

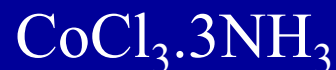
# Koordinační chemie



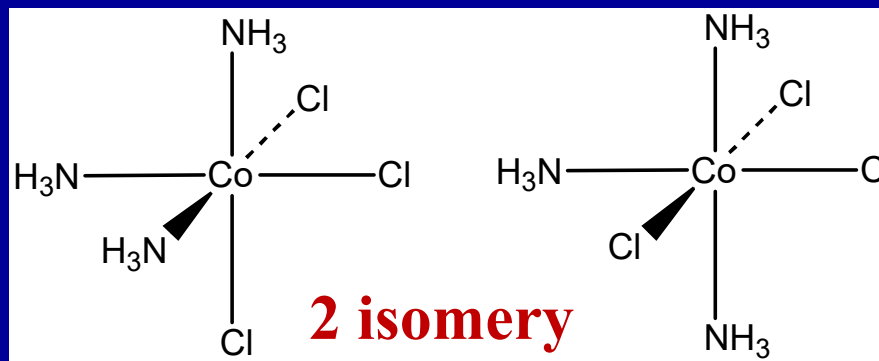
Alfred Werner  
(1866 - 1919)

NP za chemii 1913

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



Přídavek HCl nevede k neutralizaci  $\text{NH}_3$



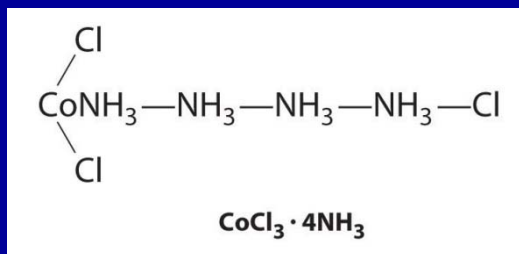
faciální

meridionální

# Koordinační sloučeniny

Experimentální výsledky nesouhlasí s dosavadní teorií

→ nová teorie (model)

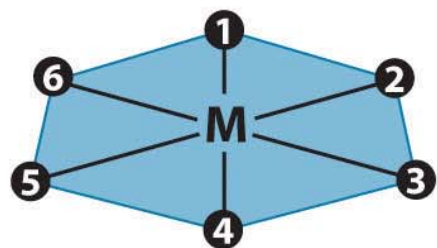


## Elektrická vodivost

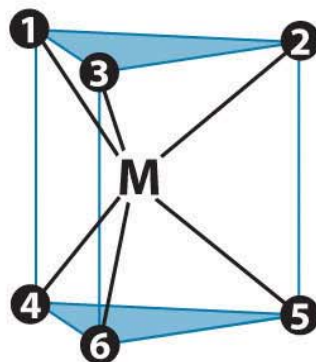
Empirický vzorec	Barva	Počet molů iontů na 1 mol látky	Počet molů AgCl, které lze snadno vysrážet z 1 molu látky
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	zlatohnědá	4	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	fialová	3	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	zelená	2	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	zelená	0	0

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

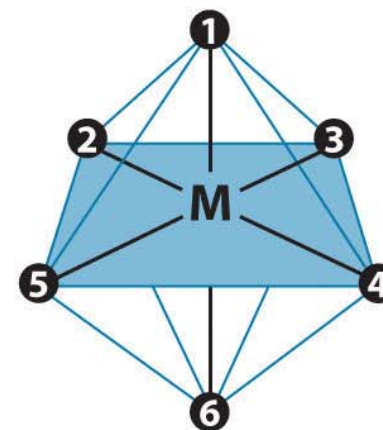
# Koordinační sloučeniny



Hexagon

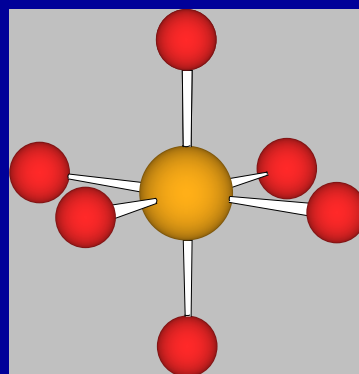


Trigonal prism



Octahedron

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

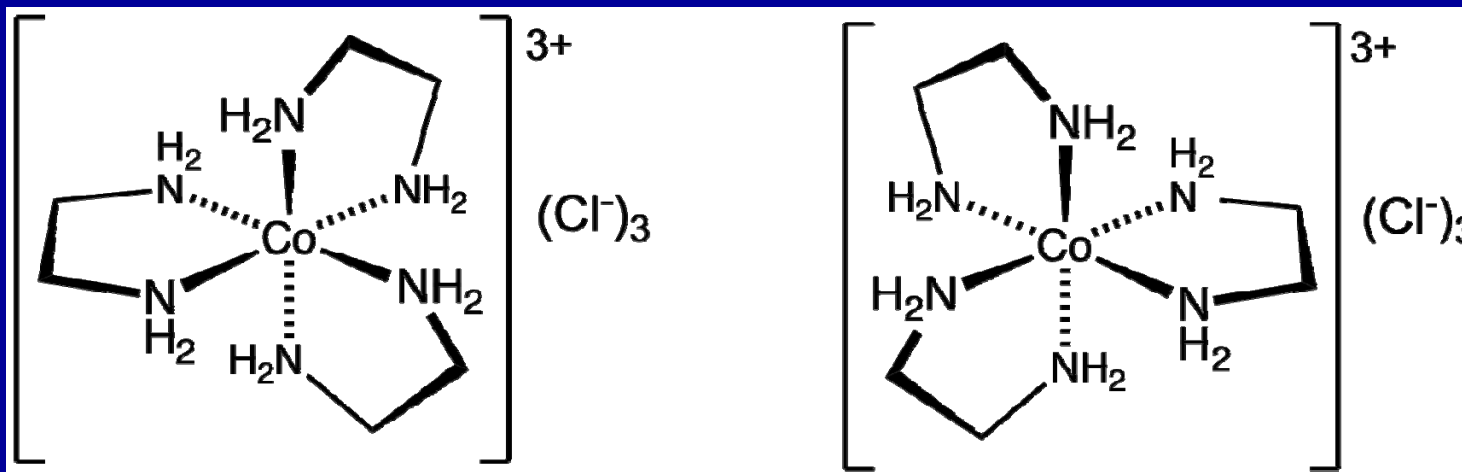


**Pouze 2 isomery**  
 $[Co^{III}(NH_3)_4Cl_2]^+$

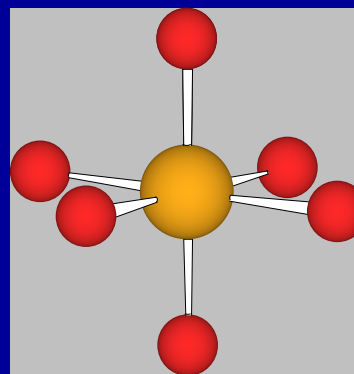
**fialový a zelený**

# Koordinační sloučeniny

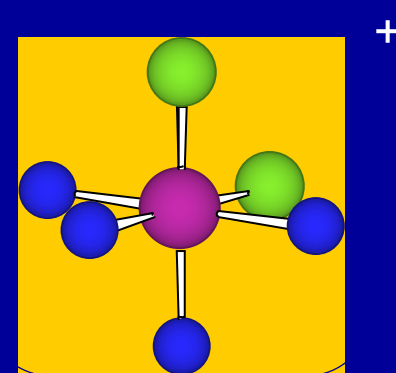
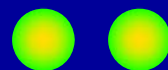
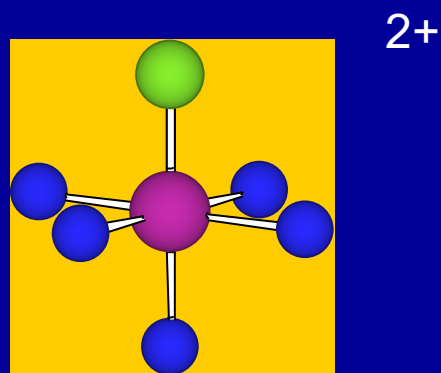
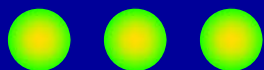
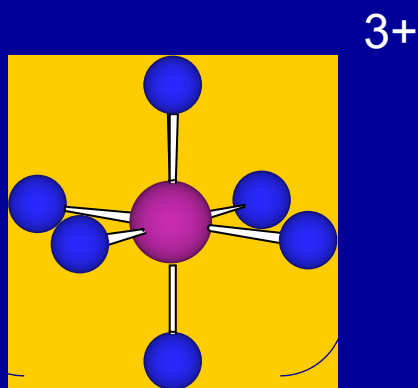
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$       Pár optických isomerů



Optické isomery jsou možné jen pro **oktaedr**



# Koordinační sloučeniny

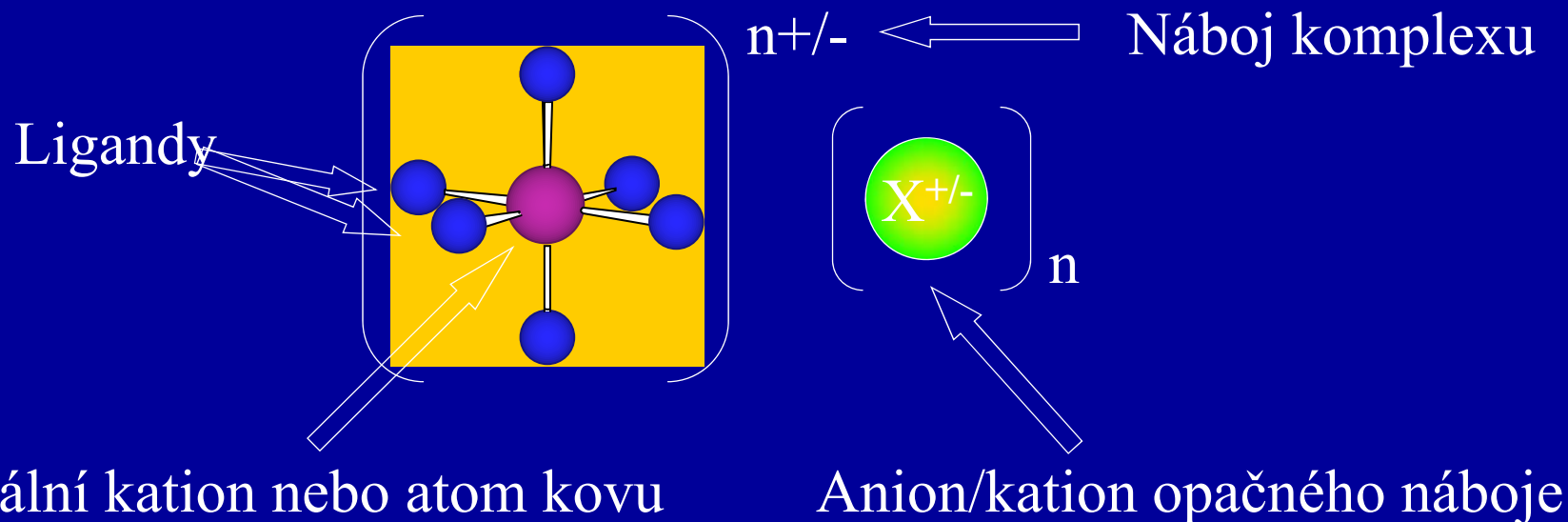


Kov v oxidačním stavu  $n+$  (*primární valence*)

Komplex má koordinační číslo  $m$  (*sekundární valence*)

Ligandy vázány k centrálnímu atomu **donor-akceptorovými** vazbami

# Koordinační sloučeniny



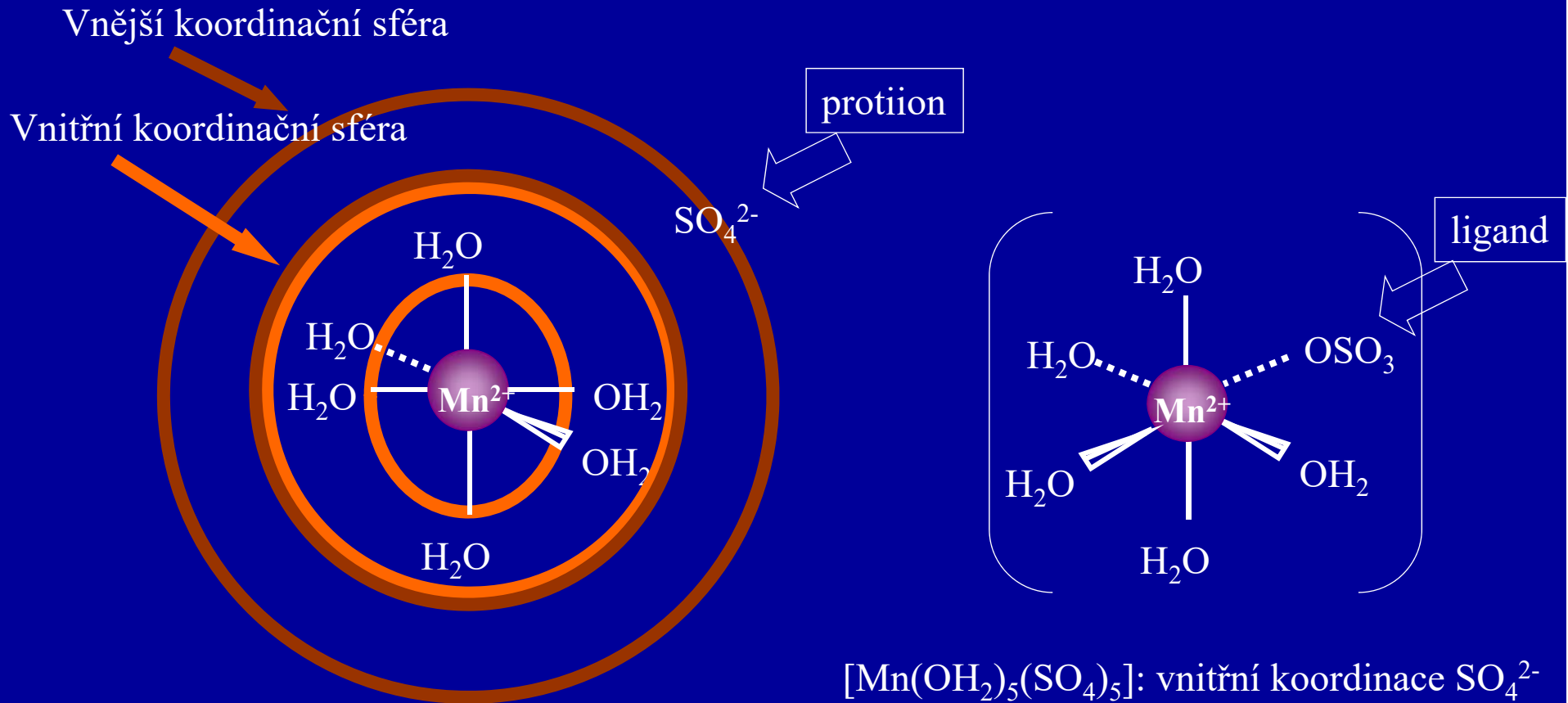
Centrální kation kovu nebo neutrální atom je obklopen souborem ligandů, každý ligand poskytne 2 elektrony do volných d-orbitalů kovu a vytvoří donor-akceptorovou vazbu

**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



## 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					



## Změna pořadí energetických hladin

Ar [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> (4s<sup>0</sup>)

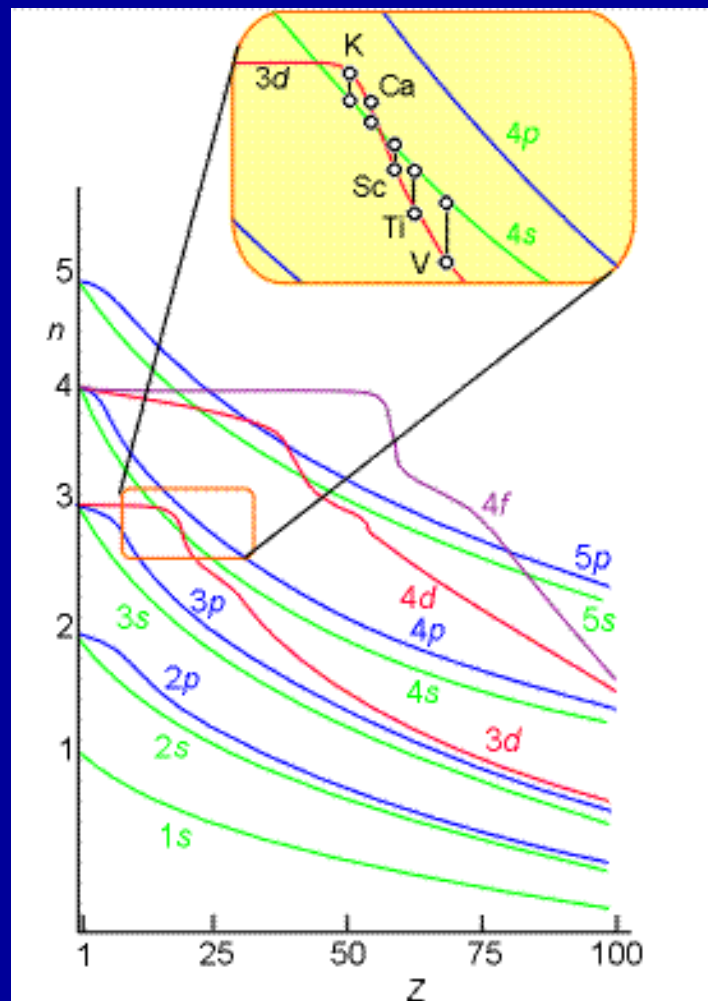
K [Ar] 4s<sup>1</sup> (3d<sup>0</sup> 4p<sup>0</sup>)

Ca [Ar] 4s<sup>2</sup> (3d<sup>0</sup> 4p<sup>0</sup>)

---

Sc [Ar] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>2</sup> (4p<sup>0</sup>)

Ti [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup> (4p<sup>0</sup>)



# Elektronové konfigurace

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

Cr [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup> (4p<sup>0</sup>)



Vyšší stabilita zpola a zcela zaplněných d-orbitalů

Cu [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup> (4p<sup>0</sup>)



# 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-orbitálu jsou  
odejmuty jako PRVNÍ  
 $\text{Cr}^{3+}$

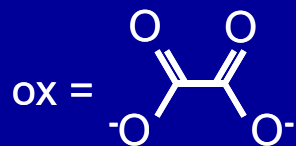
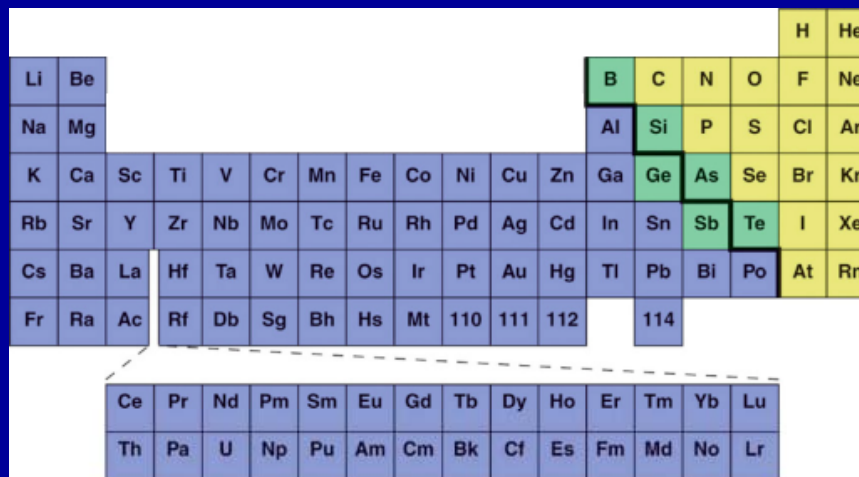
Kolik elektronů zůstane v d-orbitálech  
 $\text{Cr}^{3+} [\text{Ar}] 3d^3 4s^0 (4p^0)$

