

Povinne voliteľný predmet pre letný semester II. ročník/III. ročník (konverzný)

A419C0_4B *Chémia koordinačných zlúčenín*

Koordinačné zlúčeniny II

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

94. Elektrostatická teória kryštálového poľa.

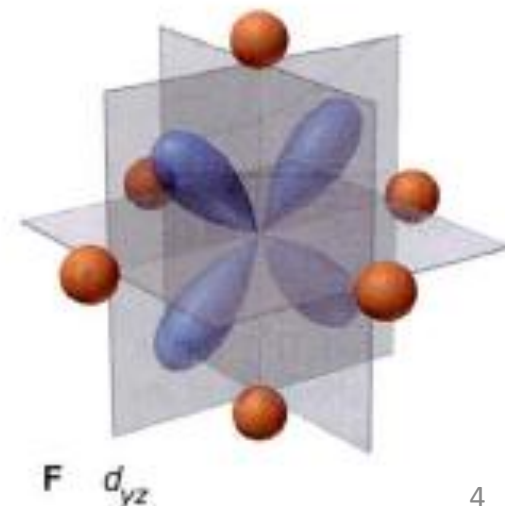
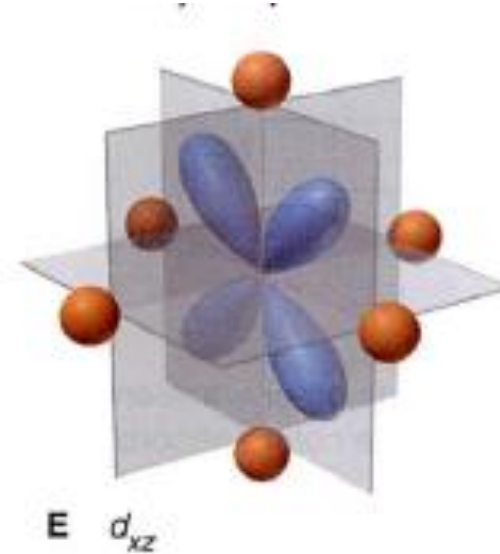
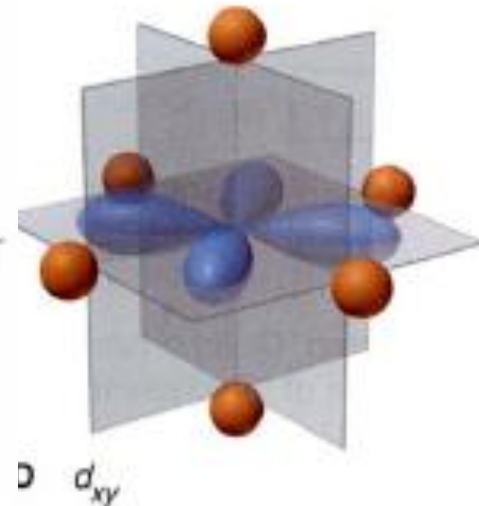
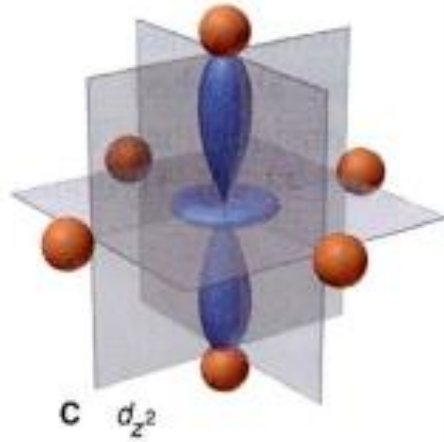
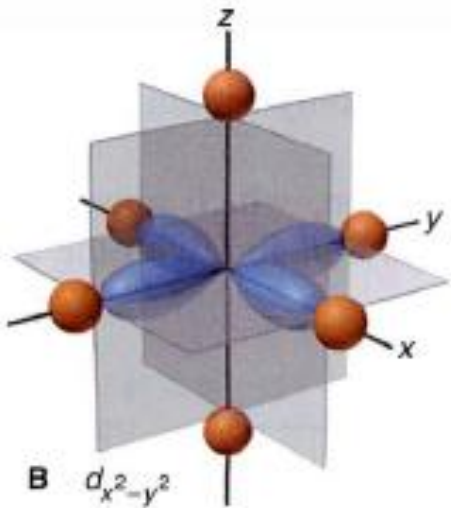
- a. Ktorý z nasledujúcich železitých komplexných aniónov – hexakyanidoželezitanový a tetrachloridoželezitanový je vysokospinový a ktorý nízko-spinový. Tvrdenie zdôvodnite.
- b. Vysvetlite rozdielne hodnoty energie štiepenia Δ_o pre nasledujúce komplexy kobaltu:
a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: $\Delta_o = 22900 \text{ cm}^{-1}$, b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: $\Delta_o = 10200 \text{ cm}^{-1}$.
- c. V tabuľke sú uvedené hodnoty parametra štiepenia Δ_o pre štyri oktaédrické komplexy chrómu. Vysvetlite rozdiely v hodnotách.

| Komplex | $\Delta_o / \text{cm}^{-1}$ |
|--|-----------------------------|
| $[\text{CrF}_6]^{3-}$ | 15000 |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | 17400 |
| $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 26600 |

- d. Napíšte elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu a počet nespárených elektrónov v oktaédrickom anióne $[\text{MnF}_6]^{2-}$?
- e. Z nasledujúcich dvojíc vyberte komplex s väčšou hodnotou Δ_o . Zdôvodnite svoje tvrdenie.
a) $[\text{MnF}_6]^{2-}$ a $[\text{ReF}_6]^{2-}$, b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

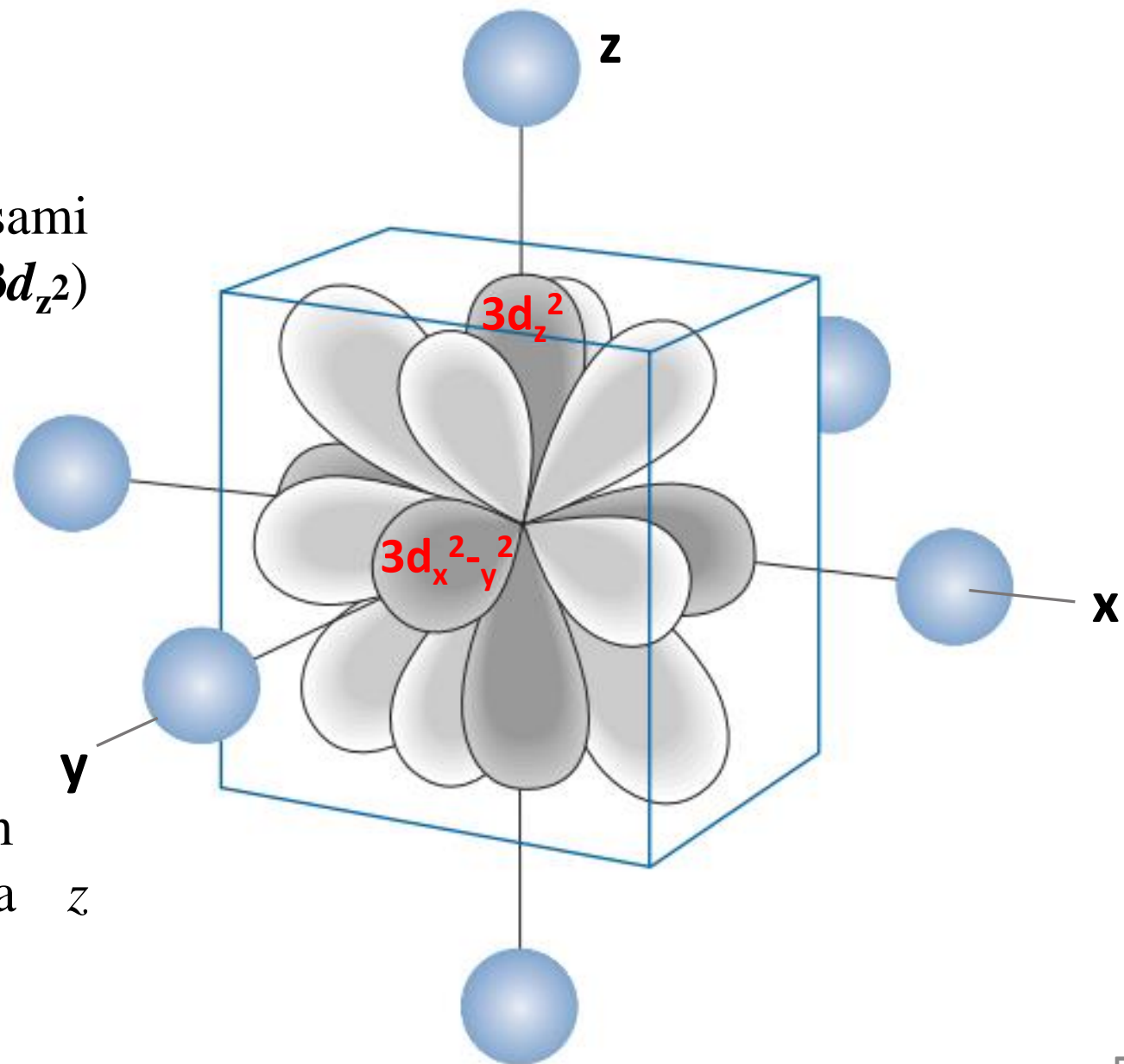
Elektrostatická teória kryštálového poľa

- Elektrostatická teória kryštálového poľa (TKP) posudzuje vplyv ligandov na elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu, pričom donorové atómy sa pokladajú za záporné bodové náboje.
- Ak atóm alebo ión prechodného prvku nie je obklopený ligandmi, jeho d -orbitály majú rovnakú energiu. Podľa TKP dochádza v komplexoch k odpuďzovaniu medzi záporne nabitými elektrónmi v d -orbitáloch centrálného atómu a zápornými nábojmi ligandov. Keďže d -orbitály majú rôznu priestorovú orientáciu, sú od ligandov aj rozdielne vzdialené. Kombináciou odpuďzovania a rôznej orientácie d -orbitálov dochádza k tomu, že päť d -orbitálov v komplexoch nemá rovnakú energiu. Hovoríme, že energetické hladiny d -orbitálov sa štiepia.
- V oktaédrických komplexoch typu $[ML_6]$ so šiestimi ligandmi umiestnenými pozdĺž osí x , y a z sa energia atómových orbitálov $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} , ležiacich na osiach súradnicového systému je v dôsledku elektrostatického odpuďzovania medzi elektrónmi väčšia, pretože sú k ligandom bližšie. Tieto dva orbitály označujeme v oktaédrických komplexoch ako e_g -orbitály. Energia orbitálov d_{xz} , d_{xy} a d_{yz} orientovaných mimo osí súradnicového systému naopak relatívne klesne, pretože ich laloky sú od ligandov vzdialenejšie. Tieto tri orbitály označujeme ako t_{2g} -orbitály.



Oktaédrické kryštálové pole

Tri d orbitály (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) ležia medzi osami súradnicovej sústavy, zvyšné dva ($3d_{x^2-y^2}$ a $3d_{z^2}$) ležia na osiach súradnicového systému.

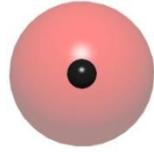


Donorové atómy v oktaédrickom kryštálovom poli sú umiestnené na osiach x , y a z súradnicového systému.

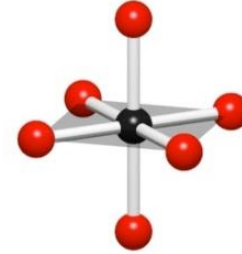
Oktaédrické kryštálové pole



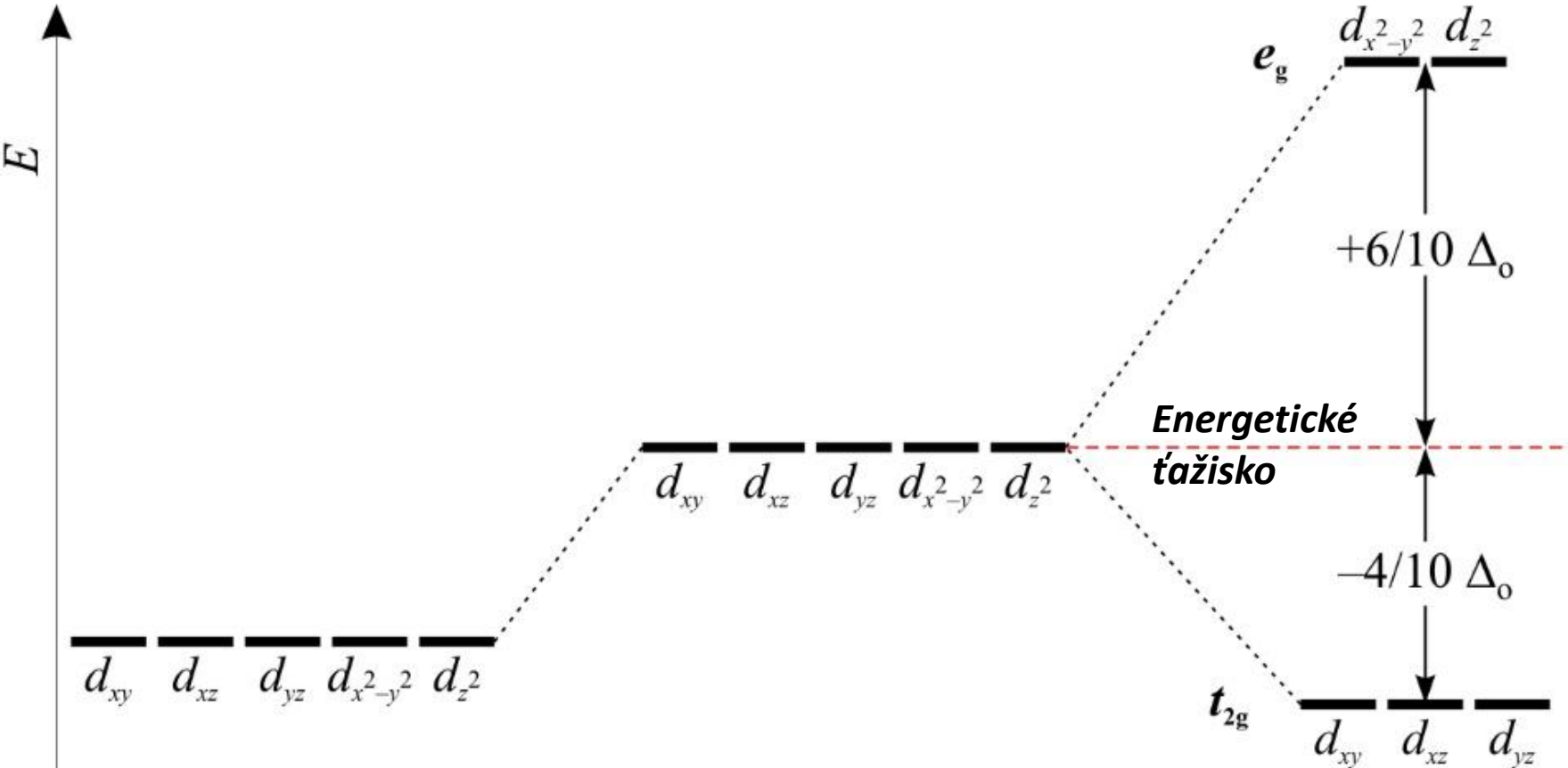
Izolovaný CA.
Donorové atómy
neovplyvňujú d orbitály



CA v guľovo-symetrickom
kryštálovom poli



CA v oktaédrickom
kryštálovom poli



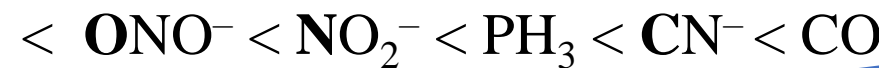
Mierou veľkosti rozštiepenia energetických hladín d -orbitálov je experimentálne dostupná veličina označovaná ako Δ_o , ktorý udáva **silu kryštálového poľa**.

