

Koordinační chemie

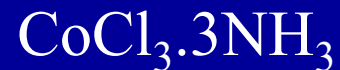


Alfred Werner

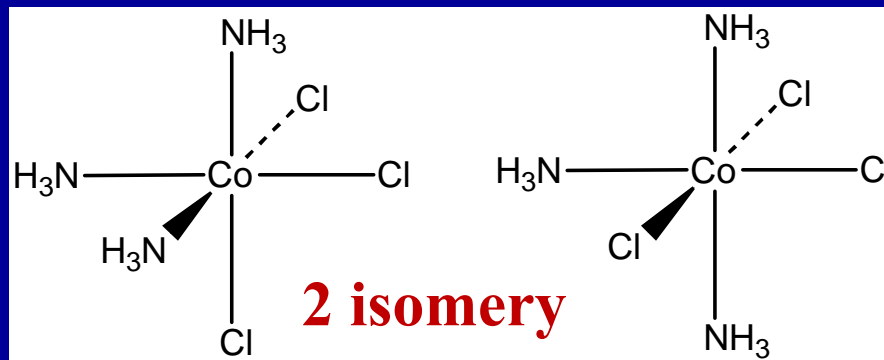
(1866 - 1919)

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



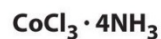
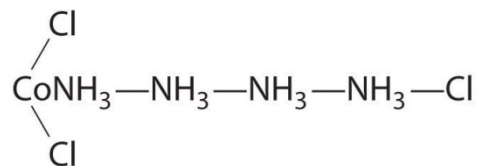
Koordinační sloučeniny

Experimentální výsledky nesouhlasí s dosavadní teorií

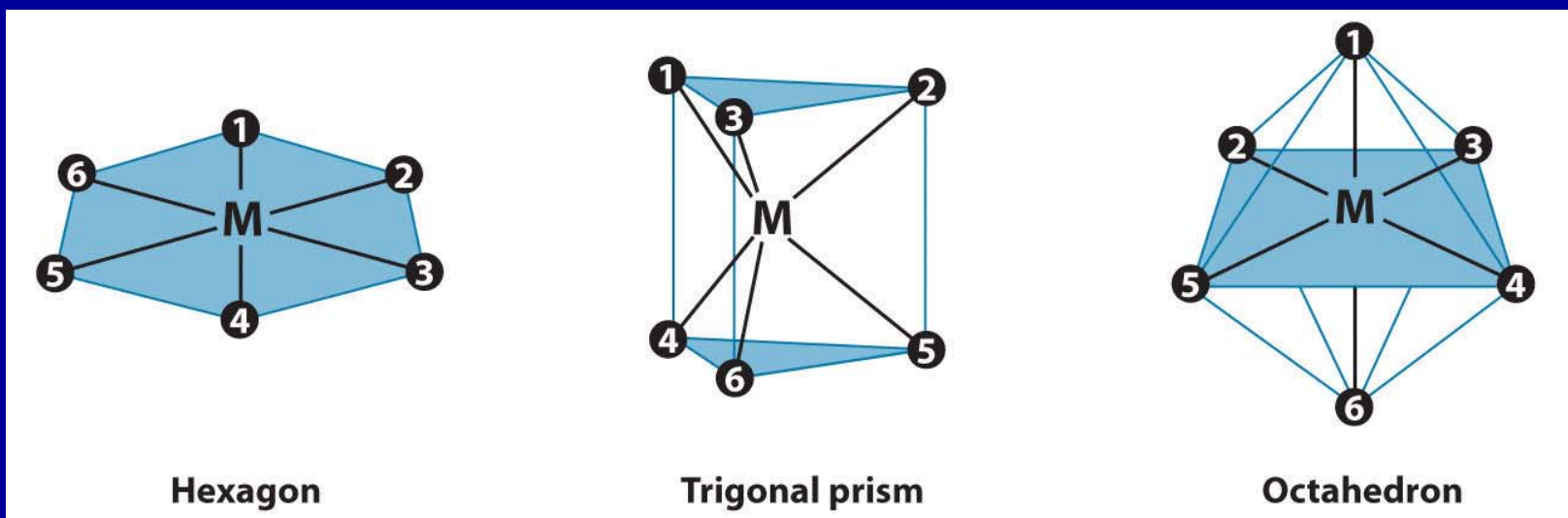
→ nová teorie (model)

Empirický vzorec	Barva	Počet molů iontů na 1 mol látky	Počet molů AgCl, které lze snadno vysrážet z 1 molu látky
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	zlatohnědá	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

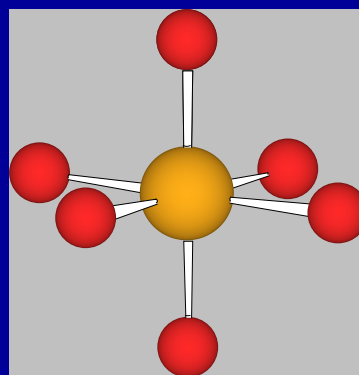
Neexistuje ale $\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ nebo $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$



Koordinační sloučeniny



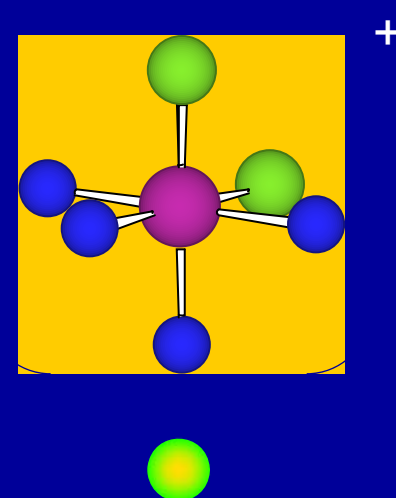
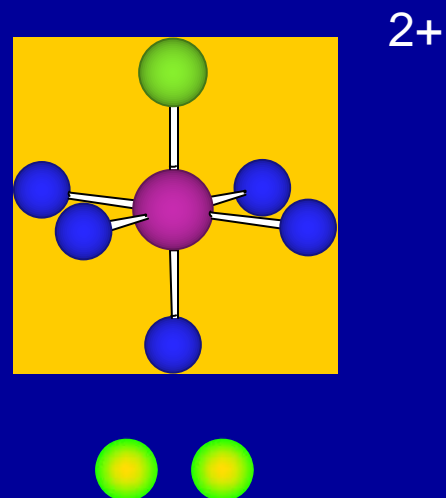
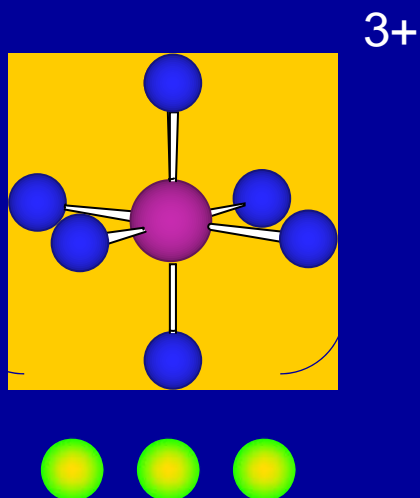
Pozorované počty
isomerů jsou možné jen
pro **oktaedr**



Pouze 2 isomery
 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

fialový a zelený

Koordinační sloučeniny

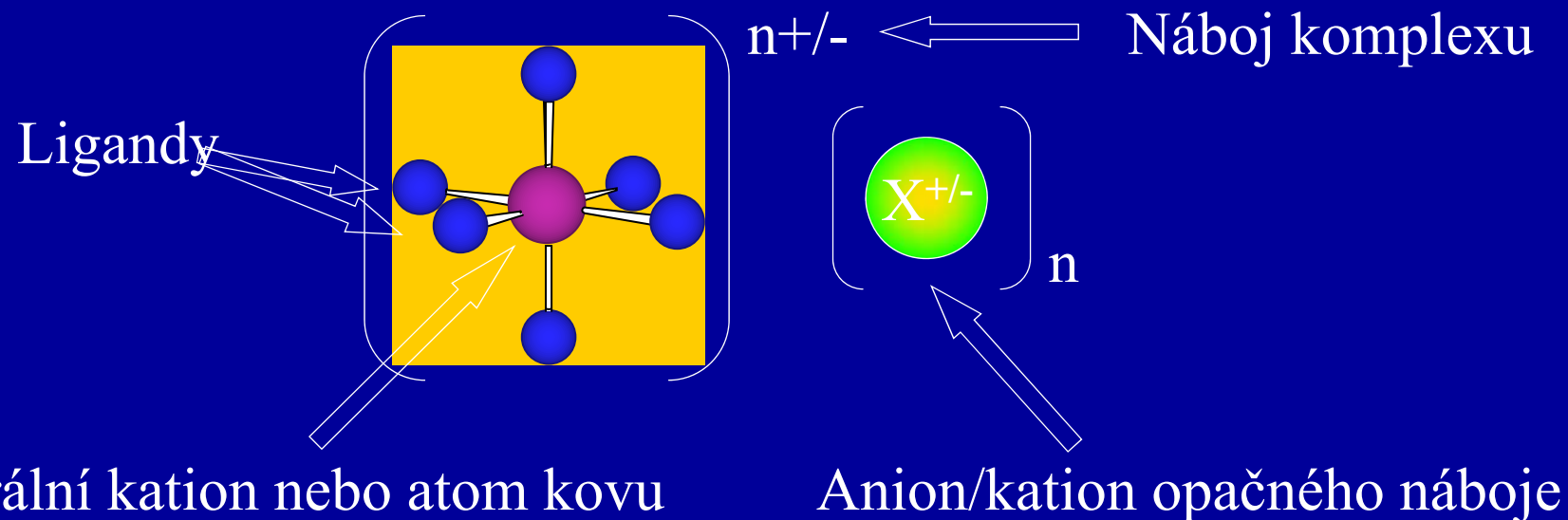


Kov v oxidačním stavu $n+$ (primární valence)

Komplex má koordinační číslo m (sekundární valence)

Ligandy vázány k centrálnímu atomu donor-akceptorovými vazbami

Koordinační sloučeniny



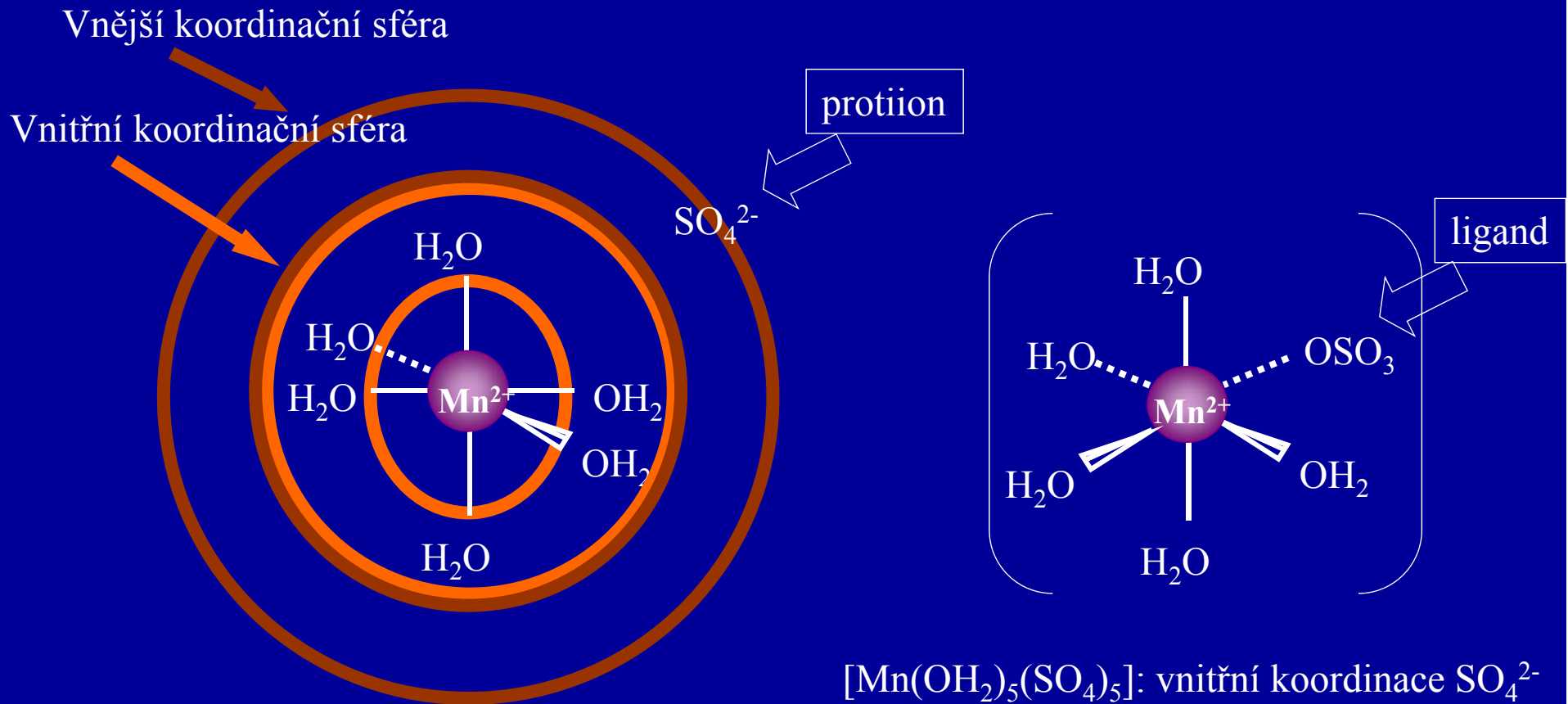
Centrální kation kovu nebo neutrální atom je obklopen souborem ligandů. Každý ligand poskytne 2 elektrony do volných d-orbitalů kovu a vytvoří donor-akceptorovou vazbu.

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

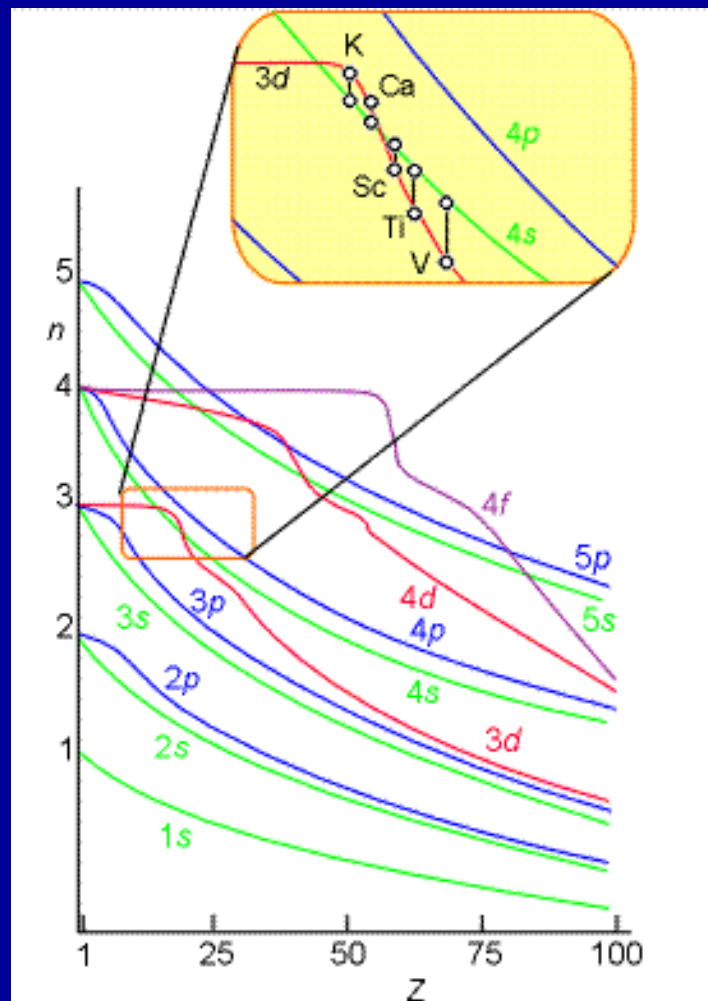
Ar [Ne] 3s² 3p⁶ (4s⁰)

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 zpola 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					

Výpočet počtu d-elektronů

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

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

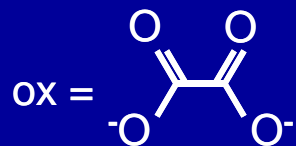
Kolik elektronů zůstane v d-orbitalech
 $\text{Cr}^{3+} [\text{Ar}] 3d^3 4s^0 (4p^0)$

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

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

Key:
Metals
Nonmetals
Metalloids

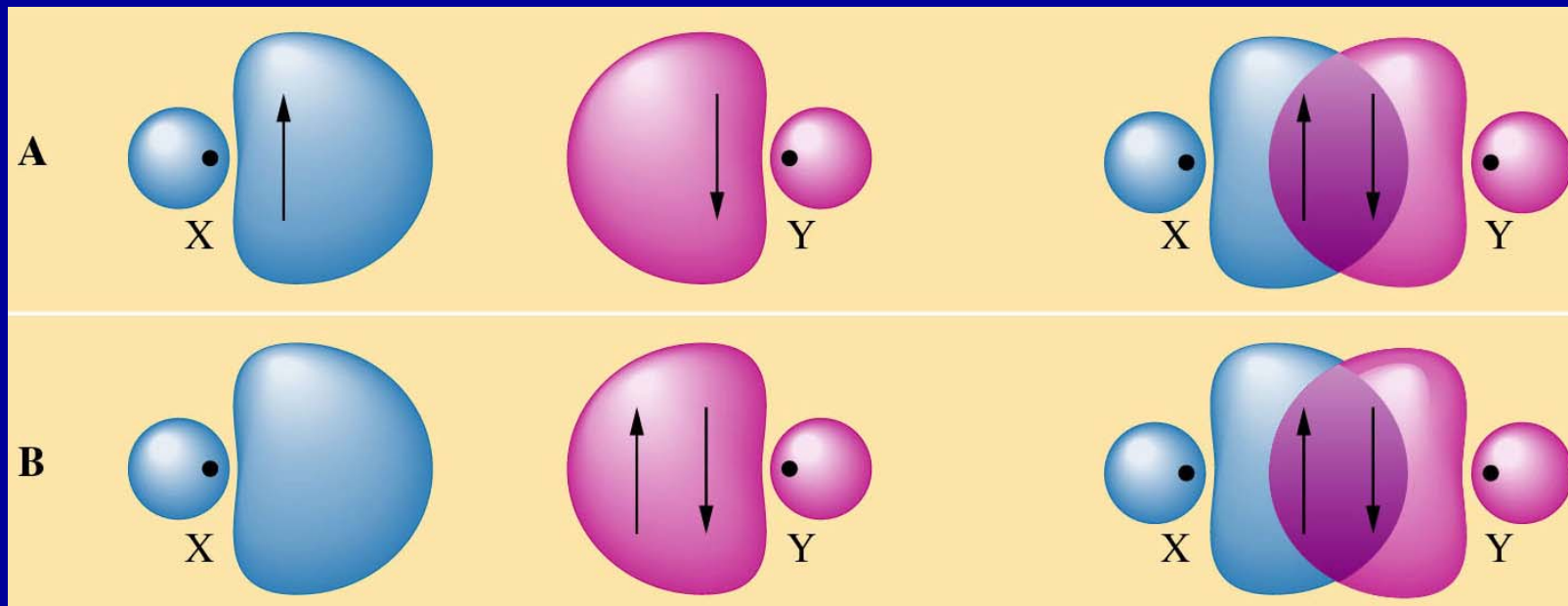
1A (1)	2A (2)																				7A (17)	8A (18)				
Li	Be																				B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	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													



komplex	Ox.č. (Ligand)	Ox.č. (M)	počet d-elektronů
$[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$	-2	+6	d^0
$[\text{MnO}_4]^-$	-2	+7	d^0
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	0	+1	d^{10}
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0	+3	d^1
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	0	+3	d^6
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	-1, 0	+2	d^8
$[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1	+2	d^3
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	-2	+3	d^5

Donor-akceptorová vazba

donor-akceptorová vazba je ekvivalentní kovalentní vazbě



Akceptor
Volný orbital

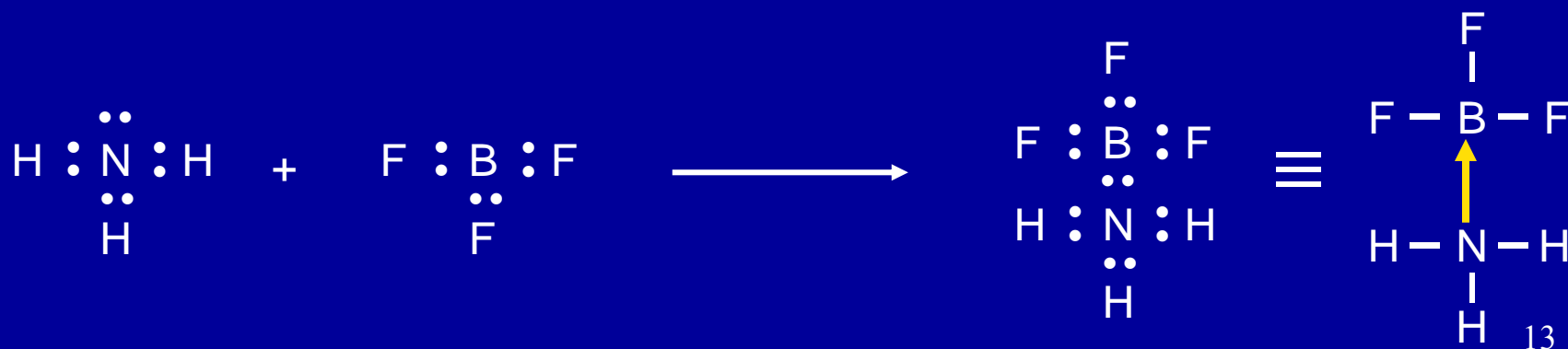
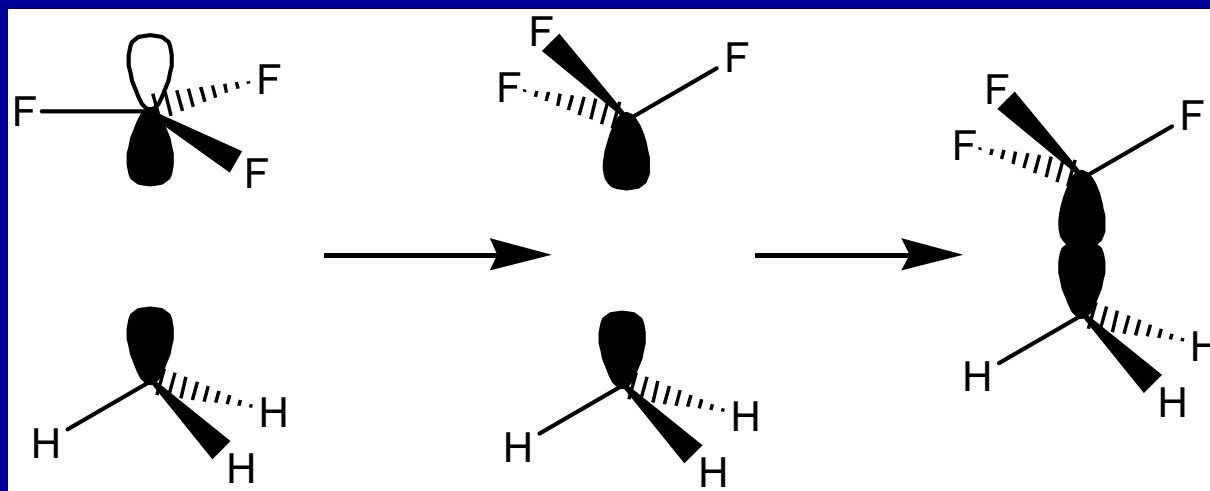
Donor
Volný e pár