$\text{Cr}^{3+}$  je tzv.  $d^3$  kation

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

Key:  
Metals  
Nonmetals  
Metalloids

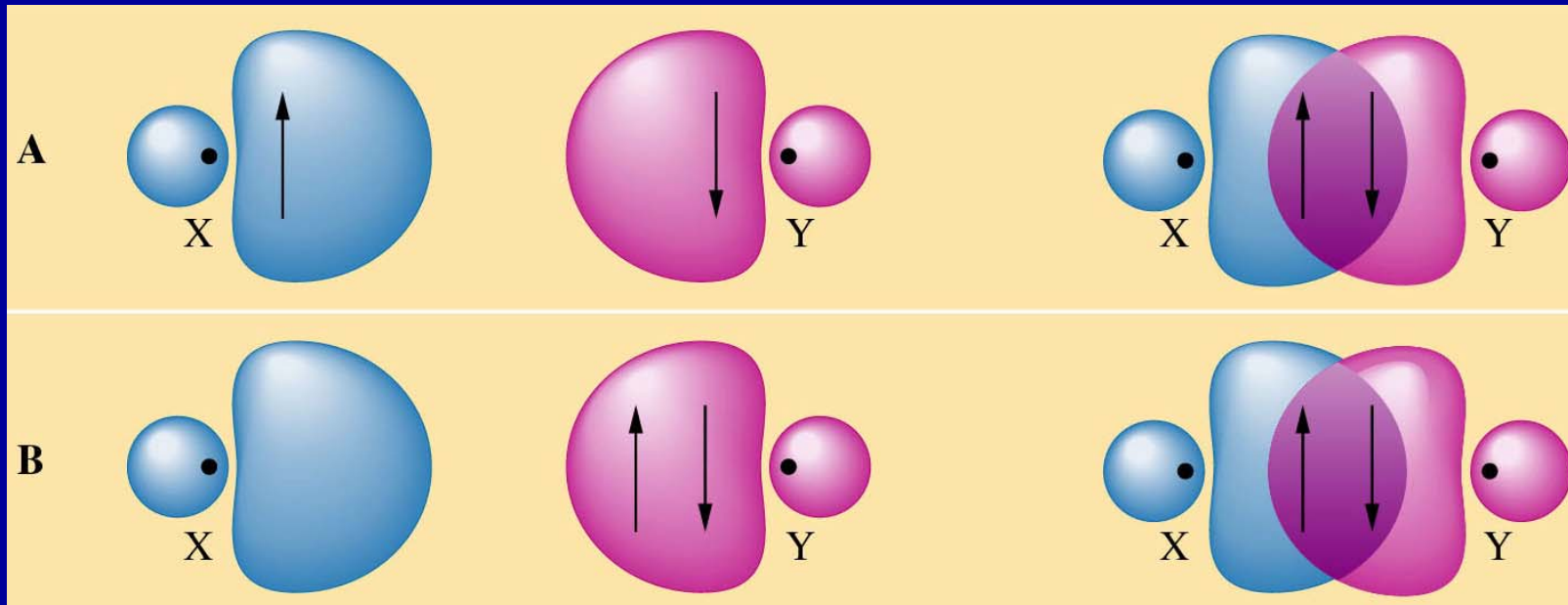
1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	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
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	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**

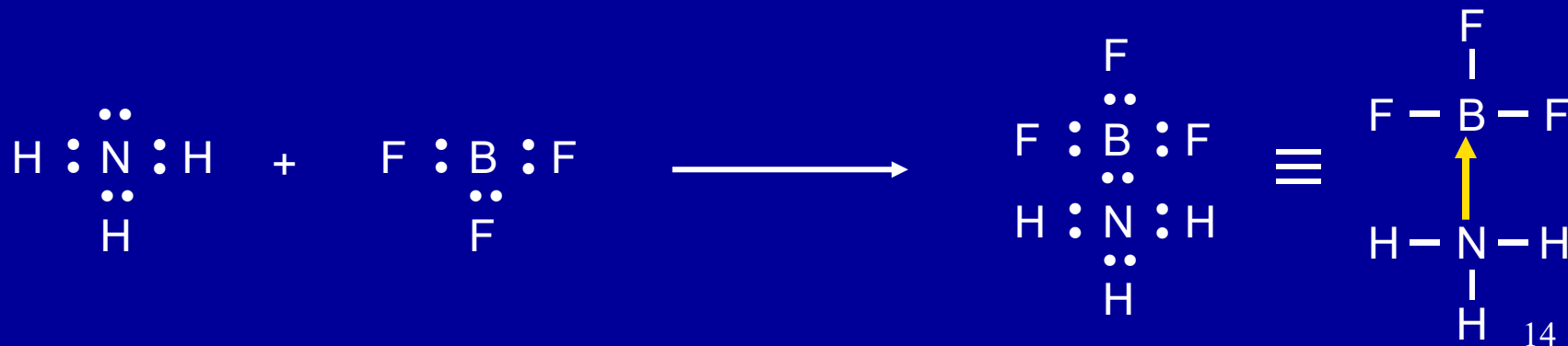
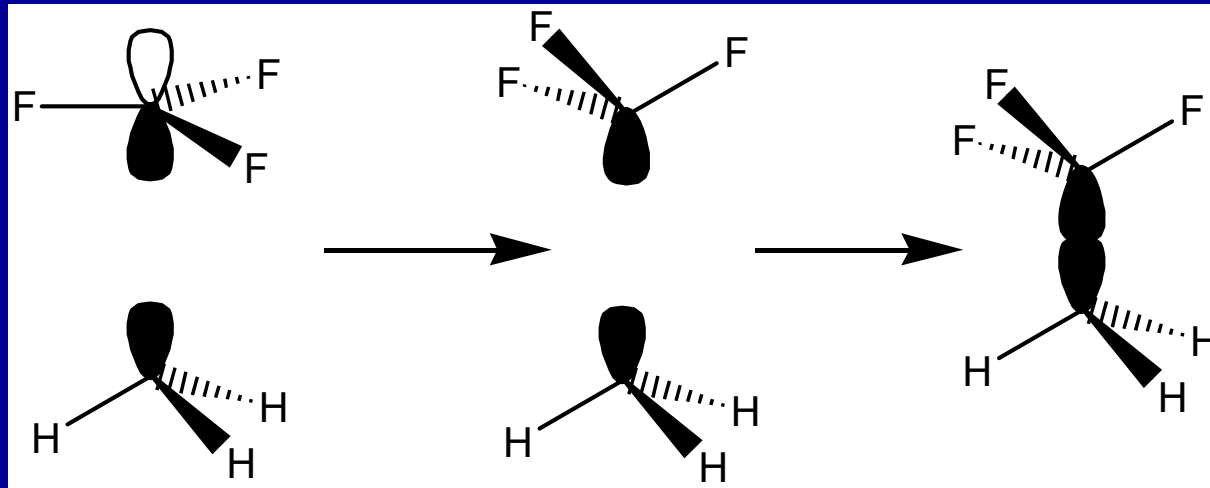
**Donor**  
**Volný e pár**

**Kovalentní vazba**

# Donor-akceptorová vazba

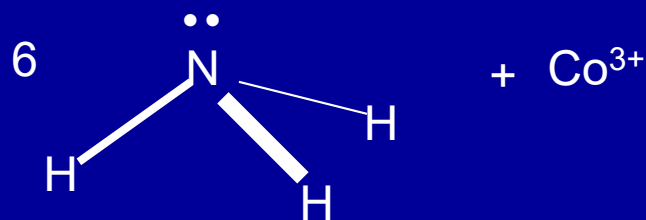


VB teorie



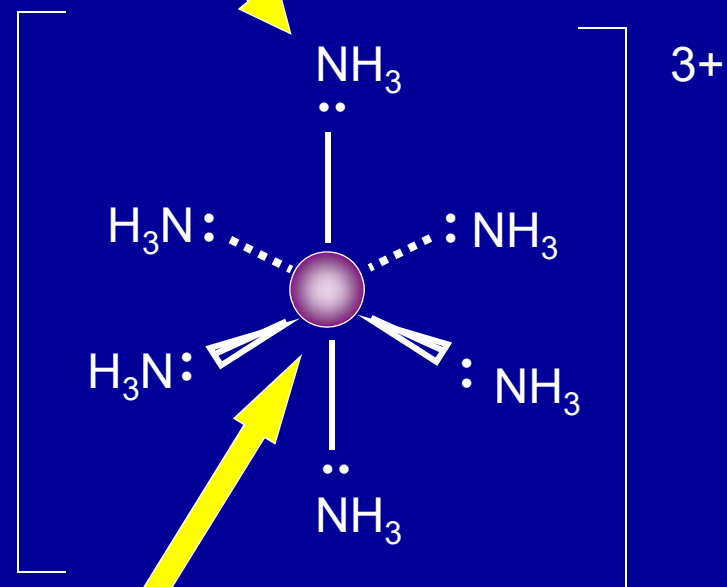
# Donor-akceptorová vazba

VB teorie

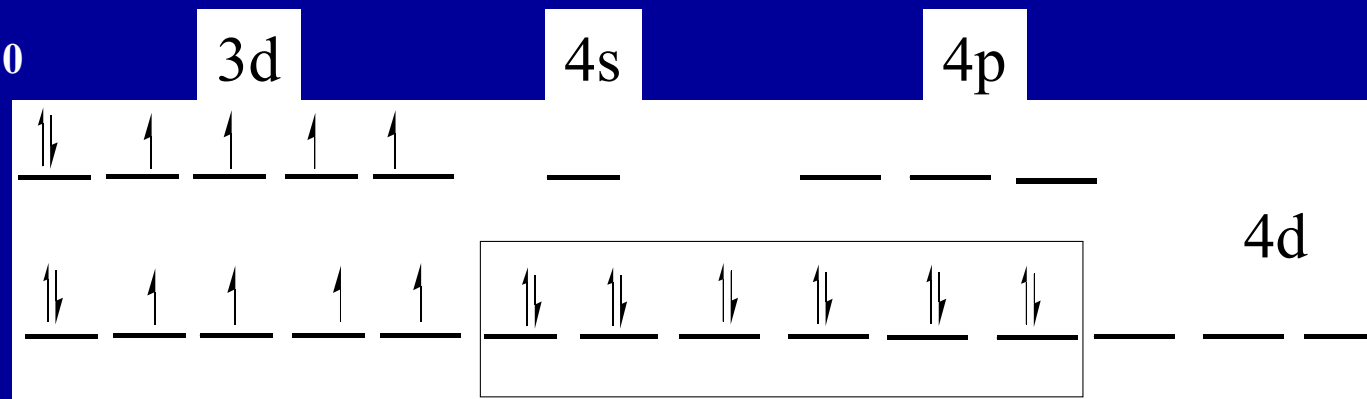


Každý ligand poskytne do vazby 2 elektrony

"Lewisovská báze"

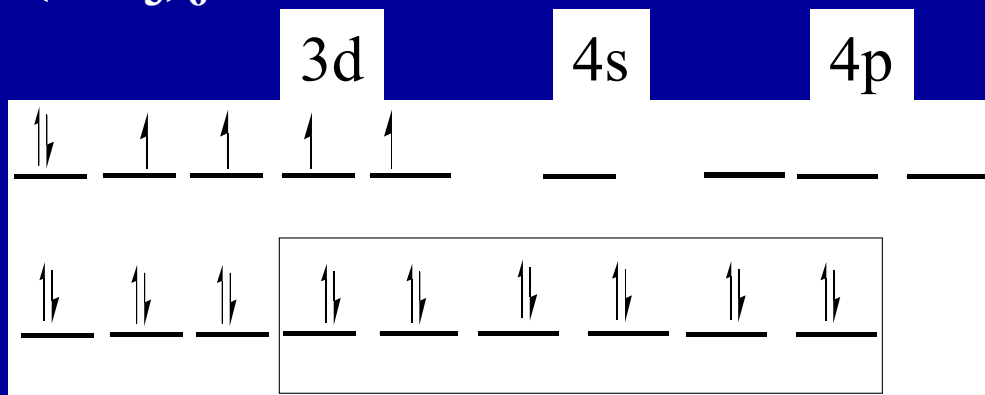


"Lewisovská kyselina"



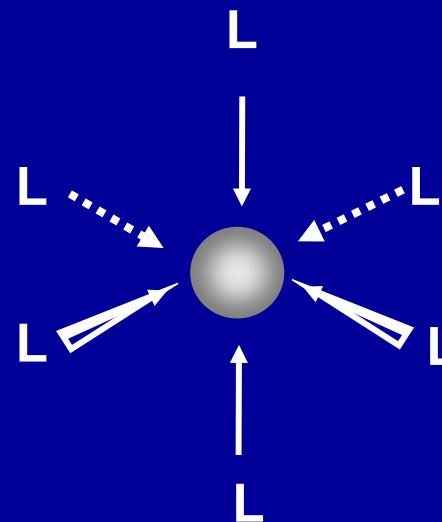
$sp^3d^2$  hybridní orbitály

elektrony z  $\text{F}^-$ , oktaedrický



$d^2sp^3$  hybridní orbitály

elektrony z  $\text{NH}_3$ , oktaedrický



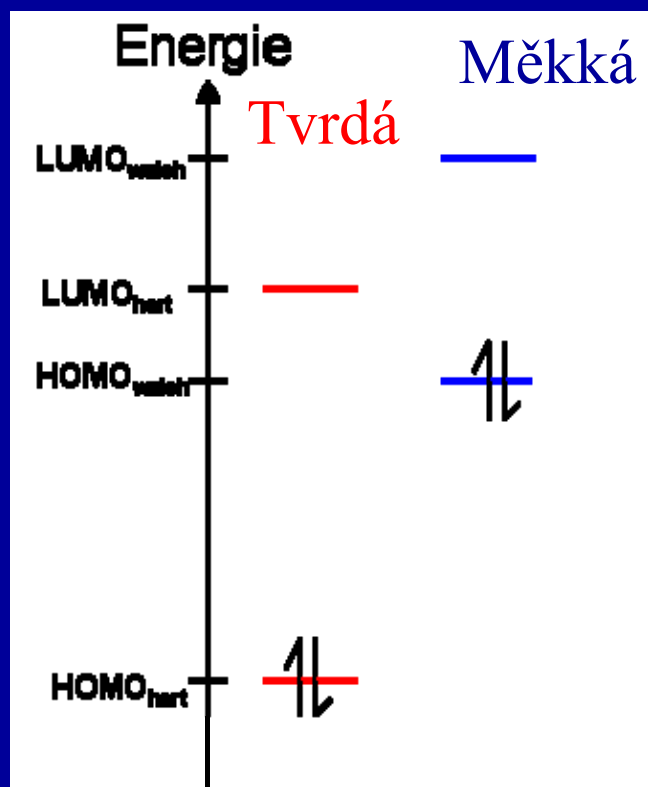


# HSAB = Teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází

R. Pearson 1963

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

Nízká oxidační čísla jsou stabilizována  $CO$ ,  $CN^-$



Kyselina = prázdný orbital

Měkká báze = slabě vázaný volný elektronový pár

Tvrdá báze = silně vázaný volný elektronový pár

# HSAB

## Tvrde báze

$\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

Malé donorní atomy

Silně elektronegativní

Málo polarizovatelné



## Tvrde kyseliny

$\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$

Malé atomy (1. přech. řada)

Vysoký náboj

## Tvorba donor-akceptorové vazby



## Měkké báze

$\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{SRH}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$

Velké donorní atomy

Málo elektronegativní

Snadno polarizovatelné



## Měkké kyseliny

$\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Au(I)}$

Velké atomy (2. a 3. přech. řada)

Malý náboj

# Názvosloví komplexních sloučenin - LIGANDY

$H_2O$	voda	<b>aqua-</b>
$NH_3$	amoniak	<b>ammin-</b>
$CO$	oxid uhelnatý	<b>karbonyl-</b>
$SO_4^{2-}$	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	<b>fluoro-</b>
$O^{2-}$	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	<b>kyano-</b>
$SCN^-$	thiokyanatan	thiokyanato-

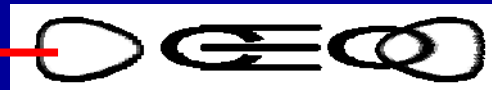
## Názvosloví komplexních sloučenin

$K_3[Fe(CN)_6]$	<b>hexakyno</b> želez <b>itan</b> tridraselný
$[Cr(en)_3]Cl_3$	chlorid <b>tris(ethylendiamin)</b> chrom <b>itý</b>
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	<b>komplex</b> triammin-trichlorokobaltitý
$[Ni(CO)_4]$	tetrakarbonyl niklu (nebo nikl)
$Na[Co(CO)_4]$	tetrakarbonylkobalt <b>id</b> (1-) sodný
$K_4[Ni(CN)_4]$	tetrakyanonikl(4-) tetradraselný

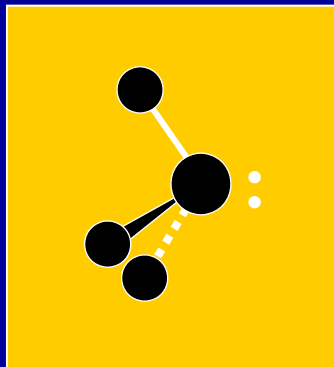
# Monodentátní ligandy

CO  
oxid uhelnatý

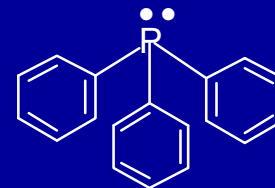
Cr



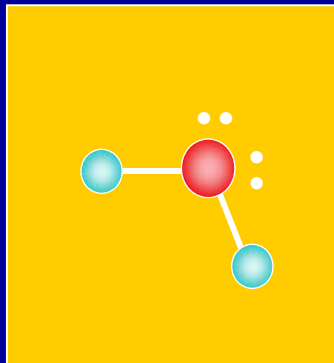
Karbonyly kovů  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$



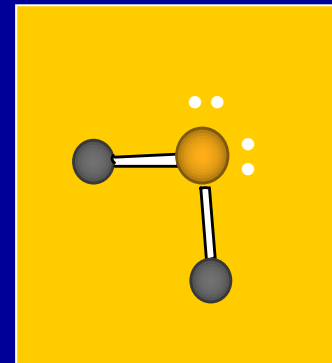
$\text{NH}_3$   
amoniak



$\text{PPh}_3$   
fosfan

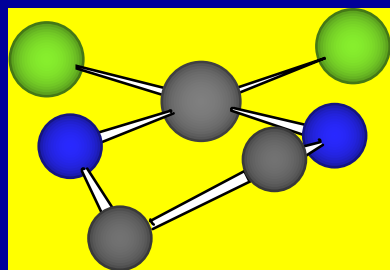
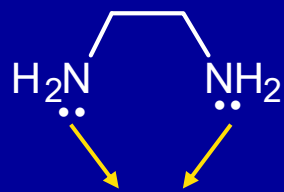


$\text{H}_2\text{O}$   
voda



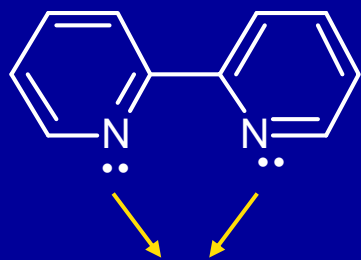
$\text{SR}_2$   
thioether

# Bidentátní ligandy

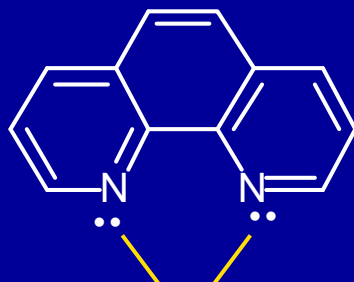


Pětičlenný **chelátový** cyklus  
Čtvercově planární komplex

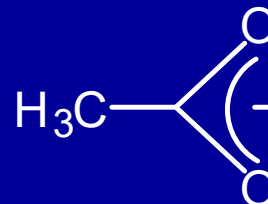
1,2-diaminoethan = ethylendiamin = **en**



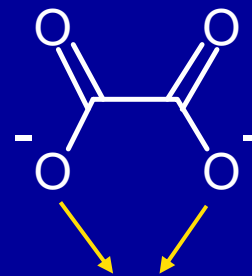
2,2'-bipyridin  
**bipy**



1,10-fenanthrolin  
**phen**



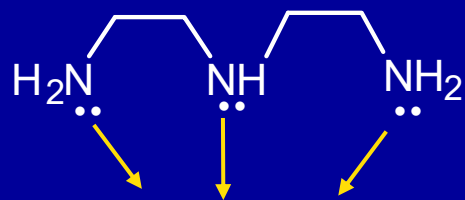
acetát = **ac<sup>-</sup>**



oxalát = **ox<sup>2-</sup>**

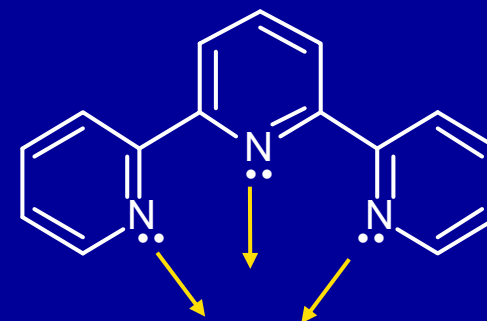
**Chelatace - ligandy jsou vázány velmi pevně k centrálnímu atomu**

