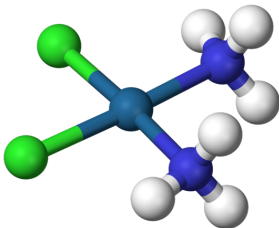


# Koordinální sloučeniny

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



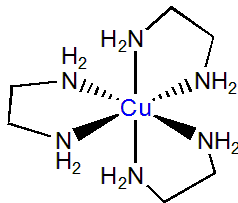
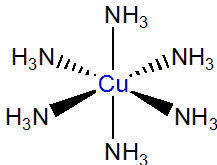
# Koordinační sloučeniny

- 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

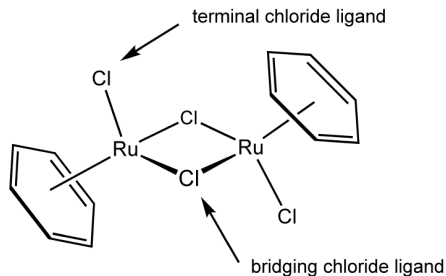
- Ligandy jsou ionty nebo molekuly, které se váží na centrální atom. Nejčastěji vystupují jako Lewisovy báze, vzácněji i jako Lewisovy kyseliny.
- *Denticita* - počet donorových atomů, kterými je ligand vázán k centrálnímu atomu.
  - *Monodentátní ligandy* jsou vázány jedním atomem k centrálnímu kovu, např.  $\text{NH}_3$
  - *Bidentátní ligandy* jsou vázány dvěma atomy k centrálnímu kovu, např. ethylendiamin (en).



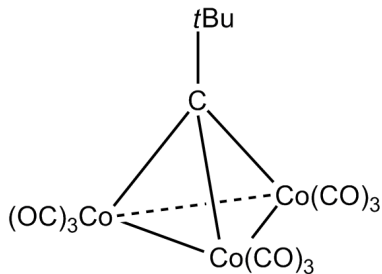
# Ligandy

## Můstkové ligandy

- Můstkové ligandy propojují dva nebo více centrálních kovů.



Ukázka komplexu s  $\mu_2$ -Cl ligandem

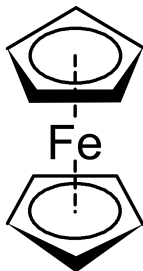


Ukázka komplexu s  $\mu_3$ -C<sup>t</sup>Bu ligandem

# Ligandy

## Můstkové ligandy

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



### Určení náboje centrálního atomu ze vzorce

- V úvahu musíme vzít náboj iontu, protiontu i všech ligandů.
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ :
  - Ve sloučenině jsou tři chloridové ionty, tzn. náboj komplexního iontu je  $3+$ .
  - Všechny ligandy mají nulový náboj.
  - Kobalt musí mít tedy náboj  $3+$ .
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ :
  - Ve sloučenině jsou dva chloridové ionty, tzn. náboj komplexního iontu je  $2+$ .
  - Pět ligandů má nulový náboj, šestý ligand ( $\text{Cl}^-$ ) nese jeden záporný náboj.
  - Kobalt musí mít tedy náboj  $3+$ .
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

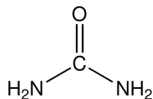
# Názvosloví koordinačních sloučenin

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

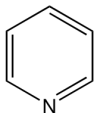
Vzorec	Ion	Ligand
$\text{SO}_4^{2-}$	Síran	Sulfato-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosíran	Thiosulfato-
$\text{PO}_4^{3-}$	Fosforečnan	Fosfato-
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Octan	Acetato-
$\text{F}^-$	Fluorid	Fluoro-
$\text{Cl}^-$	Chlorid	Chloro-
$\text{O}^{2-}$	Oxid	Oxido-
$\text{H}^-$	Hydrid	Hydrido-
$\text{SCN}^-$	Thiokyanatan	Thiokyanato-

