

8 týždeň
(Chemat II, 2026)

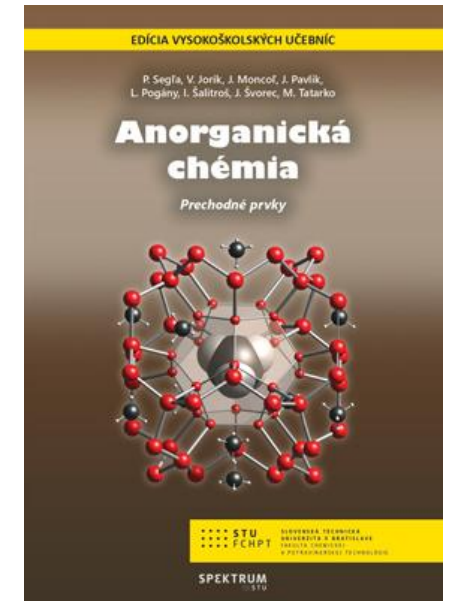
Koordinačné zlúčeniny II

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

Obsah prednášky

Koordináčné zlúčeniny II

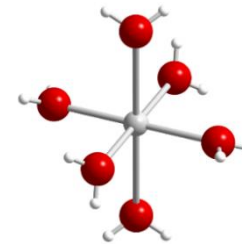
- Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách
- Elektrostatická teória kryštálového poľa
- Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad HSAB
- Príprava koordinačných zlúčenín



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

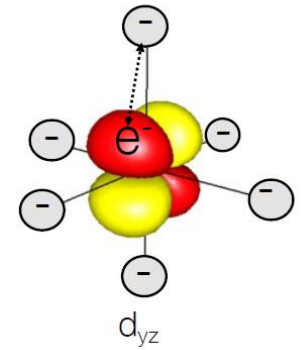
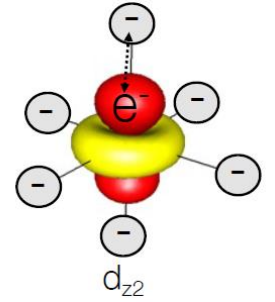
- popisuje ako sa mení energia orbitálov centrálnych atómov ($(n-1)d$ a $(n-2)f$) v závislosti od usporiadania ligandov v priestore
- pôvodne navrhnutá pre kryštalické iónové látky (**H. Bethe**, 1929), aplikovaná na vysvetlenie magnetických, spektrálnych, optických a termodynamických vlastností koordinačných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

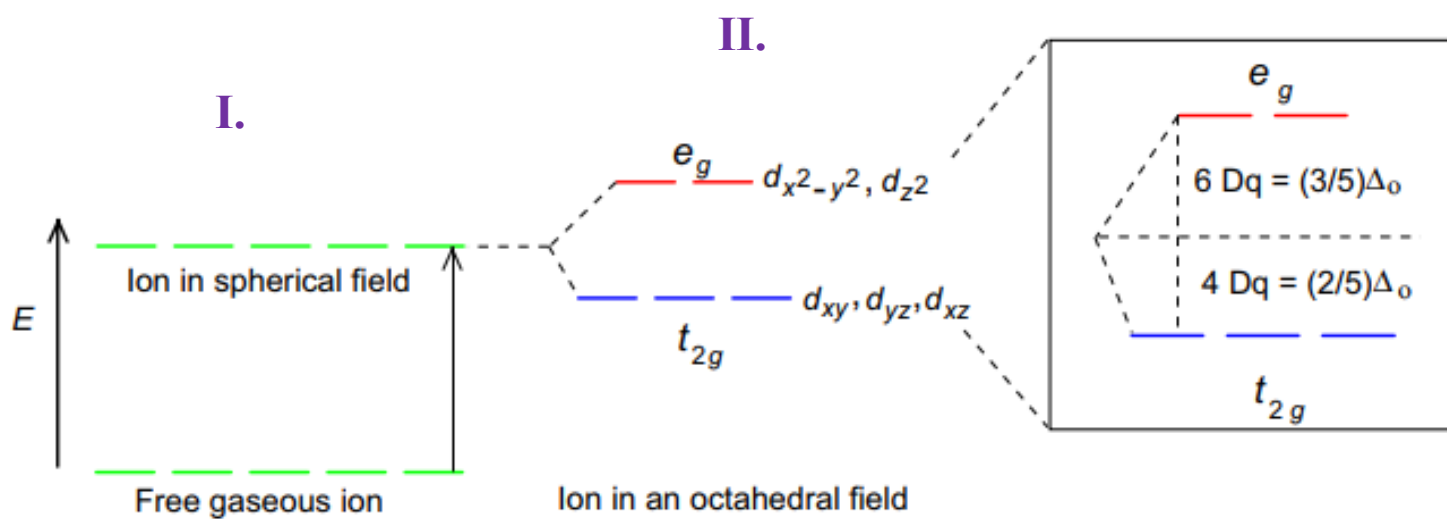
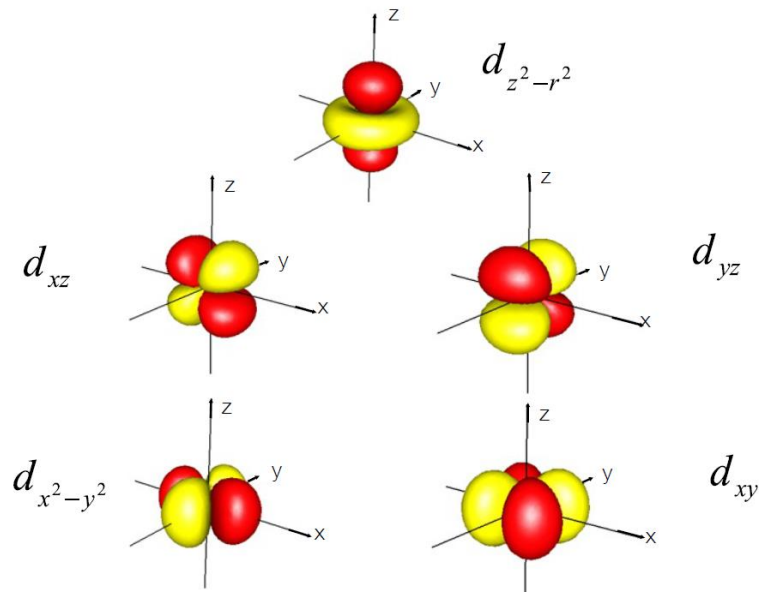
- Ligandy sú stotožnené s bodovými nábojmi
- Medzi centrálnym atómom (Lewisovou kyselinou, napr. Cu^{II}) a ligandom (Lewisovou zásadou, napr. H_2O) uvažujeme len elektrostatické interakcie (Coulombove interakcie)
- V komplexoch prechodných kovov sa energetické hladiny $(n-1)d$ orbitálov v kryštálovom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



➤ *Tvar d orbitálov*

TKP– oktaédrické usporiadanie ligandov

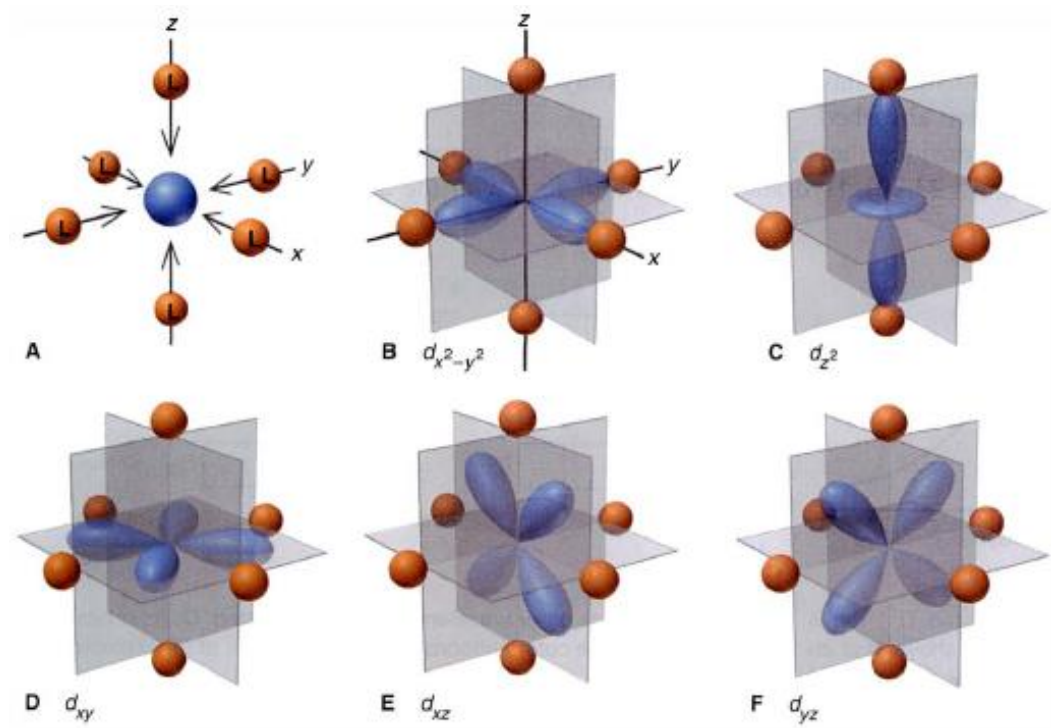
III.



