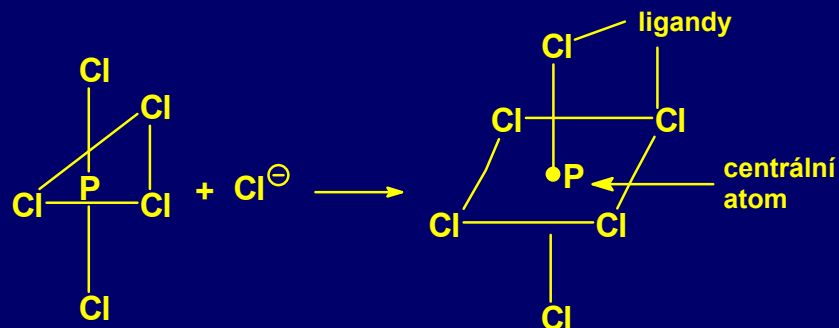


# ZÁKLADY KOORDINAČNÍ CHEMIE

**Vznik komplexu:** vazba se uskutečňuje **donor-akceptorovým způsobem**  
(z hlediska Lewisovy teorie kyselin a zásad jde o acidobazickou reakci)

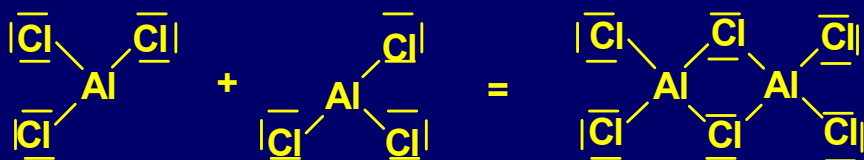


**Komplexní částice je ta:**

- ☞ která vznikla koordinací
- ☞ ve které je mezi centrálním atomem a obklopujícími jej seskupeními **větší počet vazeb**, než činí hodnota **oxidačního čísla** tohoto atomu

**Příklad:**  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  .....  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  .....  $[\text{PF}_6]^-$  .....  $\text{SF}_6$

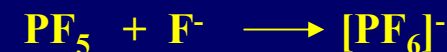
*Výjimky:* např. u  $\text{AlCl}_3$



Centrální atom i ligandy jsou zpravidla schopný samostatné existence



event. je centrální atom součástí existující molekuly



## Komplexní částice mají charakter:

- ☒ kationtu –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- ☒ aniontu –  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- ☒ sloučeniny, kde je komplexní kation i anion –  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- ☒ neutrální sloučeniny -  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

## Stavba komplexních částic

Komplexní částice jsou tvořeny *centrálními atomy* (komplexy jednojaderné, dvoujaderné,... vícejaderné neboli polynukleární) a *ligandy*.

## Rozdělení ligandů

### A podle náboje

*aniontové ligandy:*  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , aj.

*neutrální ligandy:*  $\text{H}_2\text{O}$  (aqua-komplexy),  $\text{NH}_3$  (ammin-komplexy), aminy, pyridin, aj.

## **B** podle vaznosti

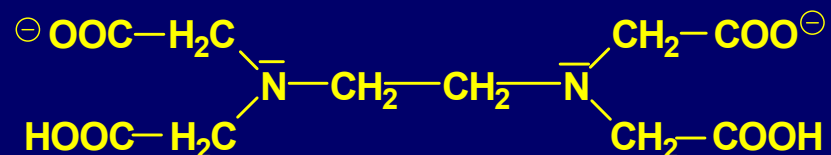
(tj. podle počtu vazeb, které se z jednoho ligandu koordinují k jednomu centrálnímu atomu)

◆ ligandy *jednovazné* (jednodonorové, monodentátní) –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$

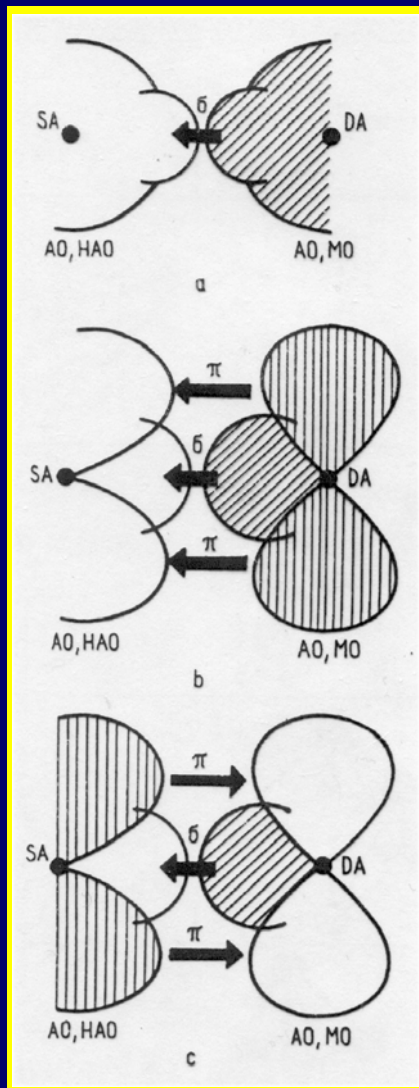
◆ ligandy *dvojvazné* (dvojdonorové, bidentátní) – 1,2-diaminoethan (“ethylen-diamin”) ... en



◆ ligandy obecně *vícevazné* (vícedonorové, polydentátní) - EDTA (kyselina ethylen-diamin-tetraoctová) -  $\text{H}_4\text{edta}$



## C podle typu vazby mezi centrálním atomem a ligandy



### Příklady ligandů

☆  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2OH$ ,  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$  aj.

🕒 ostatní halogenidy,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $NH_2^-$



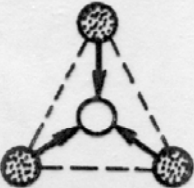
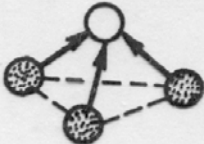
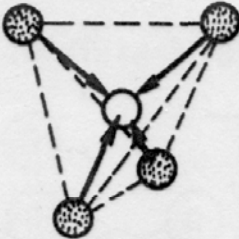
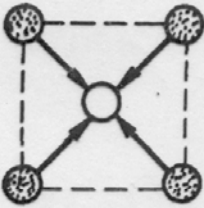
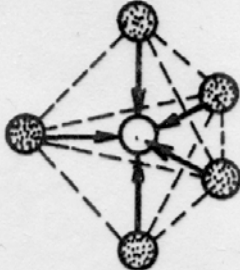
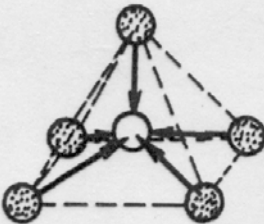
🕒  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO$ ,  $PH_3$ ,  $PY_3$ ,  $AsH_3$ , ethen, pyridin aj.

