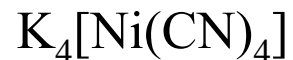
komplex triammin-trichlorokobaltitý



tetrakarbonyl niklu (nebo nikel)



tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný

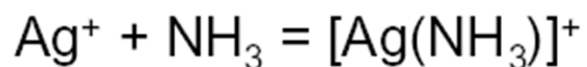


tetrakyanonikel(4-) tetradraselný

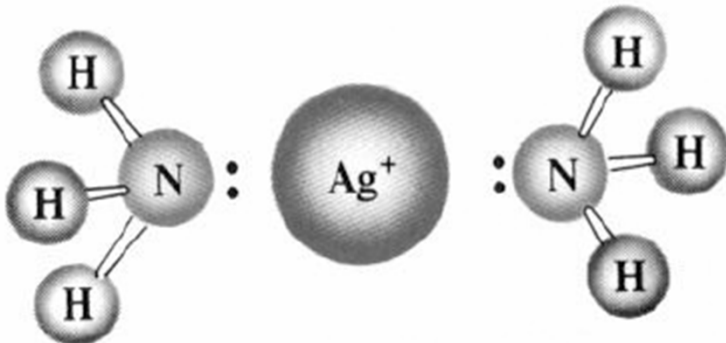
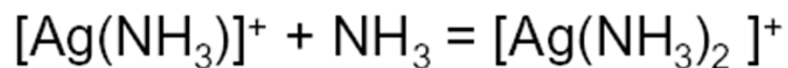
Stabilita komplexů

Konstanta stability komplexu

= rovnovážná konstanta reakce **tvorby** komplexu



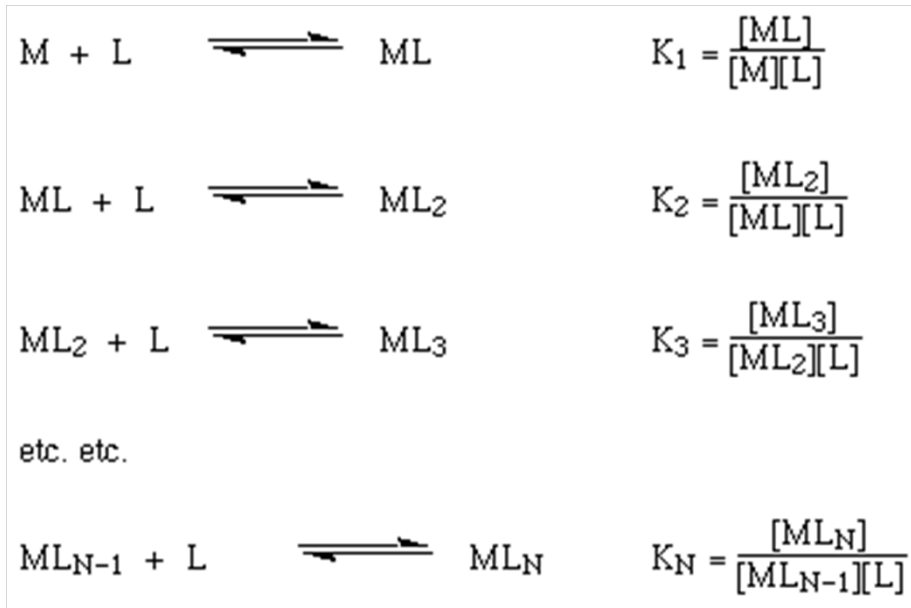
Vysoká hodnota K
= stabilní komplex



$$K_1 = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$
$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]}$$

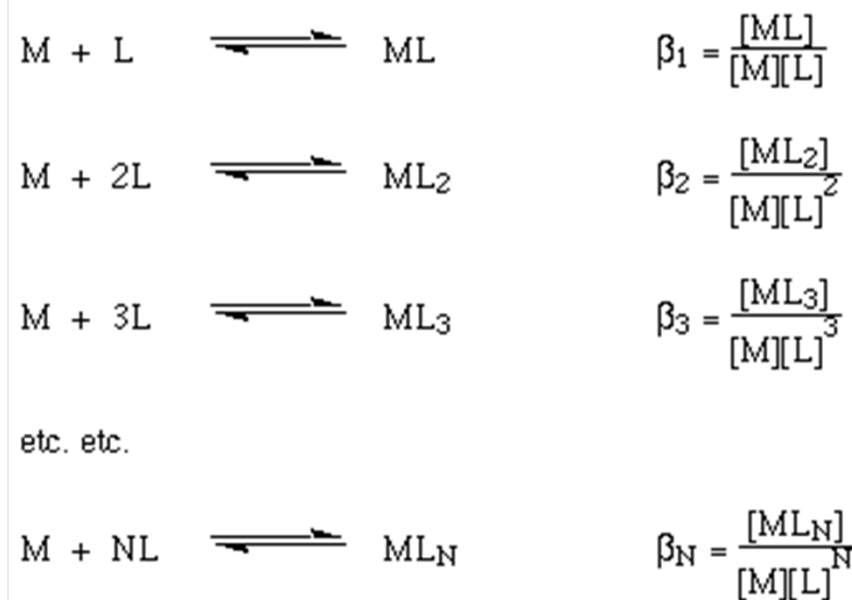
Stabilita komplexů

Konstanta stability komplexu ML_n



$$\begin{array}{l}
 \beta_1 = K_1 \\
 \beta_2 = K_1 K_2 \\
 \beta_3 = K_1 K_2 K_3 \\
 \\
 \beta_N = K_1 K_2 K_3 \dots K_N
 \end{array}$$

Celková konstanta stability komplexu



Stabilita komplexů

Komplex	lg β	Komplex	lg β
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	13
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	13	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	44
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	21	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	35
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	37	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	29
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	10
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$	27

Který komplex je stabilnější?

2001 Řím

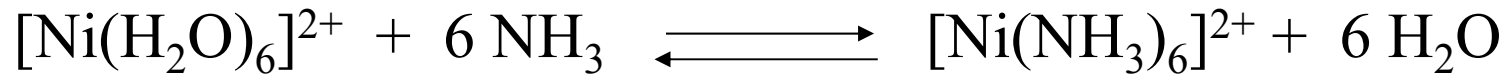
Teroristický útok 4 Marokánců
na rozvod pitné vody

”kyanidem”

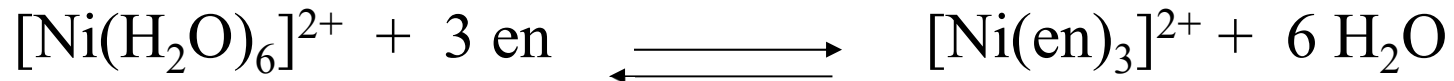
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Chelátový efekt

$$\log K = 8.61$$



$$\log K = 18.28$$



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

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

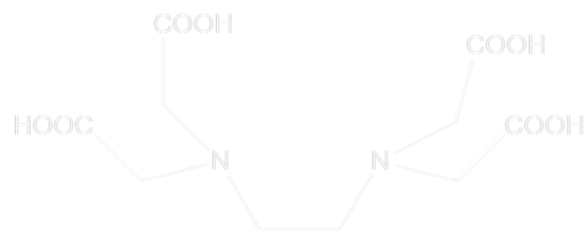
ΔS vysoká pro chelataci, vzniká více částic

– tvorba chelátu je podporována růstem entropie

Cheláty, makrocycly, kryptáty

EDTA

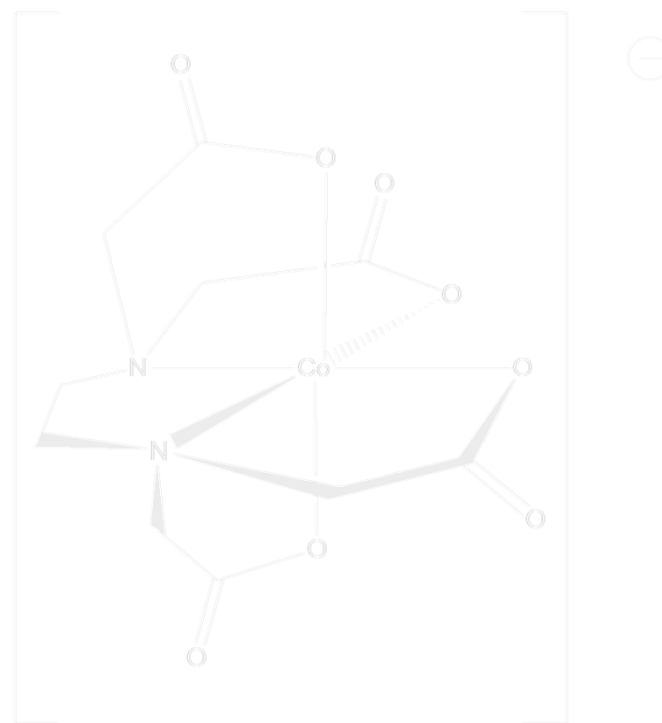
kyselina ethylendiamintetraoctová



Chelatační terapie Pb otravy

Chelatometrie

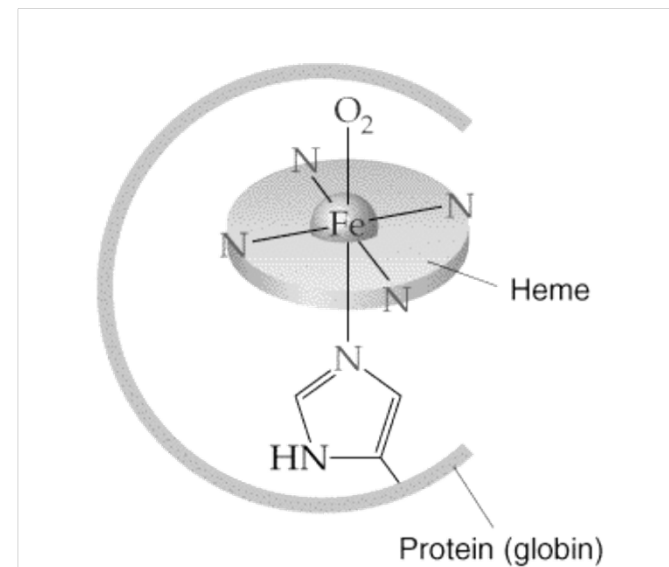
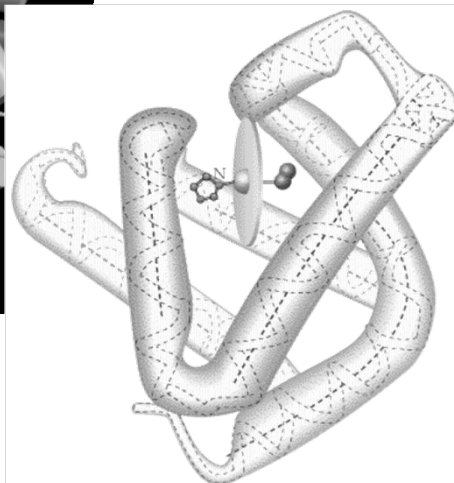
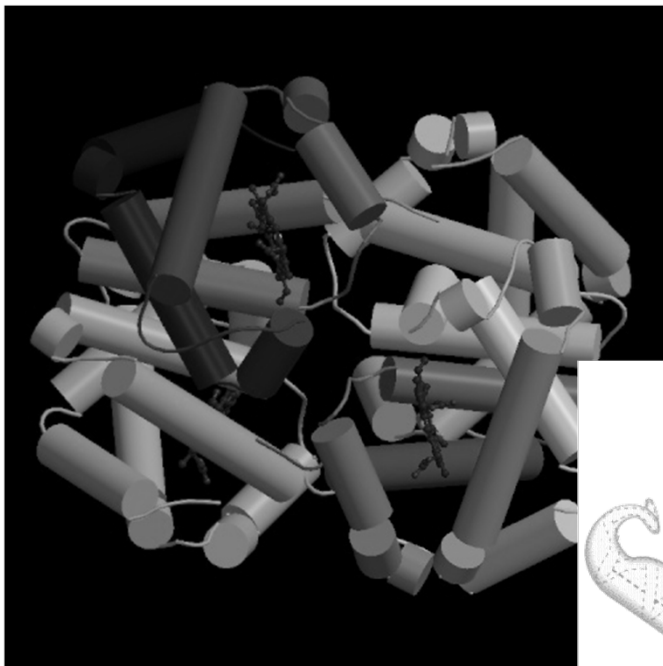
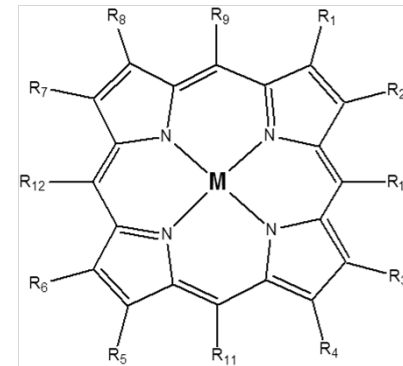
Rozpouští CaCO_3



Cheláty, makrocykly, kryptáty

Metaloporfyriny:

M = Fe (hem), Mg (chlorofyl), Co (B_{12})



Tvary komplexních molekul a iontů

Prvky hlavních skupin

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

(kulově symetrické rozložení d-elektronové hustoty)

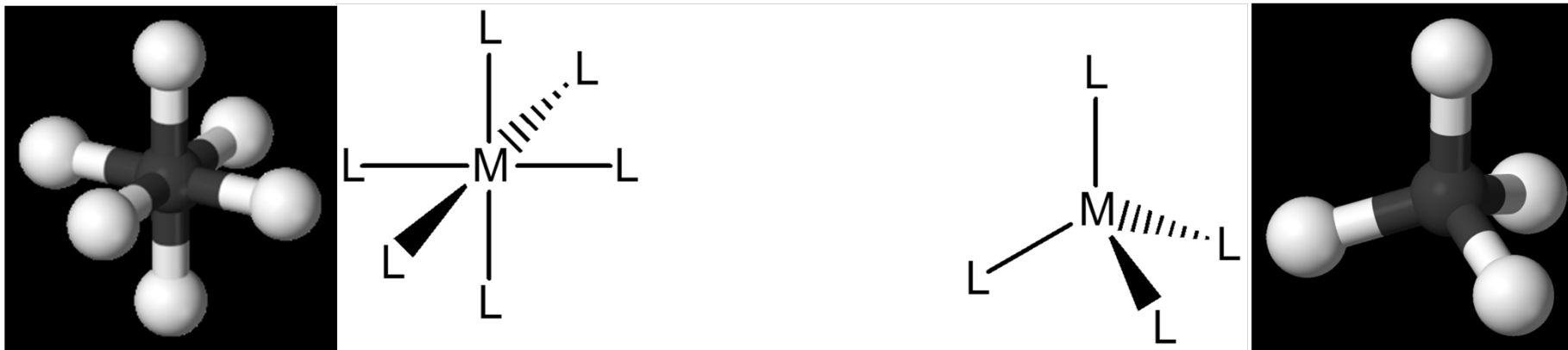
Přechodné prvky s d^n konfigurací

>>>>>>>>>> Teorie ligandového pole

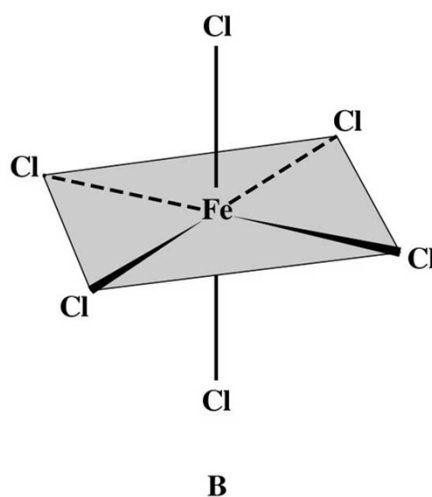
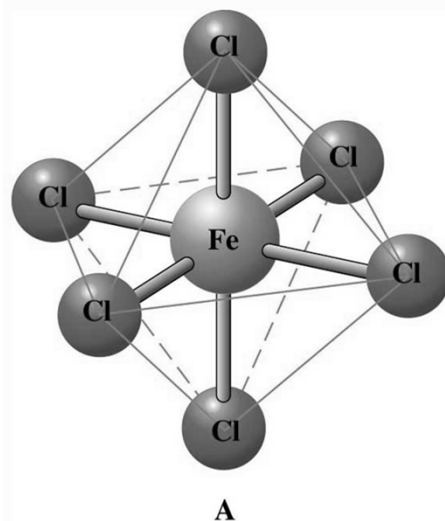
(Nelze použít VSEPR

- nesymetrické rozložení d-elektronové hustoty)

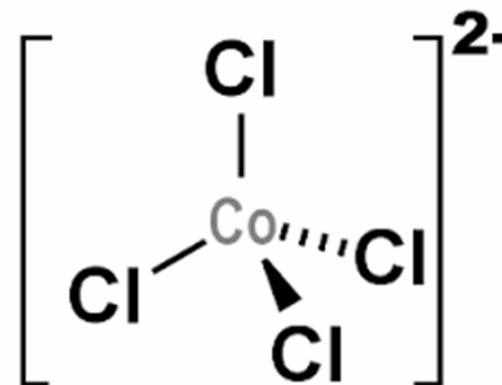
Nejdůležitější tvary komplexních částic



Oktaedrické komplexy O_h



Tetraedrické komplexy T_d

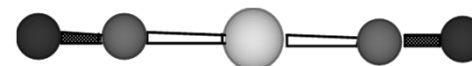
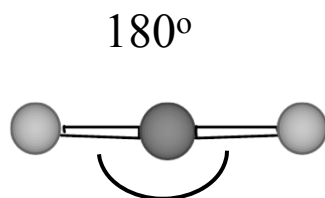


Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 2

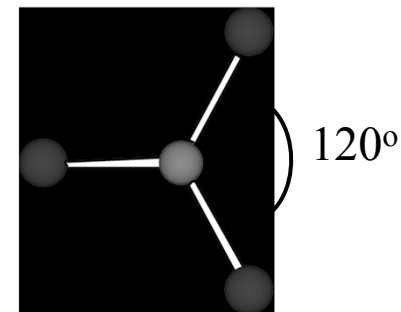
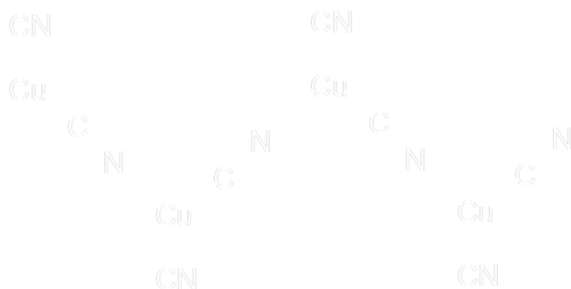
Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)

lineární



Koordinační číslo 3

trigonálně planární



Nejdůležitější tvary komplexních částic

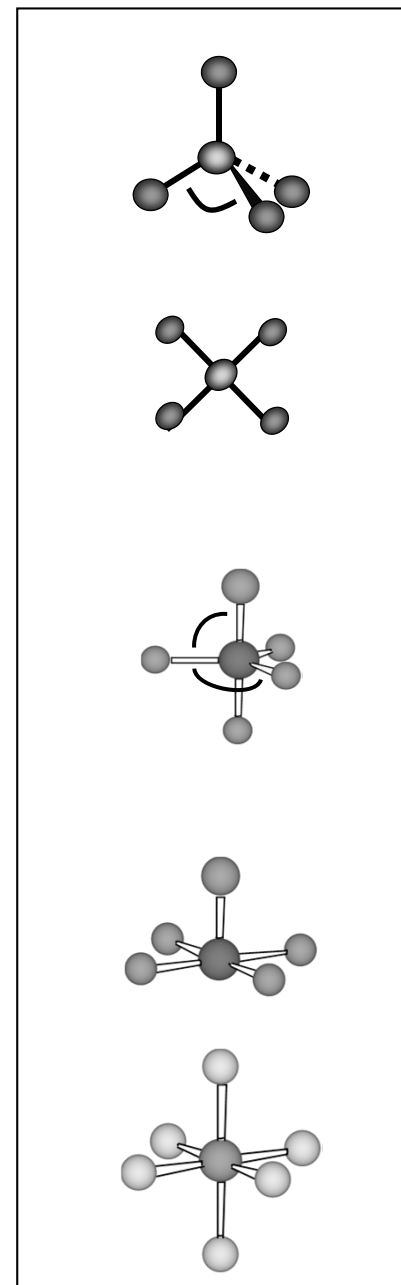
Tetraedrický $109^{\circ} 28'$ C.N. 4

Čtvercově planární 90° C.N. 4

Trigonálně bipyramidální $120^{\circ} + 90^{\circ}$ C.N. 5

Čtvercově pyramidální 90° C.N. 5

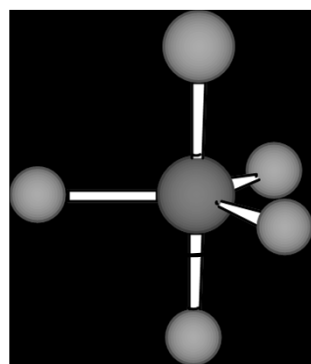
Oktaedrický 90° C.N. 6



Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 5

Trigonálně bipyramidální

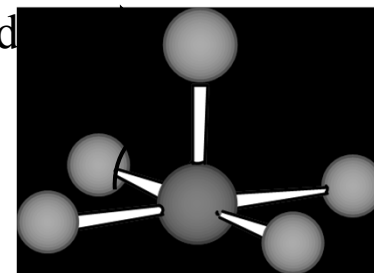


axiální ligandy

ekvatoriální ligandy

Čtvercově pyramidální

apikální ligand



bazální ligandy

Tyto dvě struktury mají velmi podobnou energii

Izomerie komplexních sloučenin

Konstituční (strukturní) izomerie

Vazebná

Koordinační

Ionizační

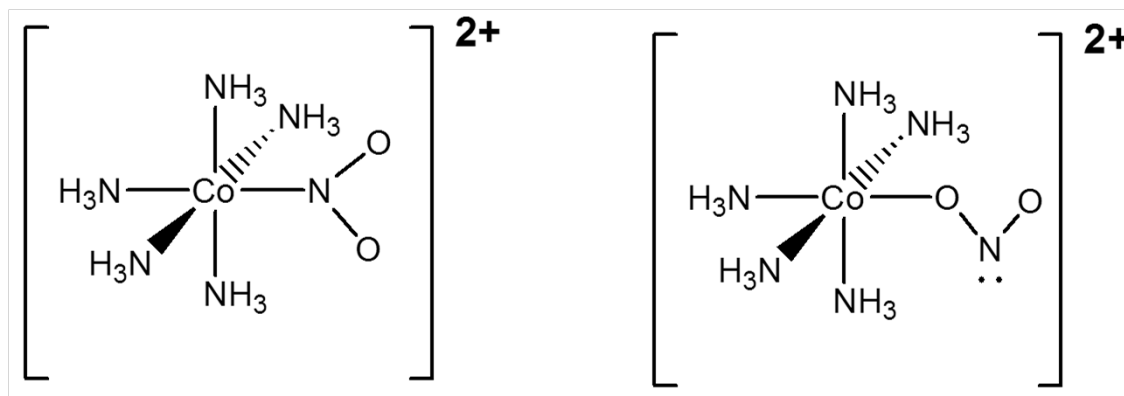
Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická

Optická

Konstituční (strukturní) izomerie

Vazebná: SCN^- , NO_2^- , OCN^-

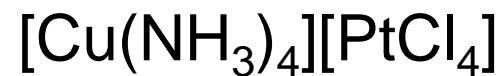
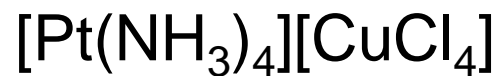


nitro-

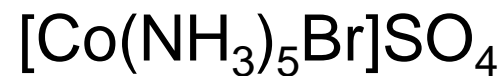
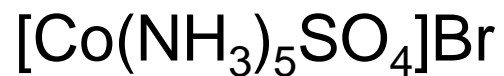
nitrito-

Konstituční (strukturní) izomerie

Koordinační:

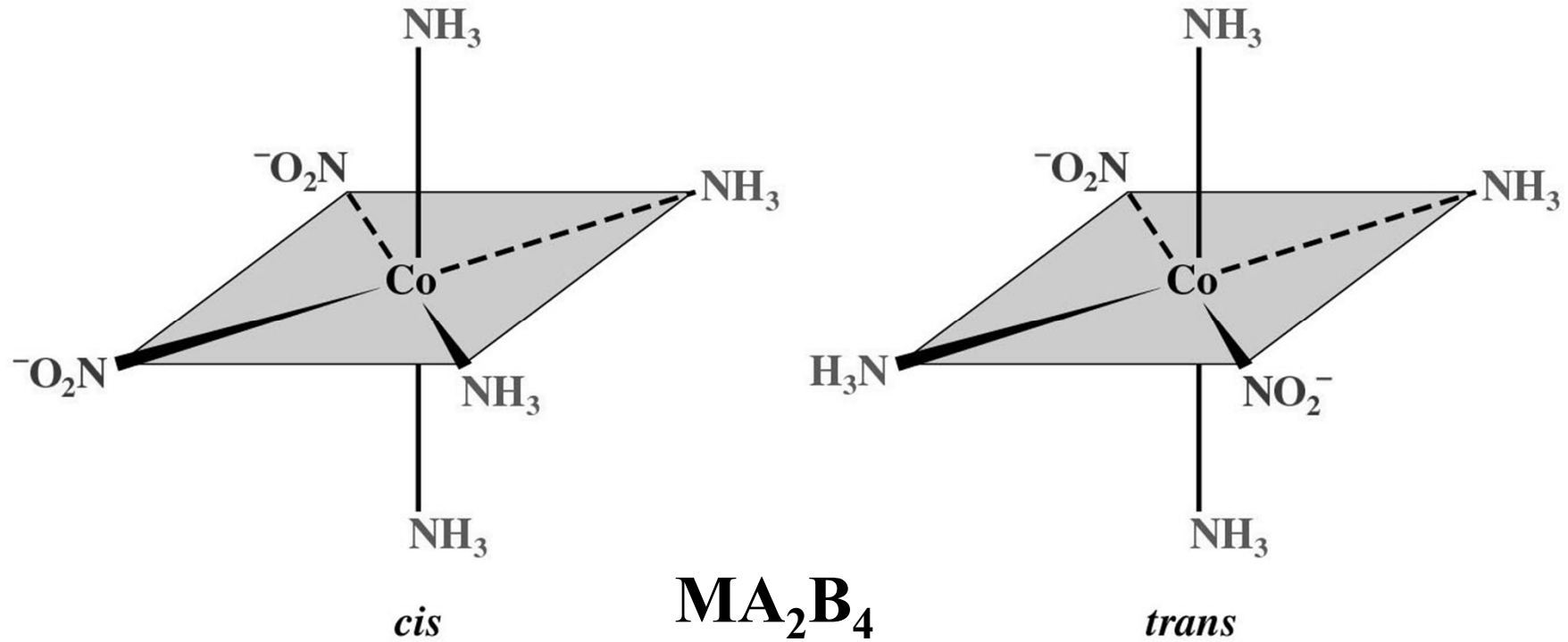


Ionizační:



Prostorová (stereo) izomerie

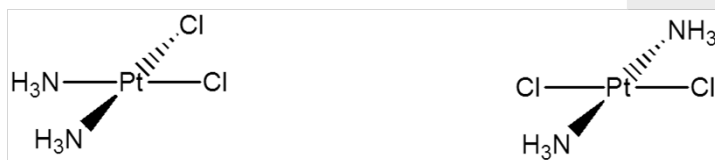
Geometrická: cis-trans, diastereomery



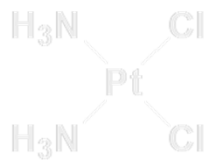
Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická:
cis-trans,
diastereomery

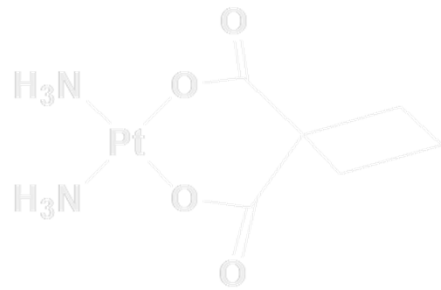
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Ball-and-stick model		
Structural formula	<p><i>cis</i></p> <pre> Cl NH3 \ / Pt / \ Cl NH3 </pre>	<p><i>trans</i></p> <pre> Cl NH3 \ / Pt / \ H3N Cl </pre>
Color	Orange-yellow	Pale yellow
Solubility	0.252 g/100 g H ₂ O	0.037 g/100 g H ₂ O



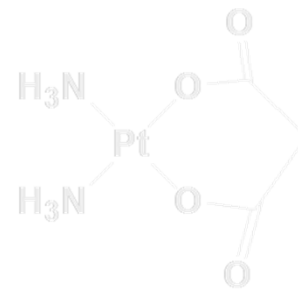
Protinádorové léky



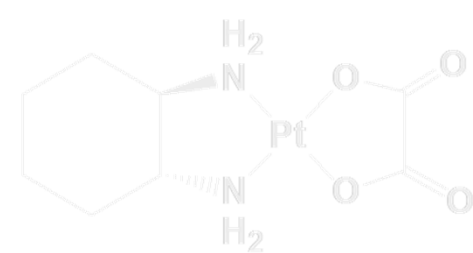
Cisplatin



Carboplatin

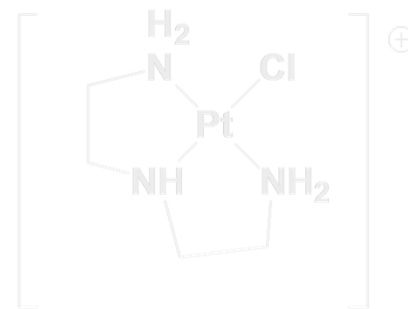


Nedaplatin



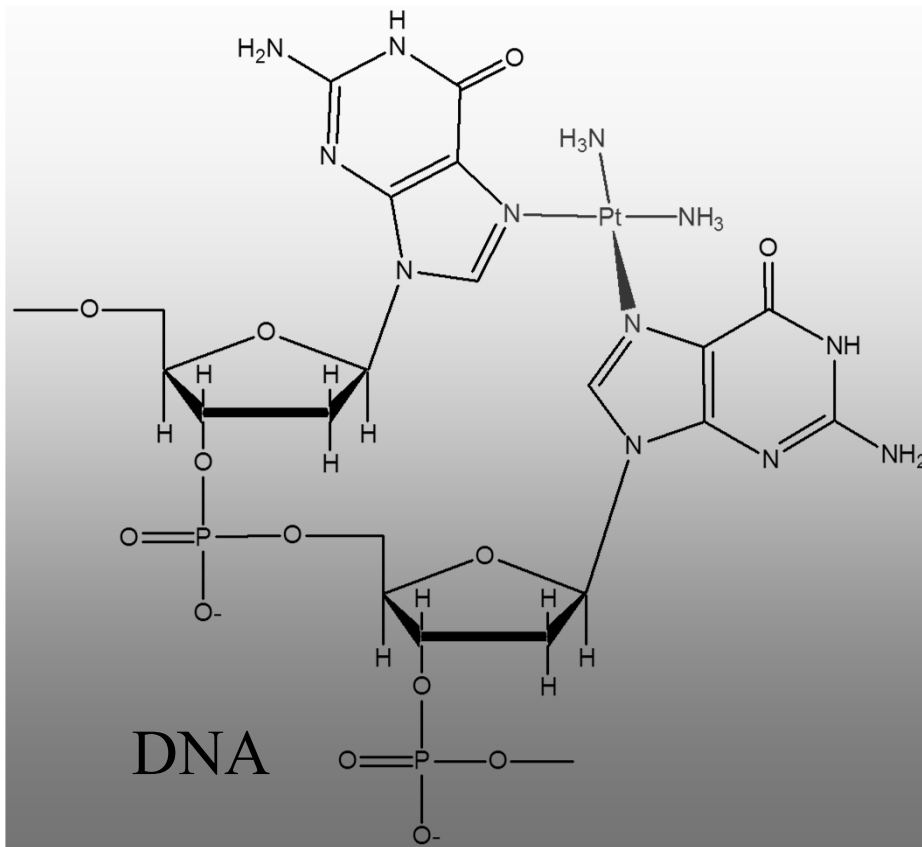
Oxaliplatin

Neaktivní látky



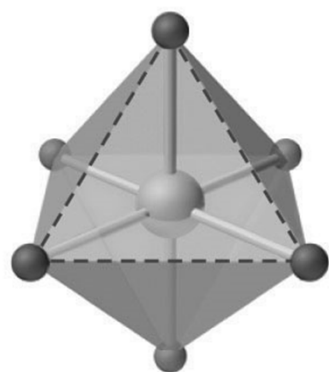
Prostorová (stereo) izomerie

Cisplatina = kancerostatikum

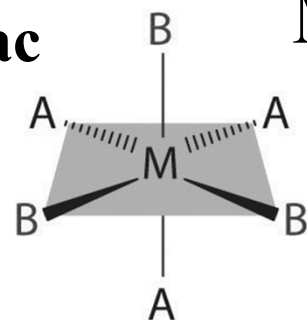


Prostorová (stereo) izomerie

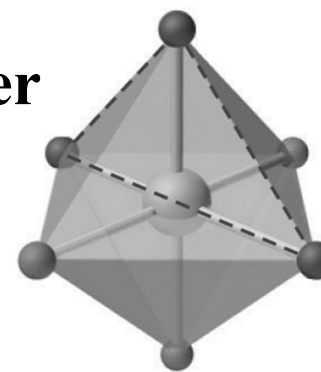
Geometrická: mer-fac, diastereomery



fac

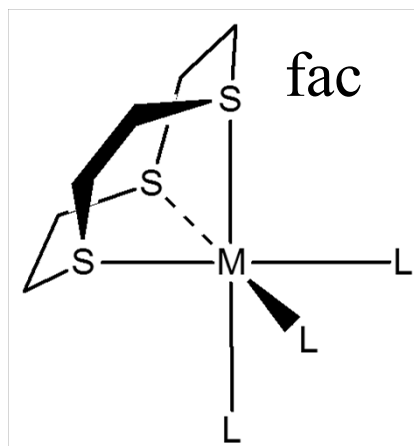


mer

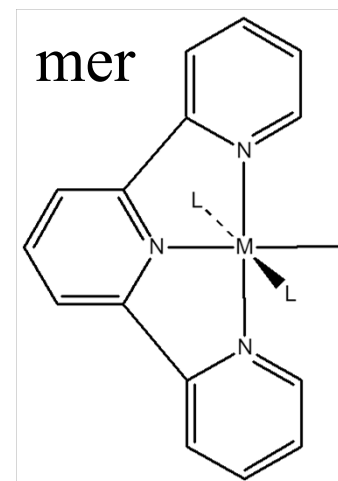
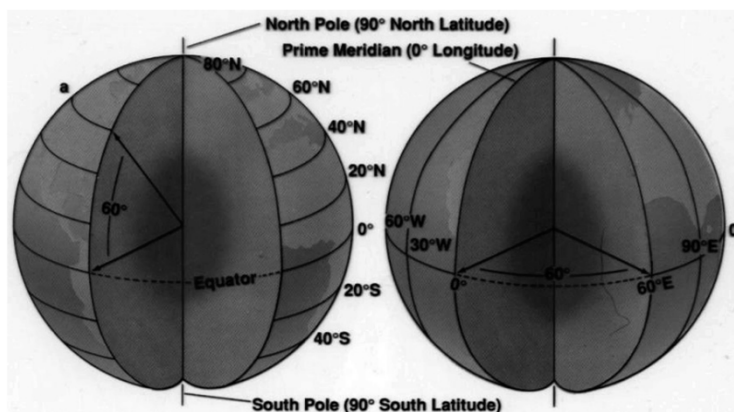