Kovalentní vazba

Donor-akceptorová vazba

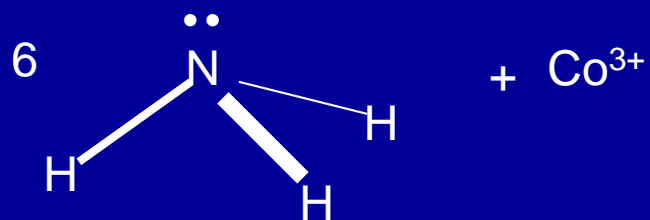


VB teorie



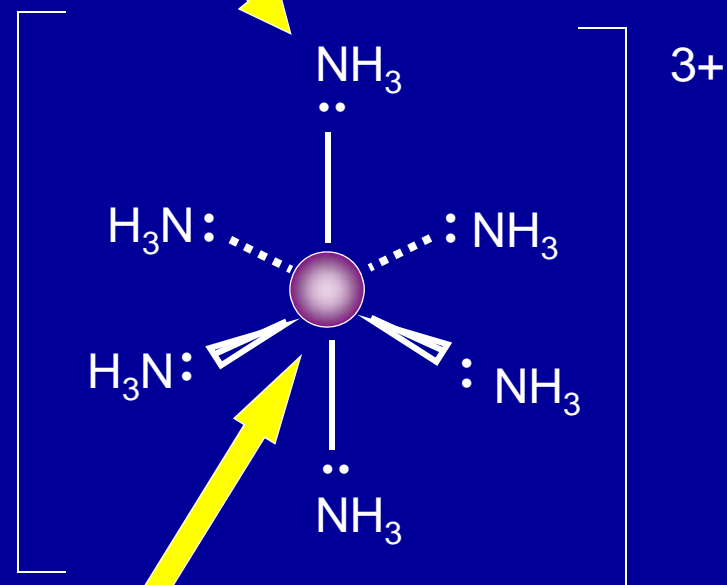
Donor-akceptorová vazba

VB teorie

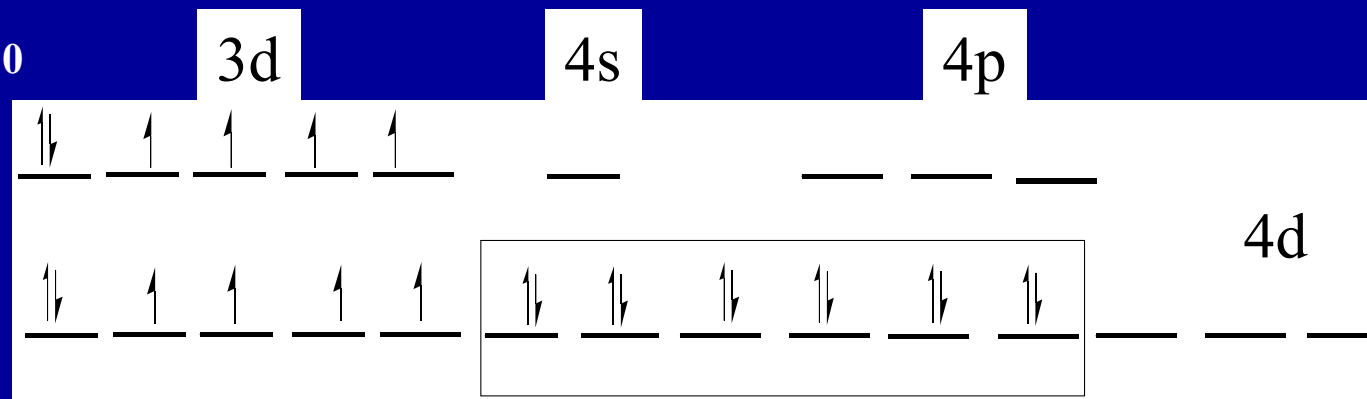


Každý ligand poskytne do vazby 2 elektrony

"Lewisovská báze"

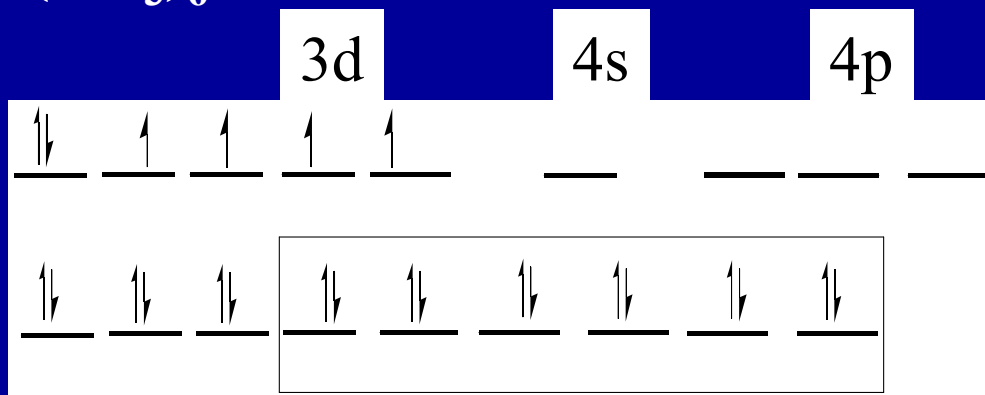


"Lewisovská kyselina"



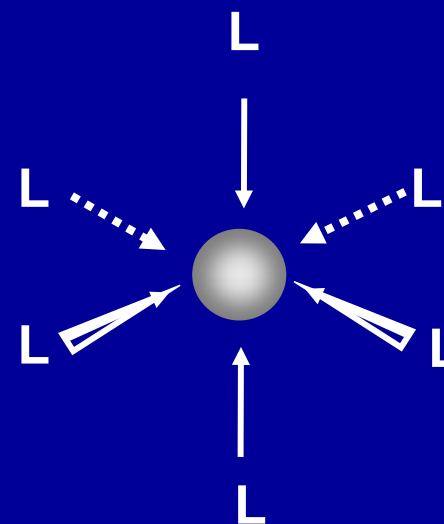
sp^3d^2 hybridní orbitály

elektrony z F^- , oktaedrický



d^2sp^3 hybridní orbitály

elektrony z NH_3 , oktaedrický

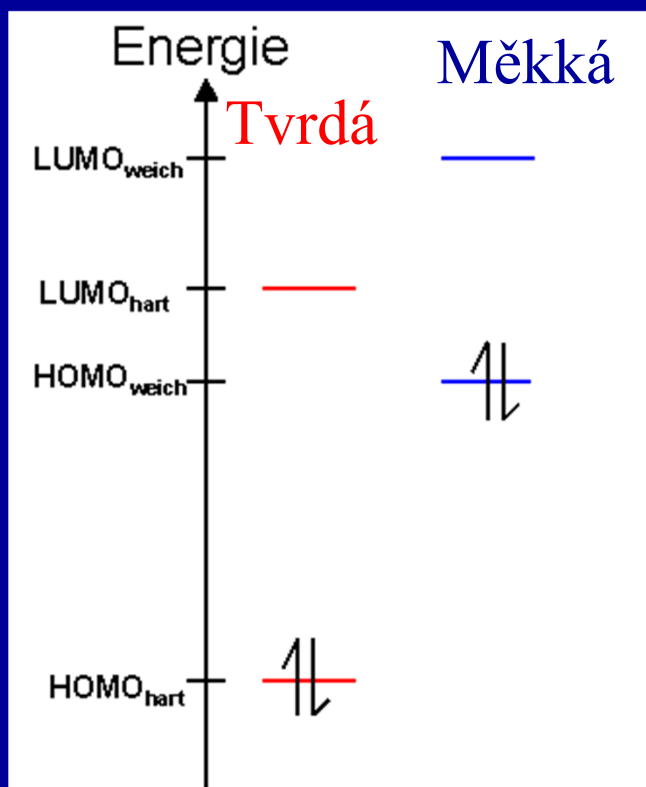


HSAB = Teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází

R. Pearson 1963

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

Nízká oxidační čísla jsou stabilizována CO, CN^-



Kyselina

Báze

Tvrde donorní atomy

HSAB

Měkké donorní atomy

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

Malé donorní atomy

Silně elektronegativní

Málo polarizovatelné

stabilní komplexy

Tvrde kovy

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

Malé atomy (1. přech. řada)

Vysoký náboj

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



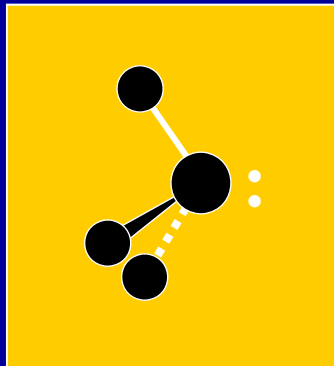
Monodentátní ligandy

CO
oxid uhelnatý

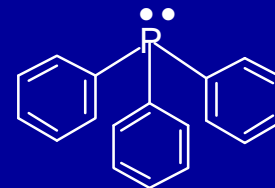
Cr



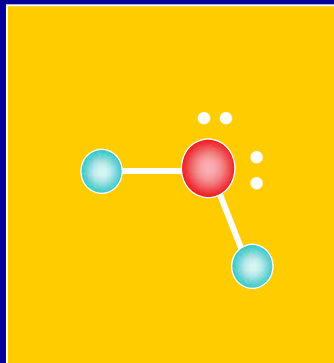
Karbonyly kovů $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$



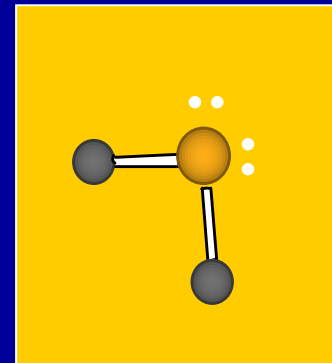
NH_3
amoniak



PPh_3
fosfan

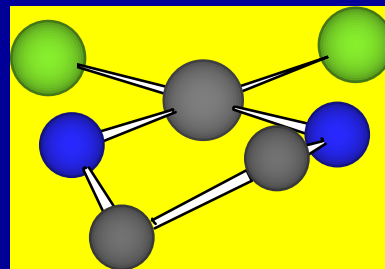
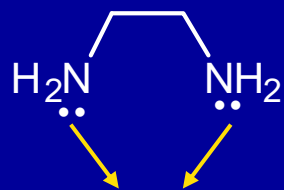


H_2O
voda



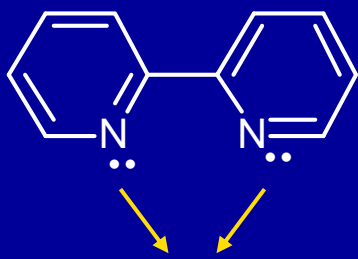
SR_2
thioether

Bidentátní ligandy

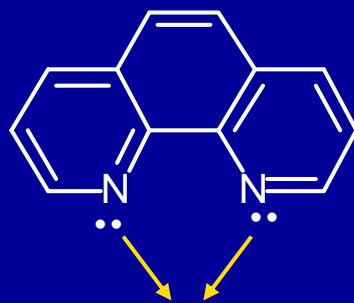


pětičlenný chelátový cyklus
čtvercově planární komplex

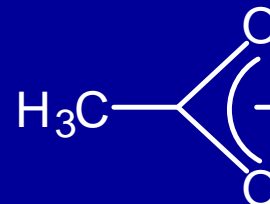
1,2-diaminoethan = ethylendiamin = en



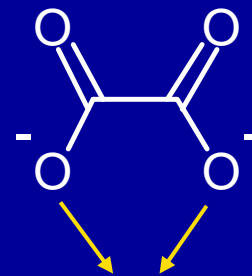
2,2'-bipyridin
bipy



1,10-fenanthrolin
phen



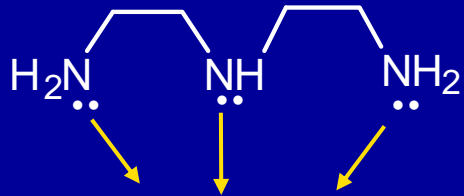
acetát = ac⁻



oxalát = ox²⁻

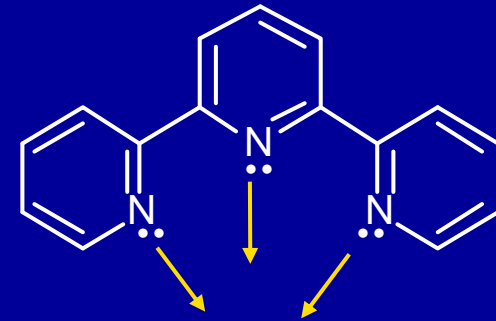
Chelatace - ligandy jsou vázány velmi pevně k centrálnímu atomu

Tridentální ligandy



diethylentriamin

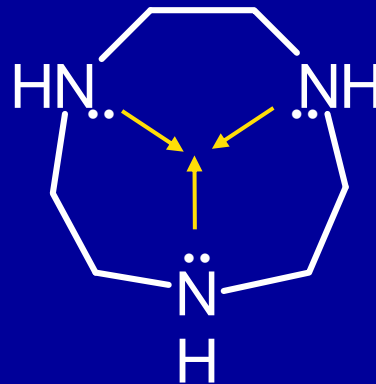
dien



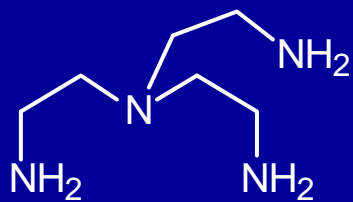
2,2':6',2''-terpyridin

tpy

1,2,4-triazacyklononan
makrocyclický ligand



Tetradentátní ligandy

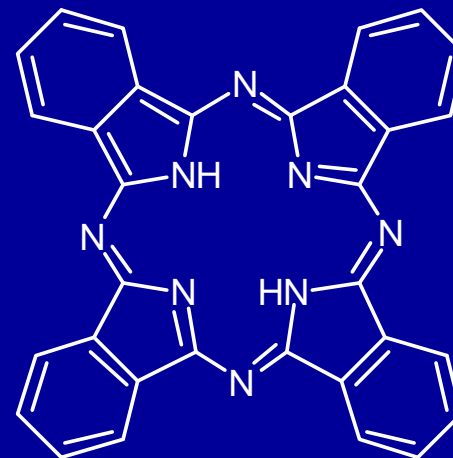


tris(2-aminoethyl)amin

tren



porfyrin



ftalocyanin

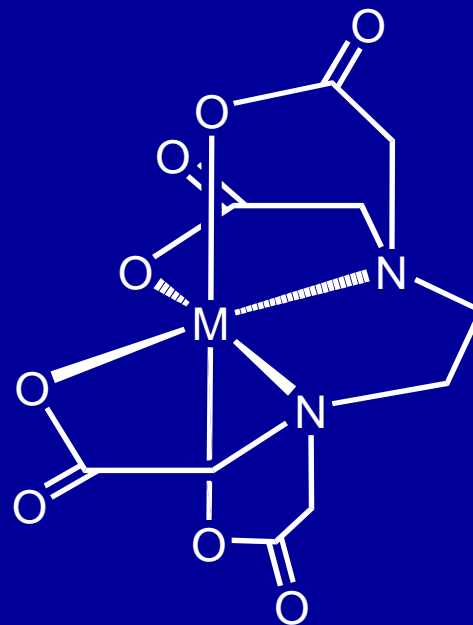
Multidentátní ligandy

tetraanion kyseliny ethylendiamintetraoctové

EDTA

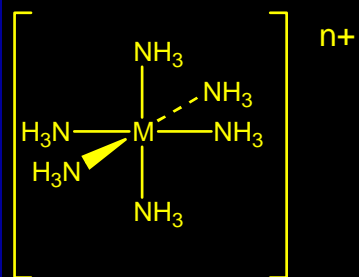


Hexadentátní

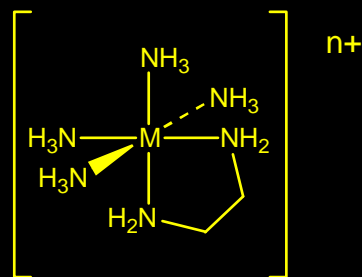


Topologie komplexů

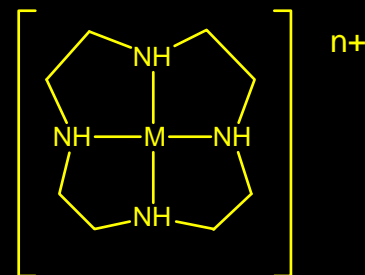
komplexace



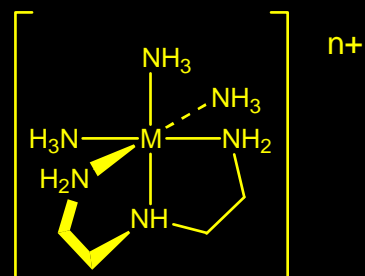
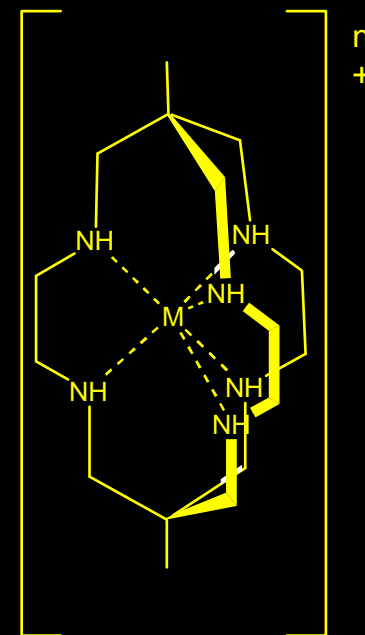
chelatace



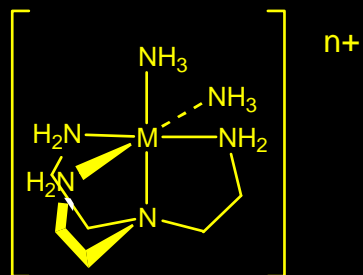
makrocyclický efekt



kryptátový efekt



Makrocyclus
> 7 atomů v cyklu



Názvosloví komplexních sloučenin - LIGANDY

H_2O	voda	aqua-
NH_3	amoniak	ammin-
CO	oxid uhelnatý	karbonyl-
SO_4^{2-}	síran	sulfato-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosíran	thiosulfato-
PO_4^{3-}	fosforečnan	fosfato-
H_2PO_4^-	dihydrogenfosforečnan	dihydrogefosfato-
CH_3COO^-	octan	acetato-
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	šřavelan	oxalato-
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$	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



hexakynoželez**itan** tridraselný



chlorid **tris(ethylendiamin)**chrom**itý**



tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý



komplex triammin-trichlorokobalt**itý**



tetrakarbonyl niklu (nebo nikl)



tetrakarbonylkobalt**id**(1-) sodný

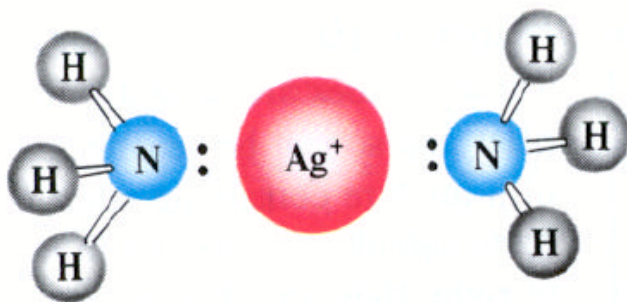
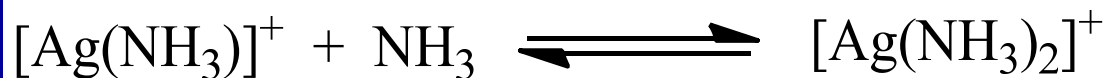
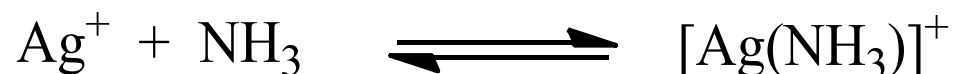


tetrakyanonikl(4-) tetradraselný

Stabilita komplexů

Konstanta stability komplexu

= rovnovážná konstanta reakce tvorby komplexu



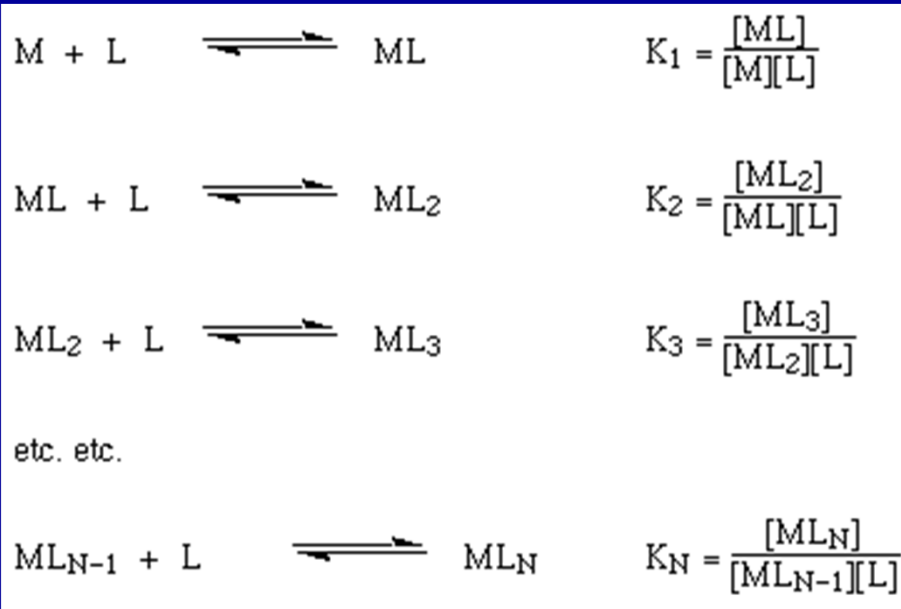
Vysoká hodnota K
= stabilní komplex

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

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

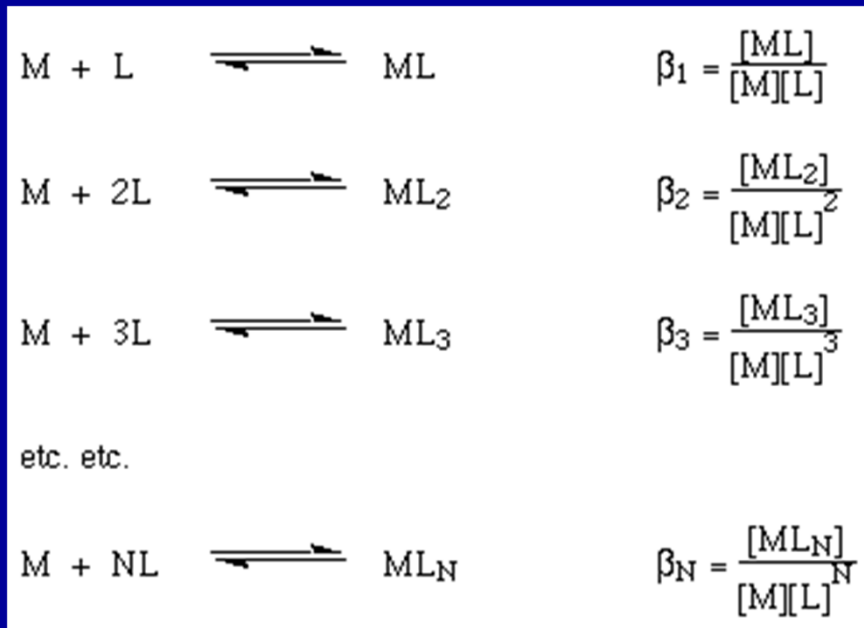
Stabilita komplexů

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”

