

8 týždeň

(Chemat II, 2025)

Koordinačné zlúčeniny II

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

Obsah prednášky

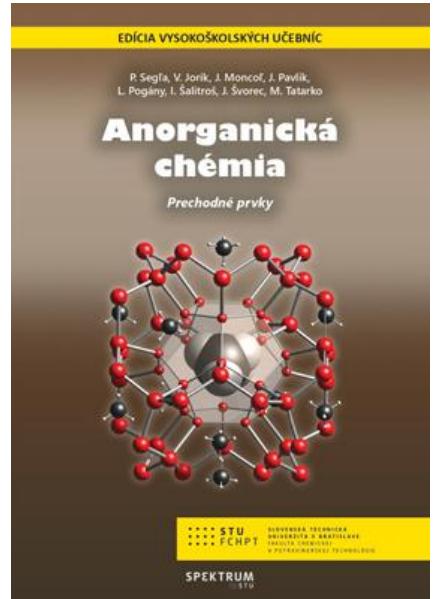
Koordinačné zlúčeniny II

➤ Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách

➤ Elektrostatická teória kryštálového pol'a

➤ Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad HSAB

➤ Príprava koordinačných zlúčenín

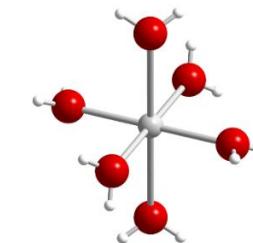


Kapitola 2 str. 71

Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách

- Väzba kov-ligand = donorovo-akceptorová kovalentná väzba
- Koncepty a teórie popisujúce väzby v koordinačných zlúčeninách:

✓ Elektrostatická teória kryštálového pol'a



✓ Teória valenčných väzieb (hybridizácia)

✓ Teória molekulových orbitálov (teória ligandového pol'a)

Teória kryštálového pol'a, TKP



Hans Bethe
1906-2005

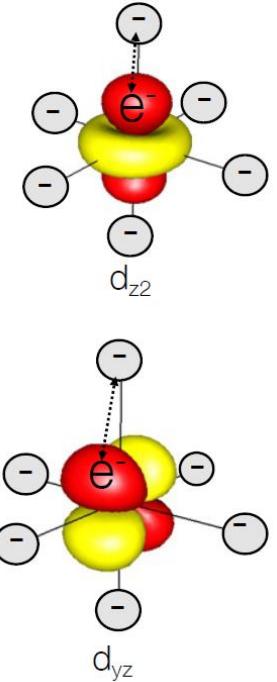
- popisuje ako sa mení energia orbitálov centrálnych atómov ($(n-1)d$ a $(n-2)f$) v závislosti od usporiadania ligandov v priestore
- pôvodne navrhnutá pre kryštalické iónové látky (**H. Bethe**, 1929), následne aplikovaná na vysvetlenie magnetických, spektrálnych, optických a termodynamických vlastností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

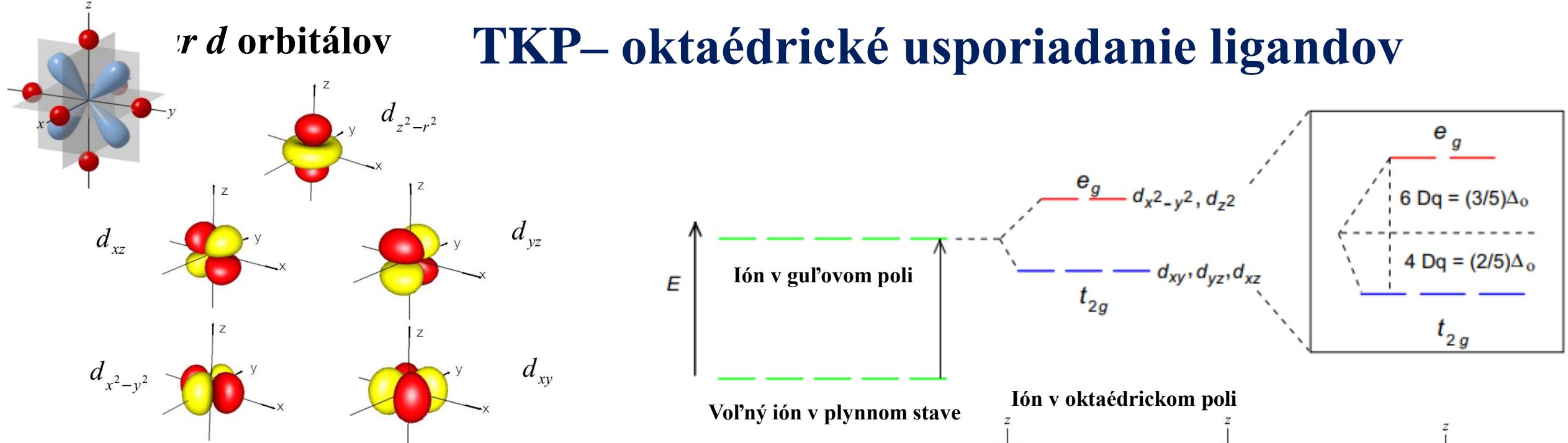
Elektrostatická teória kryštálového pol'a posudzuje vplyv ligandov na elektrónovú konfiguráciu centrálneho atómu, pričom donorové atómy sa pokladajú za záporné bodové náboje.

Teória kryštálového pol'a, TKP

Základné predpoklady

- Ligandy sú stotožnené s bodovými nábojmi
- Medzi centrálnym atómom (Lewisovou kyselinou, napr. Cu^{II}) a ligandom (Lewisovou zásadou, napr. H₂O) uvažujeme len elektrostatické interakcie
- V komplexoch prechodných kovov sa energetické hladiny $(n-1)d$ orbitálov v kryštálovom poli ligandov štiepia vplyvom elektrostatického odpudzovania s elektrónmi ligandov

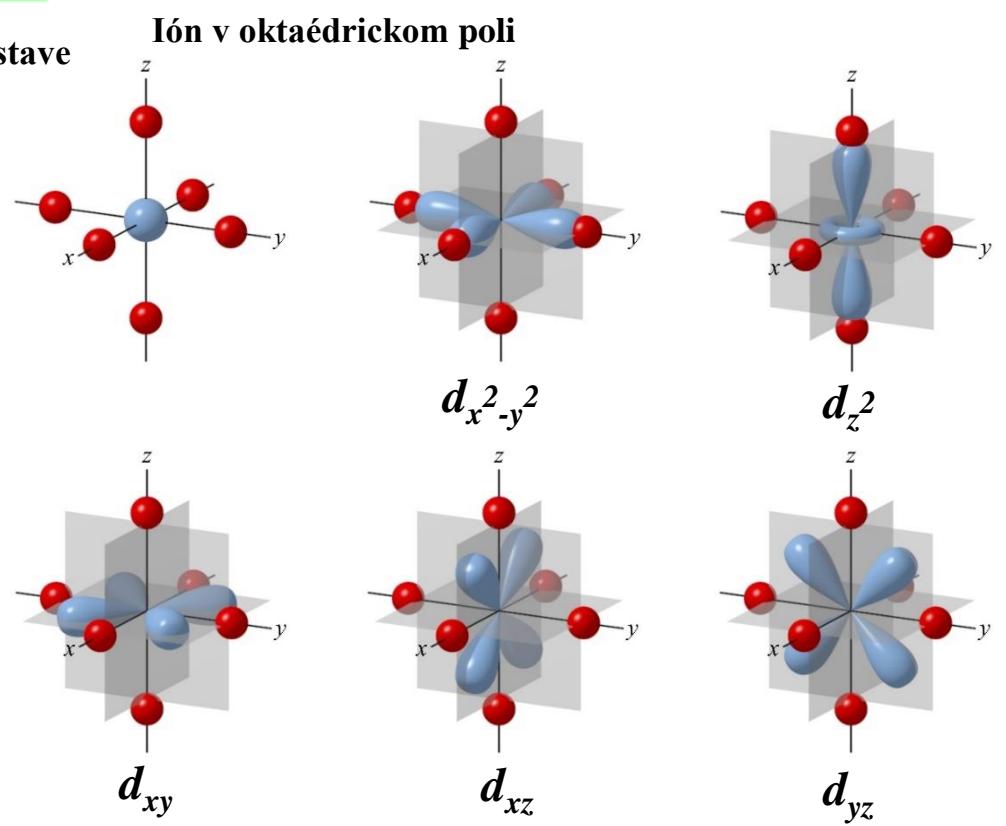




- Rozloženie elektrónovej hustoty *d*-orbitálov v oktaédrických komplexoch $[ML_6]$
- Dve sady orbitálov s rozdielnym odpudzovaním:

t_{2g} a e_g

➤ Velkosť štiepenia energetických hladín orbitálov t_{2g} a e_g udáva silu kryštálového pol'a Δ_0 ($10 Dq$)