### Koordinační číslo a koordinační polyedry

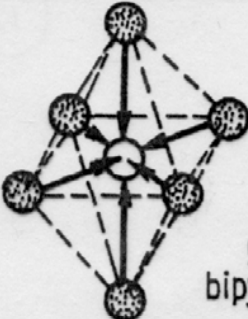
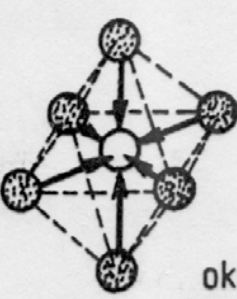
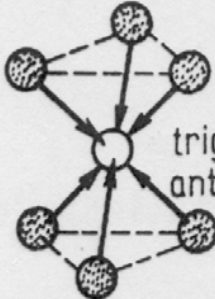
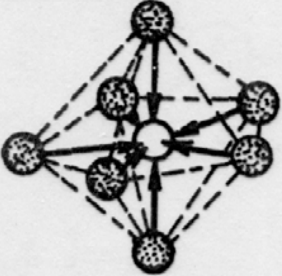
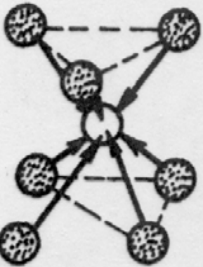
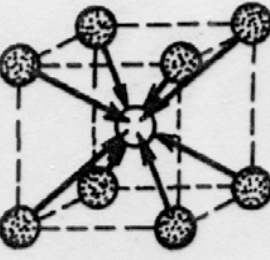
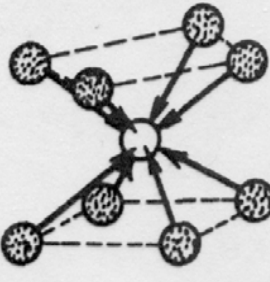
Počet vazeb vycházejících z centrálního atomu směrem k ligandům určuje *koordinační číslo* centrálního atomu.

Donorové atomy ligandů vymezují v prostoru kolem centrálního atomu *koordinační polyedr*.

## Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedrů

Koordinační číslo	Tvar polyedru	
2	 <p>lineární</p>	 <p>lomený</p>
3	 <p>trigon (trojúhelník)</p>	 <p>trigonální pyramida</p>
4	 <p>tetraedr</p>	 <p>tetragon (čtverec)</p>
5	 <p>trigonální bipyramida</p>	 <p>tetragonální pyramida</p>

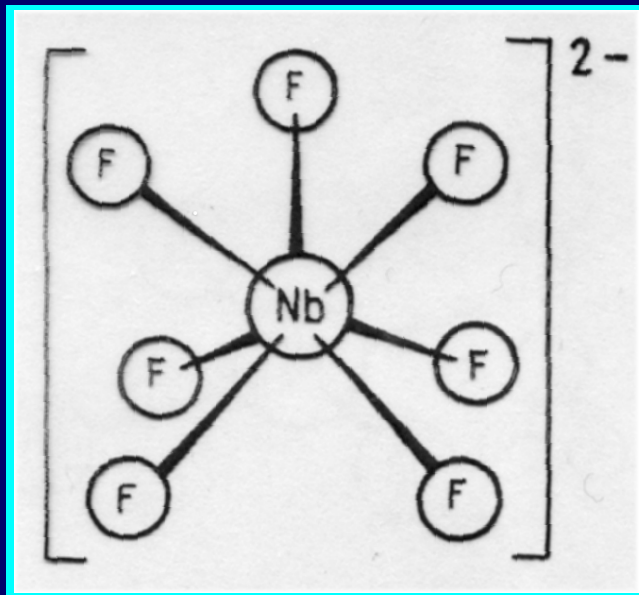
# Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedru

Koordinační číslo	Tvar polyedru	
6	 <p>tetra- gonální bipyramida</p>	 <p>oktaedr</p>  <p>trigonální antiprizma</p>
7	 <p>pentagonální bipyramida</p>	 <p>deformované trigonální prizma</p>
8	 <p>krychle</p>	 <p>tetra- gonální antiprizma</p>

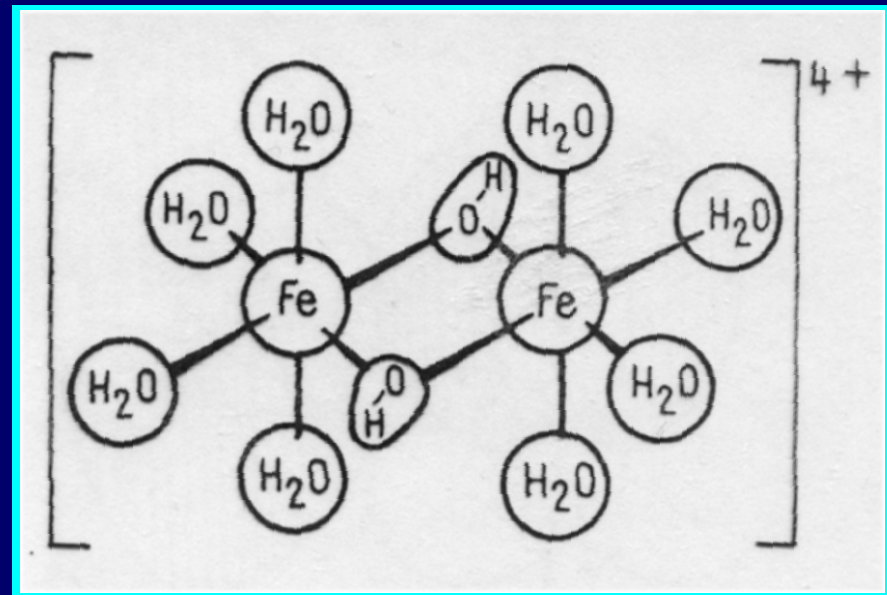


## Příklady komplexních částic

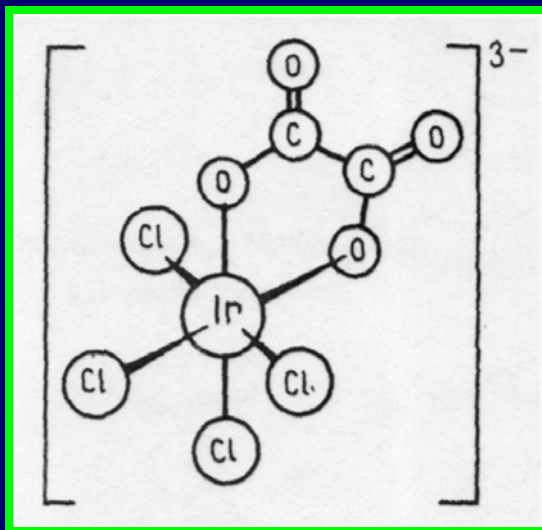
Anion heptafluoroniobičnanový



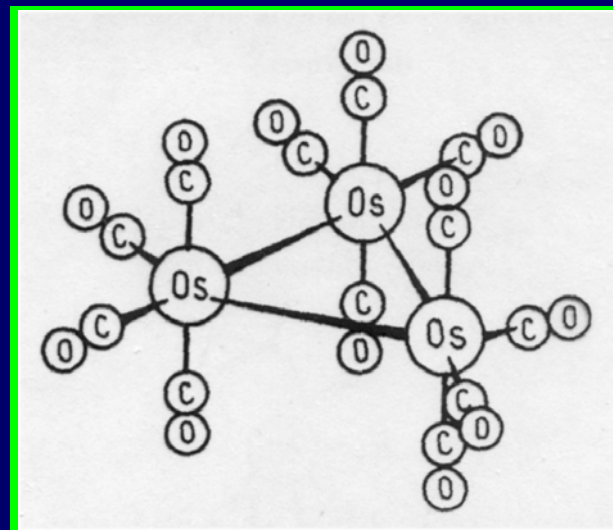
Kation di- $\mu$ -hydroxo-bis(tetraaquaželezitý)