# Tridentální ligandy



diethylentriamin

**dien**



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

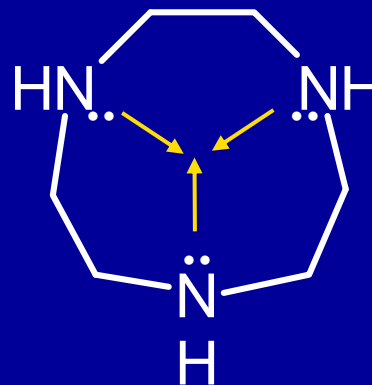
**tpy**

1,2,4-triazacyklononan TAN

Makrocyclický ligand

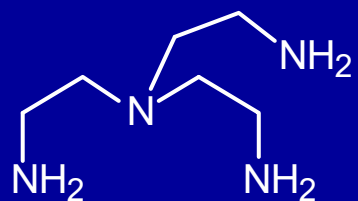
Ligand pro zobrazovací techniky

v medicíně: PET, MRI



Makrocyclus  
> 7 atomů v cyklu

# Tetradentátní ligandy

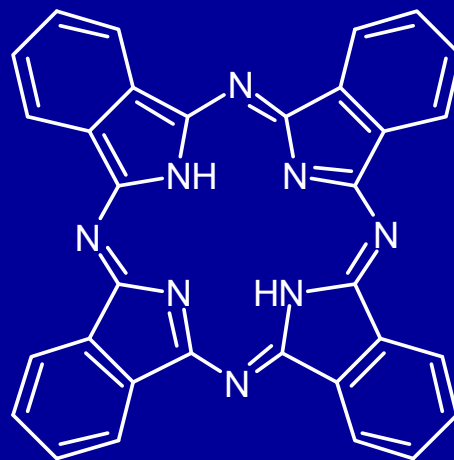


tris(2-aminoethyl)amin

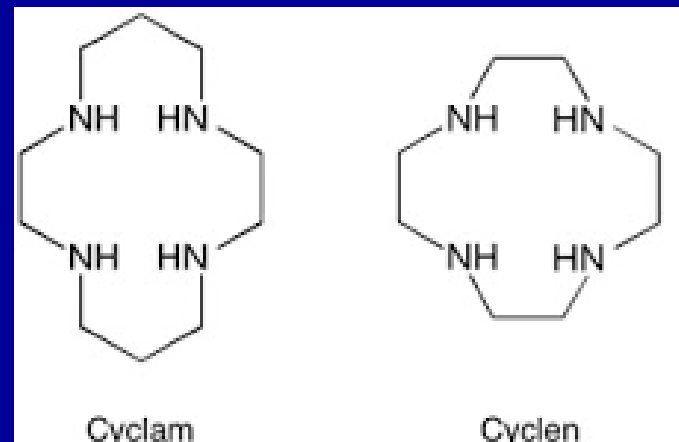
tren



porfyrin



ftalocyanin



Cyclam

Cyclen

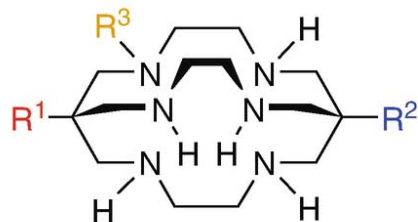
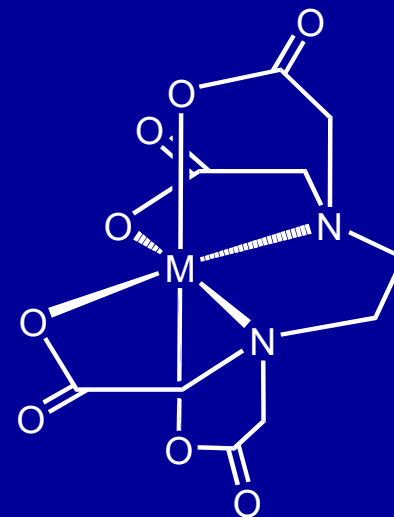


# Multidentátní ligandy

**EDTA** = tetraanion kyseliny ethylendiamintetraoctové



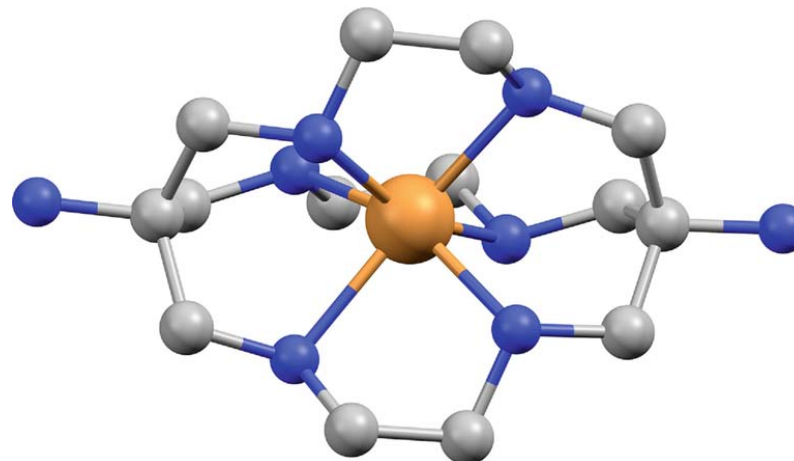
Hexadentátní



**$^{67}\text{Cu}$**

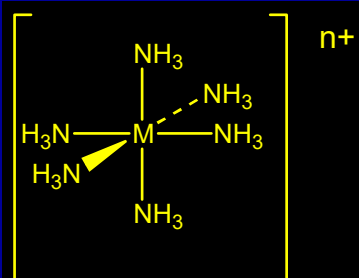
Radioizotopová tomografie

- |         |  |
|---------|--|
| Sar     | $R^1=R^2=R^3 = \text{H}$   |
| DiamSar | $R^1=R^2 = \text{NH}_2; R^3 = \text{H}$  |
| SarAr   | $R^1 = \text{NH}_2; R^2 = \text{NHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NH}_2; R^3 = \text{H}$ |
| AmBaSar | $R^1 = \text{NH}_2; R^2 = \text{NHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-COOH}; R^3 = \text{H}$ |

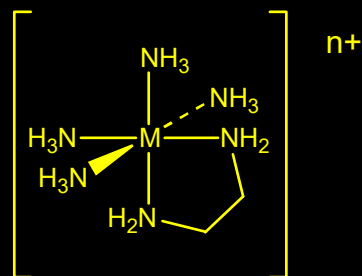


# Topologie komplexů

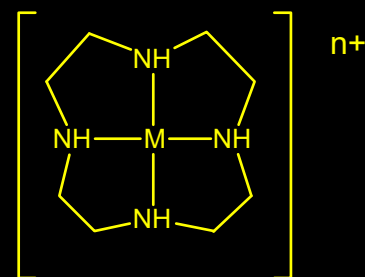
Komplexace



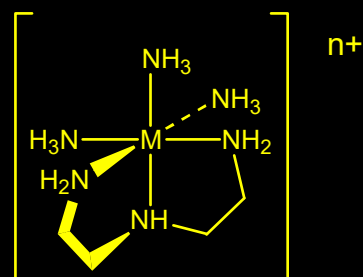
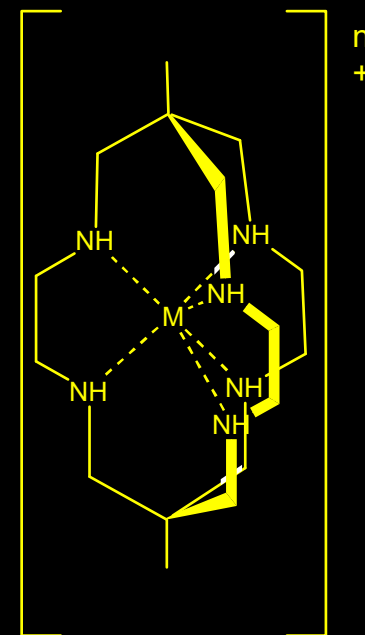
Chelátový efekt



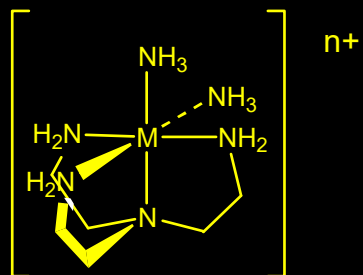
Makrocyclický efekt



Kryptátový efekt



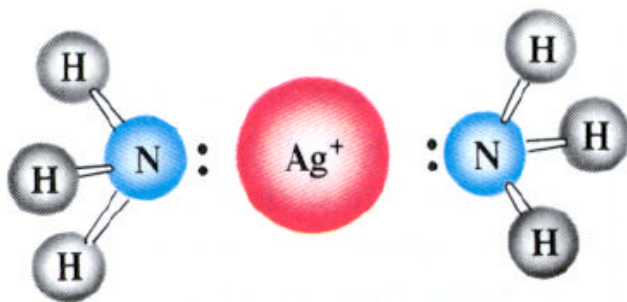
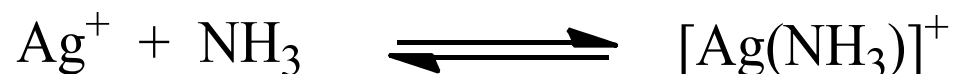
Makrocyclus  
> 7 atomů v cyklu



# Stabilita komplexů

## Konstanta stability komplexu

= rovnovážná konstanta reakce tvorby komplexu



Vysoká hodnota  $K$   
= stabilní komplex

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

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

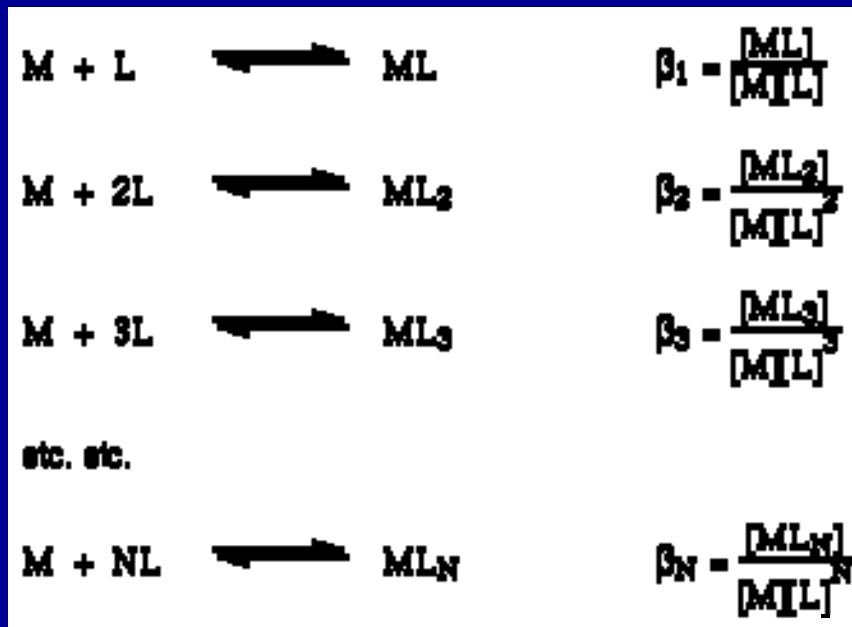
# Stabilita komplexů

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 $\beta$	Komplex	lg $\beta$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	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”

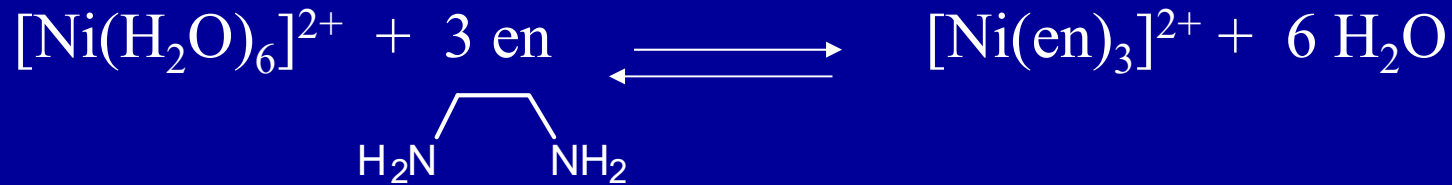
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

## Chelátový efekt

$$\log K = 8.61$$



$$\log K = 18.28$$



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

$\Delta H$  stejná pro obě reakce (Ni–O  $\rightarrow$  Ni–N)

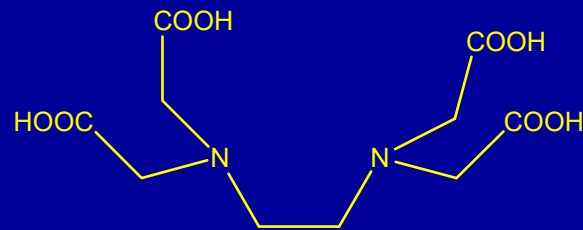
$\Delta S$  vysoká pro chelataci, vzniká více částic

– tvorba chelátu je podporována růstem entropie

# Cheláty, makrocykly, kryptáty

## EDTA

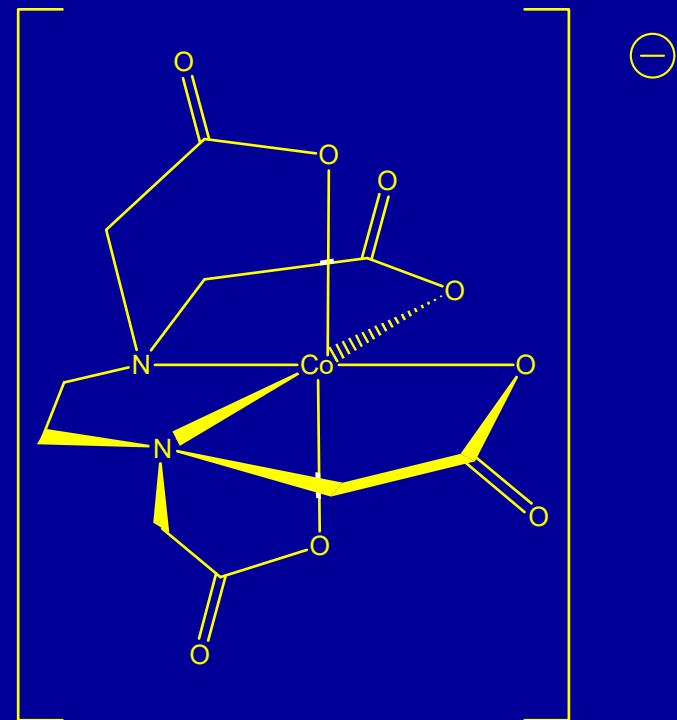
kyselina ethylendiamintetraoctová



Chelatační terapie Pb otravy

Chelatometrie

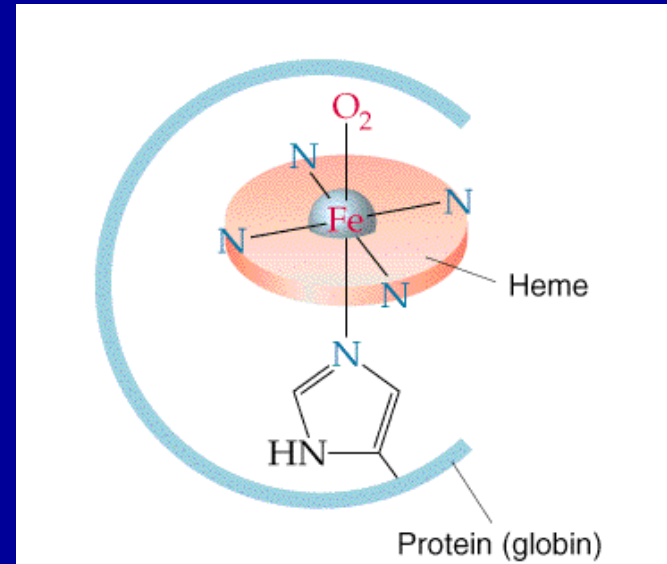
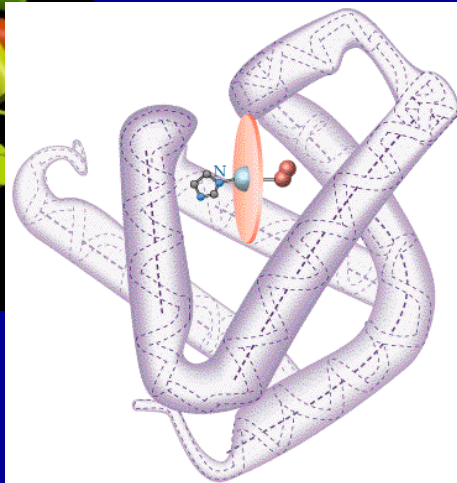
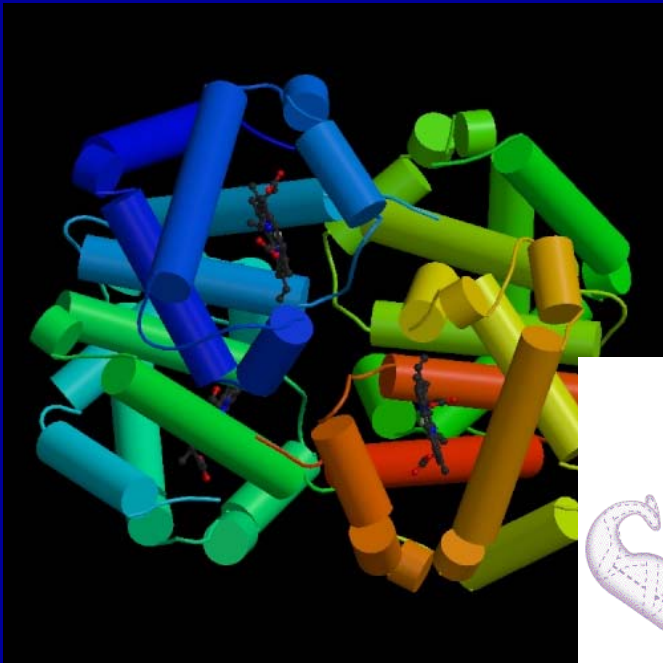
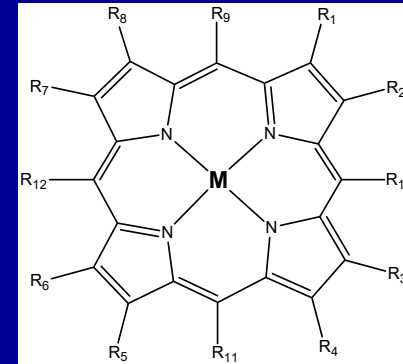
Rozpouští  $\text{CaCO}_3$



# Cheláty, makrocykly, kryptáty

Metaloporfyriny:

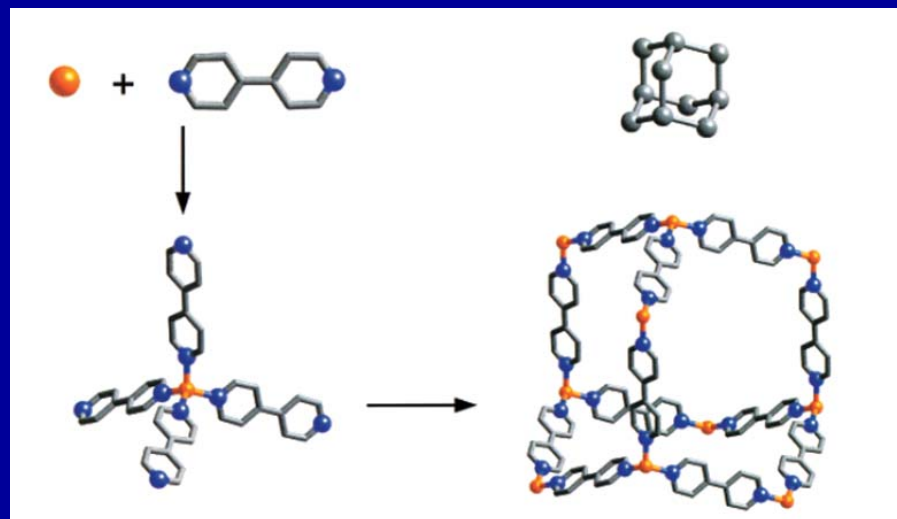
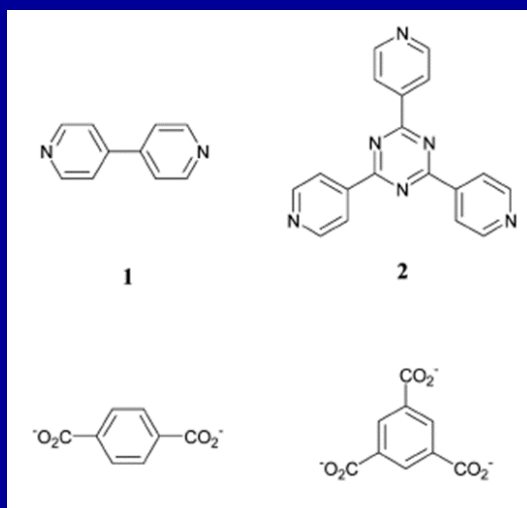
M = Fe (hem), Mg (chlorofyl), Co (B<sub>12</sub>)





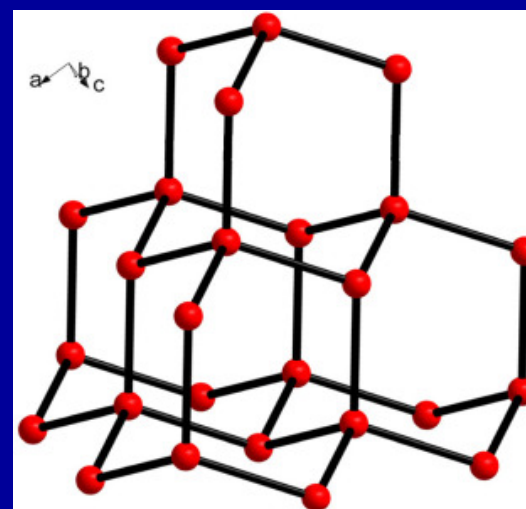
# MOF – metalo-organické sítě

## Polytopické ligandy



## Třírozměrné sítě s vysokou porositou

- Adsorpce
- Katalýza
- Energie



# Tvary komplexních molekul a iontů

## Prvky hlavních skupin

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

(kulově symetrické rozložení d-elektronové hustoty)