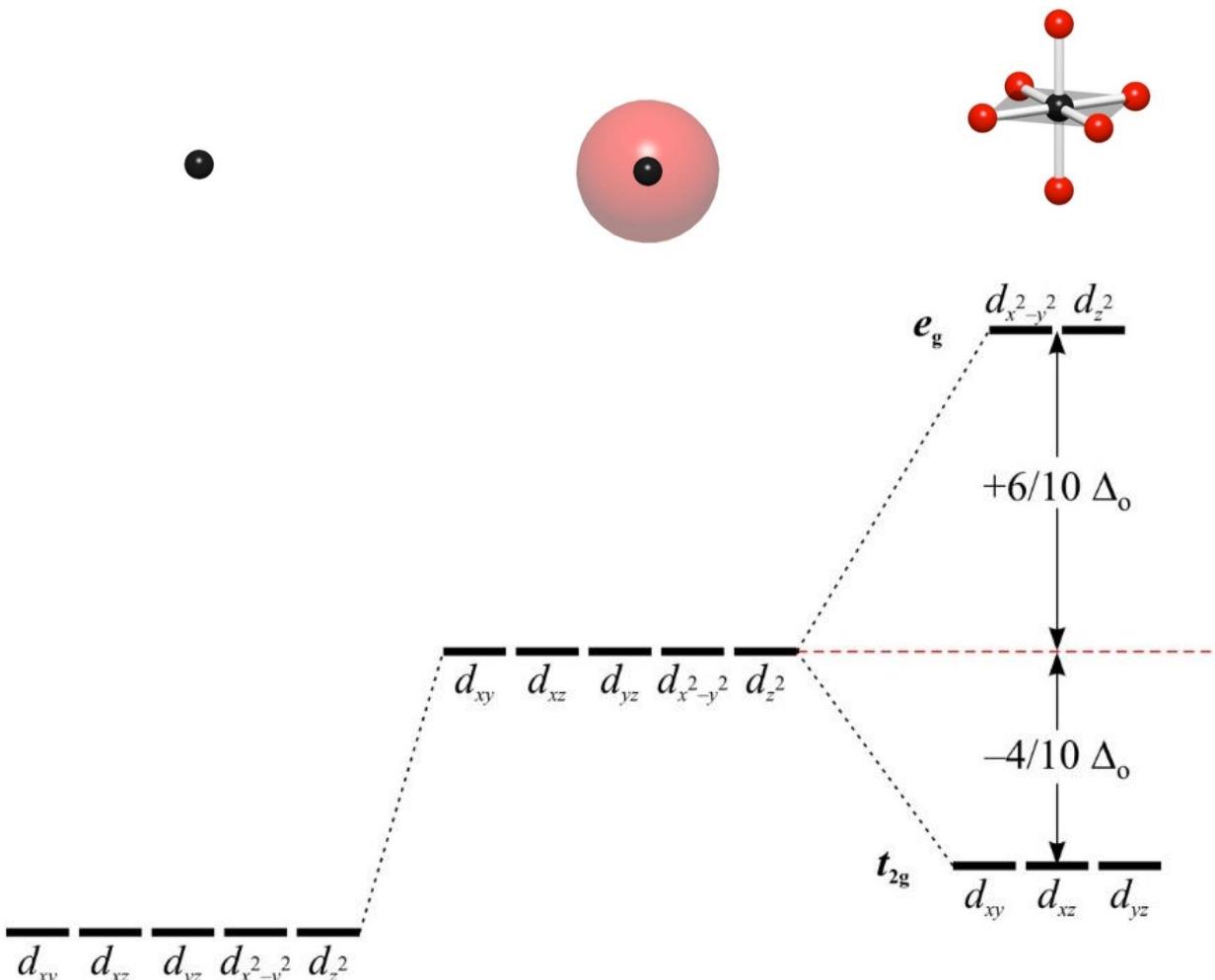
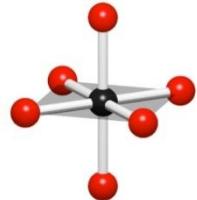


Štiepenie energetických hladín *d* orbitálov v oktaédrickom kryštálovom poli

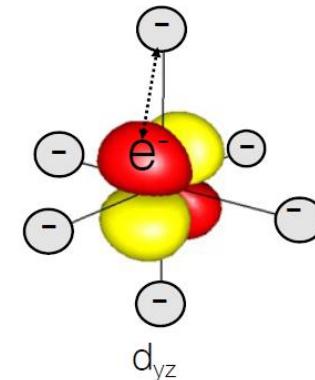
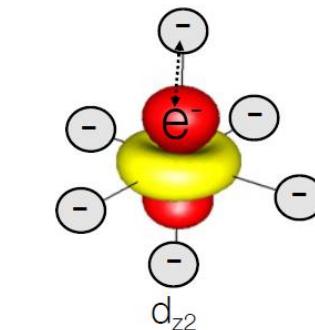
izolovaný atóm v gul'ovo symetrickom



v oktaédrickom kryštálovom poli



- Účinok oktaédrického kryštálového pol'a na vybrané *d* orbitály (e_g a t_{2g})



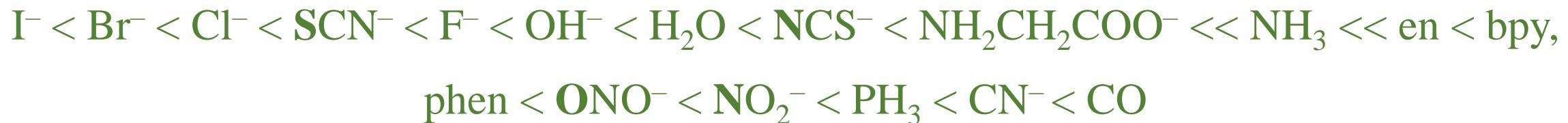
Spektrochemický rad ligandov

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

Slabé pole Δ_o

Zvyšuje sa Δ_o

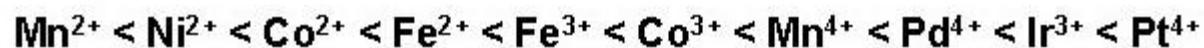
silné pole Δ_o



Complex	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	$\xrightarrow{NH_3} Ni(NH_3)_6^{2+}$	$\xrightarrow{en} Ni(en)_3^{2+}$
Appearance	Green	Blue	Violet
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 centrálne atómy:



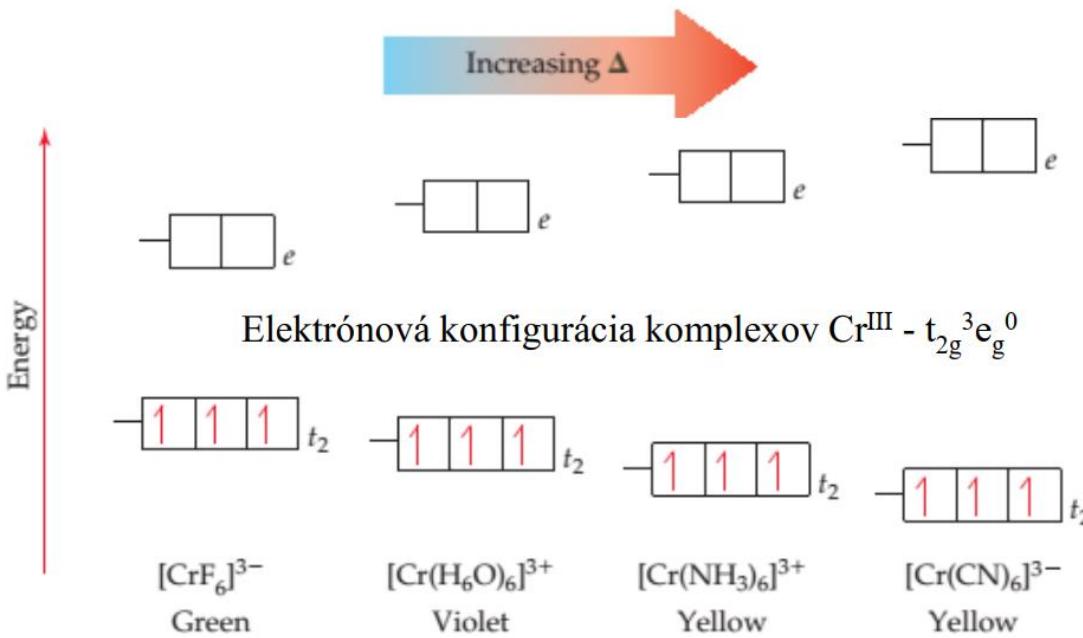
Vplyv kryštálového pol'a

Weak-field ligands

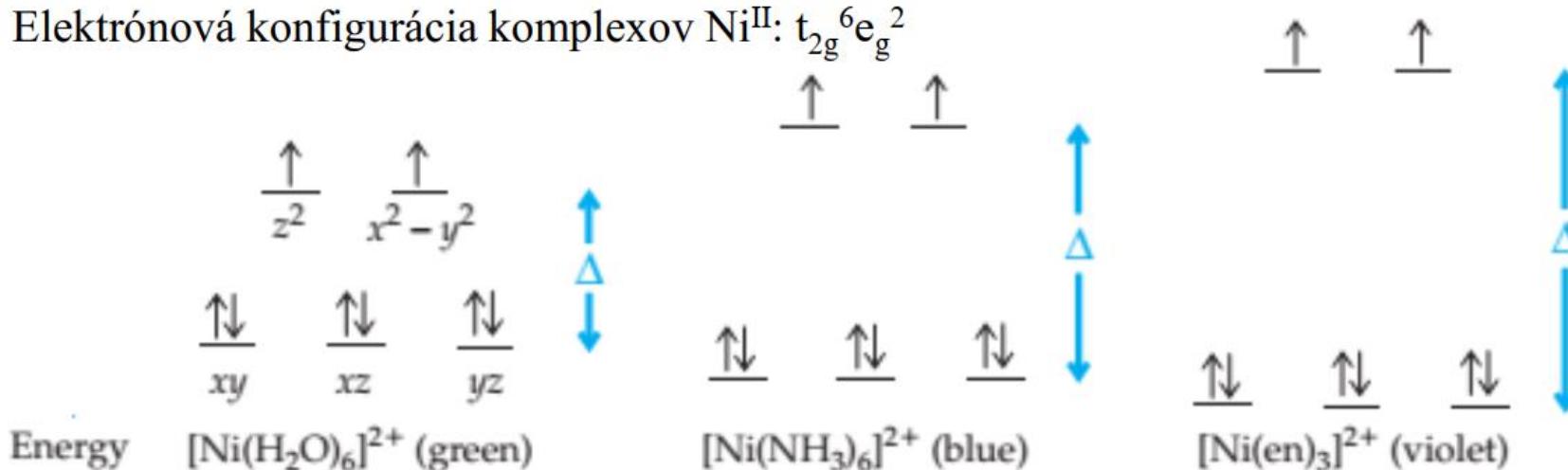
$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{CN}^-$