Sila kryštálového poľa Δ_o

i) vlastnosti ligandu - spektrochemický rad ligandov



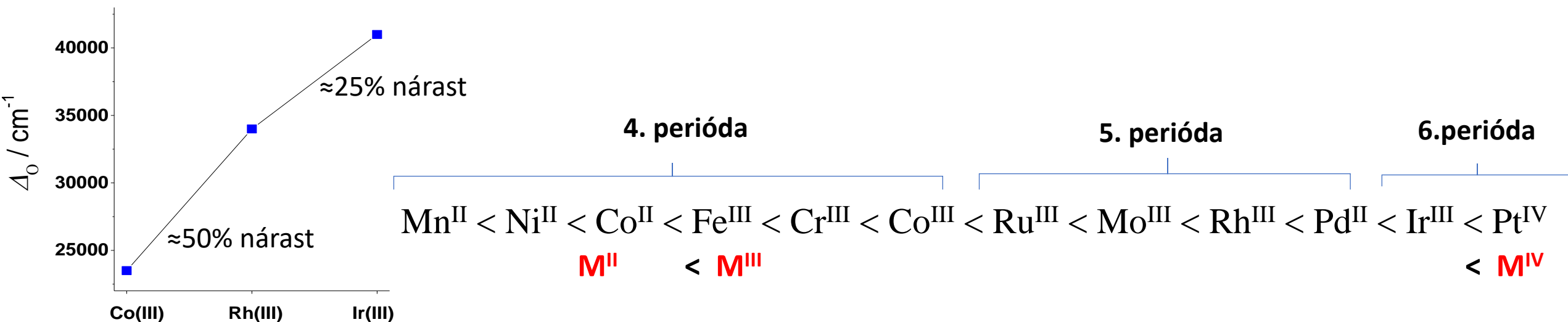
malé štiepenie energetických hladín d -orbitálov $< NCS^- < NH_2CH_2COO^- \ll NH_3 \ll en < bpy, phen <$



ii) vlastnosti centrálného atómu

- Δ_o sa zväčšuje so zvyšujúcim sa oxidačným číslom CA
- Δ_o sa zväčšuje s prechodom zo 4. do 6. periódy PSP

veľké štiepenie energetických hladín d -orbitálov



Stabilizačná energia kryštálového poľa CFSE

$$CFSE = [-0.4 n_1(t_{2g}) + 0.6 n_2(e_g)] \Delta_o + nP$$

n_1 počet elektrónov v orbitáloch t_{2g}

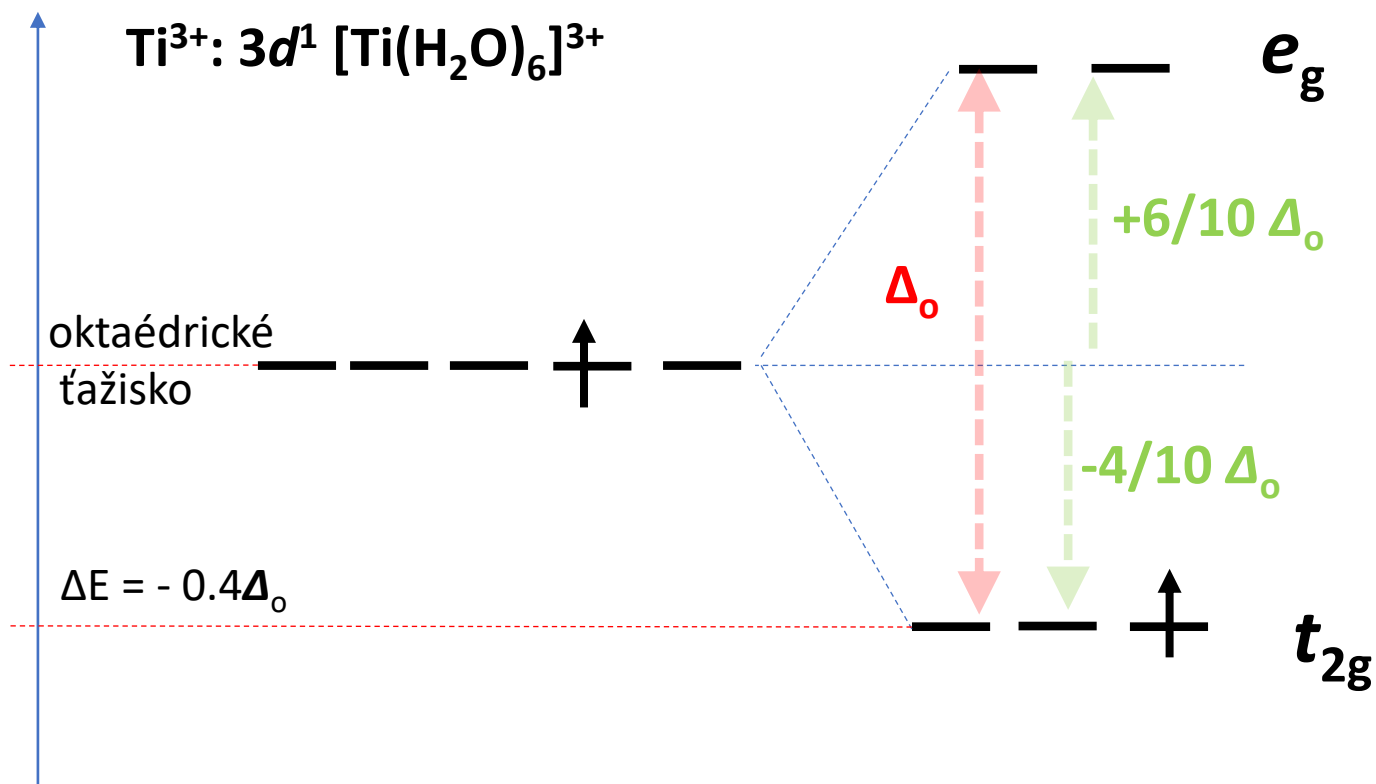
n_2 počet elektrónov v orbitáloch e_g

n počet nových elektrónových párov v orbitáloch t_{2g} a e_g

vzhľadom na pôvodnú situáciu piatich degenerovaných d -orbitálov

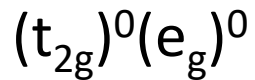
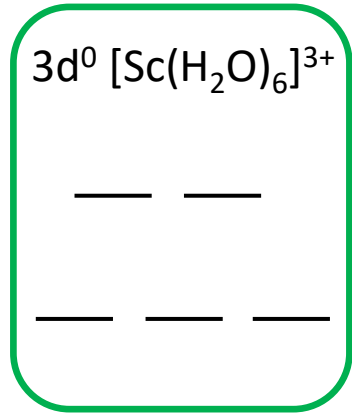
P – energia spárenia dvoch elektrónov

Energia

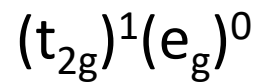
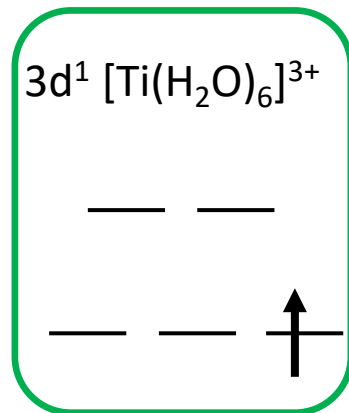


$$CFSE = [-0.4 \times 1 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 0 \times P = -0.4 \Delta_o$$

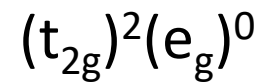
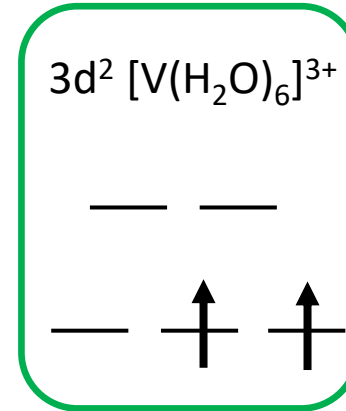
Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch



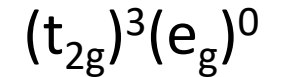
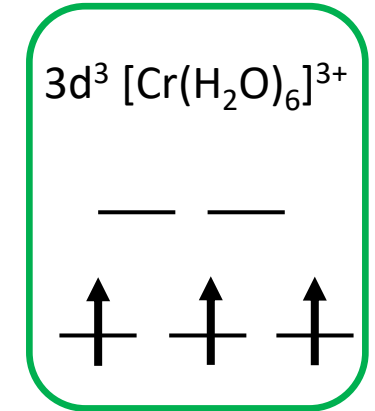
$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 0]\Delta_o + 0 \times P \\ &= \mathbf{0\Delta_o} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 1]\Delta_o + 0 \times P = \\ &= \mathbf{-0.4\Delta_o} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 2]\Delta_o + 0 \times P = \\ &= \mathbf{-0.8\Delta_o} \end{aligned}$$

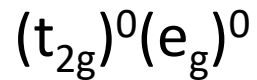
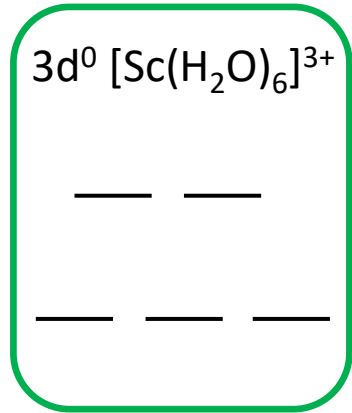


$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 3]\Delta_o + 0 \times P = \\ &= \mathbf{-1.2\Delta_o} \end{aligned}$$

Efektívny magnetický moment: $\mu_{\text{ef}} = \sqrt{n(n+2)} \mu_{\text{B}}$

n – počet nespárených elektrónov

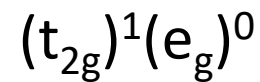
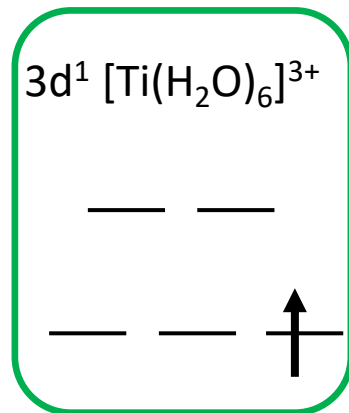
Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 0]\Delta_o + 0 \times P \\ &= \mathbf{0\Delta_o} \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{ef}} = 0 \mu_{\text{B}}$$

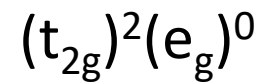
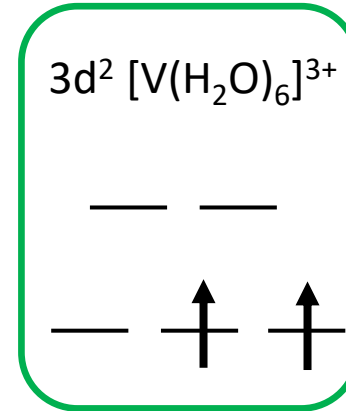
diamagnetický



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 1]\Delta_o + 0 \times P \\ &= \mathbf{-0.4\Delta_o} \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_{\text{B}} = \sqrt{3} \mu_{\text{B}}$$

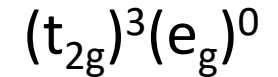
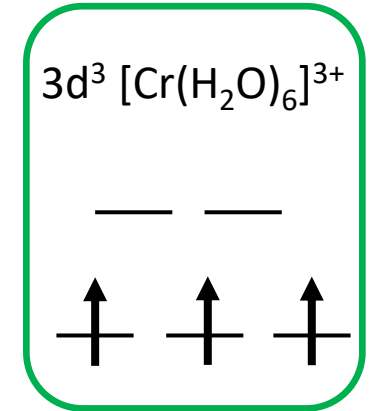
paramagnetický



