

9. týždeň (Chemat II, 2024)

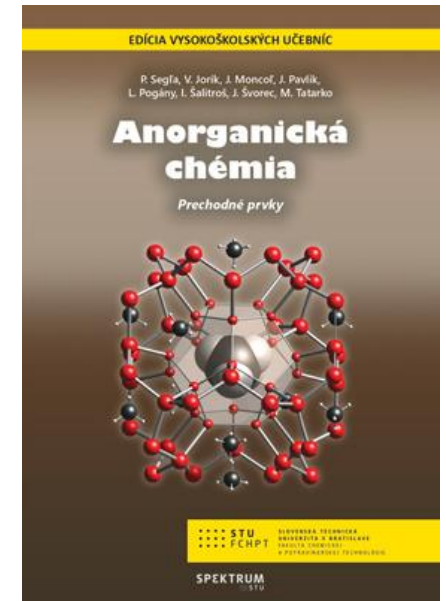
Koordinačné zlúčeniny II

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

Obsah prednášky

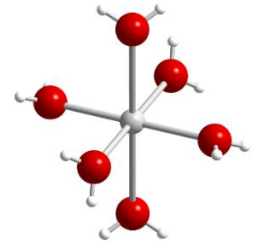
Koordináčné zlúčeniny II

- Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách
- Elektrostatická teória kryštálového poľa
- Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad HSAB
- Príprava koordinačných zlúčenín



Kapitola 2 str. 71

Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách



- **Väzba kov-ligand = donorovo-akceptorová kovalentná väzba**
- **Koncepty a teórie popisujúce väzby v koordinačných zlúčeninách:**
 - ✓ **Elektrostatická teória kryštálového poľa**
 - ✓ **Teória valenčných väzieb (hybridizácia)**
 - ✓ **Teória molekulových orbitálov (teória ligandového poľa)**

Teória kryštálového poľa, TKP



Hans Bethe
1906-2005

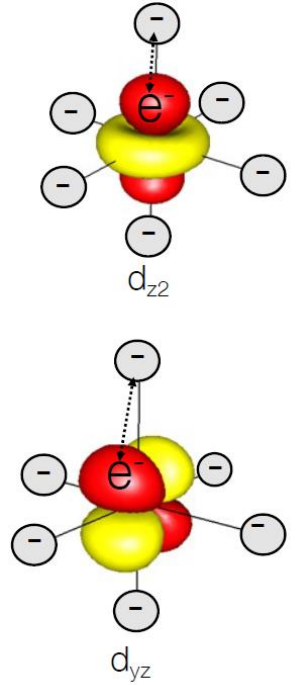
- popisuje ako sa mení energia orbitálov centrálnych atómov ($(n-1)d$ a $(n-2)f$) v závislosti od usporiadania ligandov v priestore
- pôvodne navrhnutá pre kryštalické iónové látky (H. Bethe, 1929), následne aplikovaná na vysvetlenie magnetických, spektrálnych, optických a termodynamických vlastností koordinačných zlúčenín (J. H. van Vleck, 1932)
- Nedokáže vysvetliť chemickú väzbu !!!!, preto vznikla **teoria ligandového poľa** (kombinácia TKP + MO)

Elektrostatická teória kryštálového poľa posudzuje vplyv ligandov na elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu, pričom donorové atómy sa pokladajú za záporné bodové náboje.

Teória kryštálového poľa, TKP

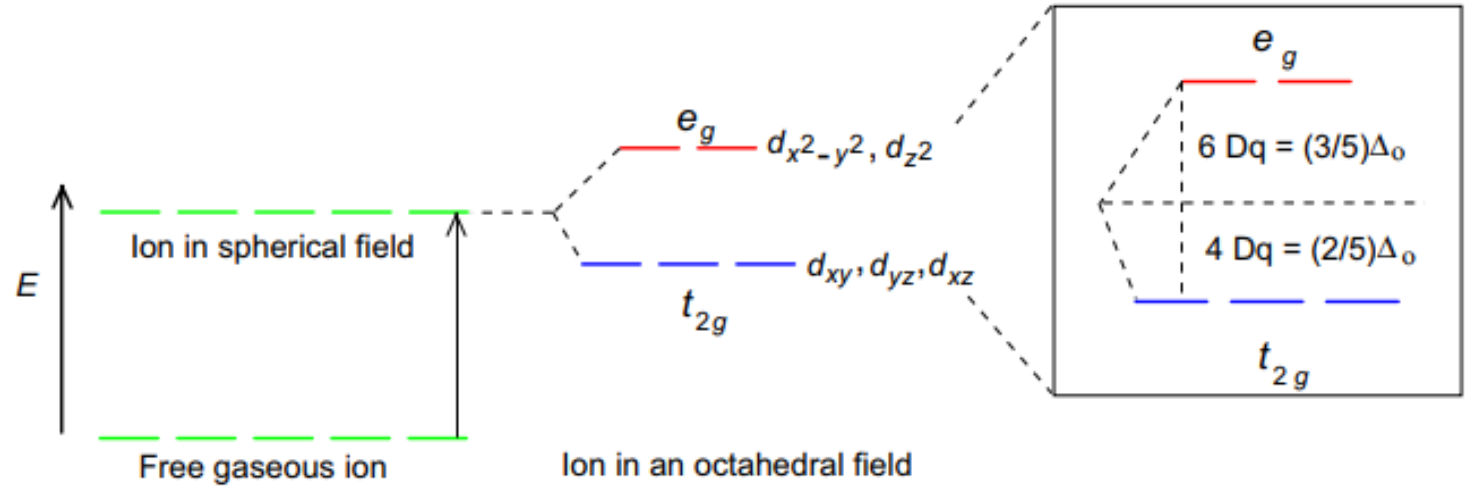
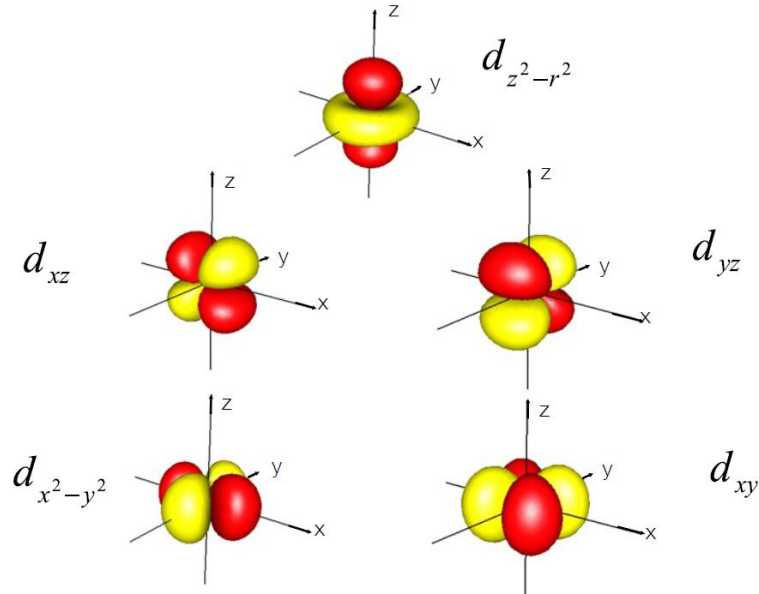
Základné predpoklady

- Ligandy sú stotožnené s bodovými nábojmi
- Medzi centrálnym atómom (Lewisovou kyselinou, napr. Cu^{II}) a ligandom (Lewisovou zásadou, napr. H_2O) uvažujeme len elektrostatické interakcie
- V prípade komplexov prechodných kovov sa energetické hladiny $(n-1)d$ orbitálov sa v kryštálovom poli ligandov štiepia vplyvom elektrostatického odpudzovania s elektrónmi ligandov



➤ *Tvar d orbitálov*

TKP– oktaédrické usporiadanie ligandov

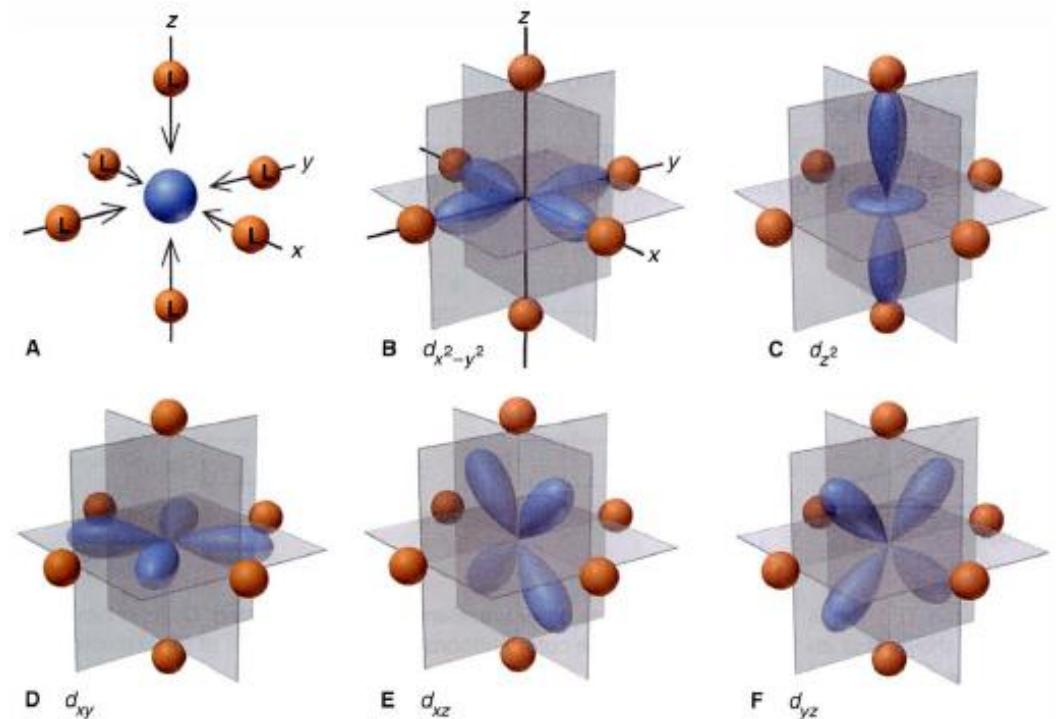


➤ Rozloženie elektrónovej hustoty *d*-orbitálov v oktaédrických komplexoch [ML₆]

➤ Dve sady orbitálov s rozdielnym odpudzovaním:

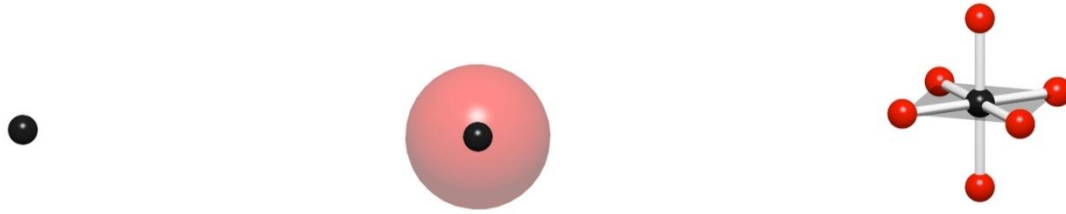
***t*_{2g} a *e*_g**

➤ Veľkosť štiepenia energetických hladín orbitálov *t*_{2g} a *e*_g udáva silu kryštálového poľa Δ₀ (**10 *Dq***)

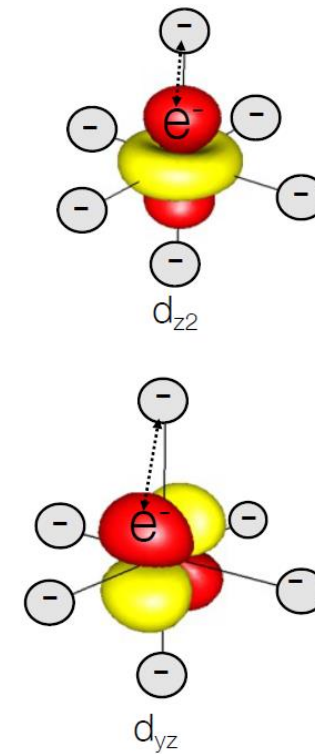
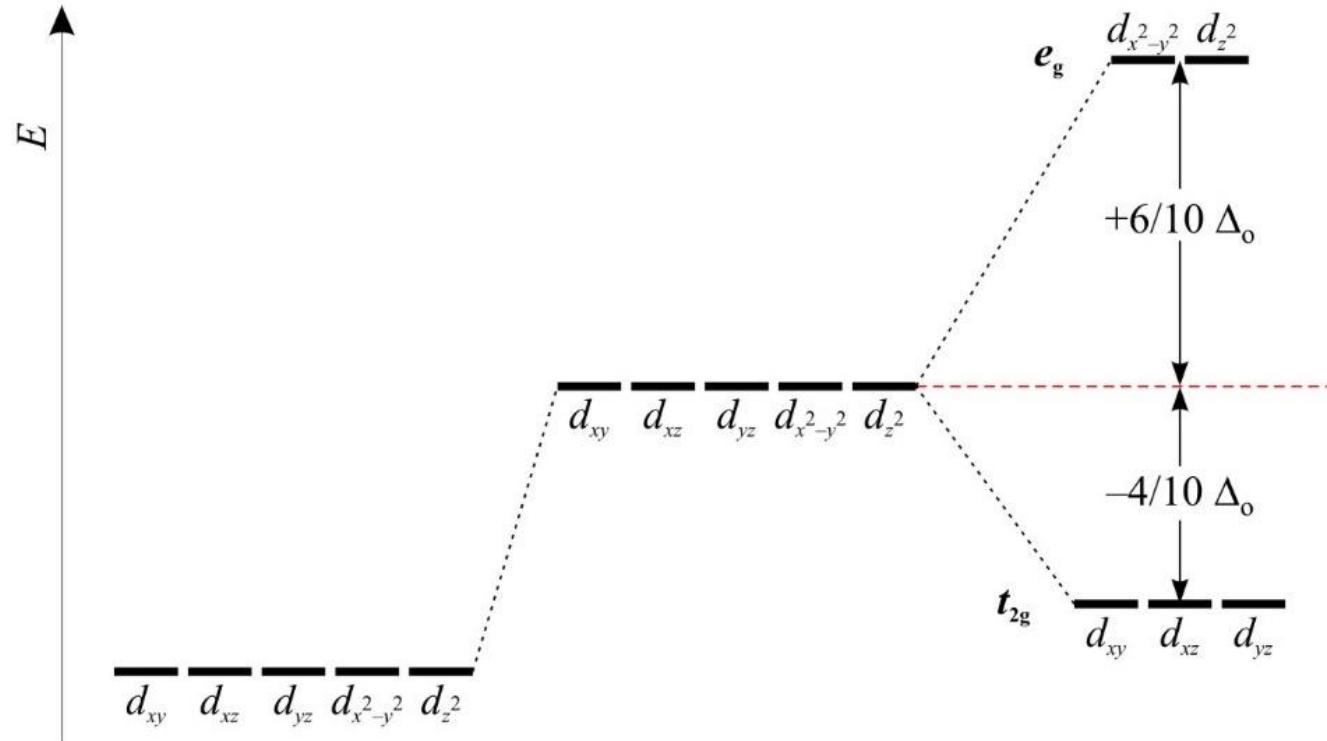


Štiepenie energetických hladín d orbitálov v oktaédrickom kryštálovom poli

izolovaný atóm v guľovo symetrickom v oktaédrickom kryštálovom poli



➤ Účinok oktaédrického kryštálového poľa na d orbitály



požiadavka zachovania energetického ťažiska

Spektrochemický rad ligandov

- Ligandy v oktaédrických komplexoch možno zoradiť podľa hodnoty sily kryštálového poľa Δ_o




Slabé pole Δ_o

Zvyšuje sa Δ_o

silné pole Δ_o



$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_2CH_2COO^- \ll NH_3 \ll en < bpy,$
 $phen < ONO^- < NO_2^- < PH_3 < CN^- < CO$

Complex	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	$\xrightarrow{NH_3}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	\xrightarrow{en}	$Ni(en)_3^{2+}$
Appearance					
Absorbs	Red		Orange		Yellow
Absorbed λ (nm)	725	>	570	>	545
$E = hc/\lambda$ ($J \times 10^{19}$)	2.7	<	3.5	<	3.6

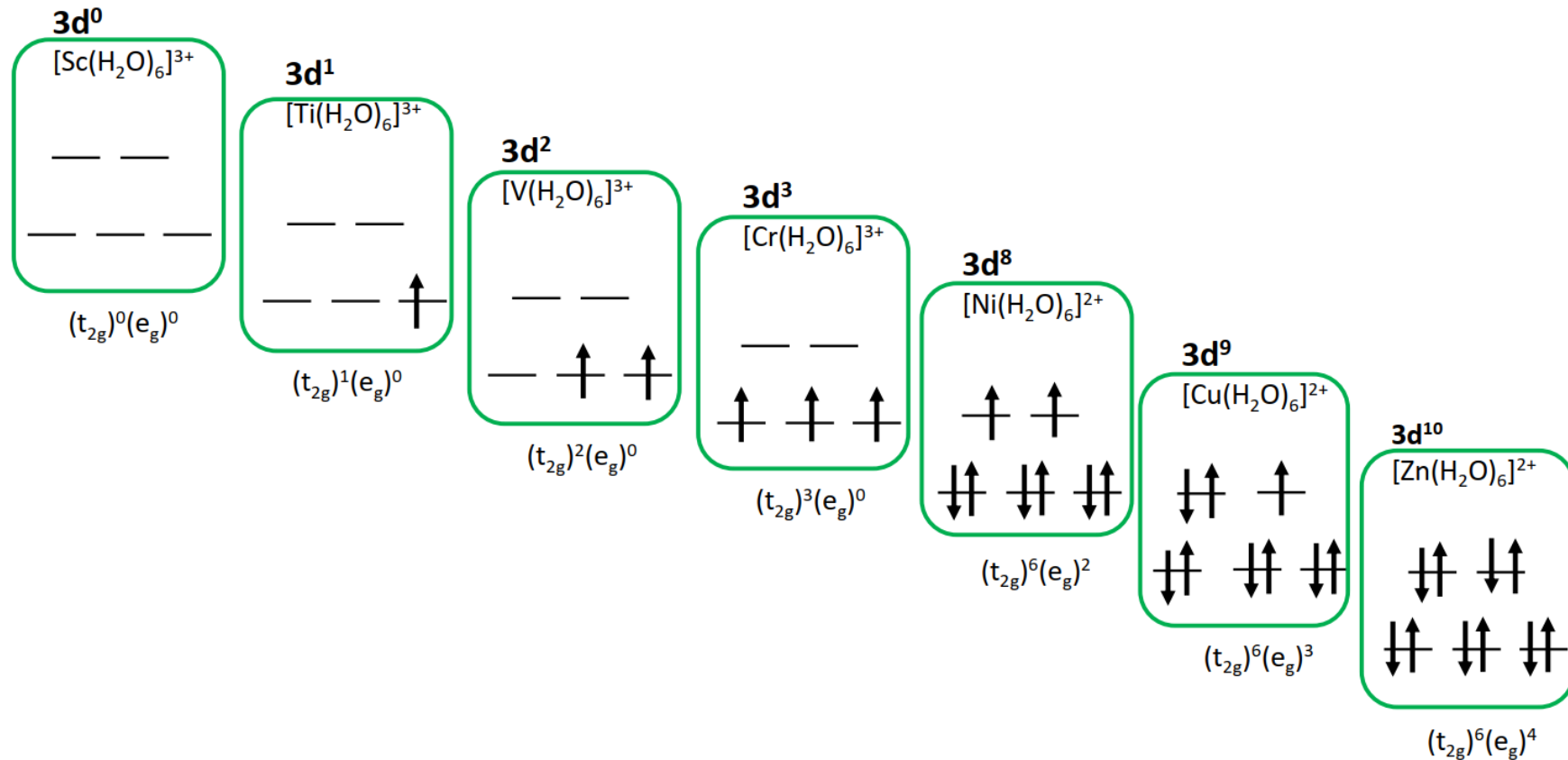
- TKP nedokáže vysvetliť poradie ligandov v spektrochemickom rade !!!!