Strong-field ligands

Increasing Δ

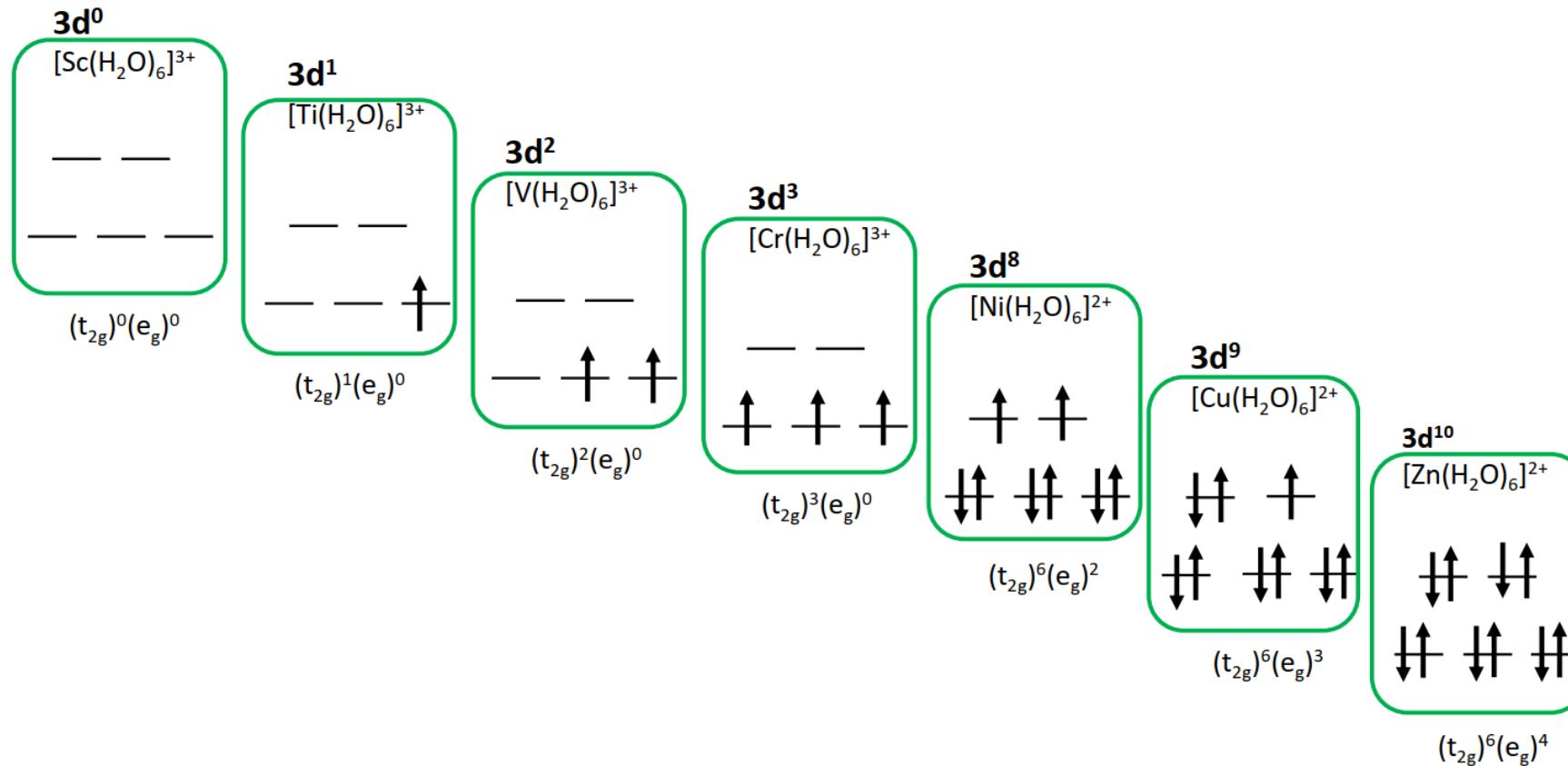


Elektrónová konfigurácia komplexov Ni^{II} : $t_{2g}^6 e_g^2$



Elektrónová konfigurácia centrálneho atómu v oktaédrických komplexoch $[M(H_2O)_6]^{n+}$

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

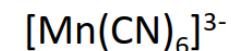
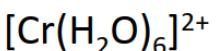


Elektrónová konfigurácia centrálneho atómu v oktaédrických komplexoch

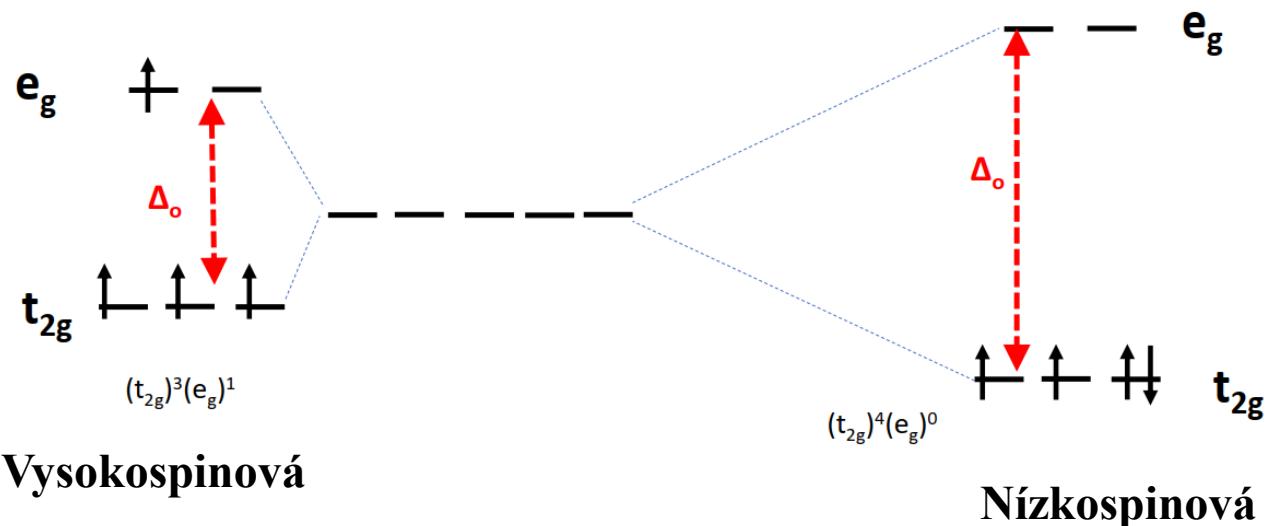
Pri systémoch s d^4 - d^7 existujú dve možné elektrónové konfigurácie:

✓ Vysokospinová konfigurácia

$3d^4$



✓ Nízkospinová konfigurácia



$$\Delta_o < P$$

$$\Delta_o > P$$

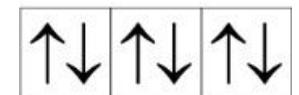
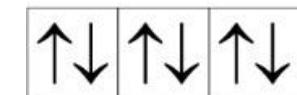
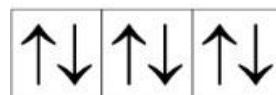
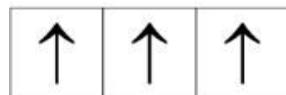
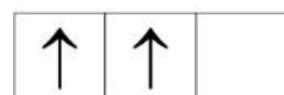
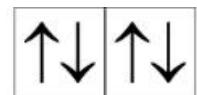
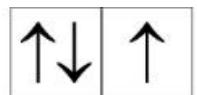
➤ **Energia spárenia P** – energia potrebná na umiestnenie dvoch vzájomne sa odpudzujúcich elektrónov do rovnakého orbitálu

Stabilizačná energia kryštálovým pol'om – CFSE (LFSE)

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

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

Systém s d^0-d^3 a d^8-d^{10}



$$\begin{matrix} t_{2g} & 1 \\ d & 1 \end{matrix} e_g & 0$$

$$\begin{matrix} t_{2g} & 2 \\ d & 2 \end{matrix} e_g & 0$$

$$\begin{matrix} t_{2g} & 3 \\ d & 3 \end{matrix} e_g & 0$$

$$\begin{matrix} t_{2g} & 6 \\ d & 8 \end{matrix} e_g & 2$$

$$\begin{matrix} t_{2g} & 6 \\ d & 9 \end{matrix} e_g & 3$$

$$\begin{matrix} t_{2g} & 6 \\ d & 10 \end{matrix} e_g & 4$$

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

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

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

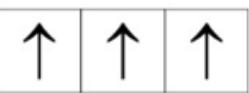
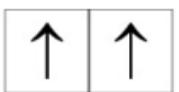
$$CFSE = -1,2\Delta_o$$