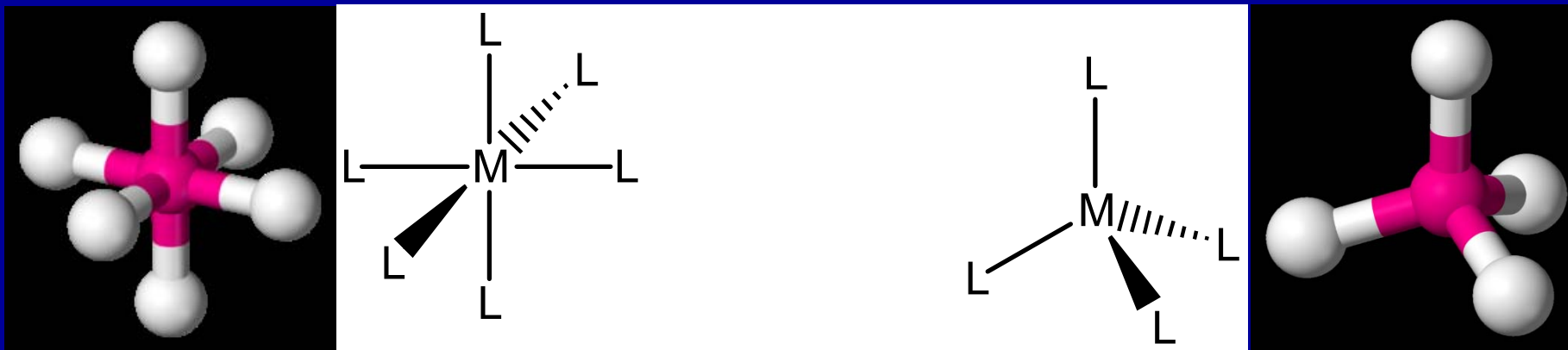
## Přechodné prvky s $d^n$ konfigurací

>>>>>>>>> Teorie ligandového pole

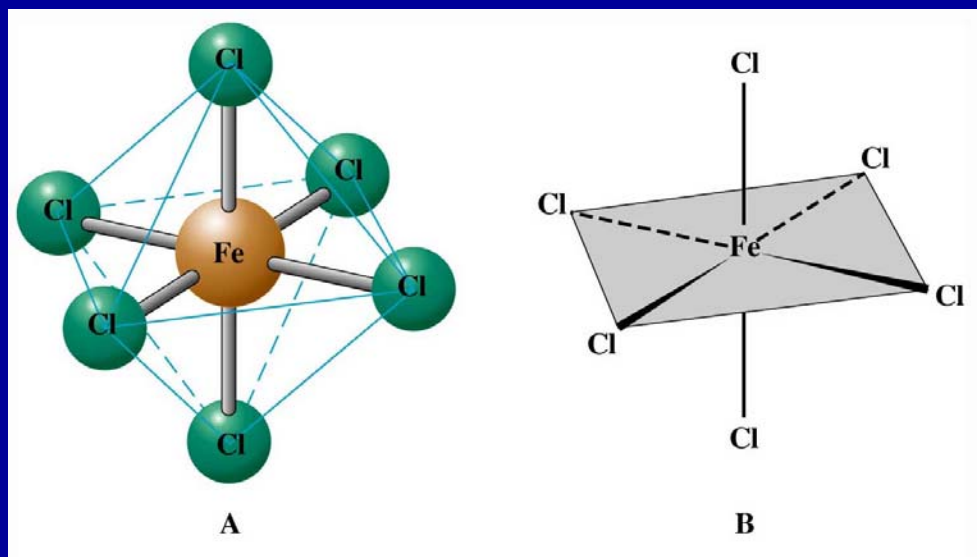
(Nelze použít VSEPR

- nesymetrické rozložení d-elektronové hustoty)

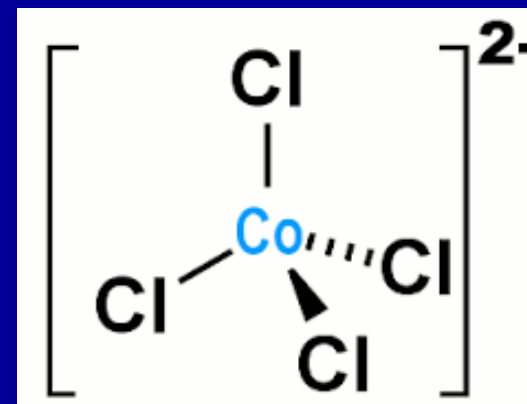
## Nejdůležitější tvary komplexních částic



Oktaedrické komplexy  $O_h$



Tetraedrické komplexy  $T_d$

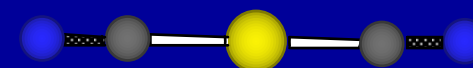
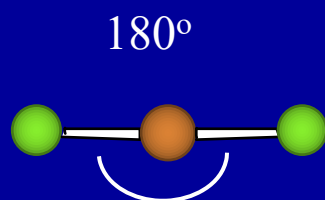


# Nejdůležitější tvary komplexních částic

## Koordinační číslo 2

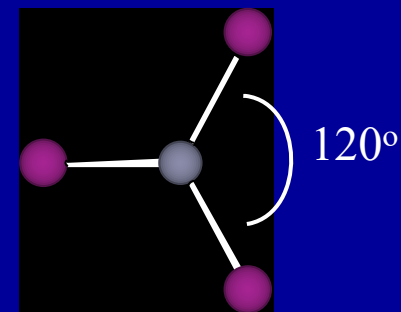
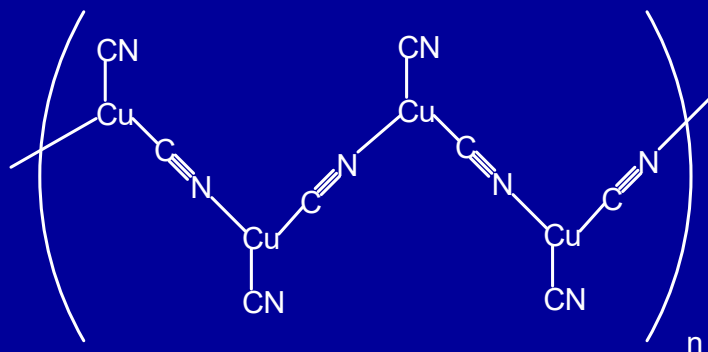
Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)

lineární



## Koordinační číslo 3

trigonálně planární



## Nejdůležitější tvary komplexních částic

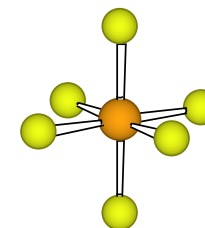
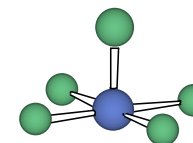
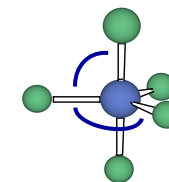
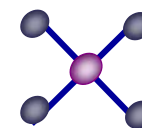
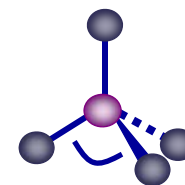
Tetraedrický  $109^{\circ} 28'$  C.N. 4

Čtvercově planární  $90^{\circ}$  C.N. 4

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

Čtvercově pyramidální  $90^{\circ}$  C.N. 5

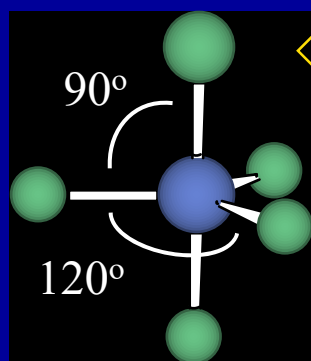
Oktaedrický  $90^{\circ}$  C.N. 6



# Nejdůležitější tvary komplexních částic

Koordinační číslo 5

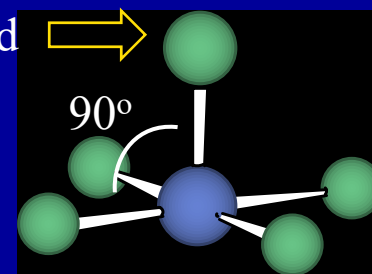
Trigonálně bipyramidální



axiální ligandy

ekvatoriální ligandy

Čtvercově pyramidální



apikální ligand



bazální ligandy

Tyto dvě struktury mají velmi podobnou energii

# Izomerie komplexních sloučenin

Alfred Werner - základy koordinační chemie

## Konstituční (strukturní) izomerie

Vazebná

Koordinační

Ionizační

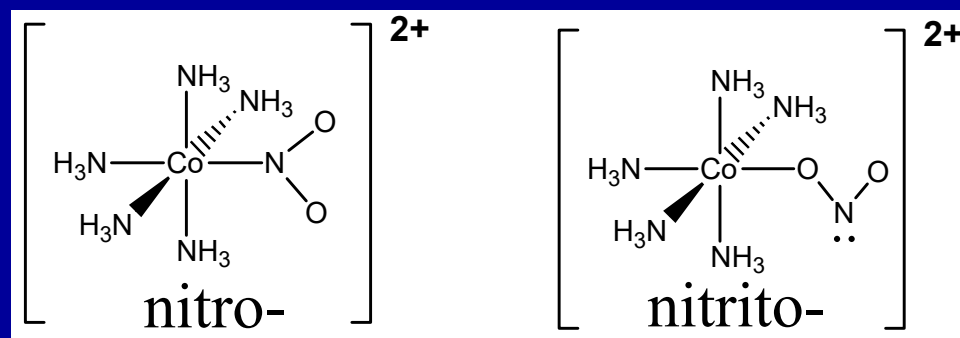
## Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická

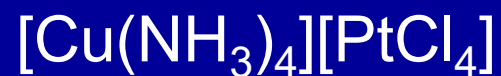
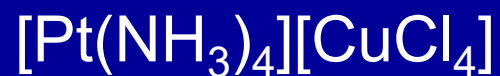
Optická

## Konstituční (strukturní) izomerie

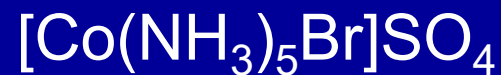
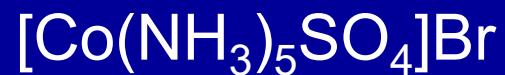
Vazebná:  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OCN}^-$



Koordinační:



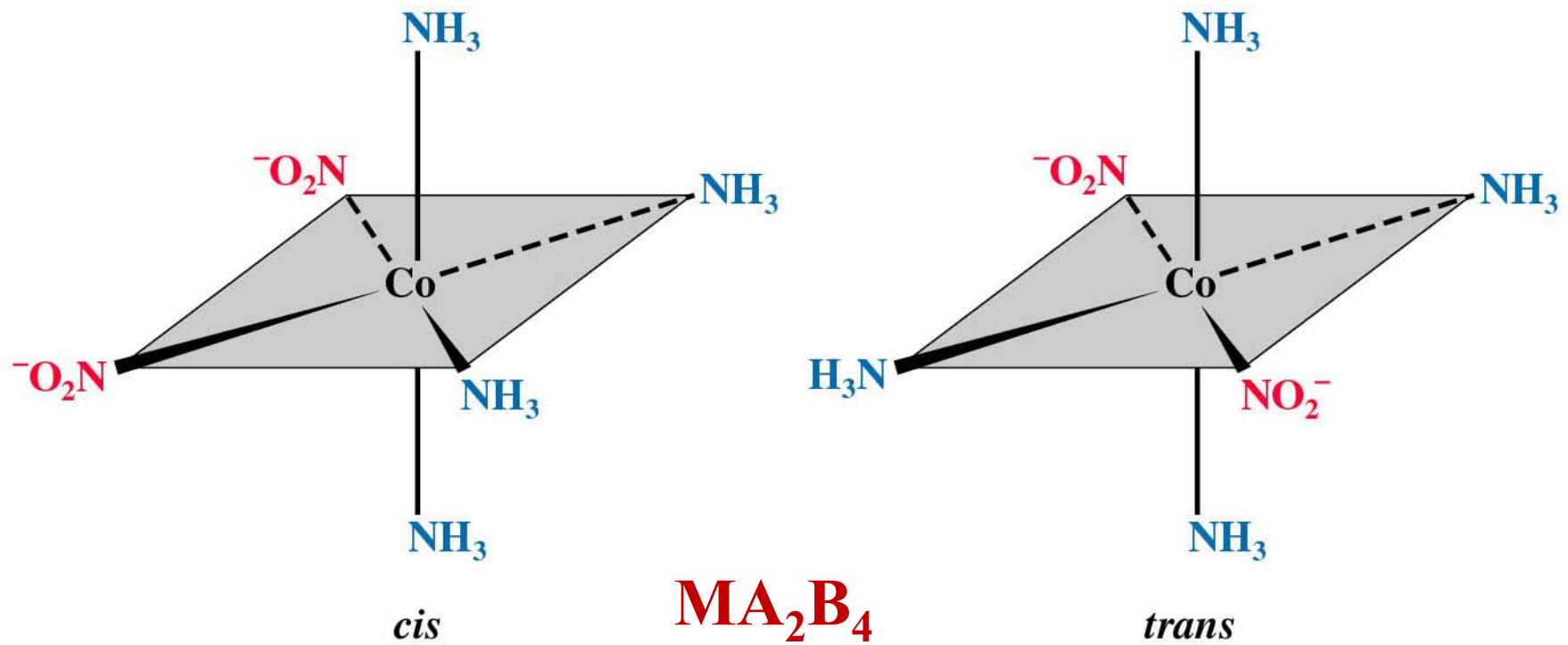
Ionizační:





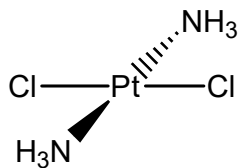
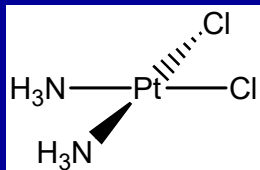
# Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická: cis-trans, diastereomery



# Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická:  
cis-trans,  
diastereomery

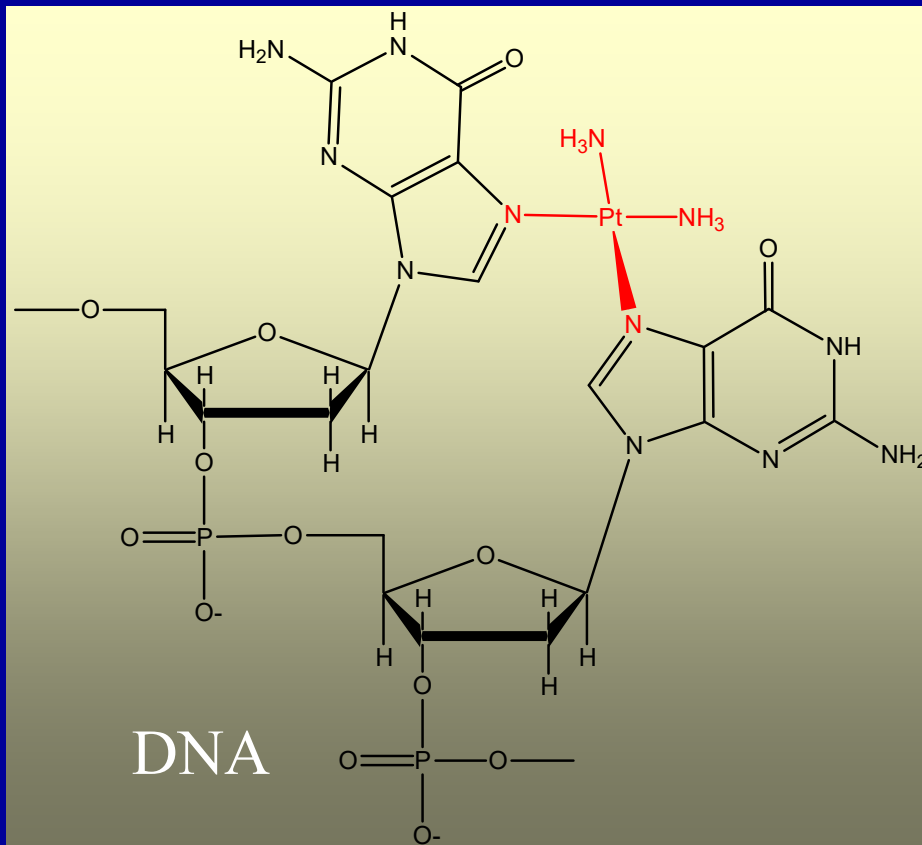


Protinádorové léky  
Cis-platina

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

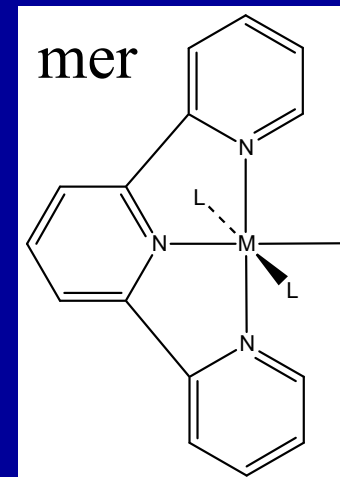
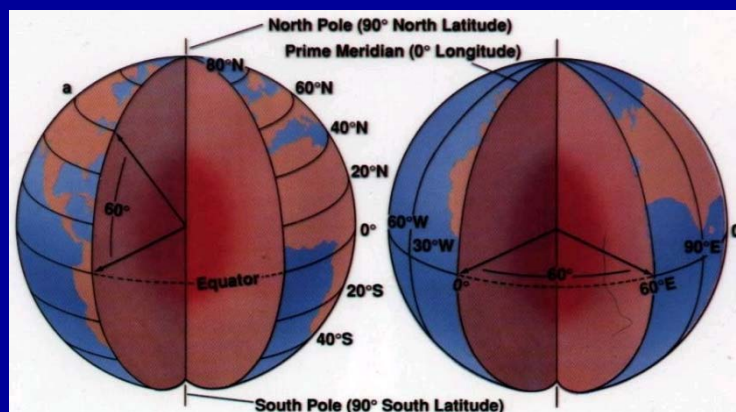
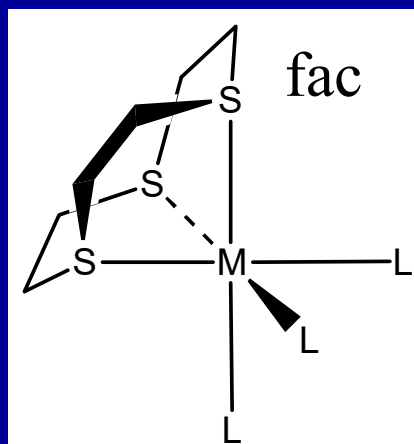
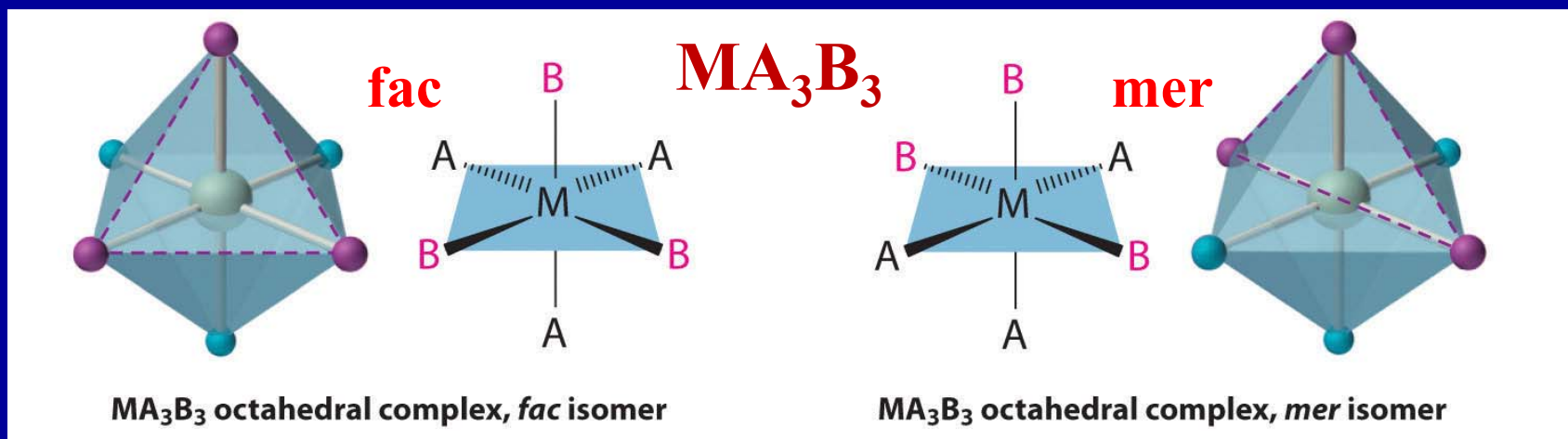
# Prostorová (stereo) izomerie