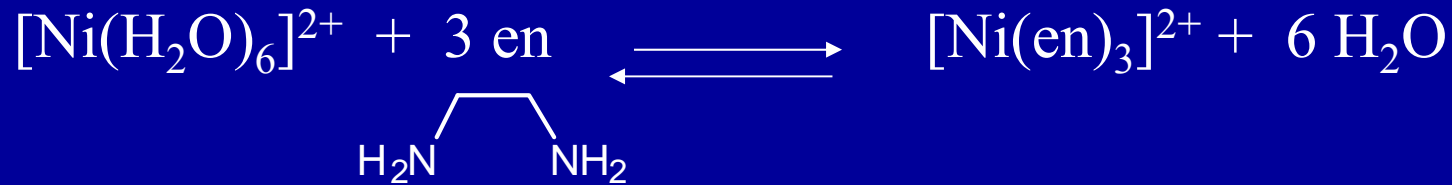
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

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 \rightarrow Ni–N)

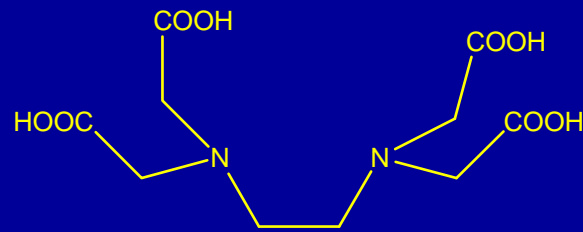
ΔS vysoká pro chelataci, vzniká více částic

– tvorba chelátu je podporována růstem entropie

Cheláty, makrocikly, kryptáty

EDTA

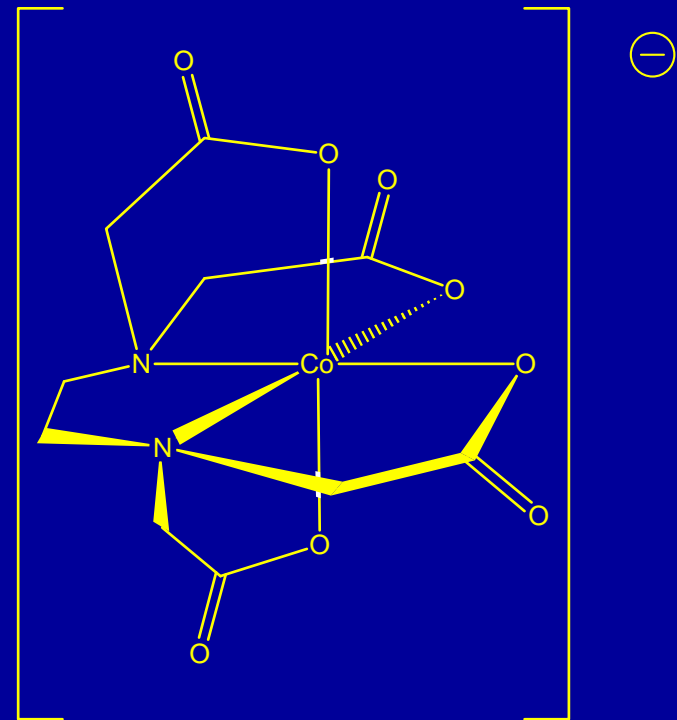
kyselina ethylendiamintetraoctová



Chelatační terapie Pb otravy

Chelatometrie

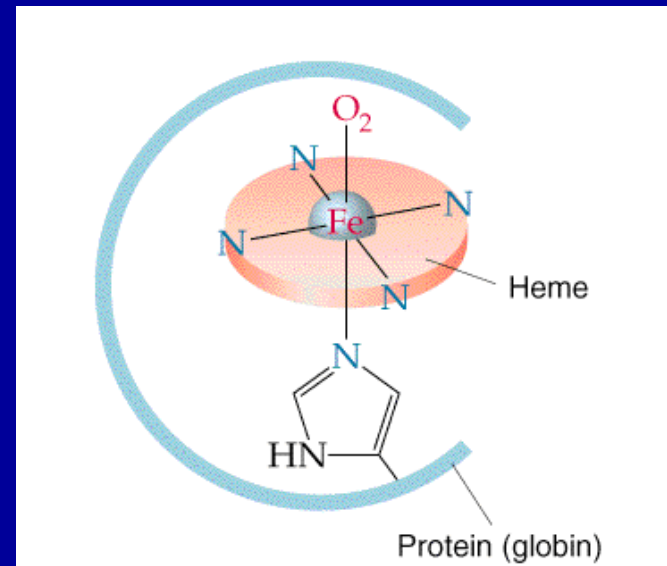
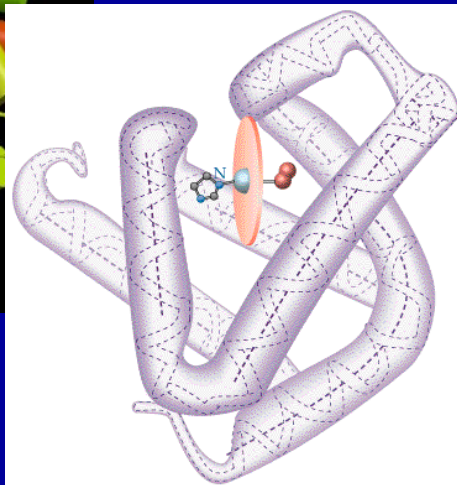
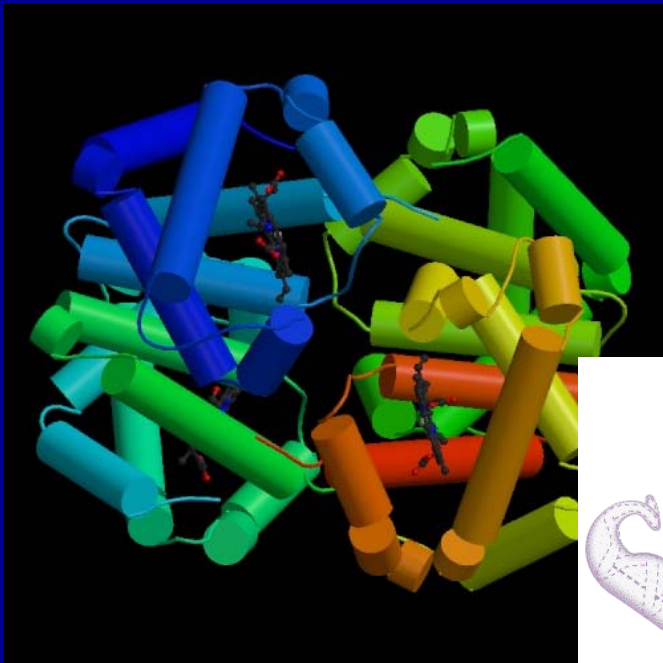
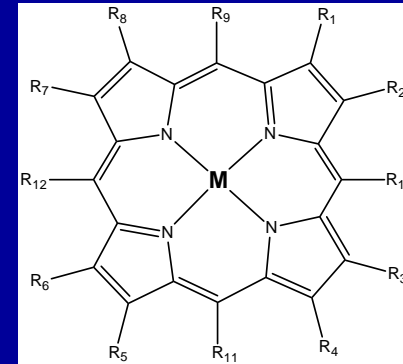
Rozpouští CaCO_3



Cheláty, makrocykly, kryptáty

Metaloporfyriny:

M = Fe (hem), Mg (chlorofyl), Co (B₁₂)



Tvary komplexních molekul a iontů

Prvky hlavních skupin

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

(kulově symetrické rozložení d-elektronové hustoty)

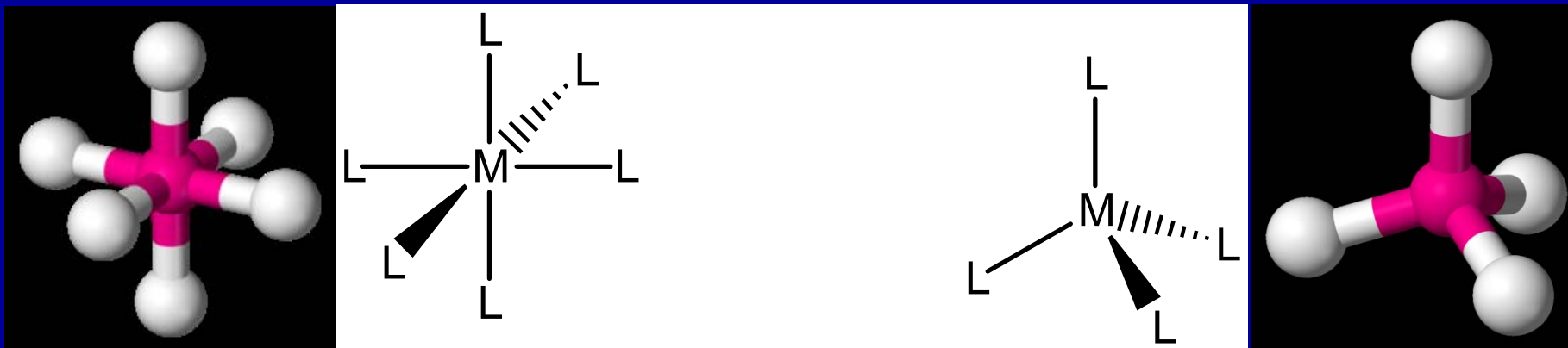
Přechodné prvky s d^n konfigurací

>>>>>>>>> Teorie ligandového pole

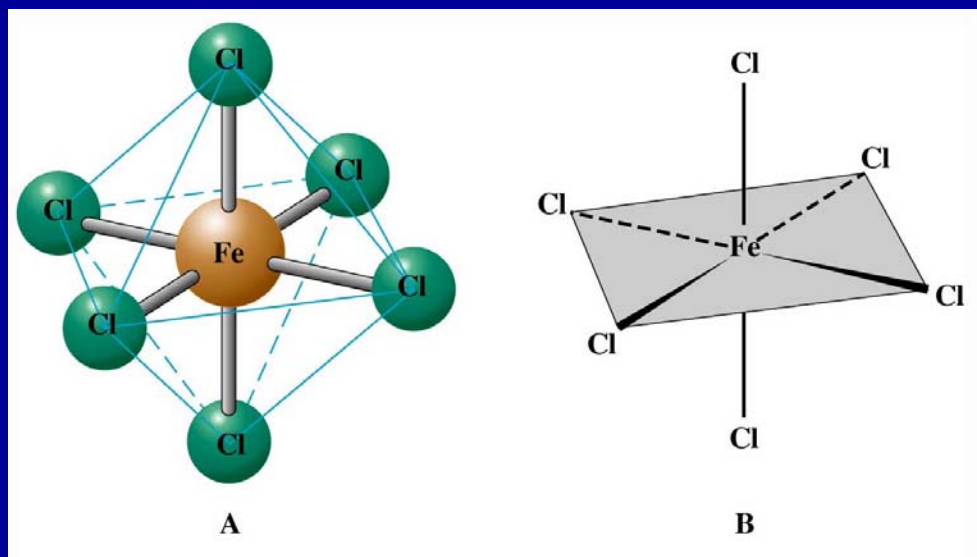
(Nelze použít VSEPR

- nesymetrické rozložení d-elektronové hustoty)₃₂

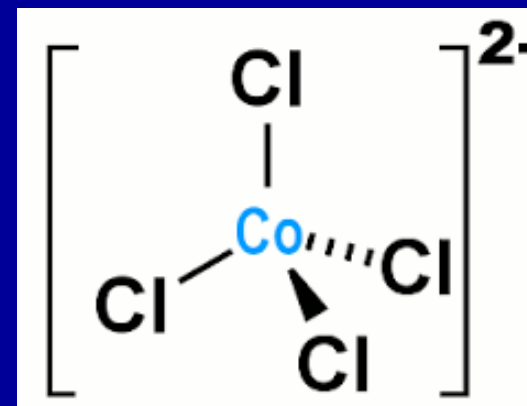
Nejdůležitější tvary komplexních částic



Oktaedrické komplexy O_h



Tetraedrické komplexy T_d



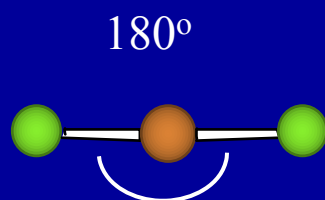
Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 2

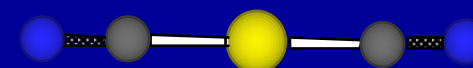
Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)

lineární

$[\text{CuCl}_2]^-$



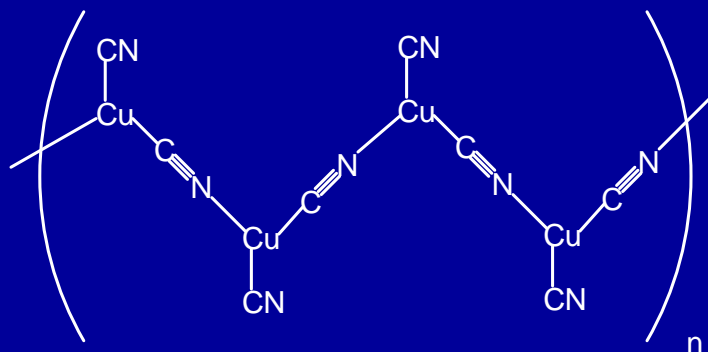
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$



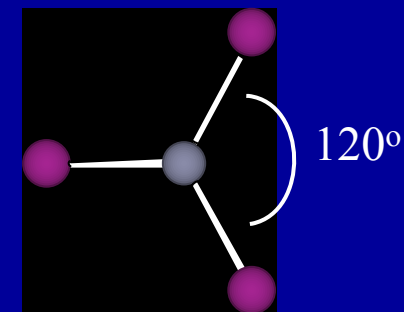
Koordinační číslo 3

trigonálně planární

$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$



$[\text{HgI}_3]^-$



Nejdůležitější tvary komplexních částic

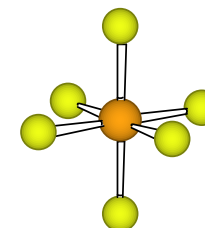
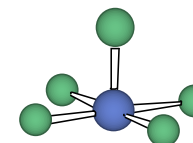
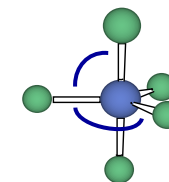
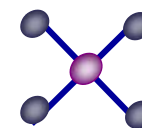
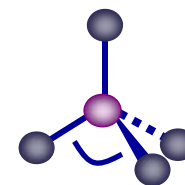
Tetraedrický $109^{\circ} 28'$ C.N. 4

Čtvercově planární 90° C.N. 4

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

Čtvercově pyramidální 90° C.N. 5

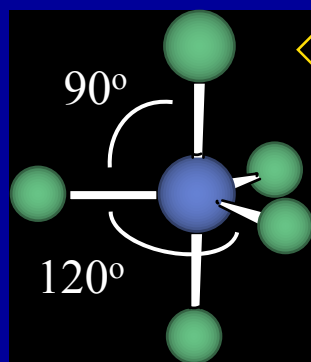
Oktaedrický 90° C.N. 6



Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 5

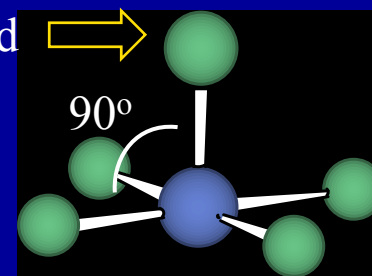
Trigonálně bipyramidální



axiální ligandy

ekvatoriální ligandy

Čtvercově pyramidální



apikální ligand

bazální ligandy

Tyto dvě struktury mají velmi podobnou energii

Izomerie komplexních sloučenin

Alfred Werner - kordinační chemie

Konstituční (strukturní) izomerie

Vazebná

Koordinální

Ionizační

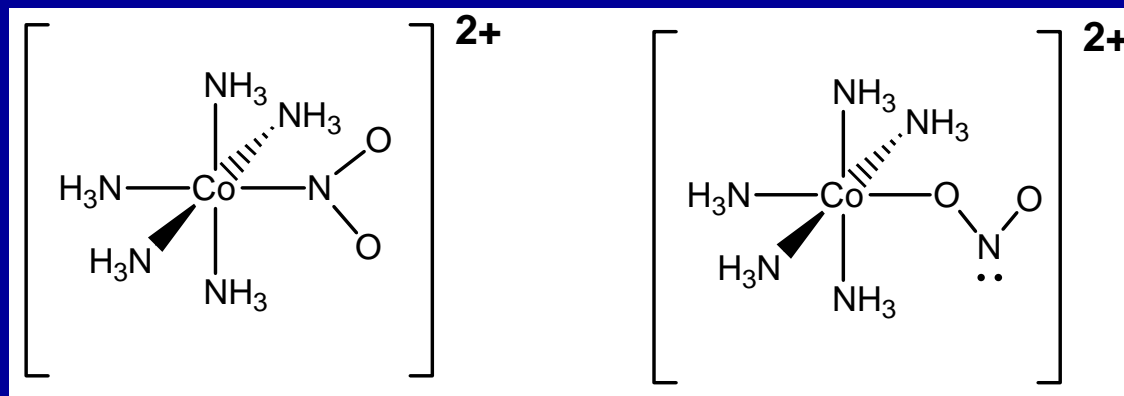
Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická

Optická

Konstituční (strukturní) izomerie

Vazebná: SCN^- , NO_2^- , OCN^-

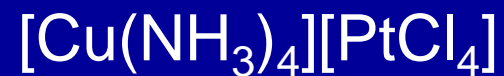


nitro-

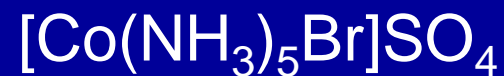
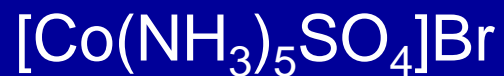
nitrito-

Konstituční (strukturní) izomerie

Koordinační:

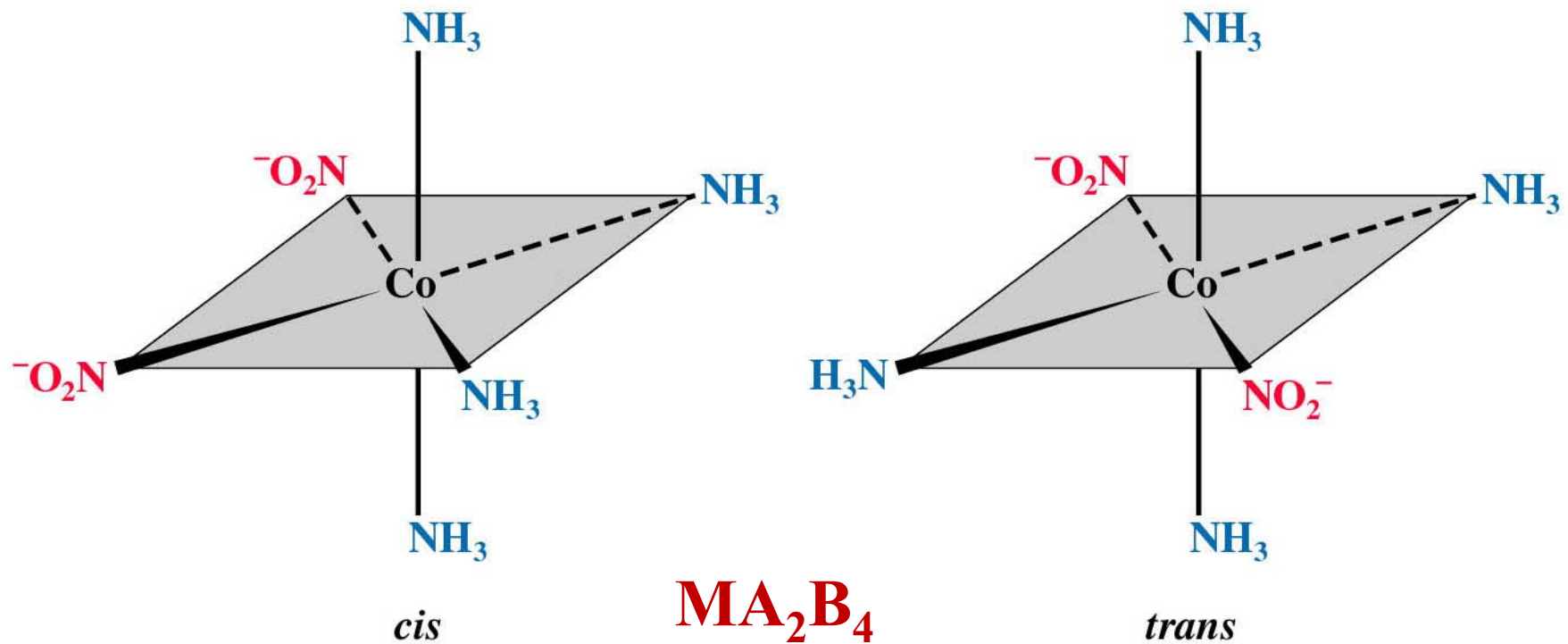


Ionizační:



Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická: cis-trans, diastereomery



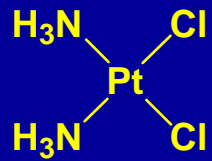
Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická:
cis-trans,
diastereomery

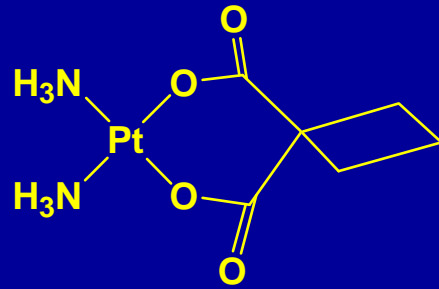


	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Ball-and-stick model		
Structural formula	<p><i>cis</i></p>	<p><i>trans</i></p>
Color	Orange-yellow	Pale yellow
Solubility	0.252 g/100 g H ₂ O	0.037 g/100 g H ₂ O

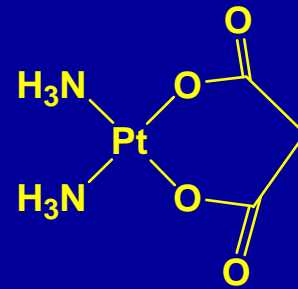
Protinádorové léky



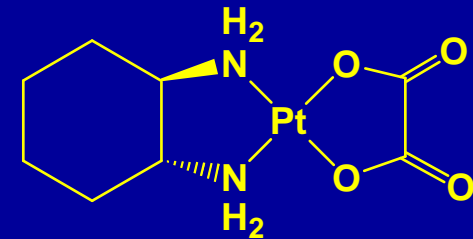
Cisplatin



Carboplatin

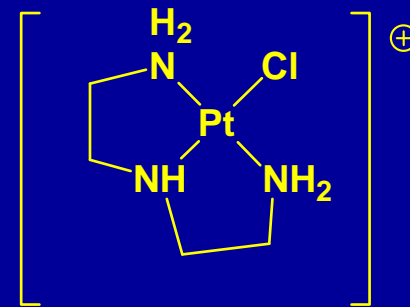
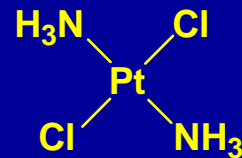


