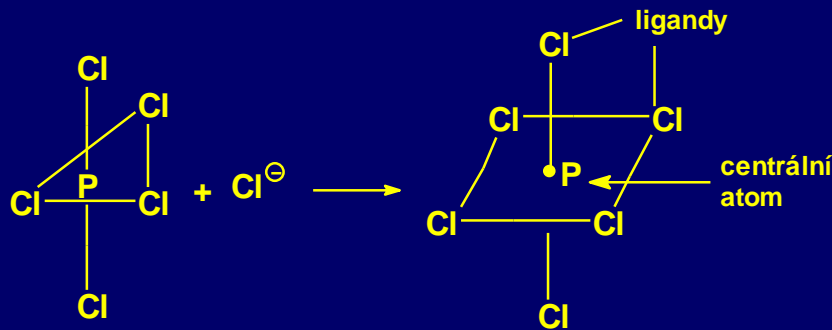


ZÁKLADY KOORDINAČNÍ CHEMIE

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

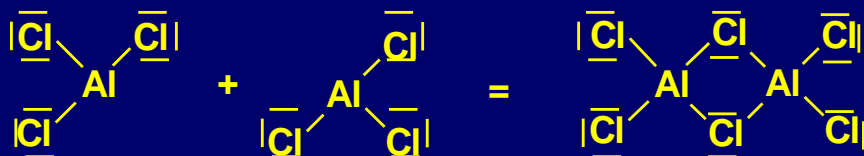


Komplexní částice je ta:

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

Příklad: $[\text{AlF}_6]^{3-}$ $[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{PF}_6]^{-}$ SF_6

Výjimky: např. u 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: F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , aj.

neutrální ligandy: H_2O (aqua-komplexy), NH_3 (ammin-komplexy), aminy, pyridin, aj.

B podle vaznosti

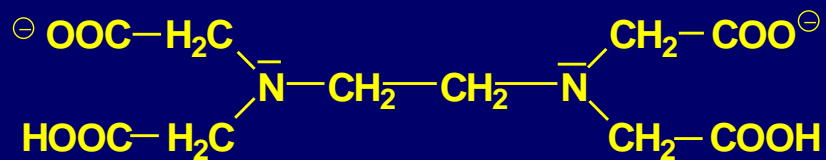
(tj. podle počtu vazeb, které se z jednoho ligandu koordinují k jednomu centrálnímu atomu)

◆ ligandy *jednovazné* (jednodonorové, monodentátní) – Cl^- , CN^- , SCN^- , H_2O , NH_3

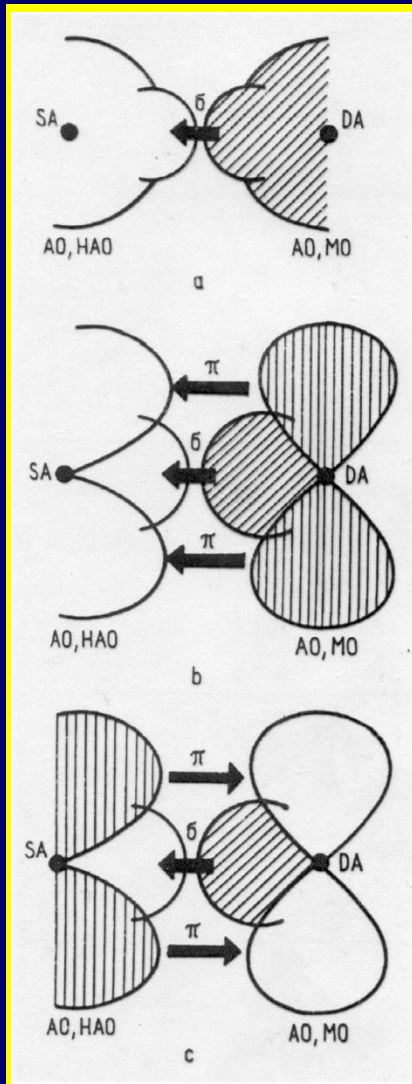
◆ ligandy *dvojvazné* (dvojdonorové, bidentátní) – 1,2-diaminoethan (“ethylendiamin”) ... en



◆ ligandy obecně *vícevazné* (vícedonorové, polydentátní) - EDTA (kyselina ethylen-diamin-tetraoctová) - H_4edta



