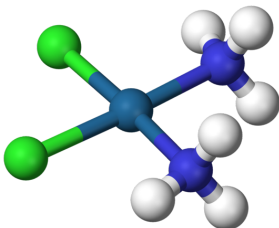


Koordinální sloučeniny

Koordinální sloučeniny, dativní vazba, ligandy, názvosloví, tvary komplexů, teorie ligandového pole



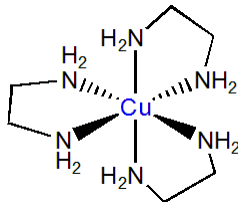
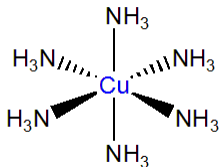
Koordinační sloučeniny

- Koordinační sloučeniny jsou známy již dlouho, např. pruská modř.
- Jejich struktura byla ale dlouho neznámá, o její objasnění se zasloužil švédský chemik *Alfred Werner*.
- Ve své struktuře obsahují alespoň jednu koordinační vazbu mezi centrálním kovem a ligandem.
- Koordinační vazba je dvouelektronová chemická vazba, kde oba elektrony pocházejí z jednoho atomu (*donoru*), druhý atom (*akceptor*) poskytuje pro tyto elektrony volný orbital.
- $6 \text{ NH}_3 + \text{Co}^{3+} \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Ligandy

Hapticita, denticita

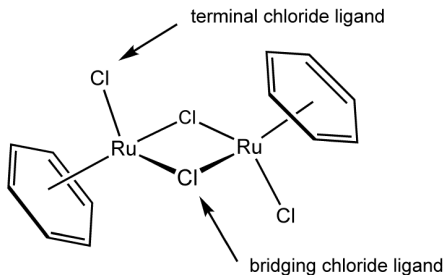
- Ligandy jsou ionty nebo molekuly, které se váží na centrální atom. Nejčastěji vystupují jako Lewisovy báze, vzácněji i jako Lewisovy kyseliny.
- *Denticita* - počet donorových atomů, kterými je ligand vázán k centrálnímu atomu.
 - *Monodentátní ligandy* jsou vázány jedním atomem k centrálnímu kovu, např. NH_3
 - *Bidentátní ligandy* jsou vázány dvěma atomy k centrálnímu kovu, např. ethylendiamin (en).



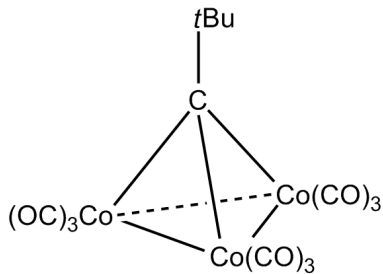
Ligandy

Můstkové ligandy

- Můstkové ligandy propojují dva nebo více centrálních kovů.



Ukázka komplexu s μ_2 -Cl ligandem

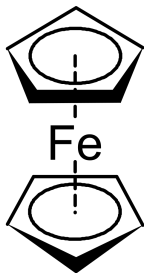


Ukázka komplexu s μ_3 -C^tBu ligandem

Ligandy

Můstkové ligandy

- *Hapticita* - vyjadřuje velikost (počet atomů) π -systému ligandu, kterým je vázán k centrálnímu atomu. Značí se řeckým písmenem eta (η).
- Ve ferrocenu je železnatý ion komplexován dvěma cyklopentadienylovými kruhy, vazba je vytvářena mezi železnatým iontem a celým π -systémem aniontu. Ligand pak označujeme jako η^5 -cyklopentadienyl.



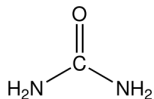
Názvosloví koordinačních sloučenin

Název těchto sloučenin se tvoří pojmenováním centrálního atomu a jednotlivých ligandů.