MA₃B₃ octahedral complex, *fac* isomer

MA₃B₃ octahedral complex, *mer* isomer



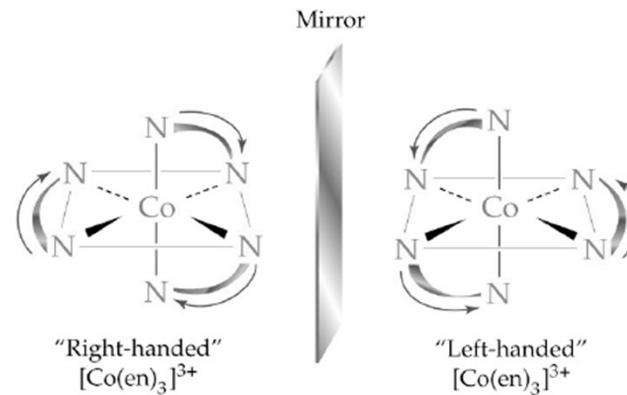
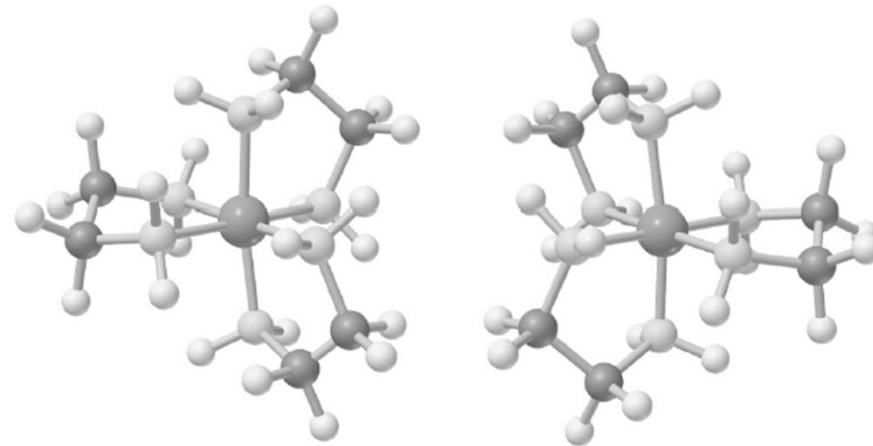
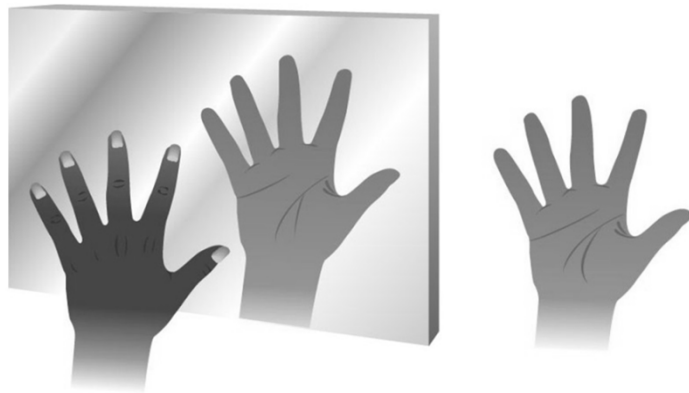
fac



mer

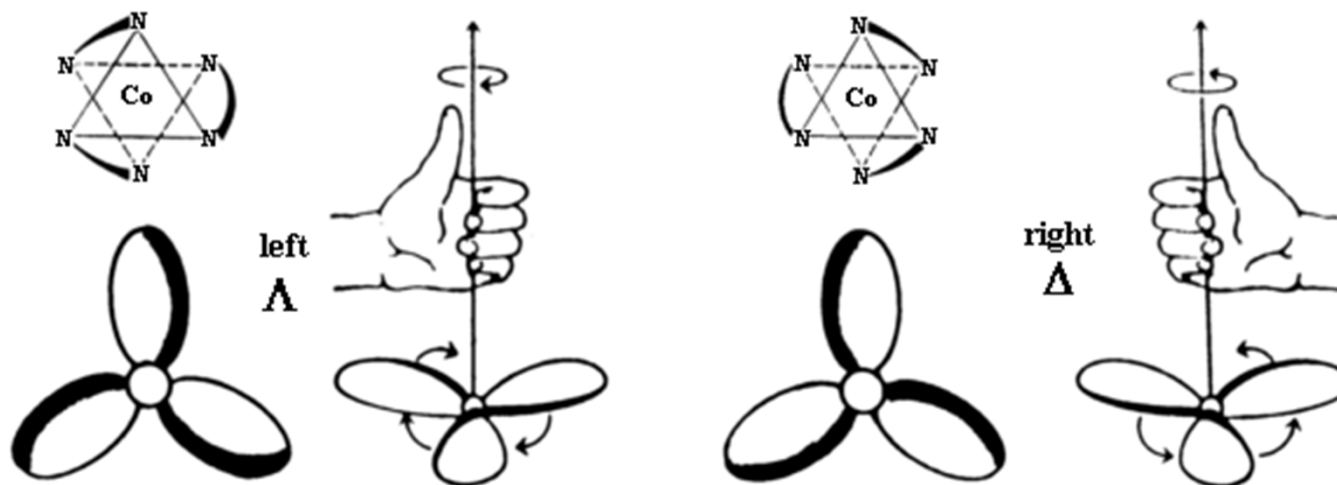
Prostorová (stereo) izomerie

Optická izomerie - chiralita - enantiomery



Prostorová (stereo) izomerie

Optická: enantiomery

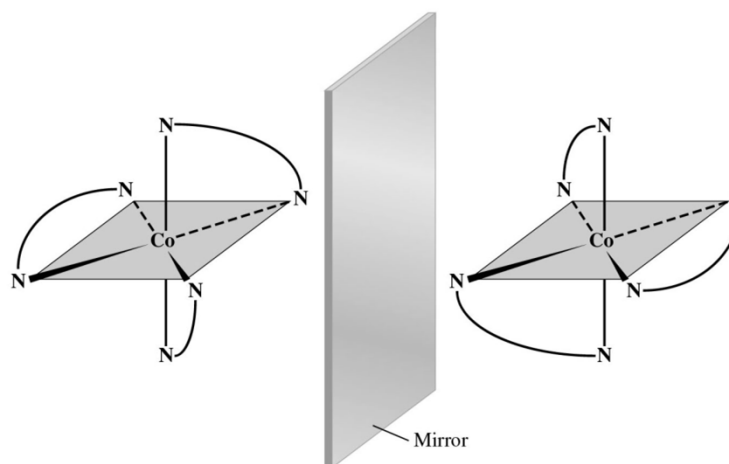


Chiralita

Molekula nemá S_n

S_1 = rovina symetrie

S_2 = střed symetrie



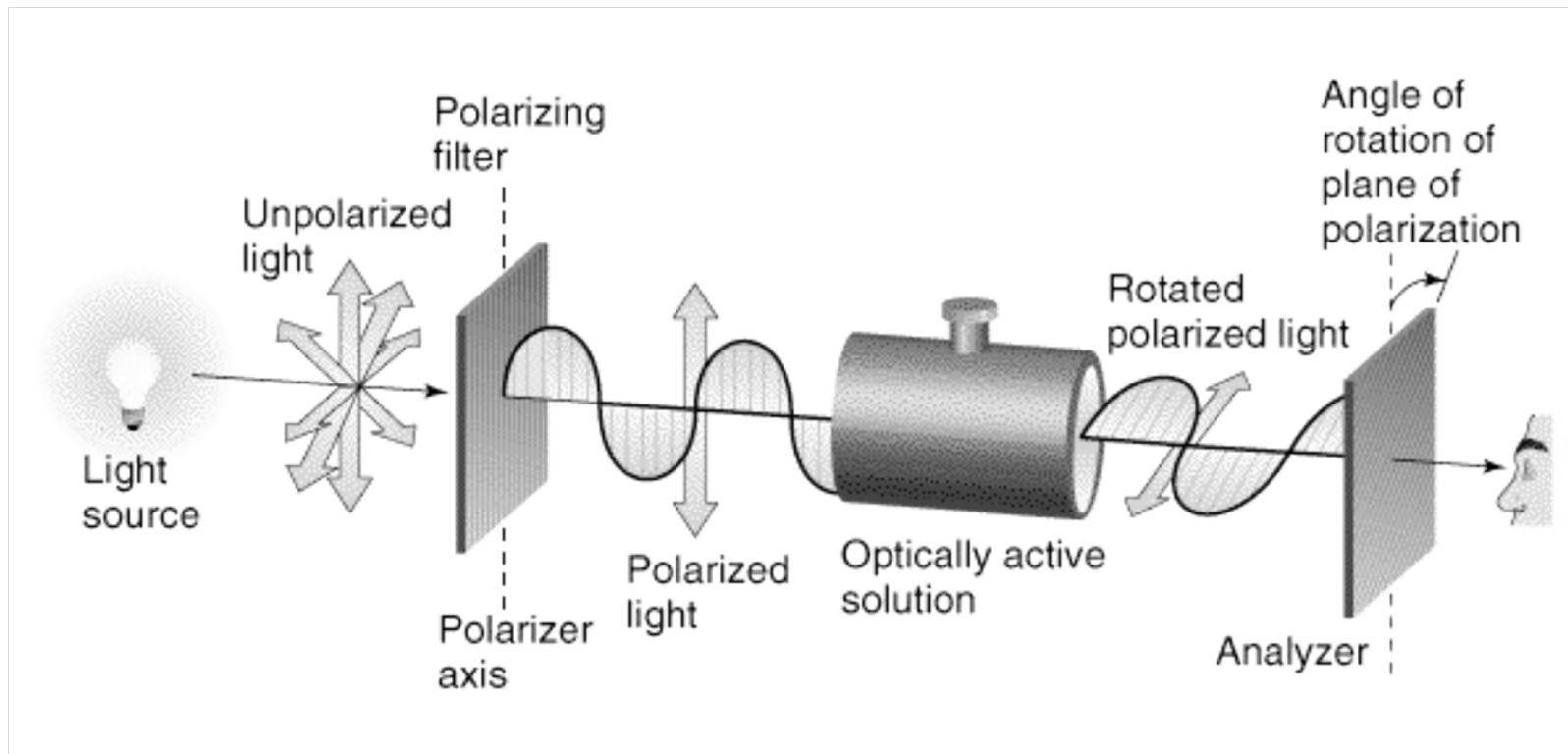
Optická rotace

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 analyzátozem – druhý filtr



Popis vazby v komplexech

1) Teorie valenčních vazeb (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)

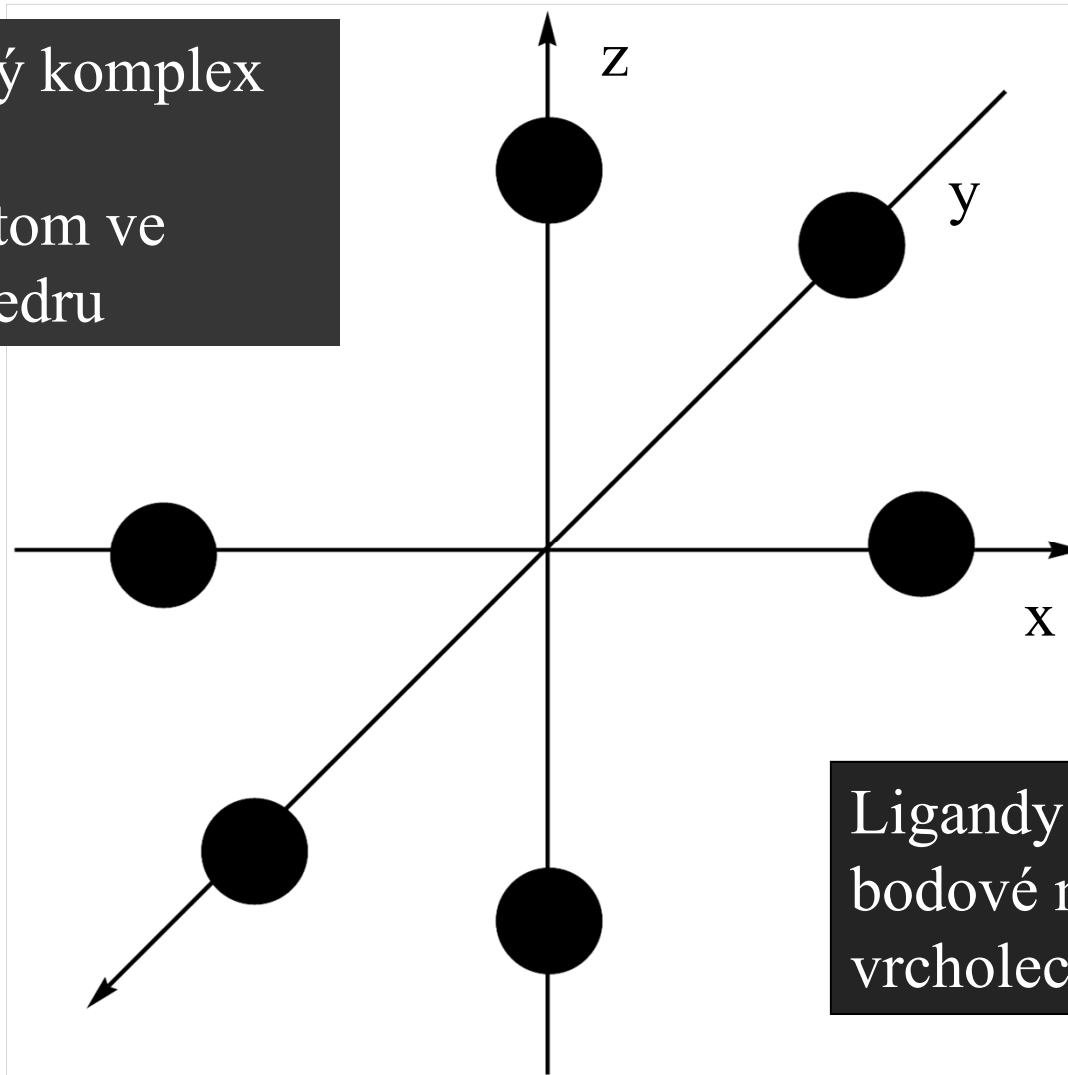
1935, modifikace J. H. Van Vleck Podíl kovalence

4) Teorie molekulových orbitalů (MO)

Teorie ligandového pole

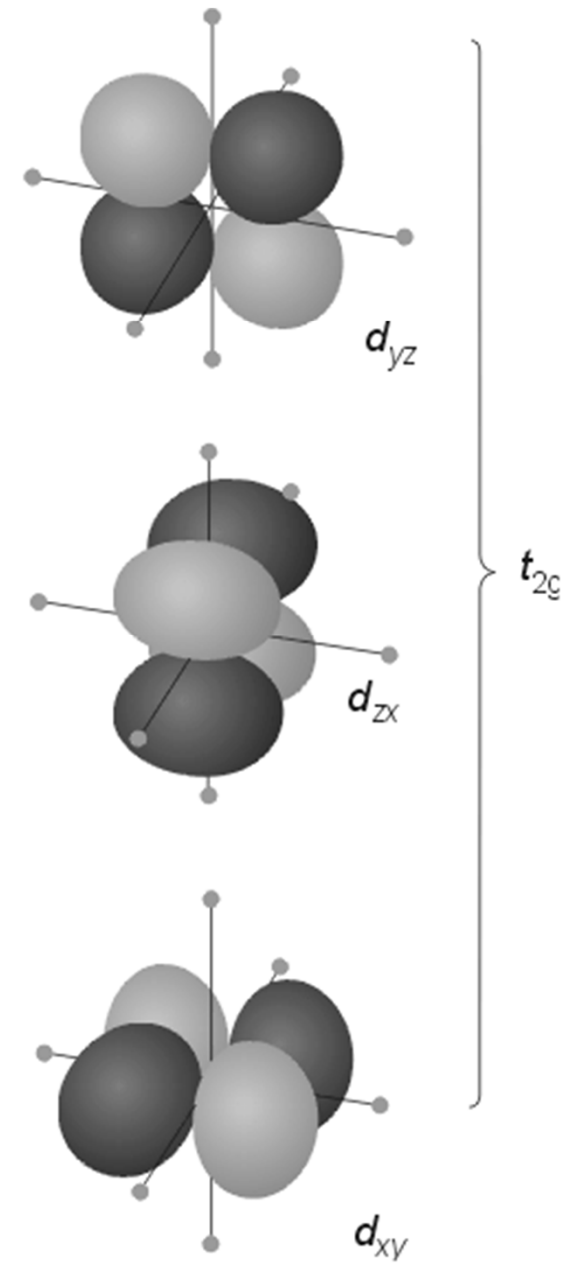
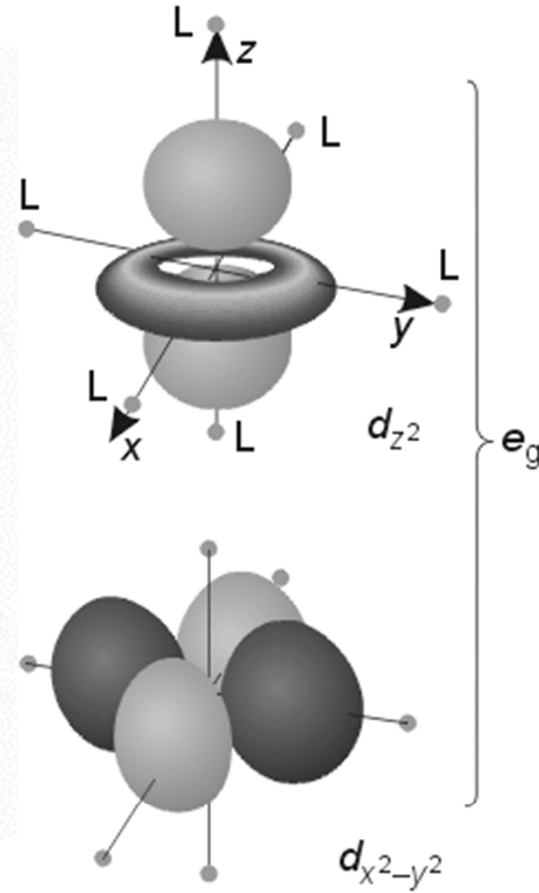
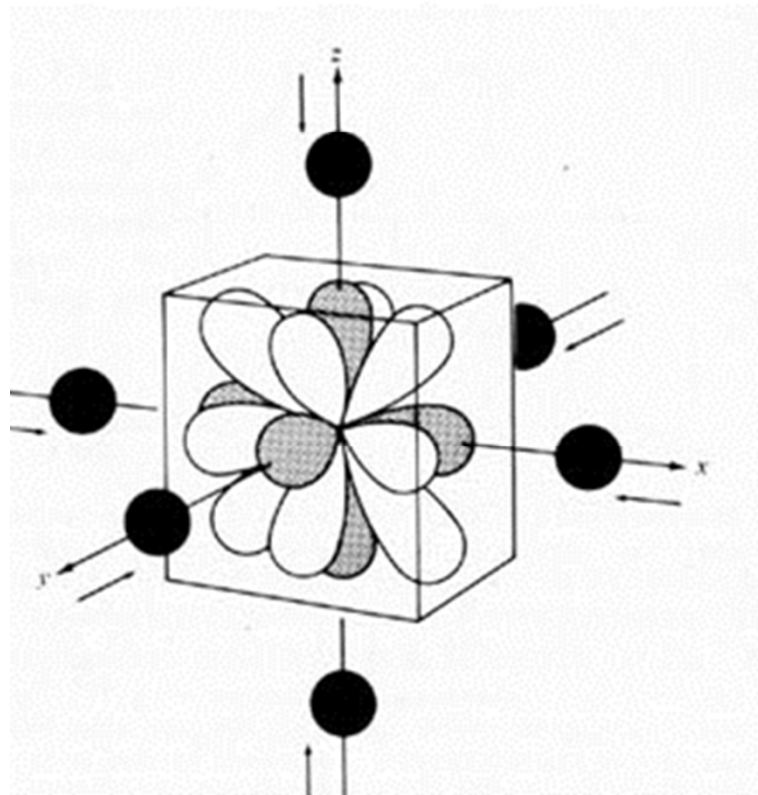
Oktaedrický komplex