➤ 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***)

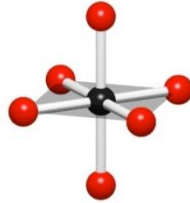


Štiepenie energetických hladín d orbitálov v oktaédrickom kryštálovom poli

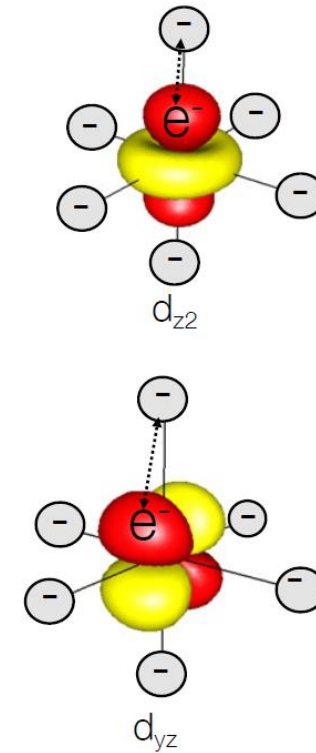
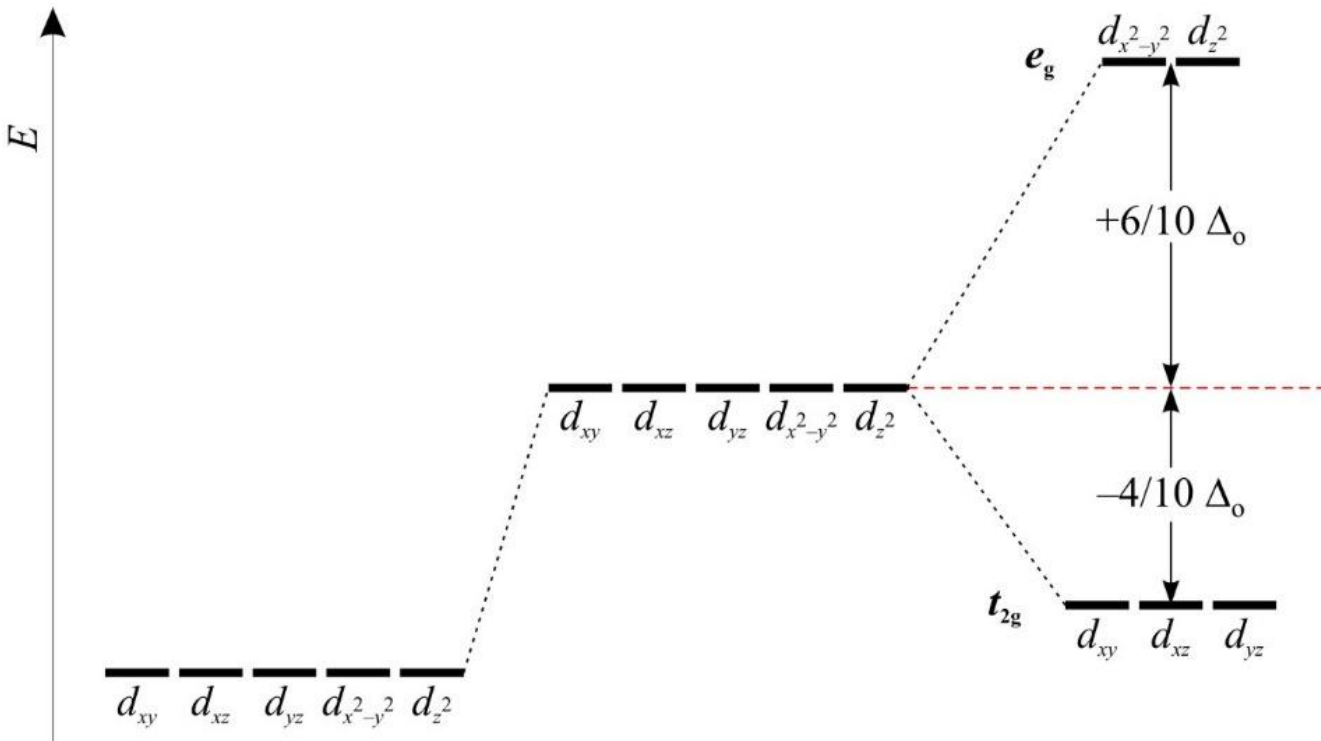
izolovaný atóm v guľovo symetrickom



v oktaédrickom kryštálovom poli



➤ Účinok oktaédrického kryštálového poľa na vybrané d orbitály (e_g a t_{2g})



požiadavka zachovania energetického ťažiska

Spektrochemický rad ligandov

- Ligandy v oktaédrických komplexoch možno zoradiť podľa hodnoty sily kryštálového poľa Δ_0




Slabé pole Δ_0

Zvyšuje sa Δ_0

silné pole Δ_0



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

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

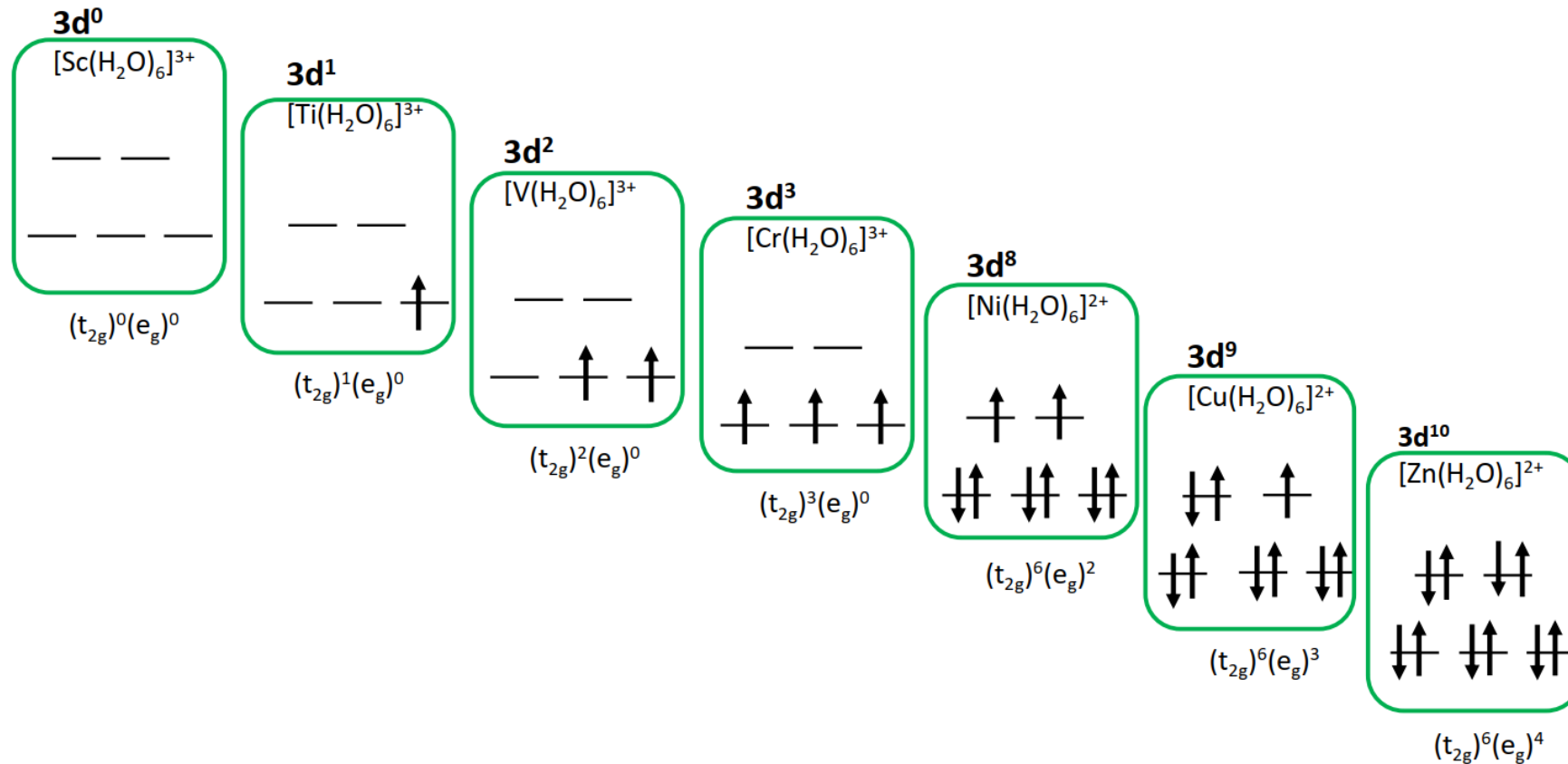
- TKP nedokáže vysvetliť poradie ligandov v spektrochemickom rade !!!!