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 2]\Delta_o + 0 \times P \\ &= \mathbf{-0.8\Delta_o} \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2+2)} \mu_{\text{B}} = \sqrt{8} \mu_{\text{B}}$$

paramagnetický



$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= [-0.4 \times 3]\Delta_o + 0 \times P \\ &= \mathbf{-1.2\Delta_o} \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{3(3+2)} \mu_{\text{B}} = \sqrt{15} \mu_{\text{B}}$$

paramagnetický

Stabilizačná energia kryštálového poľa CFSE



$$\text{CFSE} = [-0.4 n_1(t_{2g}) + 0.6 n_2(e_g)] \Delta_o + nP$$

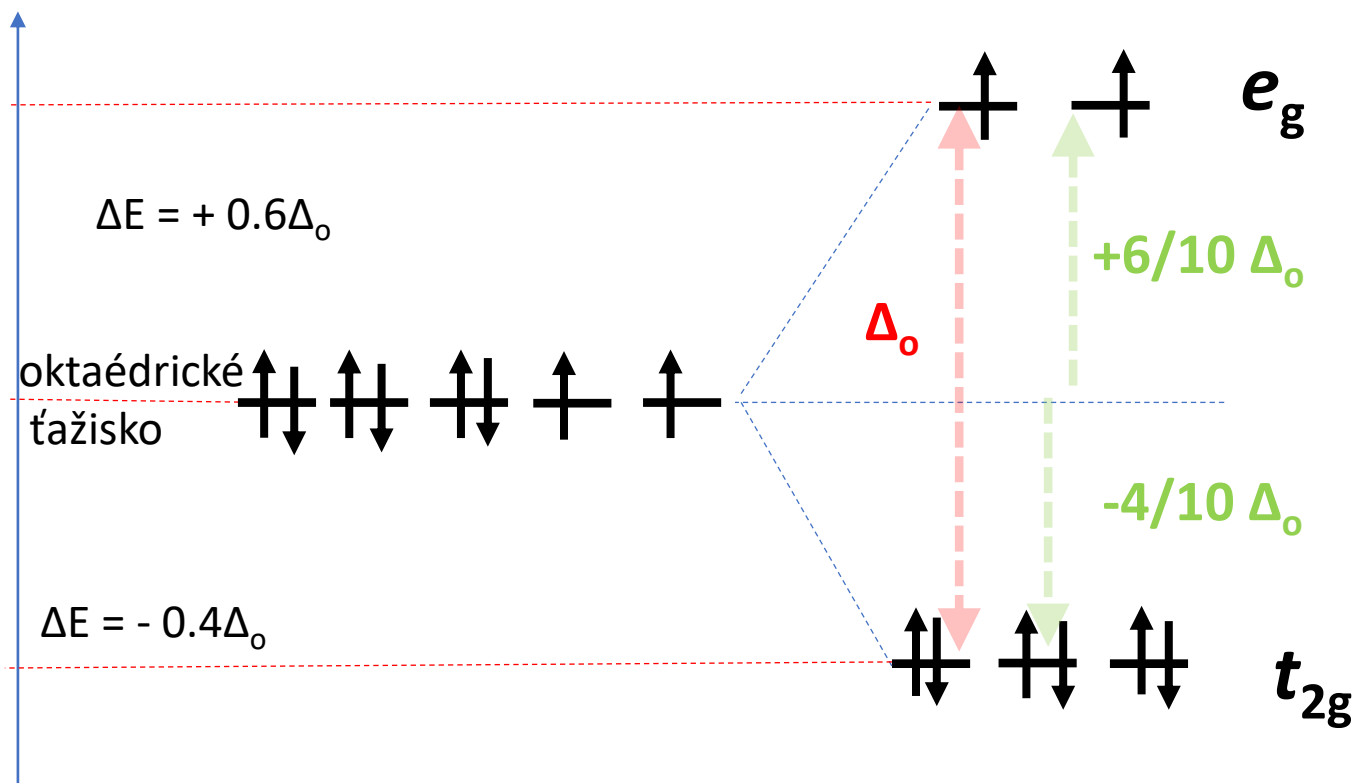
n_1 počet elektrónov v orbitáloch t_{2g}

n_2 počet elektrónov v orbitáloch e_g

n počet nových elektrónových párov v orbitáloch t_{2g} a e_g vzhľadom na pôvodnú situáciu piatich degenerovaných d -orbitálov

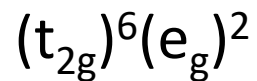
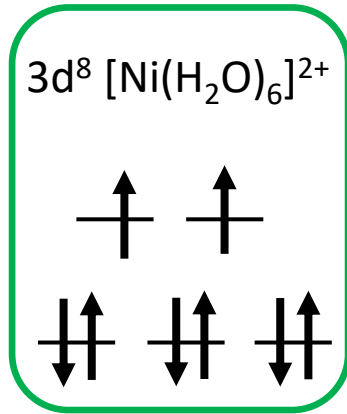
P – energia spárenia dvoch elektrónov

Energia



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -1.2 \Delta_o$$

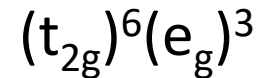
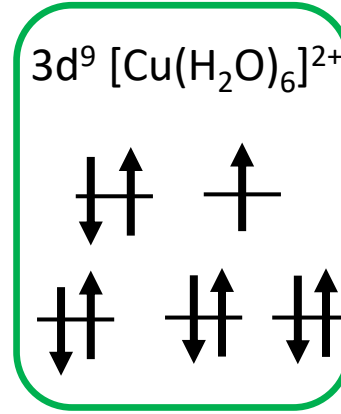
Elektrónová konfigurácia centrálného atómu v oktaédrických komplexoch



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -1.2 \Delta_o$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2 + 2)} \mu_B = \sqrt{8} \mu_B$$

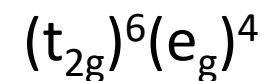
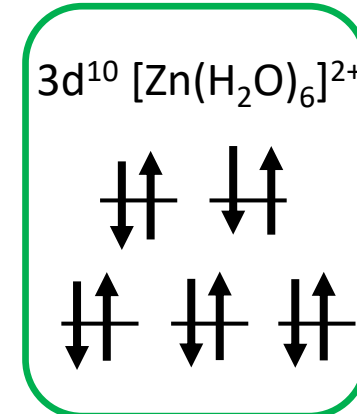
Paramagnetický



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 3] \Delta_o + 0 \times P = -0.6 \Delta_o$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1 + 2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$$

paramagnetický



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 4] \Delta_o + 0 \times P = 0 \Delta_o$$

$$\mu_{\text{ef}} = 0 \mu_B$$

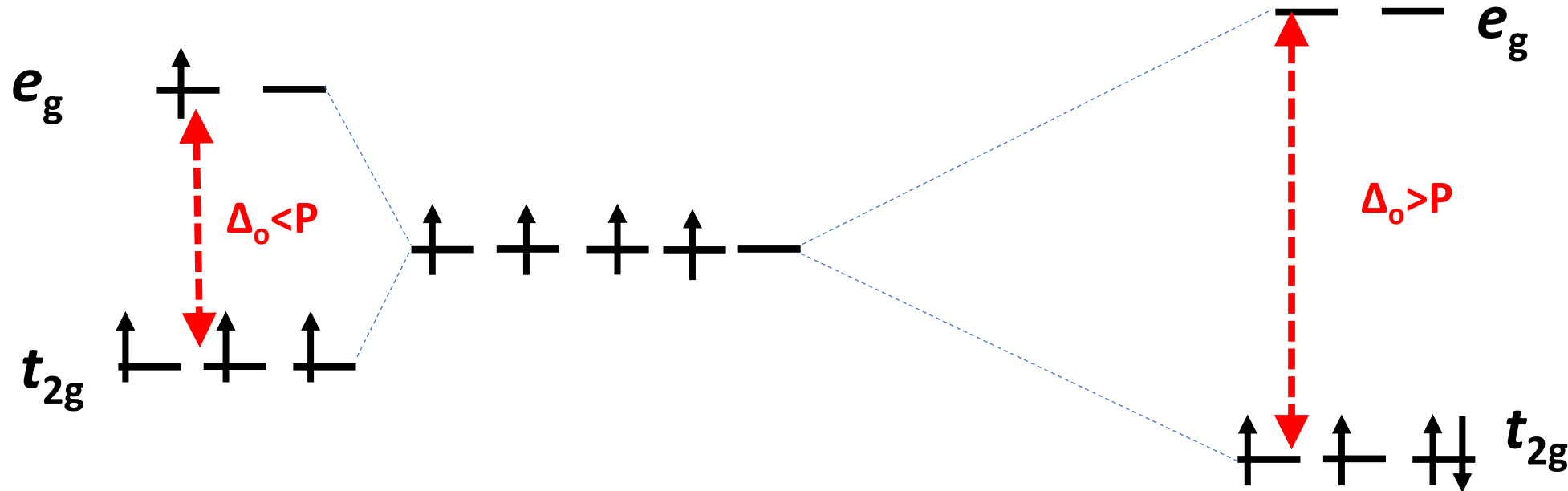
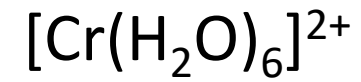
diamagnetický

95. Magnetické vlastnosti koordinačných zlúčenín.

- a. 1,10-fenatrolín $C_8H_{10}N_2$ je bidentátny ligand bežne označovaný ako phen. Vysvetlite, prečo komplexný kation $[Fe(phen)_3]^{2+}$ je diamagnetický, zatiaľ čo $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ je paramagnetický.
- b. Komplex $[Ni(CN)_4]^{2-}$ je diamagnetický. Na základe elektrostatickej teórie kryštálového poľa navrhnete tvar koordinačného polyédra tohto komplexu.
- c. Komplex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ je paramagnetický s tromi nespárovanými elektrónmi. Na základe elektrostatickej teórie kryštálového poľa odhadnite tvar koordinačného polyédra tohto komplexu.
- d. Komplexný kation $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ je paramagnetický, zatiaľ čo komplexný kation $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ je diamagnetický, hoci železo aj ruténium majú rovnaký oxidačný stav a patria do rovnakej skupiny periodickej tabuľky prvkov. Vysvetlite rozdielne magnetické vlastnosti uvedených kationov.
- e. Vypočítajte hodnoty efektívneho magnetického momentu pre zlúčeniny: a) $K_3[FeF_6]$, b) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.
- f. Pri laboratórnej teplote bola pre komplex $[Cr(en)_3]Br_2$ nameraná hodnota $\mu_{ef} = 4,75 \mu_B$. Je tento komplex vysokospinový alebo nízko-spinový?

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy

$3d^4$



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

$\text{CFSE} = [-0.4 \times 3 + 0.6 \times 1] \Delta_o + 0 \times P = -0.6 \Delta_o$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B$

počet nespárených elektrónov $n = 4$

vysokospinový

paramagnetický

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

$\text{CFSE} = [-0.4 \times 4 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 1 \times P = -1.6 \Delta_o + 1 \times P$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2+2)} \mu_B = \sqrt{8} \mu_B$

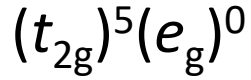
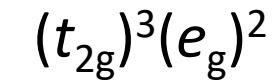
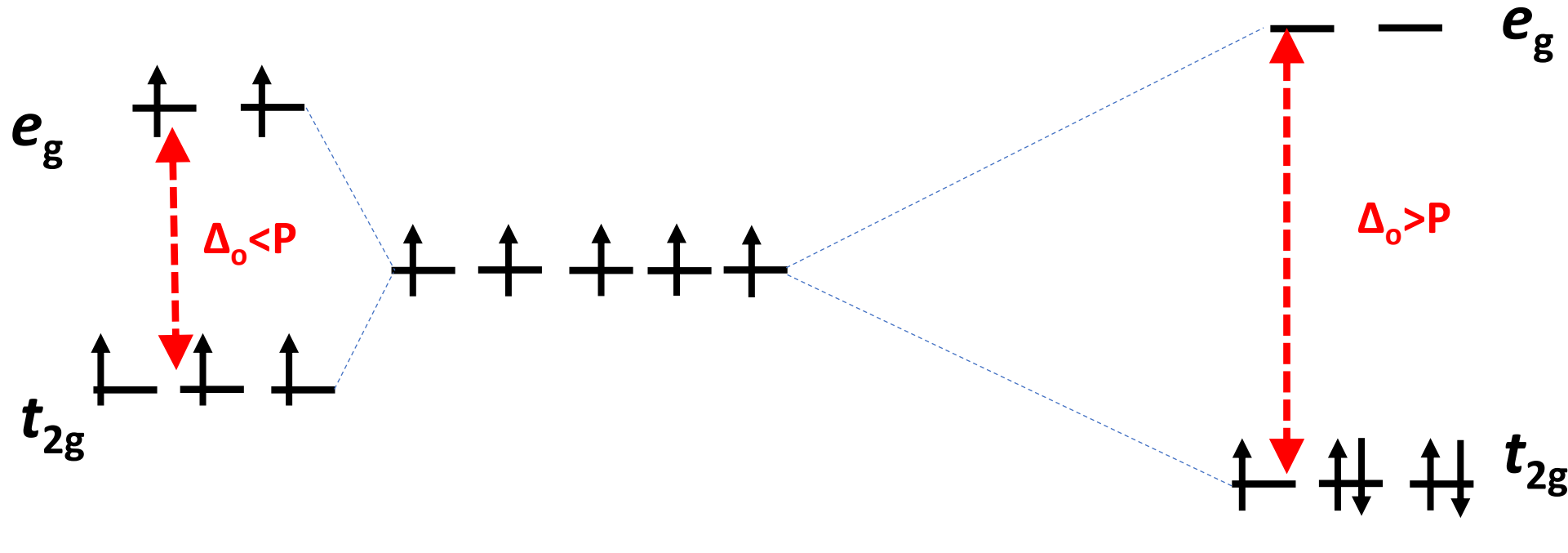
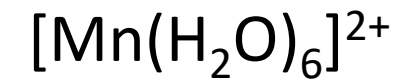
počet nespárených elektrónov $n = 2$

nízkospinový

paramagnetický

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy

$3d^5$



CFSE = $[-0.4 \times 3 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = 0 \Delta_o$

CFSE = $[-0.4 \times 5 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 1 \times P = -2.0 \Delta_o + 2 \times P$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{5(5+2)} \mu_B = \sqrt{35} \mu_B$