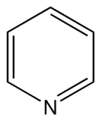
Vzorec	Ion	Ligand
SO_4^{2-}	Síran	Sulfato-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosíran	Thiosulfato-
PO_4^{3-}	Fosforečnan	Fosfato-
CH_3COO^-	Octan	Acetato-
F^-	Fluorid	Fluoro-
Cl^-	Chlorid	Chloro-
O^{2-}	Oxid	Oxido-
H^-	Hydrid	Hydrido-
SCN^-	Thiokyanatan	Thiokyanato-

Názvosloví koordinačních sloučenin

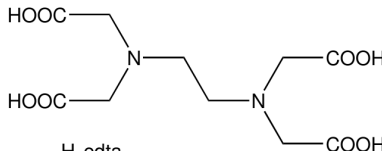
Organické ligandy



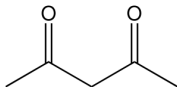
ur
močovina



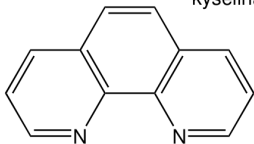
py
pyridin



H₄edta
Chelaton 2
kyselina ethylendiamintetraoctová



Hacac
acetylaceton
2,4-pentadion



phen
1,10-fenantrolin

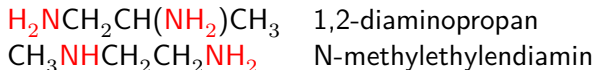
Názvosloví koordinačních sloučenin

Izomerie

a) Ligand se koordinuje k centrálnímu atomu různými donorovými atomy. Je se nazývá **vazebná izomerie** a izomery rozlišujeme rozdílnými názvy ligandů

-NO ₂	nitro	-ONO	nitrito
-SCN	thiokyanato	-NCS	isothiokyanato
-SeCN	selenokyanato	-NCSe	isoselenokyanato

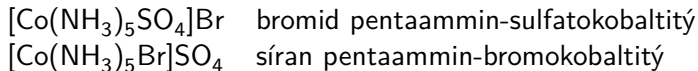
b) Koordinují se izomerní ligandy za vzniku **polohových izomerů**. I tento případ se vystihne rozdílným názvem ligandů



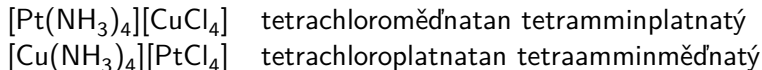
Názvosloví koordinačních sloučenin

Izomerie

c) Komplex má zaměněny ionty v koordinační a iontové sféře. Tuto situaci, nazývanou **ionizační izomerie**, řeší název komplexu

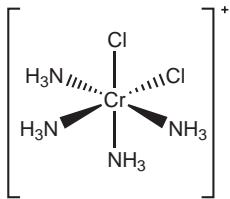


d) U koordinačních sloučenin s komplexním kationtem i aniontem se může měnit rozdělení ligandů mezi koordinačními sférami obou centrálních atomů (**koordinační izomerie**)

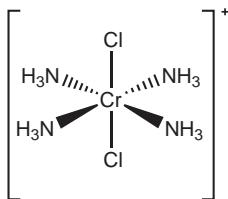


Názvosloví koordinačních sloučenin

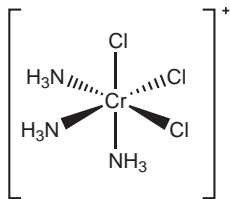
Izomerie



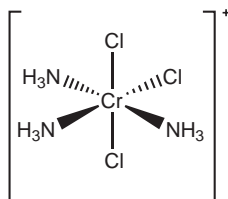
cis-dichloro-tetramminochromitan



trans-dichloro-tetramminochromitan



fac-trichloro-triamminochromitý
komplex



mer-trichloro-triamminochromitý
komplex

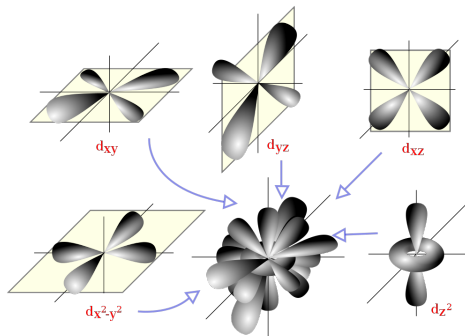
Teorie krystalového pole (CFT)