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

$$CFSE = 0\Delta_o$$
 12

Stabilizačná energia kryštálovým pol'om – CFSE (LSFE)

Vysokospinová konfigurácia ($\Delta_0 < P$)



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

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

$$t_{2g}^3 e_g^2 \\ d^5$$

$$CFSE = 0\Delta_0$$

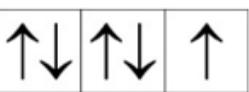
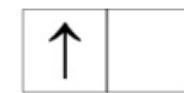
$$t_{2g}^4 e_g^2 \\ d^6$$

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

$$t_{2g}^5 e_g^2 \\ d^7$$

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

Systém s d^4-d^7



$$t_{2g}^4 e_g^0 \\ d^4$$

$$CFSE = -1,6\Delta_0 + P$$

$$t_{2g}^5 e_g^0 \\ d^5$$

$$CFSE = -2,0\Delta_0 + 2P$$

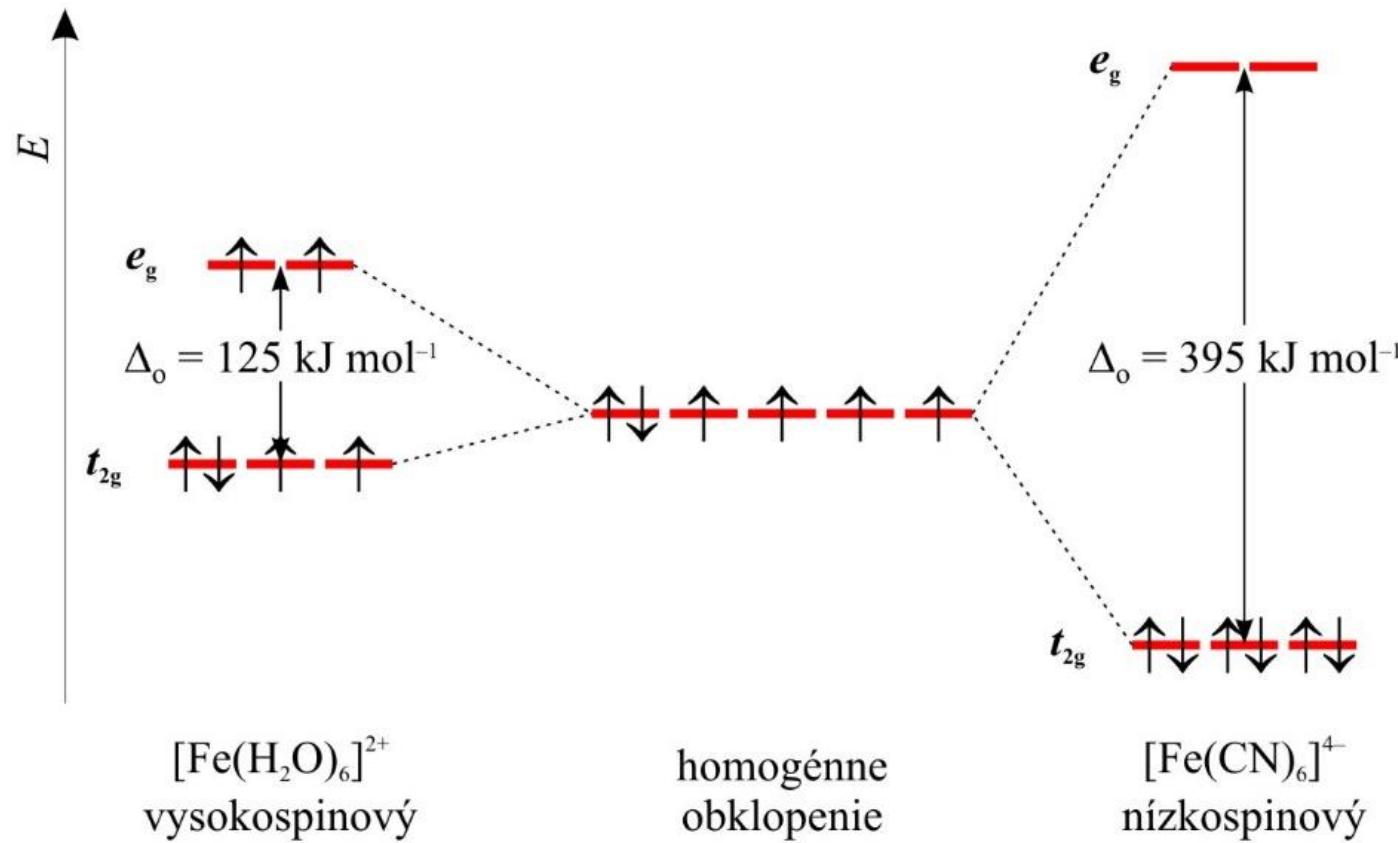
$$t_{2g}^6 e_g^0 \\ d^6$$

$$CFSE = -2,4\Delta_0 + 2P$$

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

$$CFSE = -1,8\Delta_0 + 1P$$

Vysokospinová a nízkospinová konfigurácia d^6 systém



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

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

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

Pre $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ s hodnotami $\Delta_o = 125 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $P = 211 \text{ kJ mol}^{-1}$ je energeticky výhodnejšia vysokospinová konfigurácia:

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

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

Vysokospinová a nízkospinová konfigurácia d^6 systém

d^n	Komplexný ión	$P / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_o / \text{kJ mol}^{-1}$	Konfigurácia centrálneho atómu	$CFSE$
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
d^5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	359	164	$t_{2g}^3 e_g^2$	0
d^5	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	359	398	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-2,0\Delta_o + 2P$
d^6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	211	125	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o$
d^6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	211	395	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 2P$
d^6	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	251	156	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o$
d^6	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	251	229	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0,4\Delta_o$
d^6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	251	275	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 2P$
d^6	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	251	401	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2,4\Delta_o + 2P$
d^7	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	269	111	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0,8\Delta_o$

Vel'kosť sily kryštálového pol'a Δ_o

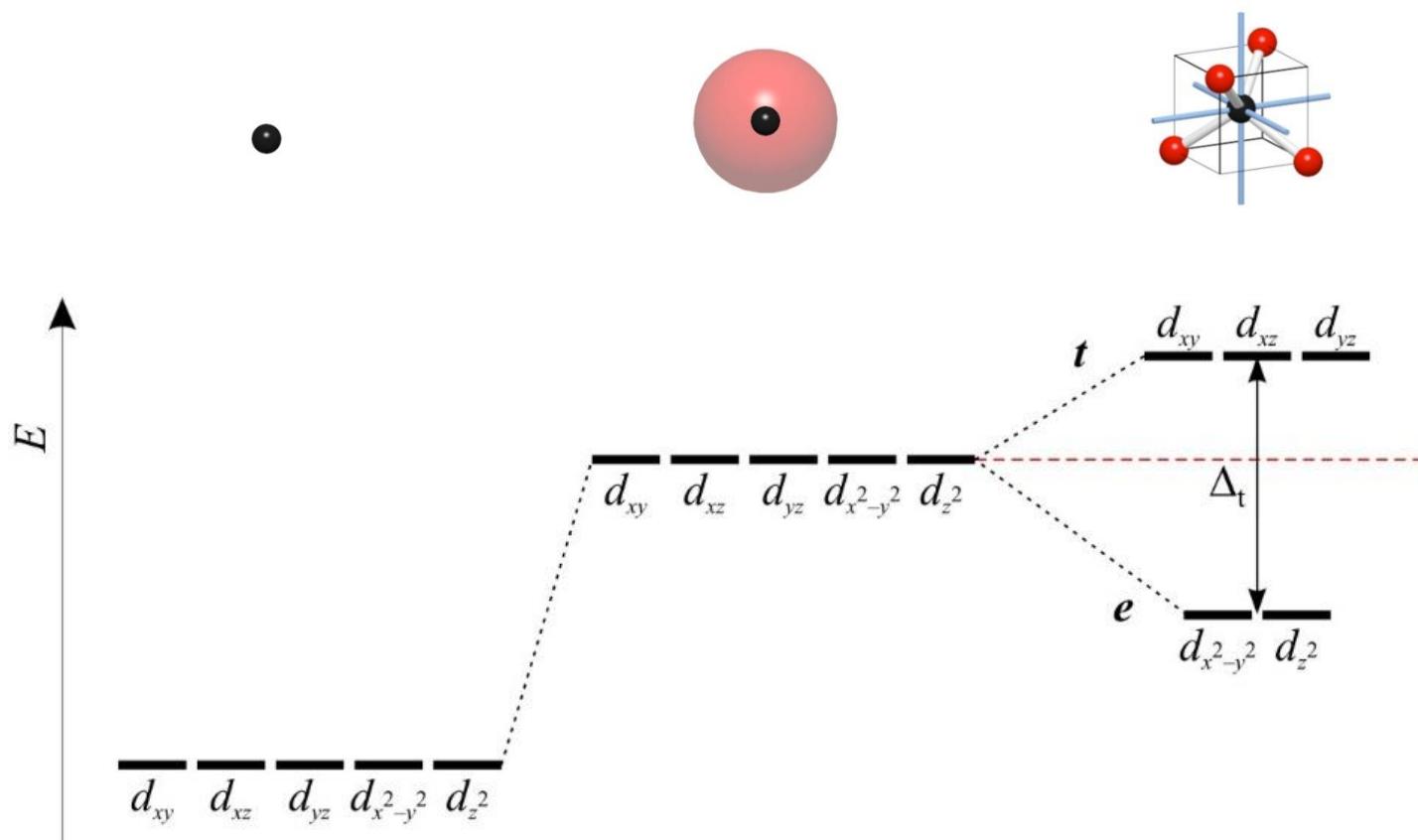
Závisí od:

- veľkosti centrálneho atómu
- od veľkosti náboja centrálneho 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 centrálne atómy:
 $Mn^{II} < Ni^{II} < Co^{II} < Fe^{III} < Cr^{III} < Co^{III} < Ru^{III} < Mo^{III} < Rh^{III} < Pd^{II} < Ir^{III} < Pt^{IV}$

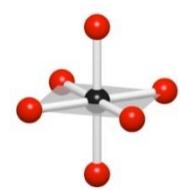
Štiepenia d orbitálov v tetraédrickom poli

- Opäť dve sady orbitálov e a t_2
- $\Delta_t = 4/9\Delta_0$
- tetraédrické komplexy sú vysokospinové

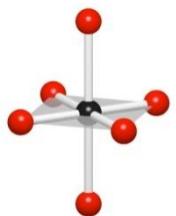
izolovaný atóm v guľovo symetrickom v tetraédrickom kryštálovom poli



Štiepenia *d* orbitálov v iných poliach



oktaéder



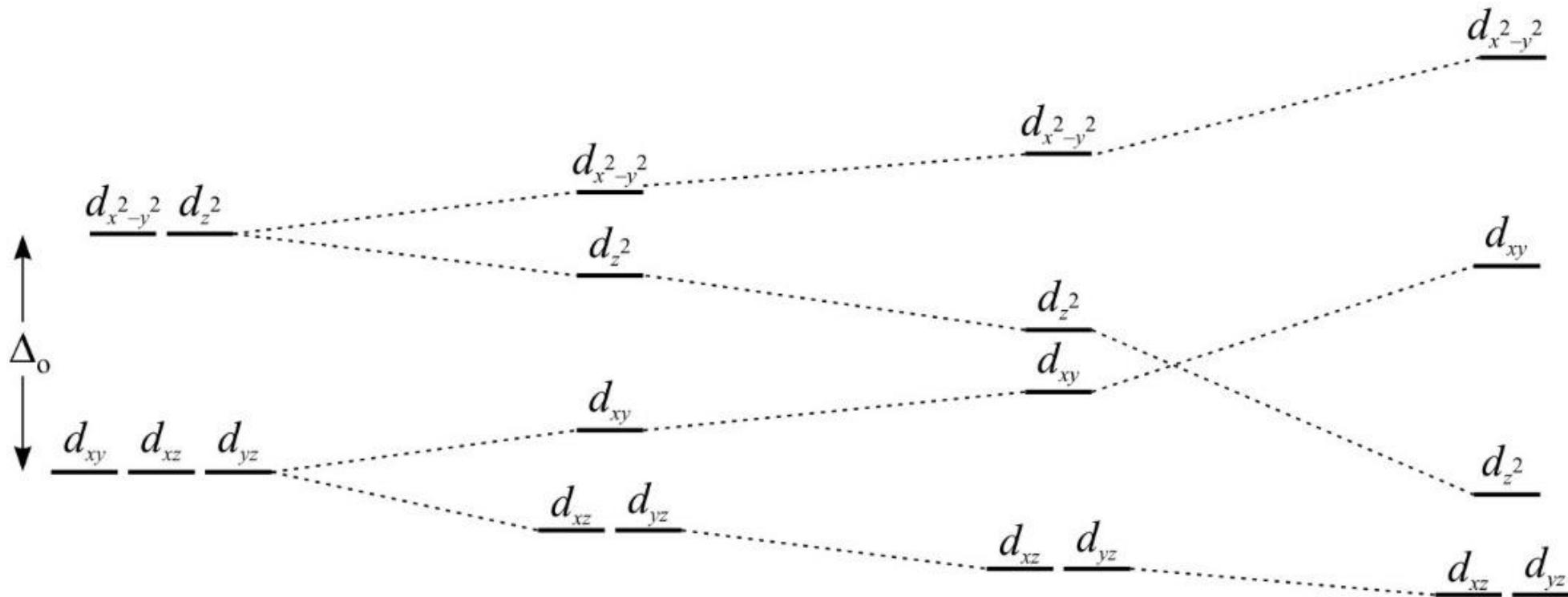
tetragonálna
bipyramída



štvorcová pyramída



štvorec



$$\Delta_{\text{st}} = 1.74 \Delta_0$$

Dôležité pre
 d^8 systémy !

Kineticky labilné a inertné komplexy

Substitučné reakcie komplexov prebiehajú bud' :

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



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

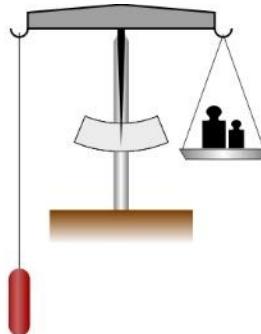


- kineticky inertné sú oktaédrické komplexy s napoly alebo úplne zaplnenými t_{2g} orbitálmi a prazdnymi e_g orbitálmi ($t_{2g}^3 e_g^0$, $t_{2g}^6 e_g^0$)
- kineticky labilné sú oktaédrické komplexy s konfiguráciou $t_{2g}^0 e_g^0$, $t_{2g}^1 e_g^0$, $t_{2g}^2 e_g^0$, $t_{2g}^6 e_g^3$, $t_{2g}^6 e_g^4$, komplexy s vysokospinovou konfiguráciou centrálneho 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 katiónov M^{2+} (M je $3d$ -prechodný prvok) kineticky labilné

Magnetické vlastnosti komplexov

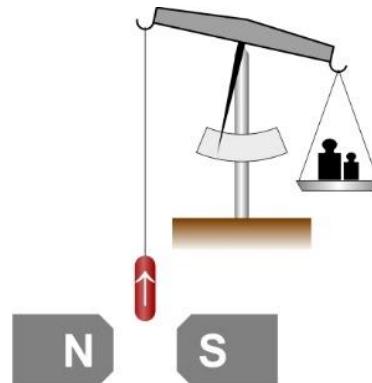
2 druhy magnetického správania:

➤ Paramagnetické látky



➤ Diamagnetické látky

Magnetické váhy



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

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

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

Pre $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($t_{2g}^1 e_g^0$) $\Rightarrow \mu_{\text{ef}} = 1.73 \mu_B$

$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ($t_{2g}^3 e_g^2$) $\Rightarrow \mu_{\text{ef}} = 5.9 \mu_B$

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($t_{2g}^6 e_g^0$) $\Rightarrow \mu_{\text{ef}} = 0 \mu_B$

Optické vlastnosti koordinačných zlúčenín – ich farba

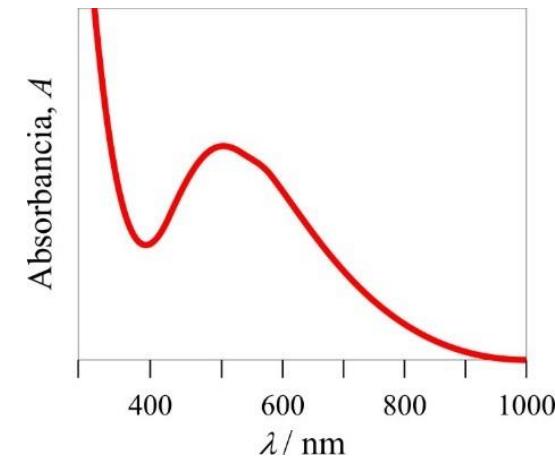
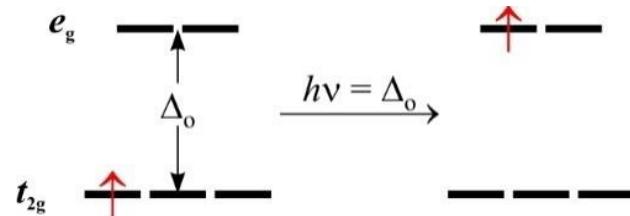


Ti^{3+} Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$

Oblast' absorpcie, λ / nm	Farba absorbovaného žiarenia	Farba zlúčeniny (komplementárna farba)
400 – 450	fialová	zelená
450 – 495	modrá	žltá
495 – 530	modrozelená	červená
530 – 570	zelená	fialová
570 – 590	žltá	modrá
590 – 620	oranžová	zelenomodrá
620 – 760	červená	modrozelená