$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$

počet nespárených elektrónov $n = 5$

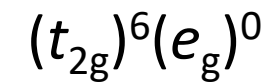
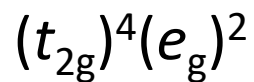
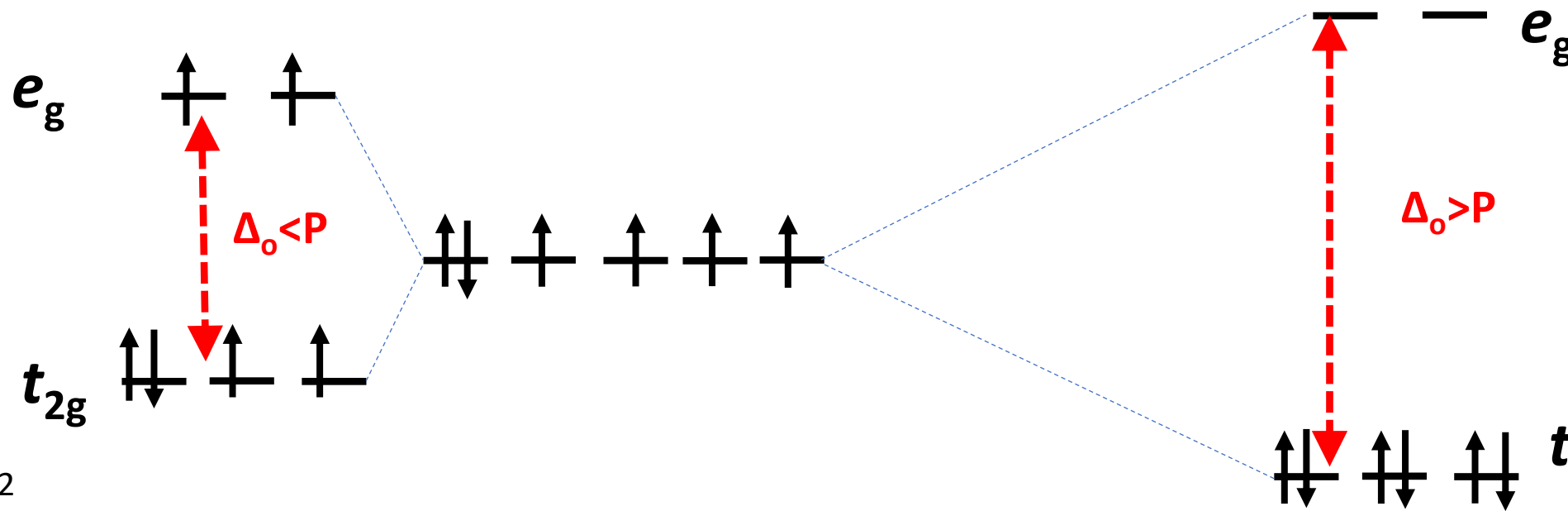
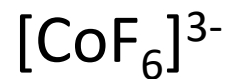
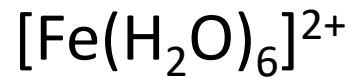
počet nespárených elektrónov $n = 1$

vysokospinový
paramagnetický

nízkospinový
paramagnetický

$3d^6$

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 4 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -0.4 \Delta_o$$

$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 0] \Delta_o + 2 \times P = -2.4 \Delta_o + 2 \times P$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B$$

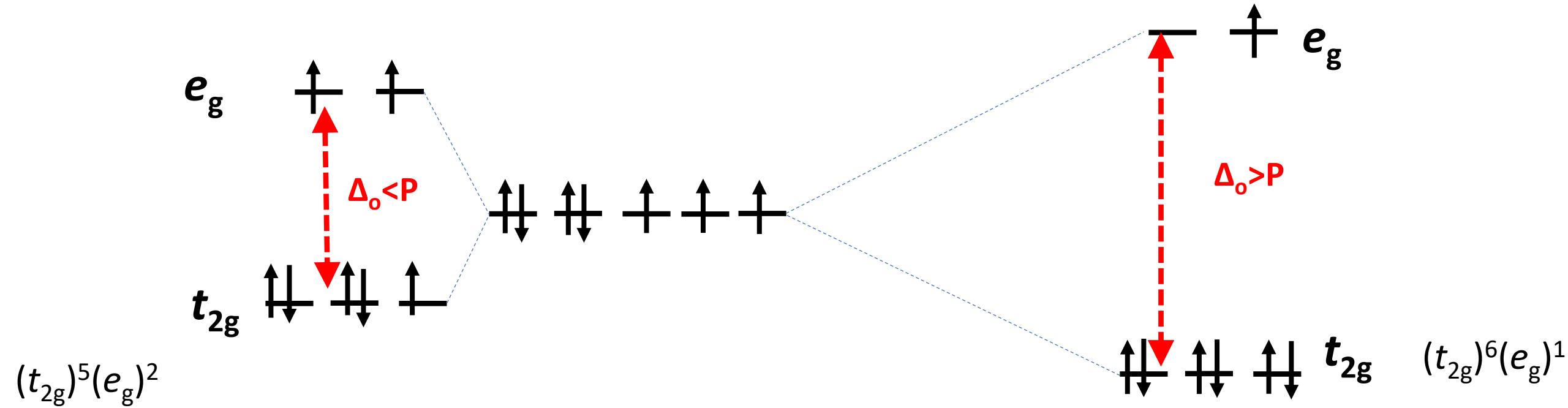
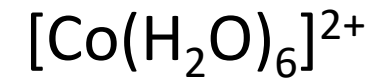
$$\mu_{\text{ef}} = 0 \mu_B$$

počet nespárených elektrónov $n=4$
 vysokospinový
 paramagnetický

počet nespárených elektrónov $n=0$
 nízkospinový
 diamagnetický

Vysoko- a nízkospinové oktaédrické komplexy

$3d^7$



$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 5 + 0.6 \times 2] \Delta_o + 0 \times P = -0.8 \Delta_o$$

$$\text{CFSE} = [-0.4 \times 6 + 0.6 \times 1] \Delta_o + 1 \times P = -1.8 \Delta_o + 1 \times P$$

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B$$

počet nespárených elektrónov $n=5$

vysokospinový

paramagnetický

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$$

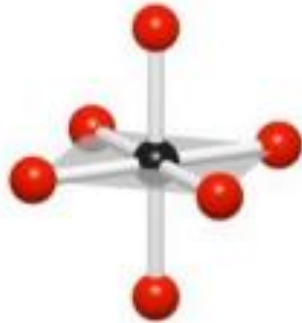
počet nespárených elektrónov $n=2$

nízkospinový

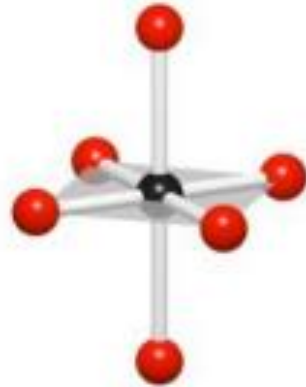
paramagnetický

Elektrónová konfigurácia CA štvorcových, tetragonálno-pyramidálnych a tetragonálno-bipyramidálnych komplexoch

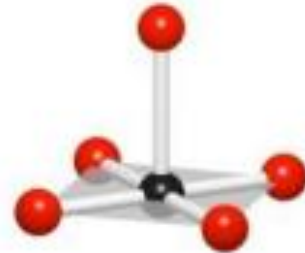
oktaéder



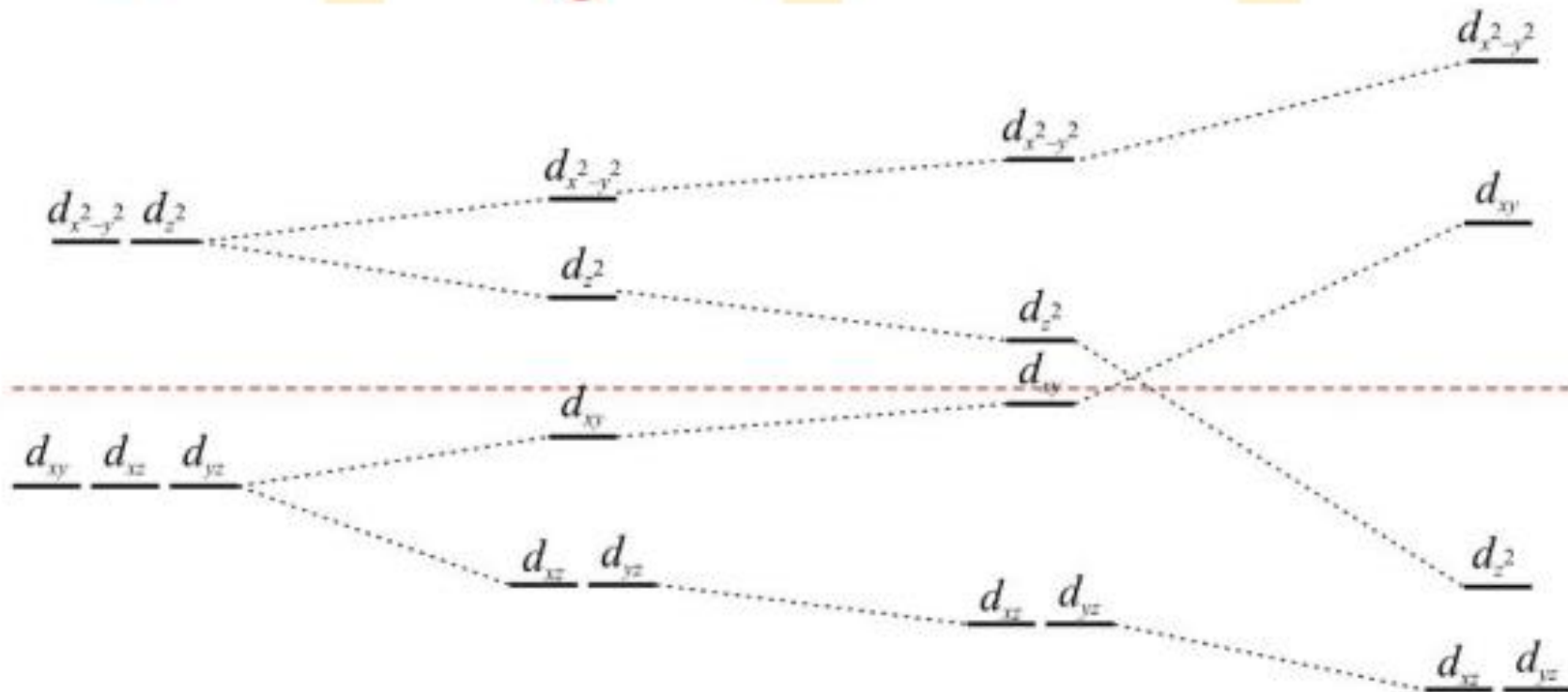
tetragonálna bipyramída



štvorcová pyramída



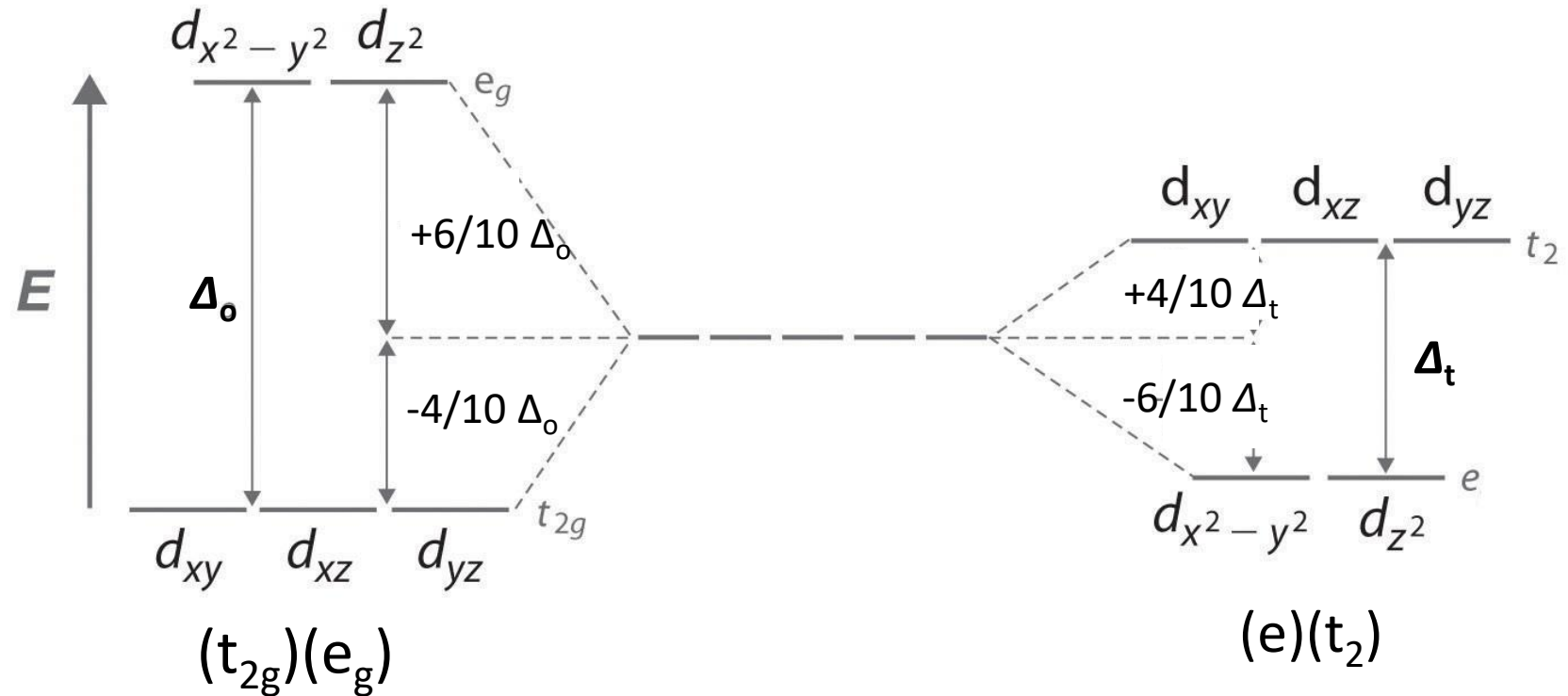
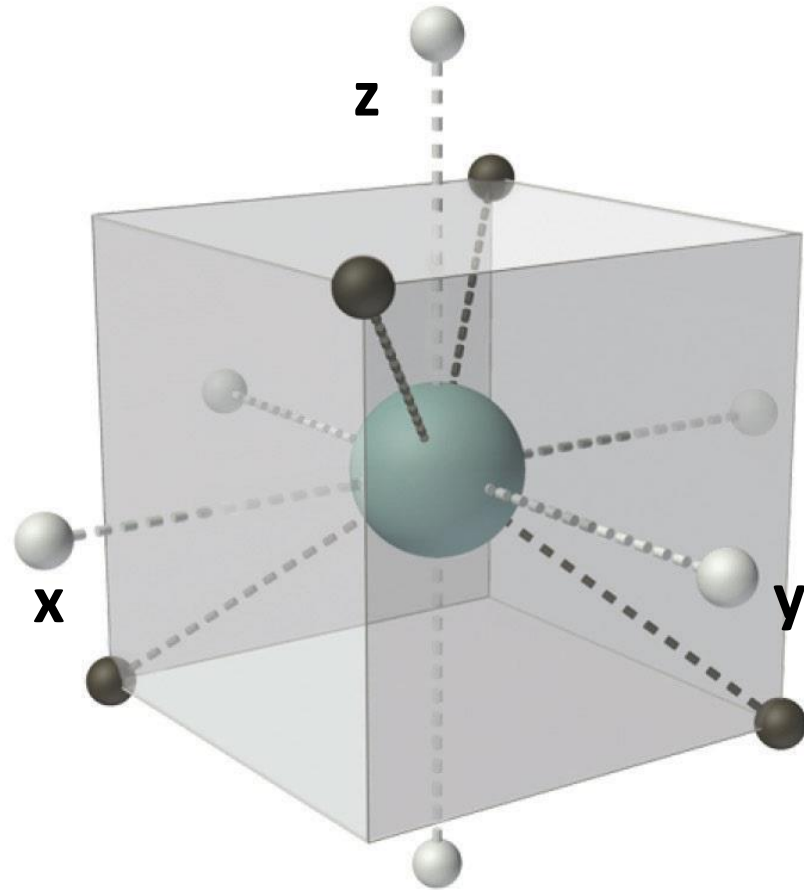
štvorec



Tetraédrické kryštálové pole

Rozmiestnenie DA v oktaédrickom a tetraédrickom polyédri

Štiepenie d orbitálov v tetraédrickom kryštálovom poli je opačné ako v oktaédrickom. Vzhľadom na menší počet DA je energia Δ_t vždy menšia ako Δ_o s rovnakými ligandami. Preto tetraédrické komplexy sú vždy vysokospinové.