- 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 $[M(H_2O)_6]^{n+}$

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

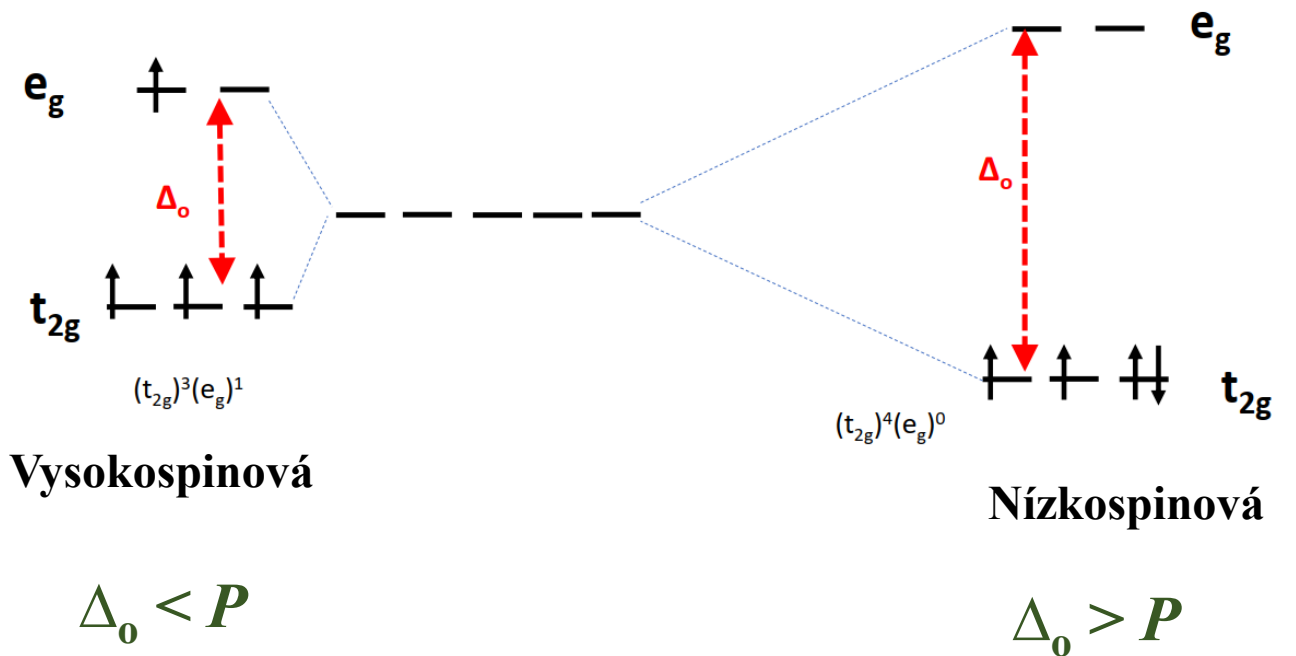
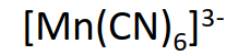
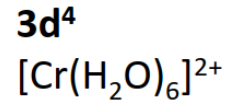


Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch

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

✓ **Vysokospinová konfigurácia**

✓ **Nízko-spinová konfigurácia**



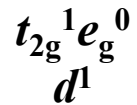
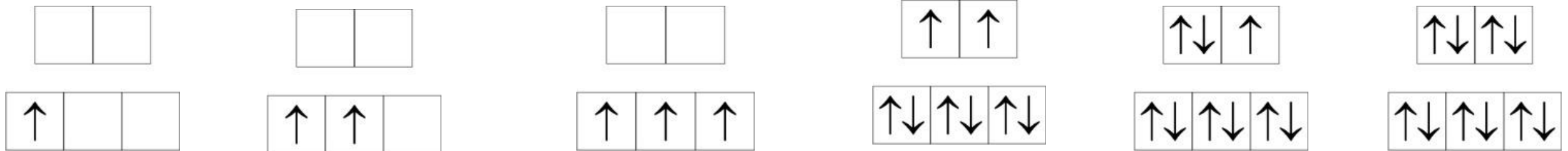
➤ **Energia spárenia P** – energia potrebná na umiestnenie dvoch vzájomne sa odpudzujúcich elektrónov do rovnakého orbitálu

Stabilizačná energia kryštálovým poľom – *CFSE (LSFE)*

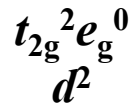
- Umiestnenie d elektrónov na t_{2g} orbitál stabilizuje komplex, zatiaľ čo umiestnenie elektrónov na e_g orbitál destabilizuje komplex