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



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

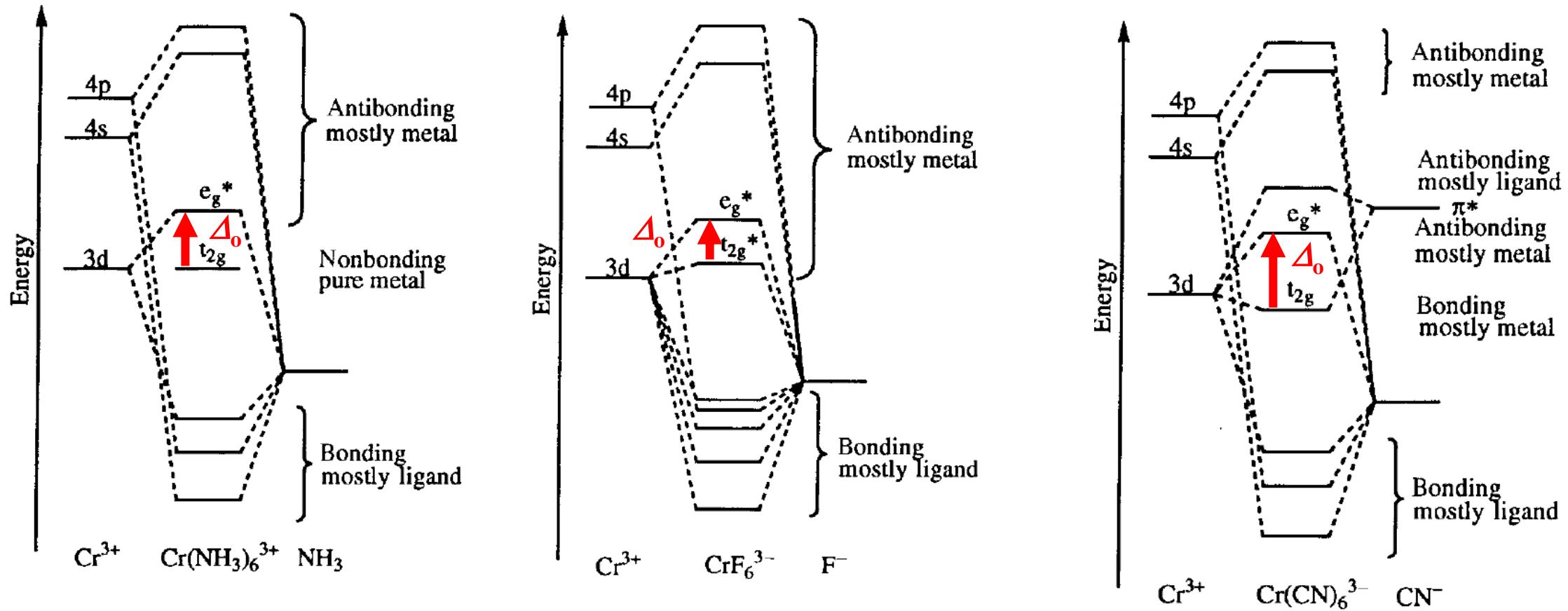
Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách

- ✓ Teória valenčných väzieb (hybridizácia)
- ✓ Teória molekulových orbitálov v podobe teórie ligandového pol'a

Teória ligandového pol'a - 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 vol'ný elektrónový pár
časice bohaté na elektróny

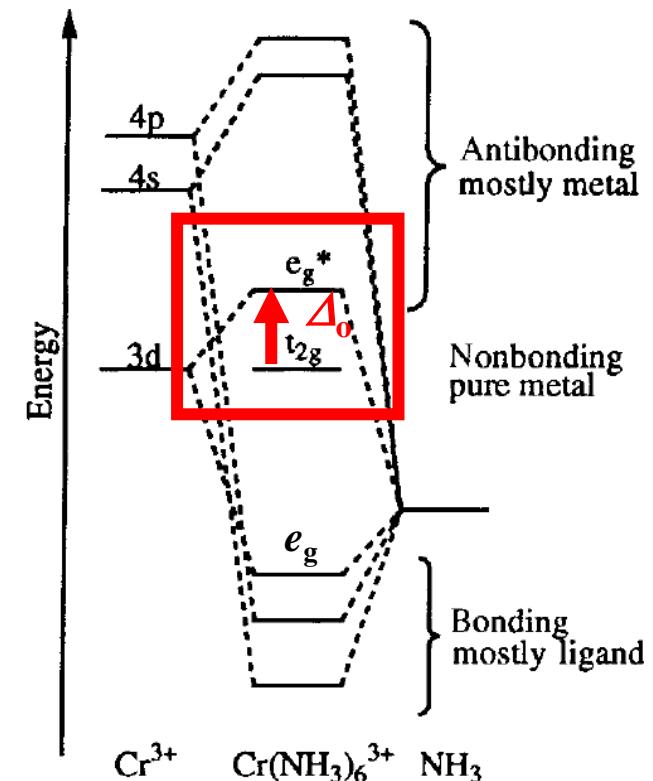
MO pohľad na väzbu v komplexoch



Štiepenie d orbitálov vd'aka kovalentnej chemickej väzbe a a nie elektrostatickej interakcii = teória ligandového pol'a

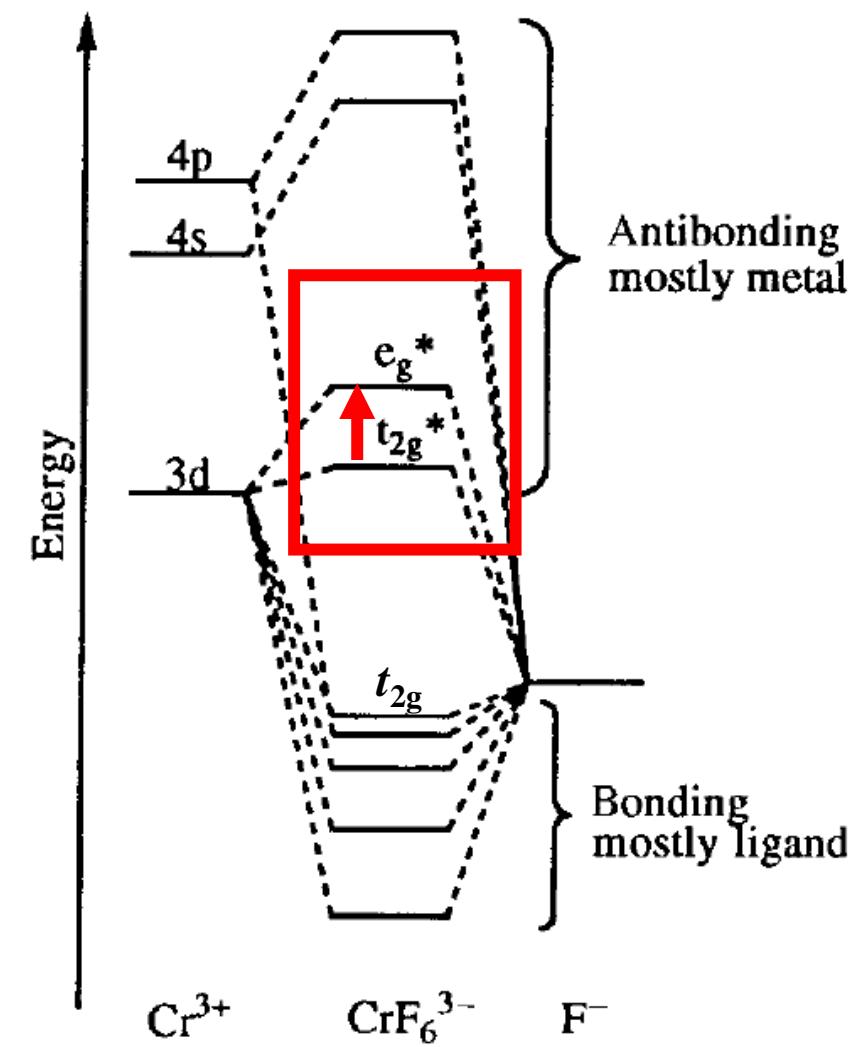
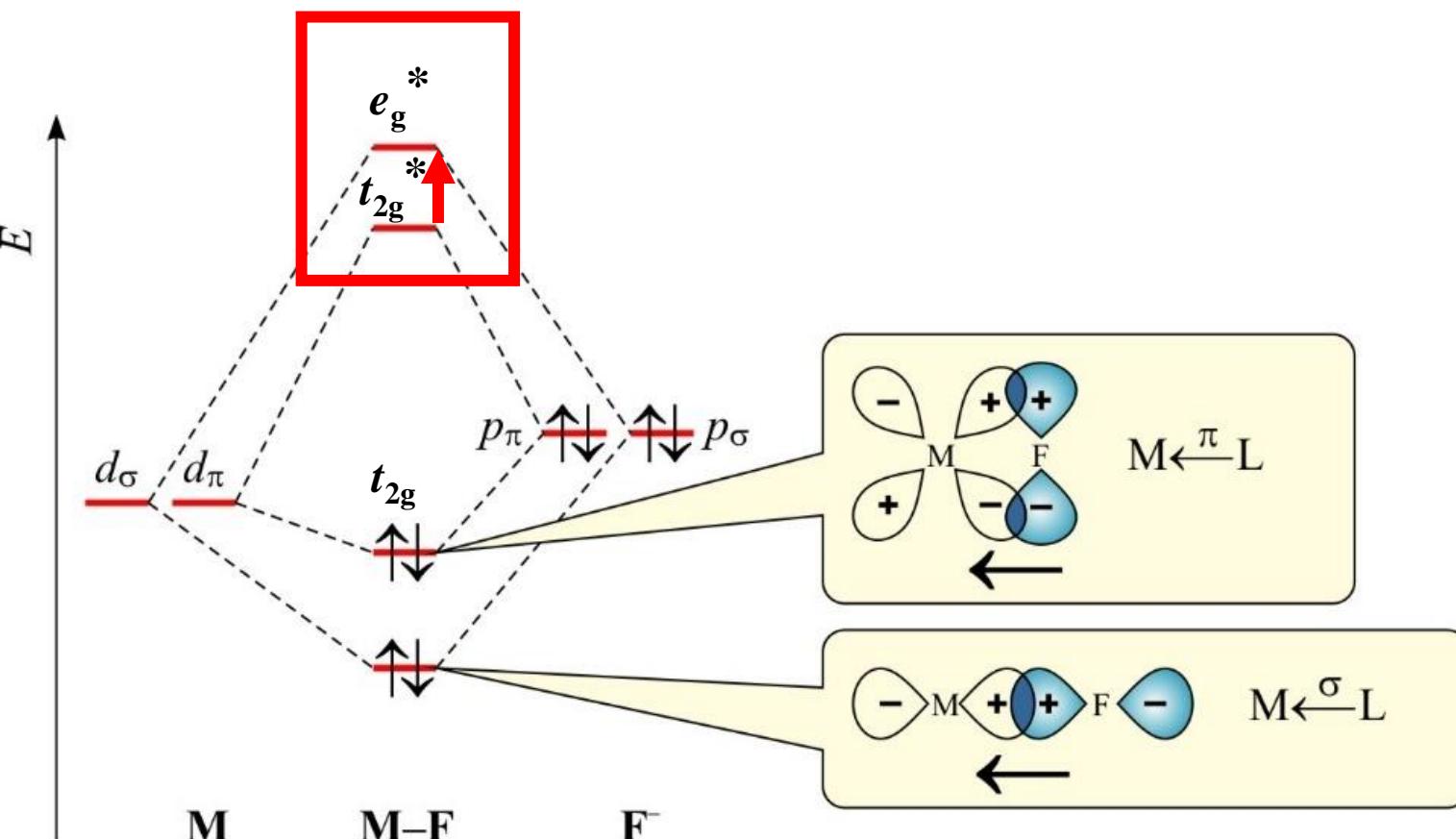
Teória ligandového pol'a – typy ligandov