- Popisuje vazebné poměry v koordinačních sloučeninách.
- Interakce mezi ligandem a centrálním kovem je popisována pomocí elektrostatiky, ligandy jsou chápány jako negativní bodové náboje a kov jako kladný náboj.
- Vazba je realizována pomocí d-orbitalů kovu, které jsou v nevázaném iontu energeticky *degenerované*, tzn. mají stejnou energii.
- Po vytvoření komplexu dojde, v závislosti na tvaru komplexu, k jejich rozštěpení na dvě skupiny. Velikost rozštěpení (rozdíl energií) je dána několika faktory:
 - povahou a oxidačním stavem kovového iontu, čím je vyšší oxidační stav kovu, tím pozorujeme i silnější štěpení
 - geometrickým uspořádáním ligandů okolo centrálního kovu
 - povahou ligandu, čím silněji ovlivňuje ligand centrální kov, tím bude štěpení silnější
- Sílu štěpení můžeme odhadnout pomocí spektrochemické řady ligandů, což je výčet ligandů seřazený podle síly generovaného pole:
 - $S^{2-} < SCN^{-} < Cl^{-} < F^{-} < OH^{-} < H_2O < NH_3 < CN^{-} < CO$

Teorie krystalového pole (CFT)

d-orbitaly

- Existuje pět d-orbitalů, podle symetrie je můžeme rozdělit na dvě skupiny:
 - t_{2g} – sem patří tři orbitaly, jejichž laloky leží mezi osami souřadného systému, tj. d_{xy} , d_{yz} a d_{xz}
 - e_g – dva orbitaly, jejichž laloky leží v osách souřadného systému, tj. d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$.



Teorie ligandového pole

- Kombinace CFT a teorie molekulových orbitalů.¹
- Byla formulována roku 1957 Griffithem a Orgelem.²
- Teorie využívá elektrostatické interakce pro popis chování kovových iontů v roztoku a molekulových orbitalů pro popis rozdílů v interakcích mezi ligandy a kovem.
- Umožňuje odvodit barevnost a magnetické vlastnosti komplexů.
 - *Barevnost* je způsobena absorpcí části viditelného spektra. Během ní dochází k excitaci elektronu z t_{2g} orbitalu do e_g .
 - *Magnetické vlastnosti* závisí na přítomnosti (*paramagnetické komplexy*) nebo nepřítomnosti (*diamagnetické komplexy*) nespárovaných elektronů.

¹Ligand Field Theory Fundamentals

²Ligand Field Theory

Teorie ligandového pole

Multiplicita

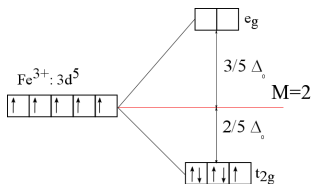
- Popisuje počet nespárovaných elektronů v komplexu.
- Je dána vztahem: $M = 2S + 1$, kde S je celkový spin komplexu.

Počet nespárovaných elektronů	S	M	Označení
0	0	1	singlet
1	$\frac{1}{2}$	2	dublet
2	1	3	triplet
3	$\frac{3}{2}$	4	kvartet
4	2	5	kvintet
5	$\frac{5}{2}$	6	sextet
6	3	7	septet