Centrální atom ve
středu oktaedru

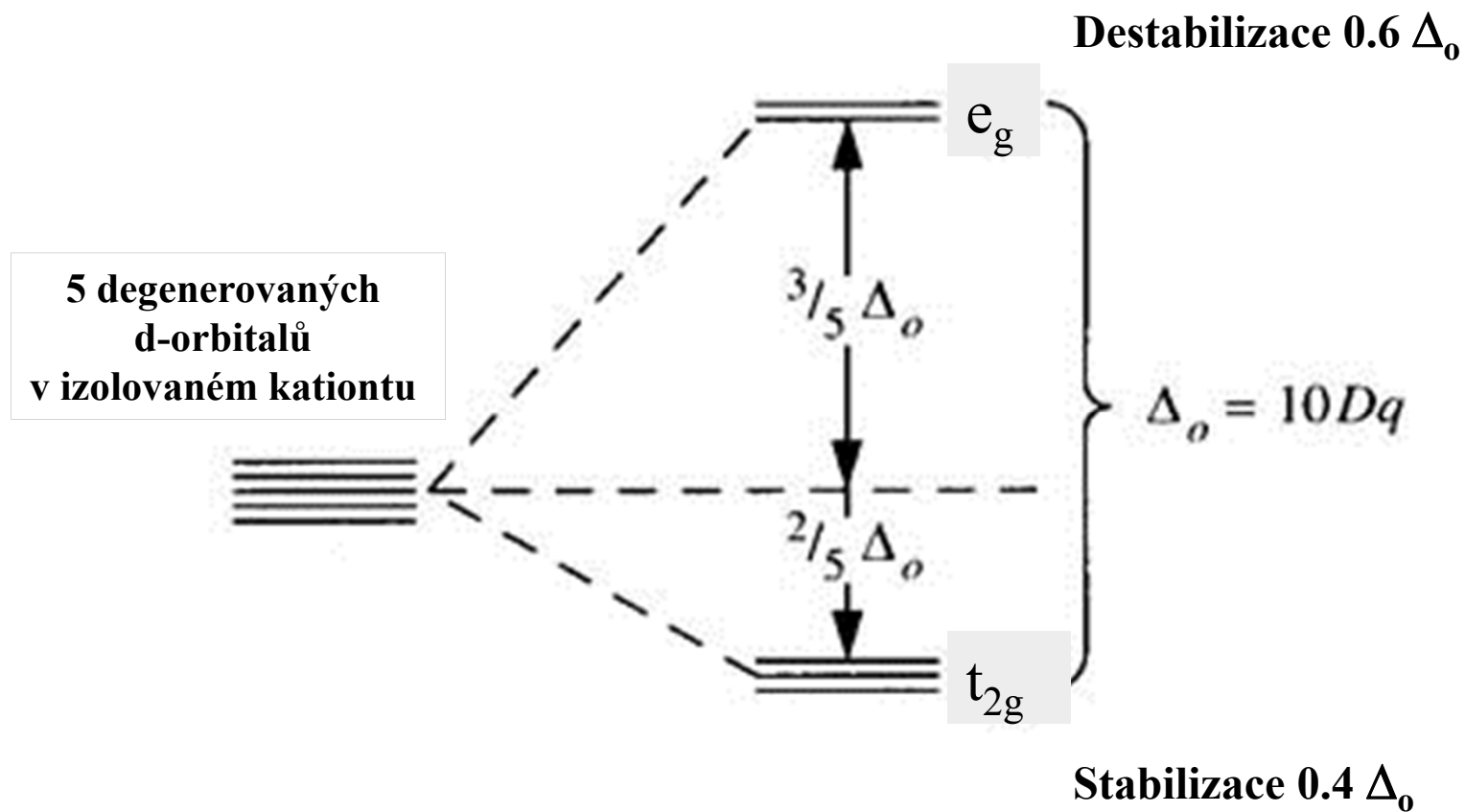


Ligandy jako záporné
bodové náboje ve
vrcholech oktaedru

d-orbitals v oktaedrickém poli ligandů



Rozštěpení d-hladin v O_h poli



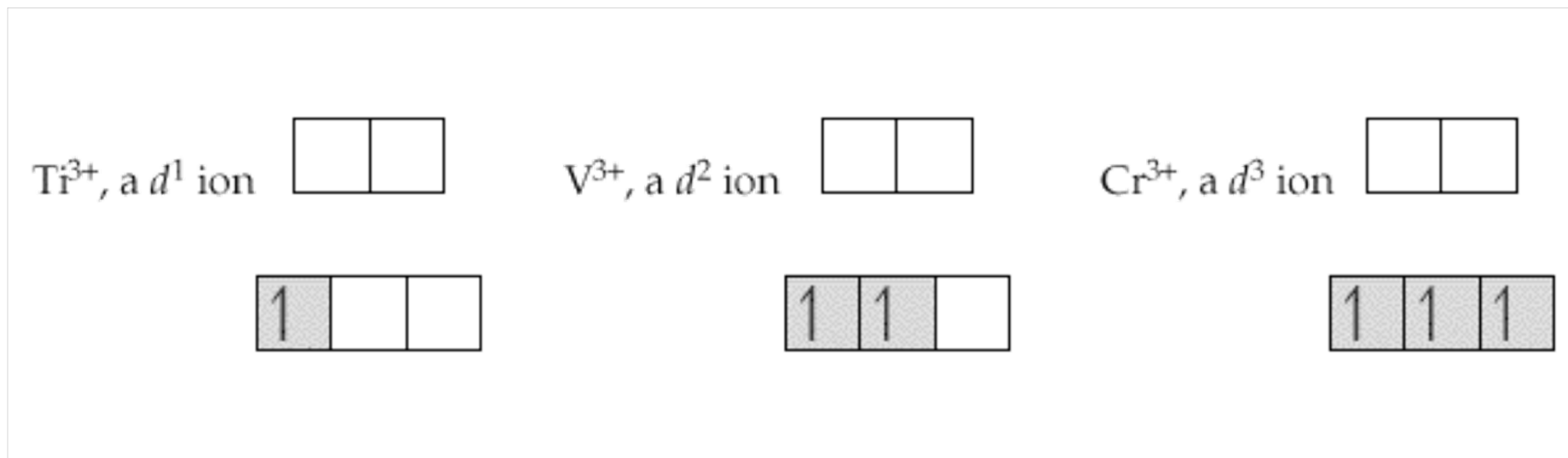
Rozštěpení d-hladin v O_h poli

Obsazení energetických hladin elektrony:

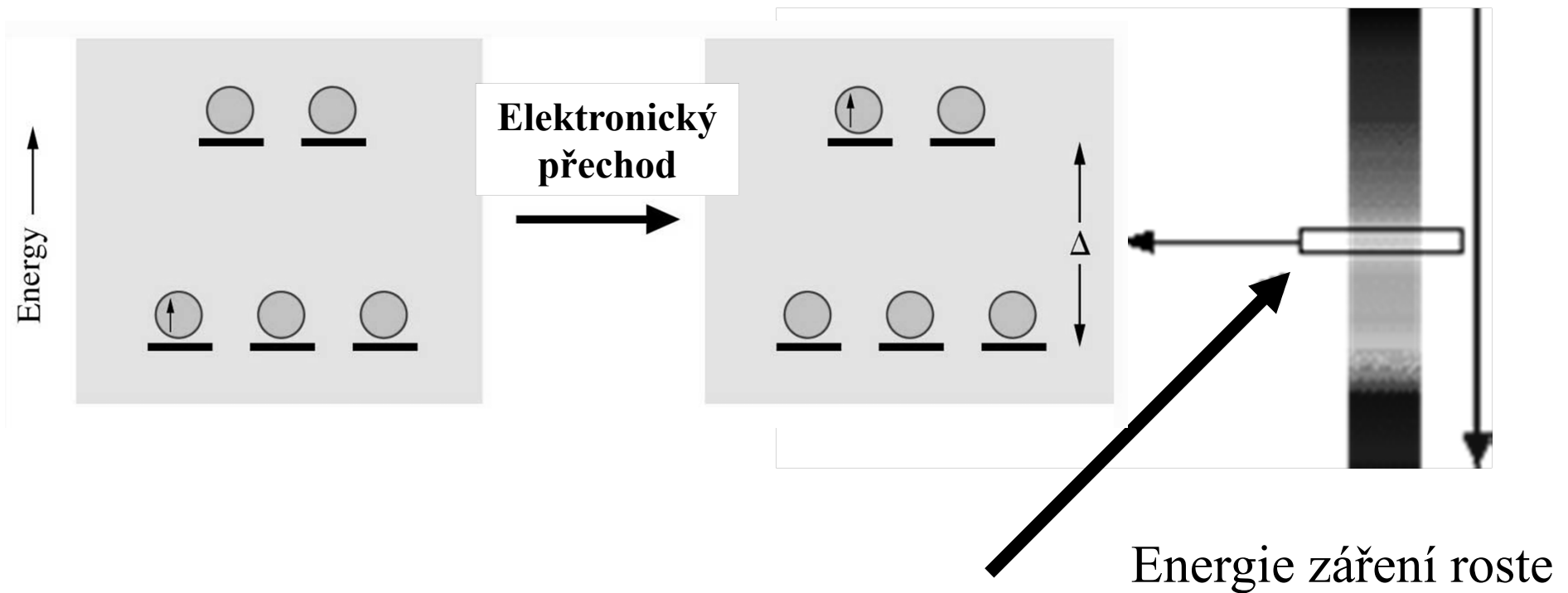
Výstavbový princip

Hundovo pravidlo

Pauliho princip

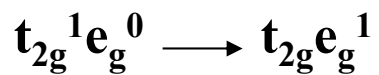
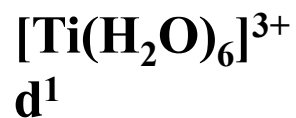
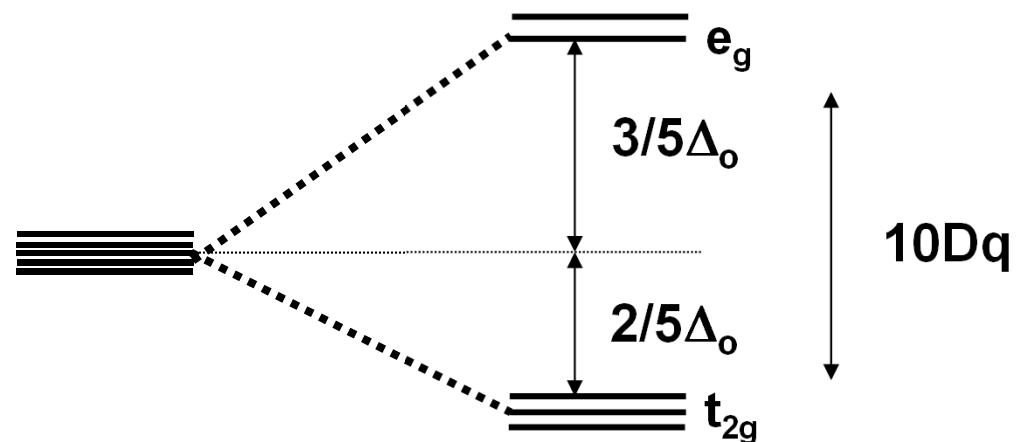


Elektronické přechody



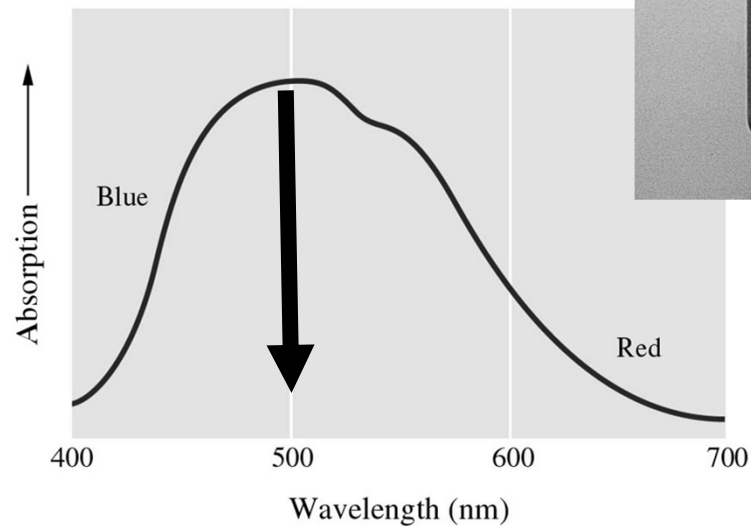
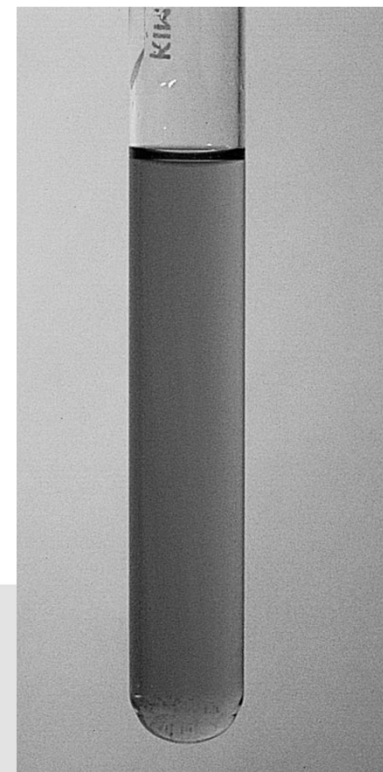
Tato energie je právě dostatečná pro excitaci elektronu