- **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 neuvádzá
- ✓ Lewisovská zasaditosť: $\text{F}^- < \text{O}^{2-} < \text{N}^{3-}$ $\text{Cl}^- < \text{S}^{2-} < \text{P}^{3-}$ $\text{O}^{2-} < \text{S}^{2-} < \text{Se}^{2-} < \text{Te}^{2-}$

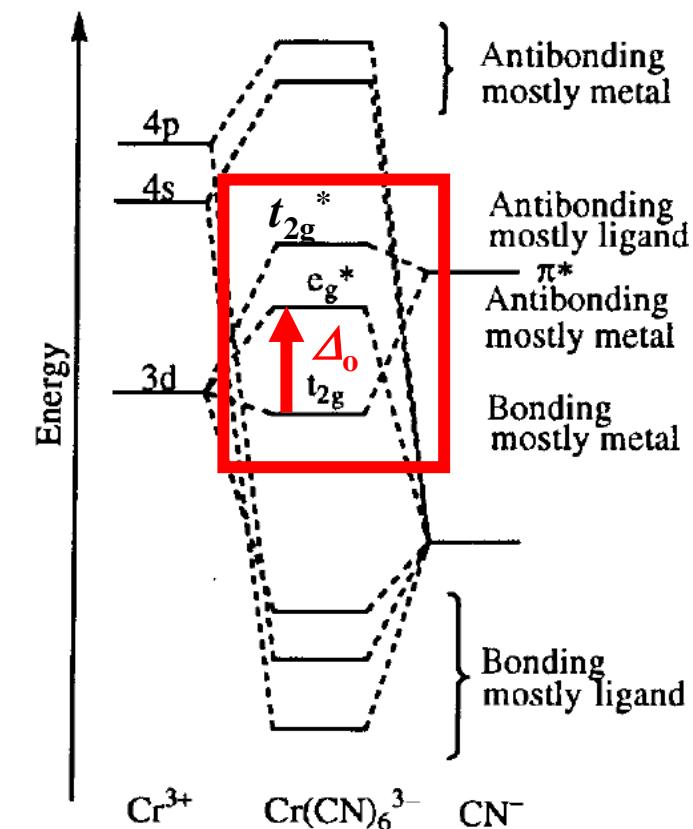
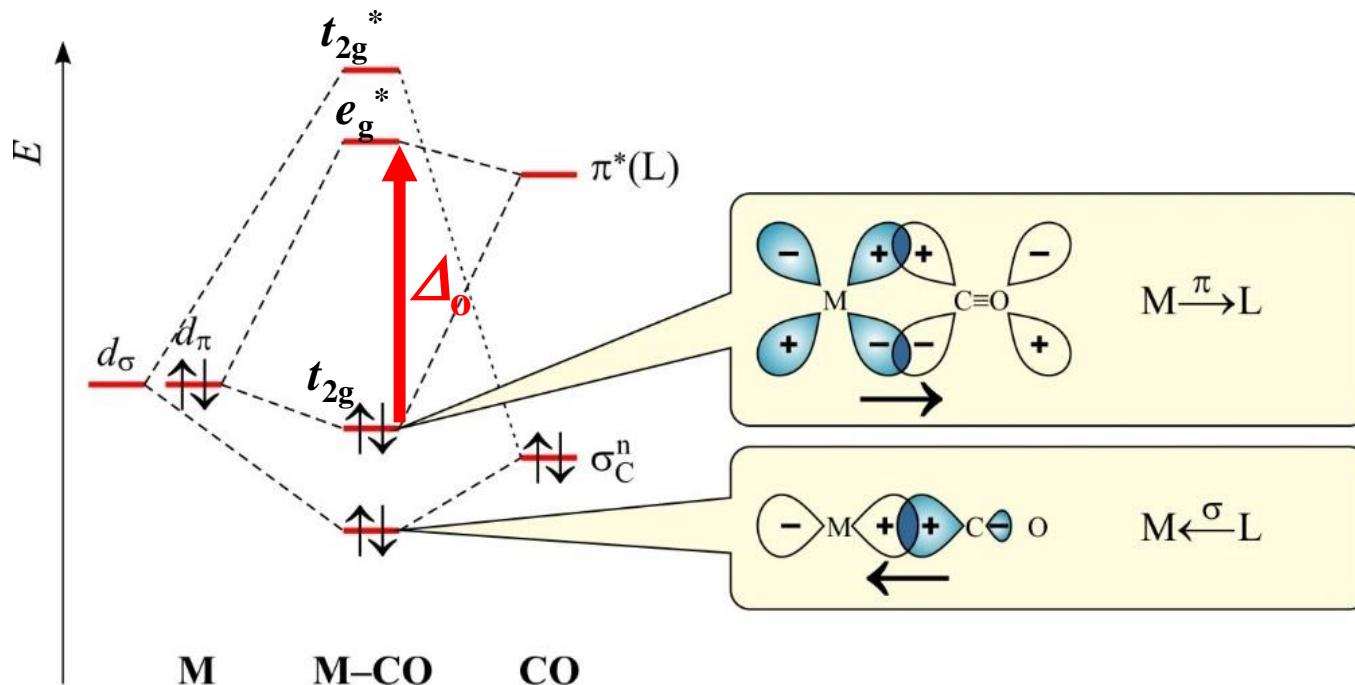
σ - a π donorové ligandy



- Čiastočný MO diagram fluoridokomplexov a schematic k ziazeniu vzniku σ -donorovej $M \leftarrow L$ a π -donorovej väzby $M \leftarrow L$ (červená šípka vyznačuje silu ligandového pol'a)