- Spektrochemický rad pre centrálné atómy:

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

Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch

Pri systémoch s d^0-d^3 a d^8-d^{10} existuje iba jedna možná elektrónová konfigurácia

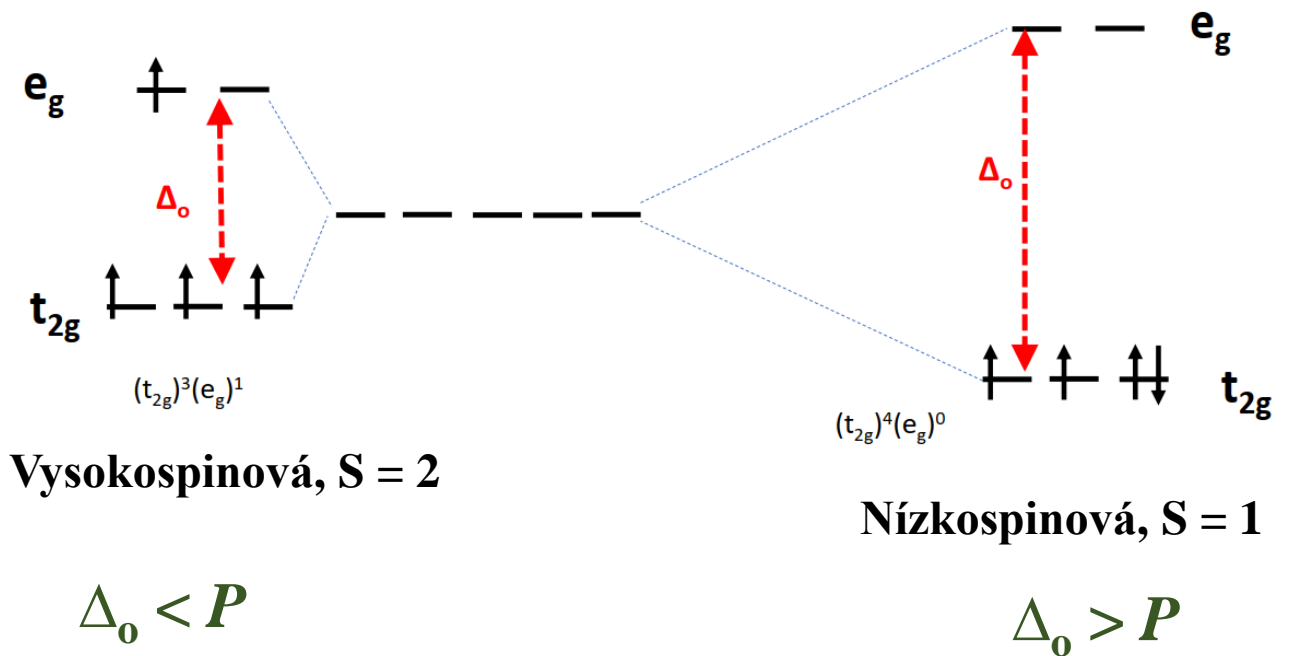
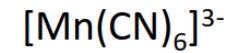
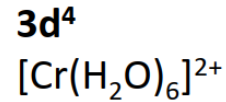


Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch

Pri systémoch s d^4-d^7 existujú dve možné elektrónové konfigurácie:

✓ **Vysokospinová konfigurácia**

✓ **Nízokospinová konfigurácia**



➤ **Energia spárenia P** – energia potrebná na umiestnenie dvoch vzájomne sa odpudzujúcich elektrónov do rovnakého orbitálu

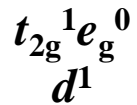
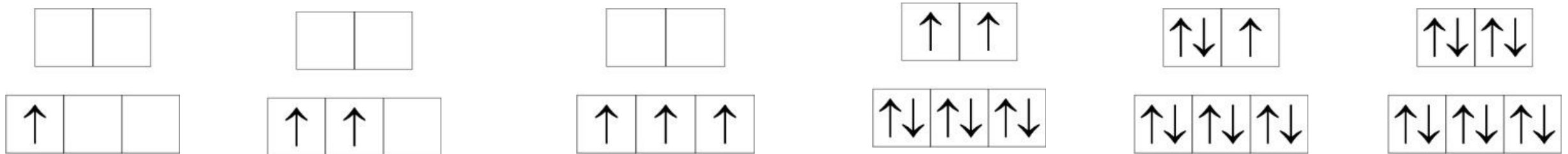
Stabilizačná energia kryštálovým poľom – *CFSE* (*LSFE*)

Základná idea:

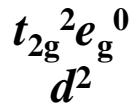
- Umiestnenie d elektrónov na t_{2g} orbitál stabilizuje komplex, zatiaľ čo umiestnenie elektrónov na e_g orbitál destabilizuje komplex

$$CFSE = [-0,4 n_1(t_{2g}) + 0,6 n_2(e_g)] \Delta_0 + nP$$

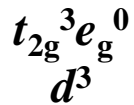
System s d^0 - d^3 a d^8 - d^{10}



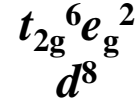
$$CFSE = -0,4\Delta_0$$



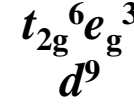
$$CFSE = -0,8\Delta_0$$



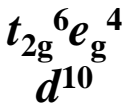
$$CFSE = -1,2\Delta_0$$



$$CFSE = -1,2\Delta_0$$



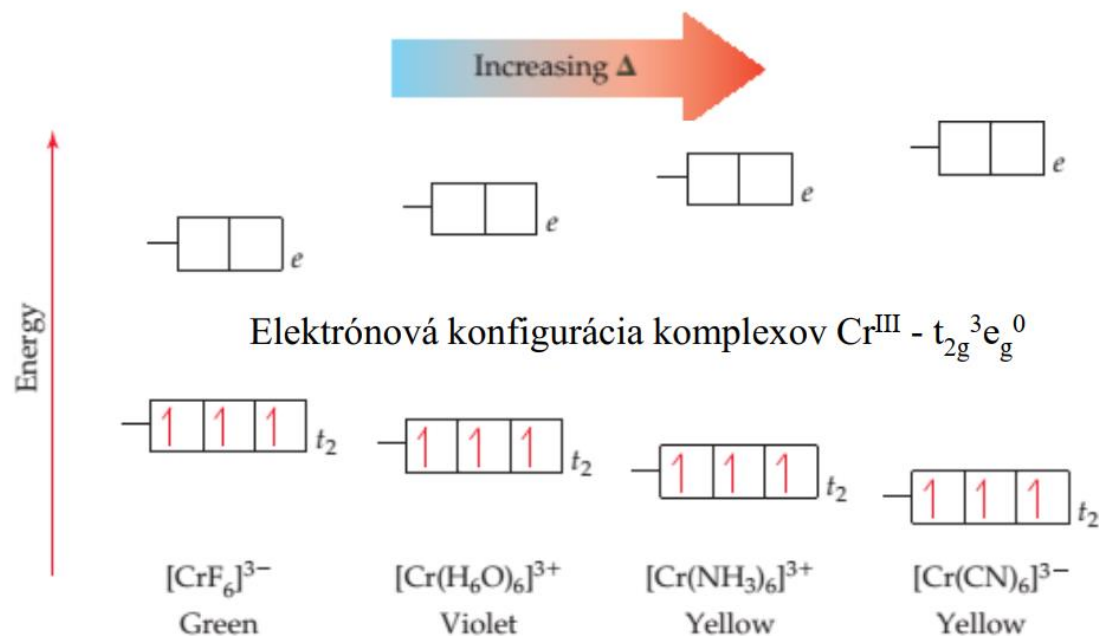
$$CFSE = -0,6\Delta_0$$



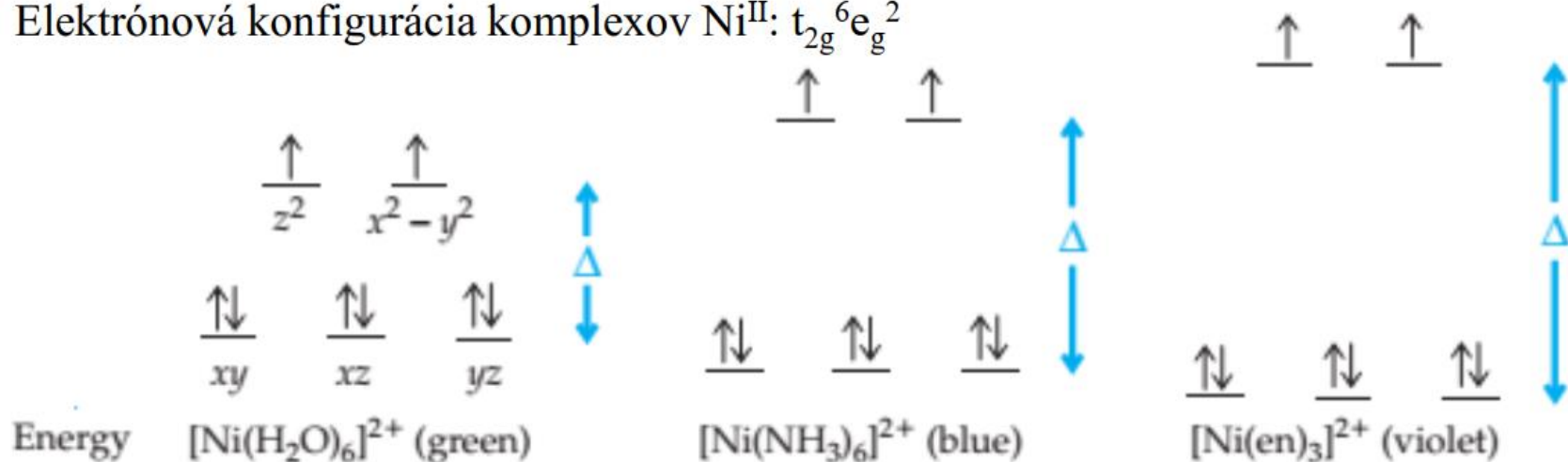
$$CFSE = 0\Delta_0$$

Vplyv kryštálového poľa

Weak-field ligands $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < CN^-$ Strong-field ligands



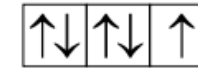
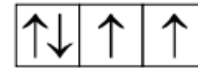
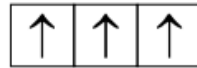
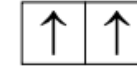
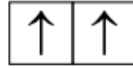
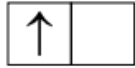
Elektrónová konfigurácia komplexov $Ni^{II}: t_{2g}^6 e_g^2$



Stabilizačná energia kryštálovým poľom – CFSE (LSFE)