Cisplatina = kancerostatikum



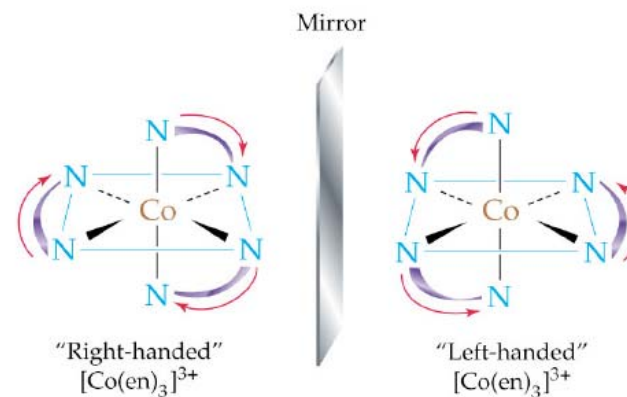
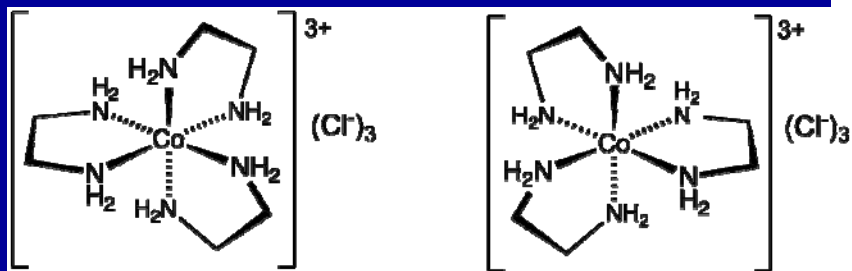
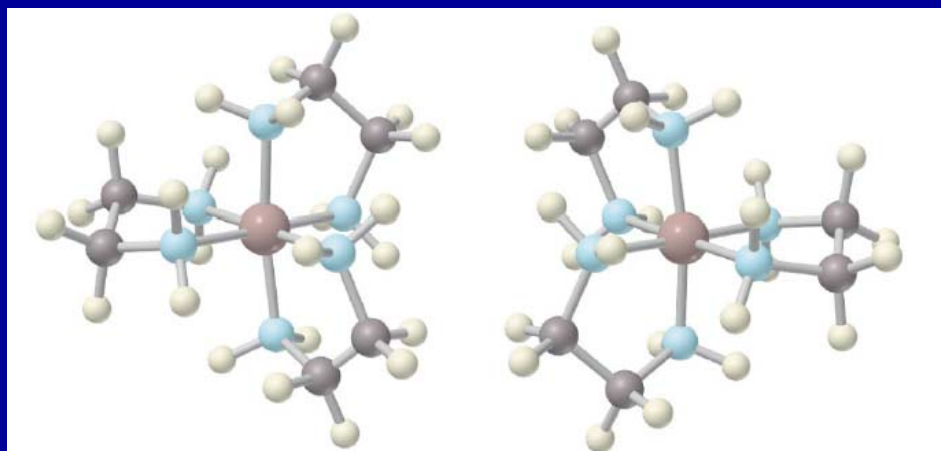
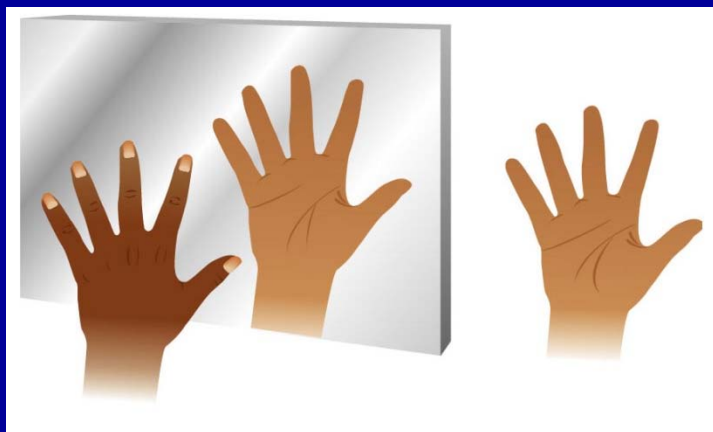
# Prostorová (stereo) izomerie

Geometrická: mer-fac, diastereomery



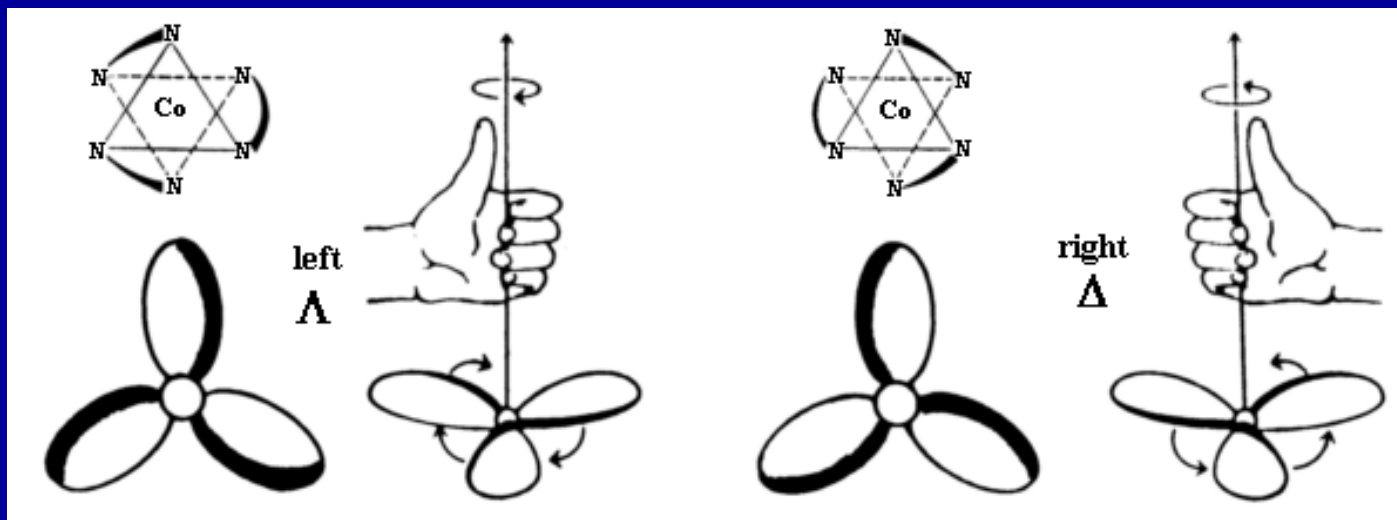
# Prostorová (stereo) izomerie

Optická izomerie - chiralita - enantiomery



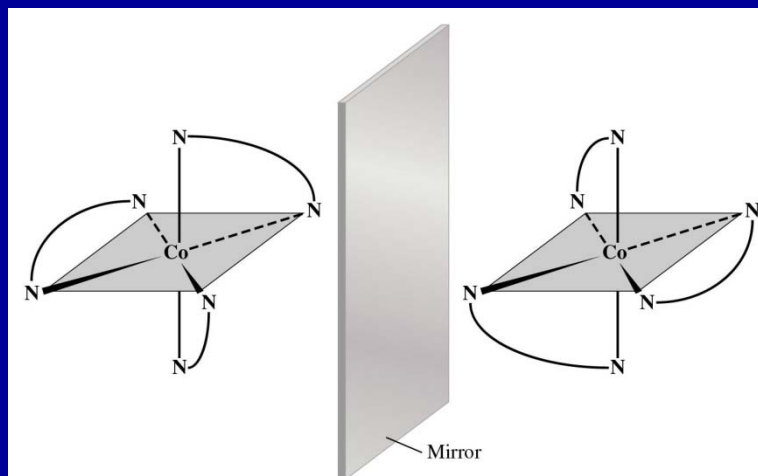
# Prostorová (stereo) izomerie

Optická: enantiomery



## Chiralita

Molekula nemá  $S_n$   
 $S_1$  = rovina symetrie  
 $S_2$  = střed symetrie



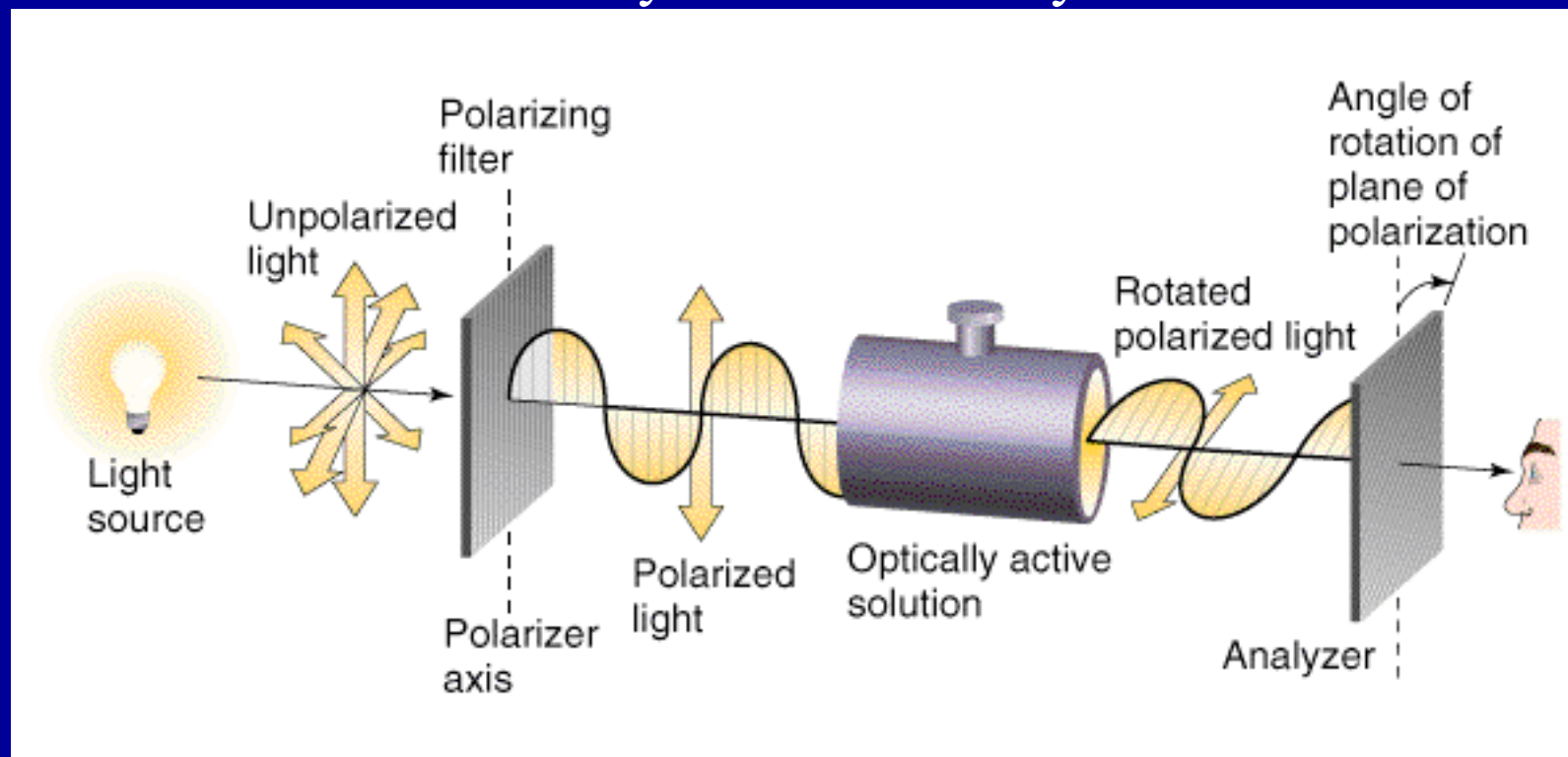
# Optická rotace

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

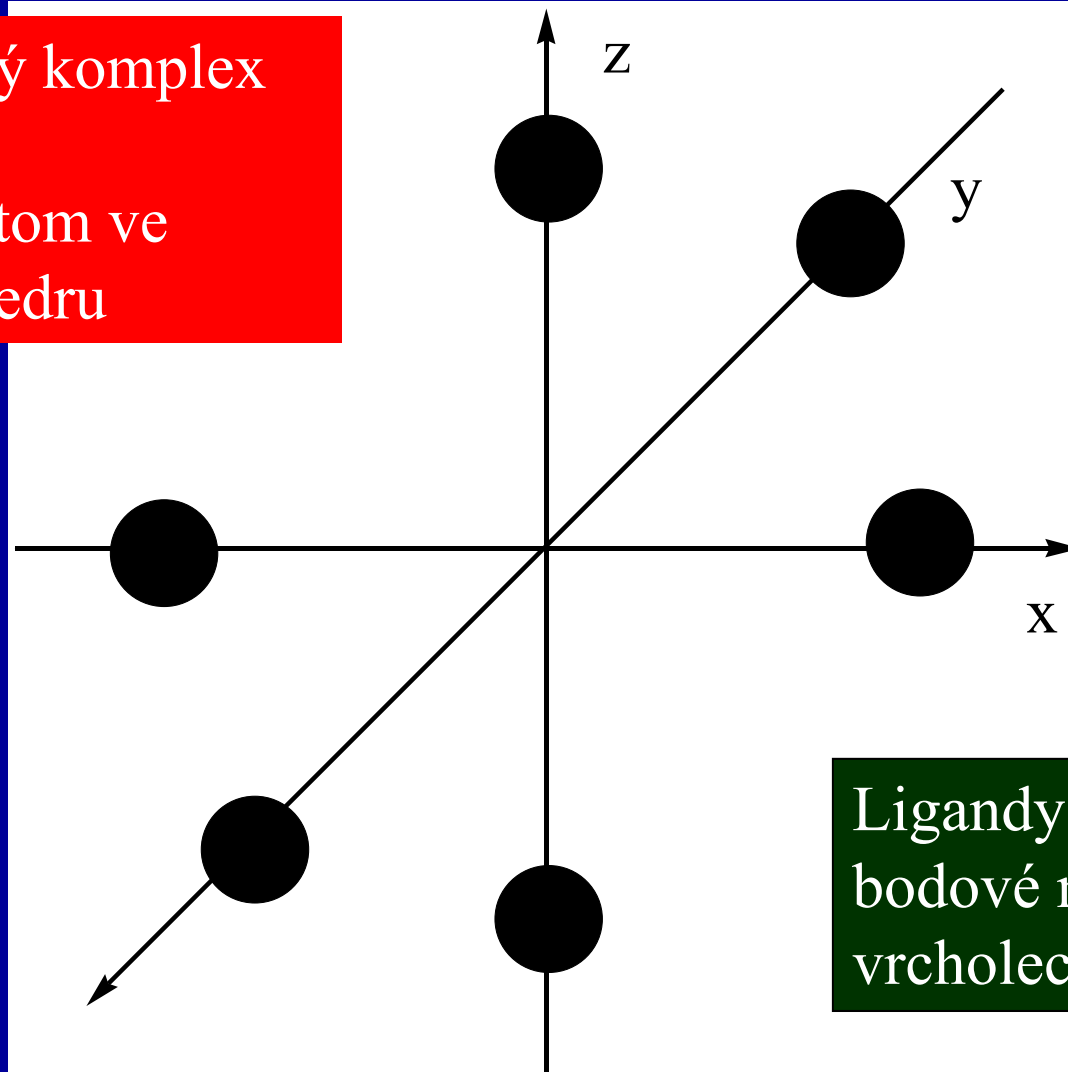
4) Teorie molekulových orbitalů (MO)



# Teorie ligandového pole

Oktaedrický komplex

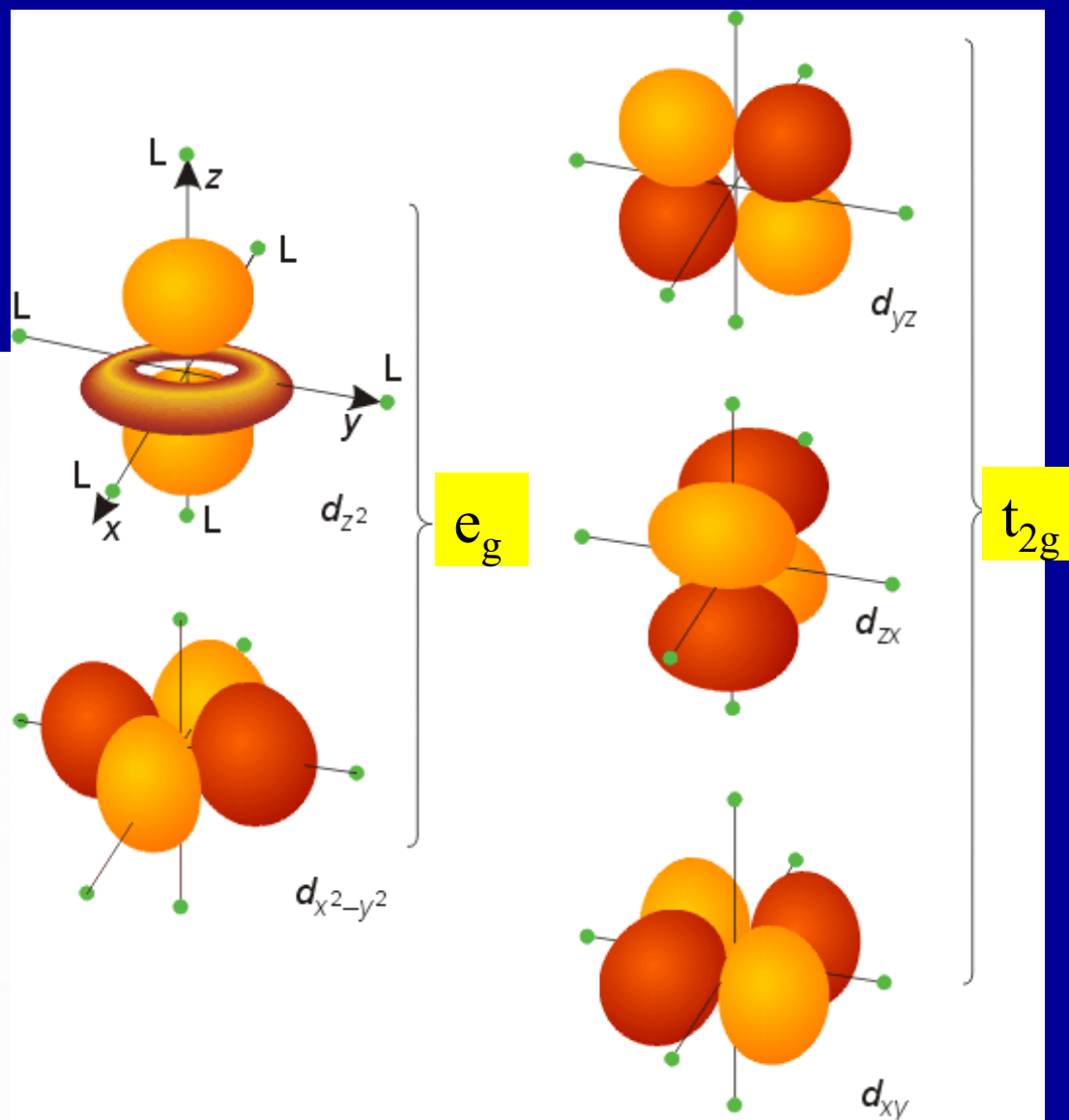
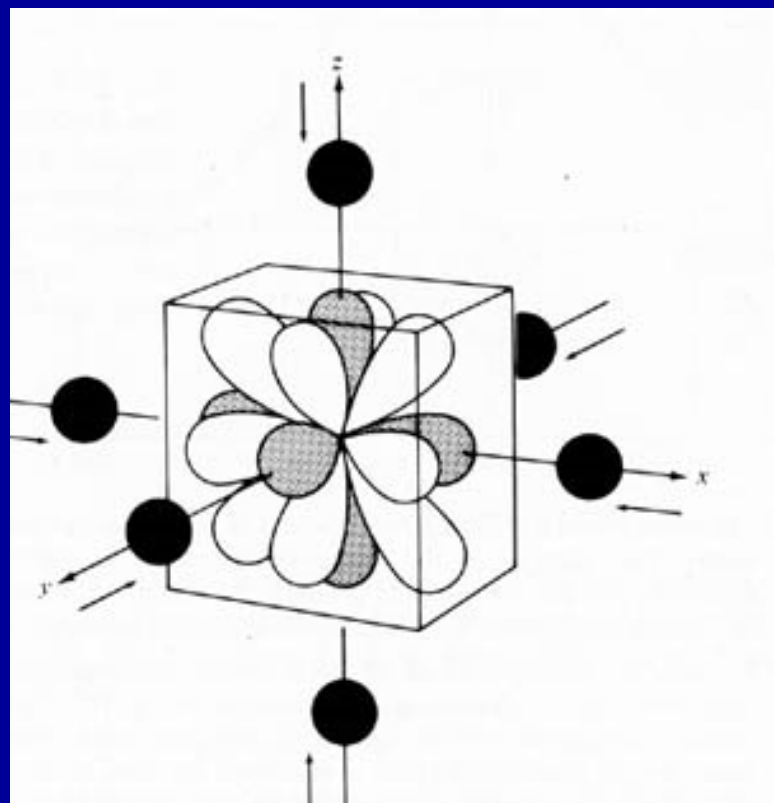
Centrální atom ve  
středu oktaedru