Nedaplatin



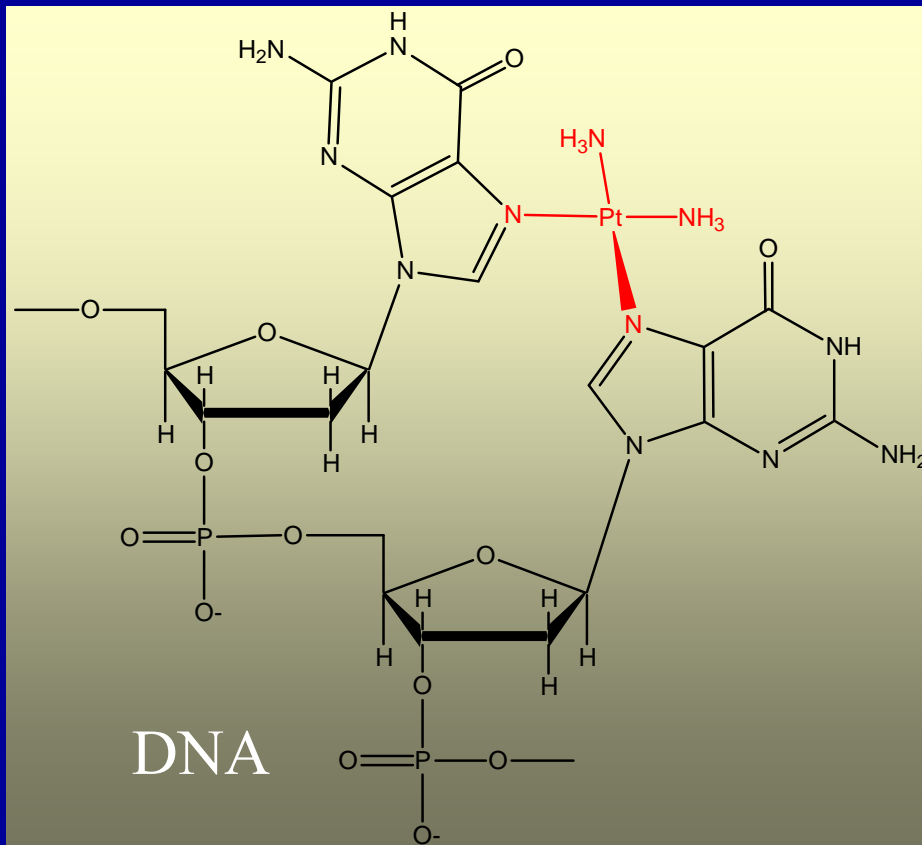
Oxaliplatin

Neaktivní látky



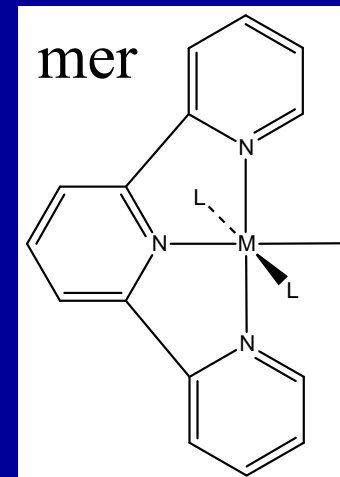
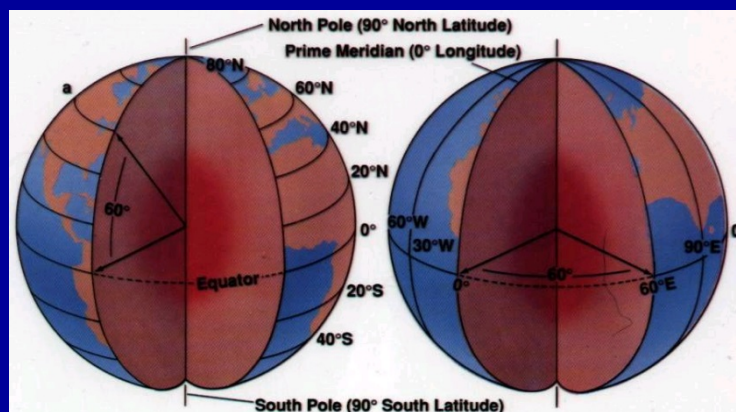
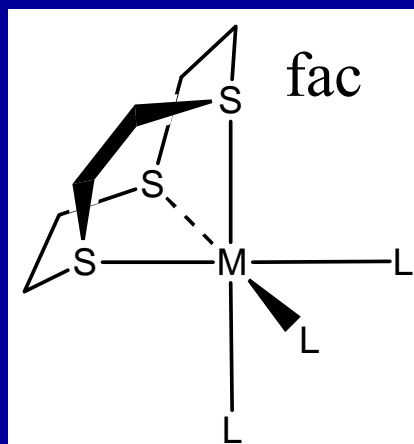
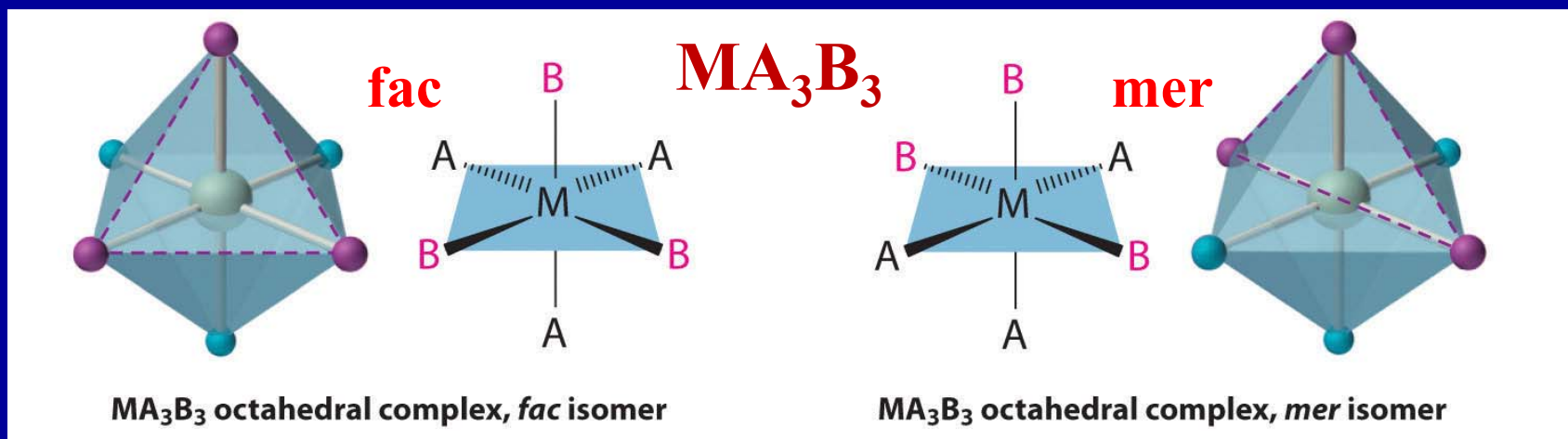
Prostorová (stereo) izomerie

Cisplatina = kancerostatikum



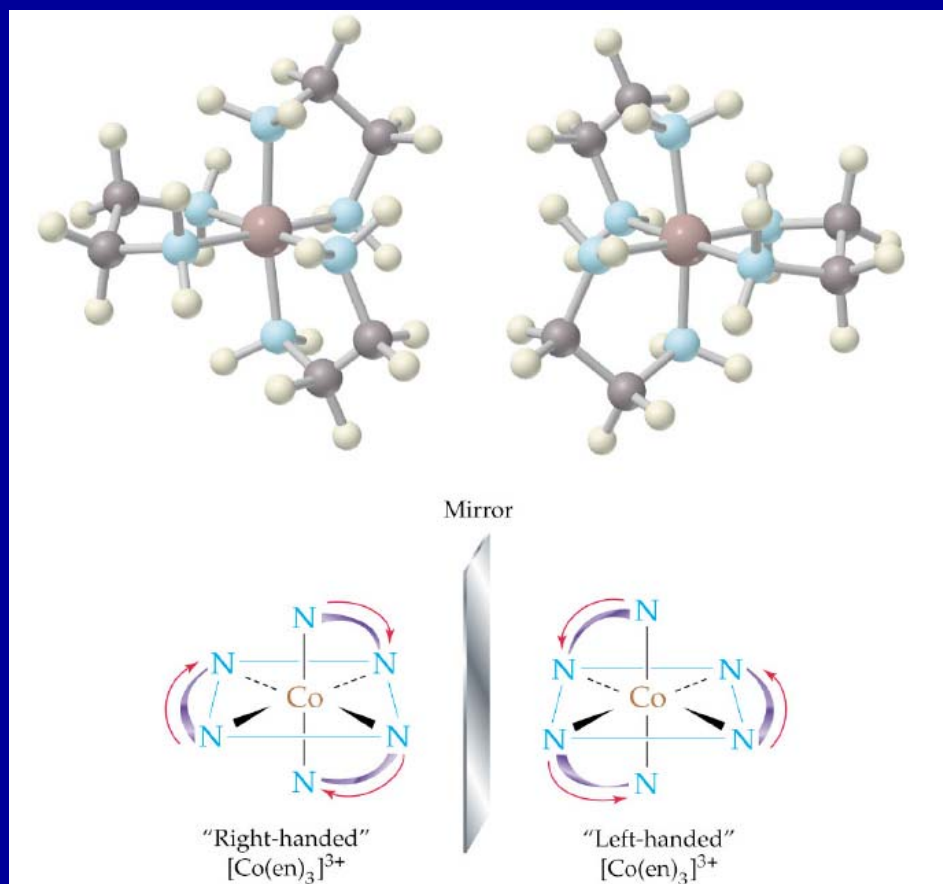
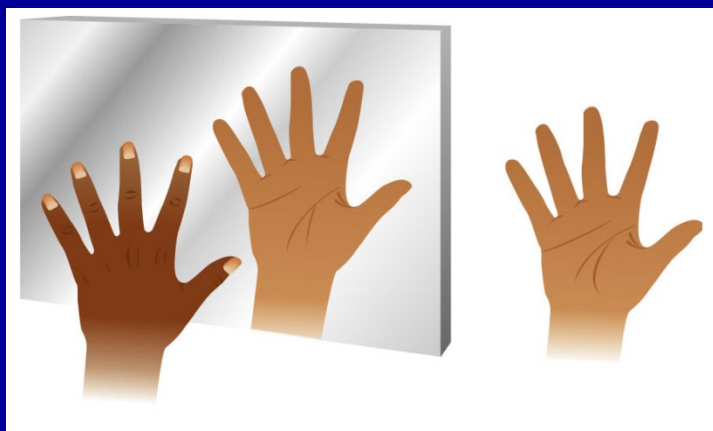
Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická: mer-fac, diastereomery



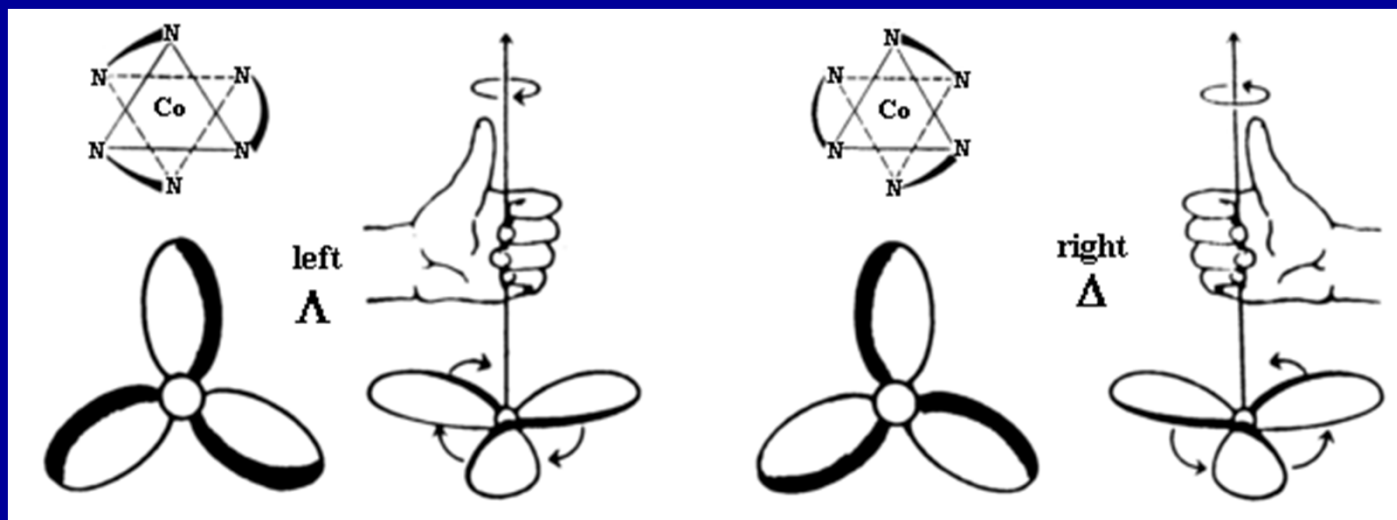
Prostorová (stereo) izomerie

Optická izomerie - chiralita - enantiomery



Prostorová (stereo) izomerie

Optická: enantiomery

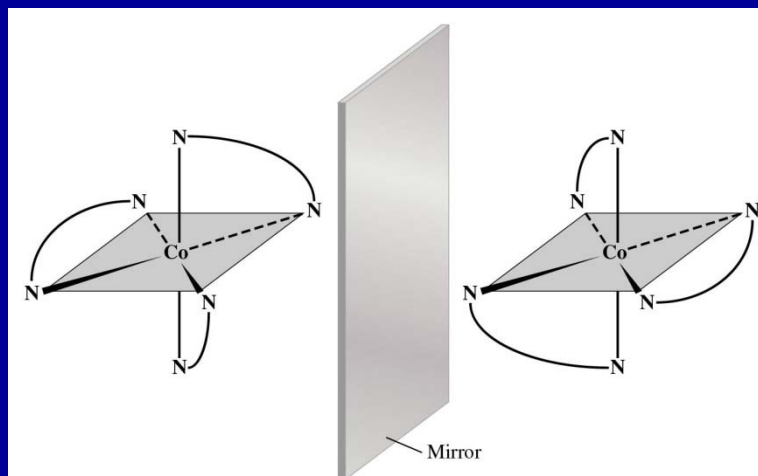


Chiralita

Molekula nemá S_n

S_1 = rovina symetrie

S_2 = střed symetrie



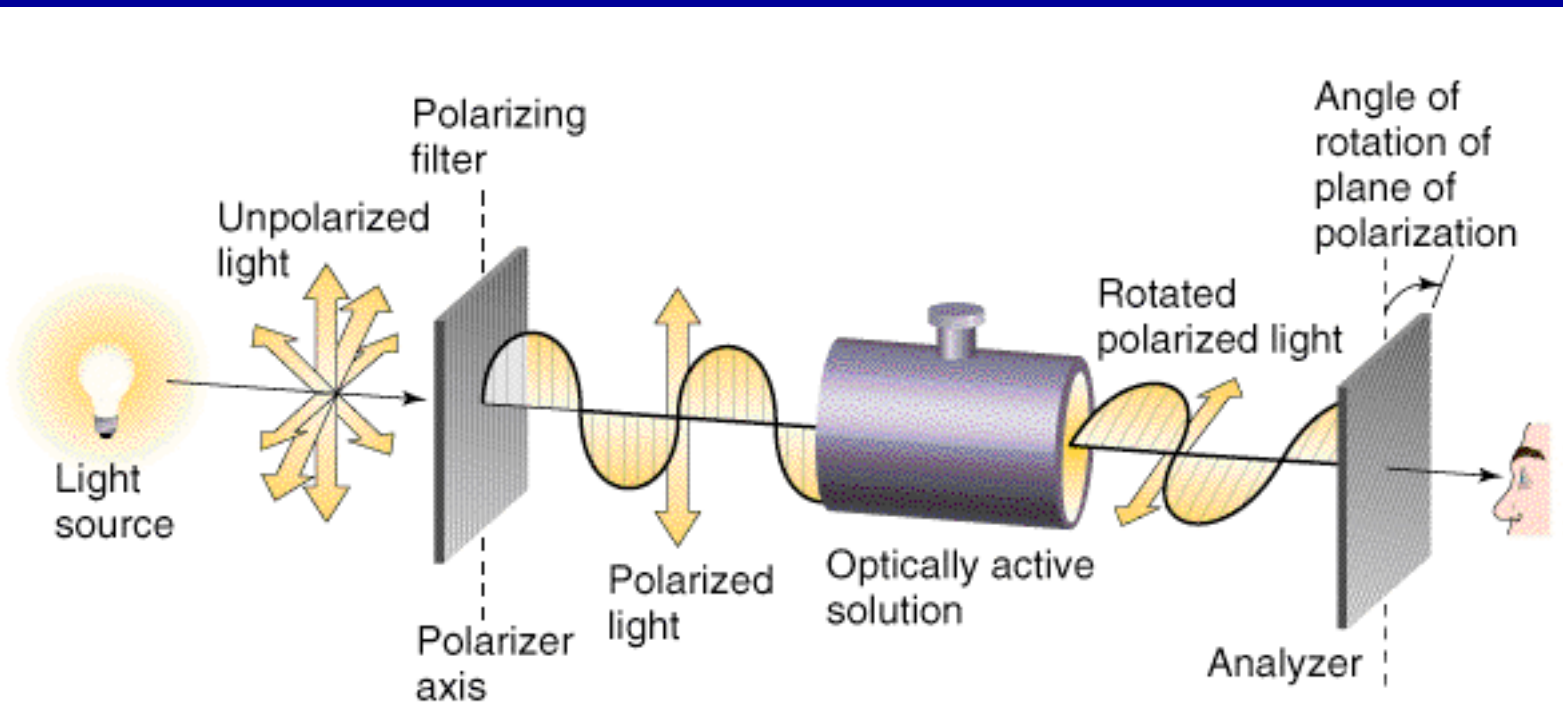
Optická rotace

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)

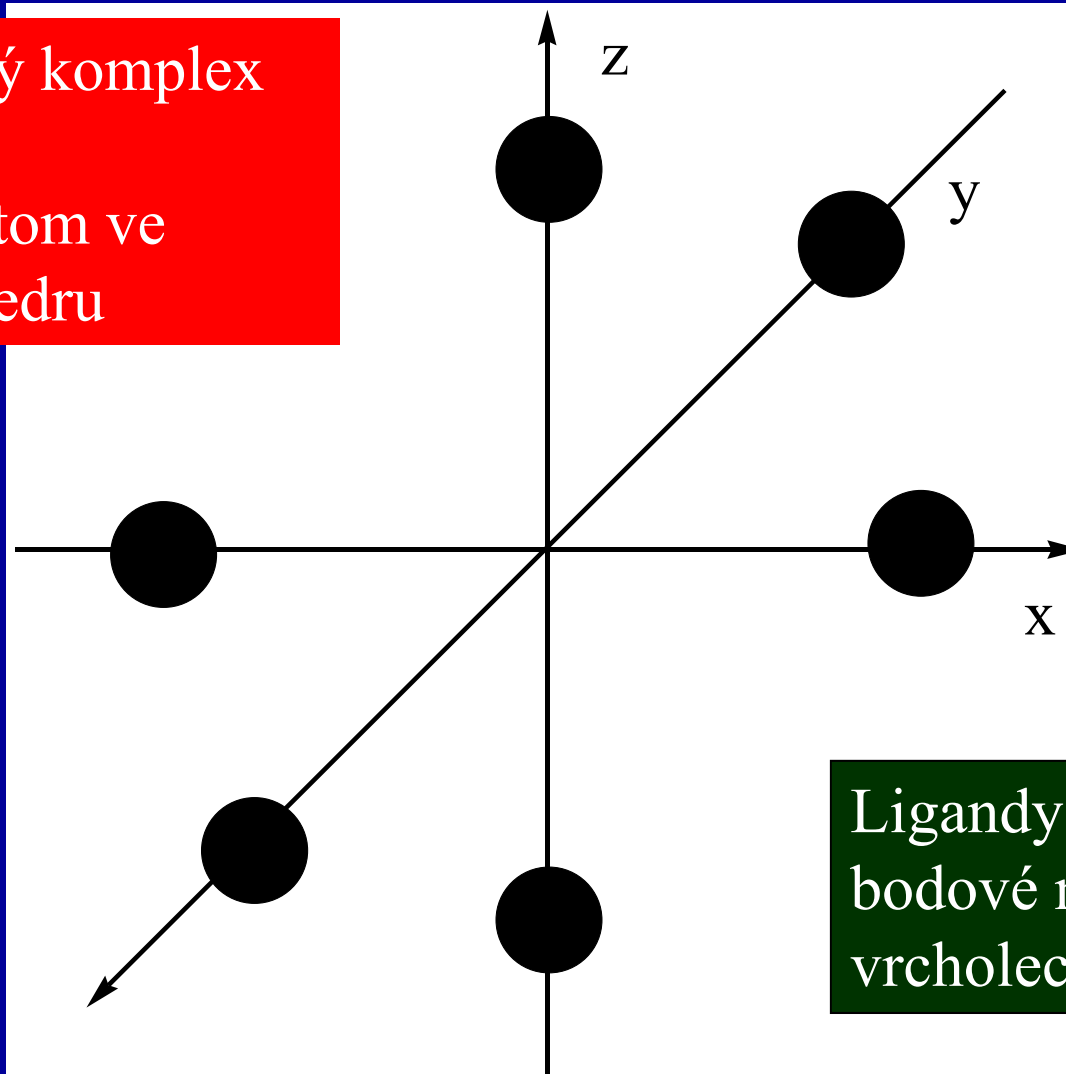
1935, modifikace J. H. Van Vleck Podíl kovalence

4) Teorie molekulových orbitalů (MO)