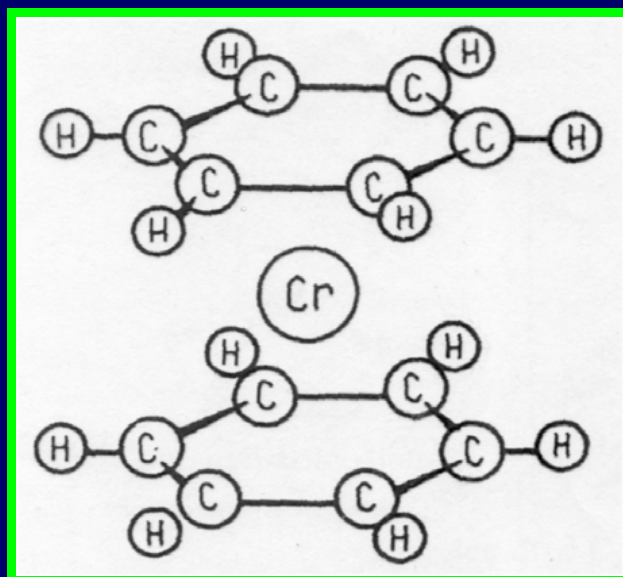
Anion tetrachloro-oxaláto-iriditanový



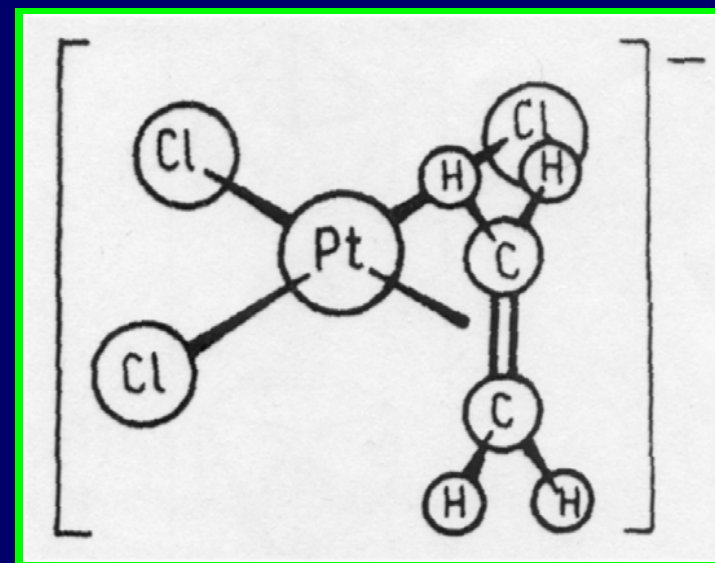
Dodekakarboonyl-triangulo-triosmium



Bis-( $\eta^6$ -benzen)chrom

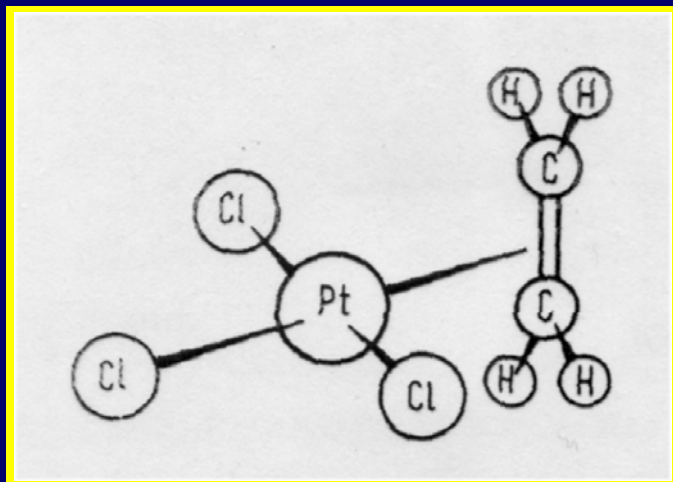


Anion trichloro-( $\eta^2$ -ethylen)platnatanový

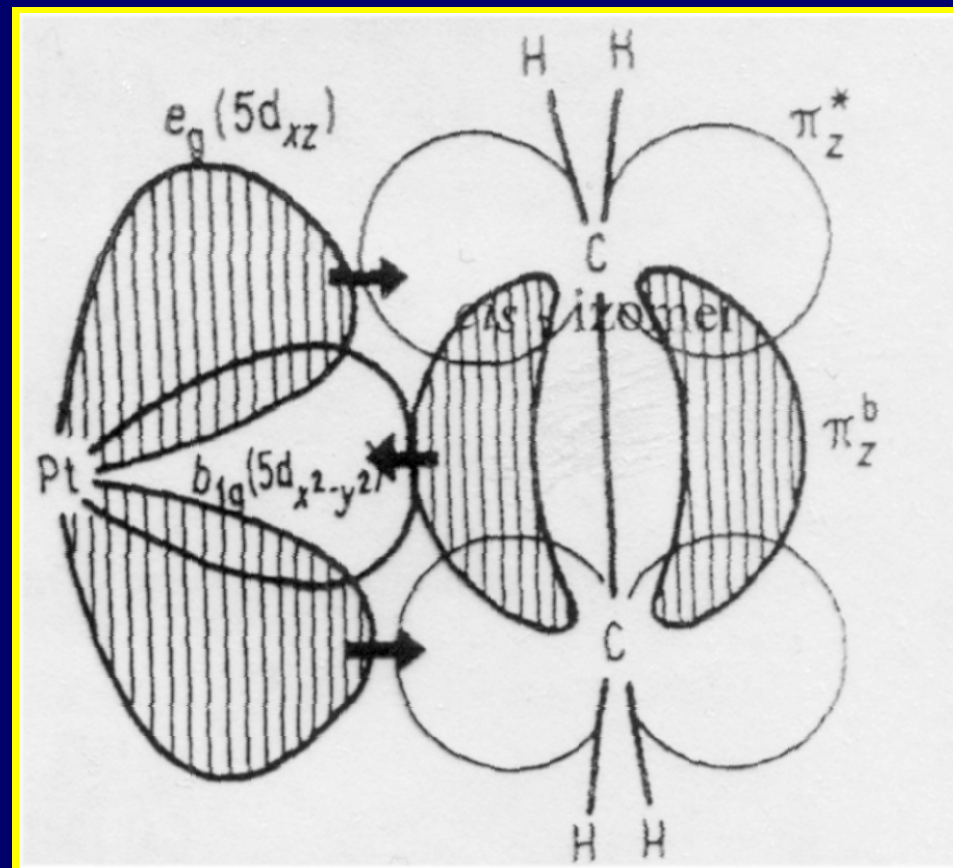




## Vazba v komplexech s nespécifikovanými donorovými atomy

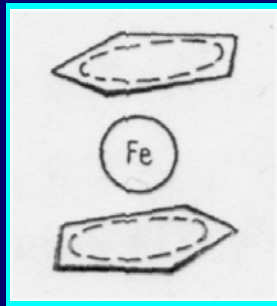


Atomová konfigurace  
komplexního aniontu  
Zeisovy soli

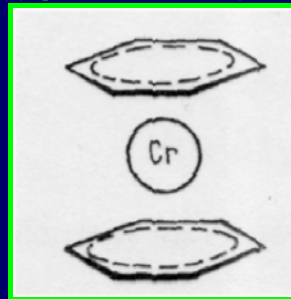


Vazba mezi molekulou ethylenu a  
středovým atomem Pt<sup>II</sup> v aniontu  
Zeisovy soli