Rozštěpení d-hladin v O_h poli

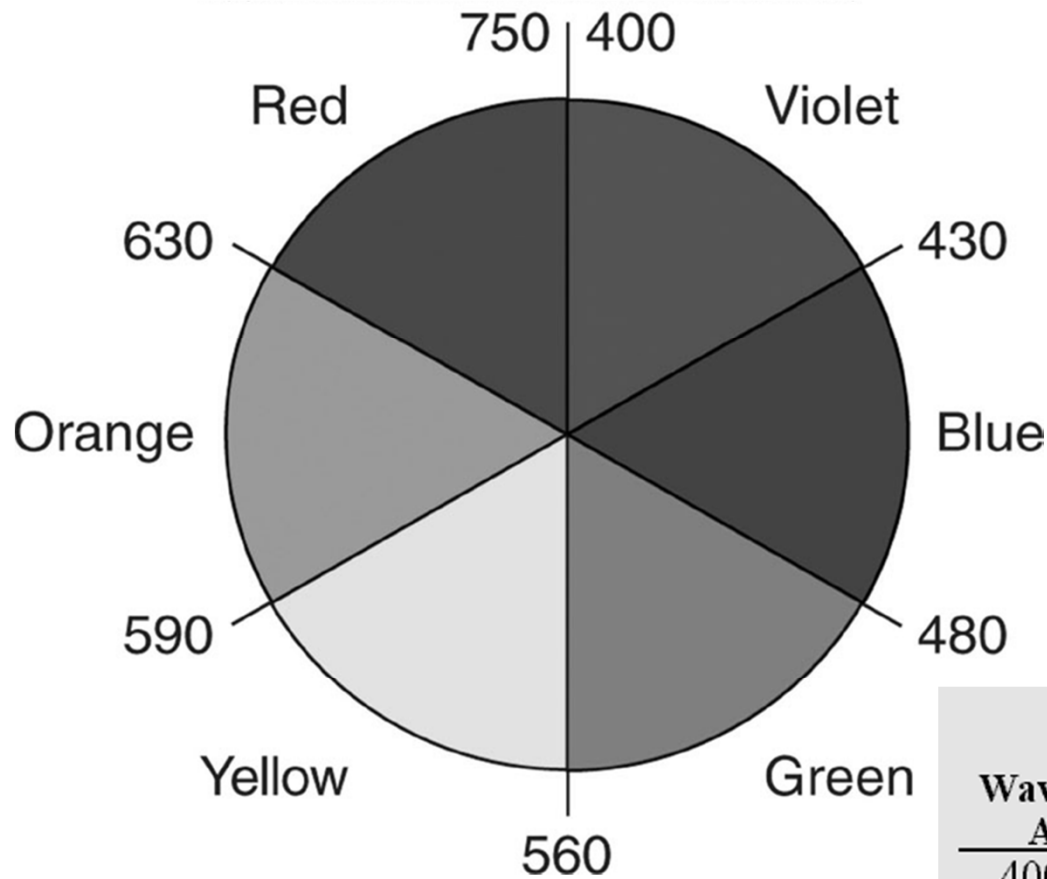


růžový

$243 \text{ kJ mol}^{-1} (\Delta_o)$



UV-vis absorpční spektrum



Absorbované světlo

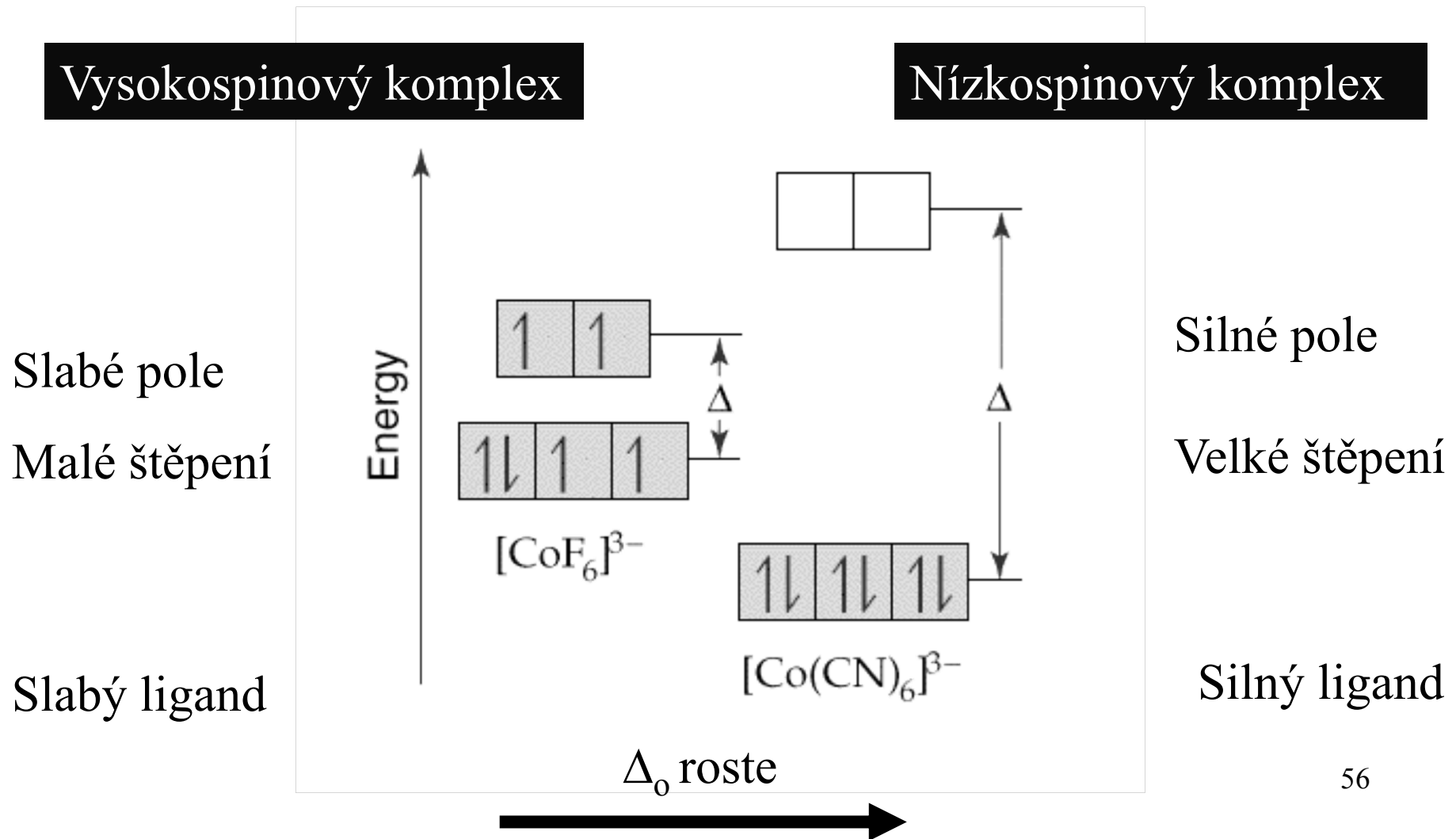
Prošlé světlo

Maximum při 500 nm

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

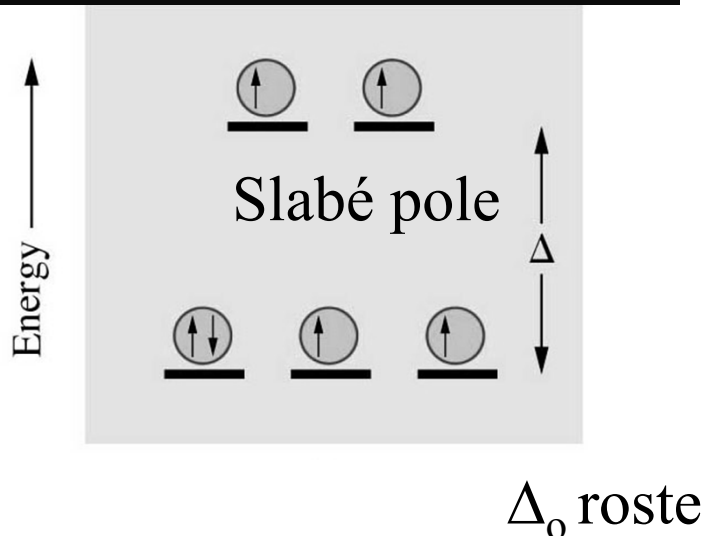
E

Rozštěpení d-hladin v O_h poli

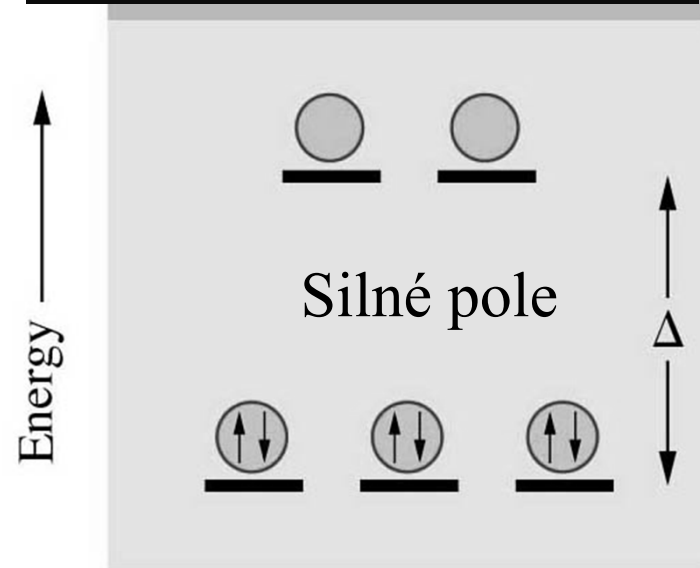


Stabilizační energie ligandového pole, CFSE

Vysokospinové komplexy



Nížkospinové komplexy



Slabé pole

$\Delta_0 < P$ (párovací energie)

Vysokospinové komplexy

Silné pole

$\Delta_0 > P$ (párovací energie)

Nížkospinové komplexy ⁵⁷

Stabilizační energie ligandového pole

(CFSE = Crystal Field Stabilization Energy)

Slabé pole

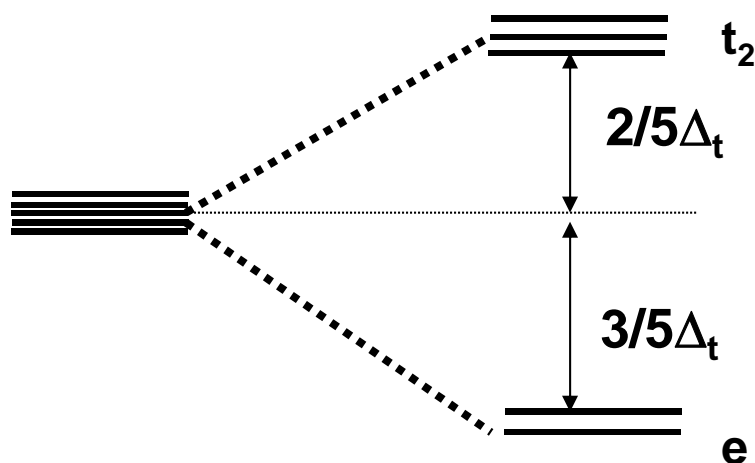
Silné pole

		e	CFSE		e	CFSE
d¹	t_{2g}¹	1	0.4 Δ_o	t_{2g}¹	1	0.4 Δ_o
d²	t_{2g}²	2	0.8 Δ_o	t_{2g}²	2	0.8 Δ_o
d³	t_{2g}³	3	1.2 Δ_o	t_{2g}³	3	1.2 Δ_o
d⁴	t_{2g}³ e_g¹	4	0.6 Δ_o	t_{2g}⁴	2	1.6 Δ_o
d⁵	t_{2g}³ e_g²	5	0.0 Δ_o	t_{2g}⁵	1	2.0 Δ_o
d⁶	t_{2g}⁴ e_g²	4	0.4 Δ_o	t_{2g}⁶	0	2.4 Δ_o
d⁷	t_{2g}⁵ e_g²	3	0.8 Δ_o	t_{2g}⁶ e_g¹	1	1.8 Δ_o
d⁸	t_{2g}⁶ e_g²	2	1.2 Δ_o	t_{2g}⁶ e_g²	2	1.2 Δ_o

$$\text{CFSE} = (n \text{ t}_{2g}) 0.4 \Delta_o - (n \text{ e}_g) 0.6 \Delta_o$$

e = počet nepárových elektronů

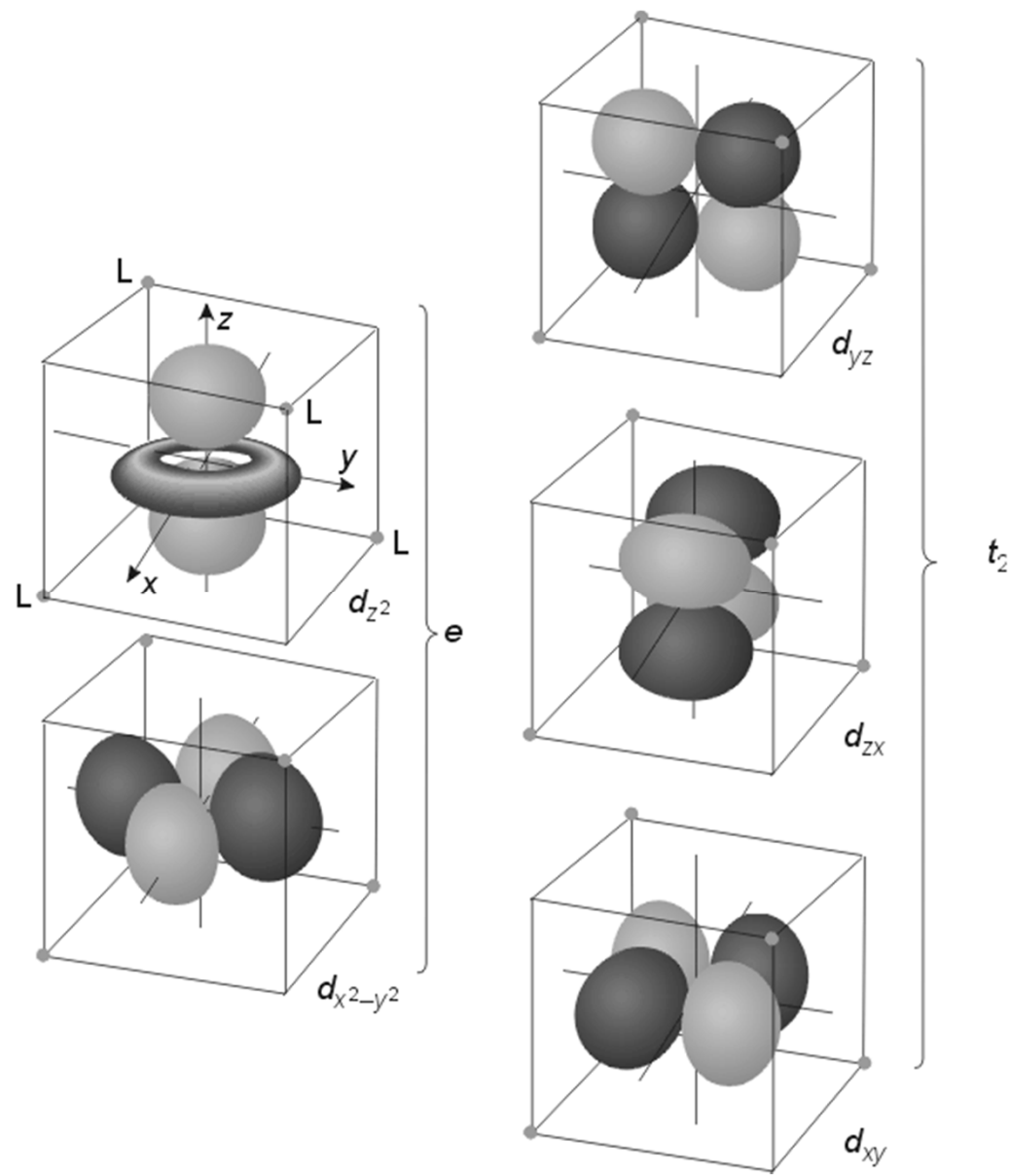
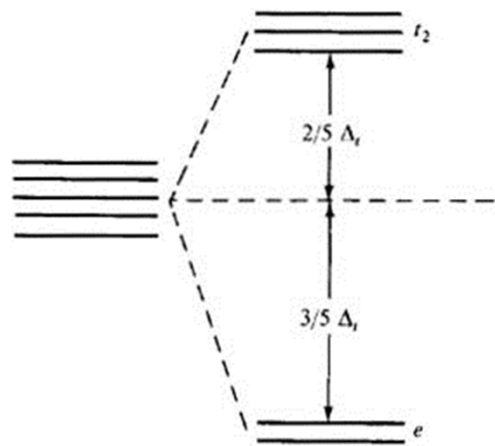
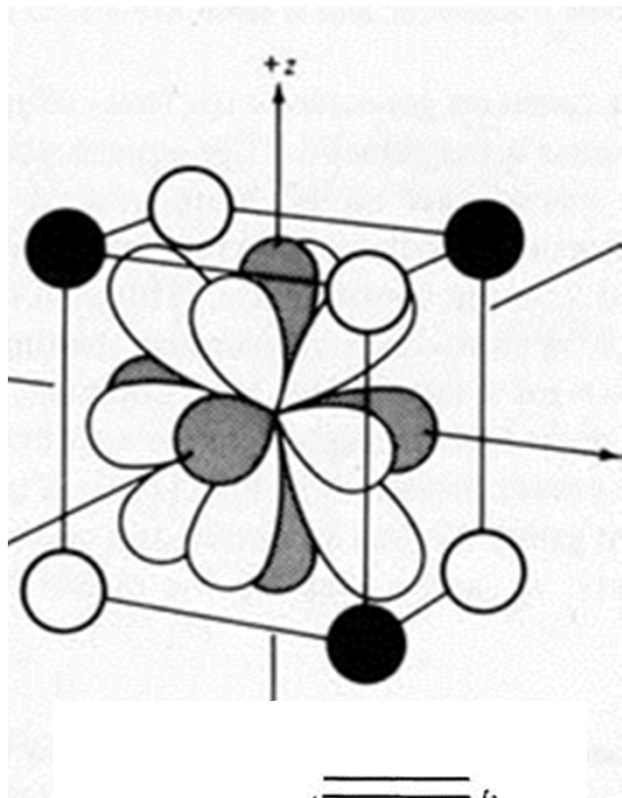
Rozštěpení d-hladin v T_d poli



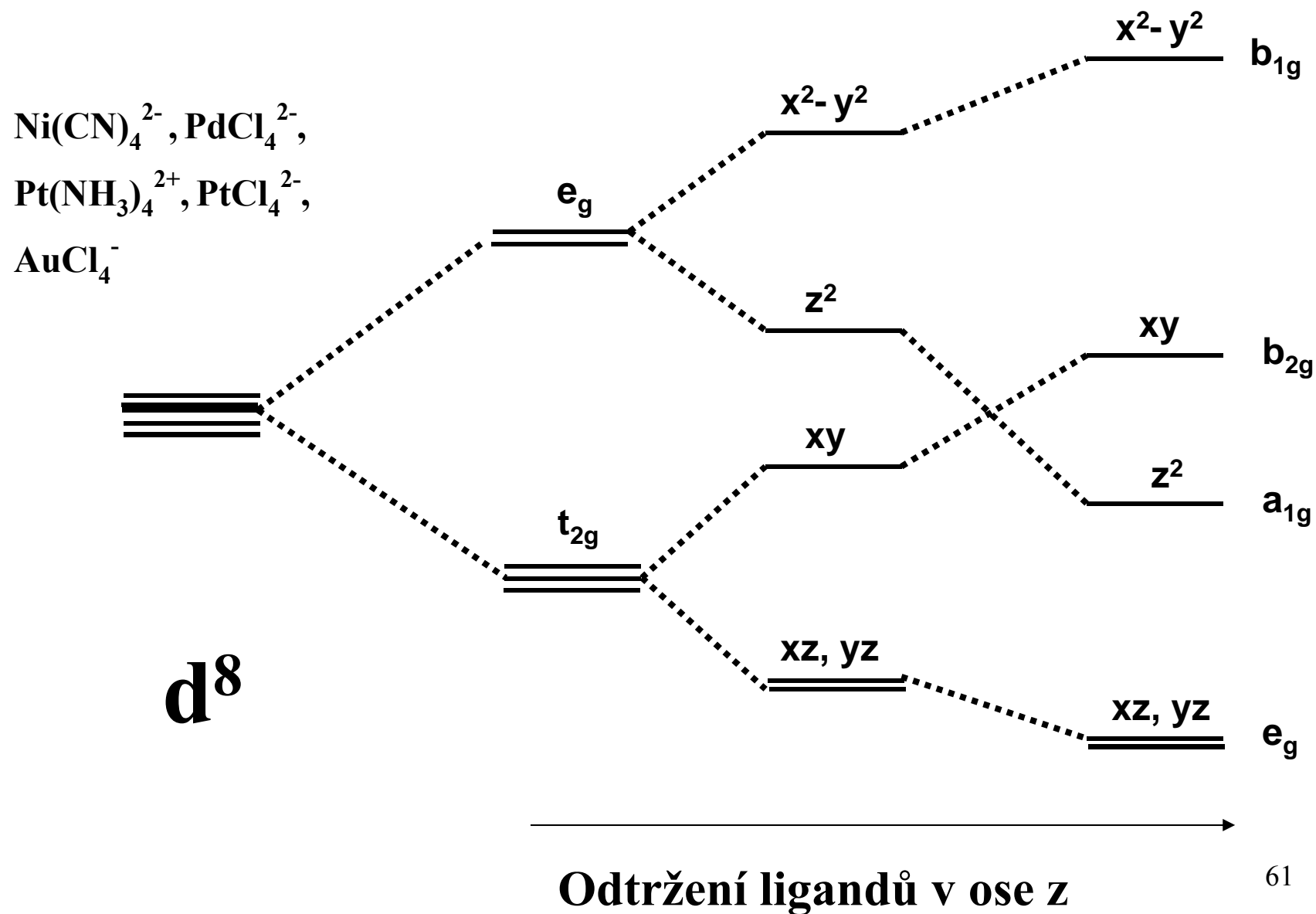
$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

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

d-orbitals v tetraedrickém poli ligandů



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



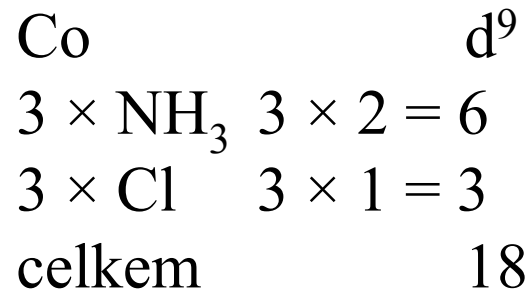
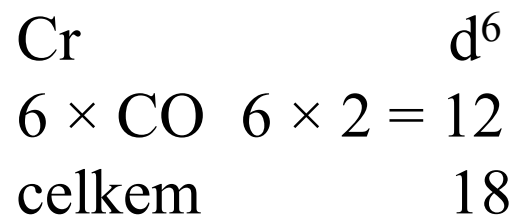
18-ti elektronové pravidlo