System s d^4 - d^7

Vysokospinové konfigurácie ($P > \Delta$ (malé hodnoty Δ_o))



$$t_{2g}^3 e_g^1 (d^4)$$

$$CFSE = -0,6\Delta_o$$

$$t_{2g}^3 e_g^2 (d^5)$$

$$CFSE = 0\Delta_o$$

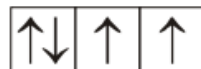
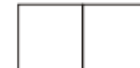
$$t_{2g}^4 e_g^2 (d^6)$$

$$CFSE = -0,4\Delta_o + P$$

$$t_{2g}^5 e_g^2 (d^7)$$

$$CFSE = -0,8\Delta_o + 2P$$

Nížkokospinové konfigurácie ($P < \Delta$) (veľké hodnoty Δ_o)



$$t_{2g}^4 e_g^0 (d^4)$$

$$CFSE = -1,6\Delta_o + P$$

$$t_{2g}^5 e_g^0 (d^5)$$

$$CFSE = -2,0\Delta_o + 2P$$

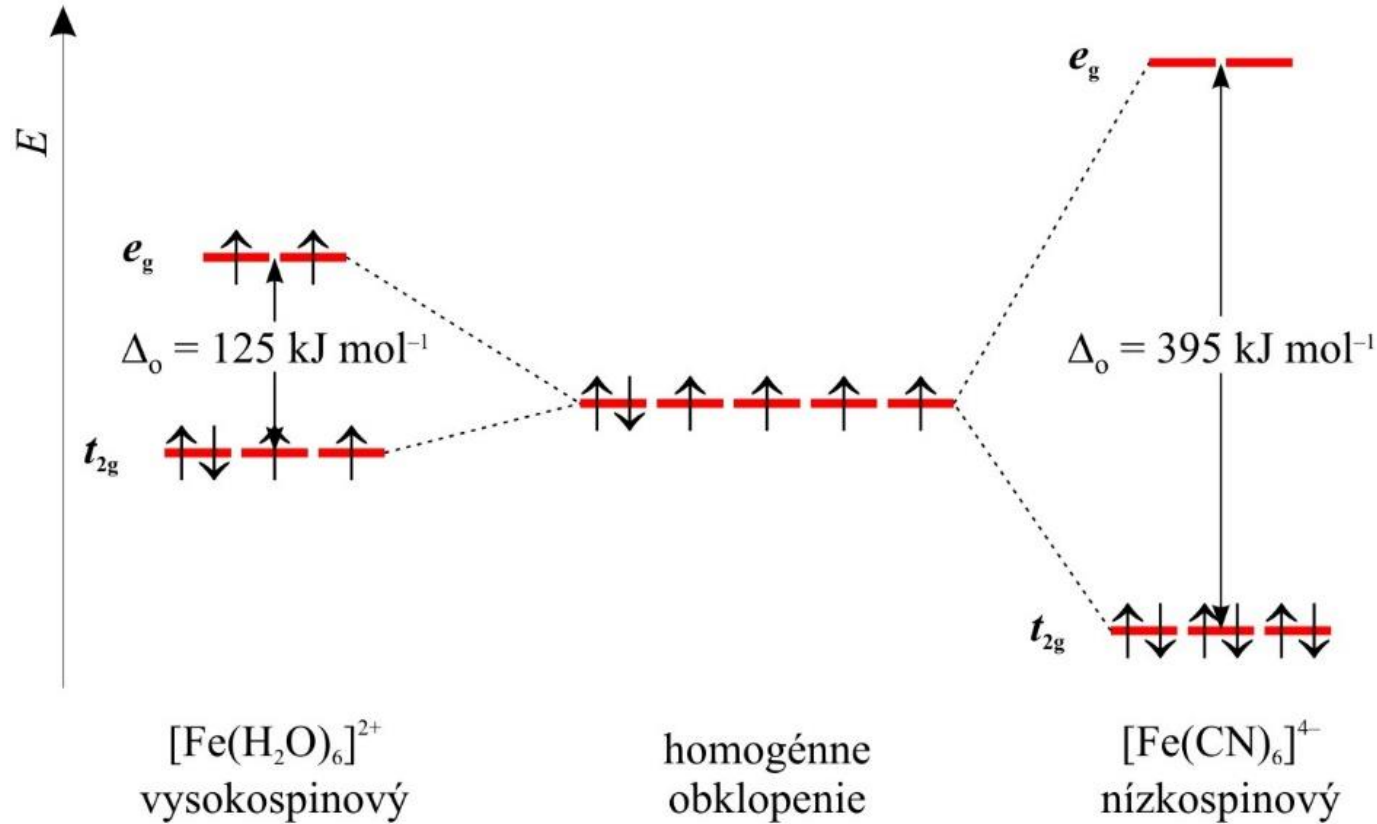
$$t_{2g}^6 e_g^0 (d^6)$$

$$CFSE = -2,4\Delta_o + 3P$$

$$t_{2g}^6 e_g^1 (d^7)$$

$$CFSE = -1,8\Delta_o + 3P$$

Vysokospinová a nízko-spinová konfigurácia d^6 systém



Pre $[Fe(CN)_6]^{4-}$ s hodnotami $\Delta_o = 395 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $P = 211 \text{ kJ mol}^{-1}$:

$$CFSE(t_{2g}^6 e_g^0) = -2,4\Delta_o + 2P = -526 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CFSE(t_{2g}^4 e_g^2) = -0,4\Delta_o = -158 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pre $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ s hodnotami $\Delta_o = 125 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $P = 211 \text{ kJ mol}^{-1}$:

$$CFSE(t_{2g}^6 e_g^0) = -2,4\Delta_o + 2P = 122 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CFSE(t_{2g}^4 e_g^2) = -0,4\Delta_o = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vysokospinová a nízko-spinová konfigurácia d^4 - d^7 systém

M^{z+}	Komplexný ión	$P / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_o / \text{kJ mol}^{-1}$	Konfigurácia komplexu	CFSE
d^4	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	281	166	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0,6\Delta_o$
d^4	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	335	251	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0,6\Delta_o$
d^5	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	305	93	$t_{2g}^3 e_g^2$	$0\Delta_o$
d^5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	359	164	$t_{2g}^3 e_g^2$	$0\Delta_o$
d^6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	211	125	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o + P$
d^6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	211	395	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 3P$
d^6	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	251	156	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o + P$
d^6	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	251	229	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o + P$
d^6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	251	275	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 3P$
d^6	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	251	401	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 3P$
d^7	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	269	111	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0,8\Delta_o + 2P$

Veľkosť sily kryštálového poľa Δ_o

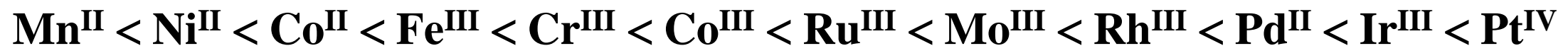
Závisí od:

➤ veľkosti centrálného atómu

➤ od veľkosti náboja centrálného atómu

➤ Pri prechode od $3d$ -kovov k $4d$ - a $5d$ -kovom sa pozorujú vyššie hodnoty Δ_o
z $3d$ na $4d$ (50 %); z $4d$ na $5d$ (25 %)

➤ Spektrochemický rad pre centrálné atómy:

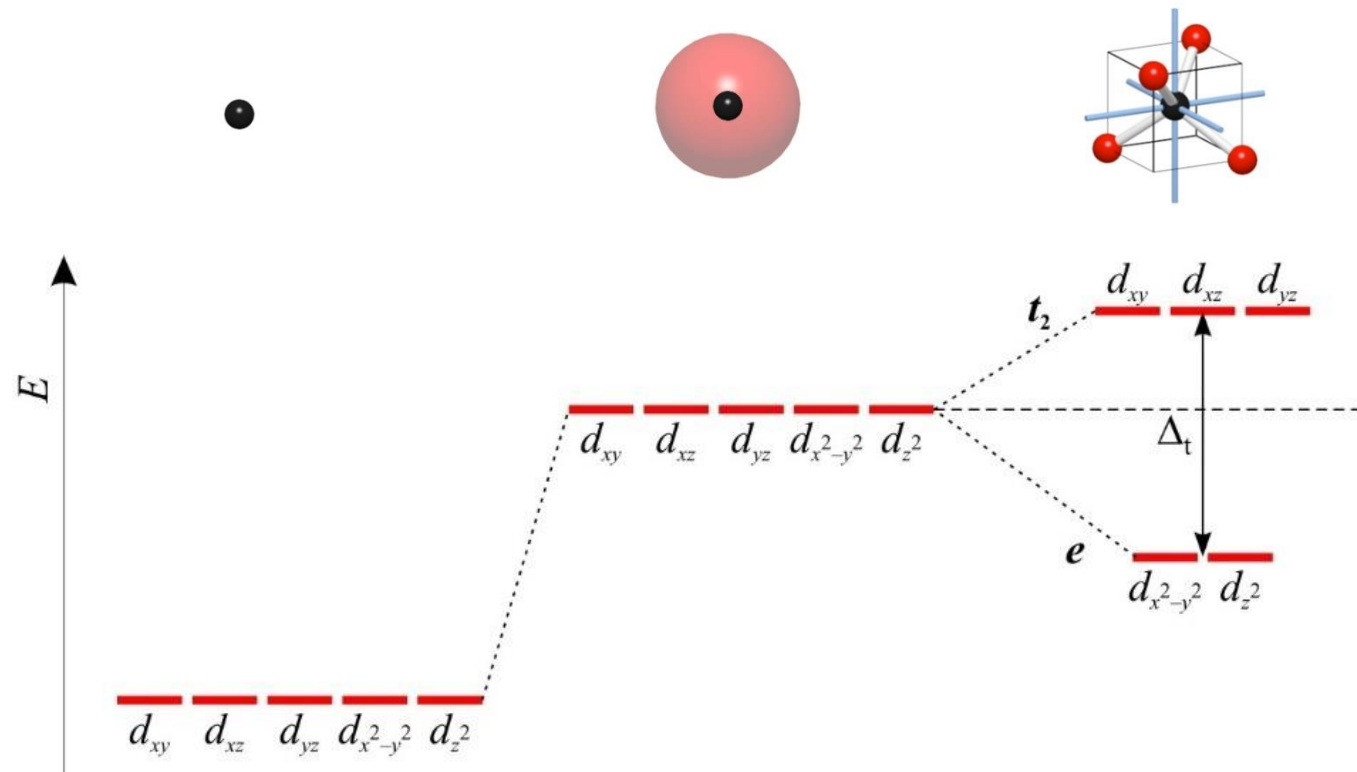


Štiepenia d orbitálov v tetraédrickom kryštálovom poli

izolovaný atóm

v guľovo symetrickom poli

v tetraédrickom kryštálovom poli

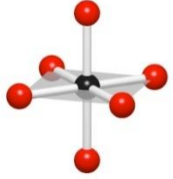


➤ dve sady orbitálov e a t_2

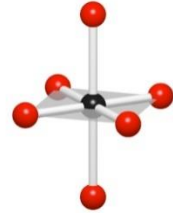
➤ $\Delta_t = 4/9\Delta_0$

➤ tetraédrické komplexy sú vysokospinové

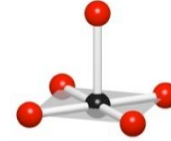
Štiepenia d orbitálov v iných kryštálových poliach