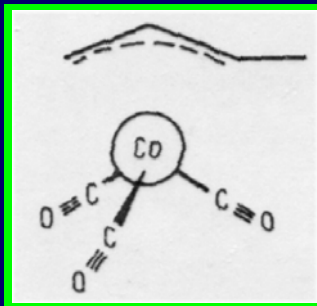
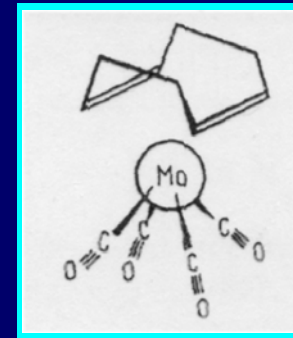
bis( $\eta^5$  - cyklopentadienyl)  
železnatý komplex



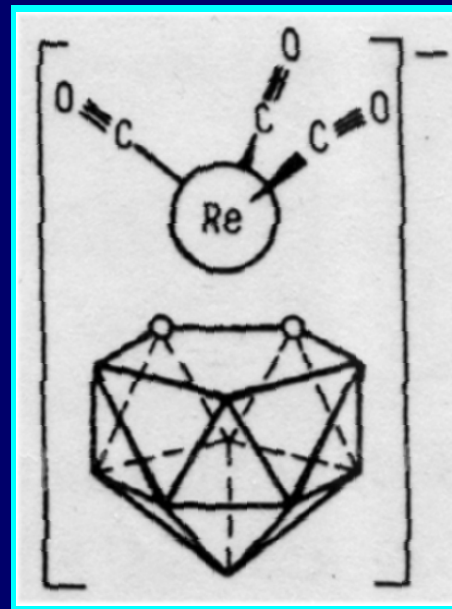
bis( $\eta^6$  -benzen)chrom



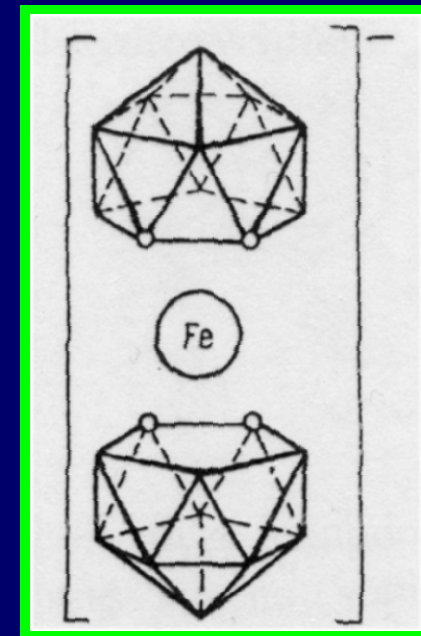
( $\eta^4$  - 1,5-cyklooktadien)-  
tetrakarbonylmolybden



( $\eta^3$ -2-butenyl)-trikarbonyl-  
kobaltný komplex



ion [ $\eta^5$ -C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>



ion [ $\eta^5$ -C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

## Stabilita komplexních sloučenin

1



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



atd.

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

Konsekutivní (*postupné*) konstanty stability

2



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



atd.

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

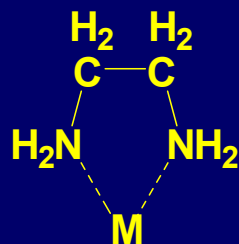
$$K_{\text{nestability}} = \frac{1}{K_{\text{st}}}$$

$$\beta_K = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots = \prod_{i=1}^{i=K} K_i$$

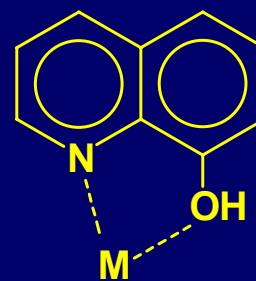
# CHELÁTY

*jsou komplexní cyklické sloučeniny, které obsahují bi- nebo vícedentátní ligandy*

*Příklady bidentátních ligandů :*



ethylenediamin “en”



8-hydroxychinolin

**Cheláty** – mají ve srovnání s komplexy, které obsahují pouze jednodonorové ligandy s podobným typem vazby, podstatně zvýšenou stabilitu.

# CHELÁTOVÝ EFEKT

					$\log \beta$
$\text{Ni}^{2+}$	+	2 $\text{NH}_3$	→	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5,00
	+	4 $\text{NH}_3$	→	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,87
	+	6 $\text{NH}_3$	→	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,61
$\text{Ni}^{2+}$	+	en	→	$[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$	7,51
	+	2 en	→	$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	13,86
	+	3 en	→	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	18,28

Růst stability chelátu ve srovnání s podobným komplexem s jednovaznými ligandy je důsledkem růstu **entropie**..





$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S \uparrow \Rightarrow \Delta G \downarrow \Rightarrow K \uparrow$$

$$\text{pro } \Delta G^0 = -RT \ln K$$

rovnovážná konstanta tvorby komplexu

Vliv velikosti cyklu má rovněž vliv na stabilitu komplexu.  
 Obvykle jsou nejstabilnější ty cheláty, kdy cyklus je pěti- nebo šestičlenný.

## Vliv velikosti cyklu

					log $\beta$	
$\text{Cu}^{2+}$	+	en	→	$[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$	10,72	5
	+	pn	→	$[\text{Cu}(\text{pn})]^{2+}$	9,98	6
$\text{Cu}^{2+}$	+	2 en	→	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	20,03	5
	+	2 pn	→	$[\text{Cu}(\text{pn})_2]^{2+}$	17,17	6

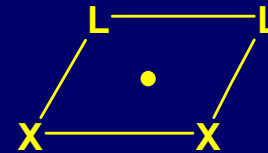
Tyto dva efekty se souhrnně nazývají **chelátový efekt**.

# Izomerie komplexních sloučenin

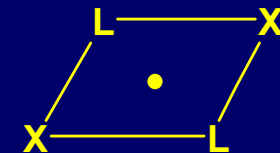
**Izomerie** – je jev, kdy při stejném stechiometrickém složení, lze formulovat několik molekulových vzorců látek, které se pak liší i svými vlastnostmi.