Počet d-elektronů neutrálního kovu

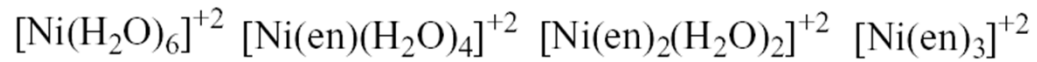
+ 2 e neutrální ligandy

+ 1 e aniontové ligandy

součet 18 pro stabilní komplexy



Vliv ligandů na vlastnosti komplexů



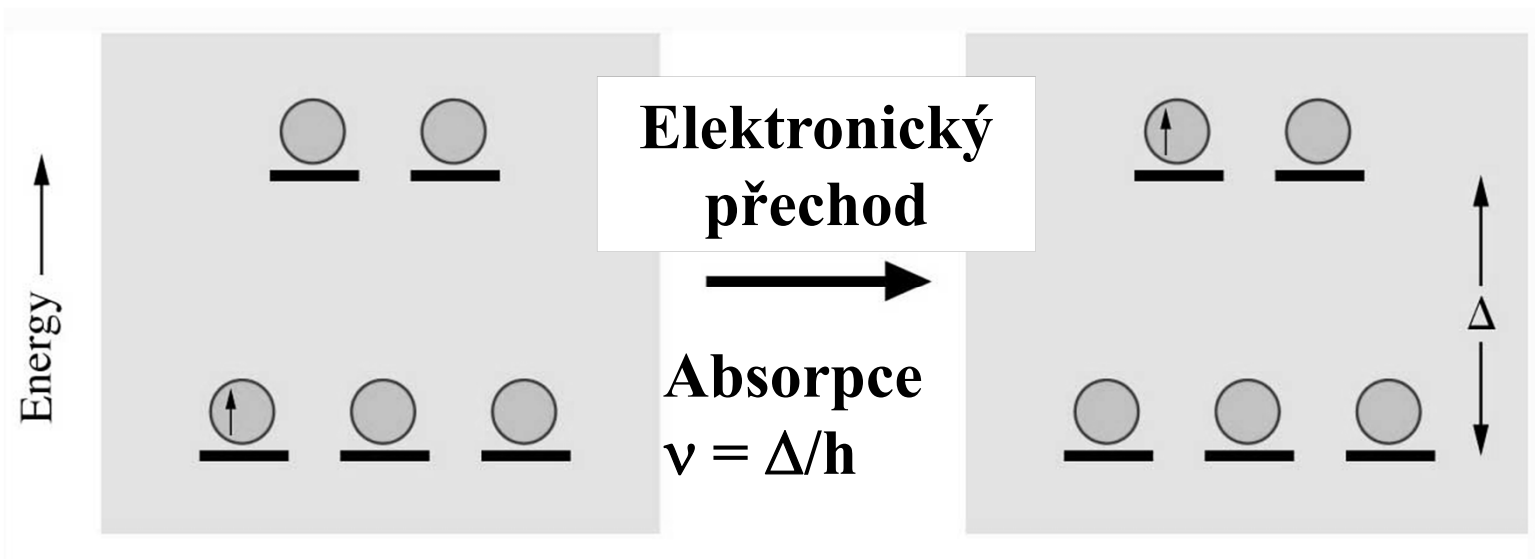
green

green/blue

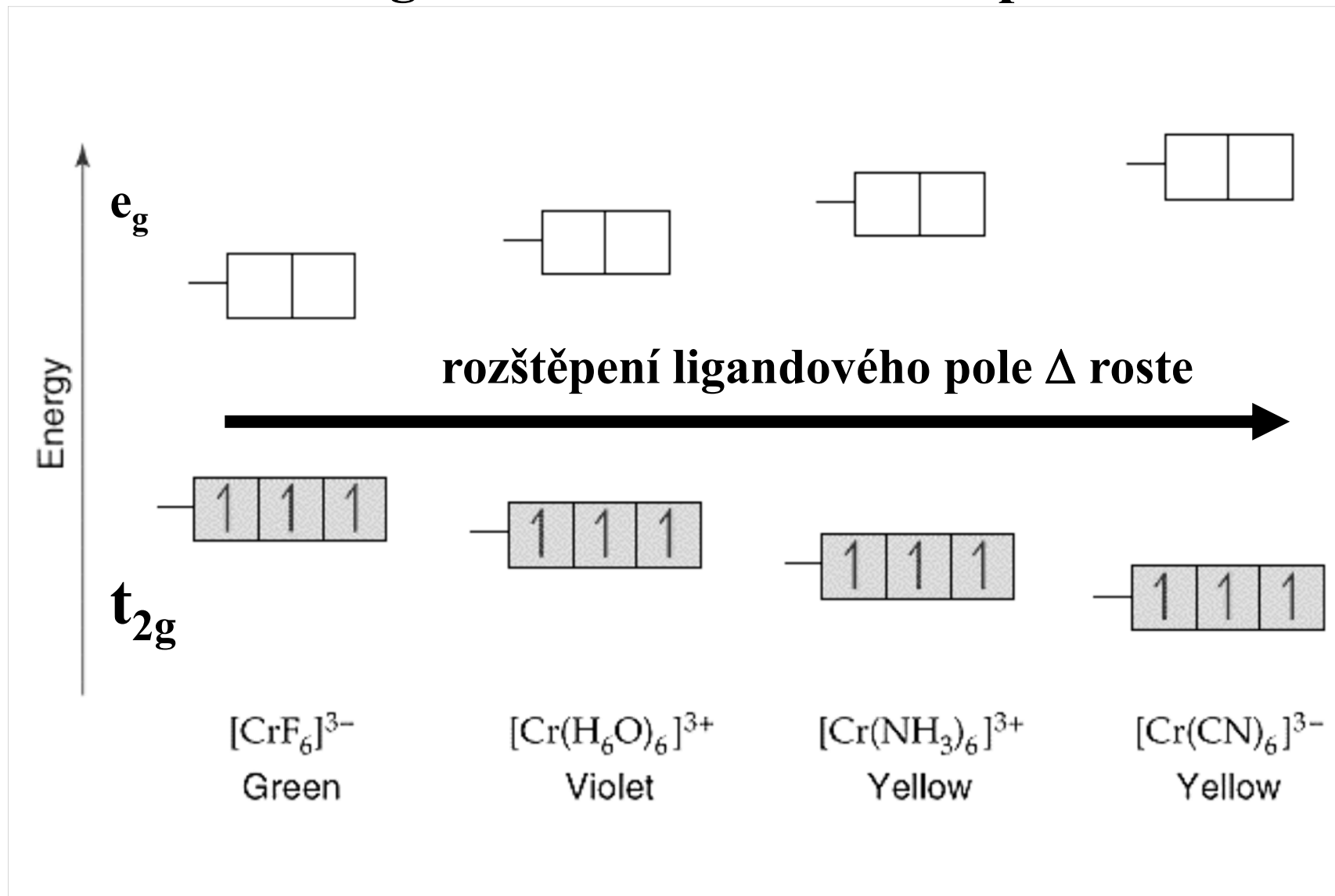
blue

purple

en = ethylenediammin

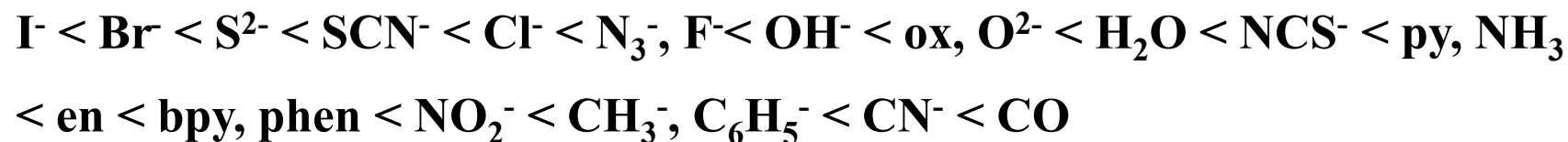


Vliv ligandů na vlastnosti komplexů

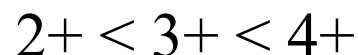


Faktory ovlivňující velikost rozštěpení ligandového pole

Spektrochemická řada ligandů:



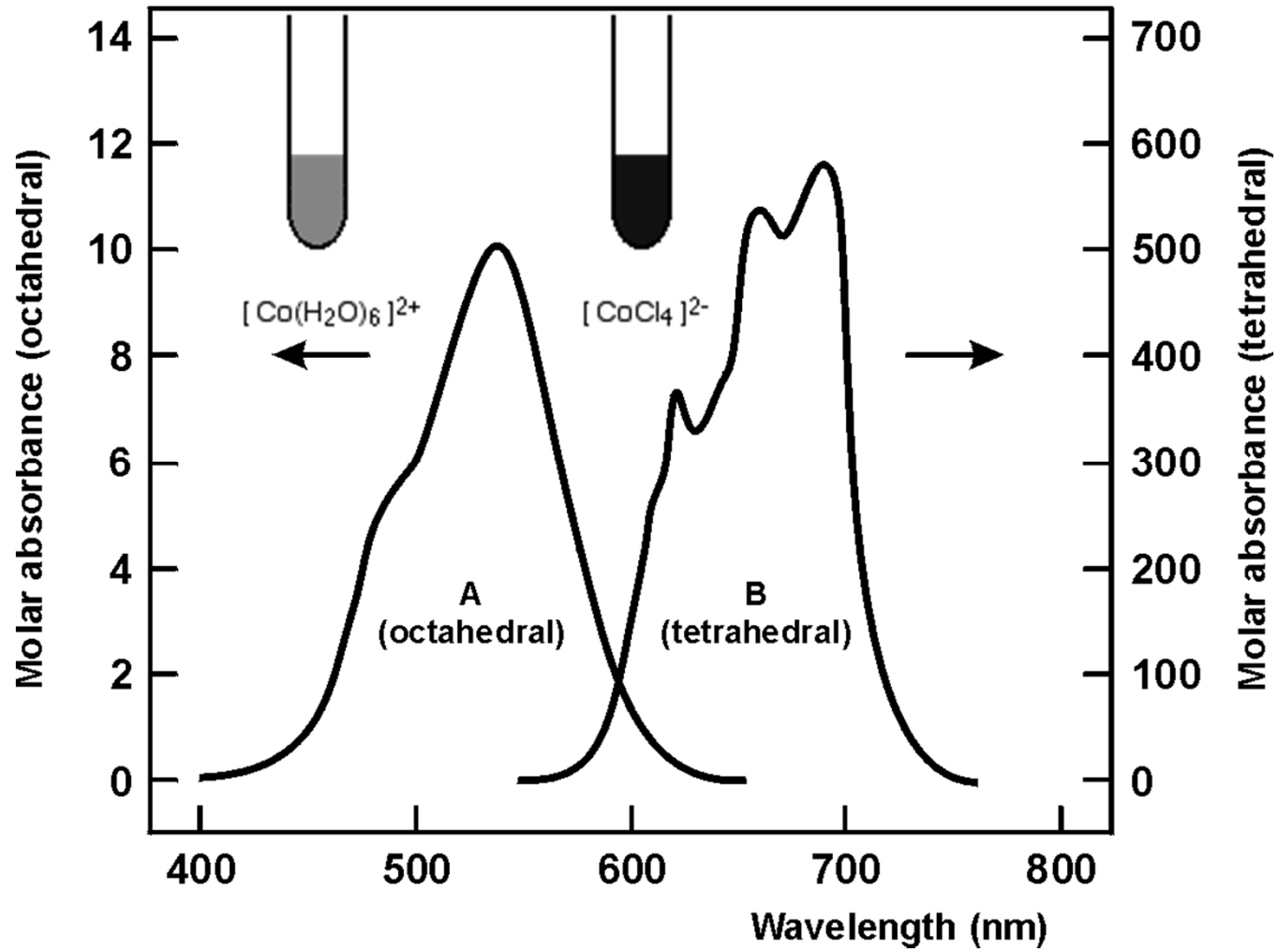
Centrální atom:



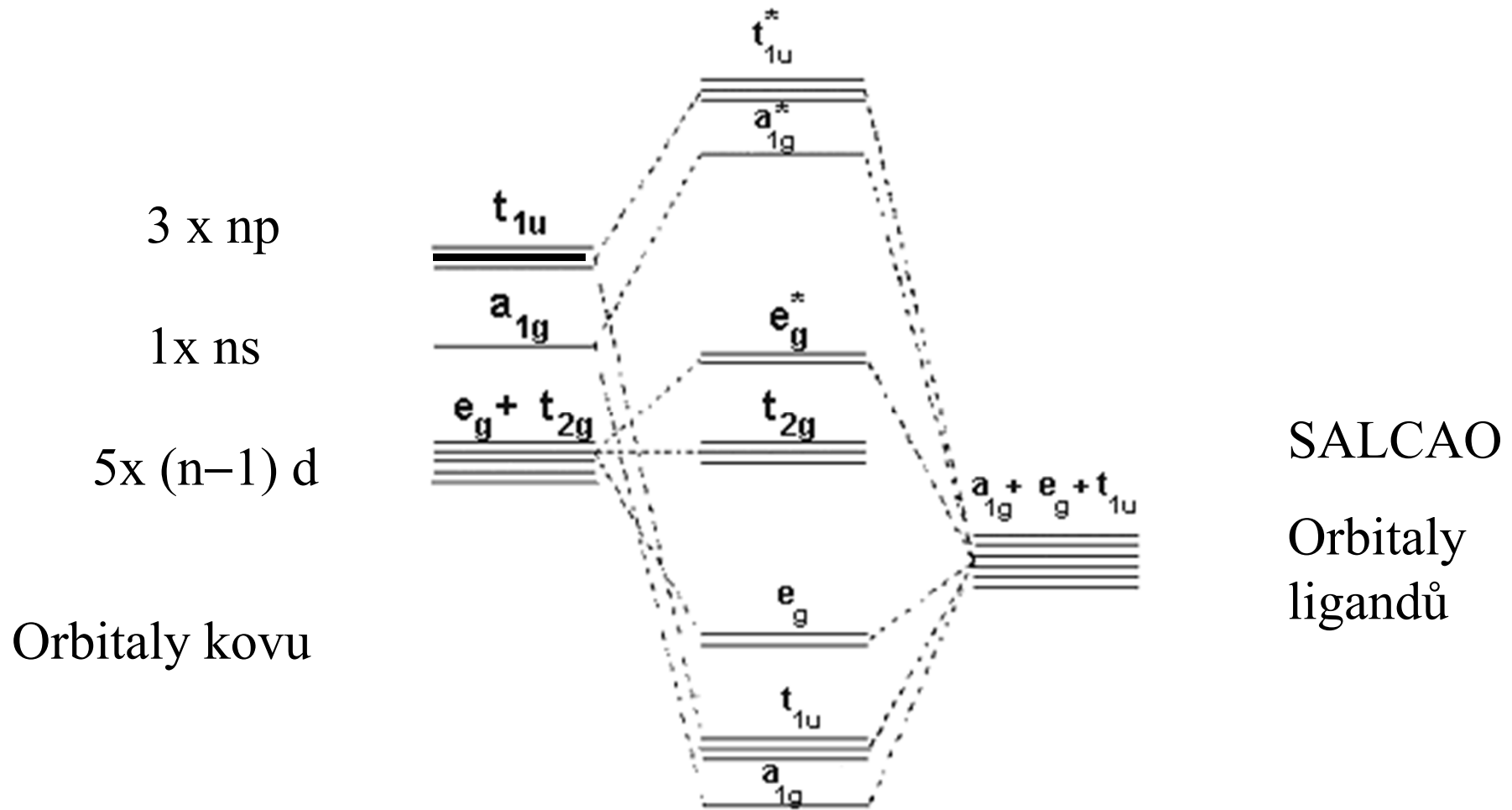
Typ koordinace $\frac{4}{9} \Delta_{\text{O}} = \Delta_{\text{t}}$

Síla a délka vazby M-L

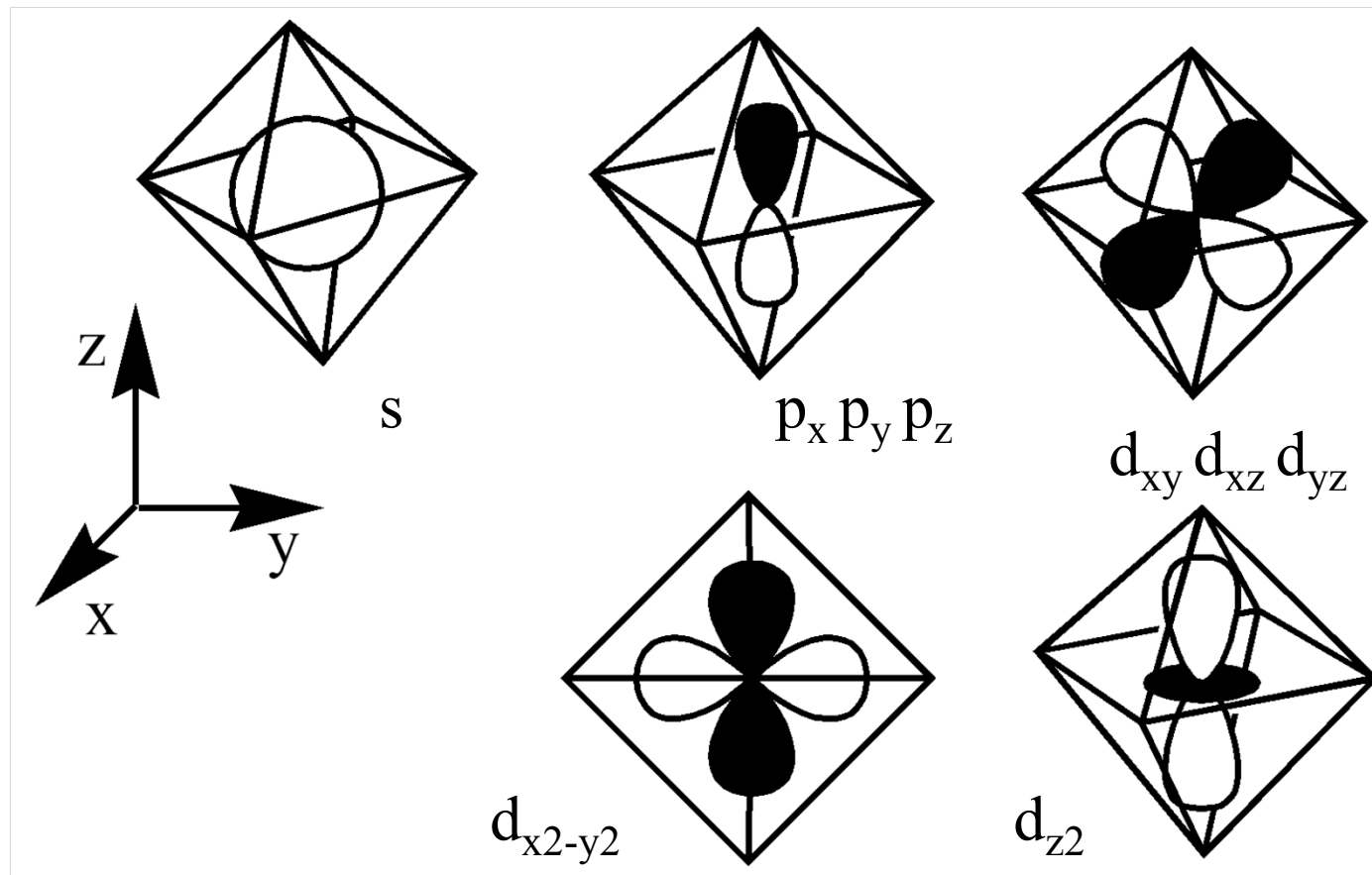
Které rozštěpení ligandového pole je větší?