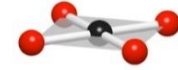
oktaéder



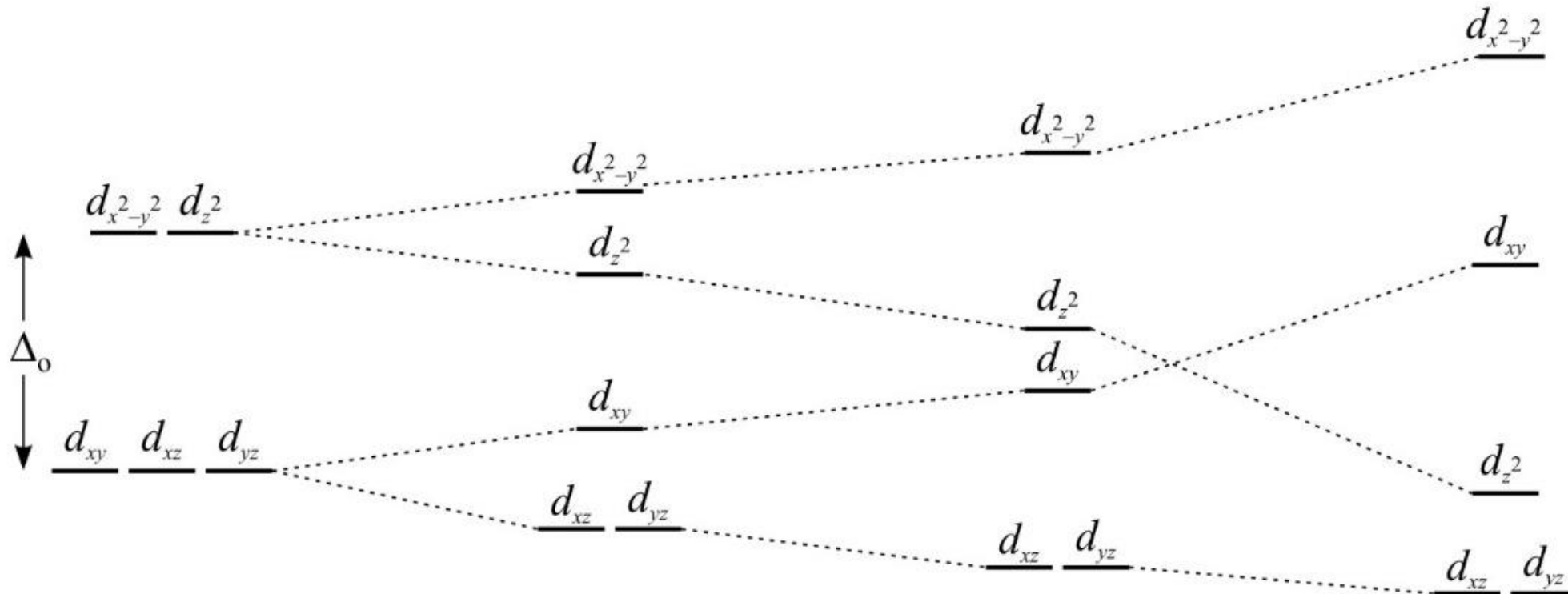
tetragonálna
bipyramída



štvorcová pyramída



štvorec



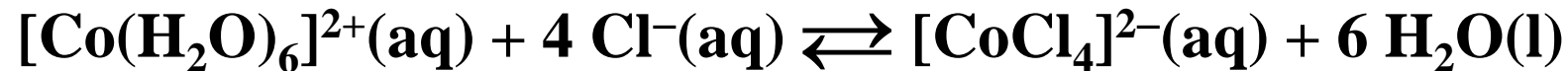
$$\Delta_{št} = 1.74\Delta_0$$

Dôležité pre
 d^8 systémy

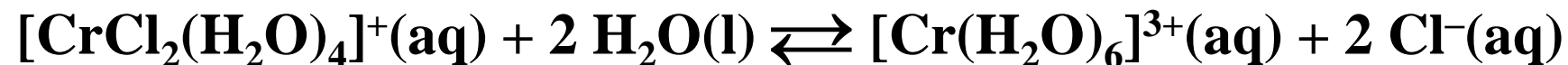
Kineticky labilné a inertné komplexy

Substitučné reakcie komplexov prebiehajú buď:

- ✓ Okamžite: komplexné ióny $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sú **kineticky labilné**



- ✓ Alebo pomaly: komplexné kationy $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sú **kineticky inertné**



- kineticky inertné sú oktaédrické komplexy s napoly alebo úplne zaplnenými t_{2g} orbitálmi a prazdnými e_g orbitálmi
- kineticky labilné sú oktaédrické komplexy s konfiguráciou $t_{2g}^0 e_g^0$, $t_{2g}^1 e_g^0$, $t_{2g}^2 e_g^0$, $t_{2g}^6 e_g^3$, $t_{2g}^6 e_g^4$,
komplexy s vysokospinovou konfiguráciou centrálného atómu $t_{2g}^3 e_g^1$, $t_{2g}^3 e_g^2$, $t_{2g}^4 e_g^2$, $t_{2g}^5 e_g^2$.
- Vo všeobecnosti sú vysokospinové komplexy kationov M^{2+} (M je 3d-prechodný prvok) kineticky labilné

Magnetické vlastnosti komplexov

2 druhy magnetického správania:

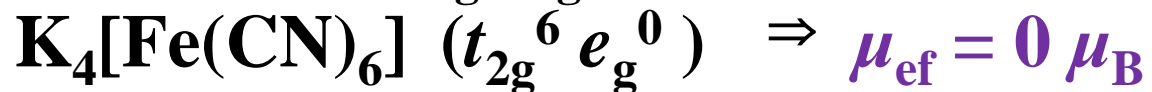
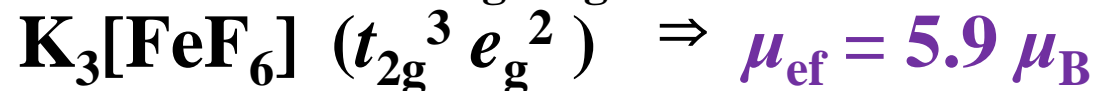
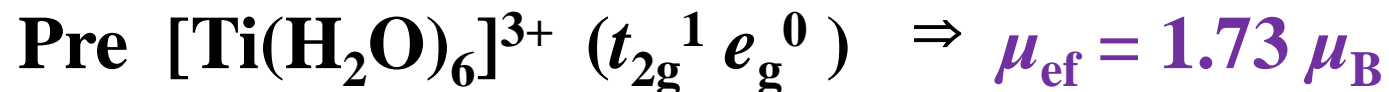
➤ Paramagnetické látky

➤ Diamagnetické látky

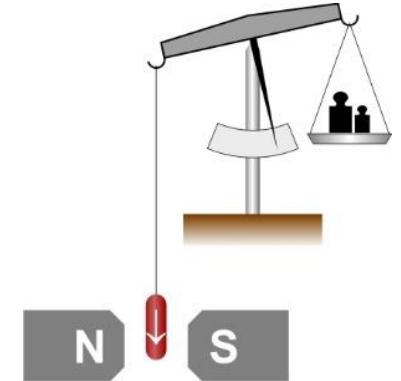
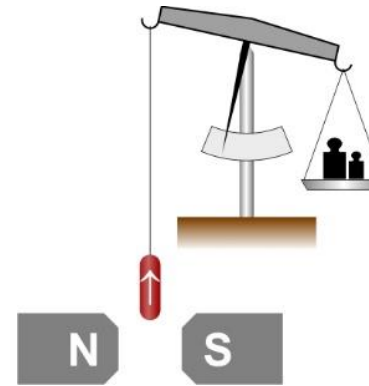
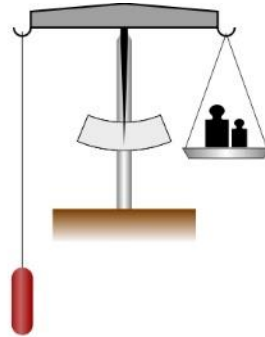
➤ charakterizujeme ich pomocou veličiny efektívneho magnetického momentu μ_{ef}

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{n(n + 2)} \mu_{\text{B}}$$

n = počet nespárených elektrónov
 $\mu_{\text{B}} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$



Magnetické váhy



diamagnet

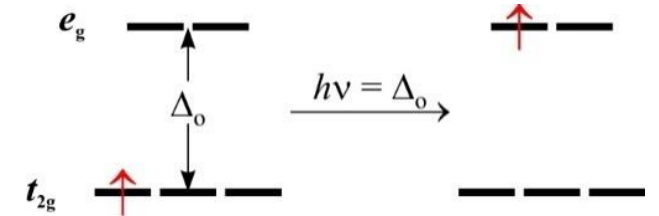
paramagnet

Optické vlastnosti koordinačných zlúčenín – ich farba

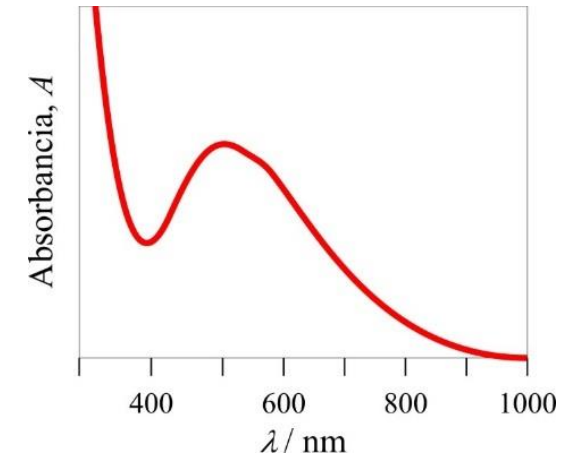
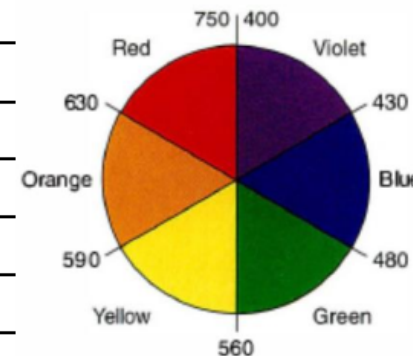


Ti³⁺ Cr³⁺ Mn²⁺ Fe³⁺ Co²⁺ Ni²⁺ Cu²⁺

Elektrónový prechod d^1 systém ($d-d$ prechod)



Oblasť absorpcie λ (nm)	Farba absorbovaného žiarenia	Farba zlúčeniny (komplementárna farba)
400 – 435	fialová	žltozelená
435 – 480	modrá	žltá
480 – 490	zelenomodrá	oranžová
490 – 500	modrozelená	červenooranžová
500 – 560	zelená	červená
560 – 580	zelenožltá	fialová
580 – 595	žltoranžová	zelenomodrá
595 – 610	červenooranžová	zelenomodrá
620 – 760	červená	modrozelená