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

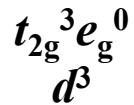
System s d^0-d^3 a d^8-d^{10}



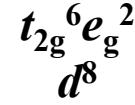
$$CFSE = -0,4\Delta_0$$



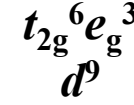
$$CFSE = -0,8\Delta_0$$



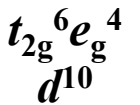
$$CFSE = -1,2\Delta_0$$



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



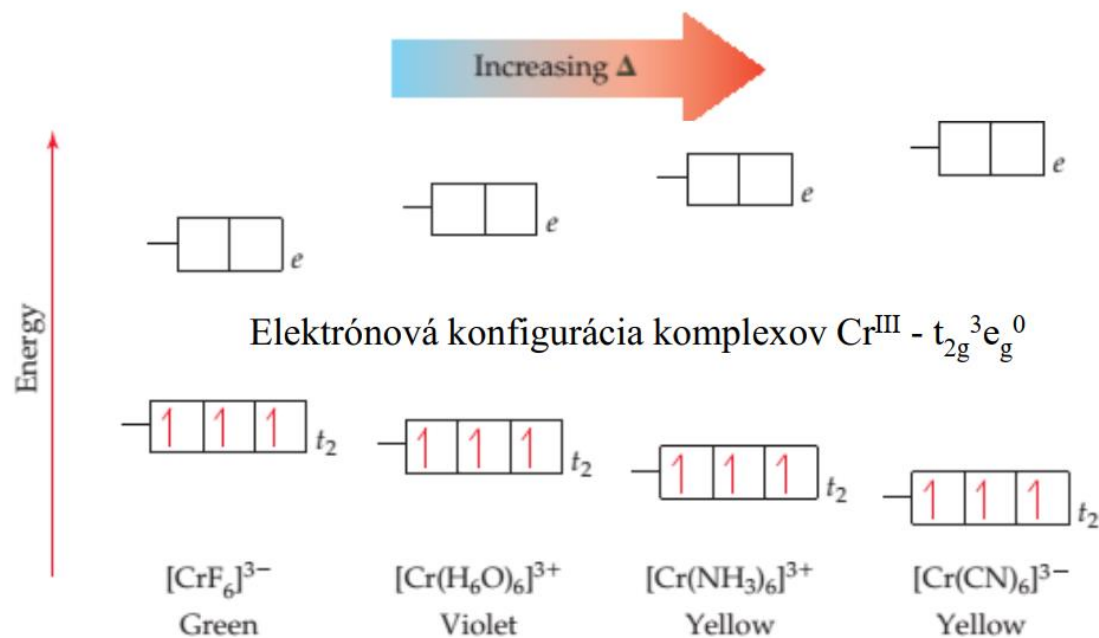
$$CFSE = -0,6\Delta_0$$



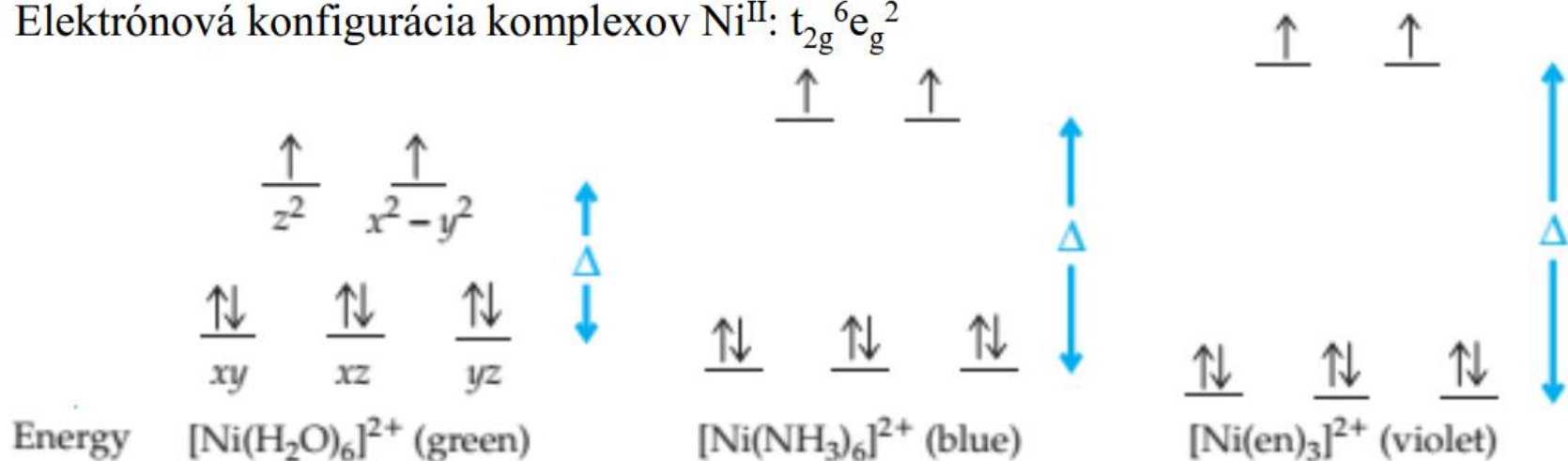
$$CFSE = 0\Delta_0$$

Vplyv kryštálového poľa

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



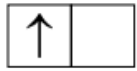
Elektrónová konfigurácia komplexov $Ni^{II}: t_{2g}^6 e_g^2$



Stabilizačná energia kryštálovým poľom – CFSE (LSFE)

System s d^4-d^7

Vysokospinové konfigurácie ($P > \Delta$ (malé hodnoty Δ_0))



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

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

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

$$CFSE = 0\Delta_0$$

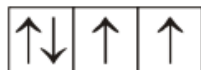
$$t_{2g}^4 e_g^2 (d^6)$$

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

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

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

Nízkokospinové konfigurácie ($P < \Delta$) (veľké hodnoty Δ_0)



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

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

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

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

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

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

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

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

Vysokospinová a nízokospinová konfigurácia d^6 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:

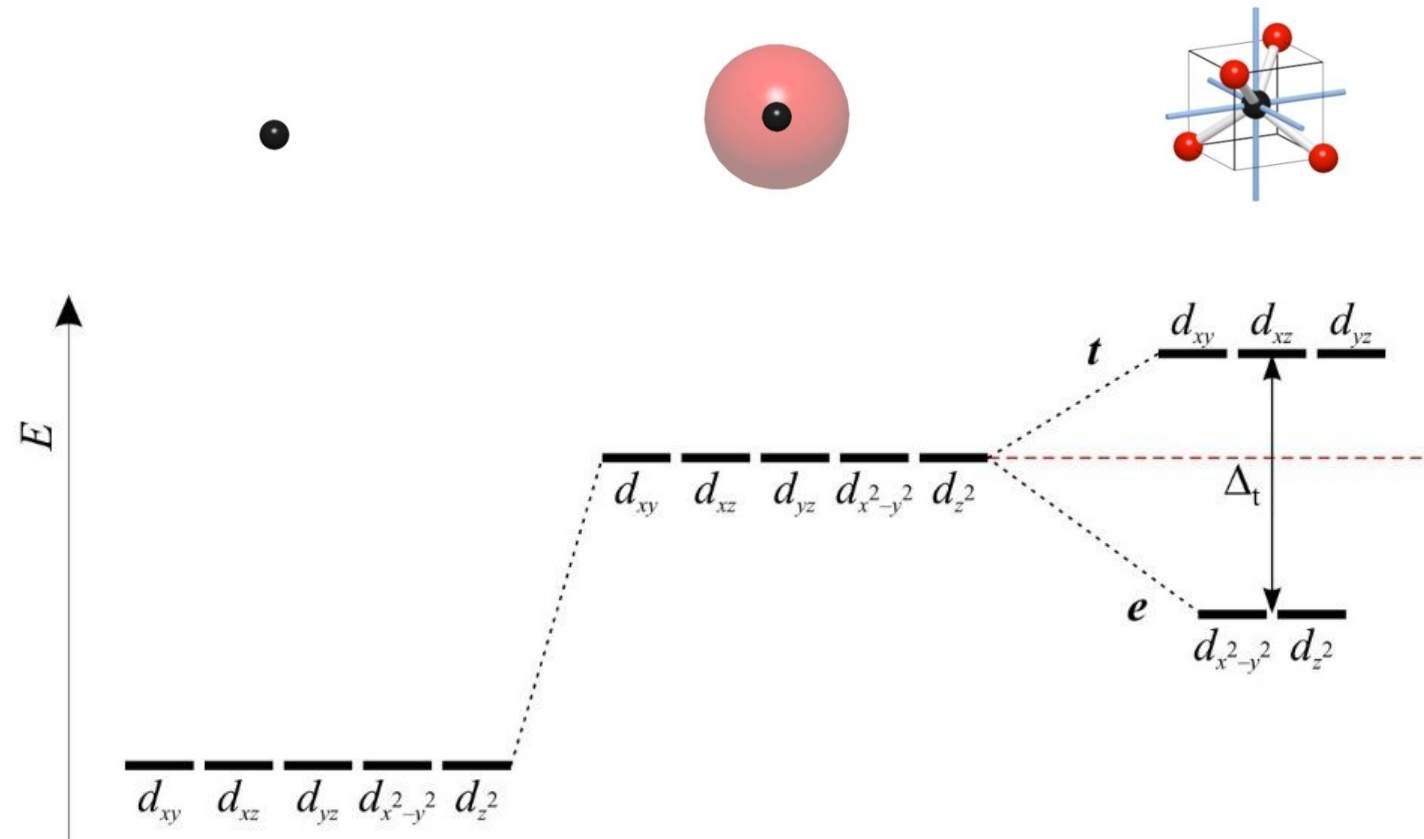


Štiepenia d orbitálov v tetraédrickom poli

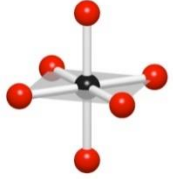
- Opäť dve sady orbitálov e a t_2
- $\Delta_t = 4/9\Delta_0$
- tetraédrické komplexy sú vysokospinové