Ligandy jako záporné  
bodové náboje ve  
vrcholech oktaedru

# d-orbitaly v oktaedrickém poli ligandů

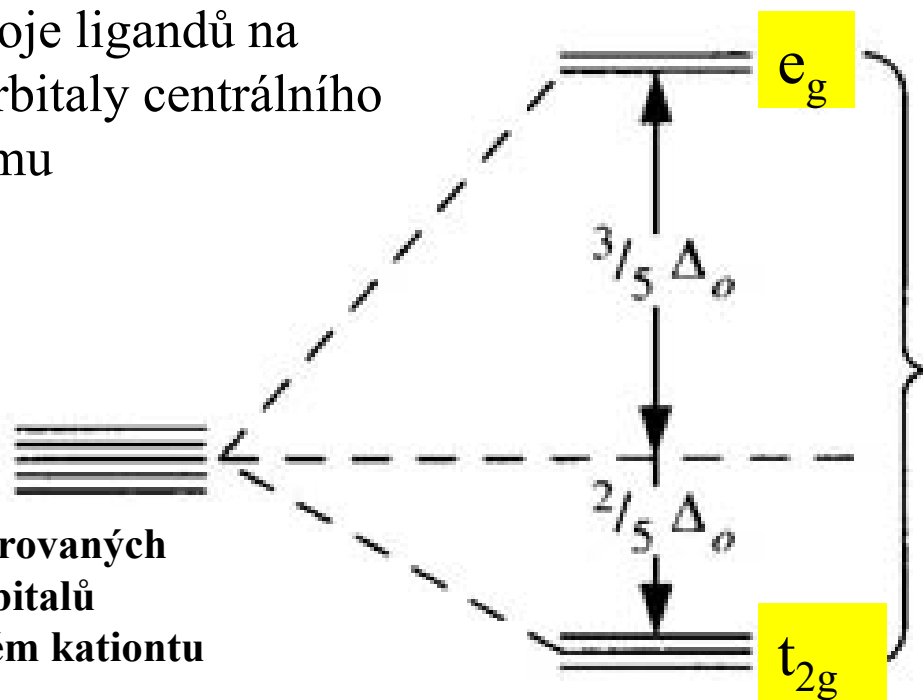
Působení záporného náboje ligandů na d-orbitaly centrálního atomu



# Rozštěpení d-hladin v $O_h$ poli

Působení záporného náboje ligandů na d-orbitaly centrálního atomu

5 degenerovaných d-orbitalů v izolovaném kationtu



Destabilizace  $0.6 \Delta_o$

$\Delta_o$  kJ mol<sup>-1</sup>

Stabilizace  $0.4 \Delta_o$

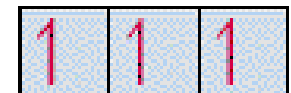
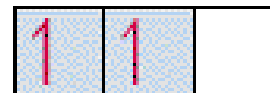
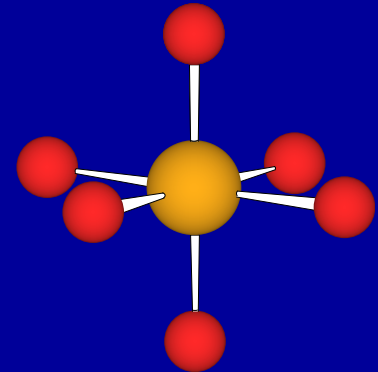
# Rozštěpení d-hladin v $O_h$ poli

Obsazení energetických hladin elektrony:

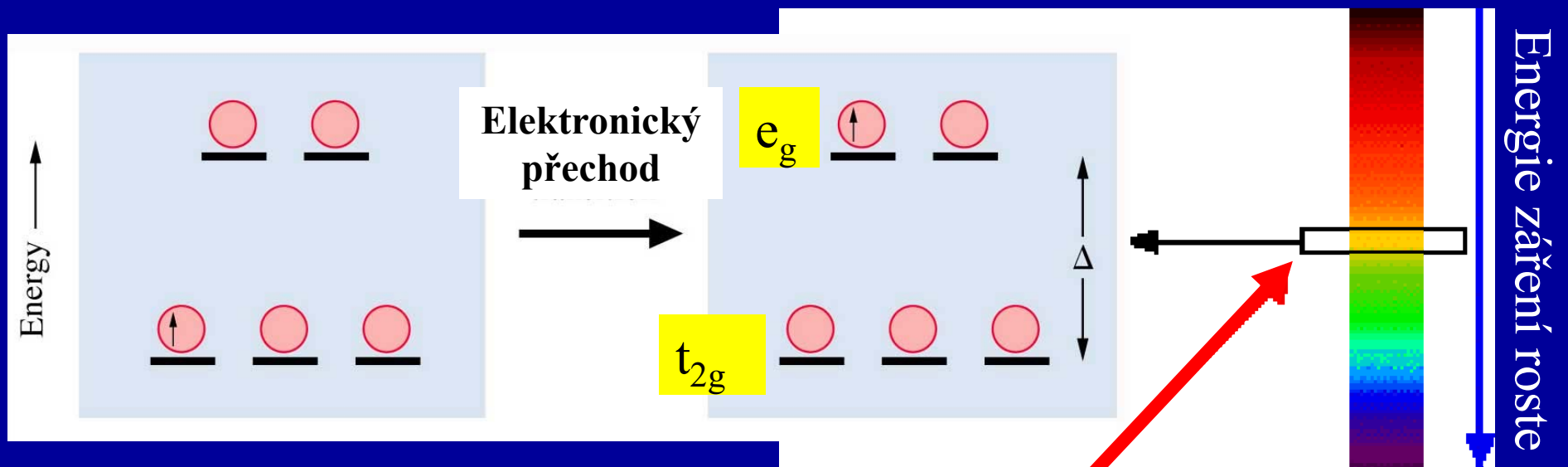
**Výstavbový princip**

**Hundovo pravidlo**

**Pauliho princip**

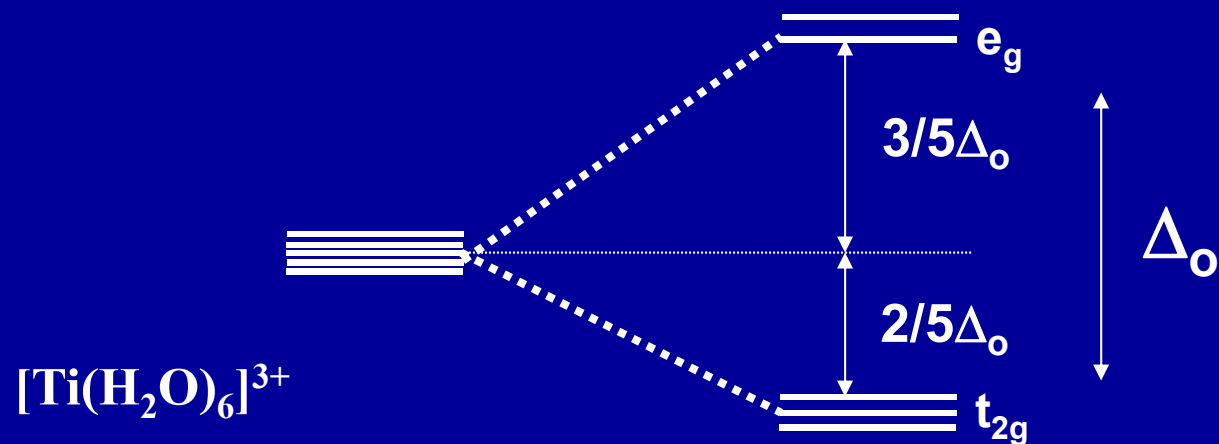


# Elektronické přechody



Tato energie je právě dostatečná pro excitaci elektronu

# Rozštěpení d-hladin v $O_h$ poli

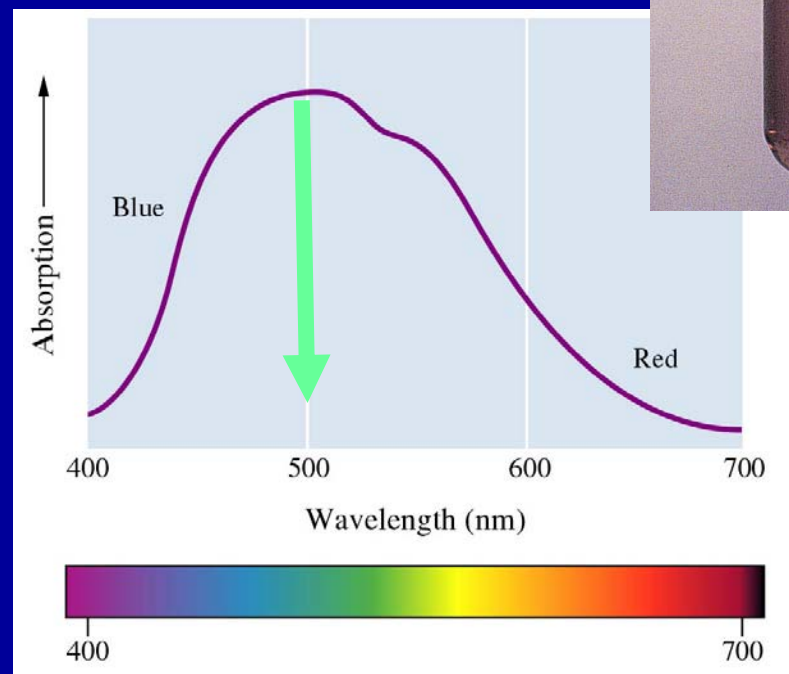
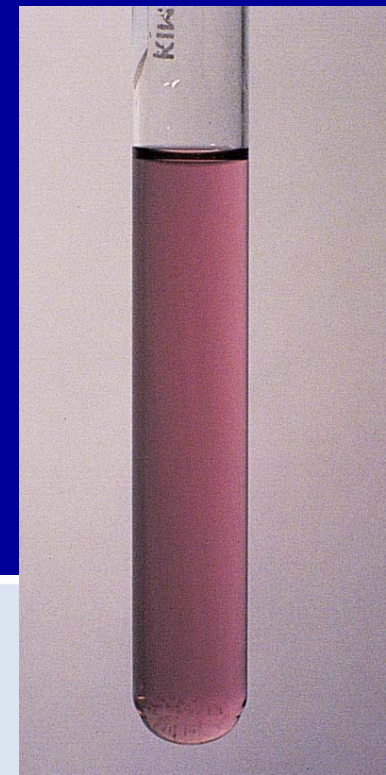


$d^1$

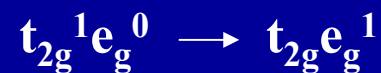
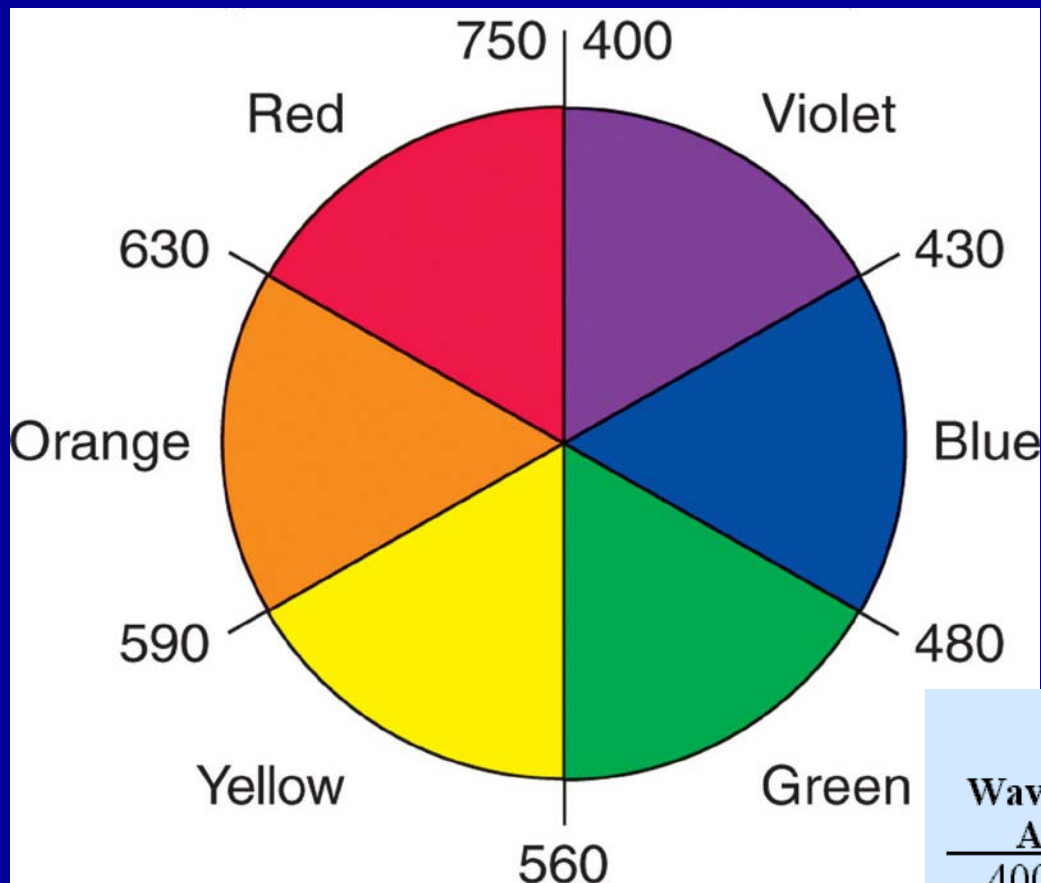


růžový

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



UV-vis absorpční spektrum



Absorbované světlo

Prošlé světlo

absorpční 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

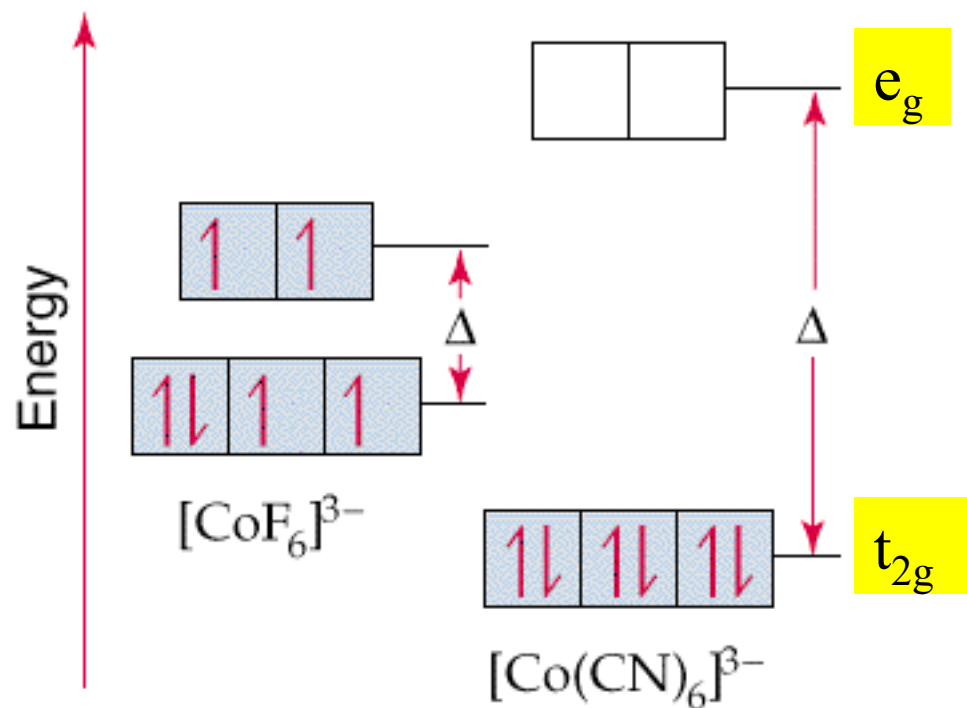
# Vysokospinové a nízkospinové komplexy

Vysokospinový komplex

Nízkospinový komplex

Slabé pole  
Malé štěpení

Slabý ligand  
 $F^-$



Silné pole

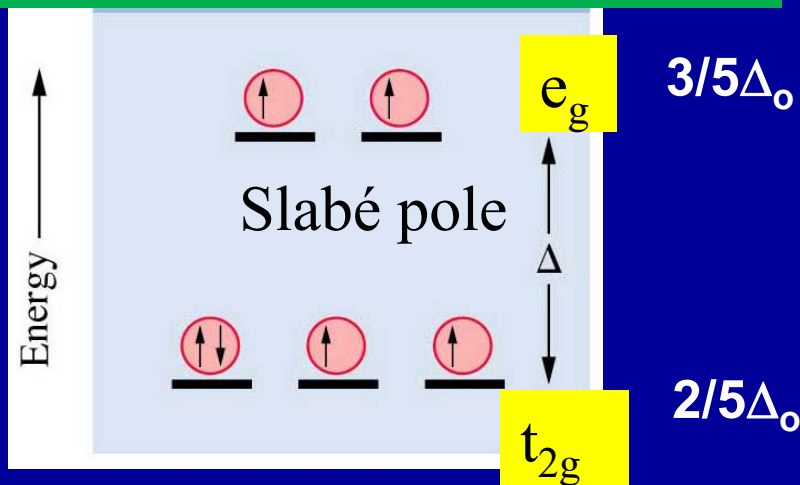
Velké štěpení

Silný ligand  
 $CN^-$

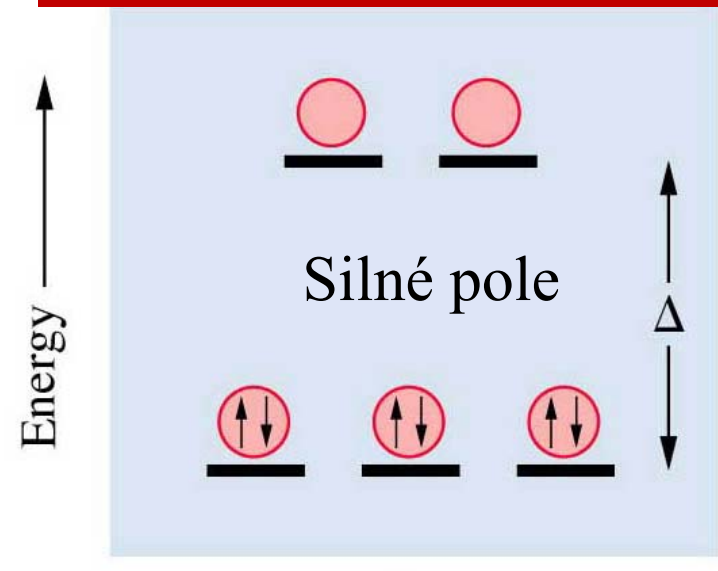


# Stabilizační energie ligandového pole, CFSE

## Vysokospinový komplex



## Nízkospinový komplex



**Slabé pole**

$\Delta_o < P$  (párovací energie)

Vysokospinové komplexy

$\Delta_o$  roste

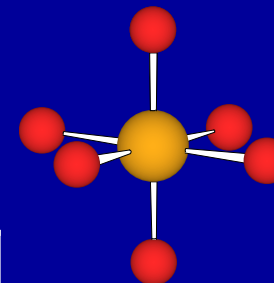
**Silné pole**

$\Delta_o > P$  (párovací energie)

Nízkospinové komplexy <sub>57</sub>

# Stabilizační energie ligandového pole

(CFSE = Crystal Field Stabilization Energy)



Slabé pole

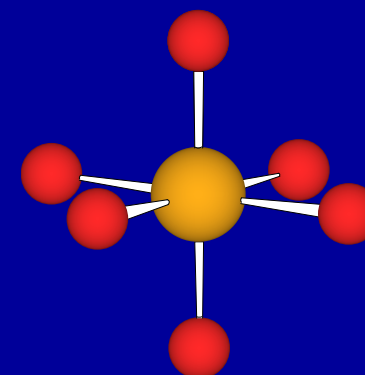
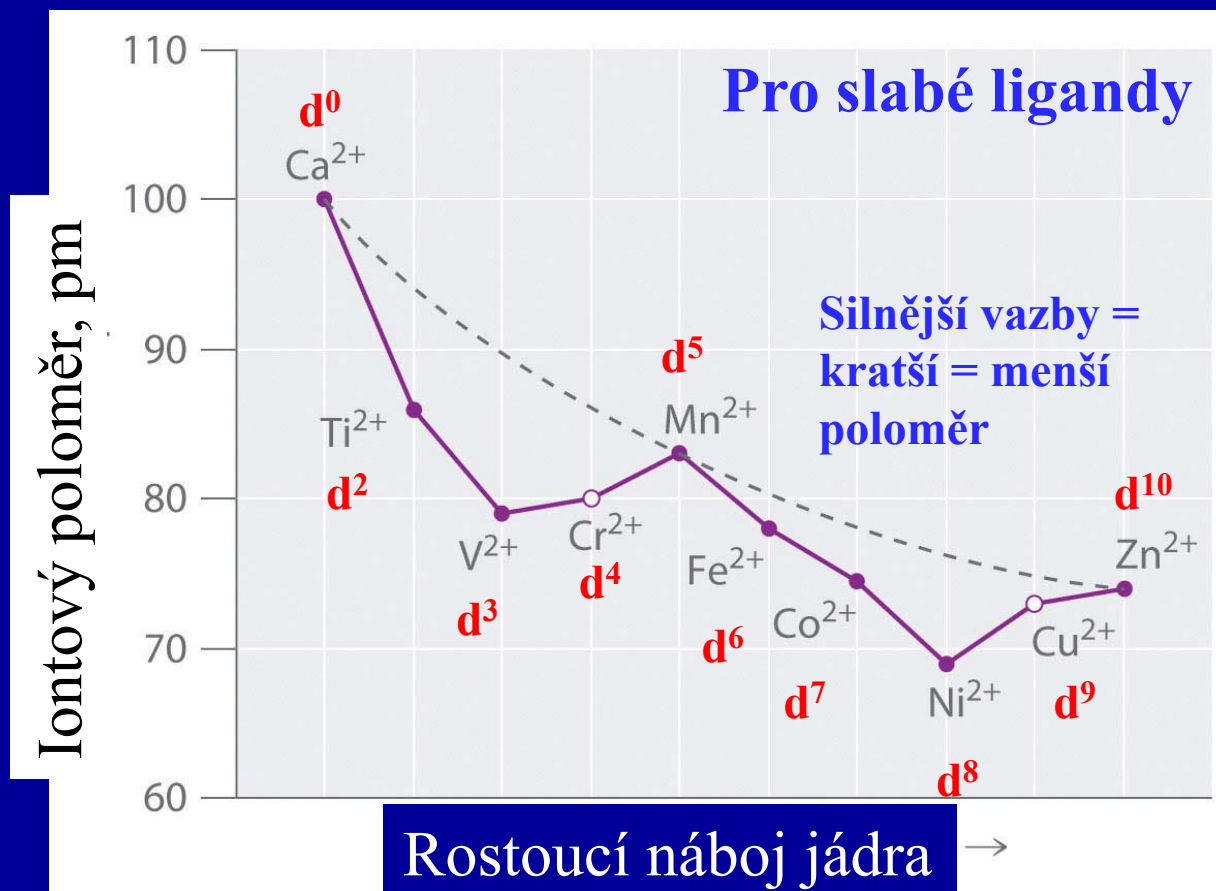
Silné pole

		e	CFSE		e	CFSE
d <sup>1</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	1	0.4 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	1	0.4 Δ <sub>o</sub>
d <sup>2</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	2	0.8 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	2	0.8 Δ <sub>o</sub>
d <sup>3</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	3	1.2 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	3	1.2 Δ <sub>o</sub>
d <sup>4</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	4	0.6 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup>	2	1.6 Δ <sub>o</sub>
d <sup>5</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	5	0.0 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>	1	2.0 Δ <sub>o</sub>
d <sup>6</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	4	0.4 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup>	0	2.4 Δ <sub>o</sub>
d <sup>7</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	3	0.8 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	1	1.8 Δ <sub>o</sub>
d <sup>8</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	2	1.2 Δ <sub>o</sub>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	2	1.2 Δ <sub>o</sub>