Elektrónové spektrum $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách

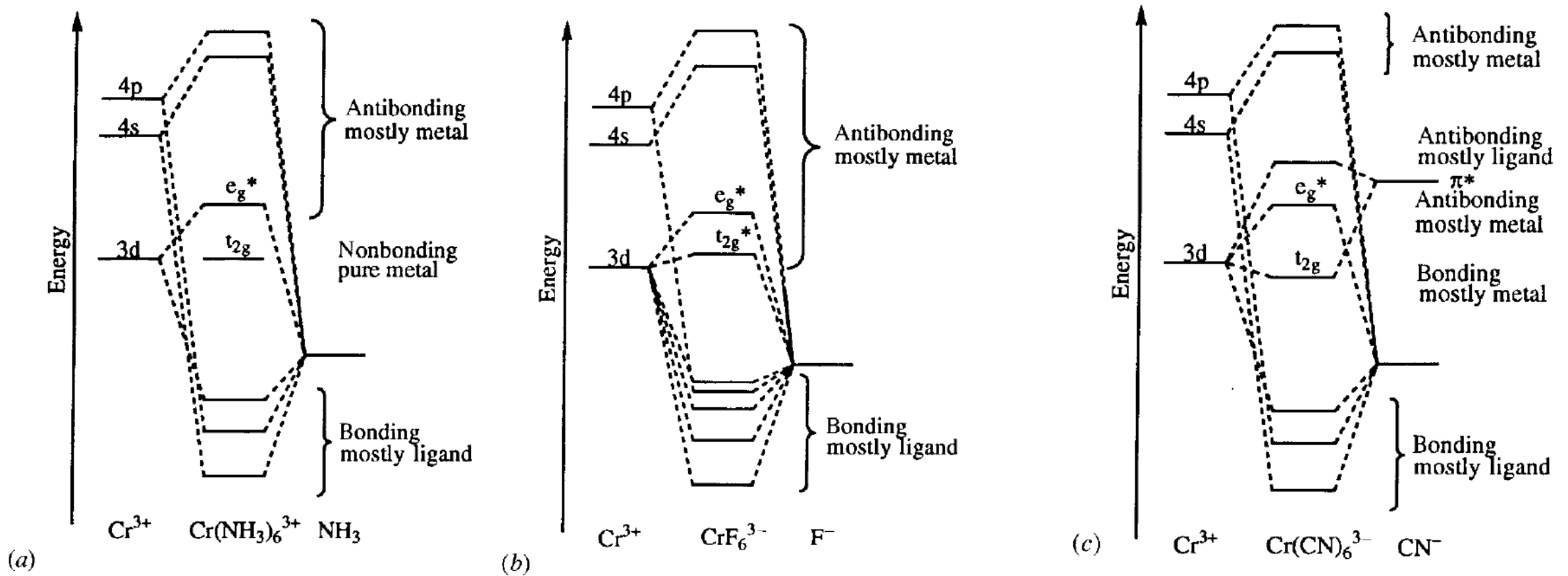
✓ Teória valenčných väzieb (hybridizácia)

✓ Teória molekulových orbitálov v podobe teórie
ligandového poľa

Teória ligandového poľa - TLP

- popisuje väzbové pomery v koordinačných zlúčeninách
- Ide o teóriu MO s využitím pojmového aparátu TCP
- Centrálny atóm (LK) časice s energeticky vhodnými neobsadenými atómovými orbitálmi využíva na väzbu z ligandami $(n-1)d$, ns a np ($n = 4, 5, 6$) orbitály
v oktaédrickej geometrii: σ väzby sa tvoria pomocou ns , np a $(n-1)d_z^2$ $(n-1)d_{x^2-y^2}$
 π väzby sa tvoria pomocou $(n-1)d_{xy}$ $(n-1)d_{xz}$ a $(n-1)d_{yz}$
- Ligand (LZ) = častica, obsahúca energeticky vhodný voľný elektrónový pár
častice bohaté na elektróny

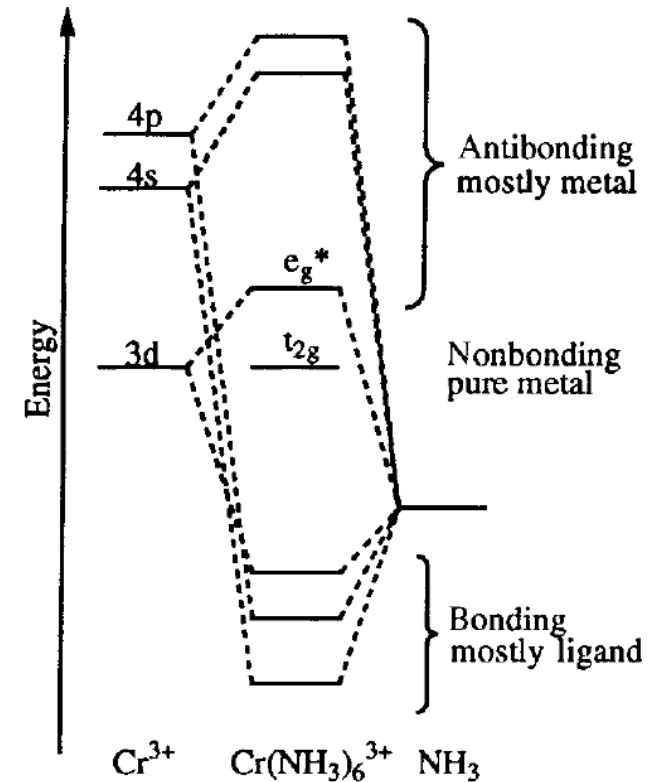
MO pohľad na väzbu v komplexoch



Štiepenie d orbitálov vďaka kovalentnej chemickej väzbe a a nie elektrostatickej interakcii = teória ligandového poľa

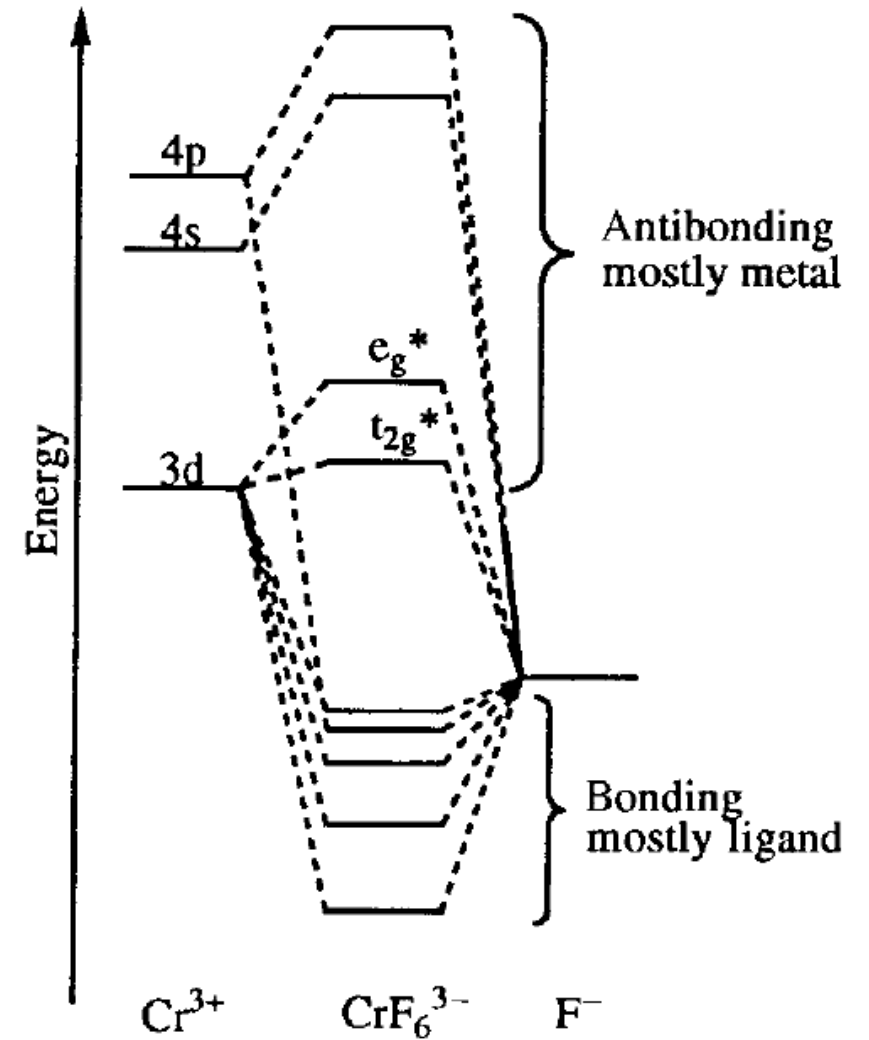
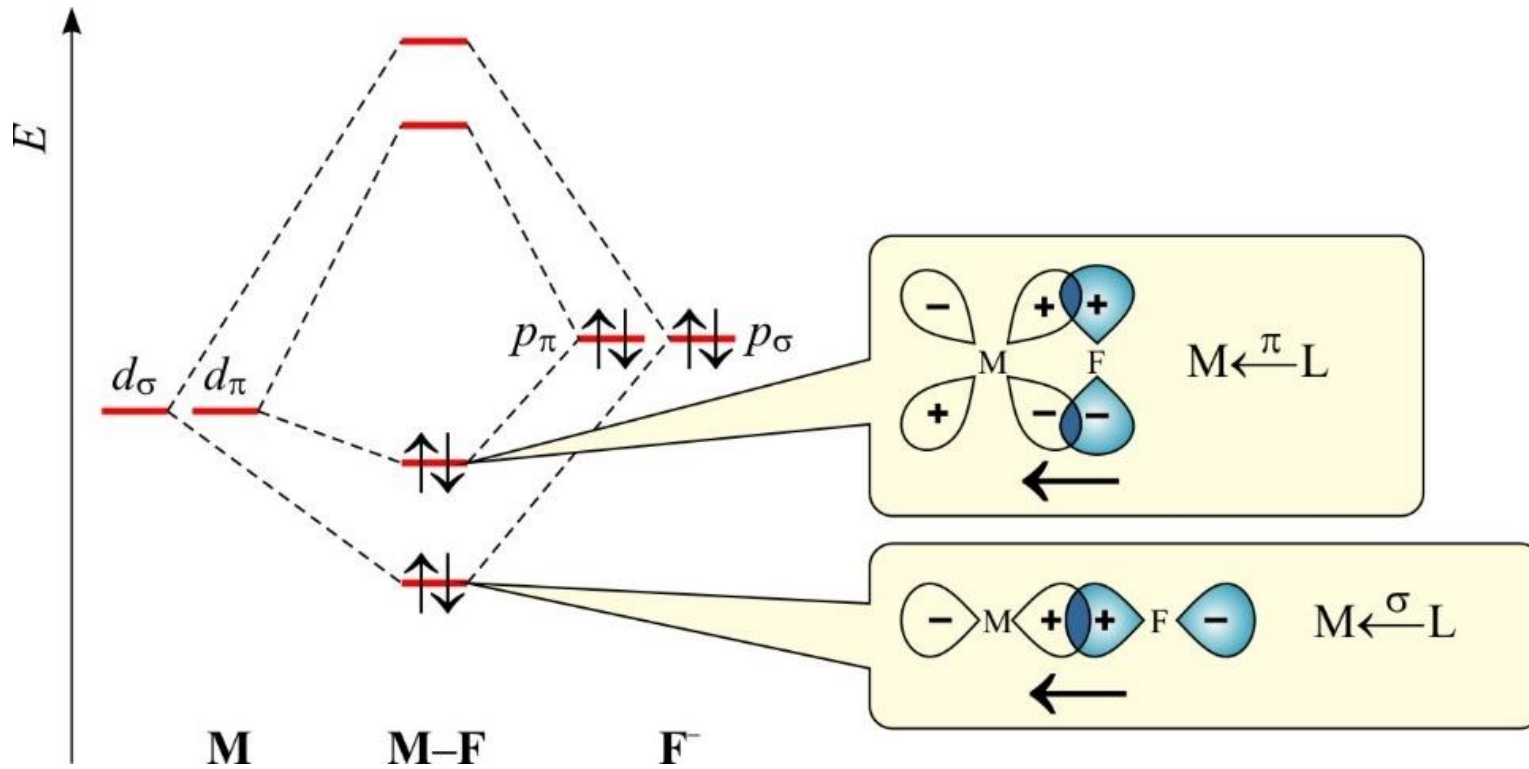
Teória ligandového poľa – typy ligandov