## 1 Geometrická izomerie

a) Čtvercově planární komplexy  $ML_2X_2$

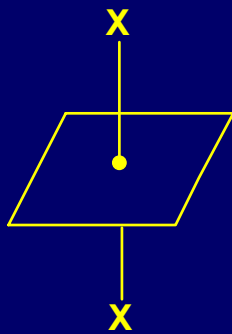


cis-

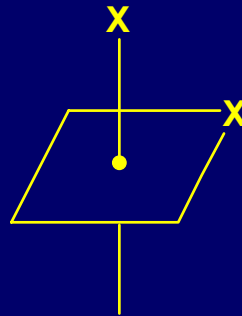


trans-

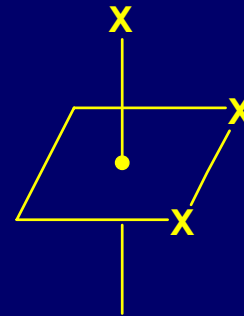
b) Oktaedrické komplexy



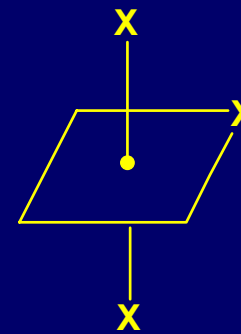
trans-



cis-



fac-



mer-



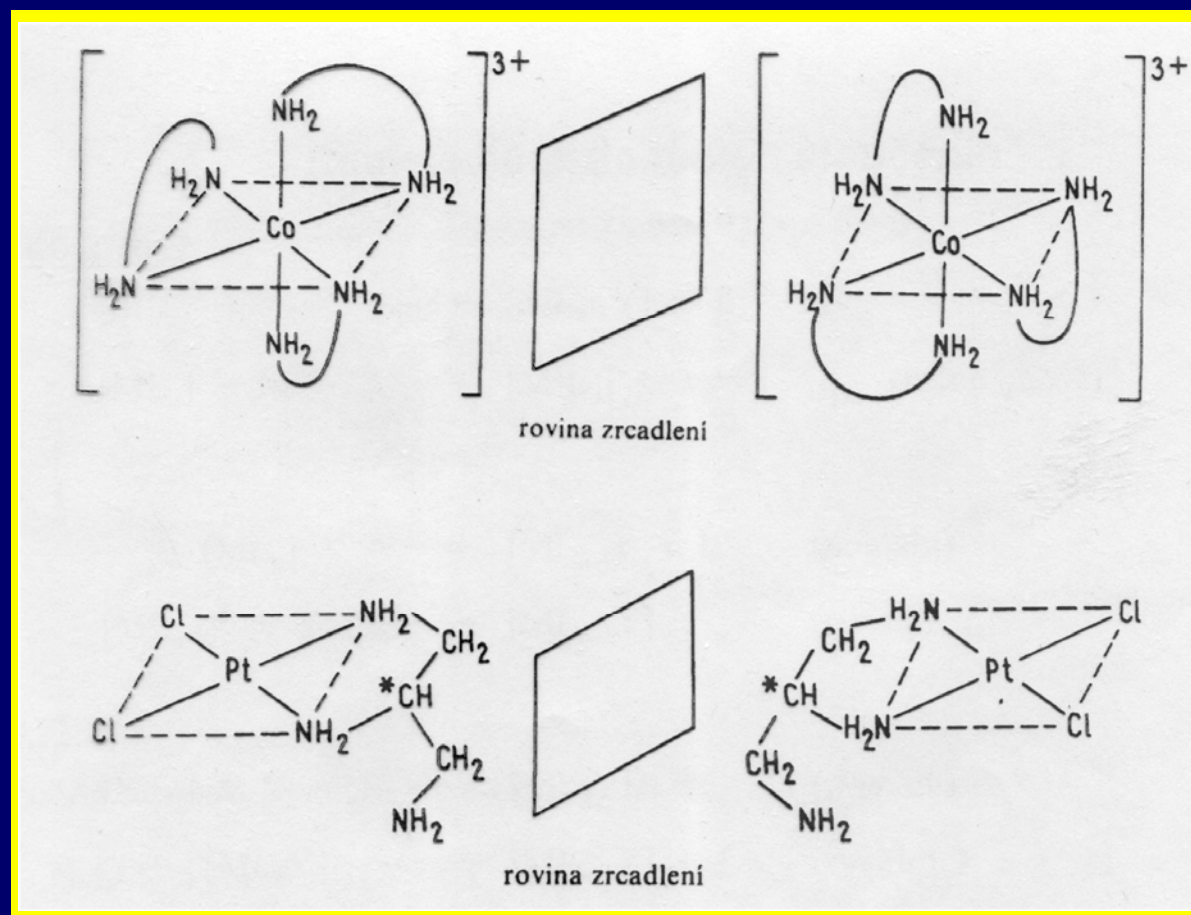
2

## Optická izomerie

*Optické izomery* (tj. stáčejí rovinu polarizovaného světla) jsou tak málo

symetrické, že nemají střed symetrie ani žádnou rovinu symetrie.

Tvoří vždy dva *enantiomery* (*antipody*).



### 3 Ionizační a hydratační izomerie



} hydratační izomerie

### 4 Vazebná izomerie



Další příklady ligandů:  $\text{CNO}^-$ ;  $\text{SCN}^-$ ;

### 5 Koordinační izomerie





## Reakce koordinačních sloučenin

### Substituce



### S<sub>N</sub>1



### S<sub>N</sub>2

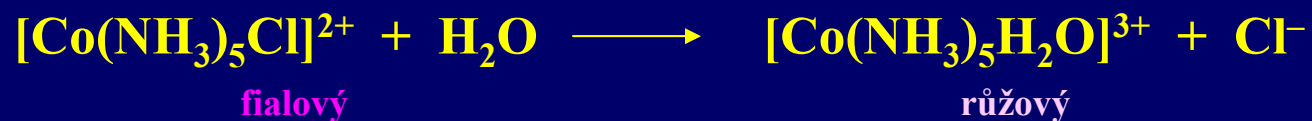


## Rychlost substituce ovlivňují

- ☞ náboj centrálního atomu
- ☞ elektronová konfigurace
- ☞ povaha a geometrické uspořádání ligandů
- ☞ nukleofilní činidlo
- ☞ rozpouštědlo
- ☞ sterické podmínky

## Měření rychlosti substitučních reakcí

### ☒ Pomalé reakce



- ❖ změna koncentrace  $\text{Cl}^-$
- ❖ změny elektrické vodivosti
- ❖ změna absorbance při určité  $\lambda$
- ❖ měření pH (*kation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  je kyselinou*)

### ☒ Opticky aktivní komplexy - *polarimetrie*.

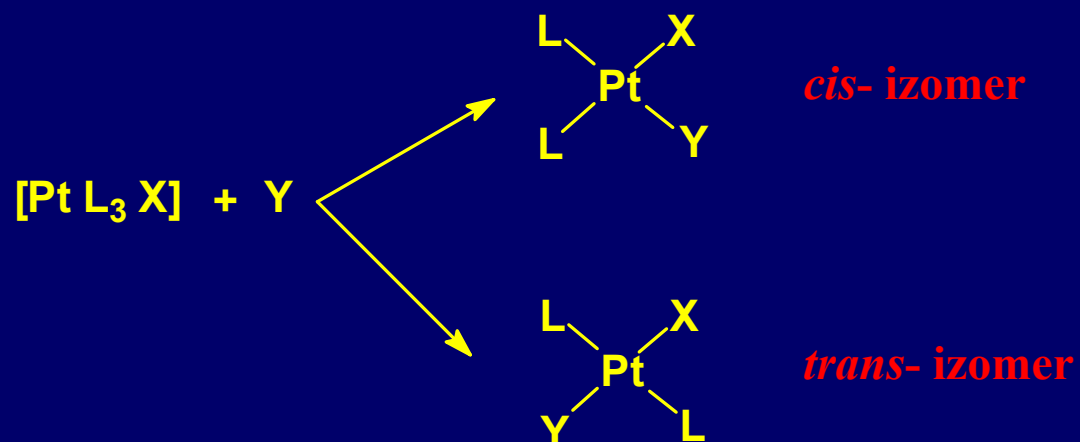
### ☒ Radioaktivní výměny - *radioizotopové metody*..



aj.