Teorie ligandového pole

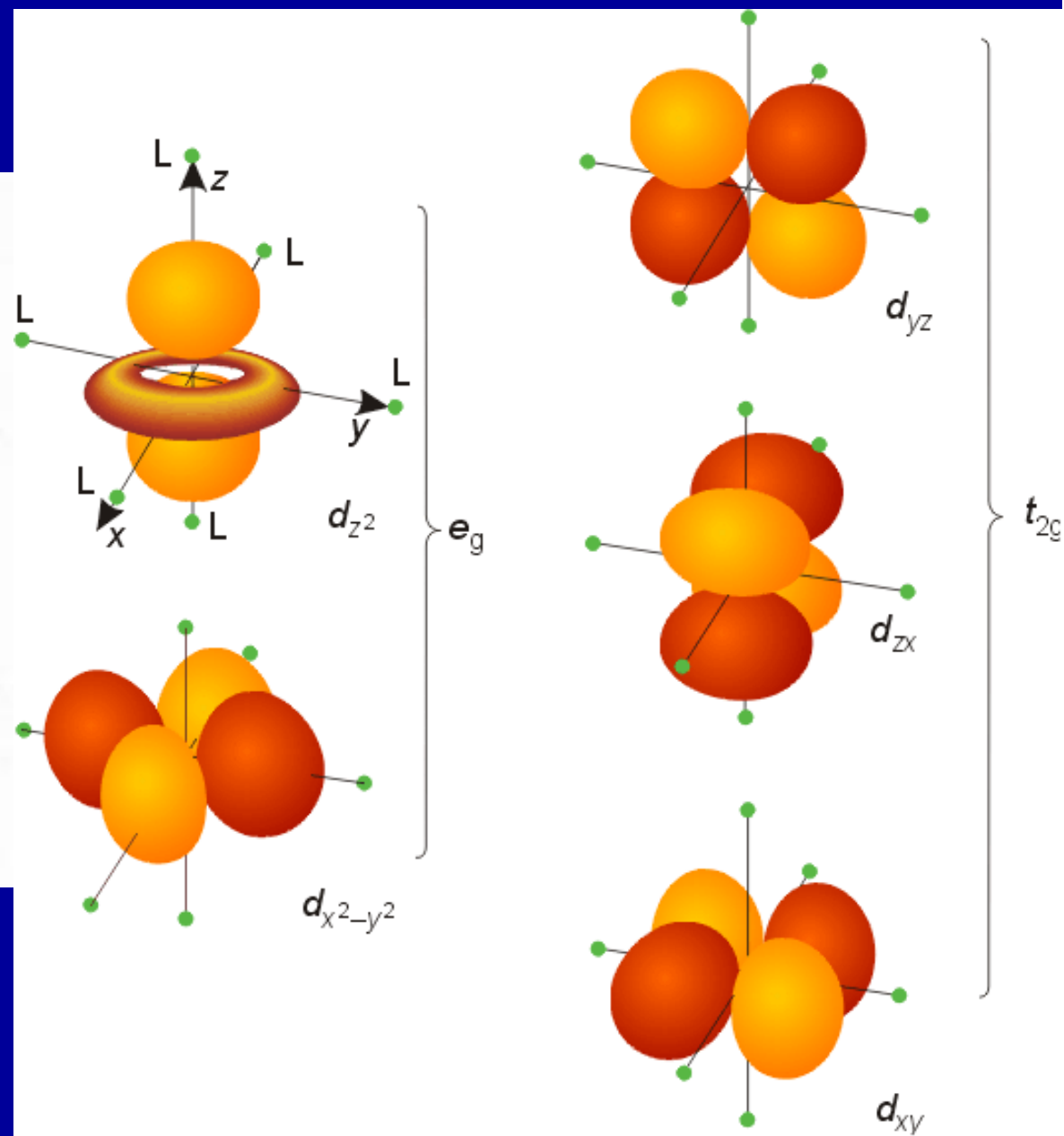
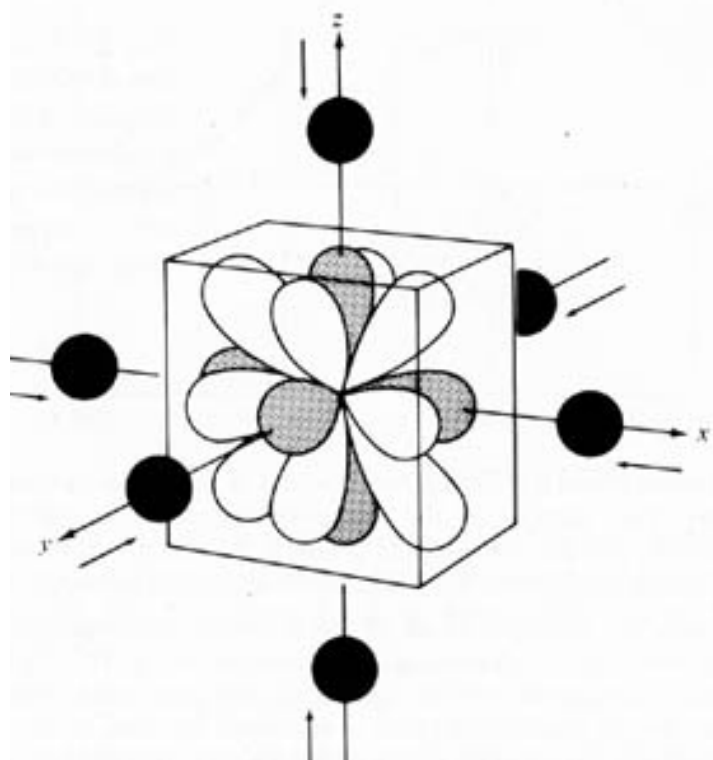
Oktaedrický komplex

Centrální atom ve
středu oktaedru

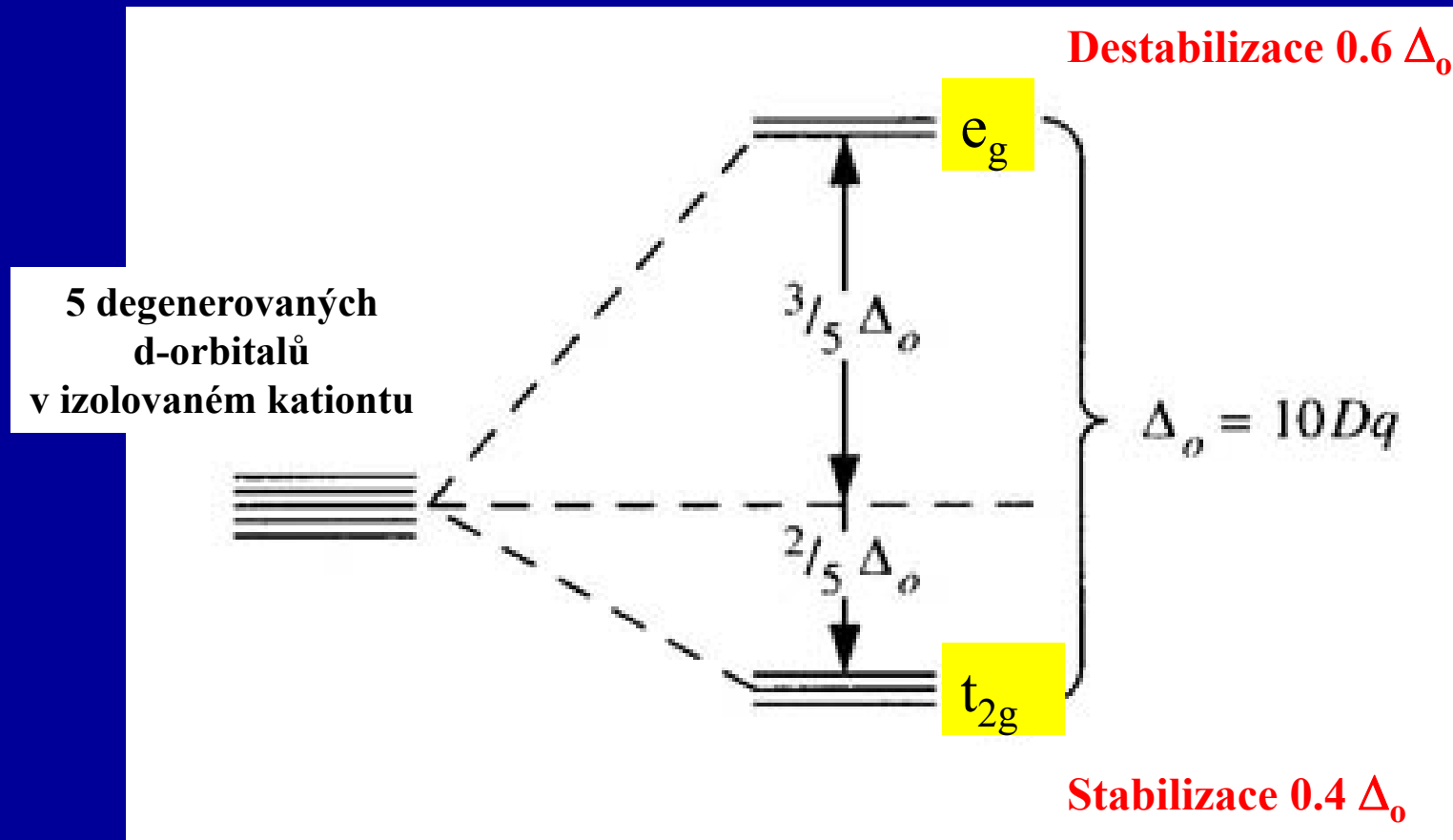


Ligandy jako záporné
bodové náboje ve
vrcholech oktaedru

d-orbitaly v oktaedrickém poli ligandů



Rozštěpení d-hladin v O_h poli



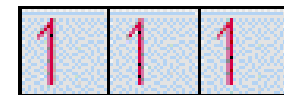
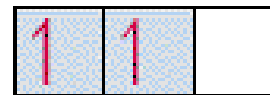
Rozštěpení d-hladin v O_h poli

Obsazení energetických hladin elektrony:

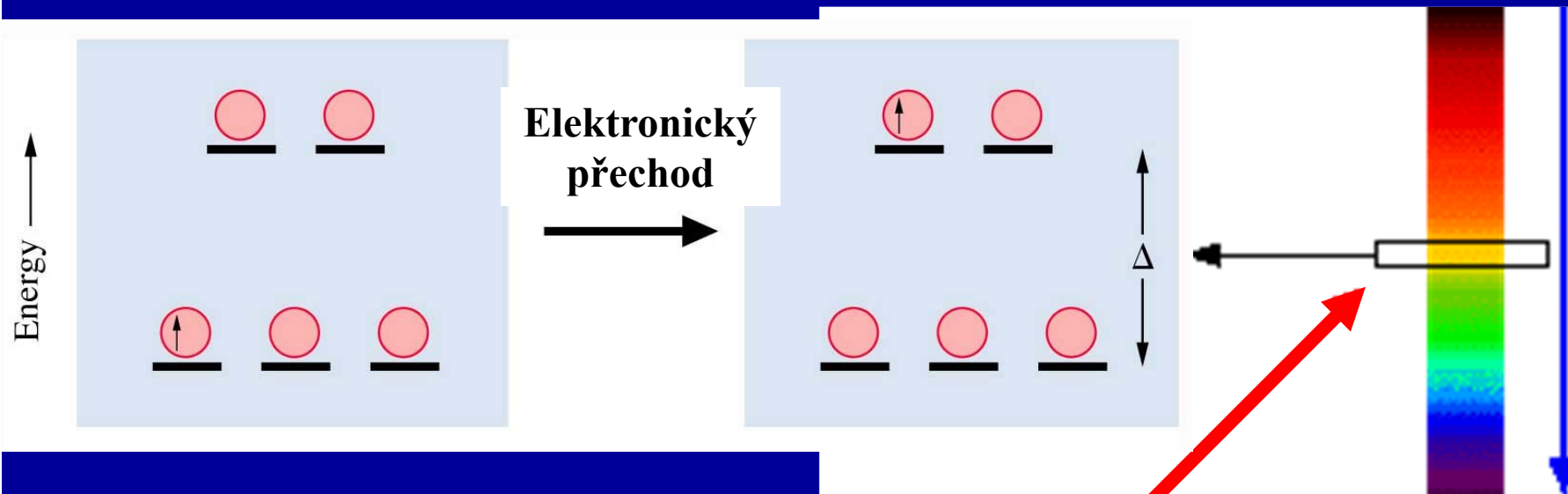
Výstavbový princip

Hundovo pravidlo

Pauliho princip



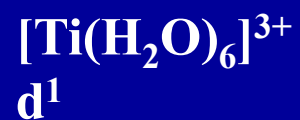
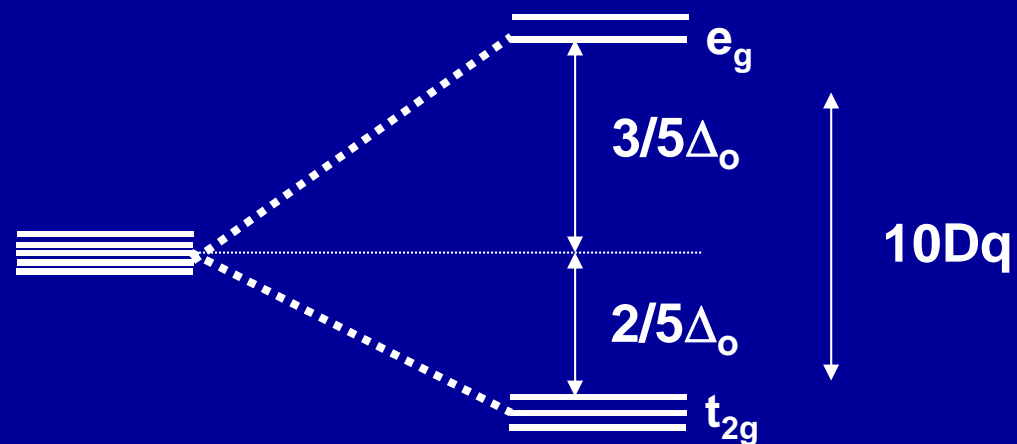
Elektronické přechody



Energie záření roste

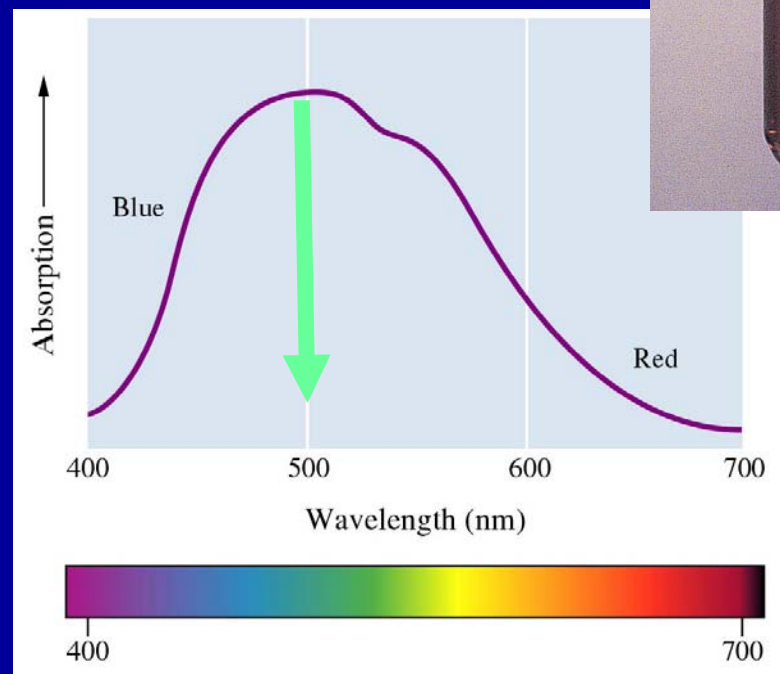
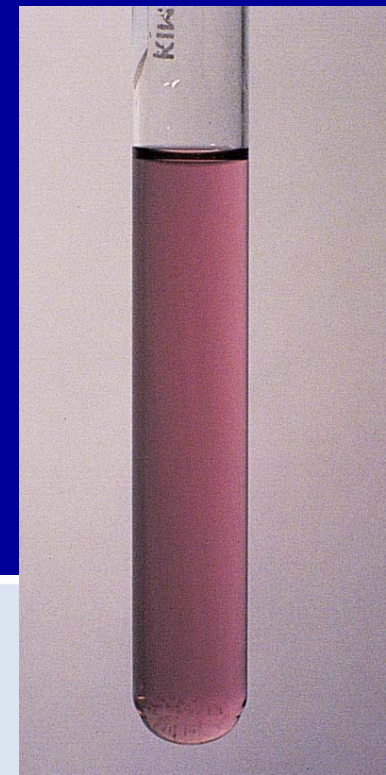
Tato energie je právě dostatečná pro excitaci elektronu

Rozštěpení d-hladin v O_h poli

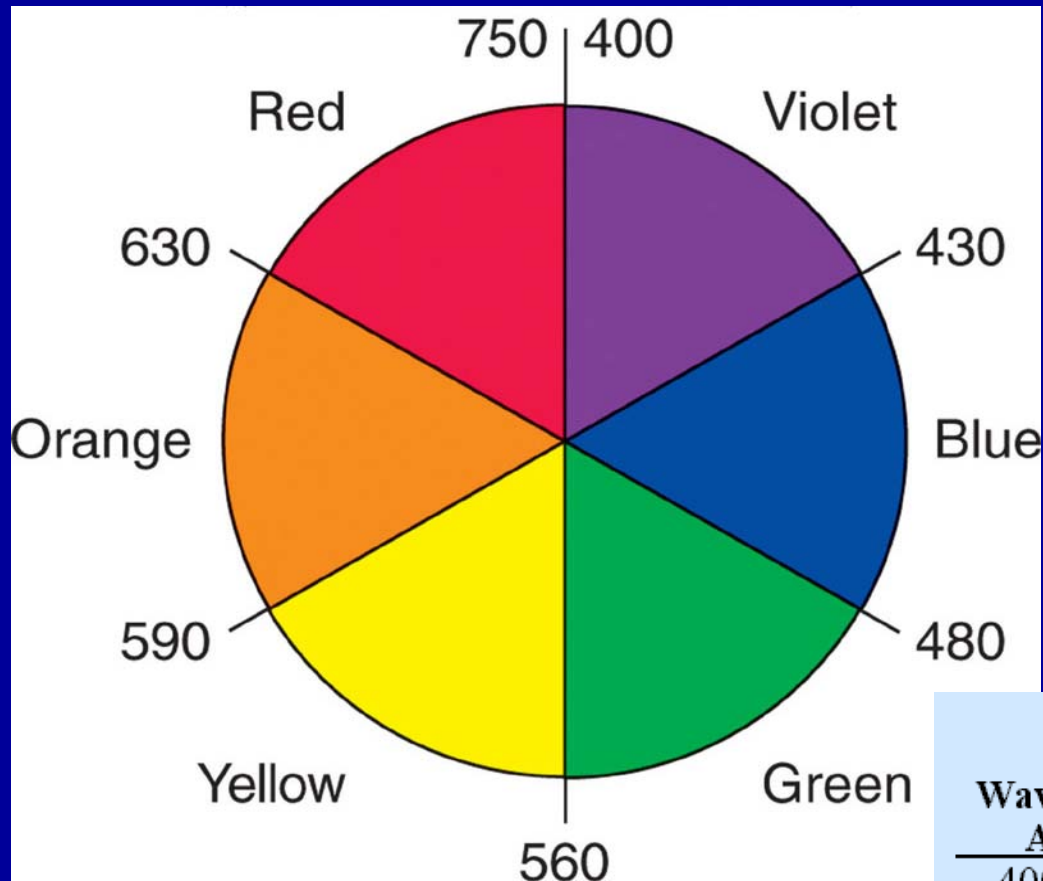


růžový

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



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

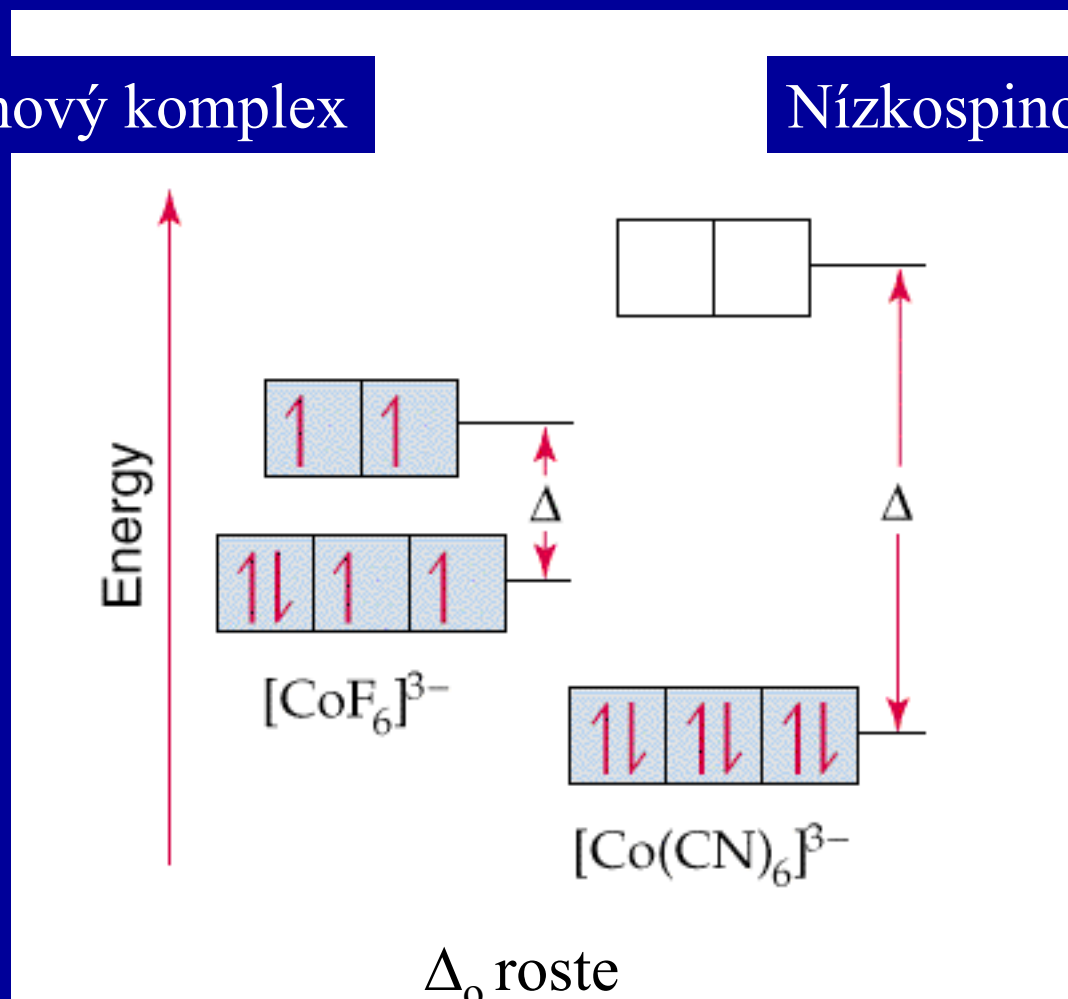
Vysokospinový komplex

Nížkospinový komplex

Slabé pole

Malé štěpení

Slabý ligand



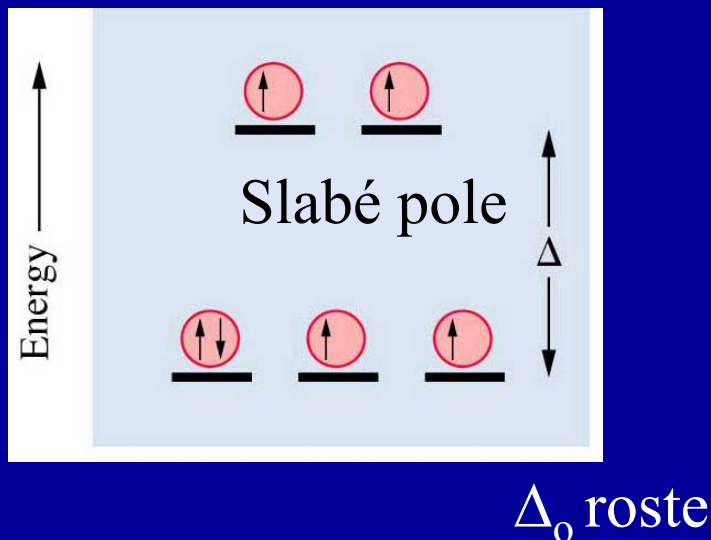
Silné pole

Velké štěpení

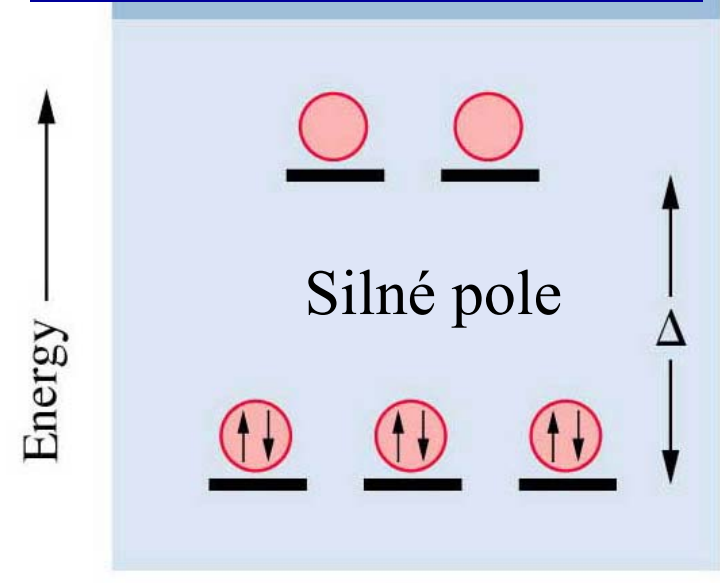
Silný ligand

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

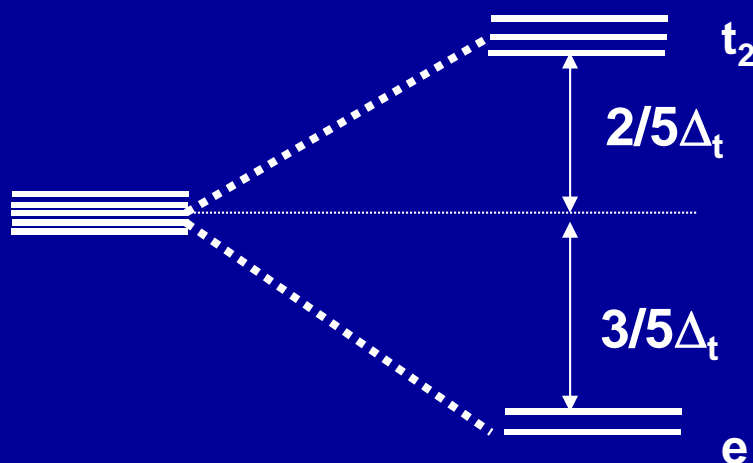
Silné pole

		e	CFSE		e	CFSE
d ¹	t _{2g} ¹	1	0.4 Δ _o	t _{2g} ¹	1	0.4 Δ _o
d ²	t _{2g} ²	2	0.8 Δ _o	t _{2g} ²	2	0.8 Δ _o
d ³	t _{2g} ³	3	1.2 Δ _o	t _{2g} ³	3	1.2 Δ _o
d ⁴	t _{2g} ³ e _g ¹	4	0.6 Δ _o	t _{2g} ⁴	2	1.6 Δ _o
d ⁵	t _{2g} ³ e _g ²	5	0.0 Δ _o	t _{2g} ⁵	1	2.0 Δ _o
d ⁶	t _{2g} ⁴ e _g ²	4	0.4 Δ _o	t _{2g} ⁶	0	2.4 Δ _o
d ⁷	t _{2g} ⁵ e _g ²	3	0.8 Δ _o	t _{2g} ⁶ e _g ¹	1	1.8 Δ _o
d ⁸	t _{2g} ⁶ e _g ²	2	1.2 Δ _o	t _{2g} ⁶ e _g ²	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