$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

Koordináčné zlúčeniny II

- Elektrostatická teória kryštálového poľa
- **Chemická väzba v koordináčných zlúčeninách**
- Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad (HSAB)
- Príprava koordináčných zlúčenín

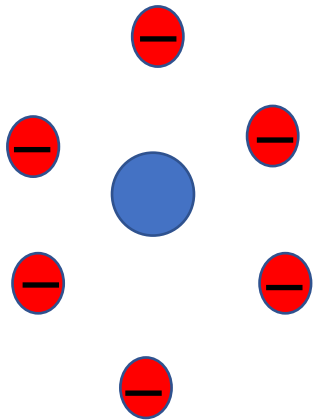
97. Teória ligandového poľa.

- a.**
- Klasifikujte ligandy podľa väzbových vlastností do troch skupín. Pre každú skupinu uveďte dva príklady ligandov.
 - Do ktorej skupiny ligandov zaradíme nenasýtené organické častice, napr. etén C_2H_4 , benzén C_6H_6 , cyklopentadienidový anión $C_5H_5^-$, etín C_2H_2 .
 - Zoradíte anióny F^- , O^{2-} a N^{3-} podľa schopnosti poskytnúť voľný elektrónový pár na vznik väzieb s centrálnym atómom.
- b.**
- Zaradíte F^- anión do jednej z troch skupín ligandov podľa väzbových vlastností.
 - Opíšete aké typy väzieb sú v komplexnom anióne $[FeF_6]^{3-}$.
- c.**
- Opíšete aké typy väzieb sú v komplexe $[Fe(CO)_5]$.
 - Vysvetlite synergickú väzbovú schému pozorovanú v komplexe $[Fe(CO)_5]$.
 - Posúďte väzbové schopnosť oxidu uhoľnatého a kyanidového aniónu.
- d.**
- Opíšete aké typy väzieb vznikajú v komplexnom anióne $[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]^-$ medzi etylénom C_2H_4 a centrálnym atómom Pt^{II} .
 - Porovnajete pevnosť väzby $C=C$ v nekoordinovanom etyléne a v komplexnom anióne $[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]^-$. Vysvetlite.
- e.** Vysvetlite postavenie ligandov v spektrochemickom rade na základe ich väzbových vlastností.

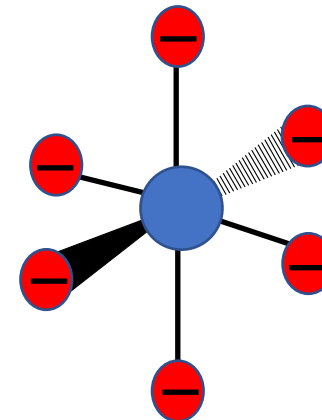
Teória ligandového poľa

- Teória ligandového poľa je model, ktorý považuje väzbu CA a donorovým atómom za polárnu kovalentnú väzbu, ktorú dokáže popísať **teória molekulových orbitálov**.

Teória kryštálového poľa uvažuje donorové atómy len ako záporné náboje rozmiestnené okolo centrálného atómu



Teória ligandového poľa uvažuje donorové ligandy nielen ako náboje rozmiestnené okolo centrálného atómu ale aj ako atómy tvoriace polárne kovalentné väzby s centrálnym atómom

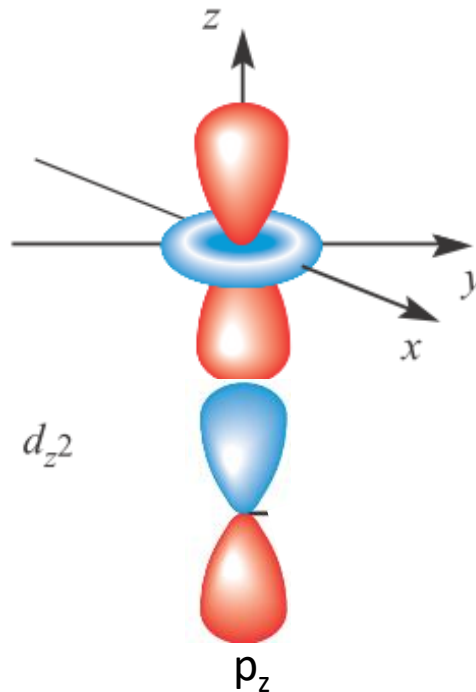
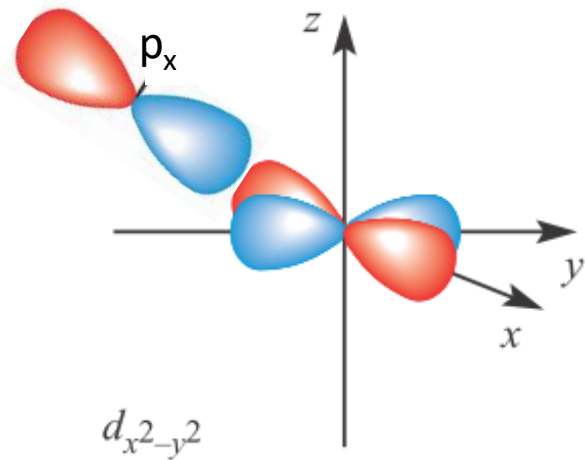


Teória ligandového poľa – orbitály centrálneho atómu

S ohľadom na symetriu a priestorovú orientáciu majú z d -orbitálov v oktaédrickom obklopení schopnosť tvoriť σ -väzbu iba orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} . Zostávajúce tri orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} vďaka svojej orientácii umožňujú vznik π -väzieb.

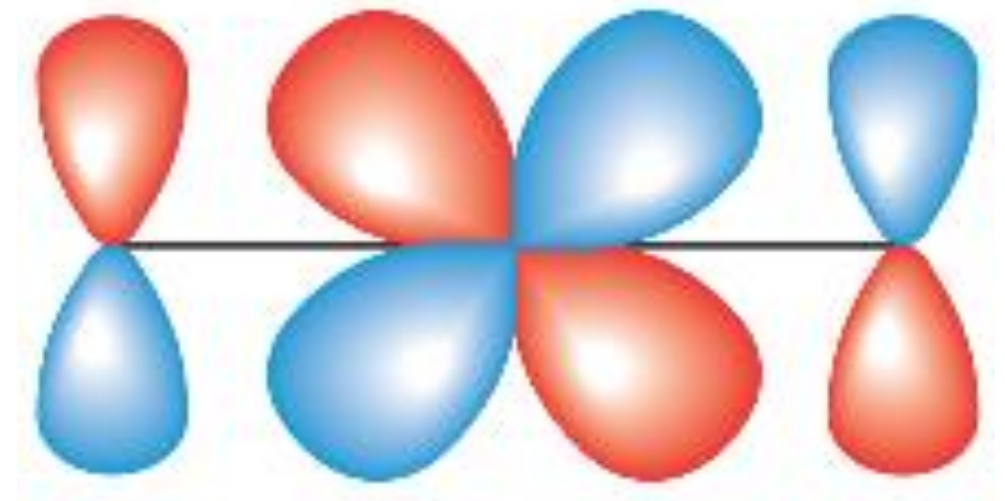
orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2}

Efektívny prekryv na spojnici jadier



orbitály d_{π} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})

Efektívny prekryv mimo spojnice jadier



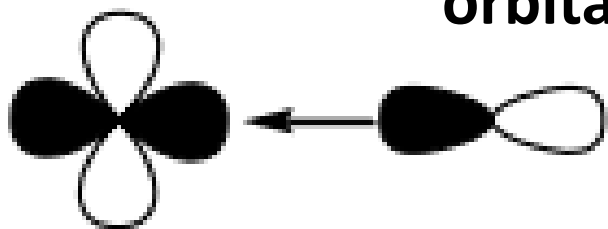
Teória ligandového poľa – orbitály centrálneho atómu

1. σ -donorové ligandy vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu, pričom ligand poskytuje centrálnemu atómu svoj elektrónový pár. Takými ligandami sú napr. H_2O , NH_3 a amíny a predstaviteľmi komplexov so σ -donorovou väzbou je napr. hexaakvaželezitý kation $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ alebo hexaamminnikelnatý kation $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

$d_{x^2-y^2}$ prázdny

Obsadené orbitály

σ -donácia

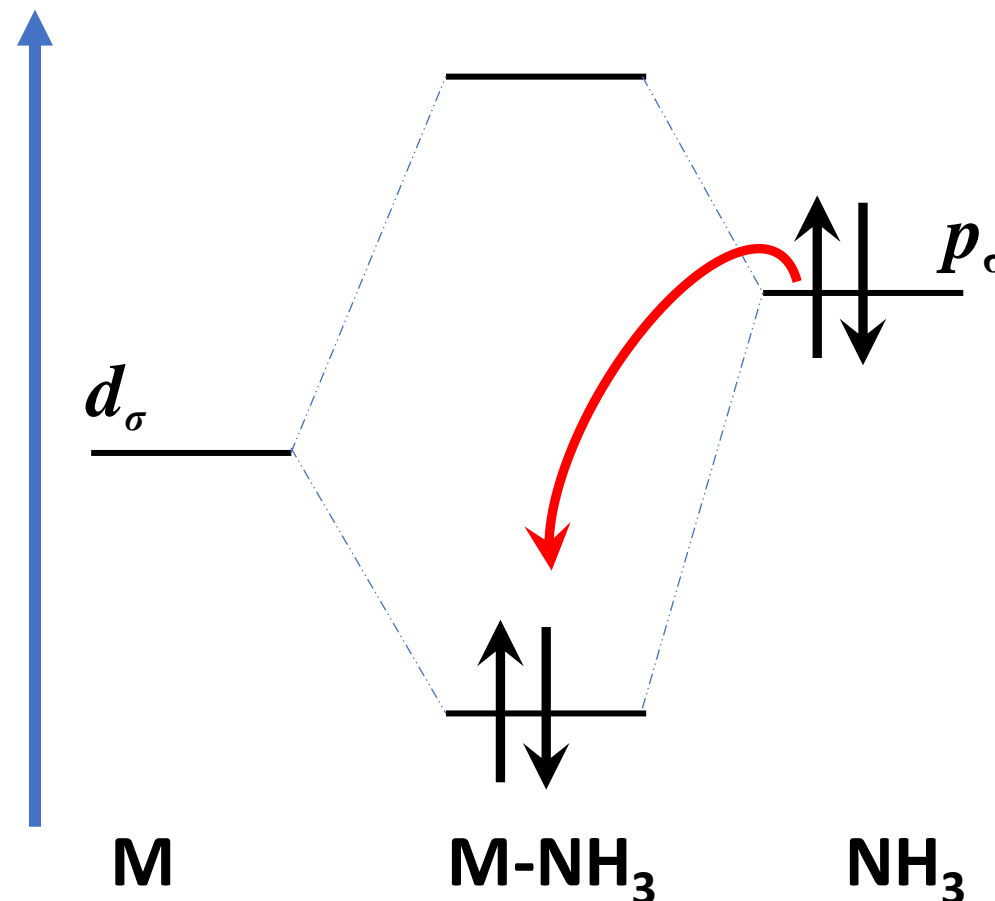
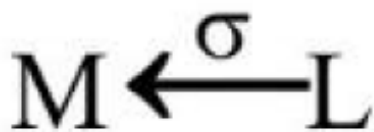


M

L

Lewisova
kyselina

Lewisova
zásada



M

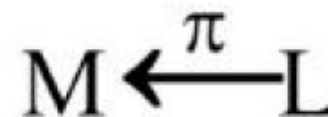
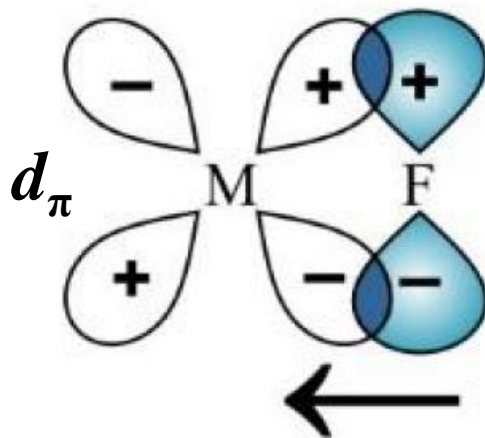
M-NH₃

NH₃

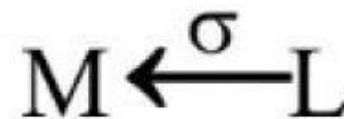
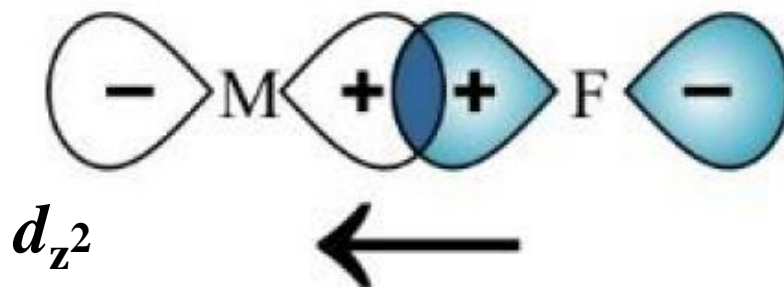
Teória ligandového poľa – orbitály centrálného atómu