- **σ -donorové ligandy** napr. H_2O , NH_3 a amíny
- ✓ vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu napr. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



- **σ - a π donorové ligandy** napr. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , OH^- , O_2^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , NH_2^-
- ✓ vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne aj π väzbu napr. $[\text{CrF}_6]^{3-}$
- ✓ chemická väzba M-L má násobný charakter, väzbový poriadok sa však neuvádza
- ✓ Lewisovská zasaditosť: $\text{F}^- < \text{O}^{2-} < \text{N}^{3-}$ $\text{Cl}^- < \text{S}^{2-} < \text{P}^{3-}$ $\text{O}^{2-} < \text{S}^{2-} < \text{Se}^{2-} < \text{Te}^{2-}$

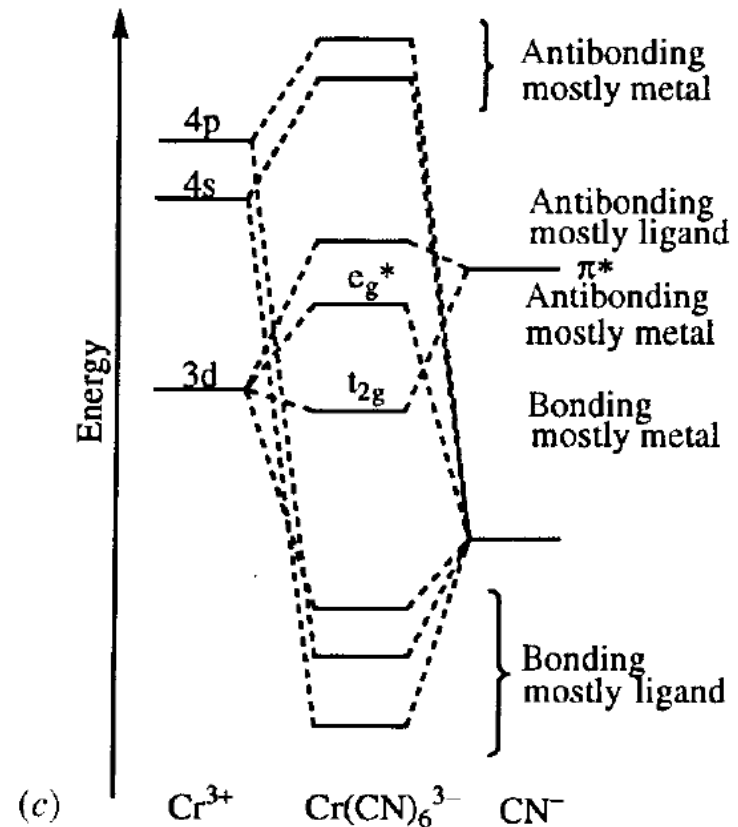
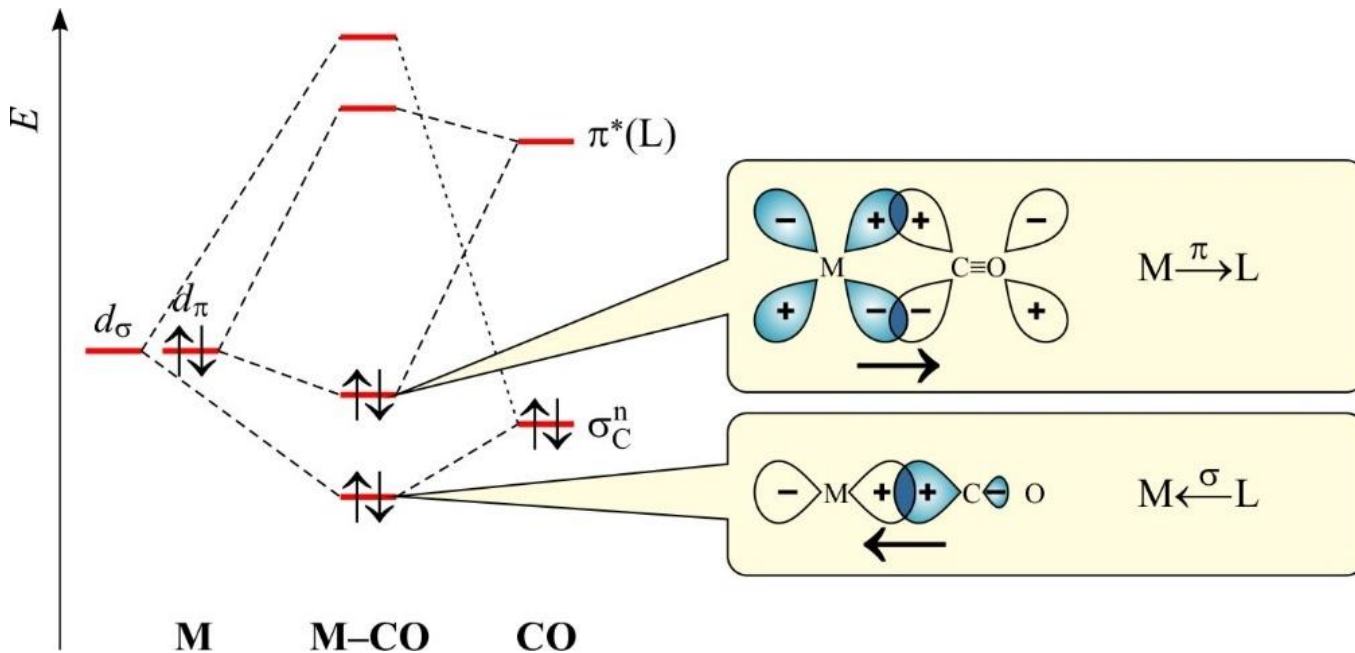
σ - a π donorové ligandy



- Čiastočný MO diagram fluoridokomplexov a schematické znázornenie vzniku σ -donorovej $M \leftarrow L$ a π -donorovej väzby $M \leftarrow L$

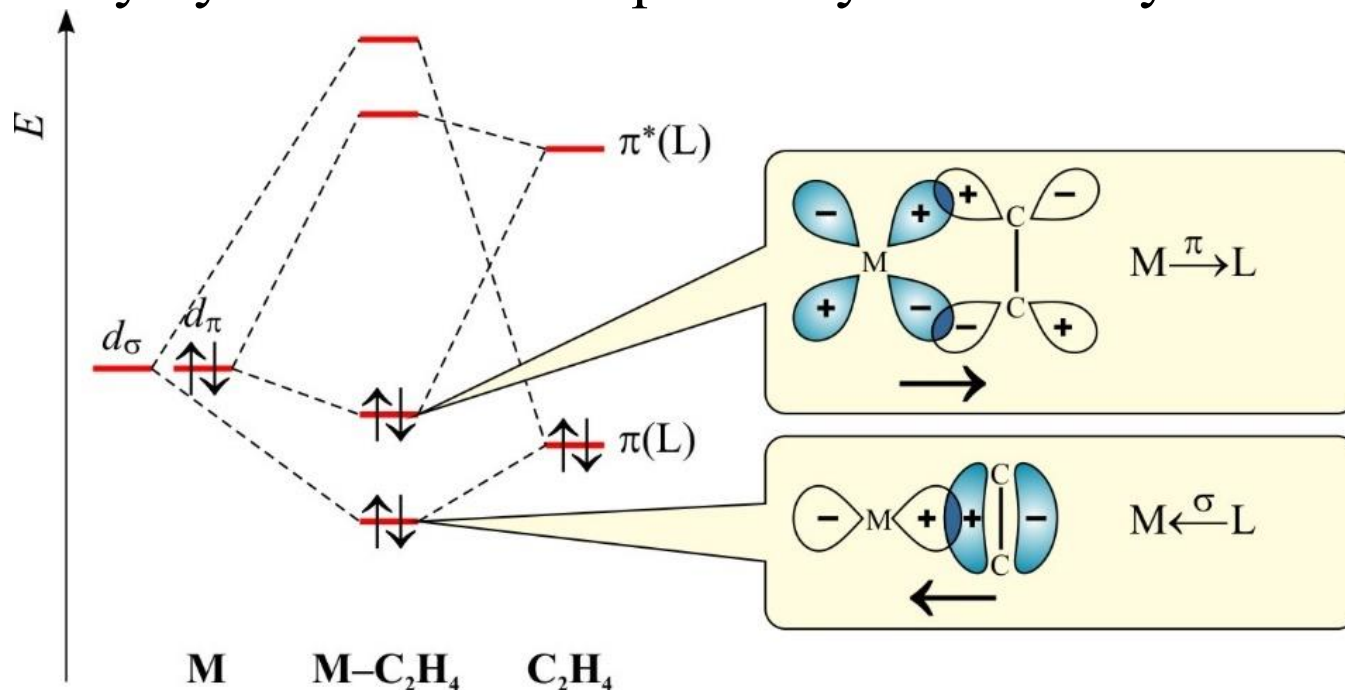
σ -donorové a π -akceptorové ligandy

- vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne π -väzbu
- π - akceptorová väzba vzniká tak, že obsadené orbitály centrálného atómu interagujú s neobsadenými π^* -orbitálmi ligandu = spätná datívna väzba
- patria sem napr. CN^- , CO , NO_2^- , bpy, phen a PR_3