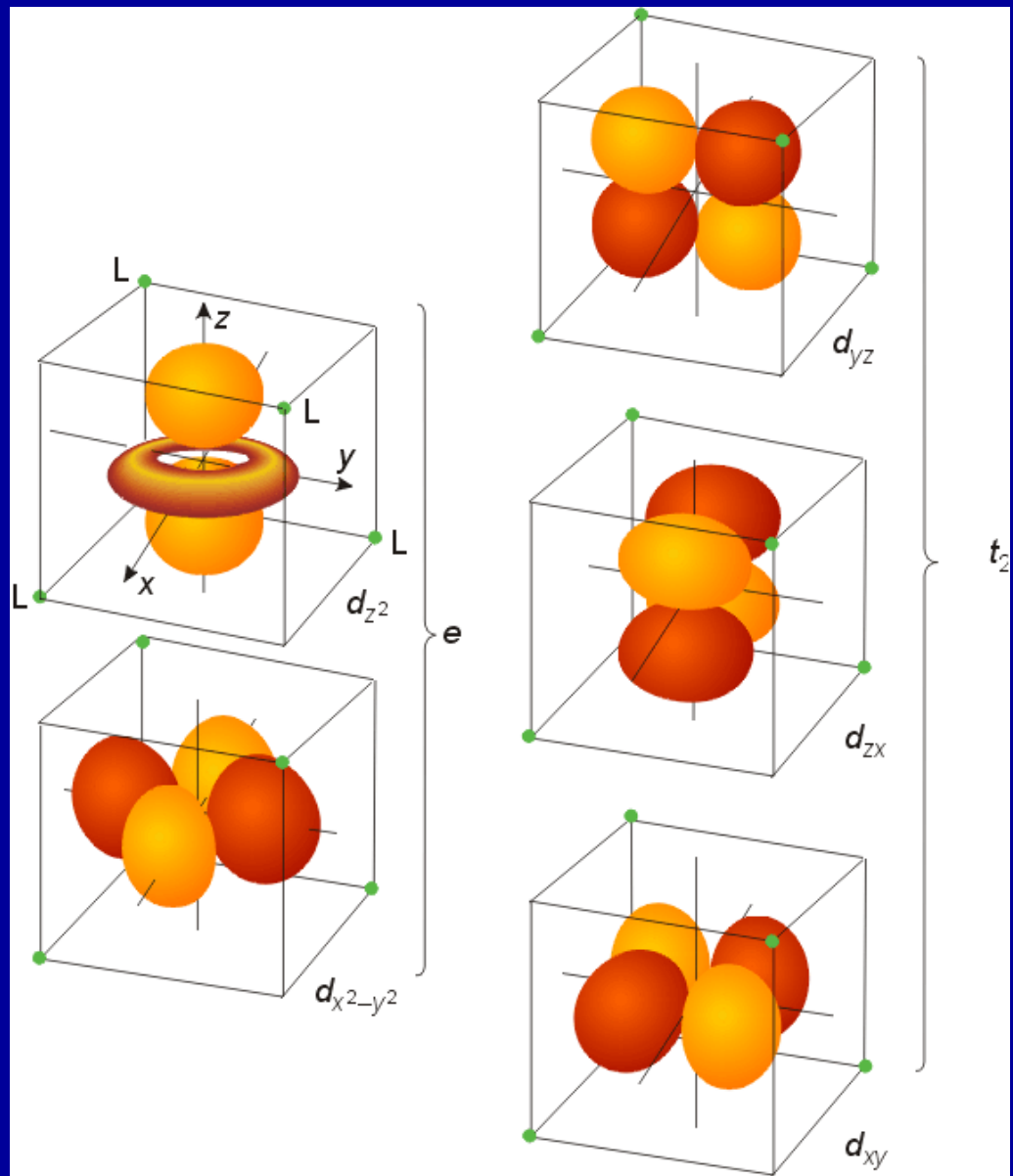
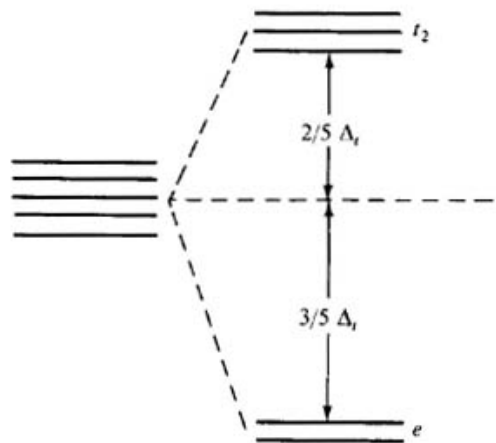
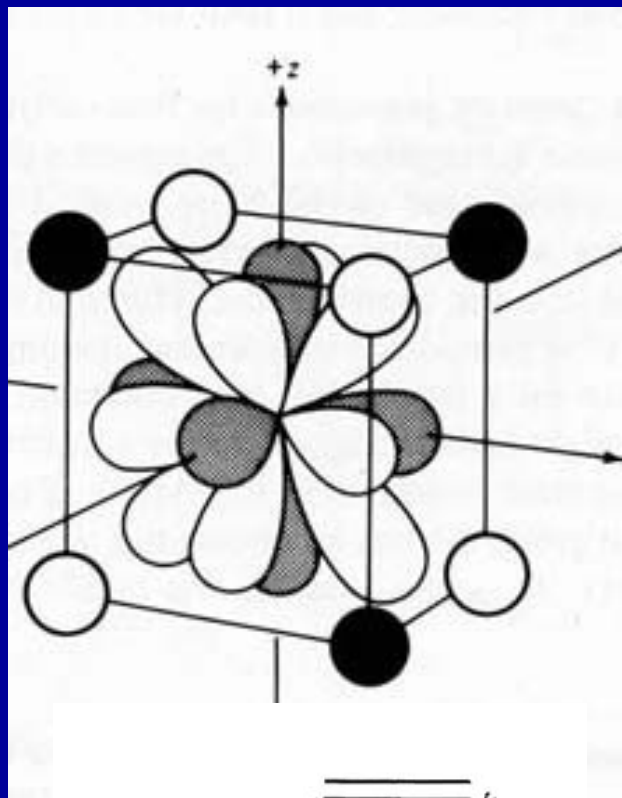
Rozštěpení d-hladin v T_d poli



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

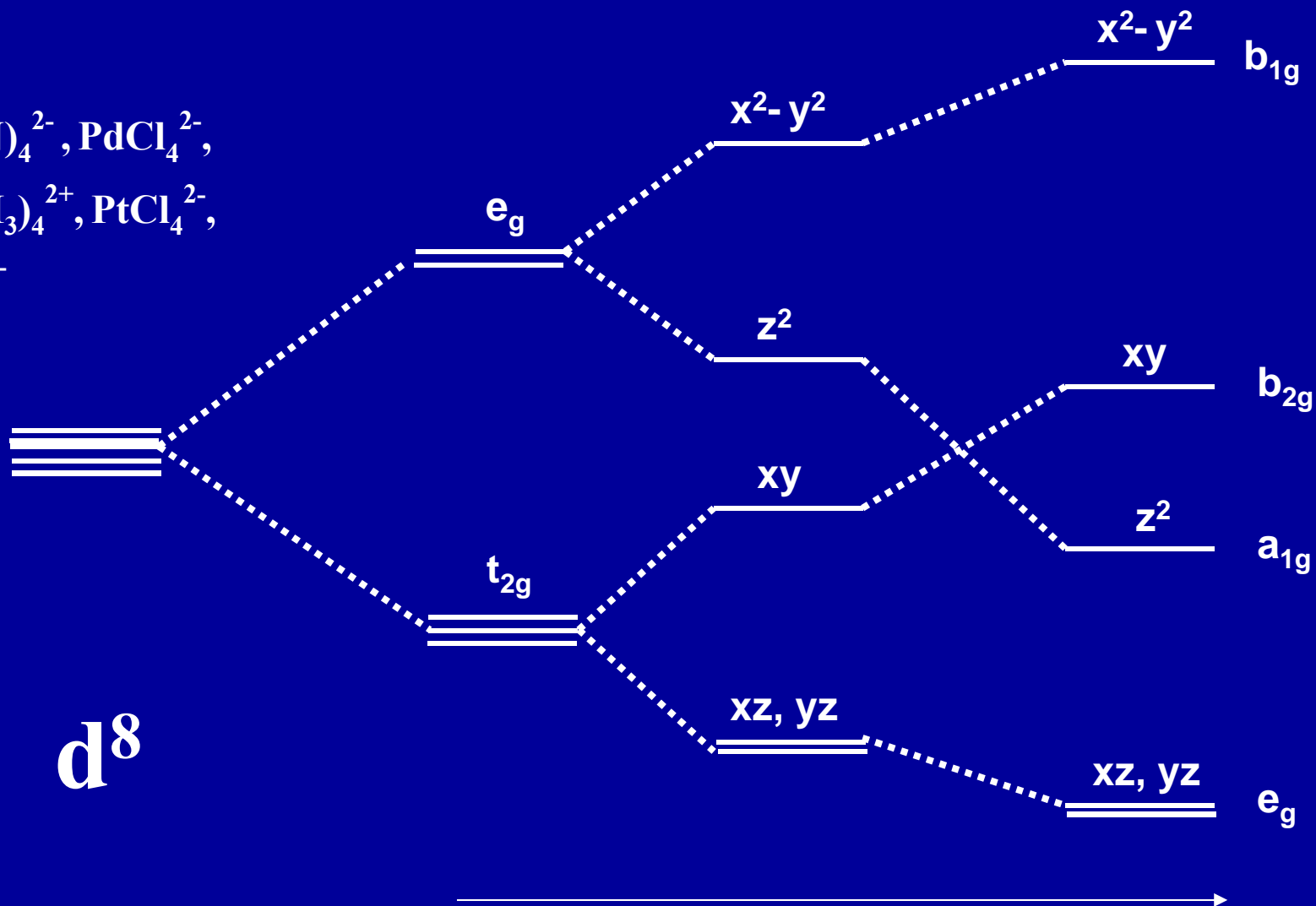
T_d komplexy jsou vždy vysokospinové
žádný d-orbital nemíří přímo k ligandům (jako u O_h)
slabší interakce

d-orbitals v tetraedrickém poli ligandů



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

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, PdCl_4^{2-} ,
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, PtCl_4^{2-} ,
 AuCl_4^-



Odtržení ligandů v ose z

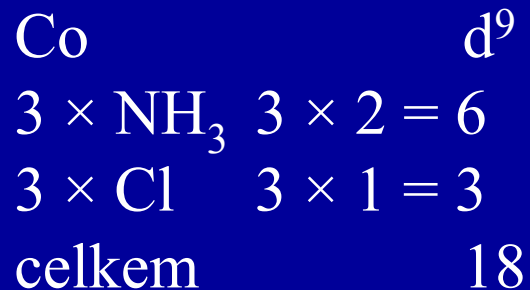
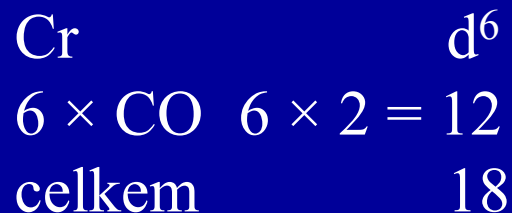
18-ti elektronové pravidlo

Počet d-elektronů neutrálního kovu

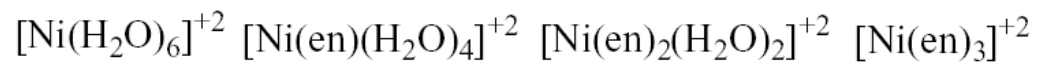
+ 2 e neutrální ligandy

+ 1 e aniontové ligandy

součet 18 pro stabilní komplexy



Vliv ligandů na vlastnosti komplexů



green



green/blue



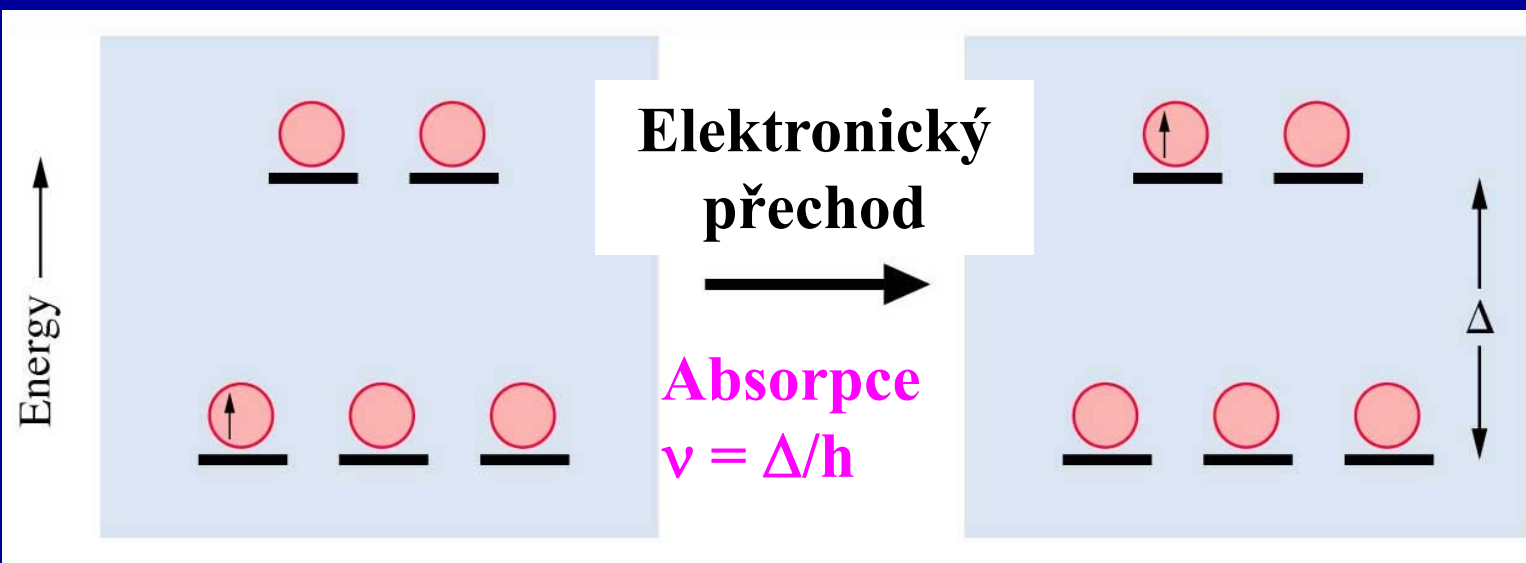
blue



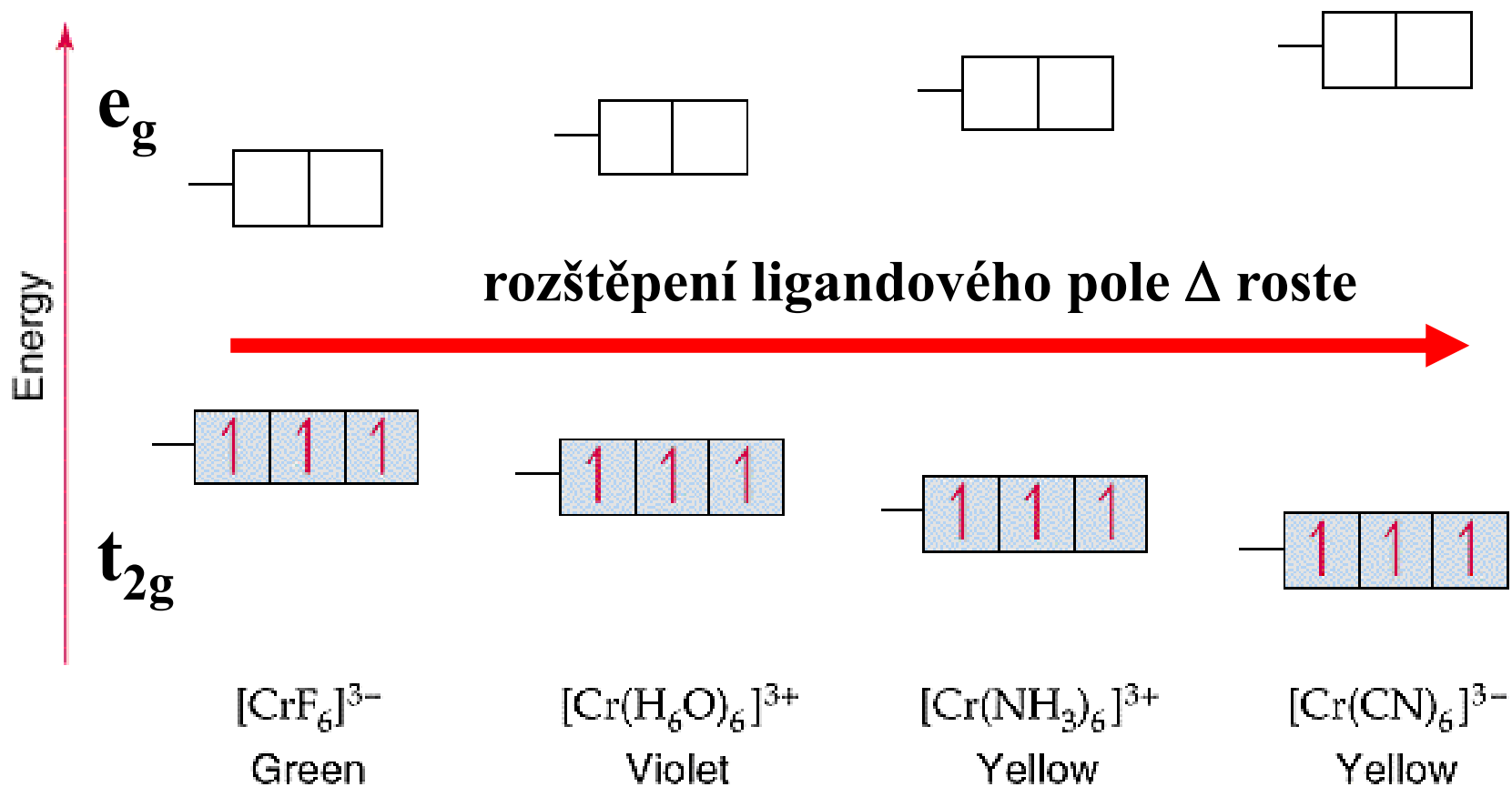
purple



en = ethylenediammin



Vliv ligandů na vlastnosti komplexů



Faktory ovlivňující velikost rozštěpení ligandového pole

Spektrochemická řada ligandů:

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

Centrální atom:

$3d < 4d < 5d$

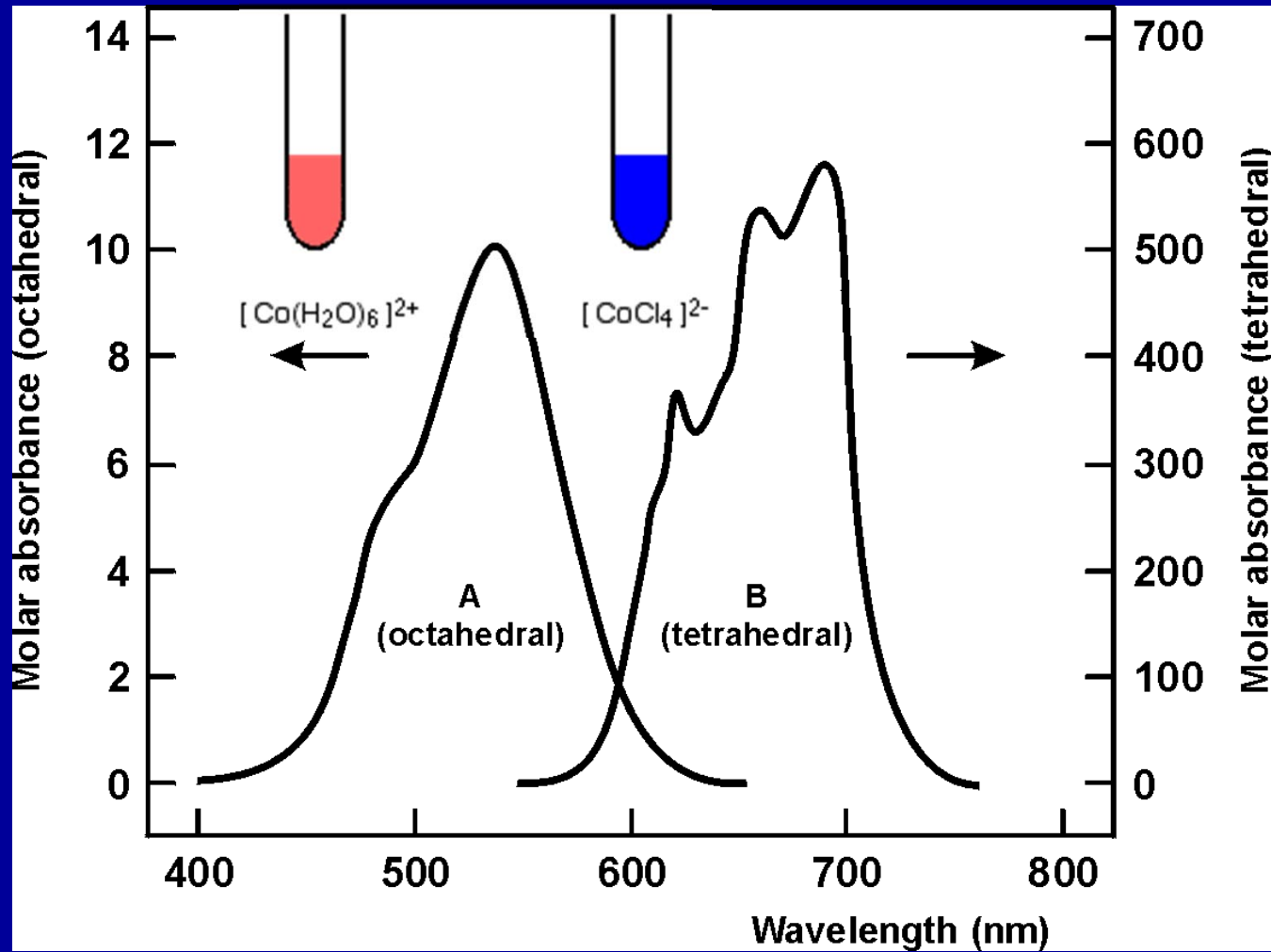
$2+ < 3+ < 4+$

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

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

Síla a délka vazby M-L

Které rozštěpení ligandového pole je větší?