2. σ - a π -donorové ligandy vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne π -väzbu, pričom ligand poskytuje centrálnemu atómu elektrónové páry na vytvorenie σ - aj π -väzby. Chemická väzba M–L má násobný charakter, väzbový poriadok sa však neuvádza. K týmto ligandom sa zaraďujú napr. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , OH^- , O_2^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , NH_2^- , ktoré majú orbitály vhodné na vytvorenie σ - aj π -väzby, ale nemajú k dispozícii energeticky dostupné neobsadené π^* -orbitály

π -donácia

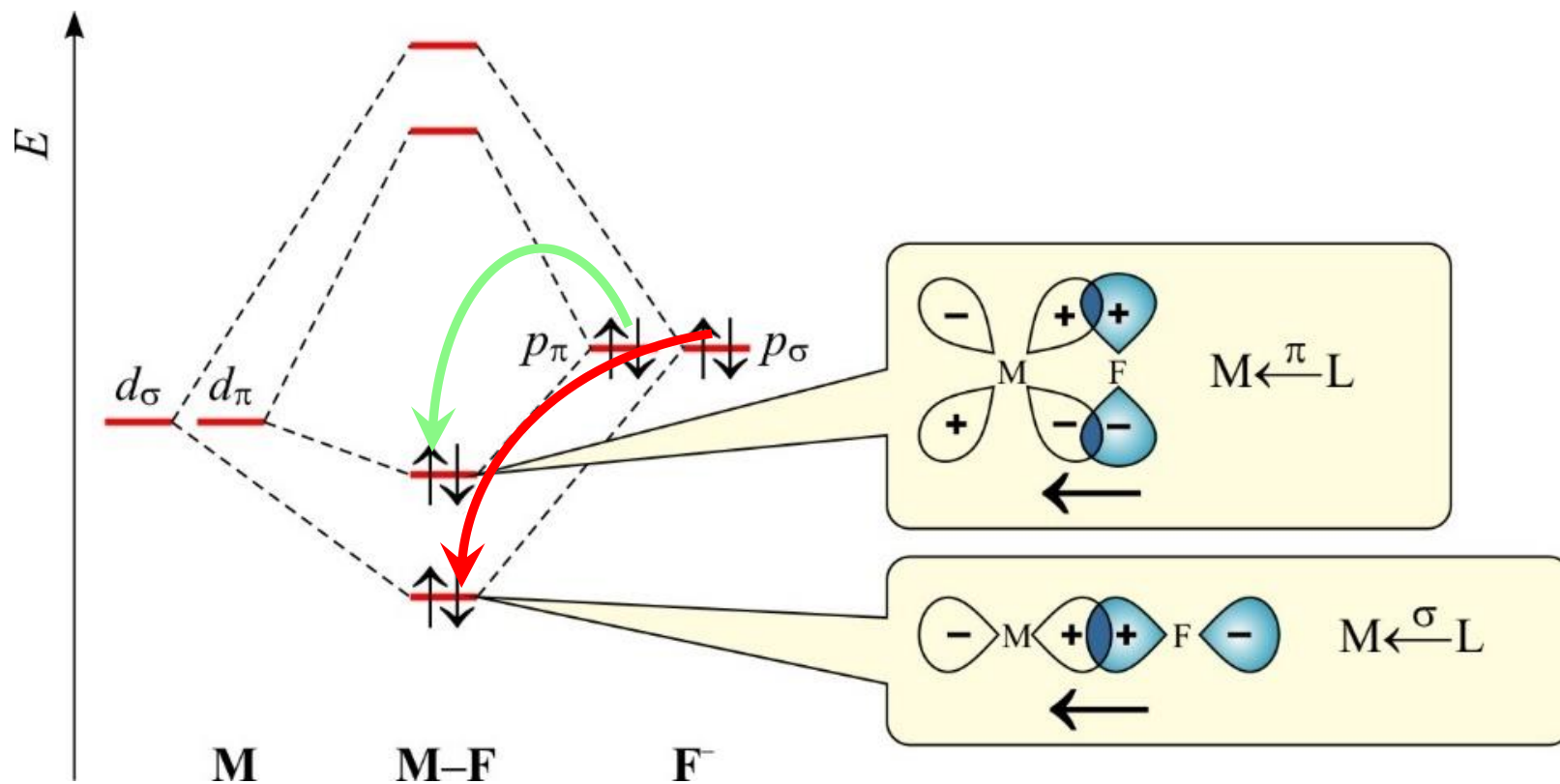


σ -donácia



Teória ligandového poľa – orbitály centrálneho atómu

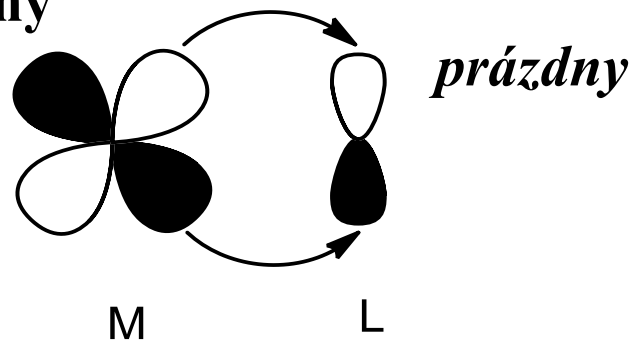
2. σ - a π -donorové ligandy vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne π -väzbu, pričom ligand poskytuje centrálnemu atómu elektrónové páry na vytvorenie σ - aj π -väzby. Chemická väzba M–L má násobný charakter, väzbový poriadok sa však neuvádza. K týmto ligandom sa zaraďujú napr. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , OH^- , O_2^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , NH_2^- , ktoré majú orbitály vhodné na vytvorenie σ - aj π -väzby, ale nemajú k dispozícii energeticky dostupné neobsadené π^* -orbitály



Teória ligandového poľa – orbitály centrálneho atómu

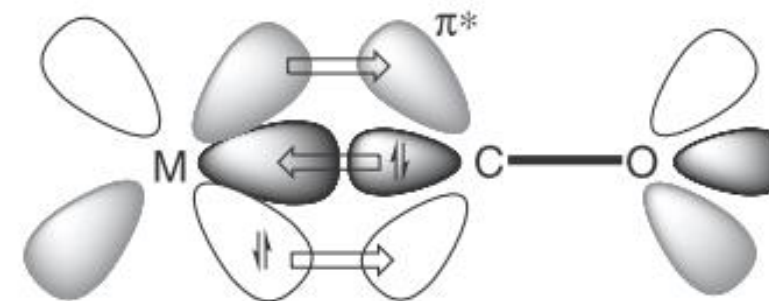
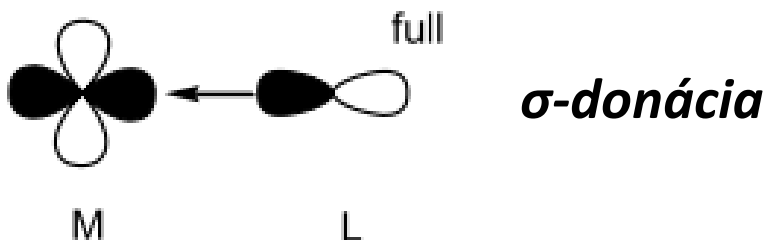
3. σ -donorové a π -akceptorové ligandy vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne π -väzbu, pričom π -väzba vzniká tak, že obsadené orbitály centrálneho atómu interagujú s neobsadenými π^* -orbitálmi ligandu. Typickými predstaviteľmi sú CN^- , CO , NO_2^- , bpy, phen a PR_3 (R je alkyl alebo aryl). Ak sú prázdne orbitály ligandu využité centrálnym atómom na tvorbu väzby, potom väzba M–L získa väčší väzbový poriadok a π -väzbu označujeme ako **spätnú datívnu väzbu**. Medzi takéto komplexy patria napr. pentakarbonylželezo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, hexakyanidoželeznatanový anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a tris(trifenylofosfán)platina $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$.