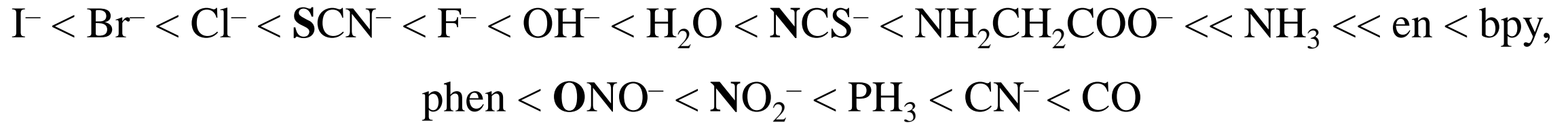


σ -donorové a π -akceptorové ligandy

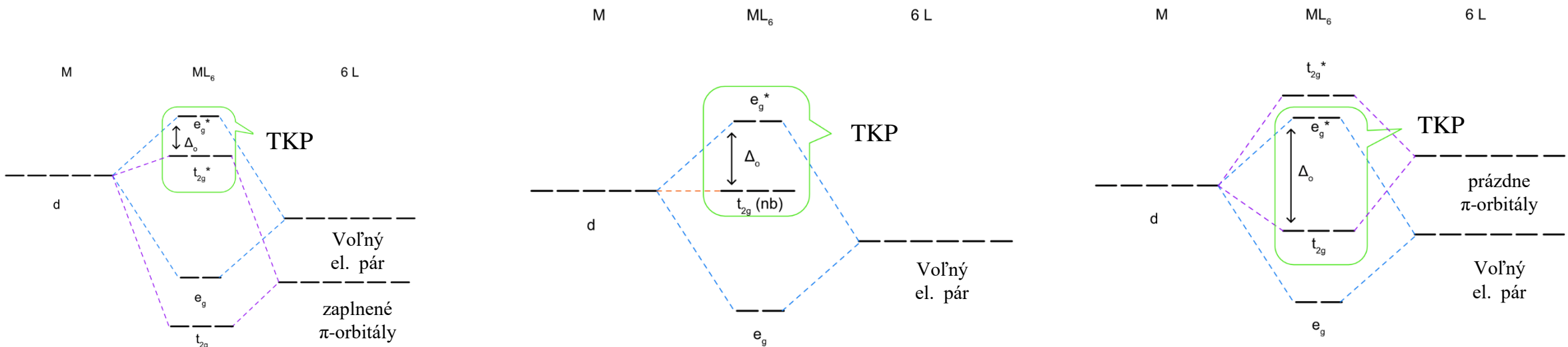
- Akceptorová schopnosť ligandov rastie s prítomnosťou elektronegatívnych substituentov
- ✓ PF_3 lepším π -akceptorom ako PCl_3 alebo PBr_3
- ✓ σ -donorové vlastnosti uvedených zlúčenín PX_3 majú opačný trend
- donorovým elektrónovým párom môže byť aj π -väzbový elektrónový pár $\text{C}=\text{C}$, resp. $\text{C}\equiv\text{C}$, ktorý vytvára σ -väzbu s príslušným centrálnym atómom napr. $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_5^-$



Spektrochemický rad ligandov - vysvetlenie



- π -donorové ligandy, ktoré majú zaplnenú valenčnú vrstvu (sú elektrónovo bohaté, ležia na začiatku spektrochemického radu
- σ -donorové ligandy sú v strede radu
- π -akceptorové ligandy sú na konci spektrochemického radu



Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad (HSAB)

- Používa sa predpovedanie smeru chemických reakcií (Pearson, 1983)
- Lewisove kyseliny a zásady delia na „tvrdé“ a „mäkké“
- Stabilné komplexy vznikajú, ak reaguje mäkká kyselina z mäkkou zásadou a opačne
- Absolútna tvrdosť η je kvantitatívnou mierou tvrdosti a mäkkosti LK a LZ

$$\eta \approx \frac{I + A}{2}$$

- Čím je absolútna tvrdosť η väčšia, tým je daná LK a LZ tvrdšia.
- Tvrdosť a mäkkosť LK a LZ súvisí s polarizačným účinkom a polarizovateľnosťou častíc

Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín

Skupina	Charakteristika kyselín	Príklady
tvrdé Lewisove kyseliny	malé katióny veľký náboj veľká nábojová hustota	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , TiO ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , VO ²⁺ , VO ₂ ⁺ , Cr ³⁺ , Mn ^{IV} , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Ln ³⁺ (Ln je lantanoid), Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , U ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺
hraničné Lewisove kyseliny		Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Ru ³⁺ , Os ³⁺ , Os ²⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺
mäkké Lewisove kyseliny	veľké katióny malý náboj malá nábojová hustota	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Ir ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , Rh ⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , kovy s nulovým alebo záporným oxidačným stavom

Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých zásad

Skupina	Charakteristika zásad (ligandov)	Príklady
tvrdé Lewisove zásady	malé anióny (donorové atómy) málo polarizovateľné veľká nábojová hustota	F^- , Cl^- , H_2O , ROH , R_2O , OH^- , RO^- , $RCOO^-$, CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ox^{2-} , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4
hraničné Lewisove zásady		Cl^- , Br^- , N_3^- , py , SCN^- (N-donor), $ArNH_2$, NO_2^- , SO_3^{2-}
mäkké Lewisove zásady	veľké anióny (donorové atómy) malý náboj malá nábojová hustota	I^- , H^- , R^- , CN^- (C-donor), CO (C-donor), RNC , S^{2-} , RSH , RS^- , R_2S , NCS^- (S-donor), R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CO , C_2H_4 , C_6H_6

Použitie HSAB

Uprednostnený je ten smer chemickej reakcie, v ktorej reaguje mäkká Lewisova kyselina s mäkkou Lewisovou zásadou alebo tvrdá Lewisova kyselina s tvrdou Lewisovou zásadou.



➤ vysvetlenie trendov rozpustnosti sodných a strieborných halogenidov (v mol dm⁻³)

NaF	NaCl	NaBr	NaI	AgF	AgCl	AgBr	AgI
1,0	6,1	11,3	12,3	14,3	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$

➤ vysvetlenie výskytu minerálov: PbS (galenit), HgS (rumelka) alebo FeS₂ (pyrit)
Fe₂O₃ (hematit), Al₂O₃ (bauxit) alebo TiO₂ (rutil, anatas)

Koordinačné zlúčeniny a koncepcia HSAB

➤ vysvetlenie stability komplexov:

Konštanty stability $\log K_1$ katiónov $[\text{FeX}]^{2+}$ a $[\text{HgX}]^+$

$[\text{FeF}]^{2+}$	$[\text{FeCl}]^{2+}$	$[\text{FeBr}]^{2+}$	$[\text{FeI}]^{2+}$	$[\text{HgF}]^+$	$[\text{HgCl}]^+$	$[\text{HgBr}]^+$	$[\text{HgI}]^+$
6,0	1,4	0,5	–	1,0	6,7	8,9	12,9

➤ Predpovedanie existencie komplexov:

- ✓ nízke oxidačné stavy iónov kovov (mäkkých kyselín) sú stabilizované mäkkými zásadami (napr. CO , CN^- , I^-) napr. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
- ✓ vysoké oxidačné stavy iónov kovov dosahujú s tvrdými zásadami (F^- alebo O -donorové ligandy) napr. $[\text{CuF}_6]^{3-}$

Príprava koordinačných zlúčenín

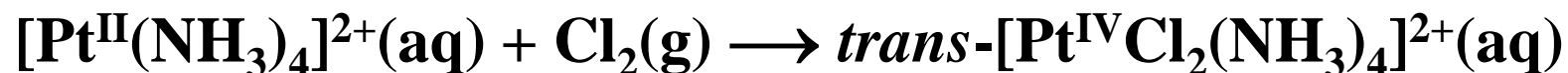
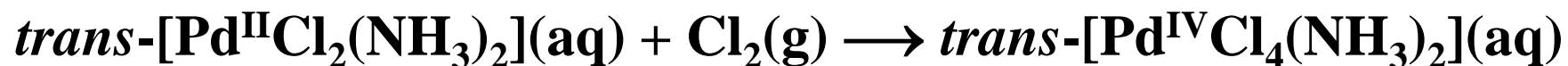
- **adičné reakcie** (adícia ligandu), pri ktorých dochádza k zvyšovaniu koordinačného čísla centrálného atómu (akceptora elektrónov)
- **eliminačné reakcie** (eliminácia ligandu), pri ktorých sa koordinačné číslo centrálného atómu znižuje
- **substitučné reakcie**, pri ktorých sa koordinačné číslo centrálného atómu nemení
- **oxidačno-redukčné reakcie**, pri ktorých sa mení oxidačné číslo centrálného atómu,

Adičné a eliminačné reakcie

adičné reakcie - dochádza k zvyšovaniu koordinačného čísla centrálného atómu



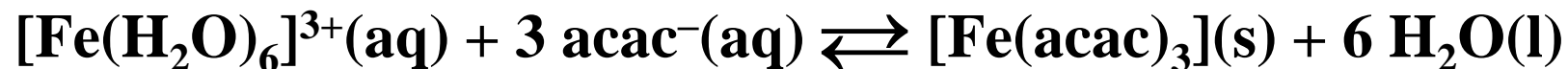
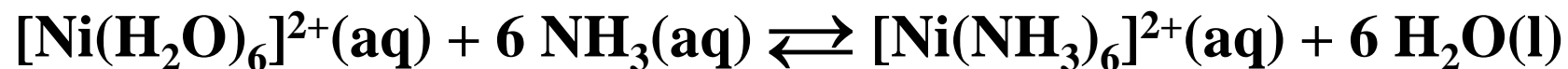
oxidačné adície



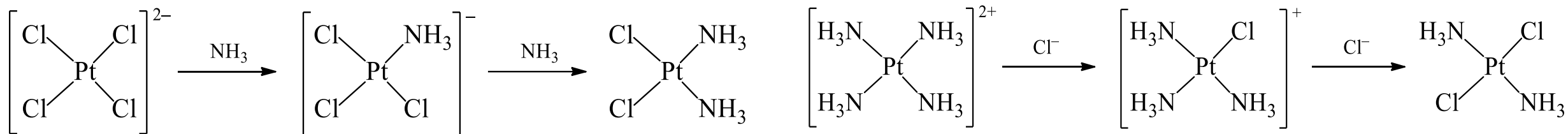
redukčné eliminácie



Substitúcia



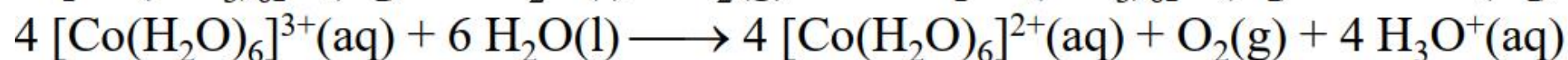
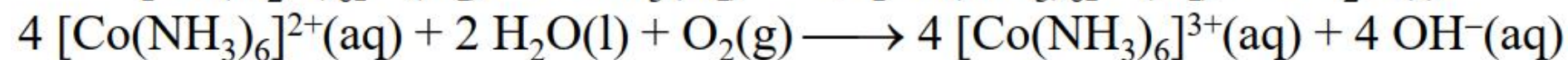
Trans efekt (Čerňajev, 1926)



Vplyv ligandu: $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^- < \text{NO}_2^- < \text{PR}_3 < \text{CO}, \text{NO}, \text{CN}^-$

Oxidačno-redukčné reakcie

Redoxné reakcie charakter ligandov môže vplývať na oxidačné číslo CA Co^{II} sú stabilné s O- donor ligandami; Co^{III} sú stabilné s N-donorovými ligandami



Čiastočná dekompozícia komplexov: V niektorých prípadoch možno koord. ligandy čiastočne odstrániť miernym zahriatím, vyparením alebo extrakciou.