Teorie ligandového pole

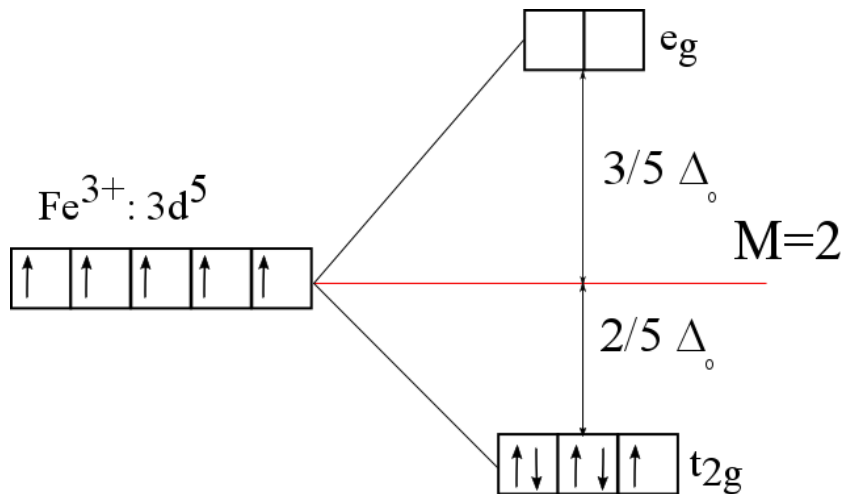
Štěpení v oktaedrickém poli

- Komplex se skládá z centrálního atomu a šesti ligandů, které jsou umístěny ve vrcholech oktaedru.
- Orbitaly e_g si zvýší energii oproti neštěpeným d-orbitalům a orbitaly t_{2g} si ji naopak sníží.
- Rozdíl mezi energetickými hladinami označujeme jako stabilizační energii oktaedrického pole (Δ_O).
- V případě silných ligandů je hodnota Δ_O vyšší než hodnota párovací energie v d-orbitalech, proto se nejprve zcela zaplní orbitaly t_{2g} a až poté se začnou plnit orbitaly e_g , vznikají tzv. *nízkospinové komplexy*.



Teorie ligandového pole

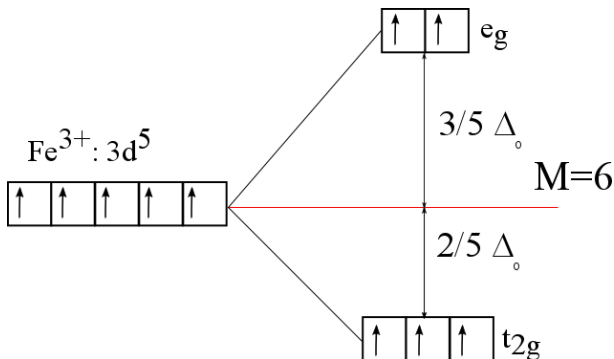
Štěpení v oktaedrickém poli



Teorie ligandového pole

Štěpení v oktaedrickém poli

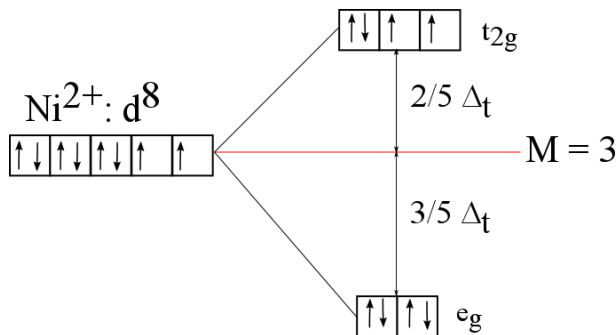
- V případě slabých ligandů je hodnota Δ_o nižší než hodnota párovací energie v d-orbitalech, pak je pro elektrony výhodnější nejprve zcela zaplnit všech pět orbitalů a až poté doplňovat elektronové páry v orbitalech. Vznikají tzv. *vysokospinové komplexy*.



Teorie ligandového pole

Štěpení v tetraedrickém poli

- Komplex se skládá z centrálního atomu a čtyř ligandů, které jsou umístěny ve vrcholech tetraedru.
- Štěpení orbitalů je opačné, e_g jdou energeticky dolů a t_{2g} nahoru.
- Síla tetraedrického pole (Δ_t) je menší než polovina oktaedrického pole (přesně jde o $\frac{4}{9}\Delta_O$), proto jsou všechny tetraedrické komplexy vysokospinové.



1. Der Chelateffekt
2. Ligand Field Theory
3. Bonding in Octahedral Complex Ions: Crystal Field Theory