izolovaný atóm v guľovo symetrickom

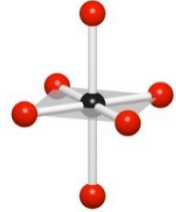
v tetraédrickom kryštálovom poli



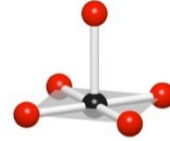
Štiepenia d orbitálov v iných poliach



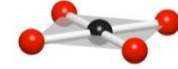
oktaéder



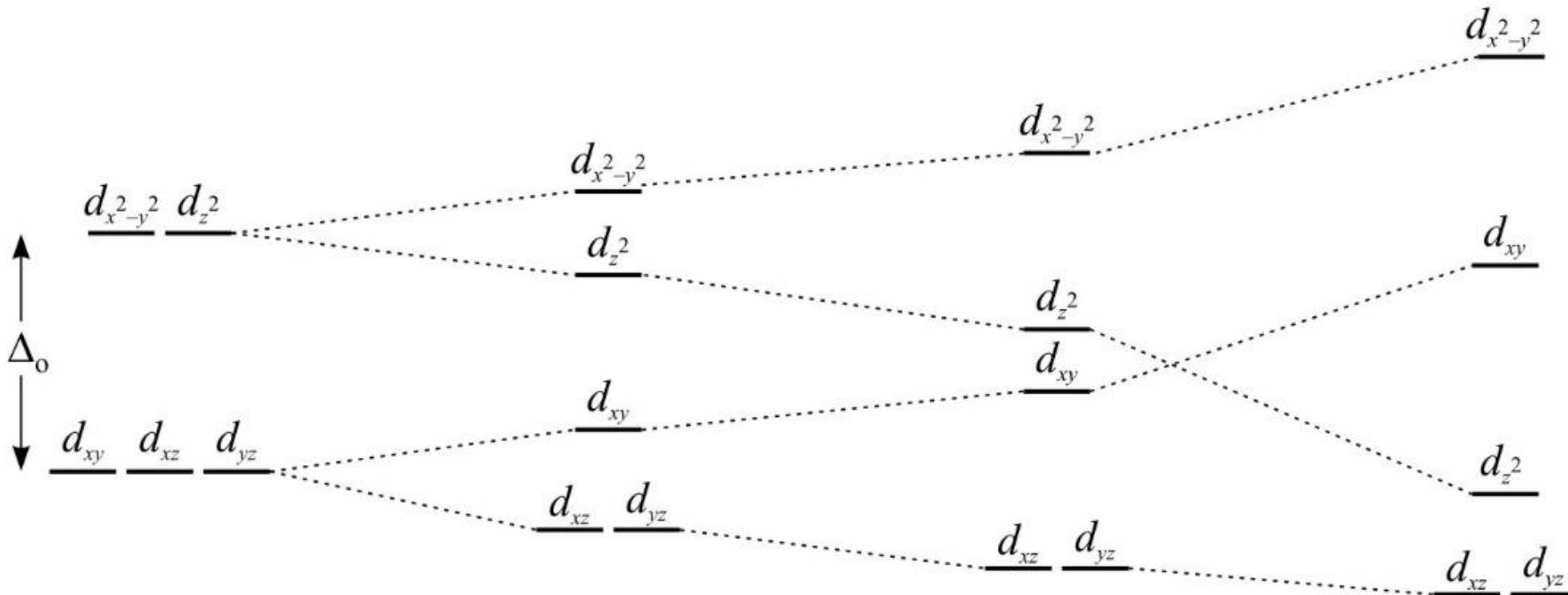
tetragonálna
bipyramída



štvorcová pyramída



štvorec



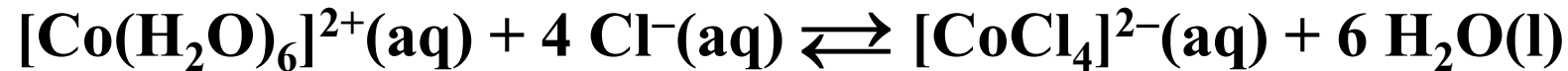
$$\Delta_{\text{št}} = 1.74\Delta_0$$

Dôležité pre
 d^8 systémy

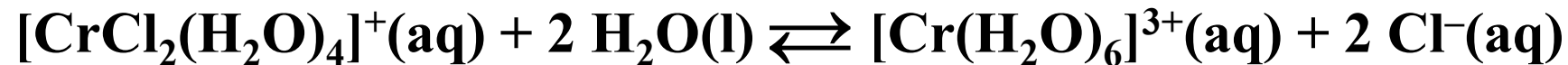
Kineticky labilné a inertné komplexy

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 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 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 katiónov M^{2+} (M je 3d-prechodný prvok) kineticky labilné

Magnetické vlastnosti komplexov

2 druhy magnetického správania:

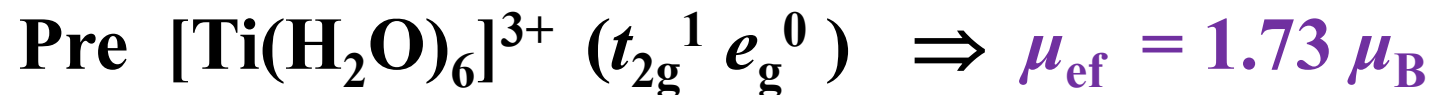
➤ Paramagnetické látky

➤ Diamagnetické látky

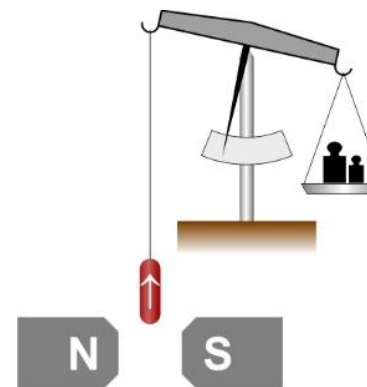
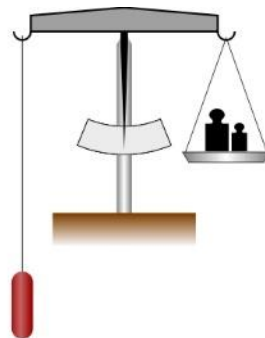
➤ charakterizujeme ich pomocou veličiny efektívneho magnetického momentu μ_{ef} :

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

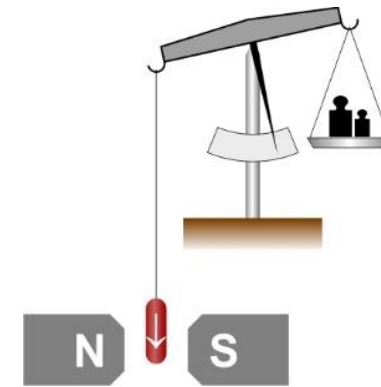
n = počet nespárených elektrónov
 $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$



Magnetické váhy



diamagnet



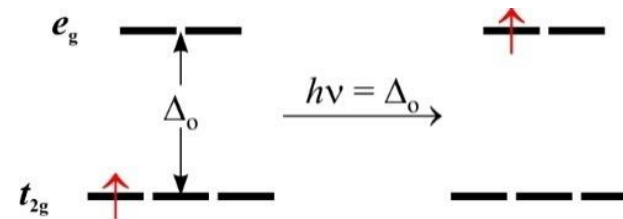
paramagnet

Optické vlastnosti koordinačných zlúčenín – ich farba

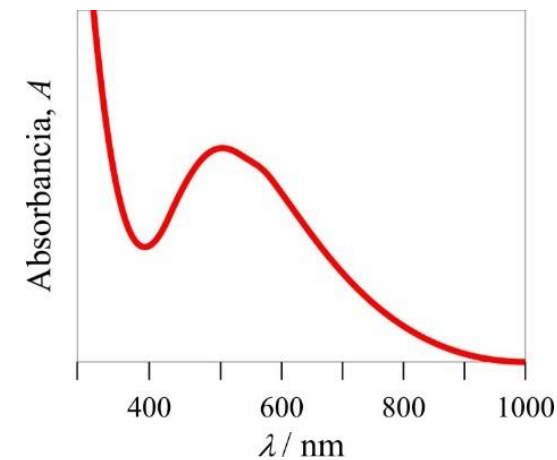
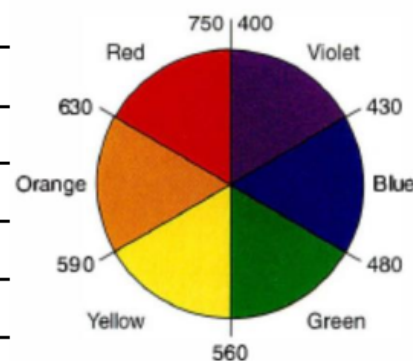


Ti³⁺ Cr³⁺ Mn²⁺ Fe³⁺ Co²⁺ Ni²⁺ Cu²⁺ [M(H₂O)₆]ⁿ⁺

Elektrónový prechod d¹ 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 [Ti(H₂O)₆]³⁺