## Trans efekt

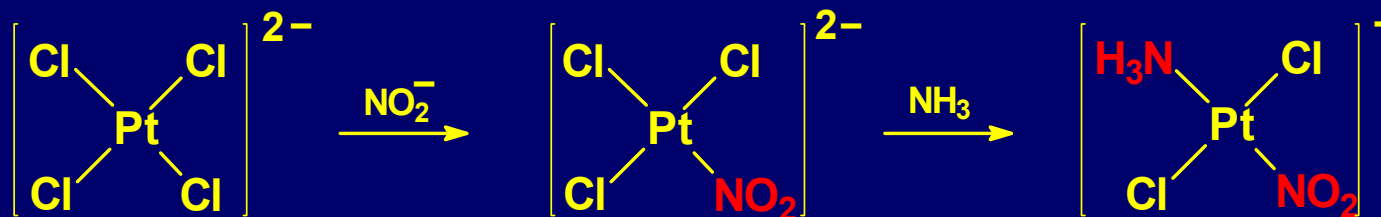
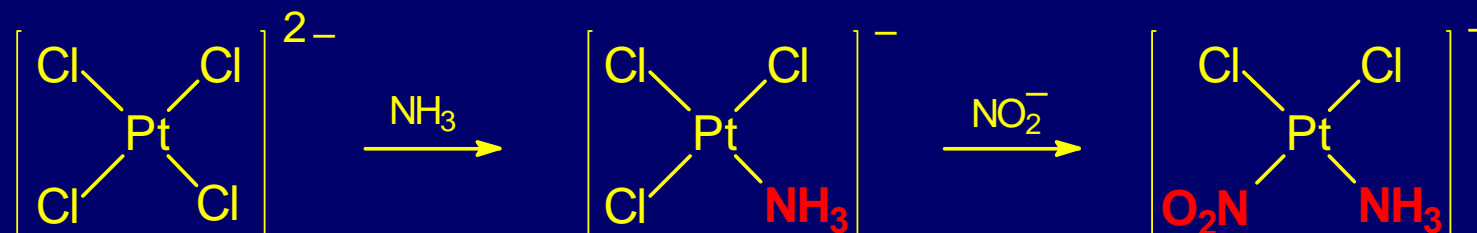
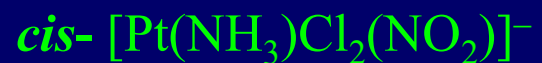
≡ schopnost ligandů usnadňovat substituci v poloze *trans*-



*Pořadí ligandů, vyvolávajících trans-efekt:*



**Praktický význam trans-efektu:** příprava komplexů s definovanou strukturou



# Vazba v koordinačních sloučeninách

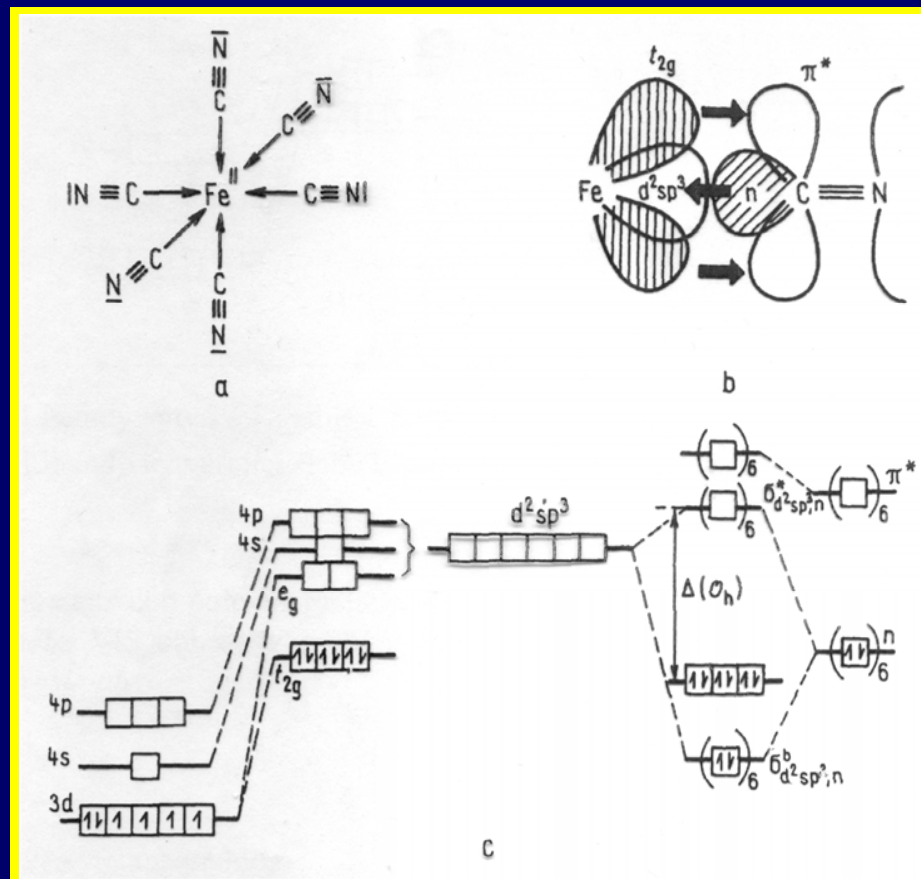
## Elektrostatická teorie ligandového pole

Ligandy vytvářejí kolem centrálního atomu (silové) ligandové pole. Komplexní působení tohoto pole na centrální atom - *účinek ligandového pole*.

### **A** Oktaedrické komplexy

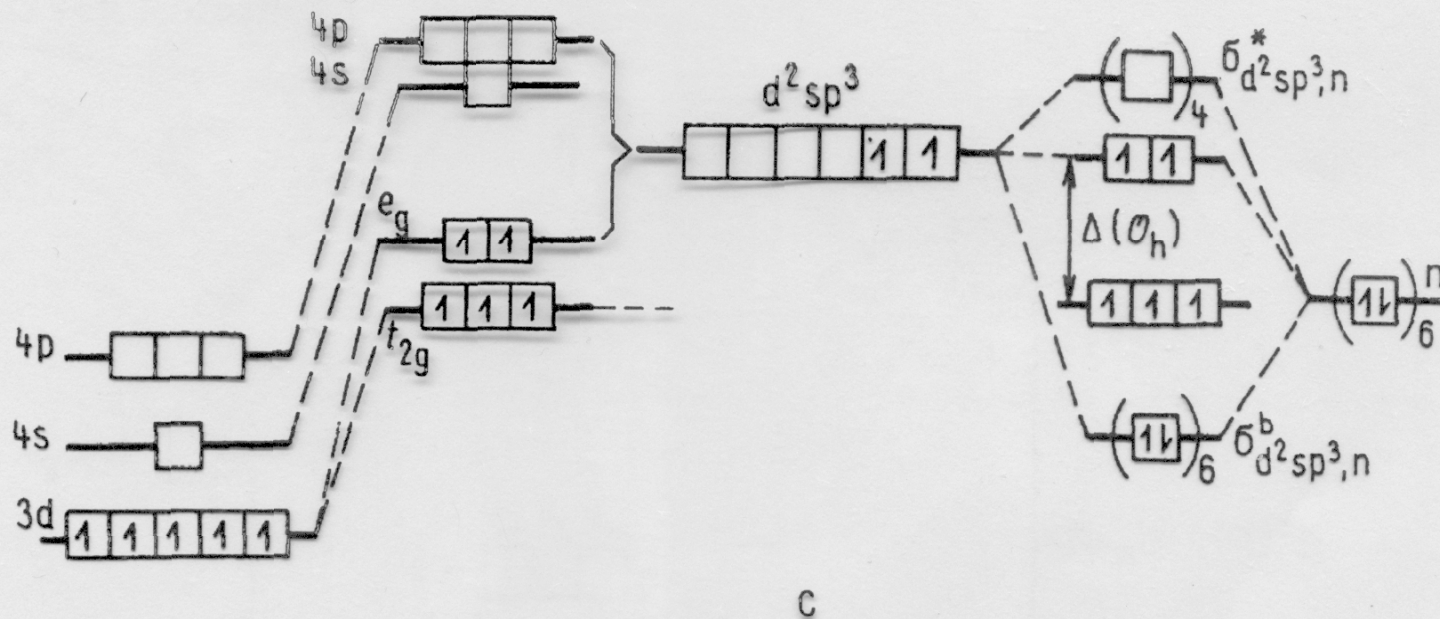
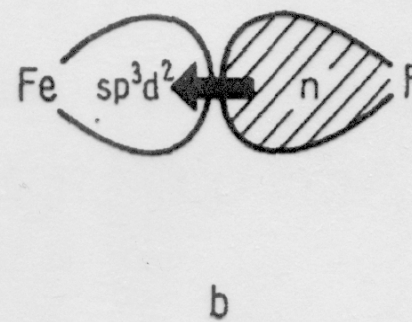
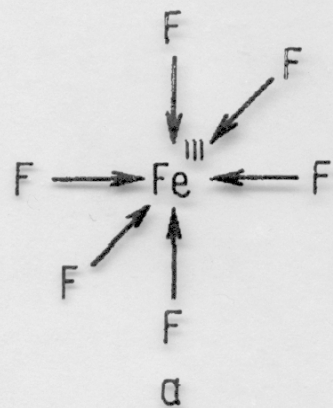
Příklad 1: komplexní anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  .....