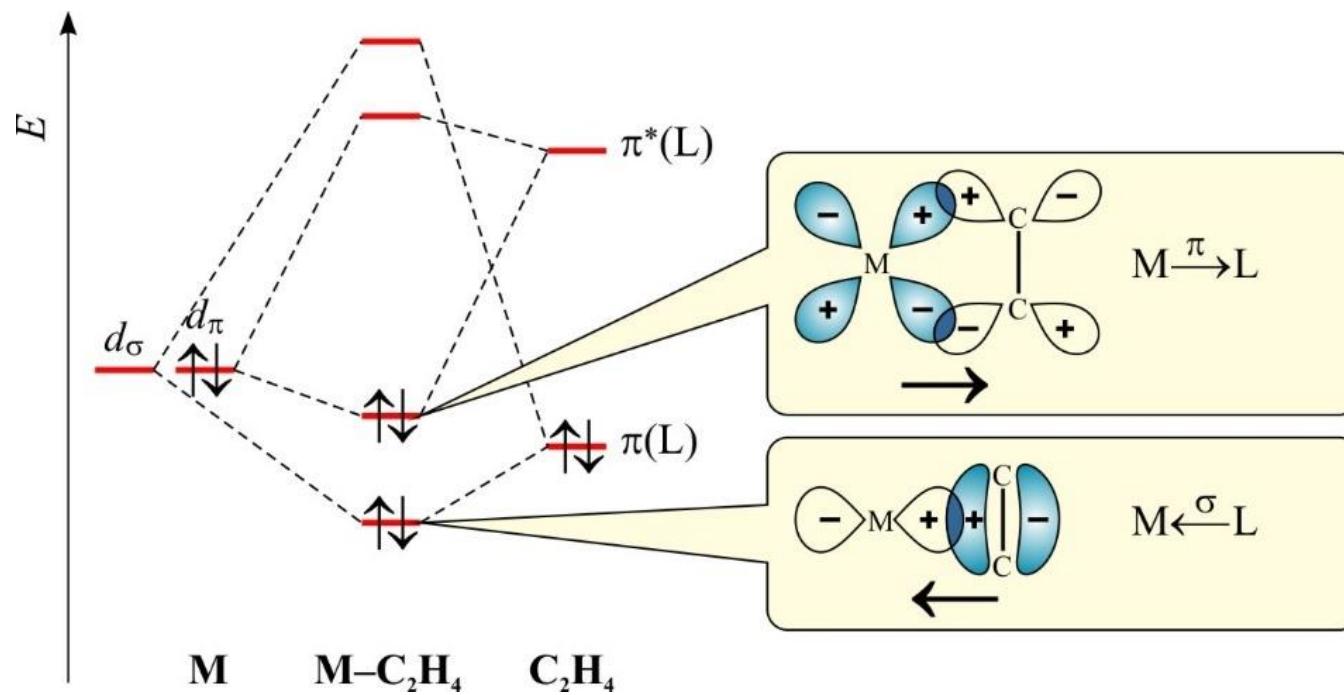
σ -donorové a π -akceptorové ligandy

- vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne π -väzbu
- π - akceptorová väzba vzniká tak, že obsadené orbitály centrálneho 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 s π -väzbovým elektrónovým párom

- 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. $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_5^-$

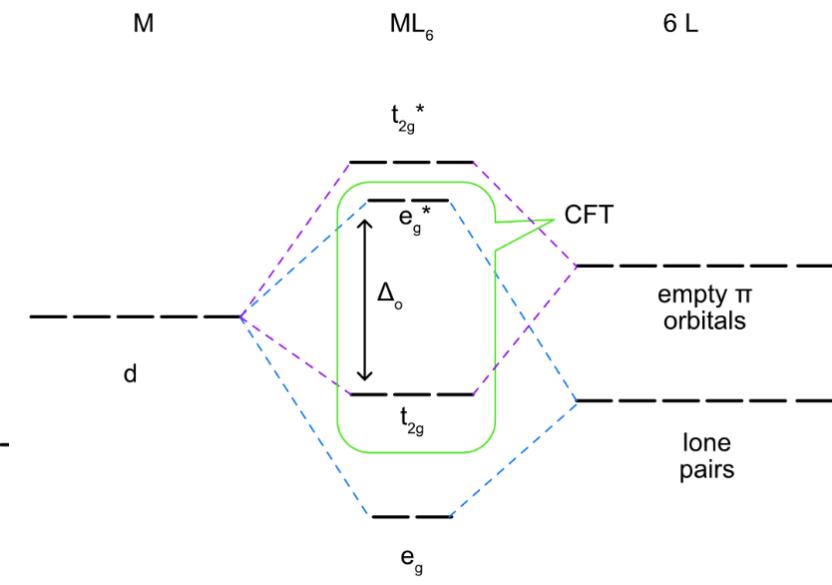
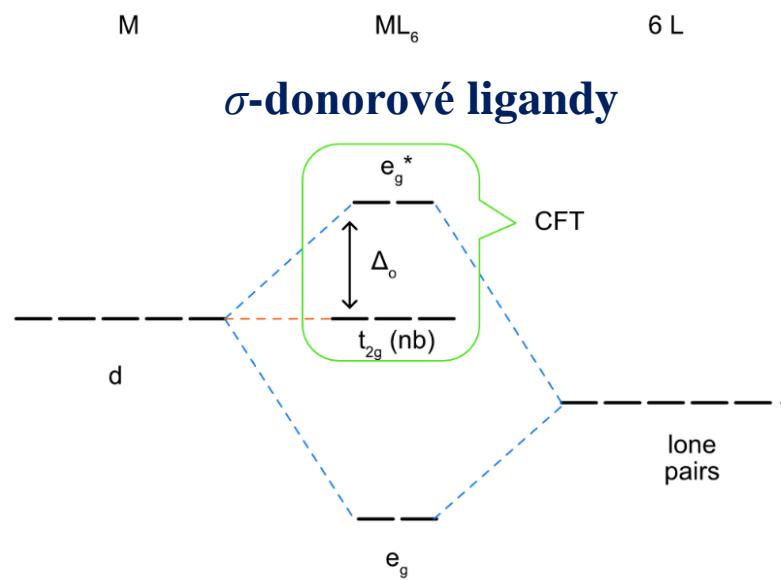
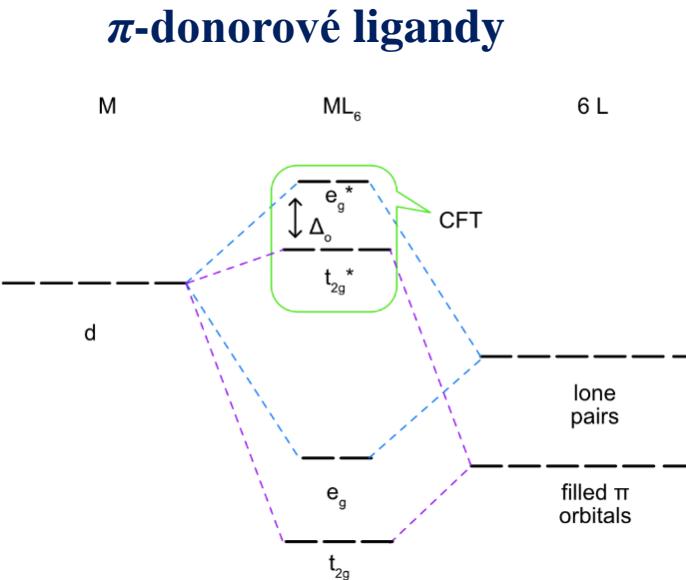


Spektrochemický rad ligandov - vysvetlenie

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

- 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

π -akceptorové ligandy



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
- Absolútна tvrdosť η je kvantitatívnu mierou tvrdosti a mäkkosti LK a LZ

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

- Čím je absolútна 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 velký náboj velká 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	velké 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 , $(\text{RO})_3\text{P}$, 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 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 (gallenit), 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

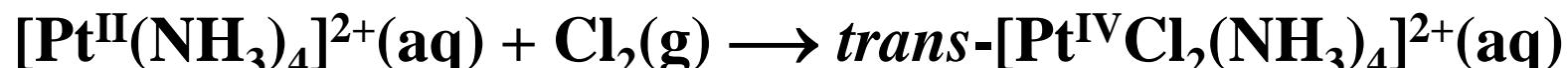
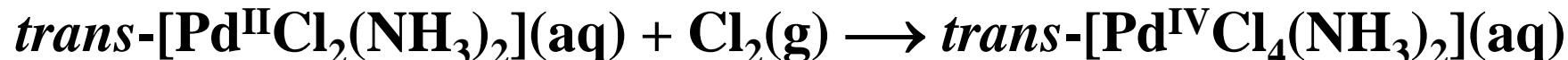
- **adičné reakcie** (adícia ligandu), pri ktorých dochádza k zvyšovaniu koordinačného čísla centrálneho atómu (akceptora elektrónov)
- **eliminačné reakcie** (eliminácia ligandu), pri ktorých sa koordinačné číslo centrálneho atómu znižuje
- **substitučné reakcie**, pri ktorých sa koordinačné číslo centrálneho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

Adičné a eliminačné reakcie

adičné reakcie - dochádza k zvyšovaniu koordinačného čísla centrálneho atómu



oxidačné adície



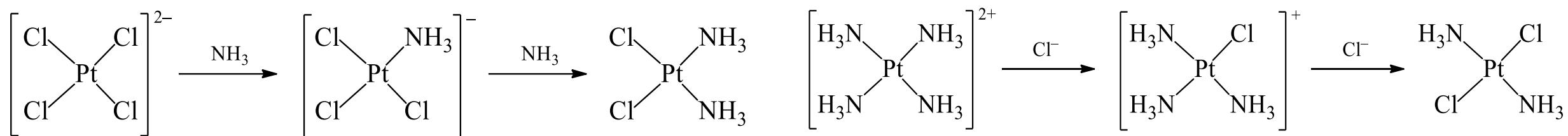
redukčné eliminácie



Substitúcia



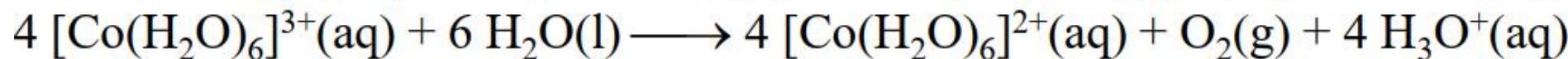
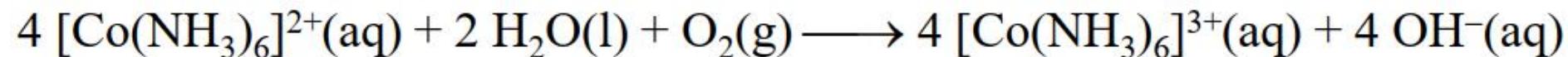
Trans efekt (Čerňajev, 1926)



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 vplyvať 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.