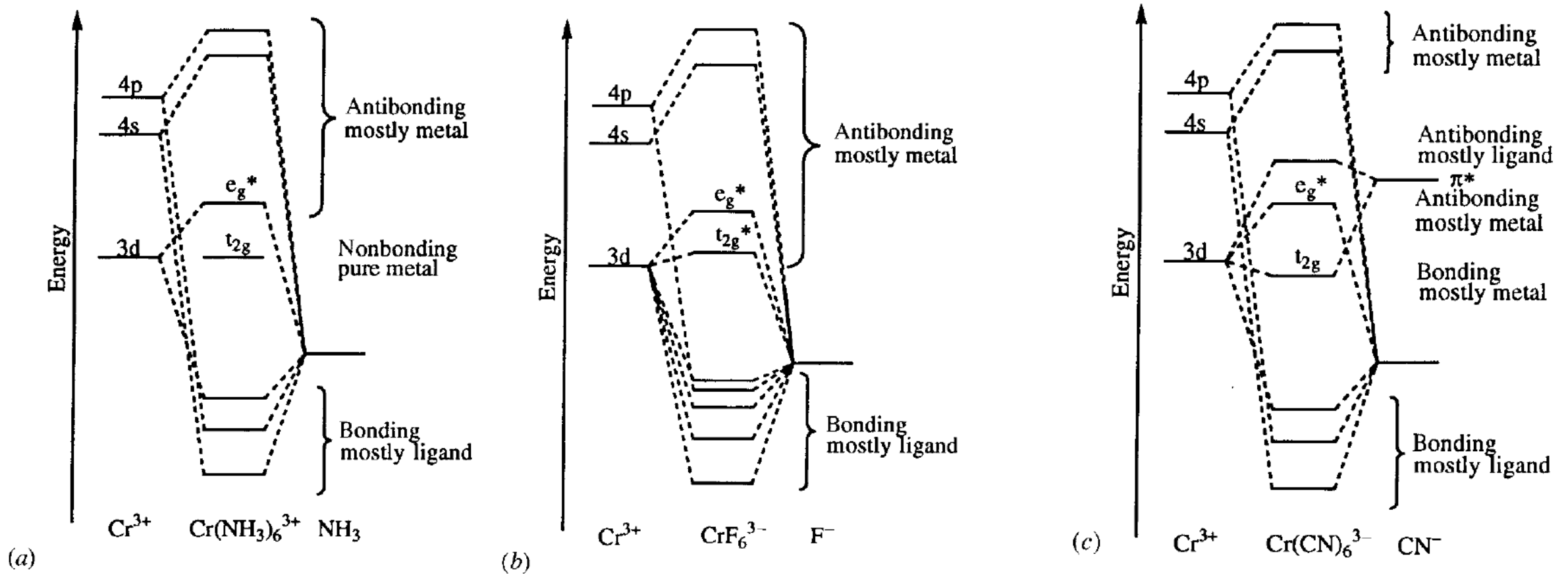
Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách

- ✓ Teória valenčných väzieb (hybridizácia)
- ✓ Teória molekulových orbitálov v podobe teórie ligandového poľa

Teória ligandového poľa - TLP

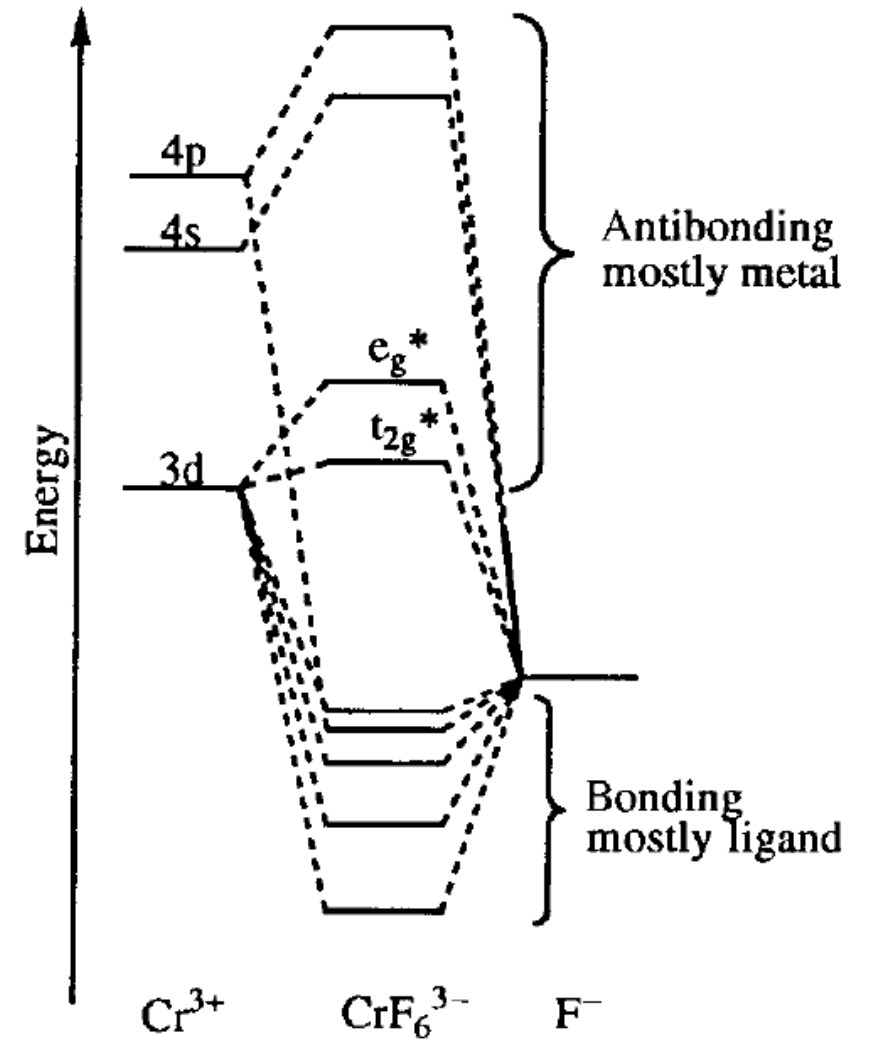
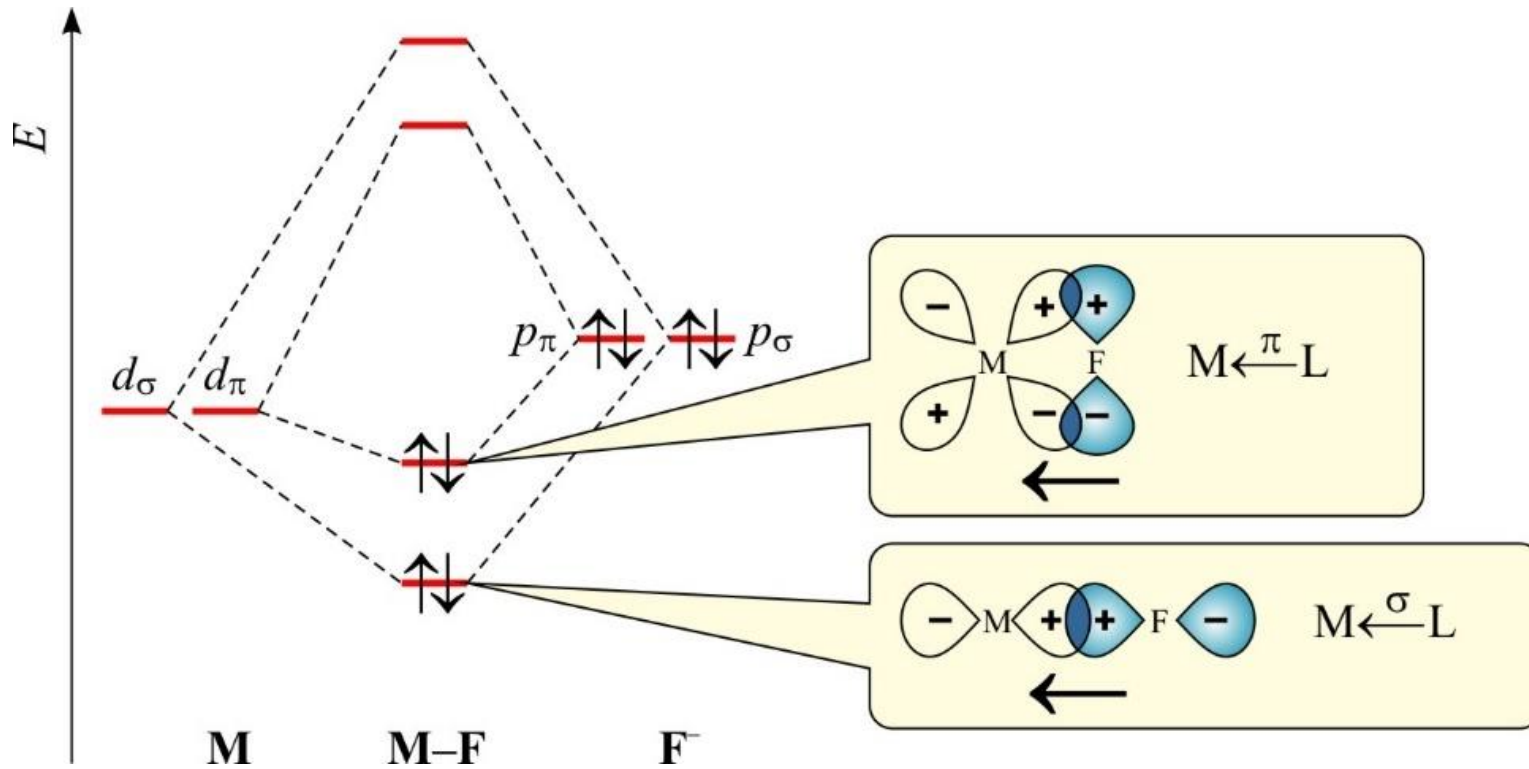
- popisuje väzbové pomery v koordinačných zlúčeninách
- Ide o teóriu MO s využitím pojmového aparátu TKP
- Centrálny atóm (LK) častice s energeticky vhodnými neobsadenými atómovými orbitálmi využíva na väzbu z ligandami $(n-1)d$, ns a np ($n = 4, 5, 6$) orbitály
v oktaédrickej geometrii: σ väzby sa tvoria 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, obsahujúca 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

