

Ligandy

▪ Ligandy proste

O^{2-} okso	NH_3 amina
OH^- hydrokso	H_2O akwa
S^{2-} tio	CO karbonyl
S_2^{2-} disulfido	NO nitrozył
I^- jodo	CS tiokarbonył
Br^- bromo	NS tionitrozył
Cl^- chloro	PMe_3 trimetylofosfina
F^- fluoro	PEt_3 trietylofosfina
CO_3^{2-} węglano	PPh_3 trifenylfosfina
CN^- cyjano	Py piryryna
SCN^- tiocyjaniano	
NCS^- tiocyjaniano	
O_2^{2-} perokso	
H^- hydrido lub hydro	
NO_3^- azotano	
ONO^- nitrito-O	
NO_2^- nitrito-N	
$S_2O_3^{2-}$ tiosiarczano	
NH^{2-} imido	
NH_2^- amido	

▪ **Przykłady ligandów chelatowych**

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ etylenodiamina

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anion kwasu szczawiowego, szczawiano

$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ dietylenotriamina

$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ trietylenotetraamina

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4^{4-}$ anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego

phen 1,10'-fenantrolina

Podaj nazwy kompleksów

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$
2. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$
3. $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$
4. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
5. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_3$
6. $\text{K}_4[\text{NiF}_6]$
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
8. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
9. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
10. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
11. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
12. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
13. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
14. $[\text{CoC}_{12}(\text{NH}_3)_4]^{1+}$
15. $[\text{PtC}_{14}]^{2-}$
16. $[\text{PtC}_{12}(\text{NH}_3)_2]$
17. $\text{Fe}(\text{CO})_5$
18. $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$
19. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$
20. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$
21. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]$
22. $\text{H}_2[\text{AgCl}_3]$

23. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
24. $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
25. $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$
26. $[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
27. $[\text{COBr}(\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$
28. $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{PO}_4)_2$
29. $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_3)_3$
30. $[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{PMe}_3)_2]$
31. $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtI}_4]$
32. $\text{Cu}[\text{SbCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_3)]$
33. $[\text{CoCl}(\text{SCN})(\text{en})_2]\text{NO}_2$
34. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

Określ hybrydyzację następujących związków:

1. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
2. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
3. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4. $[\text{AuCl}_4]^-$

SZEREG SPEKTROCHEMICZNY LIGANDÓW

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \underline{\text{SCN}}^- < \text{F}^- \approx \text{OH}^- \approx \underline{\text{NO}_2}^-$

POLE SŁABE; WS

$< \text{H}_2\text{O} < \text{O}_2^{2-} < \underline{\text{SCN}}^- < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en}$

ŚREDNIE POLE; WS i NS

$< \underline{\text{NO}_2}^- < \text{CN}^- < \text{CO} < \text{NO}$

SŁABE POLE; NS

WS - wysokospinowe

NS - niskospinowe

SZEREG ATOMÓW CENTRALNYCH

$\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Tc}^{3+} \approx \text{V}^{5+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Rh}^{3+} \approx \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+}$

Konwersatorium

Związki koordynacyjne

Omawiane zagadnienia: Związki kompleksowe - budowa, hybrydyzacja w związkach koordynacyjnych, teoria orbitali molekularnych w odniesieniu do związków kompleksowych, teoria pola krystalicznego i pola ligandów (elementy), liczba koordynacyjna, wielobok i wielościan koordynacyjny, liczba elektronów w kompleksie, wybrane ligandy, liczba elektronów ligandów, donorowo-akceptorowe właściwości ligandów, nazewnictwo związków kompleksowych, trwałość związków kompleksowych. Związki metaloorganiczne – definicje podstawowe.

1. Podaj nazwy następujących związków kompleksowych: $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}[\text{AlOH}_4]$, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{AsPh}_4][\text{PF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{CoCl}_6]$, $[\text{Cr}(\text{benzen})_2]$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
2. Narysuj wzory następujących kompleksów (dowolnego izomeru): dihydrydokarbonyltris-(trietylofosfina)ruten(II), dichlorodimetyloplatyna(II), tris(2,4-pentanodioniano)ruten(III), heksakarbonylchrom(0), bromochloro(amina)(pirydyna)platyna(II).
3. Jakie znaczenie w chemii koordynacyjnej mają symbole: η^1 , η^2 , η^3 , η^4 , η^5 , η^6 . Wyjaśnienia zilustruj strukturami odpowiednich kompleksów.
4. Dlaczego jon $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ jest znacznie trwalszy niż $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$?
5. Określ typ hybrydyzacji atomów centralnych w podanych niżej cząsteczkach i jonach, które z nich zaliczamy do indywiduów kompleksowych? BF_3 , PCl_5 , XeF_4 , PCl_6^- , H_3O^+ , SiF_4 , SiF_6^{2-} , SCl_2 , SO_2 , NO_2^+ , BH_4^- , NH_4^+ , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{BeCl}_2(\text{bpy})]$.
6. Narysuj strukturę $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ i $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$ wiedząc, że: a) kompleksy te są koordynacyjnie nasycone; b) Cl jest ligandem mostkującym.
7. Narysuj znane Ci możliwości koordynacji atomów metali przejściowych przez CO. Omów budowę wiązania metal-CO.
8. Dlaczego octan sodu i acetyloacetonian sodu nie są zaliczane do związków metaloorganicznych? Czy acetylenek srebra i cyklopentadienylosód to związki metaloorganiczne?

9. Oblicz liczbę elektronów w następujących związkach i jonach koordynacyjnych:
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$,
 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{PdCl}_2\text{Me}_2]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.
10. Jaką liczbą elektronów dysponują następujące ligandy: Cl, OH, NO, CH₃, H₂O, CO, eten, benzen, cp, CH₃COO, F, Ph, bp, dppe, NH₃, PPh₃, PMe₃, acac, Et₂O, HO.
11. Narysuj wzory strukturalne następujących ligandów: py, acac, bpy, cp, 1,5-COD, en, dppe, MeCOO. Jak ligandy te koordynują atomy metali?
12. Dlaczego [Rucp₂] jest bardzo trwały, a [Rhcp₂] ekstremalnie mało stabilny? Czy [Rhcp₂]⁺ będzie także nietrwały?
13. Dlaczego takie metale jak Ca, Mg czy Al nie tworzą trwałych karbonylków?
14. Który z podanych niżej kompleksów powinien być nietrwały (lub może wcale nie istnieć)? $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$, $[\text{Os}(\text{cp})_2]$, $[\text{ReO}_3\text{Me}]$, $[\text{RecpO}_3]$, $[\text{PtCl}_2\text{Ph}_2]$.
15. Omów wiązanie metal-eten. Dlaczego eten jest ligandem dwuelektronowym, 1,5-COD dwa razy dwuelektronowym a 1,3-butadien czteroelektronowym?
16. Ustal formalny stopień utlenienia atomów centralnych w następujących jonach kompleksowych: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{PtH}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$.
17. Dlaczego proste alkany nie mają właściwości koordynujących w stosunku do atomów metali?
18. Dlaczego istnieje i jest trwały $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, podczas gdy $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5]$ nie jest znany?
19. Określ budowę (w tym hybrydyzację atomu centralnego) następujących jonów kompleksowych: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Narysuj dowolne izomery następujących związków: $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{PdCl}_2\text{py}_2]$, $[\text{PtBrClMePh}]$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{NiCl}_2(\text{COD})]$, $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$. Określ konfiguracje kompleksów kwadratowych za pomocą deskryptorów stereochemicznych.