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^-



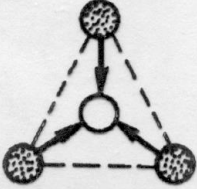
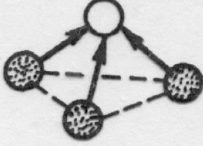
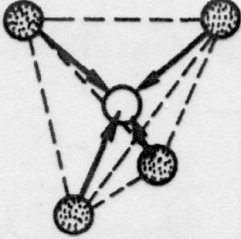
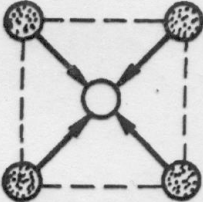
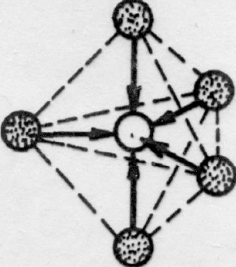
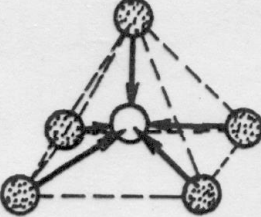
🕒 CN^- , NO_2^- , CO , PH_3 , PY_3 , AsH_3 , ethen, pyridin aj.

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

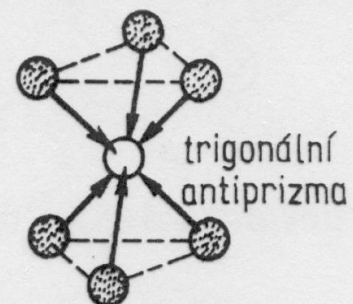
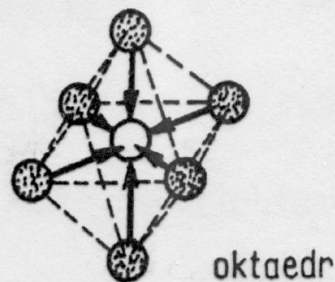
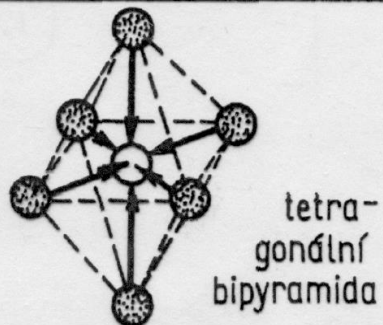
Koordinační číslo	Tvar polyedru		
2		lineární	
			lomený
3		trigon (trojúhelník)	
			trigonální pyramida
4		tetraedr	
			tetragon (čtverec)
5		trigonální bipyramida	
			tetragonální pyramida

Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedru

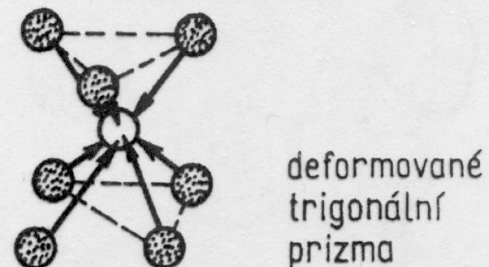
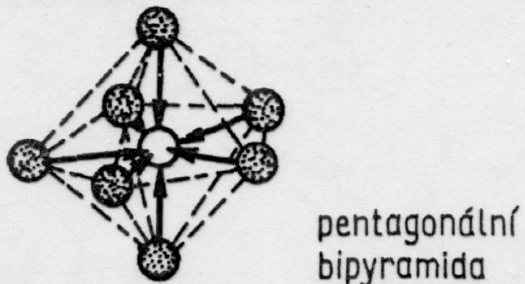
Koordinační číslo

Tvar polyedru

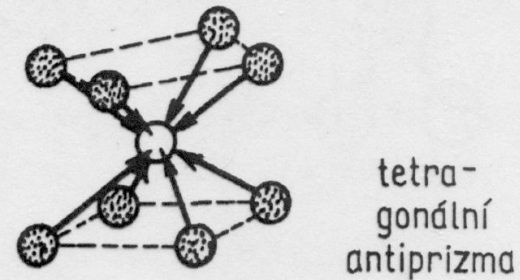
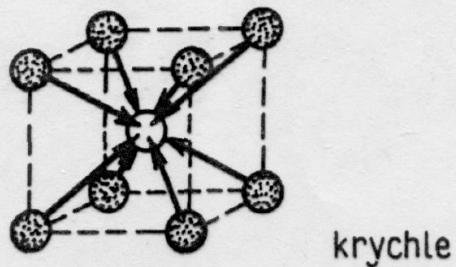
6