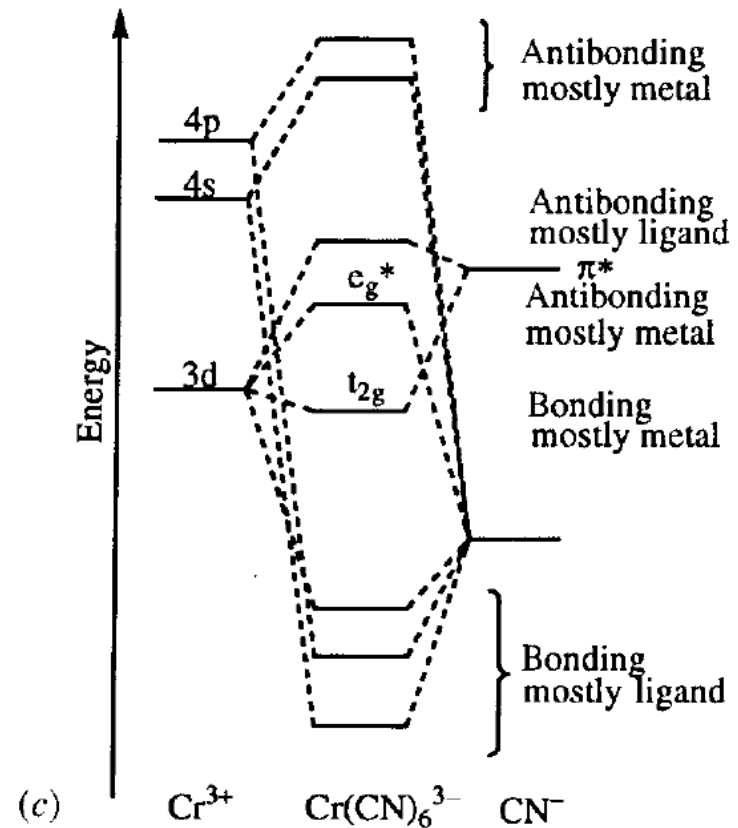
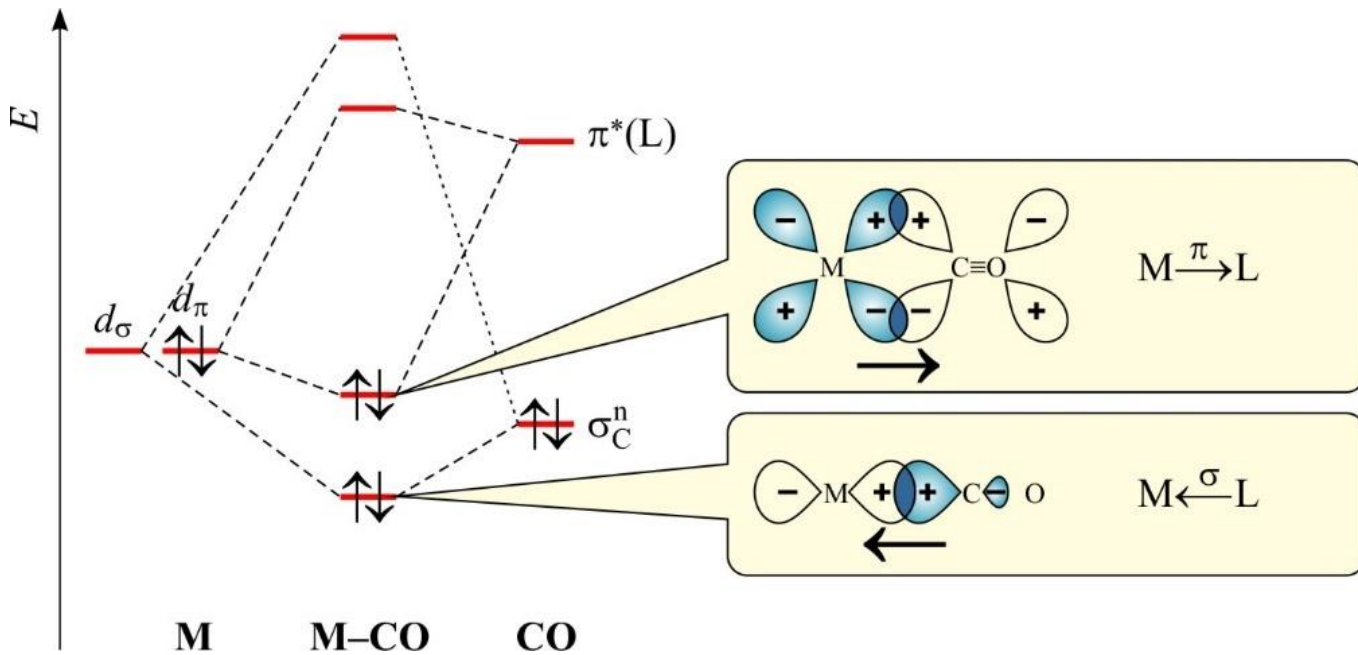
σ - a π donorové ligandy