# Názvosloví koordinačních sloučenin

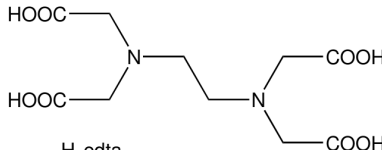
## Organické ligandy



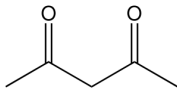
ur  
močovina



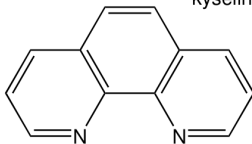
py  
pyridin



H<sub>4</sub>edta  
Chelaton 2  
kyselina ethylendiamintetraoctová



Hacac  
acetylaceton  
2,4-pentadion



phen  
1,10-fenantrolin



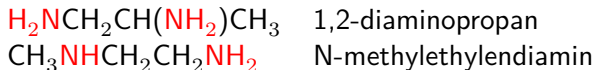
# Názvosloví koordinačních sloučenin

## Izomerie

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

–NO <sub>2</sub>	nitro	–ONO	nitrito
–SCN	thiokyanato	–NCS	isothiokyanato
–SeCN	selenokyanato	–NCSe	isoselenokyanato

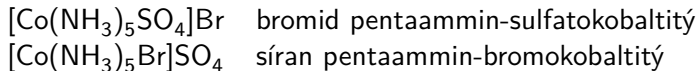
b) Koordinují se izomerní ligandy za vzniku **polohových izomerů**. I tento případ se vystihne rozdílným názvem ligandů



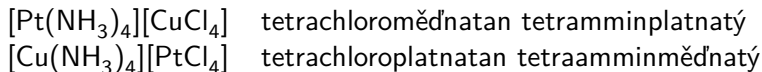
# Názvosloví koordinačních sloučenin

## Izomerie

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

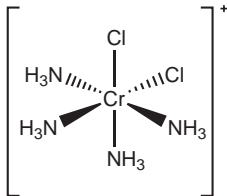


d) U koordinačních sloučenin s komplexním kationtem i aniontem se může měnit rozdělení ligandů mezi koordinačními sférami obou centrálních atomů (**koordinační izomerie**)

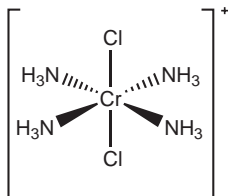


# Názvosloví koordinačních sloučenin

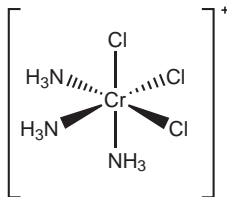
## Izomerie



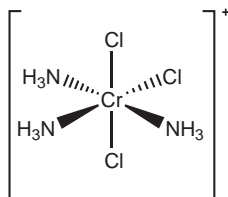
*cis*-dichloro-tetramminochromitan



*trans*-dichloro-tetramminochromitan



*fac*-trichloro-triamminochromitý  
komplex



*mer*-trichloro-triamminochromitý  
komplex

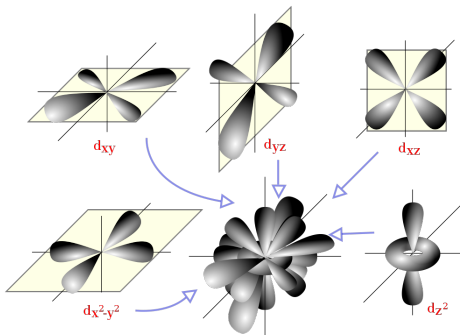
# Teorie krystalového pole (CFT)

- 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-orbitály

- Existuje pět d-orbitalů, podle symetrie je můžeme rozdělit na dvě skupiny:
  - $t_{2g}$  – sem patří tři orbitály, jejichž laloky leží mezi osami souřadného systému, tj.  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  a  $d_{xz}$
  - $e_g$  – dva orbitály, 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.<sup>1</sup>
- Byla formulována roku 1957 Griffithem a Orgelem.<sup>2</sup>
- 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.