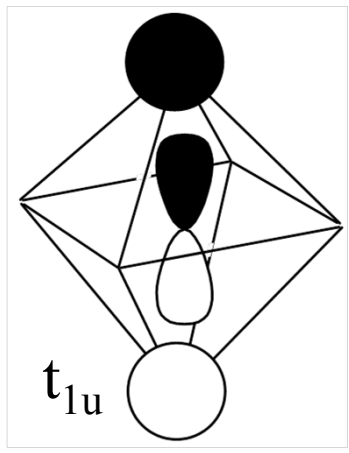
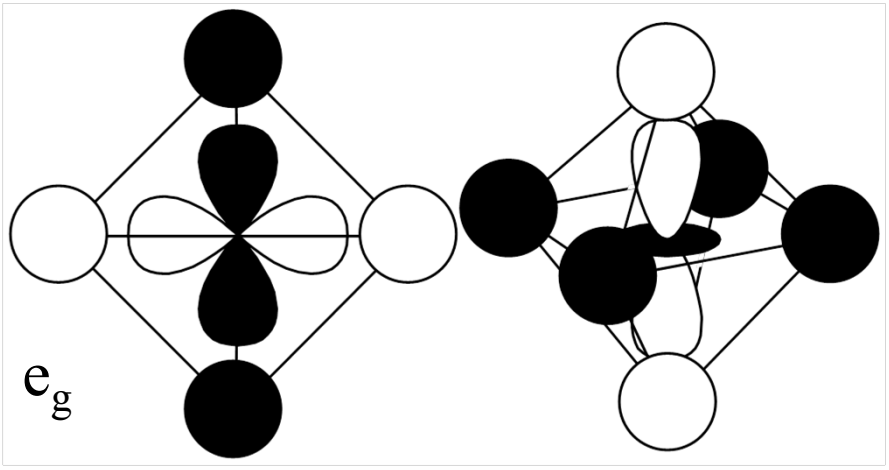
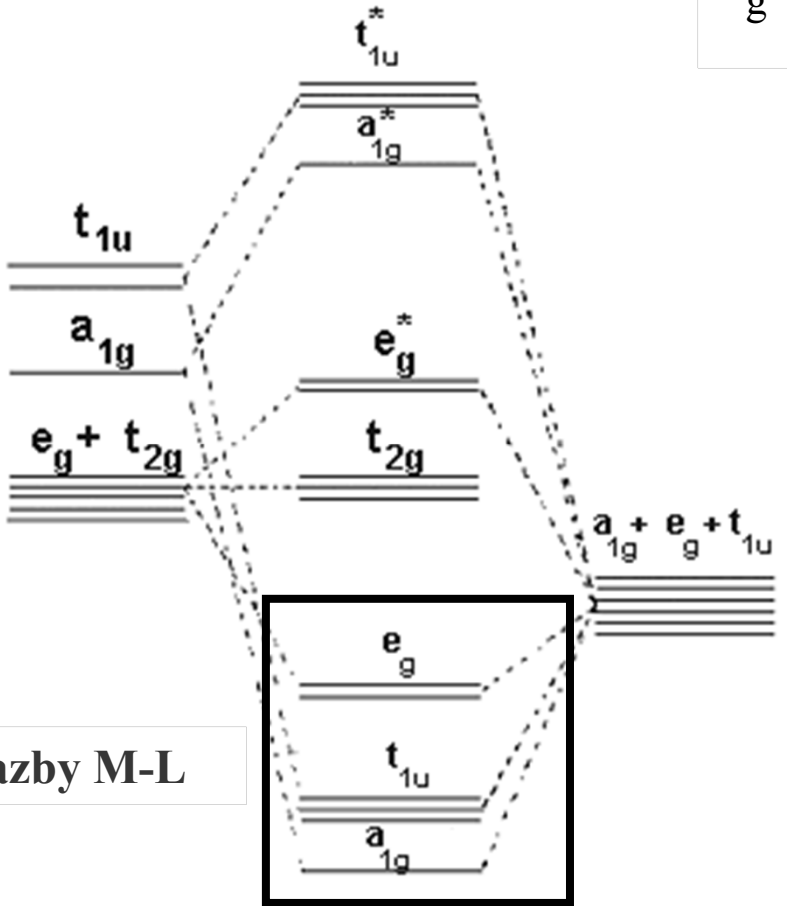
Popis vazby v komplexech pomocí MO



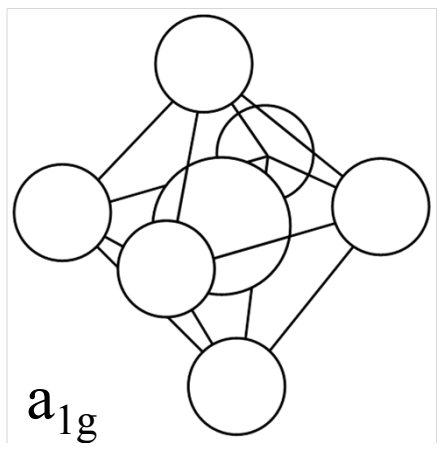
Valenční orbitály kovu



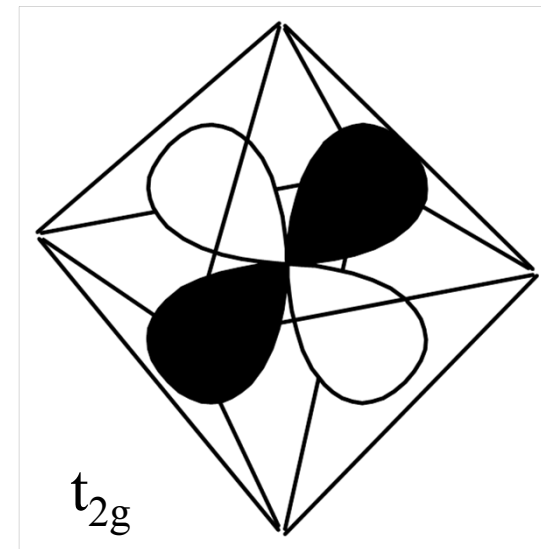
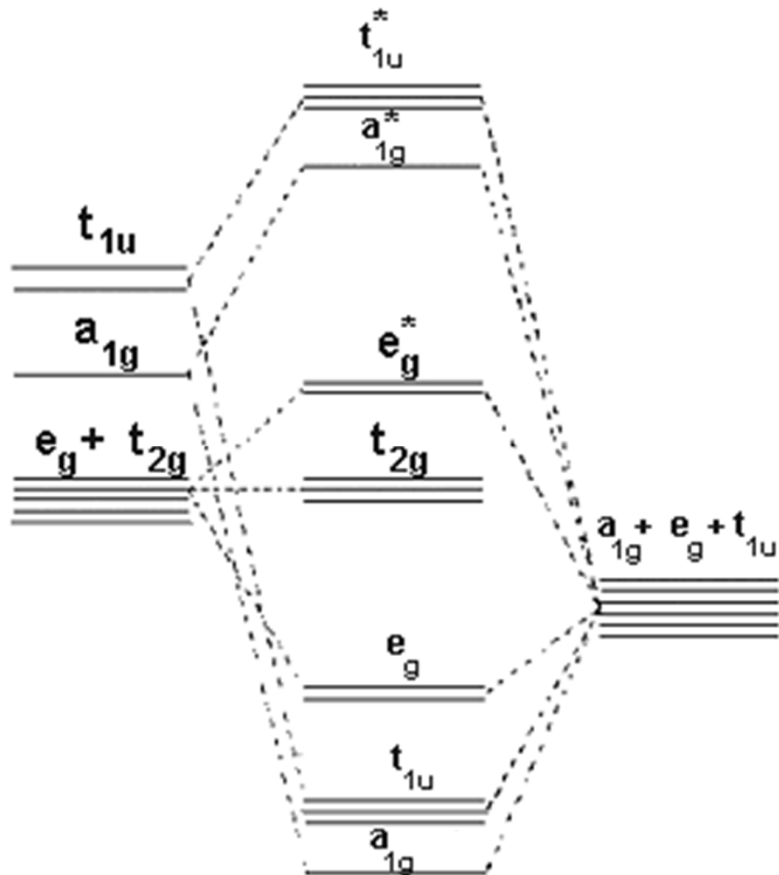
Sigma vazby M-L



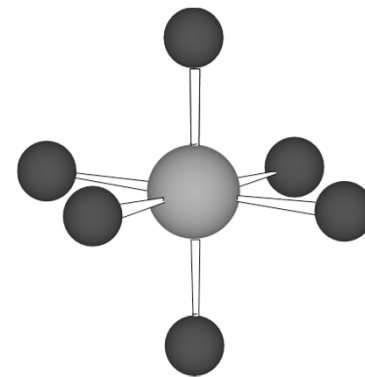
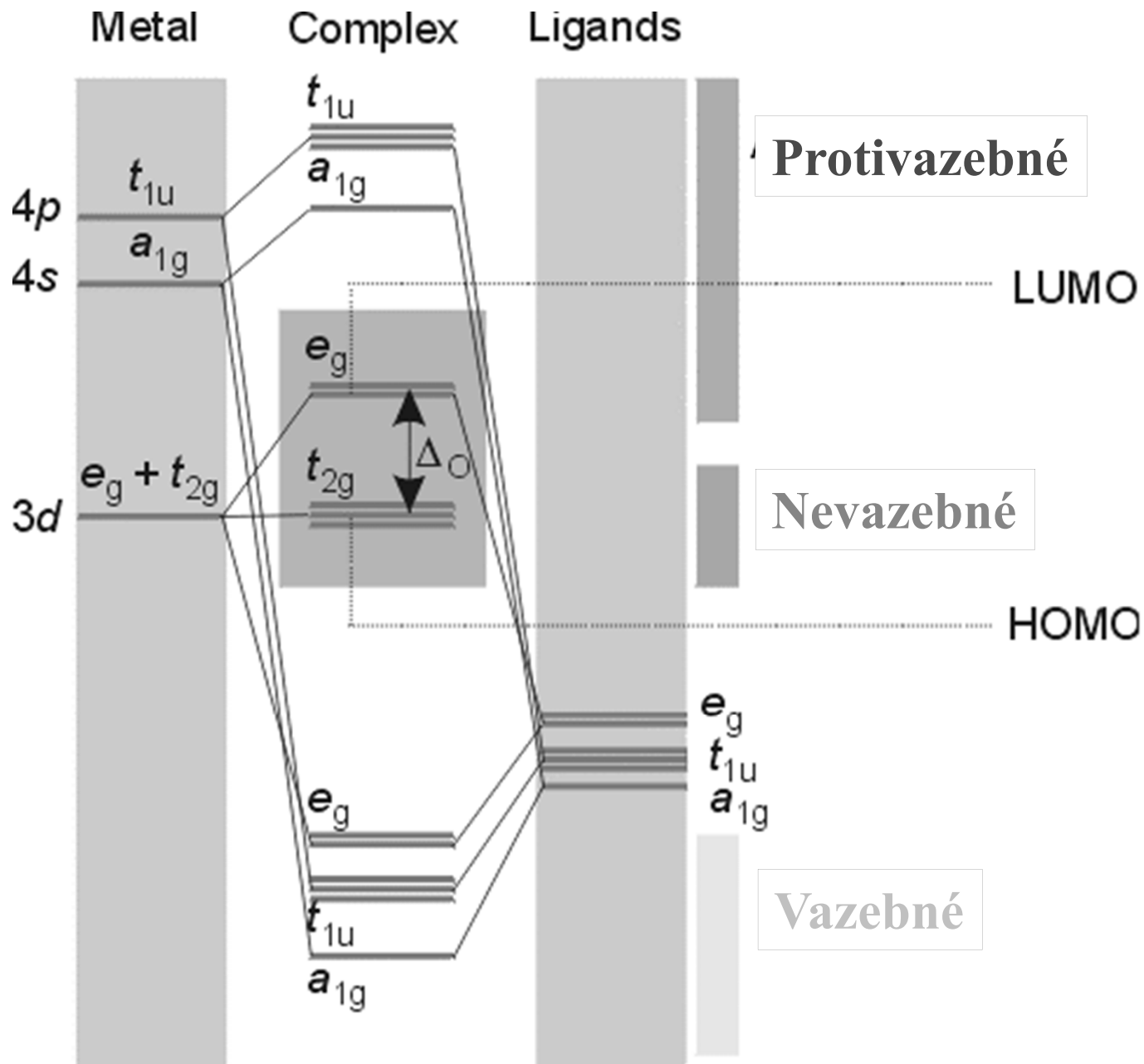
3 x np



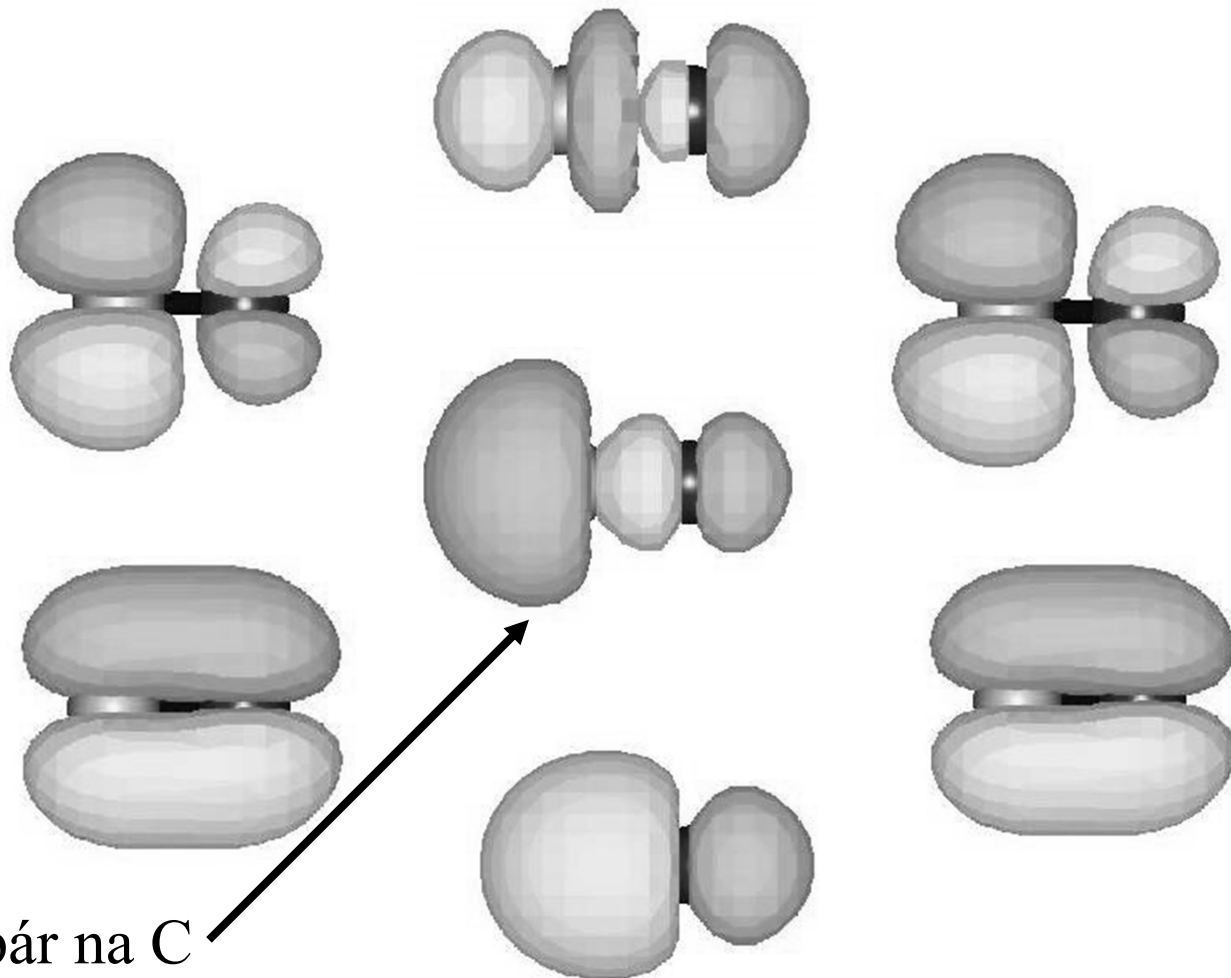
Nevazebné d-orbitaly



Neexistuje žádná vhodná kombinace AO ligandů (pro sigma vazbu)

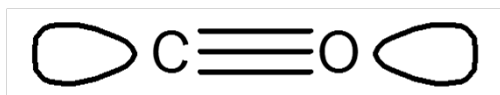


LUMO



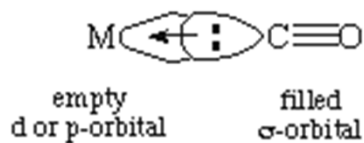
Volný e pár na C

HOMO

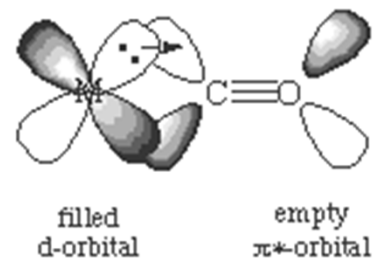


Volný e pár na O

σ bond:



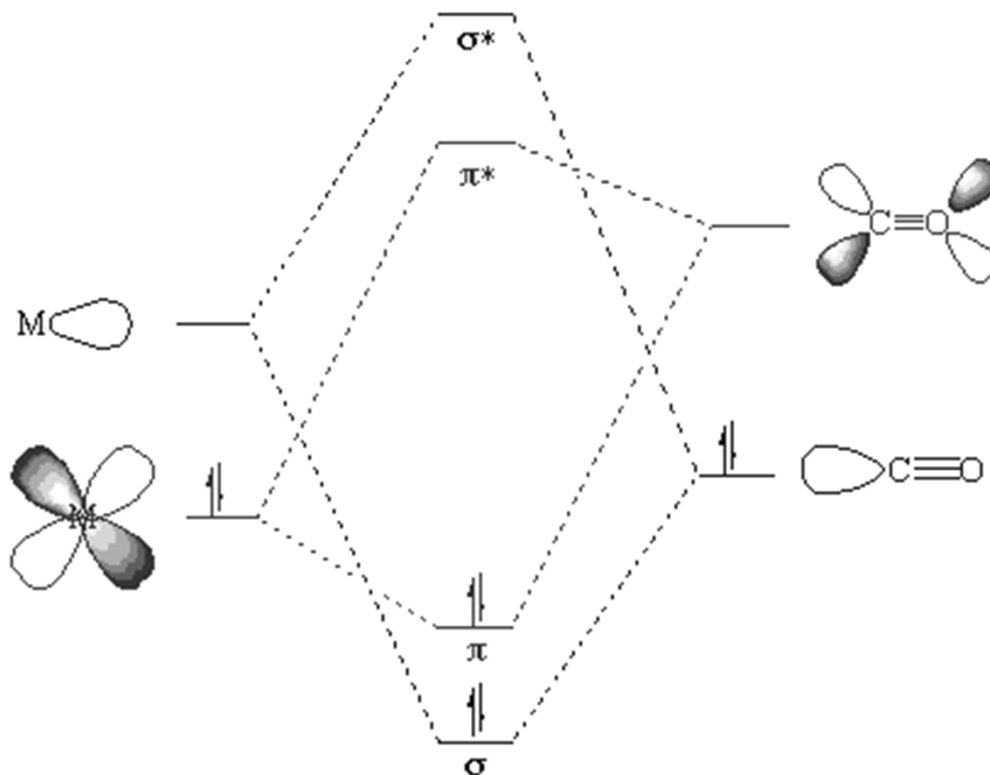
π backbond:



L_nM

$L_nM(CO)$

CO



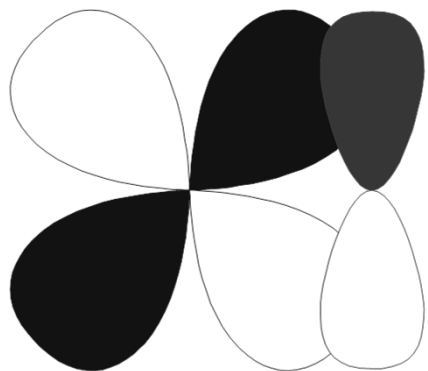
LUMO
CO

HOMO
CO

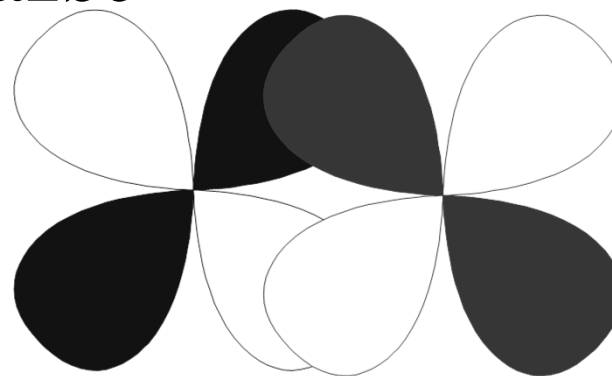
Zpětná pi donace
 $M \rightarrow CO$

Sigma donace
 $M \leftarrow CO$

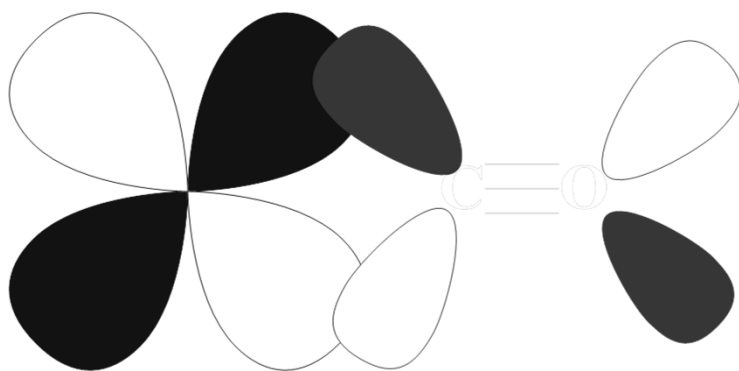
MO při π -vazbě



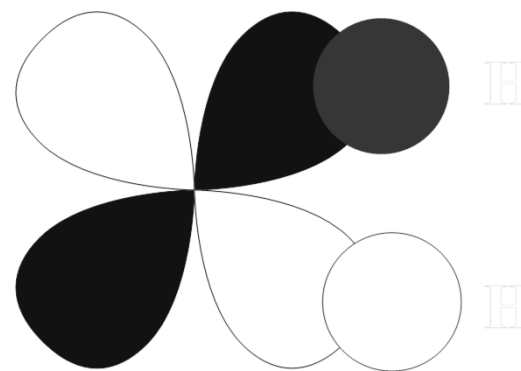
$p\pi-d\pi$ RO^- , RS^- , O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , R_2N^-



$d\pi-d\pi$ R_3P , R_3As , R_3S

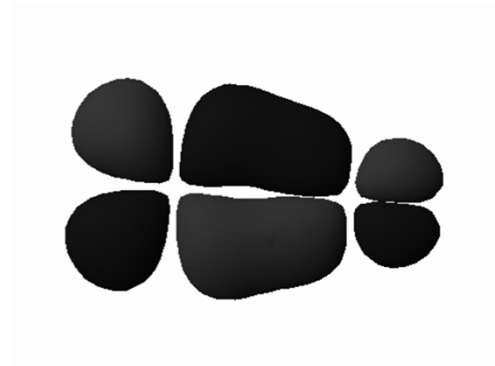
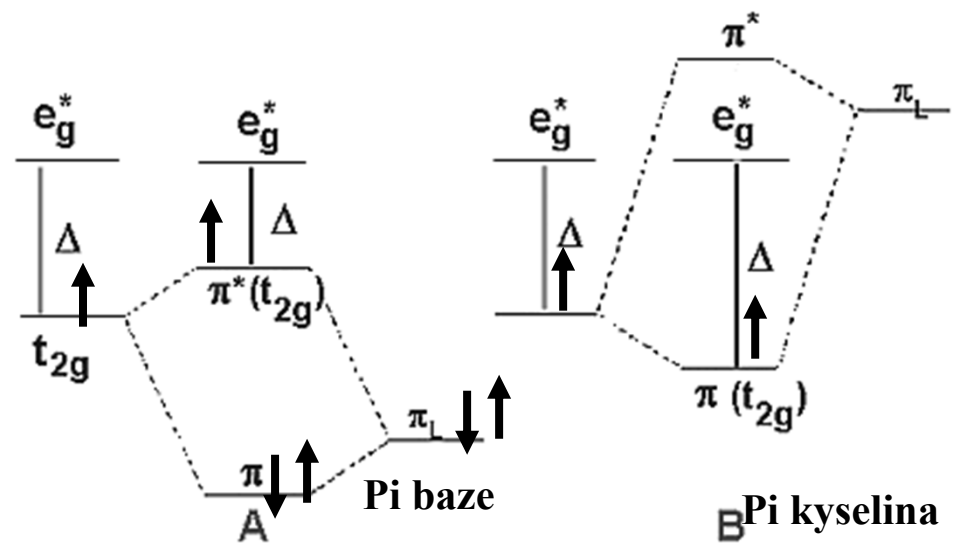
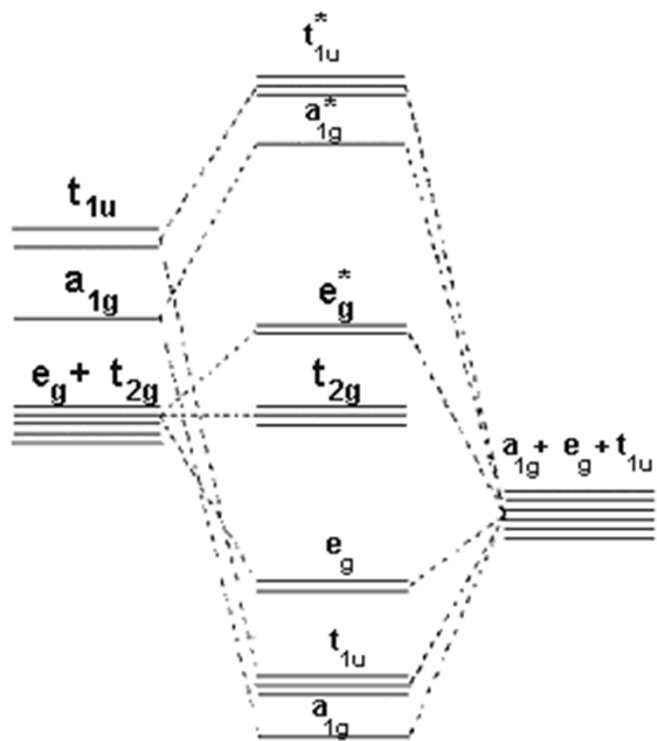
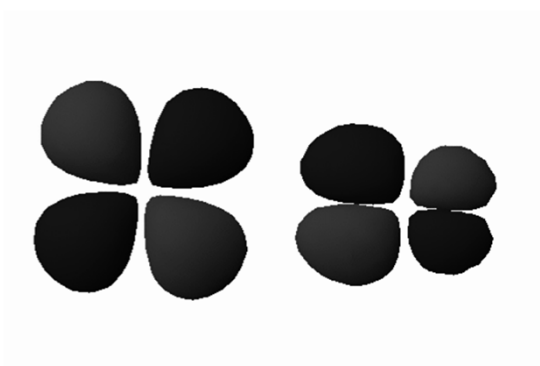


$d\pi-\pi^*$ CO , RNC , pyridin, CN^- , N_2 , NO_2^- , ethylen



$d\pi-\sigma^*$ H_2 , R_3P , alkany

Ligandy s pi orbitaly



Jahn-Tellerova distorze

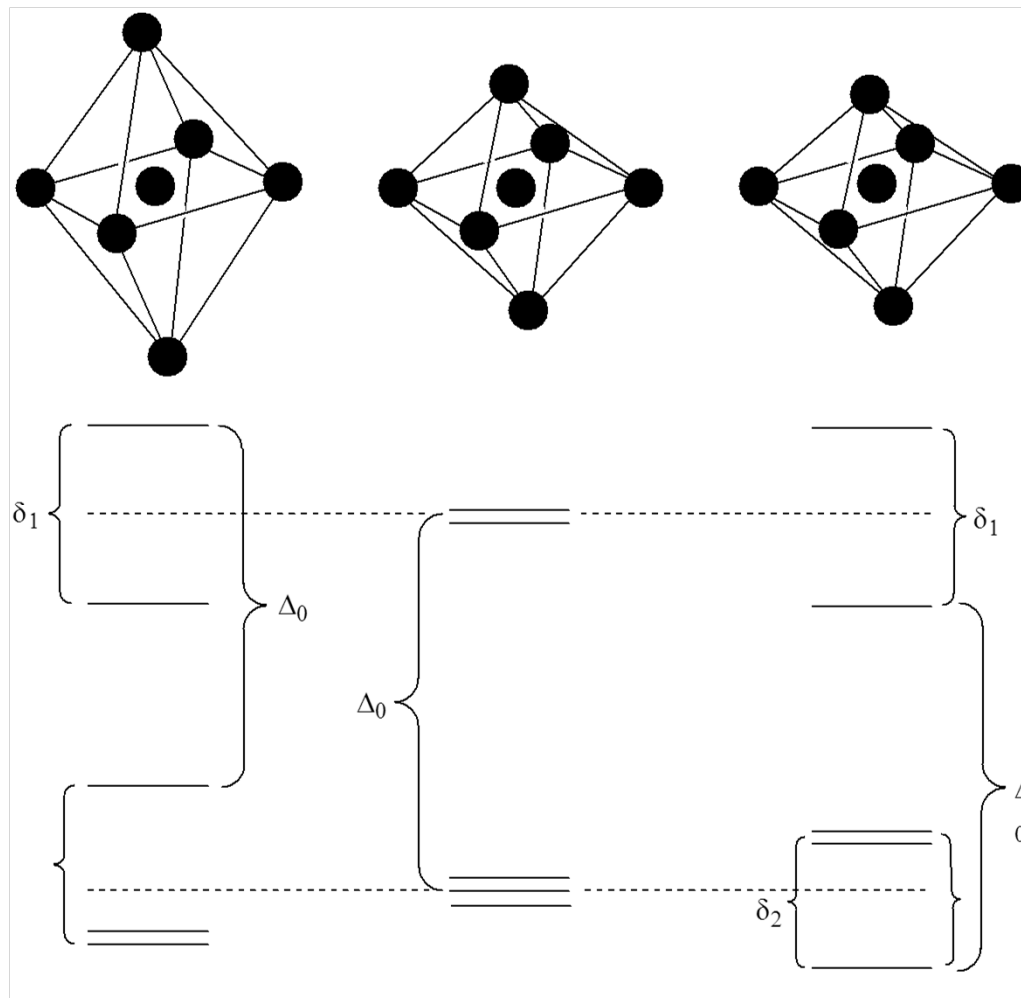
Degenerované hladiny

Částečně obsazené

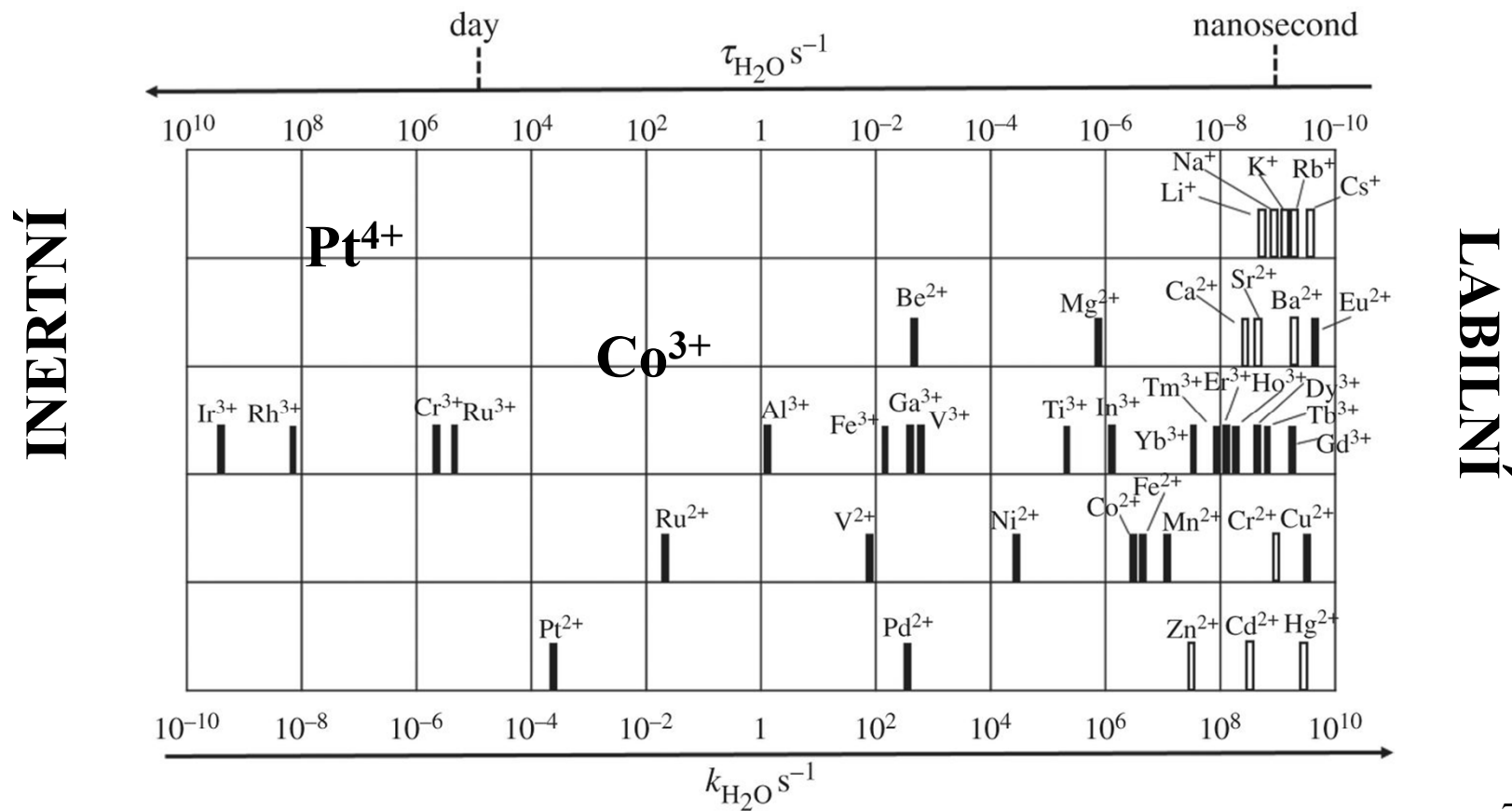
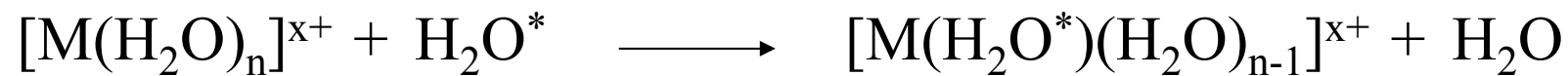
Nelineární molekuly

Degenerace se odstraní

deformací



Kinetika



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

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

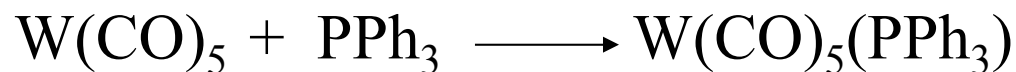
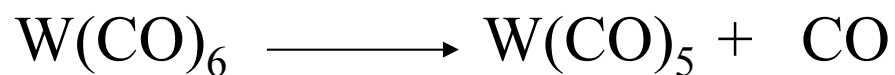
S = spin komplexu

n = počet nepárových elektronů

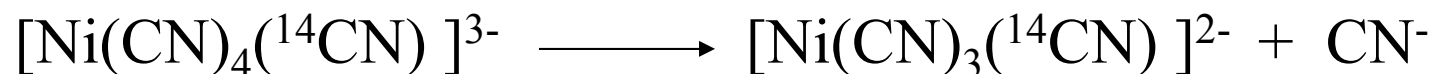
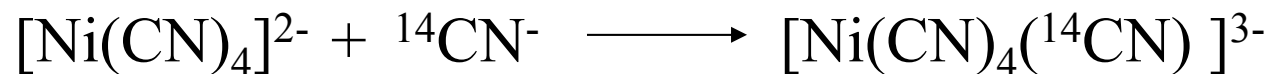
Mechanismy reakcí

Mechanismus

Disociativní (D)



Asociativní (A)



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: $\text{SiR}_3 > \text{Ph} > \text{R} > \text{P(OR)}_3 > \text{CN} > \text{AsR}_3 > \text{NR}_3 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

From X-ray: $\text{R} > \text{H} > \text{CR}_2 \approx \text{PR}_3 > \text{AsR}_3 > \text{CO} > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{Cl}$

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: $\text{CO}, \text{CN}, \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PR}_3 > \text{H} > \text{Me} > \text{Ph} > \text{py} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{NH}_3$

Mechanismy reakcí

Výměnný (I)