d_π obsadený



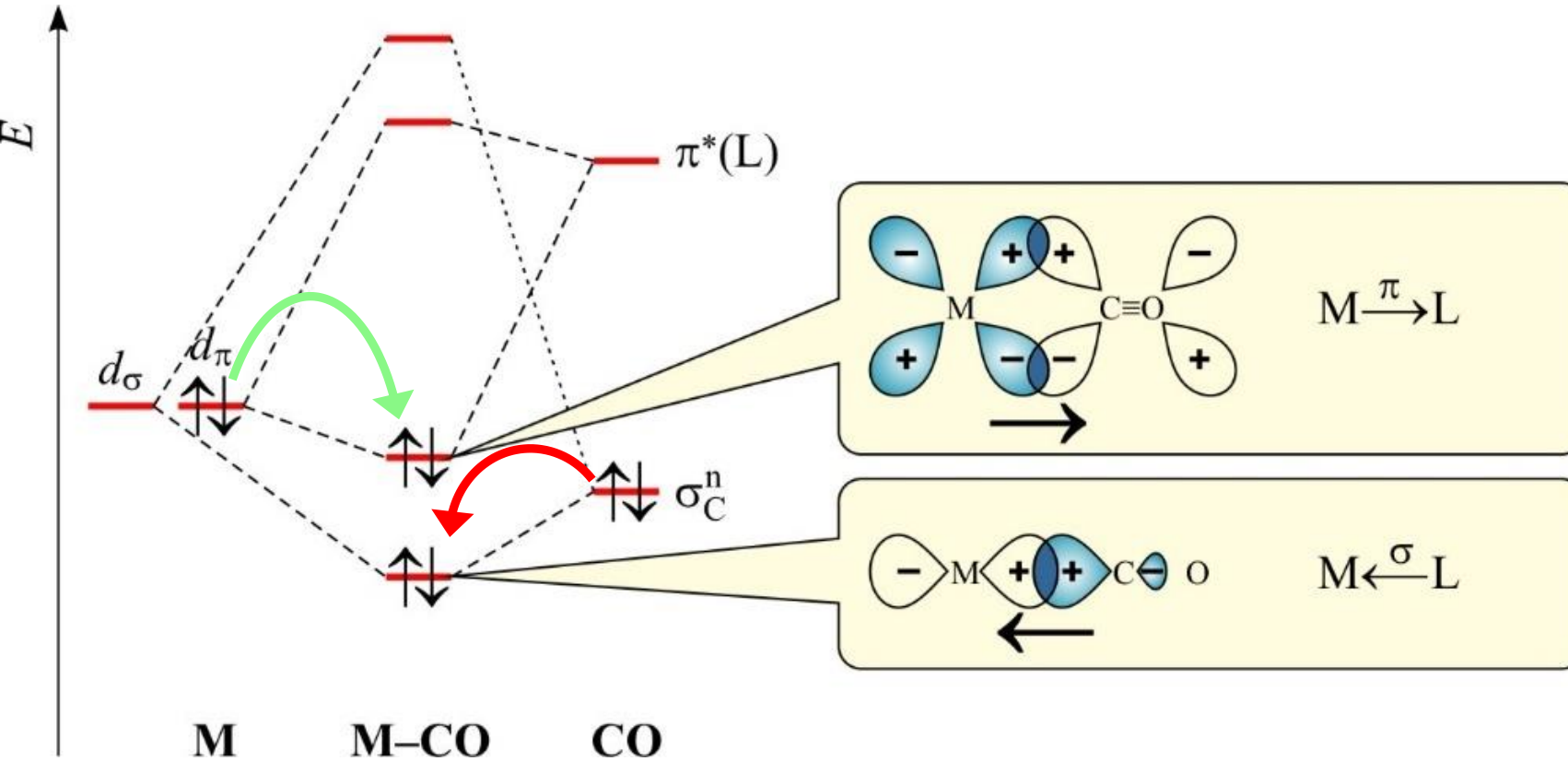
spätná datívna väzba

$d_{x^2-y^2}$ prázdny

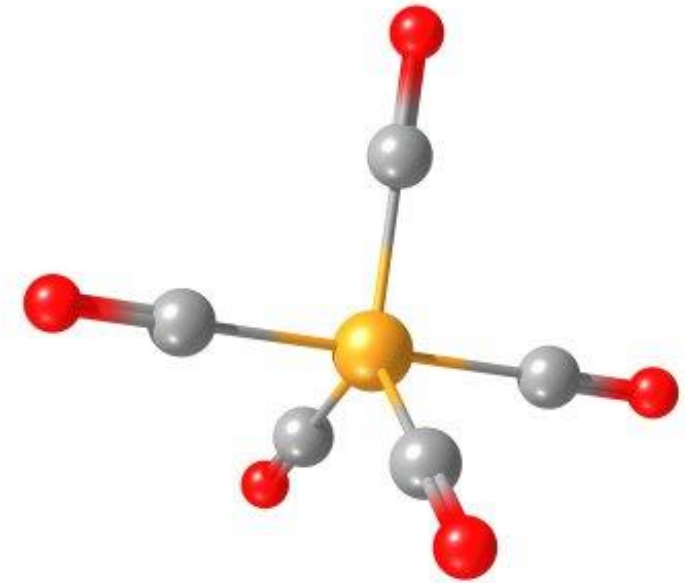


Teória ligandového poľa – orbitály centrálneho atómu

3. σ -donorové a π -akceptorové ligandy

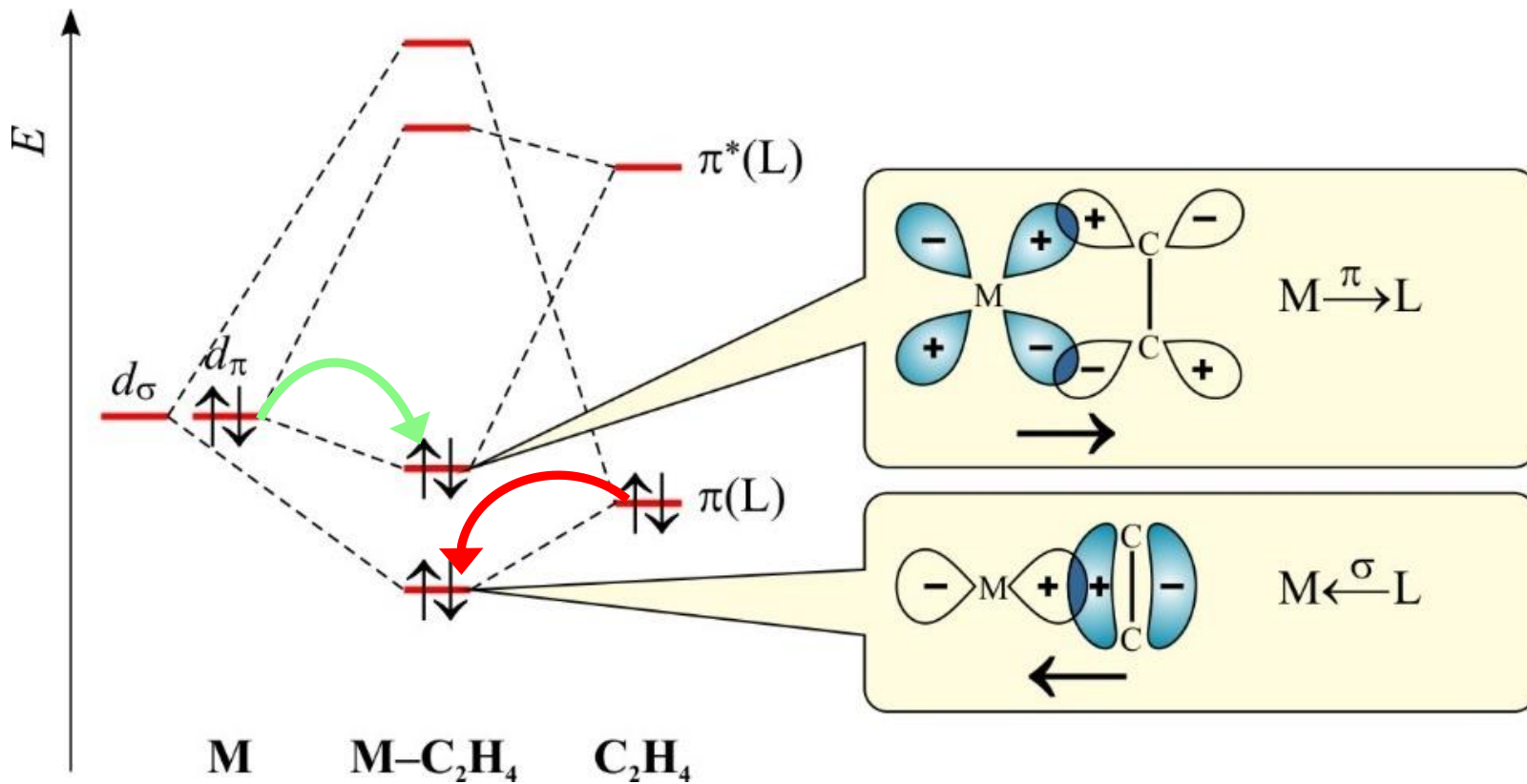


[Fe(CO)₅]
Pentakarbonyl železo

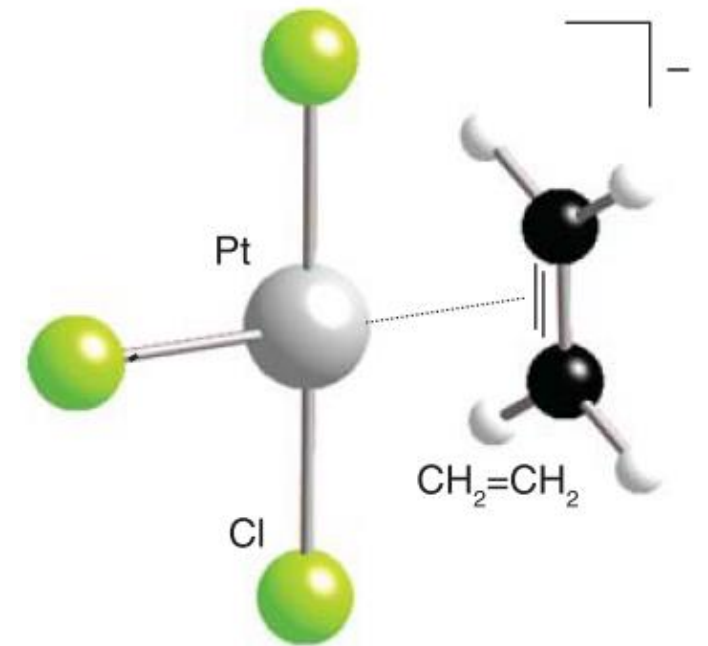


Teória ligandového poľa – orbitály centrálneho atómu

3. σ -donorové a π -akceptorové ligandy

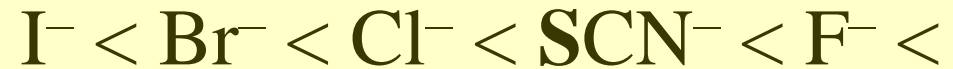
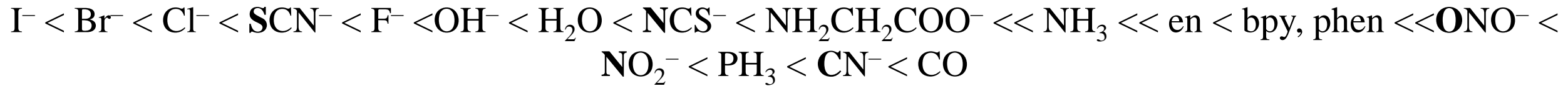


Zeiseho soľ $K[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$
s väzbou eténu na atóm platiny



Teória ligandového poľa – Spektrochemický rad ligandov

nárast Δ_o



σ - a π -donorové ligandy



σ -donorové ligandy



σ -donor a π -akceptorové ligandy

Koordinačné zlúčeniny II

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

98. Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad (HSAB).

a.

- Uved'te tri charakteristické vlastnosti tvrdých Lewisových kyselín.
- Uved'te typ väzby atóm kovu-donorový atóm, ktoré vytvárajú tvrdé kyseliny s tvrdými zásadami.
- Uved'te štyri katióny *3d*-kovov, ktoré patria medzi tvrdé kyseliny.

b.

- Uved'te tri charakteristické vlastnosti mäkkých Lewisových kyselín.
- Uved'te typ väzby atóm kovu-donorový atóm, ktoré vytvárajú mäkké kyseliny s mäkkými zásadami.
- Uved'te štyri katióny *5d*-kovov, ktoré patria k mäkkým kyselinám.

c.

- Uved'te umiestnenie hraničných Lewisových kyselín v periodickej tabuľke a charakterizujte ich nábojové hustoty.
- Vysvetlite, ako vplýva oxidačný stav kovového katiónu na jeho tvrdosť. Uved'te dva príklady.
- Uved'te štyri katióny *3d*-kovov, ktoré patria k hraničným kyselinám.
- Uved'te štyri katióny *p*-kovov, ktoré patria k hraničným kyselinám.

d.

- Uved'te tri charakteristické vlastnosti tvrdých Lewisových zásad.
- Uved'te tri atómy, ktoré tvoria tvrdé zásady.
- Pre každý atóm uved'te po jednej častici, ktoré patria k tvrdým zásadám.

e.

- Uved'te tri charakteristické vlastnosti mäkkých Lewisových zásad.
- Uved'te tri atómy, ktoré tvoria mäkké zásady.
- Pre každý atóm uved'te po dve častice, ktoré patria k mäkkým zásadám.

f.

- Zarad'te halogenidové anióny X^- ($X = F, Cl, Br, I$) medzi tvrdé, mäkké alebo hraničné zásady.
- Zarad'te anión NCS^- medzi tvrdé, mäkké alebo hraničné zásady.
- Zarad'te dusíkaté častice $RNH_2, N_2H_4, ArNH_2, N_3^-$, pyridín medzi tvrdé, mäkké alebo hraničné zásady.

Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad

HSAB

Na predpovedanie smeru chemických reakcií potrebujeme kompletné termodynamické údaje, ktoré nie sú vždy dostupné. Preto sa chemici snažili nájsť empirický kvalitatívny prístup na predpovedanie smeru chemických reakcií. R. G. Pearson navrhol veľmi užitočnú metódu známu ako **koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad** (angl. *hard and soft acids and bases*, HSAB). Podľa tejto koncepcie sa Lewisove kyseliny a zásady delia na „tvrdé“ a „mäkké“. Vo všeobecnosti sú preferované reakcie mäkkej kyseliny s mäkkou zásadou a tvrdej kyseliny s tvrdou zásadou. Touto koncepciou možno teda vysvetliť aj stabilitu komplexov. Pre teoretické vysvetlenie koncepcie HSAB sa zaviedla **absolútna tvrdosť η** .

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

I je ionizačná energia
 A je elektrónová afinita

Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad

HSAB

- **Tvrde Lewisove kyseliny** sú *malé katióny kovov s veľkým nábojom, a teda s veľkou nábojovou hustotou*. Tvrde kyseliny tvorí väčšina kovov v periodickej tabuľke, napr katióny prvkov 1. skupiny (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+), katióny prvkov 2. skupiny (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}), katióny aktinoidov a lantanoidov (Ln^{3+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , UO_2^{2+}), katióny kovových p -prvkov 13. a 14. skupiny (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+}) a katióny d -prvkov (Sc^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , VO_2^+).
- **Mäkké Lewisove kyseliny** sú *rozmerné katióny s malým nábojom, a teda s malou nábojovou hustotou*. Patria tu napr. katióny d -prvkov, napr. Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , ako aj katióny kovových s - a p -prvkov, napr. Cs^+ a Tl^+ . Najmäjšia kyselina je kation Au^+ .
- **Hraničné Lewisove kyseliny** sa nachádzajú medzi mäkkými a tvrdými kyselinami a ich zodpovedajúce ióny majú stredné hodnoty nábojovej hustoty, napr. Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Os^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pb^{2+} . Rozhodujúcim faktorom pri určovaní tvrdosti týchto kyselín je ich oxidačný stav. Napr. kation Cu^+ s nábojovou hustotou 51 C mm^{-3} patrí medzi mäkké kyseliny, zatiaľ čo kation Cu^{2+} s nábojovou hustotou 123 C mm^{-3} patrí medzi hraničné kyseliny. Podobne aj katióny Fe^{3+} a Co^{3+} s nábojovou hustotou väčšou ako 200 C mm^{-3} patria do skupiny tvrdých kyselín, zatiaľ čo katióny Fe^{2+} a Co^{2+} s nábojovou hustotou okolo 100 C mm^{-3} patria do skupiny hraničných kyselín.

● $\text{Cu}^+ : \rho = 51 \text{ C mm}^{-3}$ mäkká kyselina
● $\text{Cu}^{2+} : \rho = 123 \text{ C mm}^{-3}$ hraničná kyselina

● Fe^{3+} a $\text{Co}^{3+} \rho > 200 \text{ C mm}^{-3}$ tvrdé kyseliny
● Fe^{2+} a $\text{Co}^{2+} \rho \approx 100 \text{ C mm}^{-3}$ hraničné kyseliny

Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad

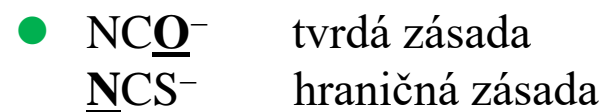
HSAB

| Skupina | Charakteristika kyselín | Príklady |
|--|---|---|
| Tvrde kyseliny: <ul style="list-style-type: none"> malé katióny veľký náboj veľká nábojová hustota | 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+} |
| Mäkké kyseliny: <ul style="list-style-type: none"> veľké katióny malý náboj malá nábojová hustota | hraničné Lewisove kyseliny mäkké Lewisove kyseliny veľké katióny malý náboj malá nábojová hustota | 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+} 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 kyselín a zásad

HSAB

- **Tvrde Lewisove zásady** tvoria najelektronegatívnejšie nekovy, ktoré sa v periodickej tabuľke nachádzajú vpravo hore. Tvrde zásady sú málo polarizovateľné a majú veľkú nábojovú hustotu. Napr. F^- , anióny obsahujúce atómy kyslíka (oxidy, hydroxidy, dusičnany, fosforečnany, uhličitan, sírany a chloristany), ako aj častice obsahujúce atómy dusíka (NH_3 , RNH_2 , N_2H_4). Tvrde Lewisove zásady vytvárajú s tvrdými Lewisovými kyselinami prevažne iónové väzby. Chloridový anión sa považuje za tvrdú zásadu, ale menej tvrdú ako fluoridový anión alebo ligandy obsahujúce donorový atóm kyslíka. Preto sa chloridový anión niekedy zaraďuje medzi hraničné Lewisove zásady.
- **Mäkké Lewisove zásady** tvoria veľké, menej elektronegatívne a značne polarizovateľné nekovy, napr. častice s donorovými atómami uhlíka, síry, fosforu, arzenu, selénu a jódu. Tieto veľké polarizovateľné ióny s malou nábojovou hustotou majú tendenciu k tvorbe kovalentných väzieb.
- **Hraničné zásady** tvoria prechod medzi tvrdými a mäkkými zásadami. Ich klasifikácia nie je vždy jednoznačná. Napr. halogenidové anióny F^- a Cl^- patria k tvrdým zásadám, Br^- k hraničným zásadám a I^- k mäkkým zásadám. Nenasýtené dusíkaté zásady $ArNH_2$ ($Ar = \text{aryl}$), N_3^- a pyridín klasifikujeme tiež ako hraničné zásady.



Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad

HSAB

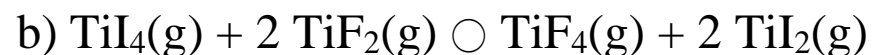
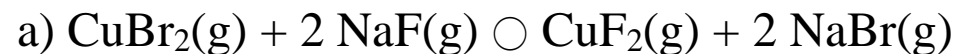
| | Skupina | Charakteristika zásad (ligandov) | Príklady |
|--|--------------------------|--|--|
| Tvrde zásady: <ul style="list-style-type: none"> malé anióny málo polarizovateľné veľká nábojová hustota | tvrdé Lewisove zásady | malé anióny (donorové atómy) málo polarizovateľné veľká nábojová hustota | 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^- (<i>N</i> -donor), $ArNH_2$, NO_2^- , SO_3^{2-} |
| Mäkké zásady: <ul style="list-style-type: none"> veľké anióny malý náboj malá nábojová hustota | mäkké Lewisove zásady | veľké anióny (donorové atómy) malý náboj malá nábojová hustota | I^- , H^- , R^- , CN^- (<i>C</i> -donor), CO (<i>C</i> - donor), RNC , S^{2-} , RSH , RS^- , R_2S , NCS^- (<i>S</i> -donor), R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CO , C_2H_4 , C_6H_6 |

99. Použitie HSAB na predpoveď smeru reakcie a vyskytu minerálov.

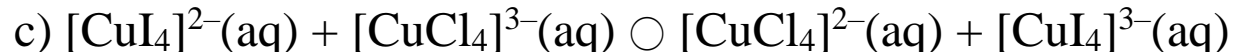
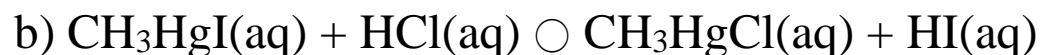
- a. Akým smerom prebieha podľa koncepcie HSAB chemická reakcia?
b. Na základe teórie HSAB predpovedajte, ktorým smerom bude prebiehať nasledujúca chemická reakcia:



- c. Urobte predpoklad o uprednostnenom smere vysokoteplotnej reakcie v plynnom stave:



- d. Napíšte a zdôvodnite, ktorým smerom sú posunuté rovnováhy nasledujúcich reakcií



- e. Vysvetlite, aký minerál sa bežnejšie vyskytuje v prírode:

a) ThS_2 alebo ThO_2 , b) CaF_2 alebo PbF_2 , c) PbO alebo PbS .

- f. Na základe koncepcie HSAB vysvetlite existenciu CuF_2 a CuI a skutočnosť, že sa doteraz nepodarilo pripraviť CuF a CuI_2 .

100. Koordinačné zlúčeniny a koncepcia HSAB.

- Uved'te faktory, ktoré najviac ovplyvňujú stabilitu komplexov.
- Uved'te poradie stability komplexov Ba^{2+} , Ca^{2+} a Sr^{2+} s rovnakým ligandom.
- Uved'te poradie stability halogenidových komplexov
a) $[\text{FeX}]^{2+}$, b) $[\text{HgX}]^+$.

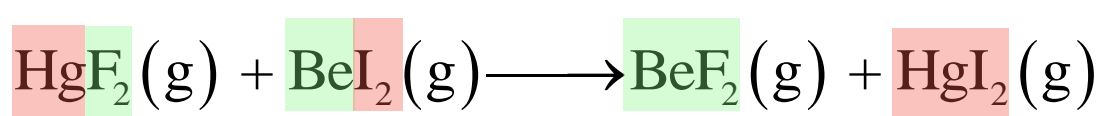
Je možné uvažovať aj so vznikom komplexného katiónu $[\text{FeI}]^{2+}$?

- Zarad'te nasledujúce katióny 3*d*-prvkov Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} a Zn^{2+} medzi tvrdé, mäkké a hraničné kyseliny.
- Zarad'te nasledujúce katióny 4*d*-prvkov Y^{3+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Rh^+ , Pd^{2+} , Ag^+ a Cd^{2+} medzi tvrdé, mäkké a hraničné kyseliny.
- Zarad'te nasledujúce katióny 5*d*-prvkov Hf^{4+} , Os^{3+} , Ir^{3+} , Ir^+ , Pt^{2+} , Au^+ , Hg^{2+} a Hg_2^{2+} medzi tvrdé, mäkké a hraničné kyseliny.
- Zarad'te nasledujúce ligandy F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 , H_2O , OH^- , CO_3^{2-} a SO_4^{2-} , RSH , CO a C_2H_4 medzi tvrdé, mäkké a hraničné zásady.
- Uved'te, ktorý z kyanidokomplexov $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ alebo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ je vo vodnom roztoku stálejší?
- Na základe koncepcie HSAB vysvetlite:
 - akou časticou je možné stabilizovať vysoký oxidačný stav Fe^{VI} ? Napíšte vzorec príslušného aniónu.
 - akou časticou je možné stabilizovať vysoký oxidačný stav Fe^0 ? Napíšte vzorec príslušnej zlúčeniny.

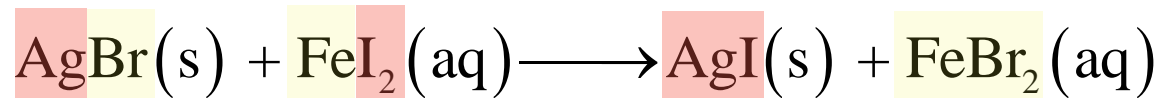
Pearsonova koncepcia tvrdých a mäkkých kyselín a zásad

HSAB

Určenie smeru reakcie:



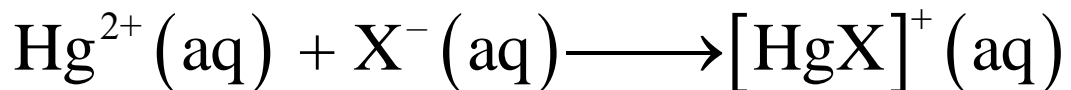
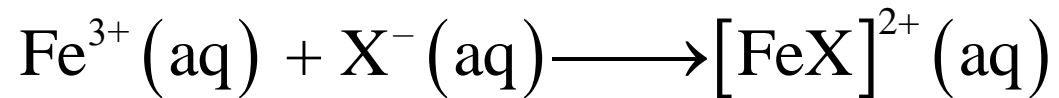
tvrdá k. + tvrdá z.
mäkká k. + mäkká z.



mäkká k. + mäkká z.
hraničná k. + hraničná z.



Stabilita komplexov:



| Metal ion | log K_1 | | | |
|-----------------------|-----------|--------|--------|-------|
| | X = F | X = Cl | X = Br | X = I |
| Fe ³⁺ (aq) | 6.0 | 1.4 | 0.5 | - |
| Hg ²⁺ (aq) | 1.0 | 6.7 | 8.9 | 12.9 |

Koordinačné zlúčeniny II

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

102 Kineticky inertné a labilné komplexy. Substitučné reakcie.

a. Uved'te po dva príklady kineticky labilného a kineticky inertného komplexu.

b.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu substitučnej reakcie kineticky labilného komplexu.

b) Napíšte v stavovom tvare rovnicu substitučnej reakcie kineticky inertného komplexu. Uved'te podstatný rozdiel v priebehu uvedených reakcií

c. K vodnému roztoku dusičnanu železitého sa pridal vodný roztok amoniaku. V reakčnej sústave sa pozoroval vznik hnedej koloidnej zrazeniny. Na základe rovníc reakcií v stavovom tvare odvod'te zloženie vznikajúcej zrazeniny.

I. Substitučné reakcie

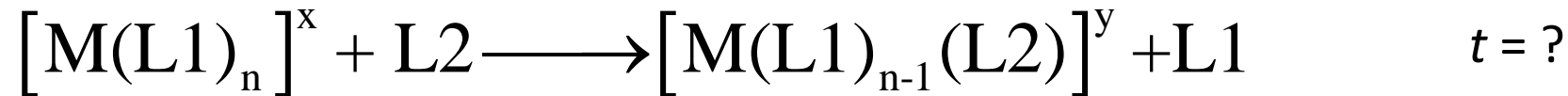
Kinetické aspekty substitúcie ligandov:



- **Kineticky labilný komplex** – V prítomnosti konkurečných ligandov prebieha teda substitúcia veľmi rýchlo a dosiahnutie rovnováhy ligandovej zámény je okamžité. napr. hexakoordinované komplexy prechodných kovov s valenčnou konfiguráciou $t_{2g}^0e_g^0$, $t_{2g}^1e_g^0$, $t_{2g}^2e_g^0$, $t_{2g}^3e_g^1$, $t_{2g}^3e_g^2$, $t_{2g}^4e_g^2$, $t_{2g}^5e_g^2$, $t_{2g}^6e_g^3$, $t_{2g}^6e_g^4$.
- **Kineticky inertný komplex** – V prítomnosti konkurečných ligandov prebieha teda substitúcia veľmi pomaly a dosiahnutie rovnováhy ligandovej zámény vyžaduje čas. napr. hexakoordinované komplexy s centrálnymi atómami Cr^{III} ($t_{2g}^3e_g^0$) a nízkospinový Co^{III} ($t_{2g}^6e_g^0$).
- Kinetická labilita, resp. inertnosť má svoju príčinu v elektrónovej konfigurácii centrálného atómu. V kineticky inertných oktaédrických komplexoch majú spravidla centrálny atóm napoly alebo úplne zaplnené orbitály t_{2g} a prázdne orbitály e_g . Kineticky inertné sú napr. spomenuté oktaédrické komplexné kationy $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ a $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ s elektrónovou konfiguráciou centrálného atómu $t_{2g}^3e_g^0$ alebo všetky nízkospinové komplexy Co^{III} s elektrónovou konfiguráciou centrálného atómu $t_{2g}^6e_g^0$. V prípade kineticky inertných komplexov je možná aj príprava rozmanitých izomérov.

I. Substituční reakcie

Kinetické aspekty substitúcie ligandov:

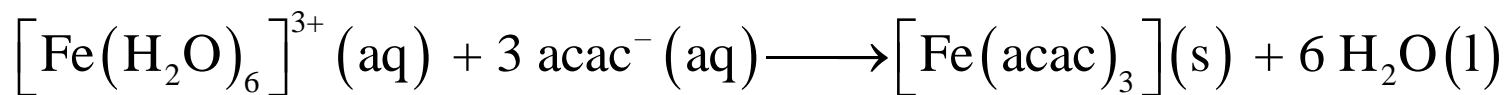
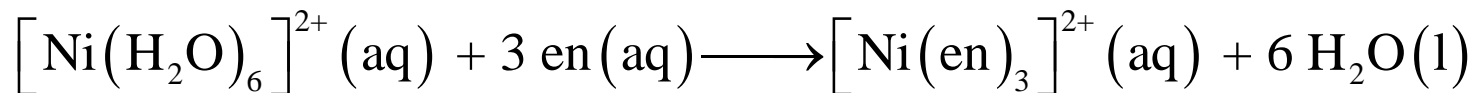
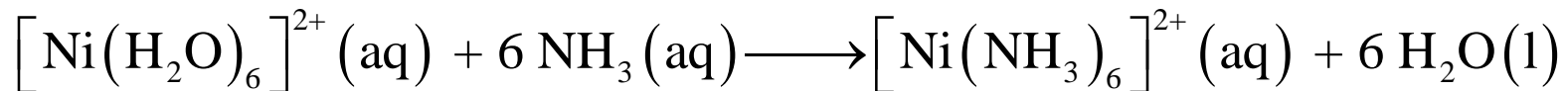


**Komplex je termodynamicky stabilný
a kineticky inertný**

**Komplex je termodynamicky stabilný
a kineticky labilný**

I. Substituční reakcie

- **Substitúcie kineticky labilných komplexov:**



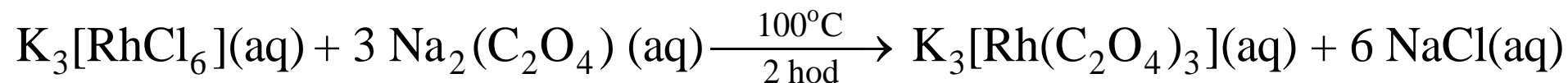
Posun rovnováhy k produktom je zabezpečený:

- nadbytkom NH_3

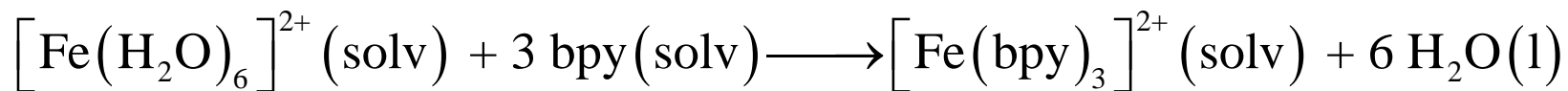
- chelátovým efektom

- chelátovým efektom a zrážaním

- **Substitúcie kineticky inertných komplexov:** Posun rovnováhy doprava je zabezpečený zvýšením teploty



- **Substitúcie v organických rozpúšťadlách:**



bpy je nerozpustný vo vode



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ hydrolyzuje pri $\text{pH} > 7$

104 Oxidačno-redukčné reakcie.

a.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu oxidácie katiónu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vodným roztokom H_2O_2 v prítomnosti amoniaku, amónnych katiónov, ktorá je katalyzovaná aktívnym uhlím. Vyznačte oxidačné čísla atómu Co v reaktantoch a produktoch.

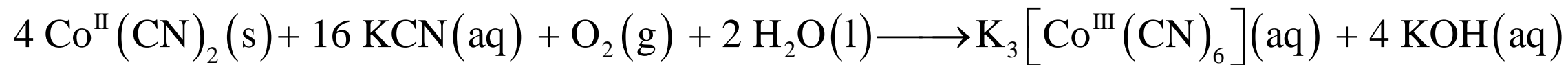
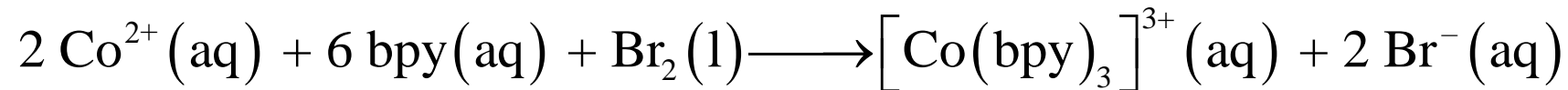
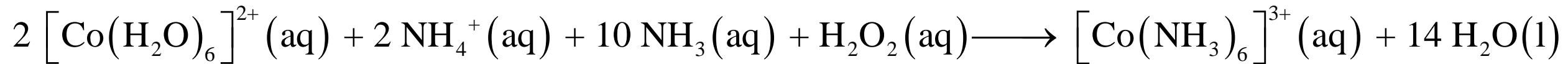
b) Napíšte elektrónovú konfiguráciu centrálneho atómu Co^{III} vo vznikajúcom komplexe.

b. Napíšte v stavovom tvare rovnicu prípravy $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ oxidáciou kyanidu kobaltnatého kyslíkom v nadbytku kyanidu draselného.

c. Napíšte v stavovom tvare rovnicu redukcie oxalátových aniónov $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pôsobením dichrómanových aniónov $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kyslom vodnom roztoku, ktorá vedie k tvorbe tris(oxaláto)chromitanových komplexných aniónov $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

II. Redoxné reakcie

- **Využívajú sa pri syntéze kineticky inertných komplexov Co^{III}:**



- **Využívajú sa pri syntéze kineticky inertných komplexov Cr^{III}:**