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

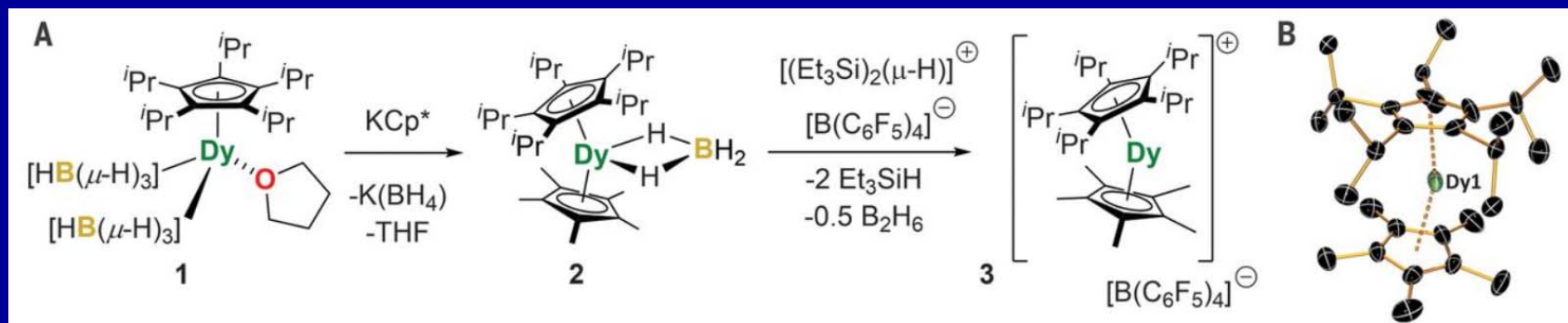
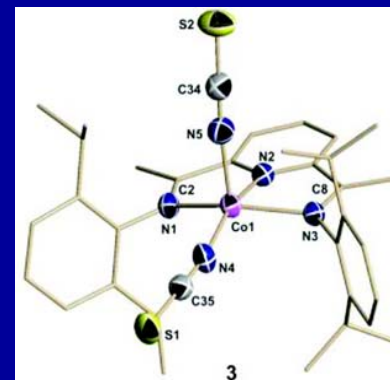
n = počet nepárových elektronů

Magnetické vlastnosti komplexů

Molekulární magnety

Udrží magnetizaci

Zatím při velmi nízké teplotě (60 K)



Magnetický moment

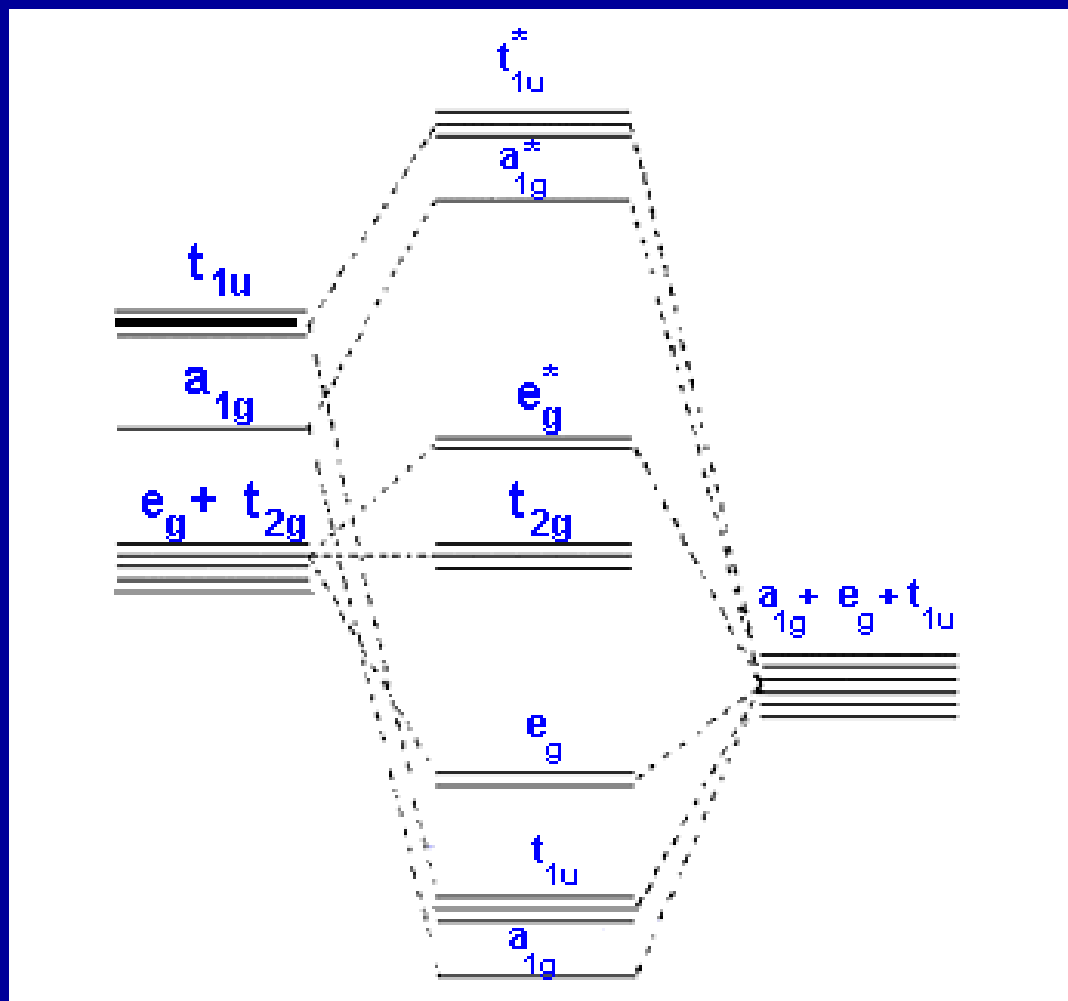
$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

S = spin komplexu

n = počet nepárových elektronů

Popis vazby v komplexech pomocí MO

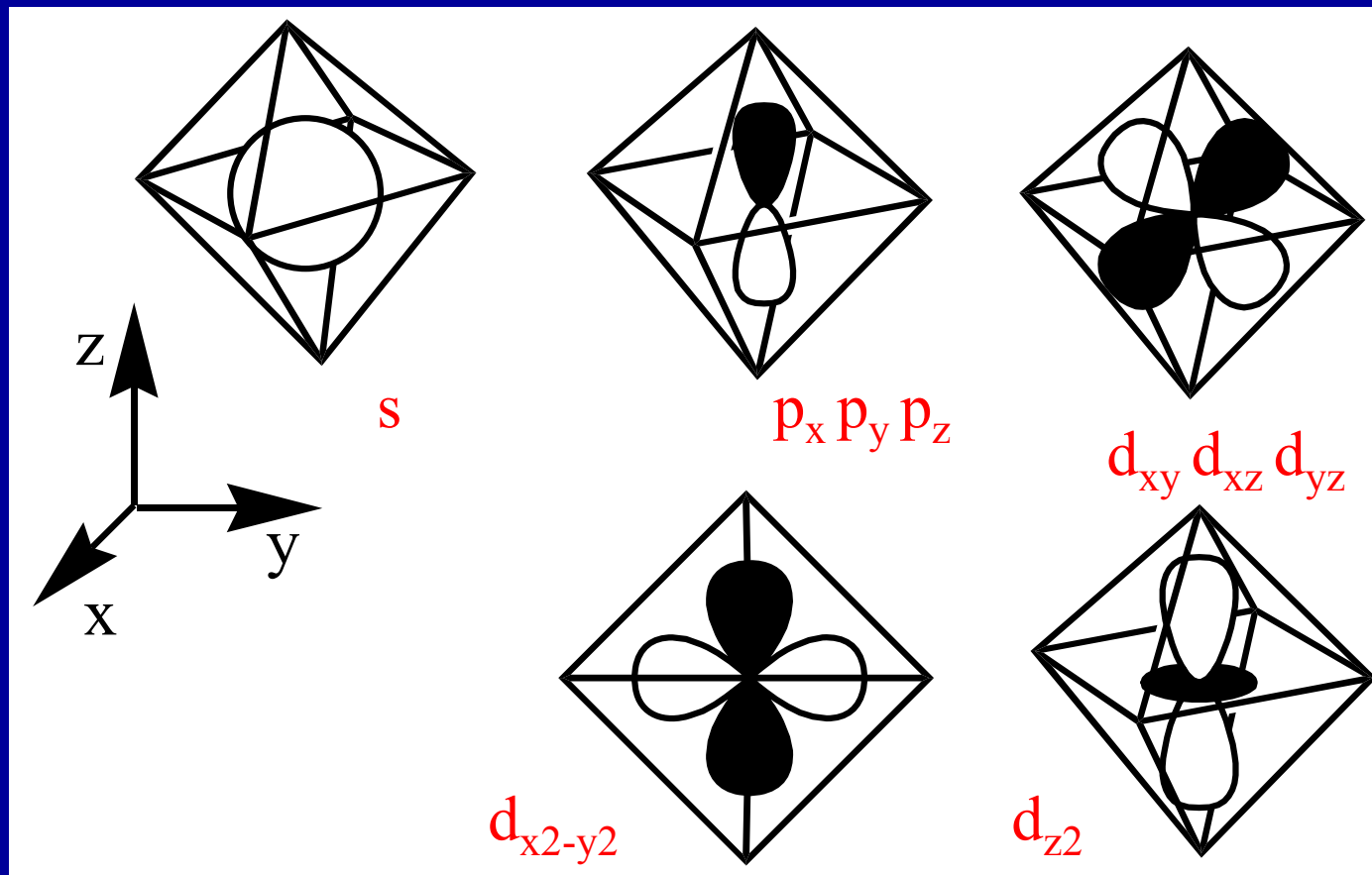
3 x np
 1x ns
 5x (n-1) d
 Orbitaly kovu

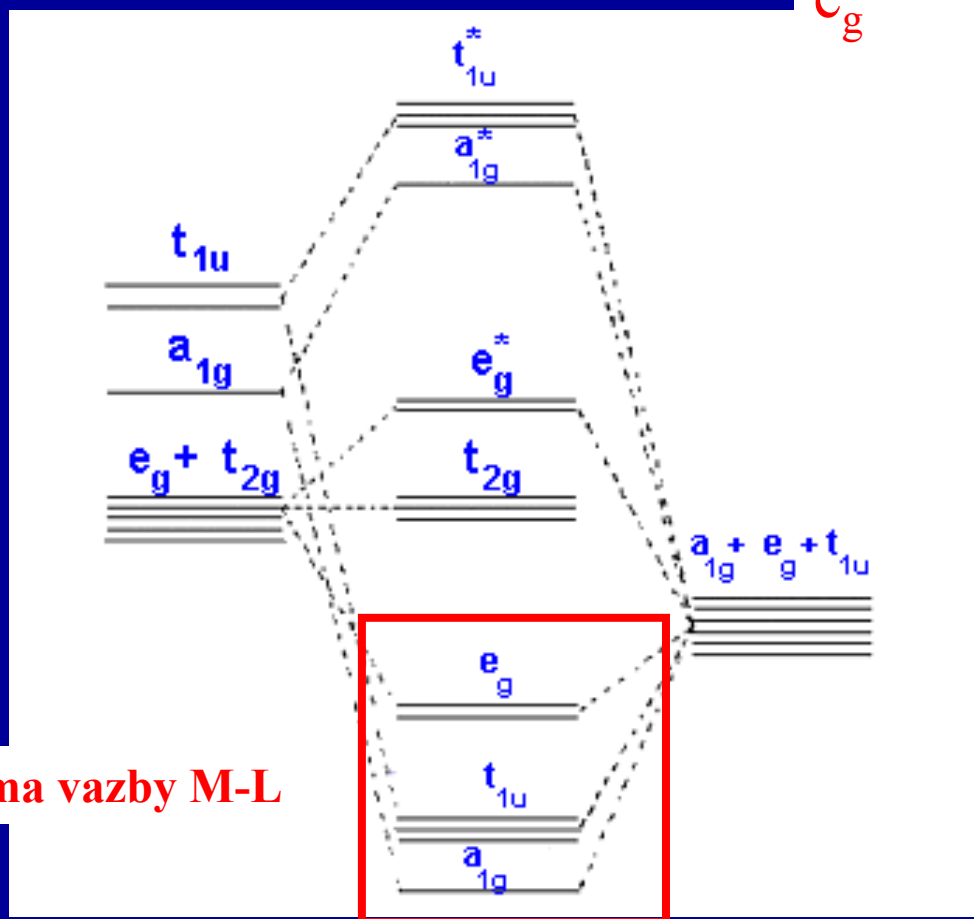
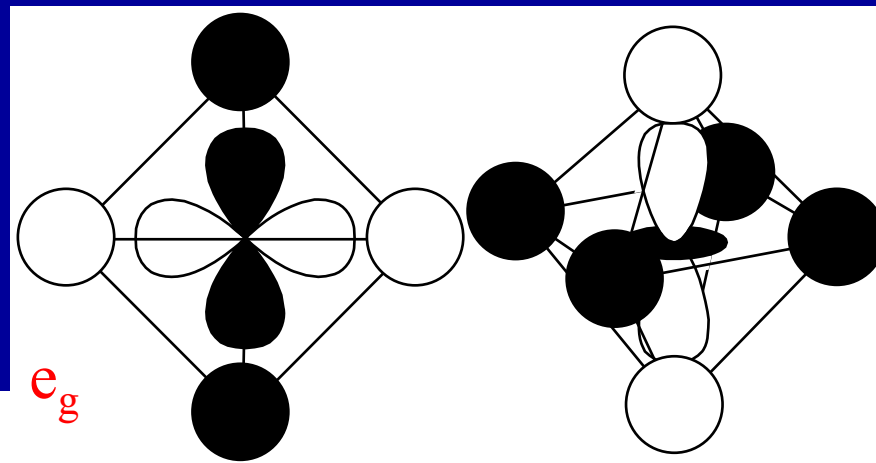


SALCAO

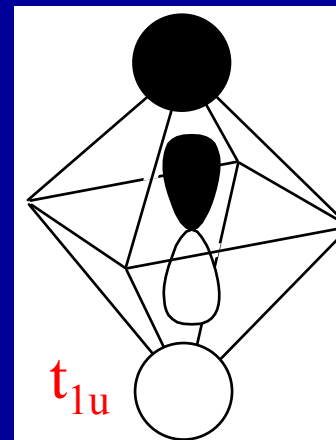
Orbitaly
 ligandů

Valenční orbitály kovu

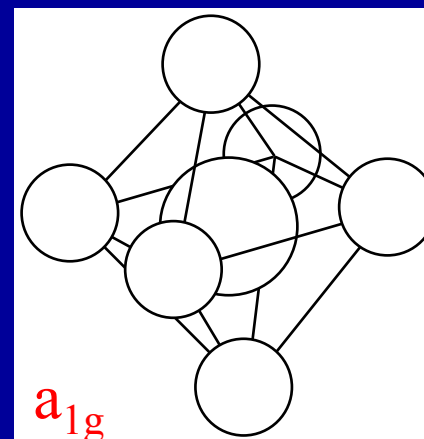




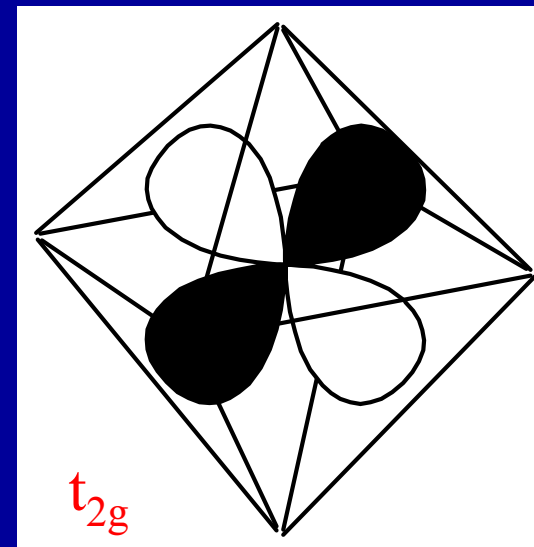
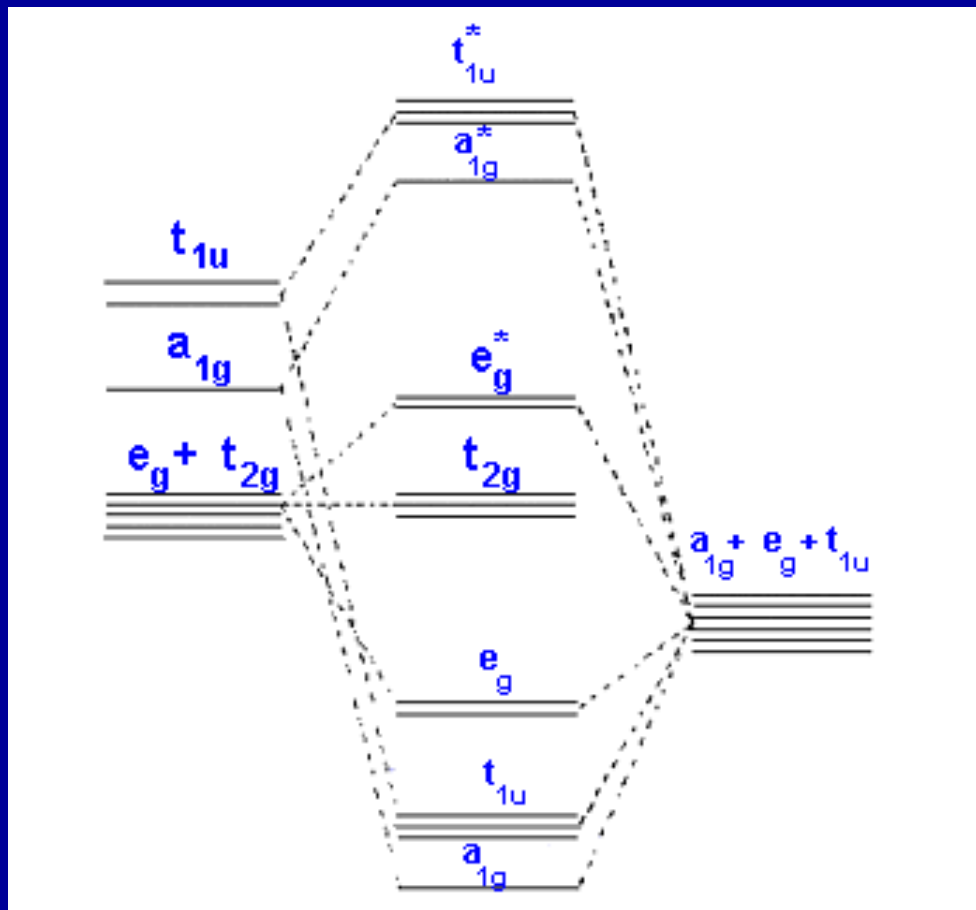
Sigma vazby M-L



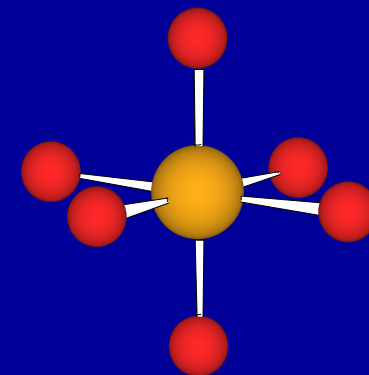
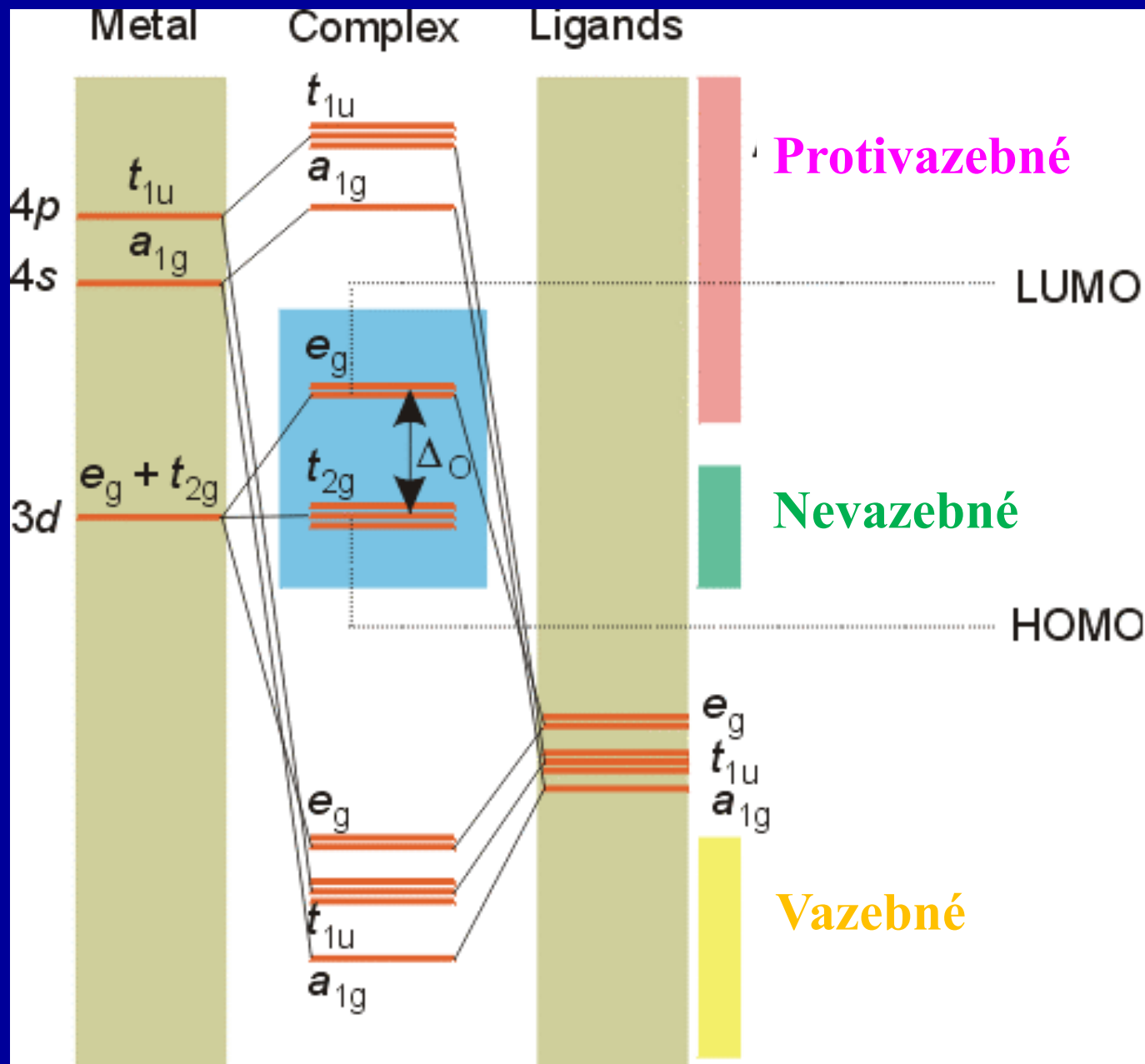
3 x np