---

<sup>1</sup>Ligand Field Theory Fundamentals

<sup>2</sup>Ligand Field Theory

# Teorie ligandového pole

## Multiplicita

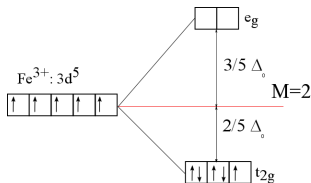
- Popisuje počet nepárových elektronů v komplexu.
- Je dána vztahem:  $M = 2S + 1$ , kde  $S$  je celkový spin komplexu.

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

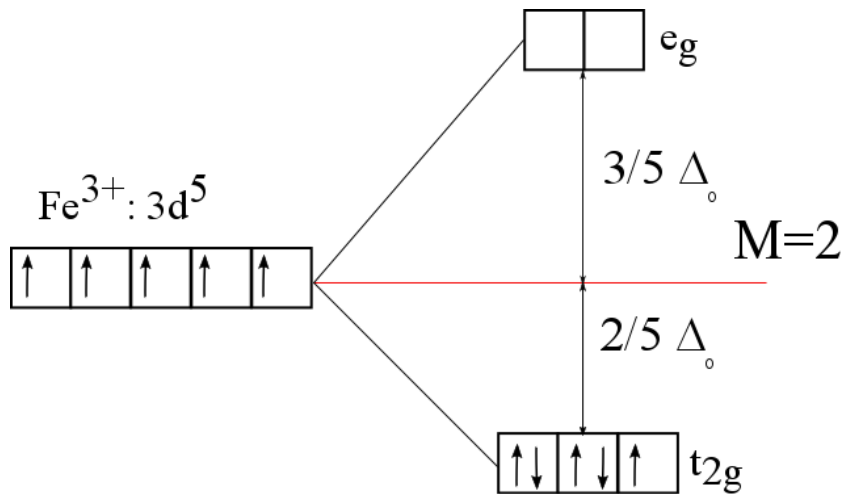
- Komplex se skládá z centrálního atomu a šesti ligandů, které jsou umístěny ve vrcholech oktaedru.
- Orbitaly  $e_g$  si zvýší energii oproti neštěpeným d-orbitalům a orbitaly  $t_{2g}$  si ji naopak sníží.
- Rozdíl mezi energetickými hladinami označujeme jako stabilizační energii oktaedrického pole ( $\Delta_O$ ).
- V případě silných ligandů je hodnota  $\Delta_O$  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

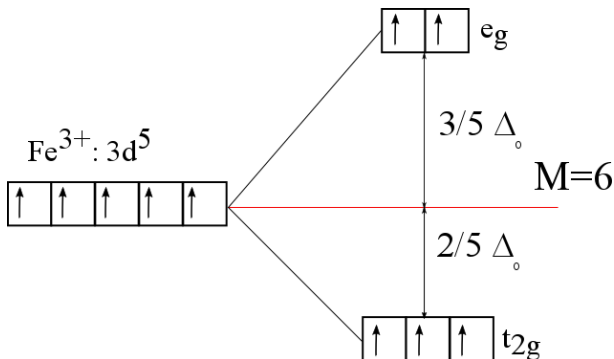
## Štěpení v oktaedrickém poli



# Teorie ligandového pole

## Štěpení v oktaedrickém poli

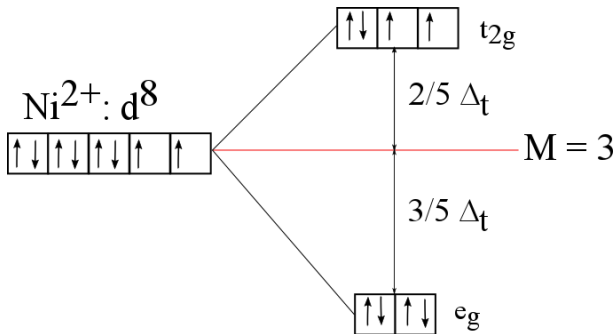
- V případě slabých ligandů je hodnota  $\Delta_O$  nižší než hodnota párovací energie v d-orbitalech, pak je pro elektrony výhodnější nejprve zcela zaplnit všech pět orbitalů a až poté doplňovat elektronové páry v orbitalech. Vznikají tzv. *vysokospinové komplexy*.



# 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 ( $\Delta_t$ ) 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