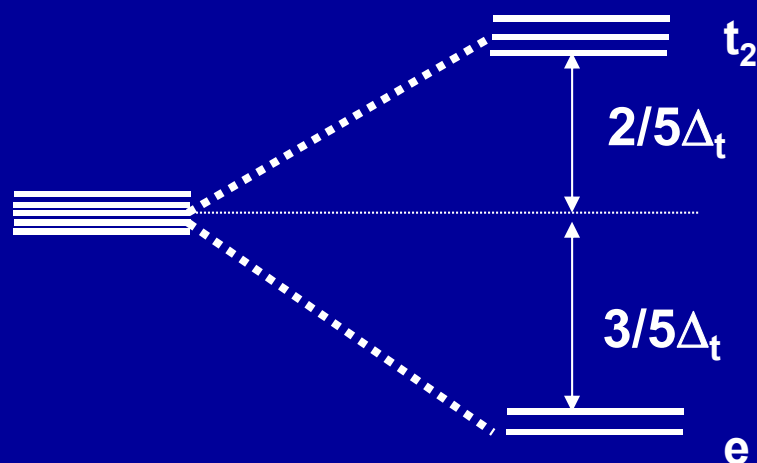
$$\text{CFSE} = (n \text{ t}_{2g}) 0,4 \Delta_o - (n \text{ e}_g) 0,6 \Delta_o$$

e = počet nepárových elektronů

# CFSE - vliv na velikost iontů



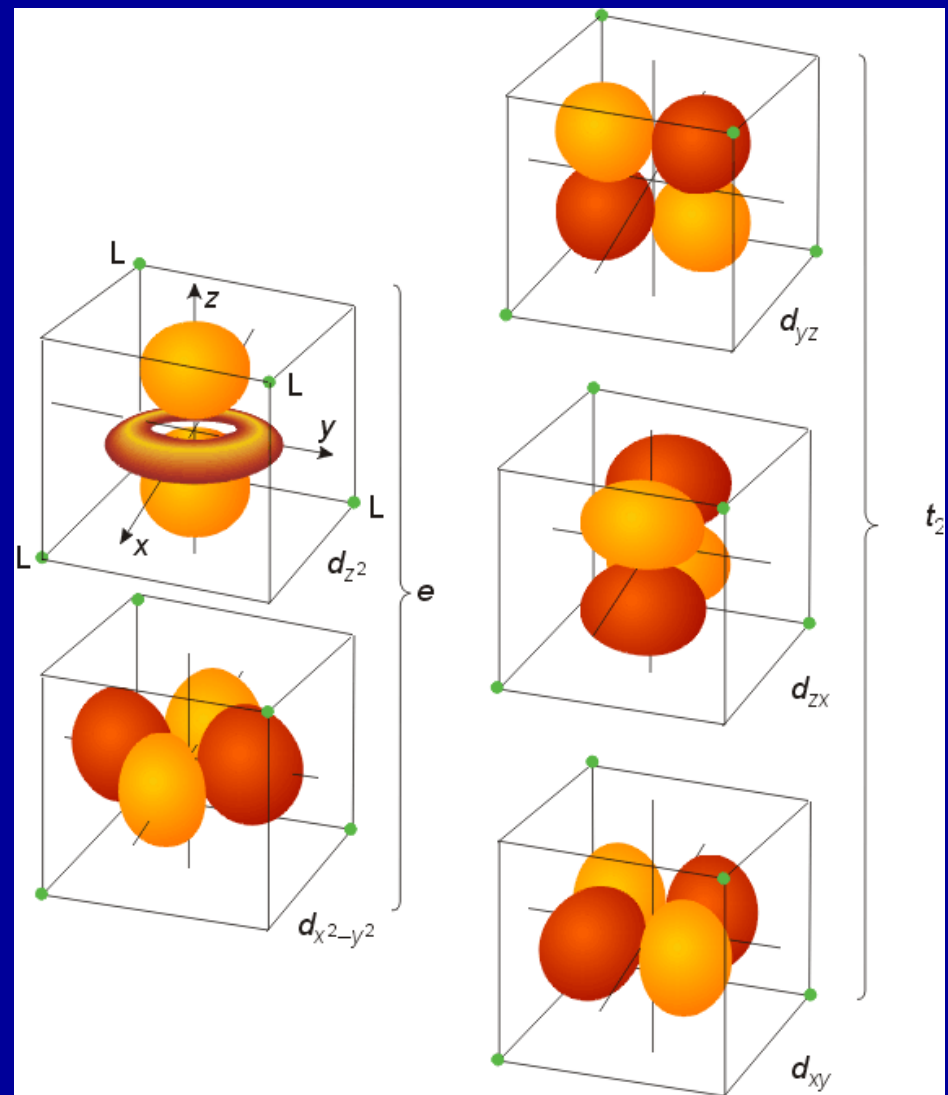
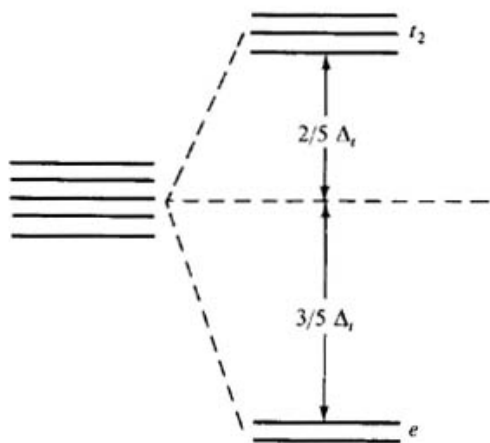
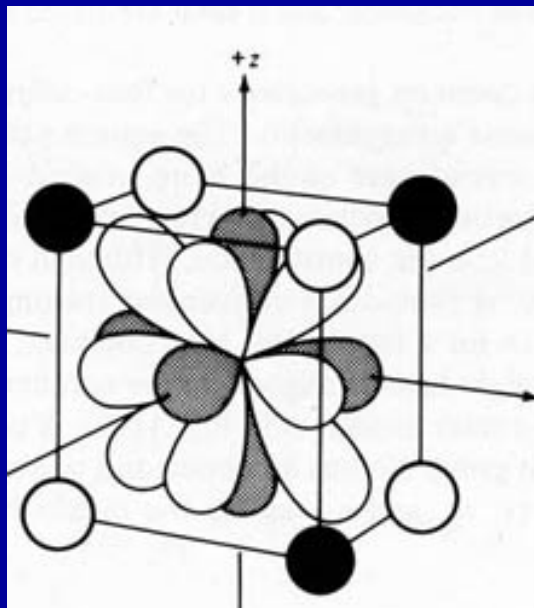
## Rozštěpení d-hladin v $T_d$ poli



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

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

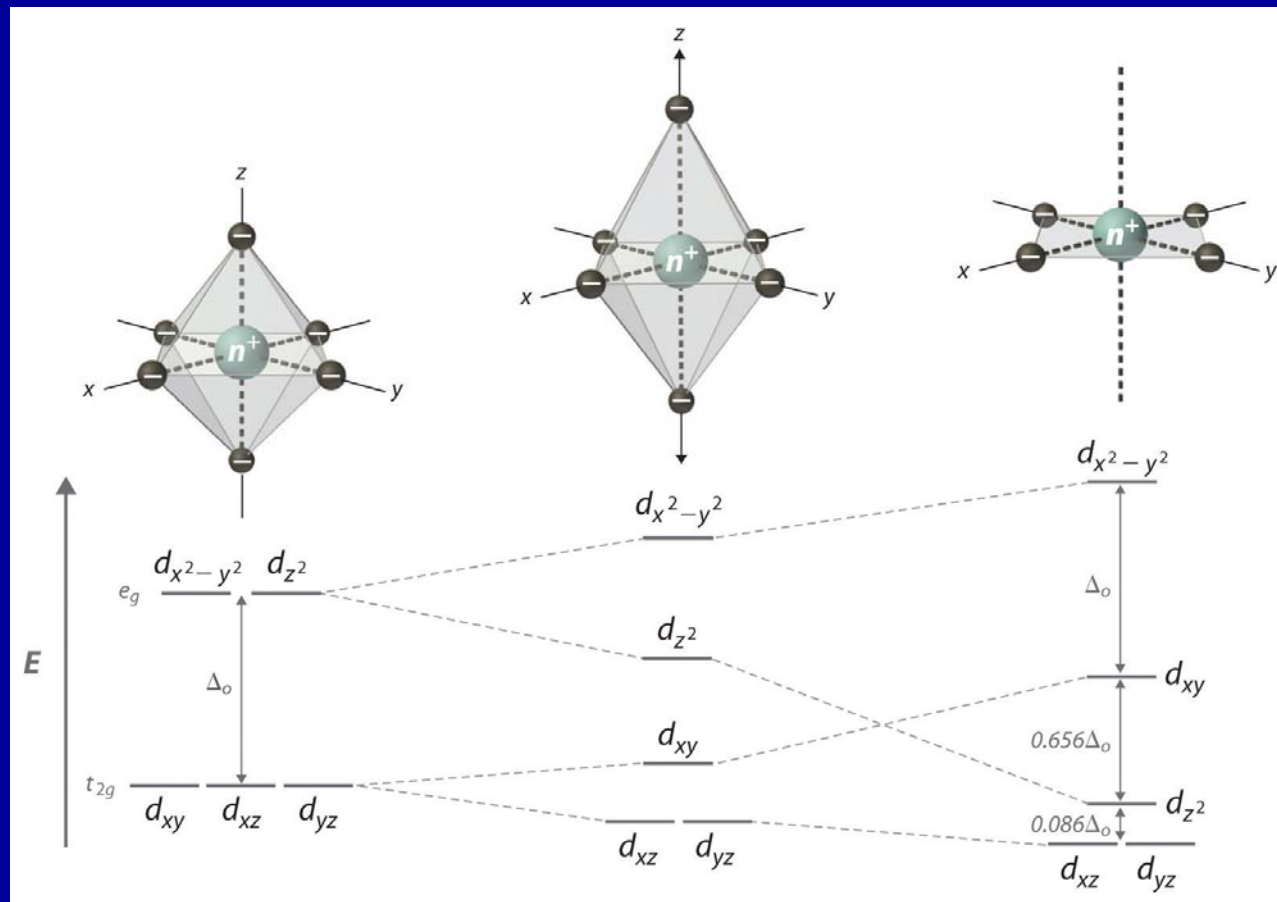
# d-orbitals v tetraedrickém poli ligandů



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

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  
 $\text{AuCl}_4^-$

$d^8$



Odtržení ligandů v ose z

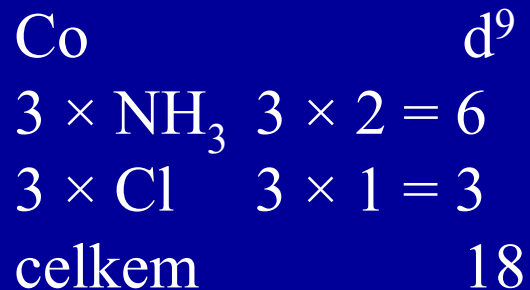
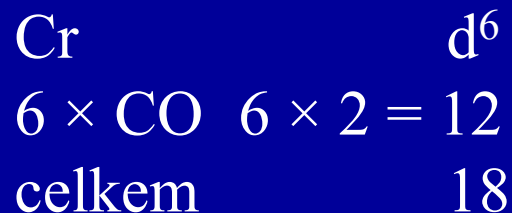
## 18-ti elektronové pravidlo

Počet d-elektronů neutrálního kovu

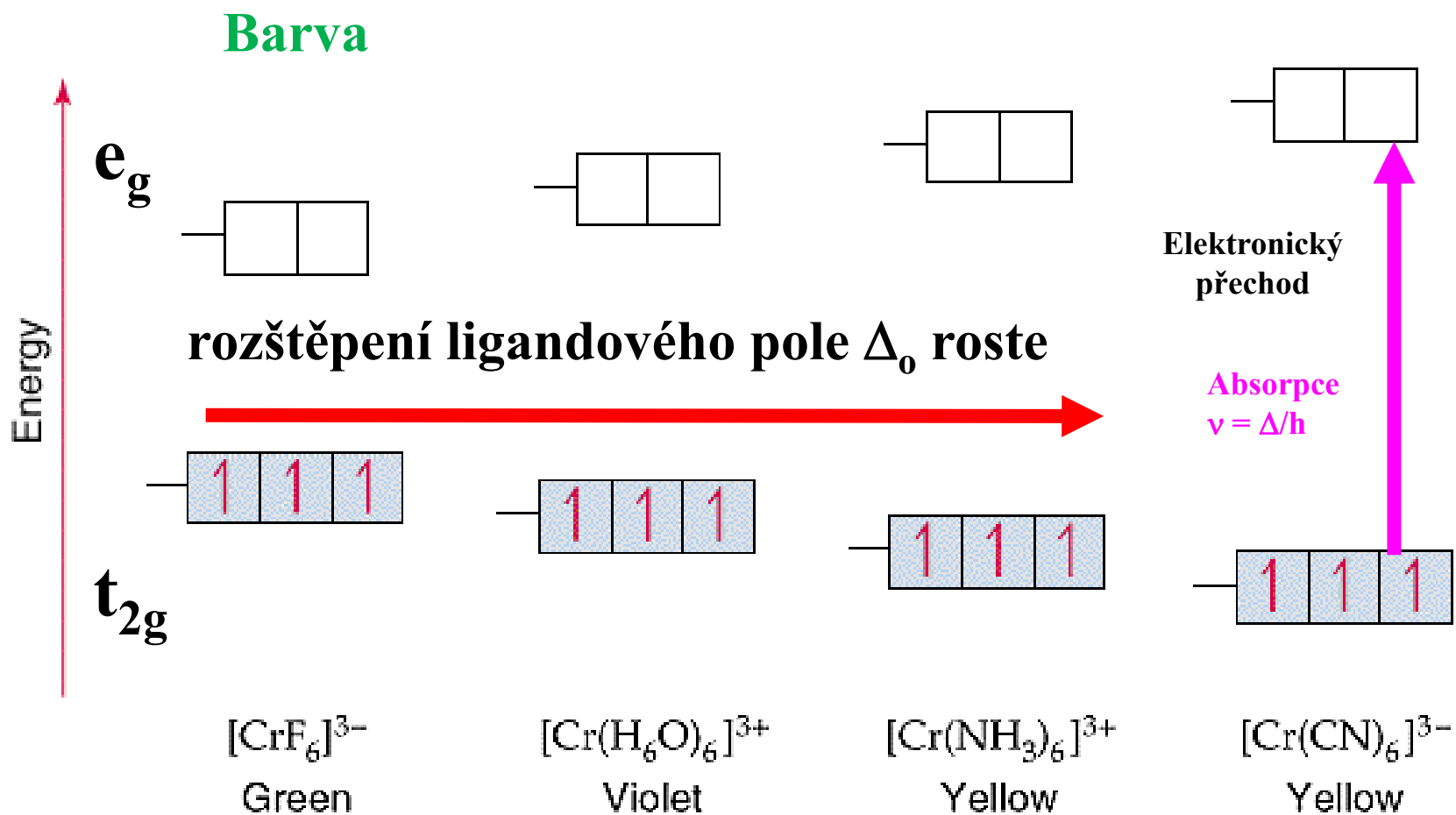
+ 2 e neutrální ligandy

+ 1 e aniontové ligandy

**součet 18 pro stabilní komplexy**



# Vliv ligandů na vlastnosti komplexů





# Faktory ovlivňující velikost rozštěpení ligandového pole

## Ligandy - 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

Silnější a kratší vazba = větší rozštěpení

# Magnetické vlastnosti komplexů

Nepárové elektrony = paramagnetismus

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

$\chi$  = magnetická susceptibilita (jak efektivně indukuje magnetické pole, H, magnetizaci, M, ve vzorku)

M = magnetizace, H = intenzita magnetického pole

Molární magnetická susceptibilita

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

Magnetický moment

$$\mu_{\text{eff}} = \left( \frac{3k_B}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\chi_M T}$$

S = spin komplexu

n = počet nepárových elektronů

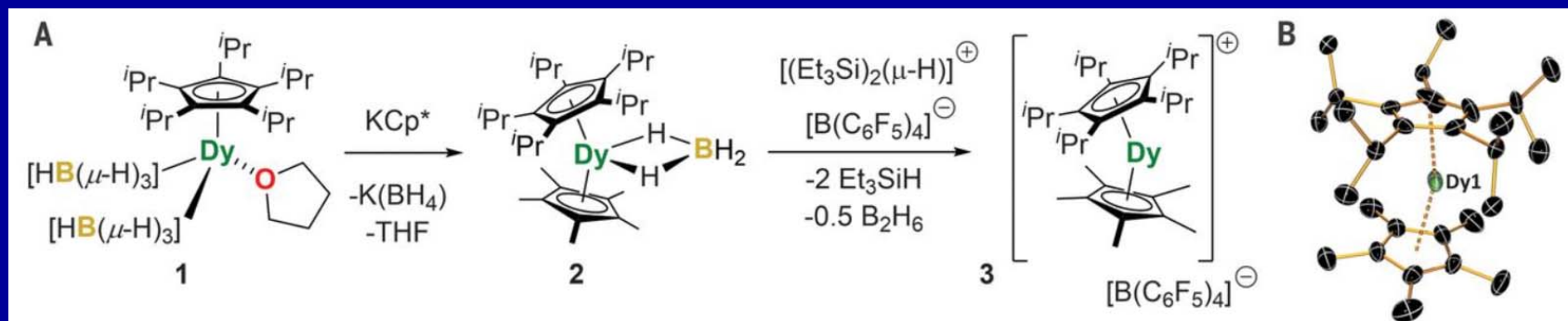
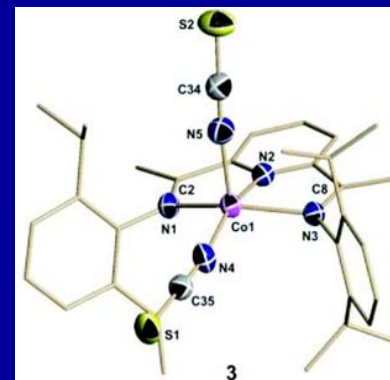
$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

# Magnetické vlastnosti komplexů

Molekulární magnety

Udrží magnetizaci

Zatím při velmi nízké teplotě (60 K)