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

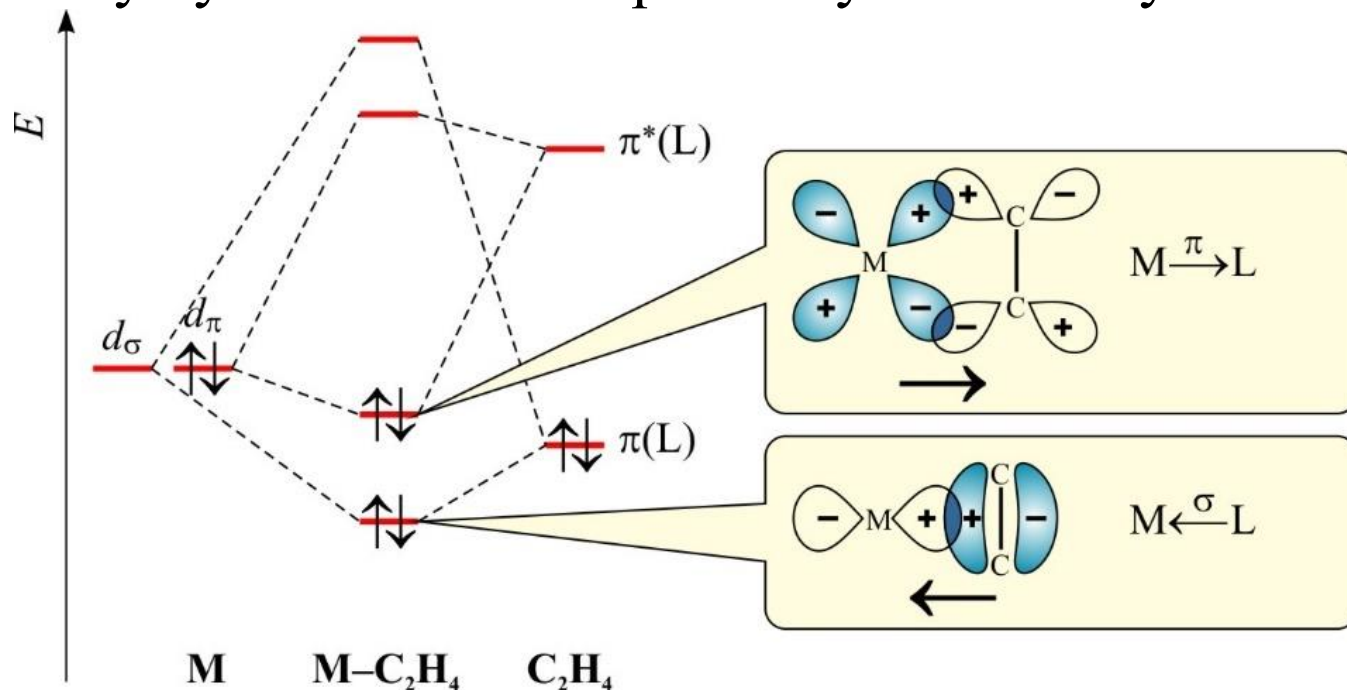
σ -donorové a π -akceptorové ligandy

- 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

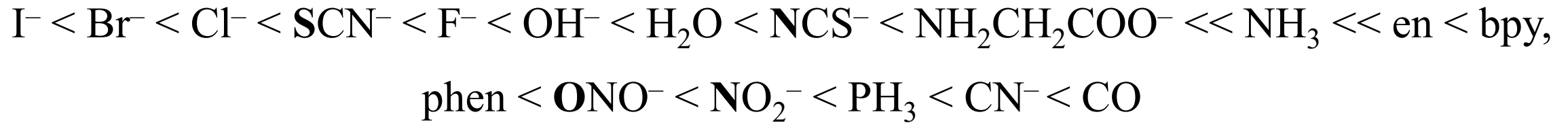


σ -donorové a π -akceptorové ligandy

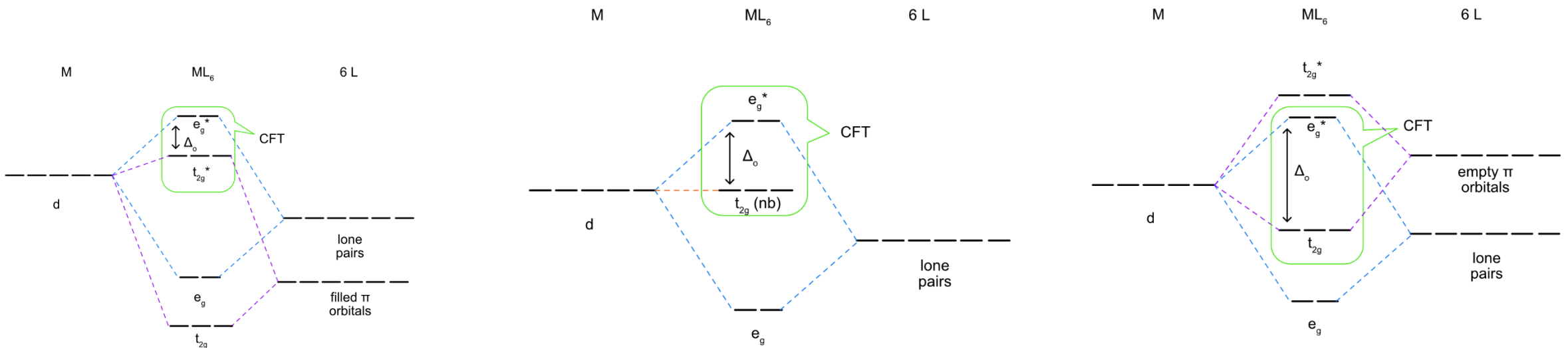
- Akceptorová schopnosť ligandov rastie s prítomnosťou elektronegatívnych substituentov
- ✓ PF_3 lepším π -akceptorom ako PCl_3 alebo PBr_3
- ✓ σ -donorové vlastnosti uvedených zlúčenín PX_3 majú opačný trend
- donorovým elektrónovým párom môže byť aj π -väzbový elektrónový pár $\text{C}=\text{C}$, resp. $\text{C}\equiv\text{C}$, 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 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 $\log K_1$ kationov $[\text{FeX}]^{2+}$ 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

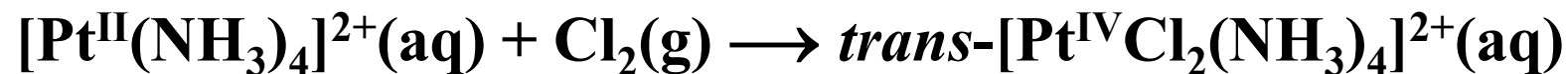
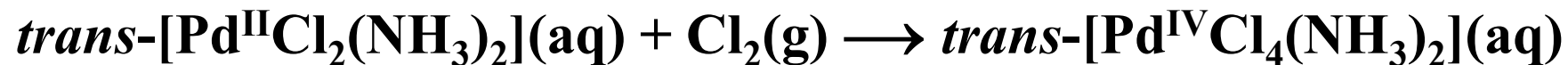
- **adičné reakcie** (adícia ligandu), pri ktorých dochádza k zvyšovaniu koordinačného čísla centrálného atómu (akceptora elektrónov)
- **eliminačné reakcie** (eliminácia ligandu), pri ktorých sa koordinačné číslo centrálného atómu znižuje
- **substitučné reakcie**, pri ktorých sa koordinačné číslo centrálného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



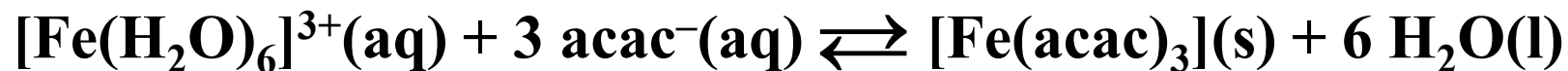
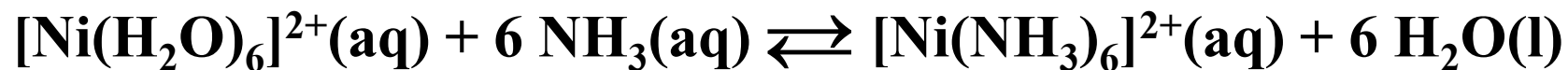
oxidačné adície



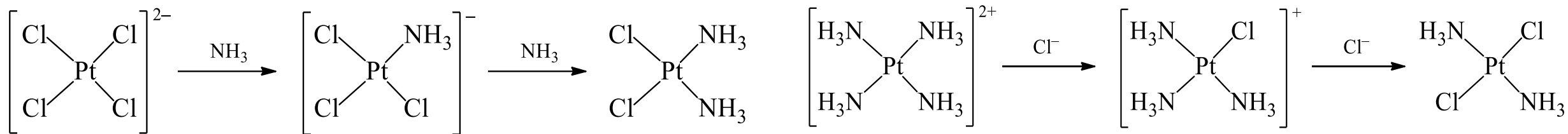
redukčné eliminácie



Substitúcia



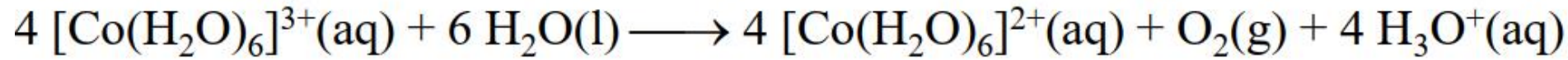
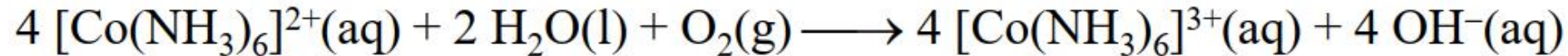
Trans efekt (Čerňajev, 1926)



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.