${}_{26}\text{Fe} : \dots 3d^6 4s^2$   
 ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : \dots 3d^6$





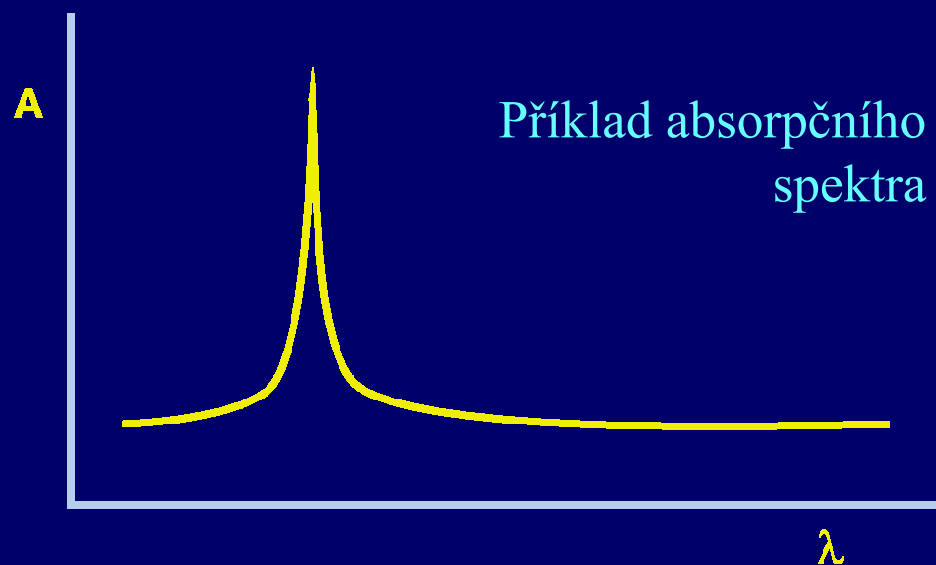
Příklad 2: komplexní anion



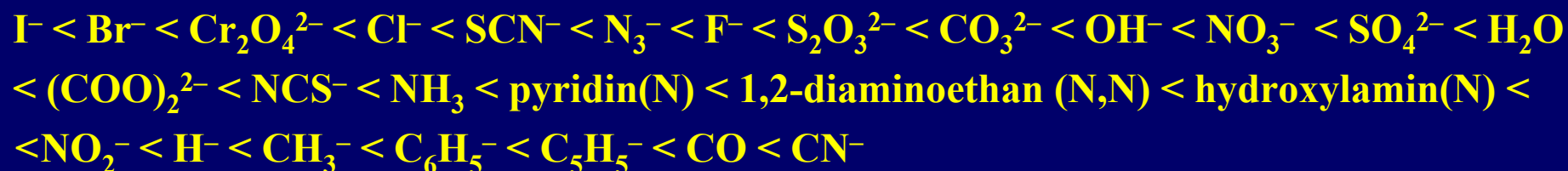
Ligandy vytvářející **silné** ligandové pole tvoří **nízkospinové komplexy**.

Ligandy vytvářející **slabé** ligandové pole tvoří **vysokospinové komplexy**.

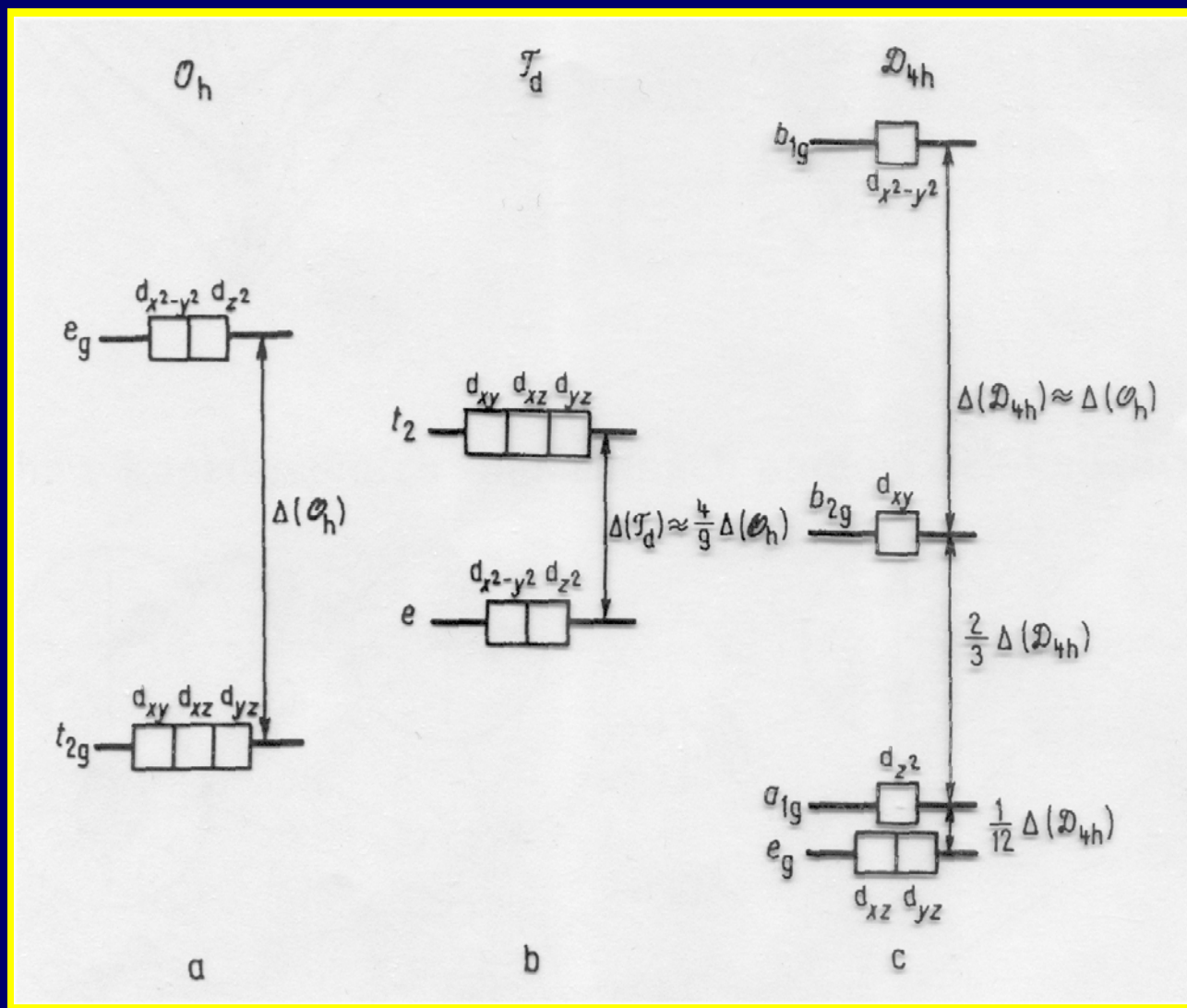
Síla ligandového pole energeticky odpovídá energii elektromagnetického záření v UV nebo VIS oblasti -zkoumání energetických přechodů metodami **elektronové spektroskopie**.