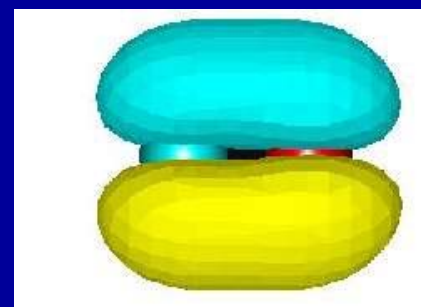
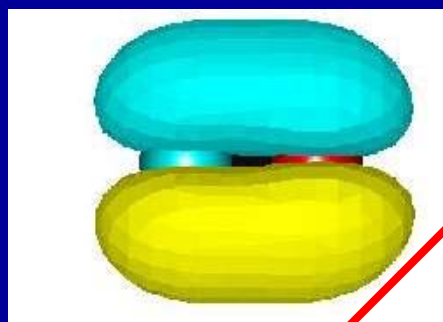
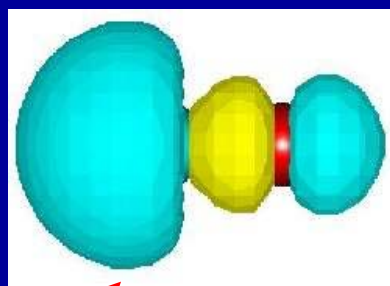
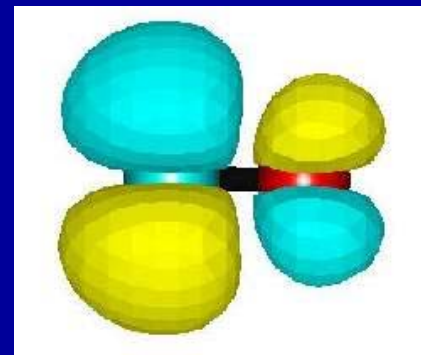
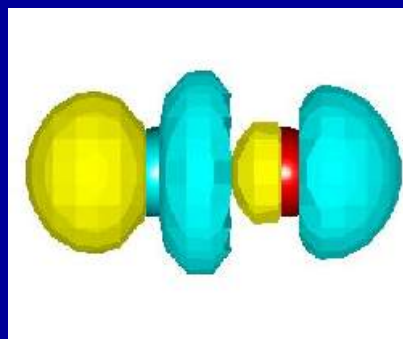
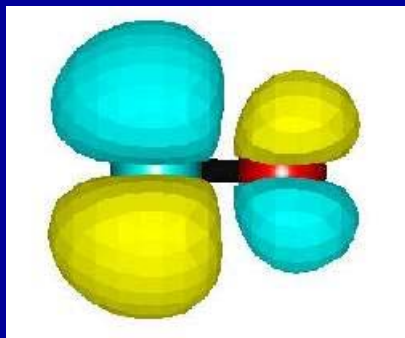
Nevazebné d-orbitaly



Neexistuje žádná vhodná kombinace AO ligandů (pro sigma vazbu)



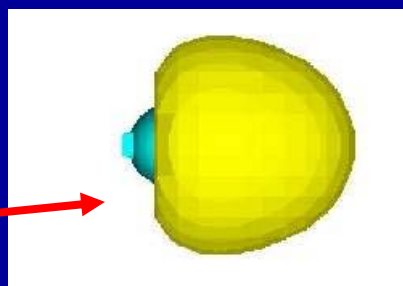
LUMO



Volný e pár na C
HOMO

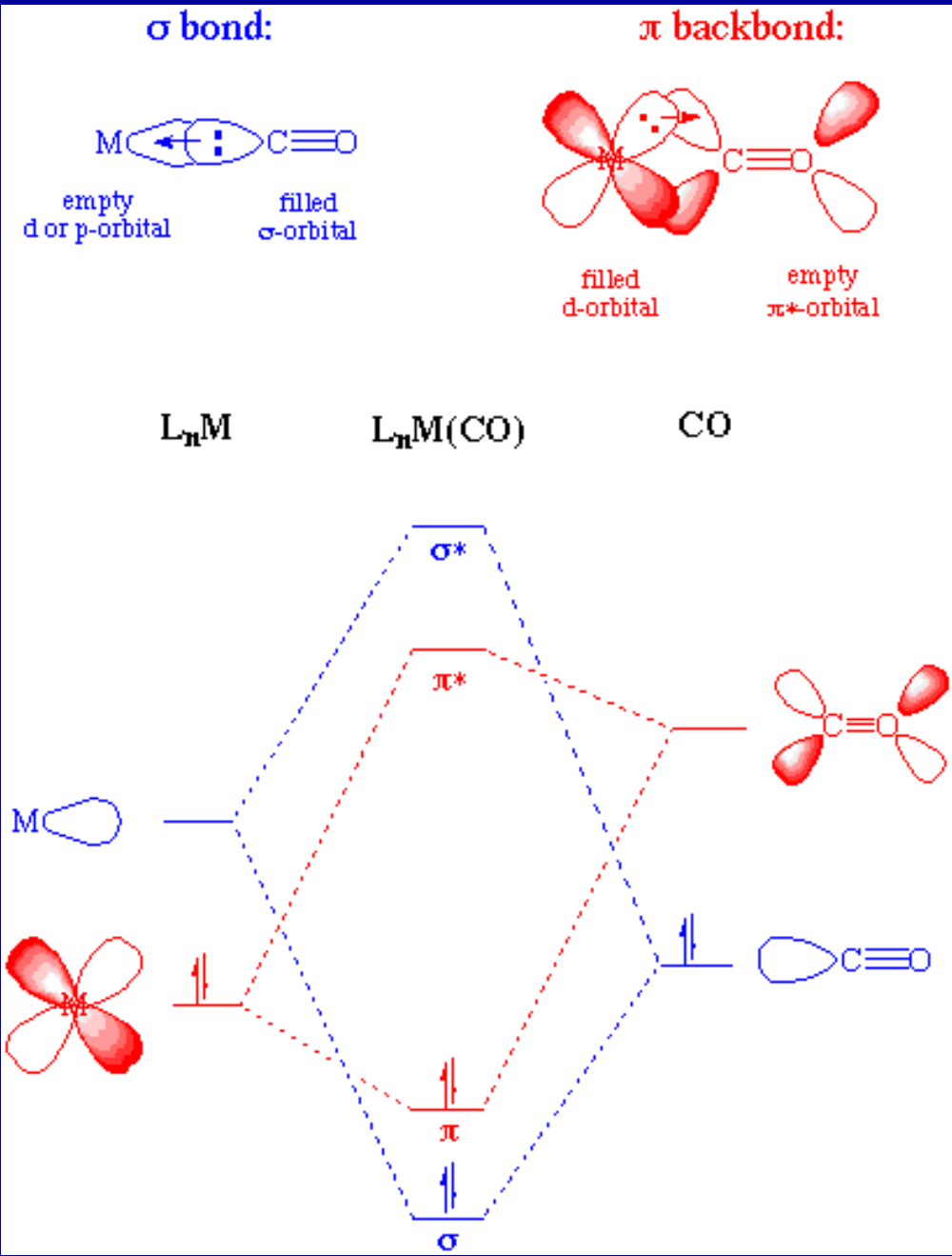


Volný e pár na O



Zpětná pi donace
 $M \rightarrow CO$

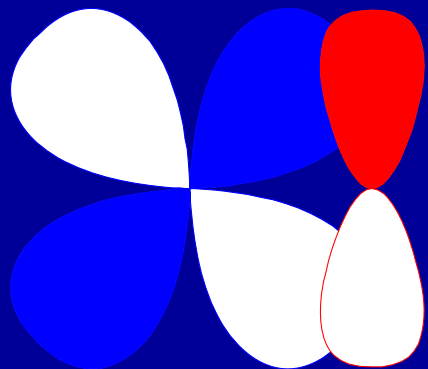
Sigma donace
 $M \leftarrow CO$



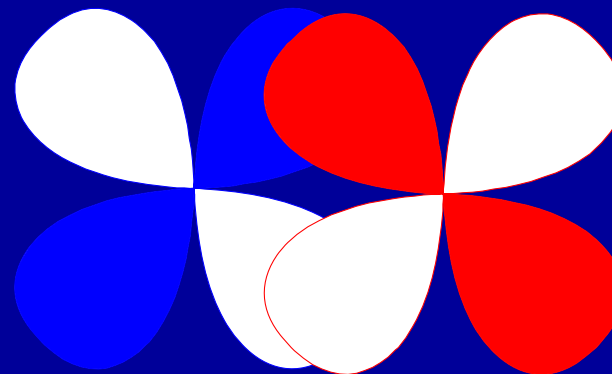
LUMO
 CO

HOMO
 CO

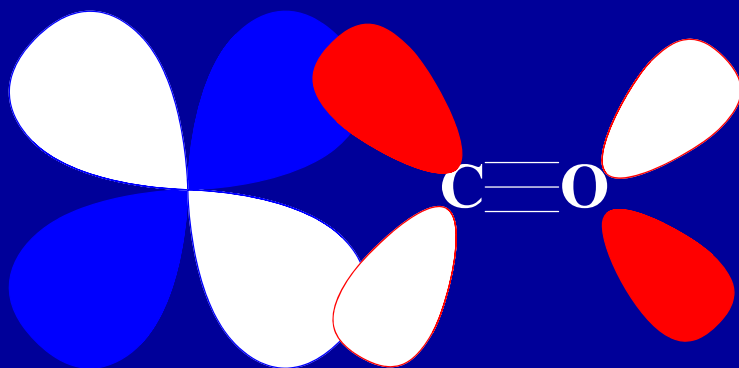
MO při π -vazbě



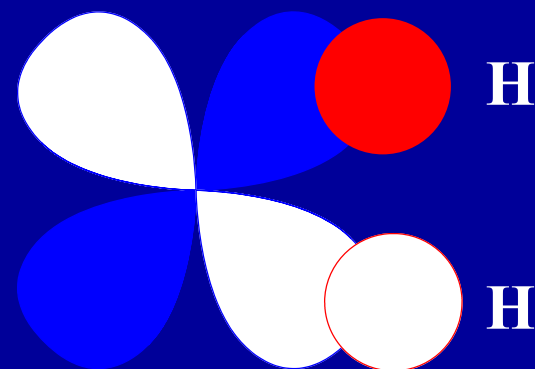
$p\pi-d\pi$ RO^- , RS^- , O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , R_2N^-



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

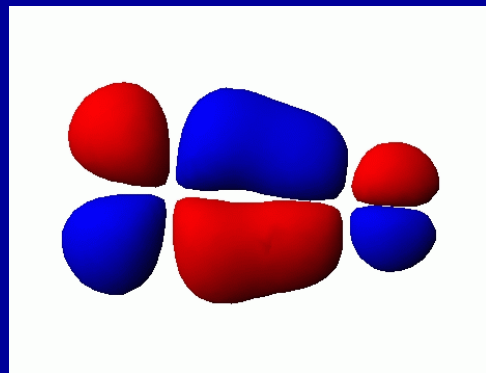
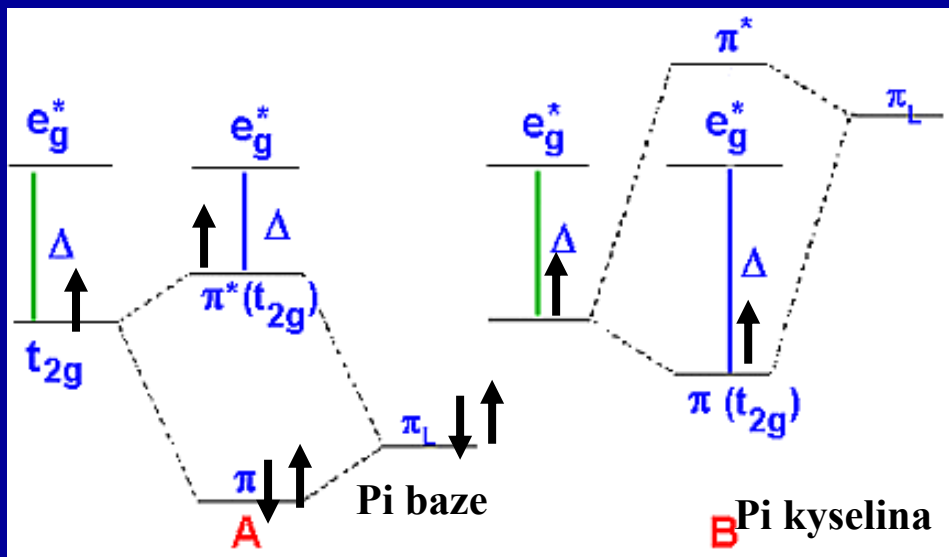
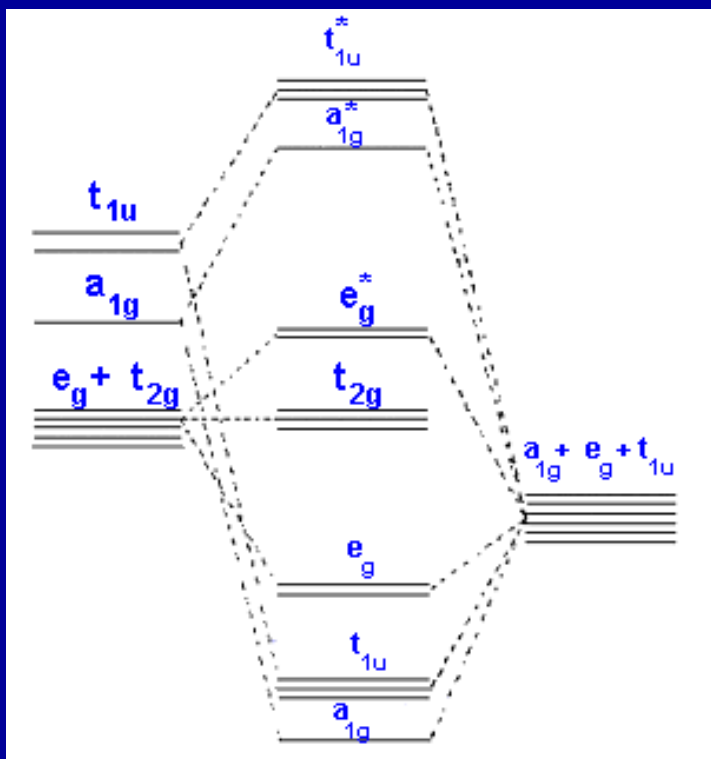
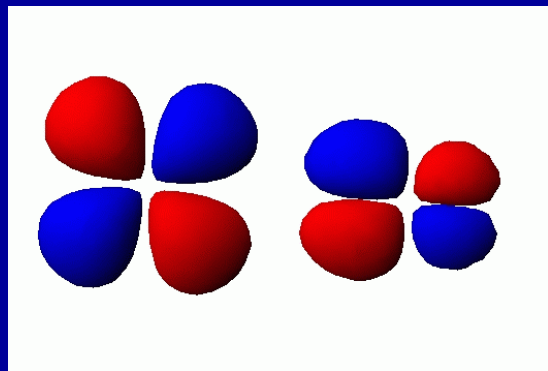


$d\pi-\pi^*$ CO , RNC , pyridin, CN^- , N_2 , NO_2^- , ethylen



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

Ligandy s pi orbitaly



Jahn-Tellerova distorze

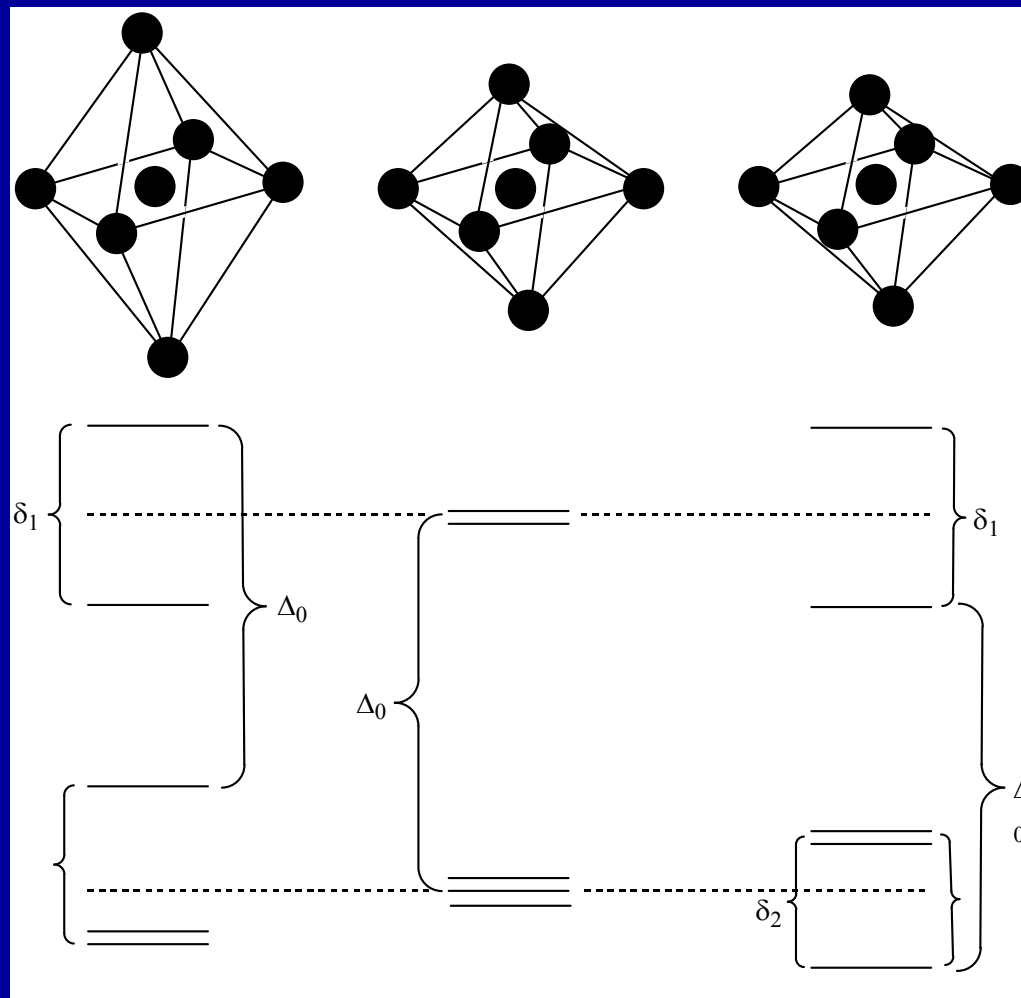
Degenerované hladiny

Částečně obsazené

Nelineární molekuly

Degenerace se odstraní

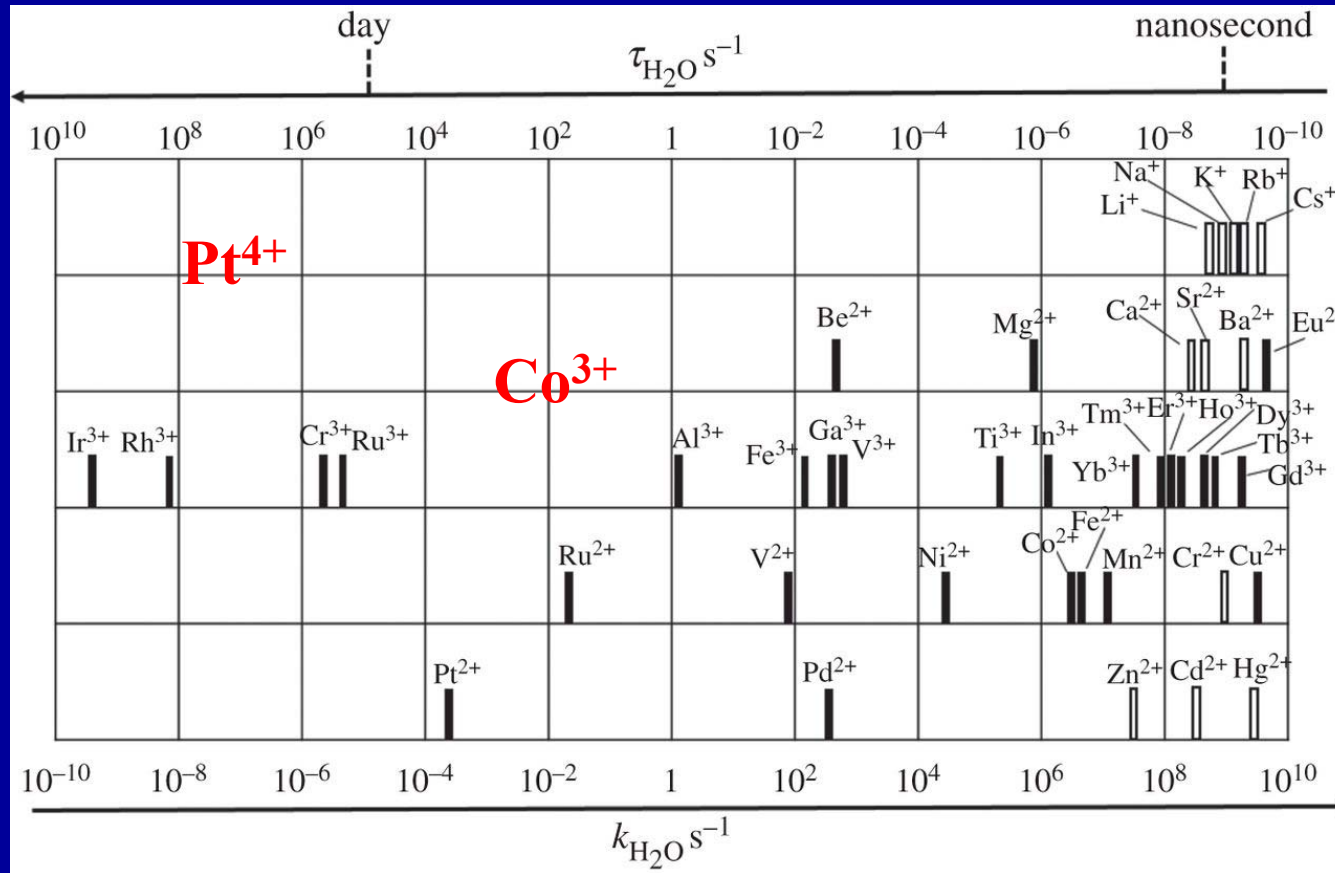
deformací



Kinetika



INERTNÍ



LABILNÍ

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)