Magnetický moment

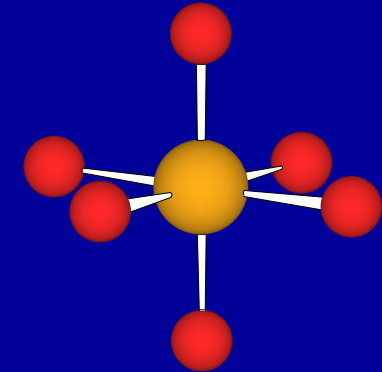
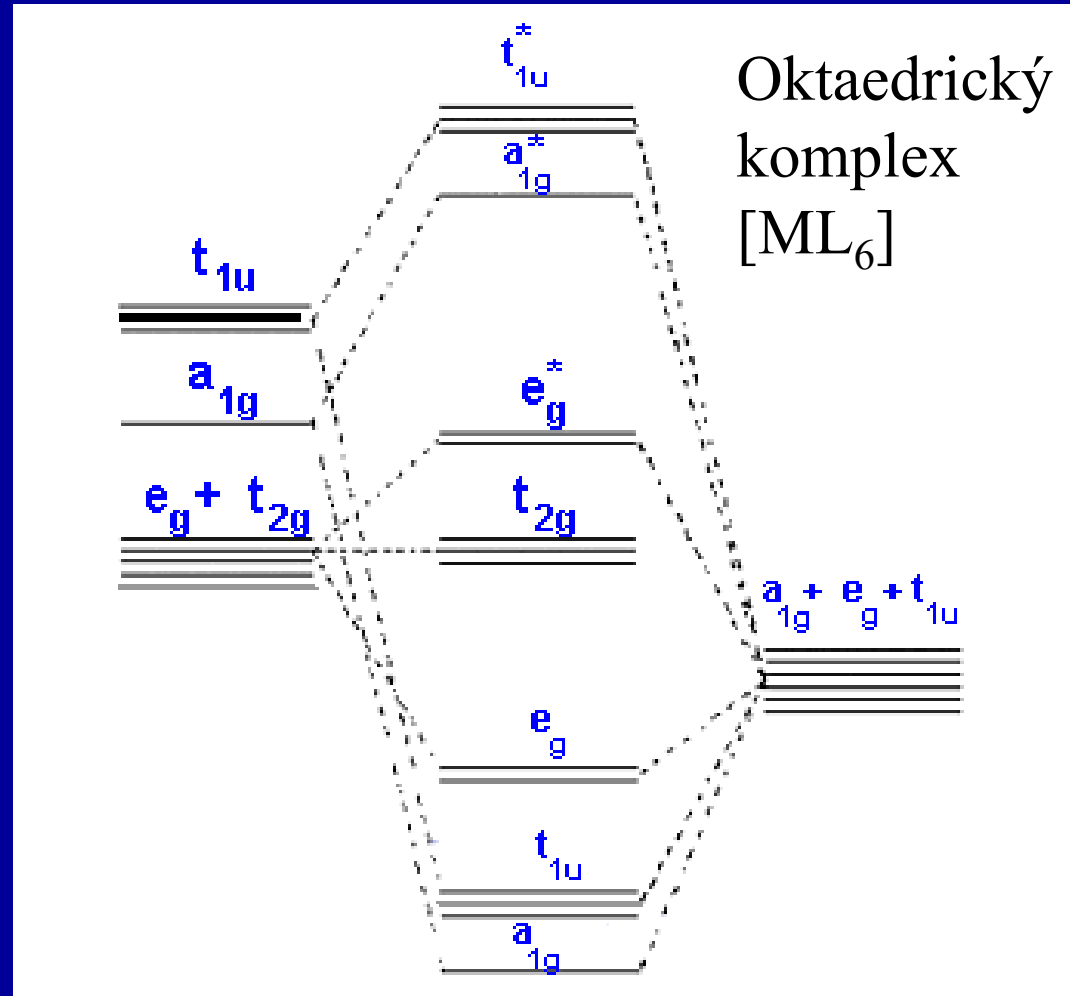
$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

S = spin komplexu

n = počet nepárových elektronů

# Popis vazby v komplexech pomocí MO

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

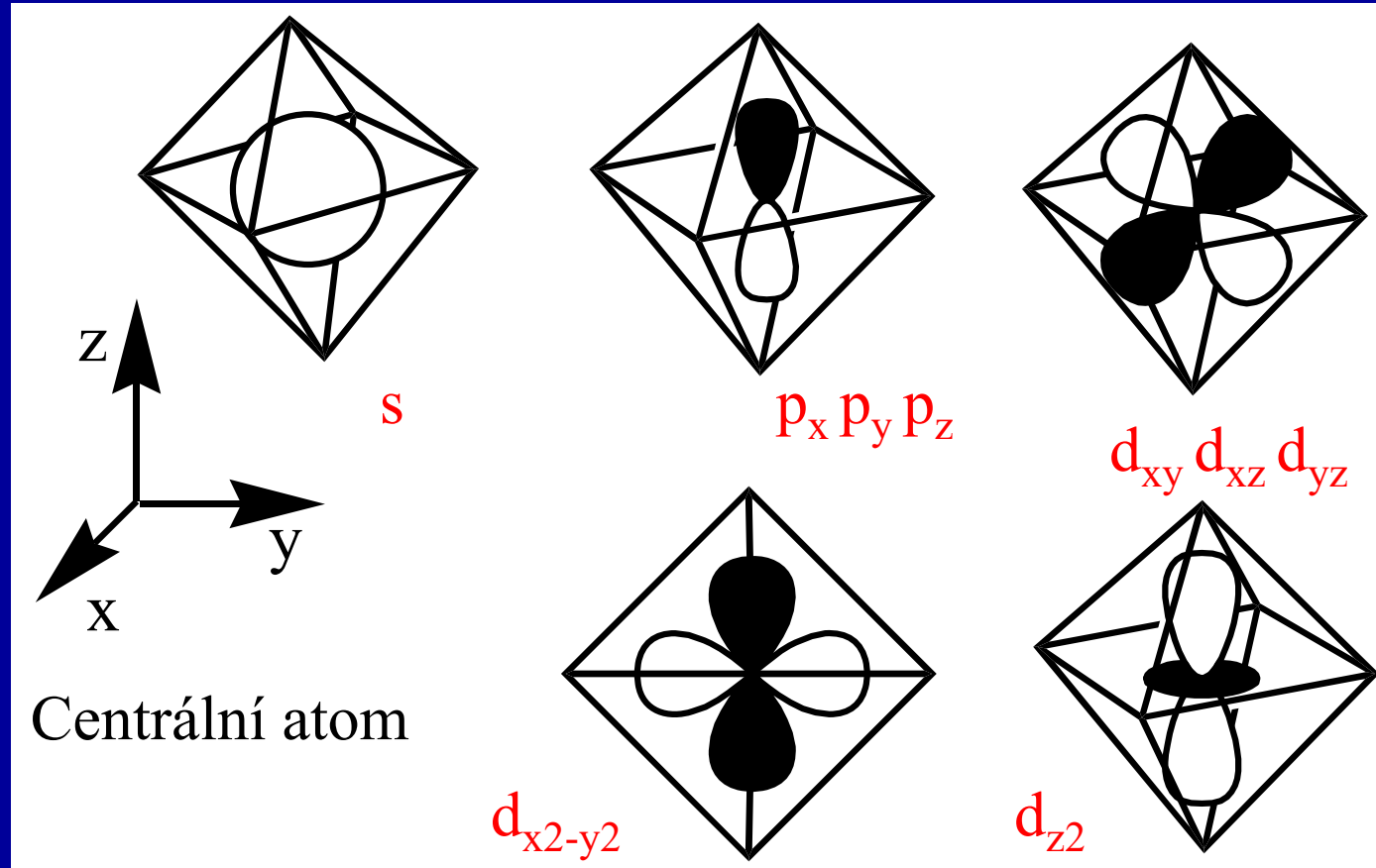


6 orbitalů  
 ligandů L

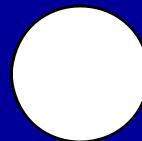
Volné  
 elektronové  
 páry (sigma)

MO

# Valenční orbitály kovu a ligandů

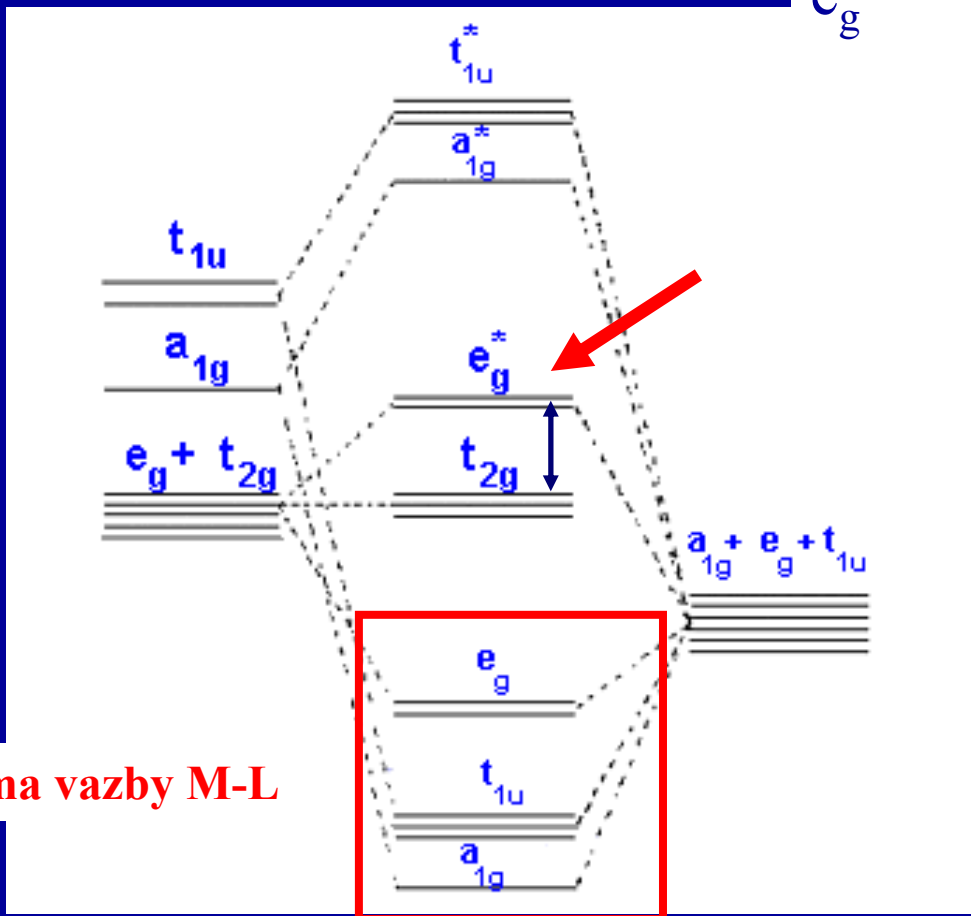
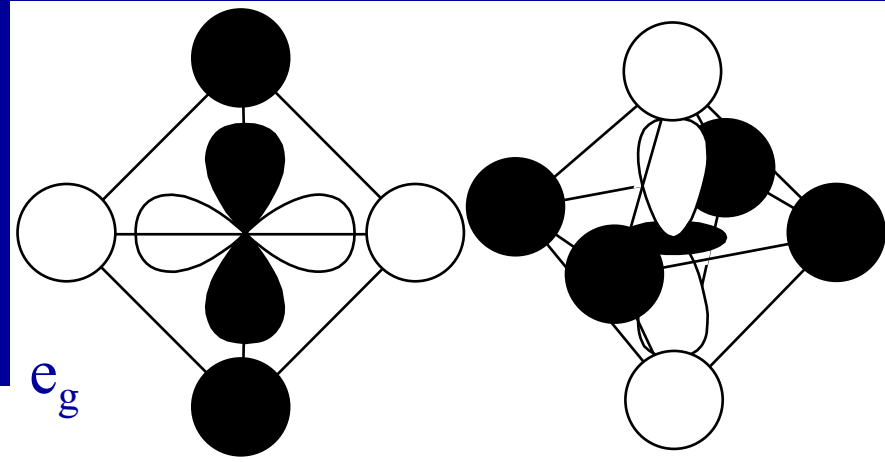


6 orbitalů ligandů L (sigma)

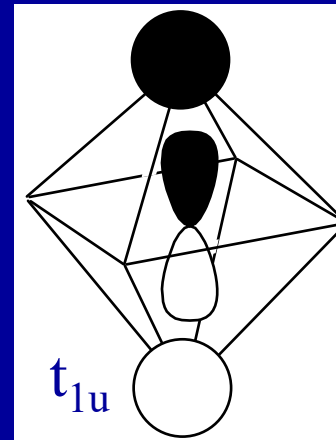


# Molekulové orbitály

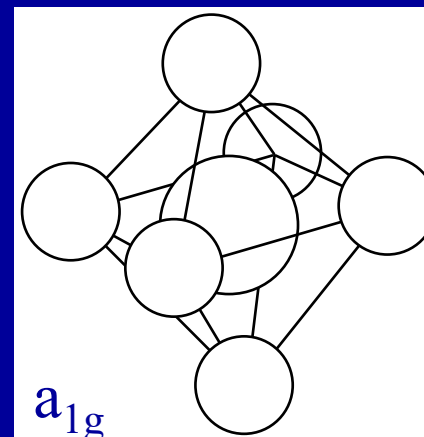
- vazebné
- protivazebné



Sigma vazby M-L

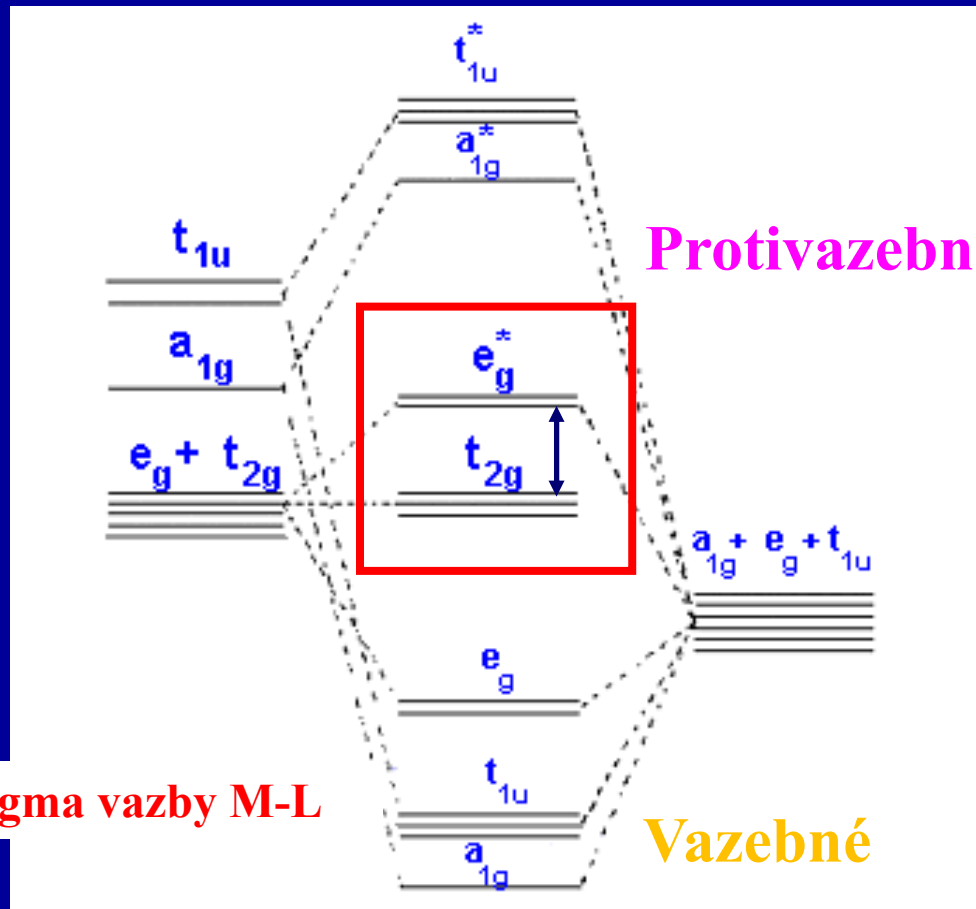


3 x np

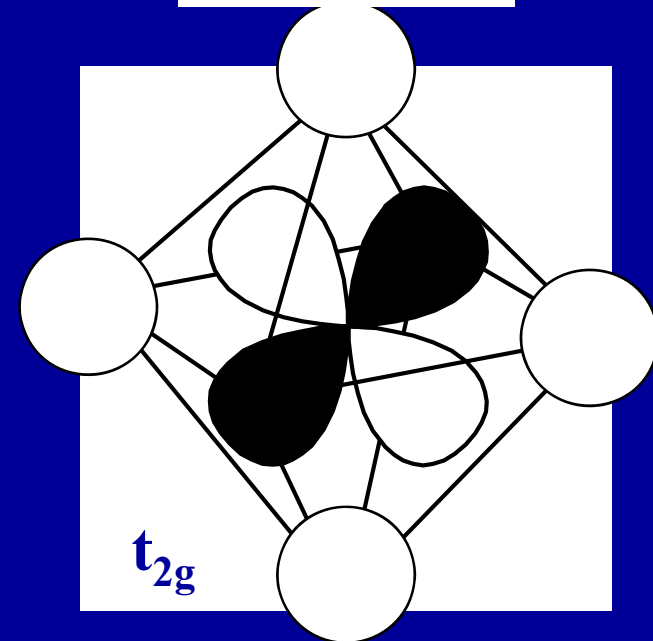


Plně  
vazebný  
MO

# Nevazebné d-orbitaly



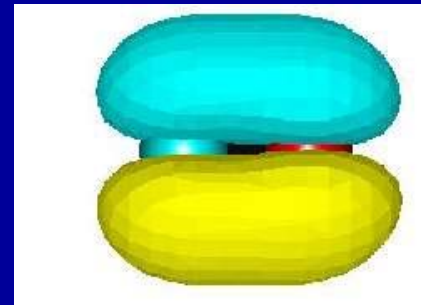
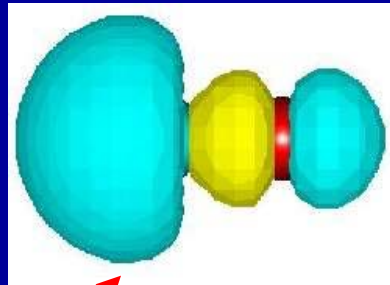
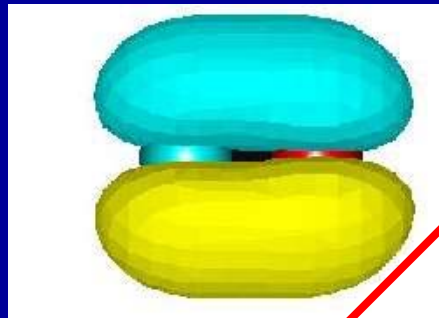
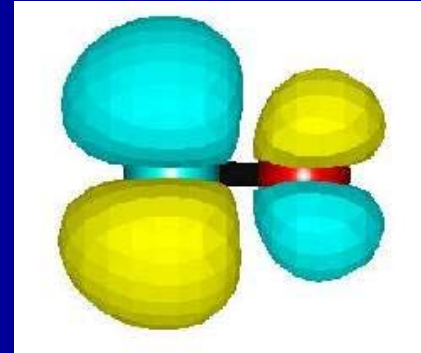
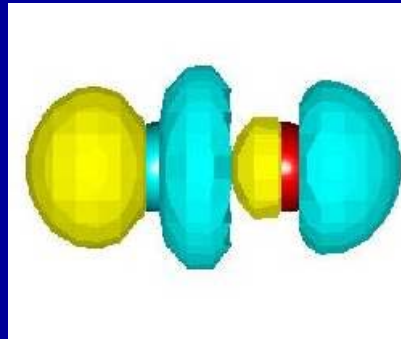
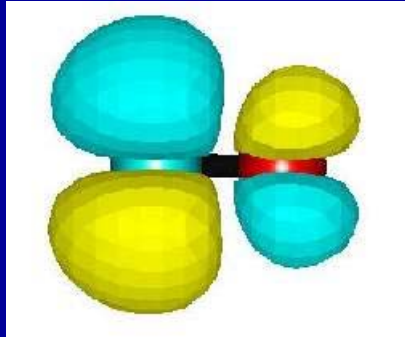
Nevazebné



Neexistuje žádná vhodná kombinace AO ligandů (pro sigma vazbu)

# Molekulové orbitály $C\equiv O$

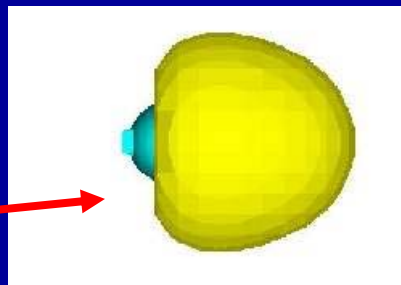
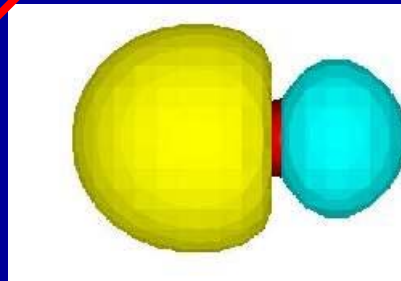
LUMO



Volný e pár na C  
HOMO

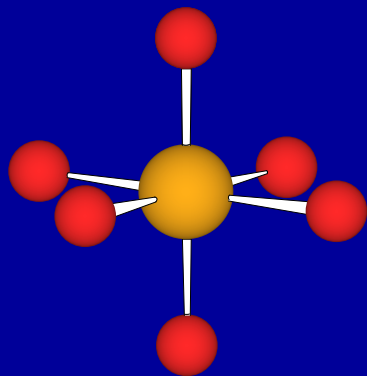


Volný e pár na O





# Vazba v $M(CO)_6$



Zpětná pi donace  
 $M \rightarrow C \equiv O$

Sigma donace  
 $M \leftarrow C \equiv O$