**Spektrochemická řada ligandů:** uspořádání ligandů do řady podle vzrůstající síly ligandového pole.



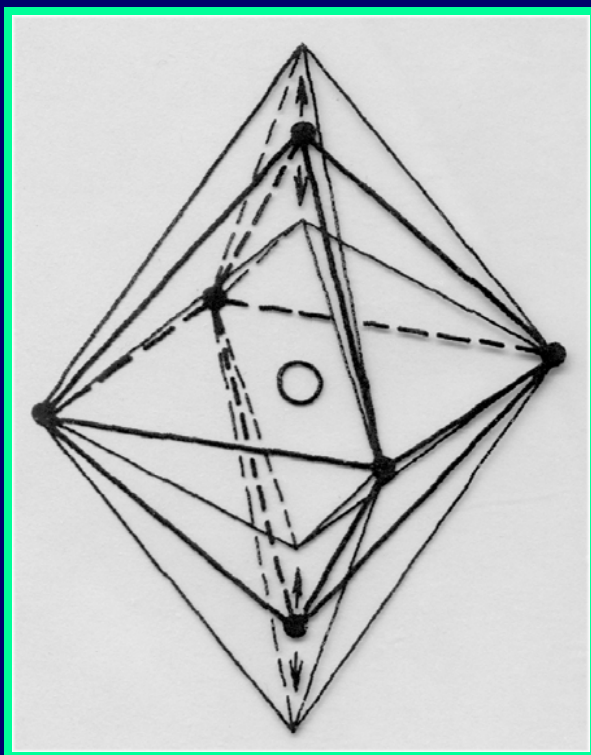
**B** Srovnání diferenciacce d-orbitalů středového atomu u geometricky jiných komplexů



## Jahn-Tellerův efekt (1937)

Každý soubor atomů, který nemá lineární uspořádání a je elektronově degenerován, musí podlehnout drobné deformaci, která sníží jeho symetrii a sejme tak jeho degeneraci.

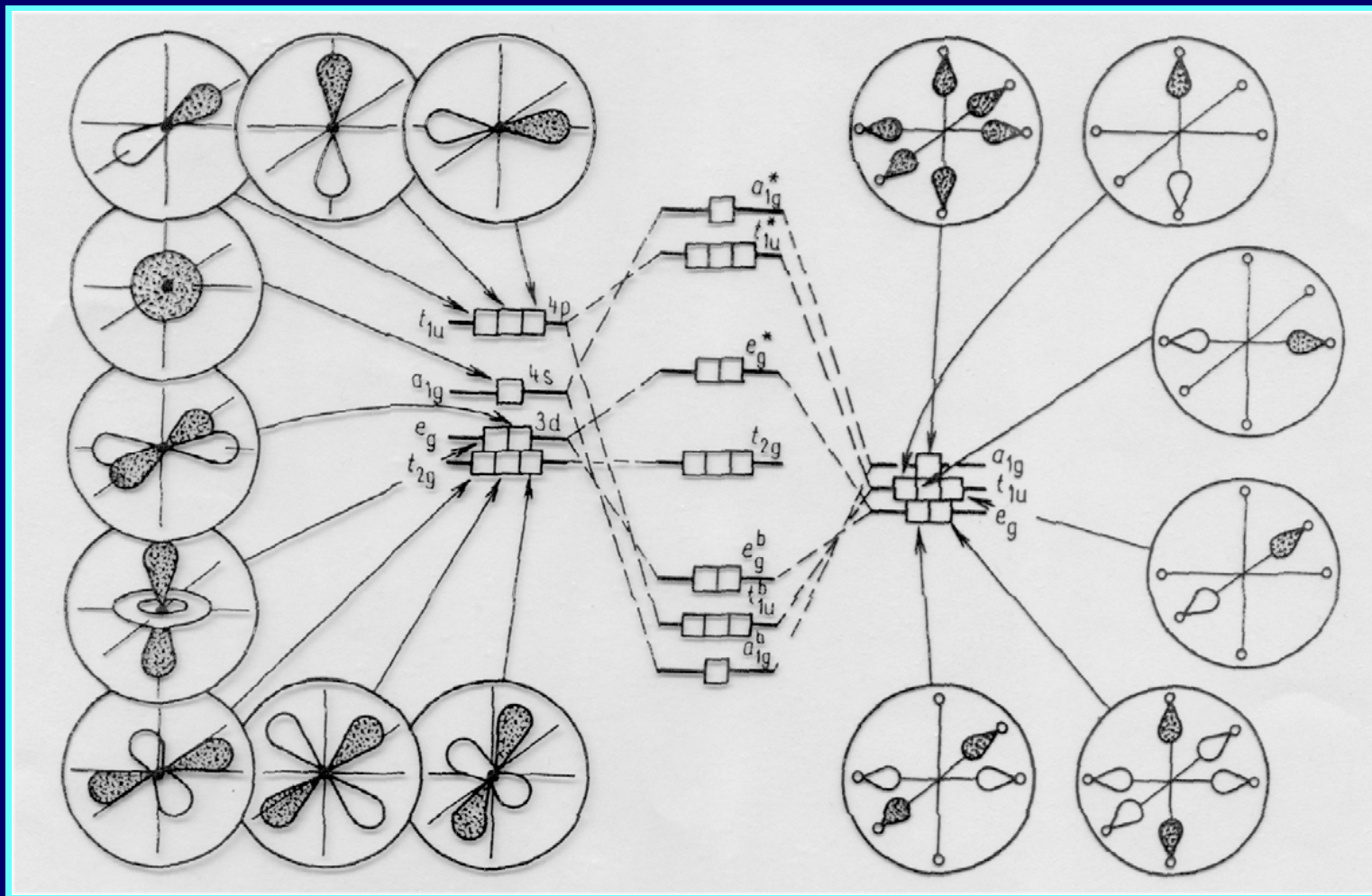
U oktaedrických komplexů se tento jev vyskytuje tehdy, nejsou-li orbitály zaplněny zcela, zpoloviny anebo vůbec.



Typ orbitalu	Počet elektronů
$(t_{2g})$	1, 2, 4, 5
$(t_{2g})^6 (e_g)$	1, 3



# Vazba v koordinačních sloučeninách pomocí delokalizovaných MO



Částice  $ML_6$