7

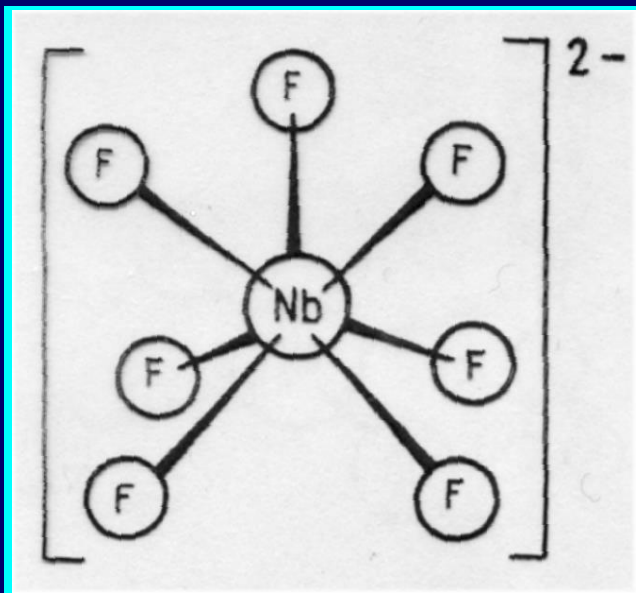


8

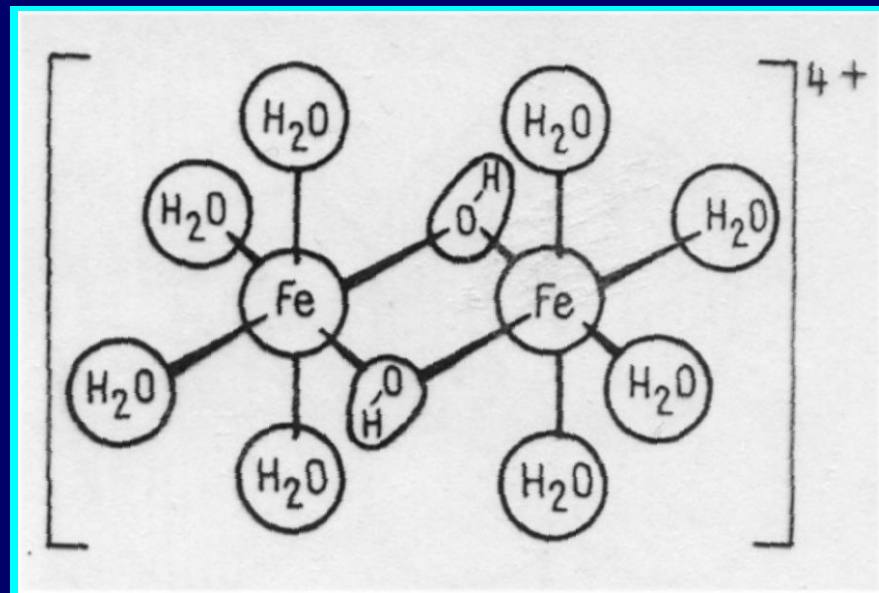


Příklady komplexních částic

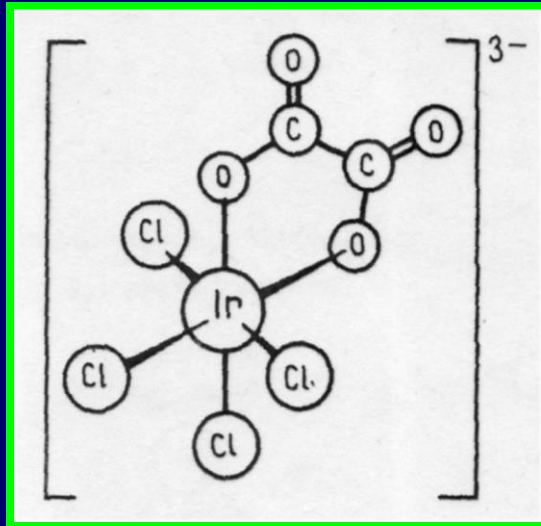
Anion heptafluoroniobičnanový



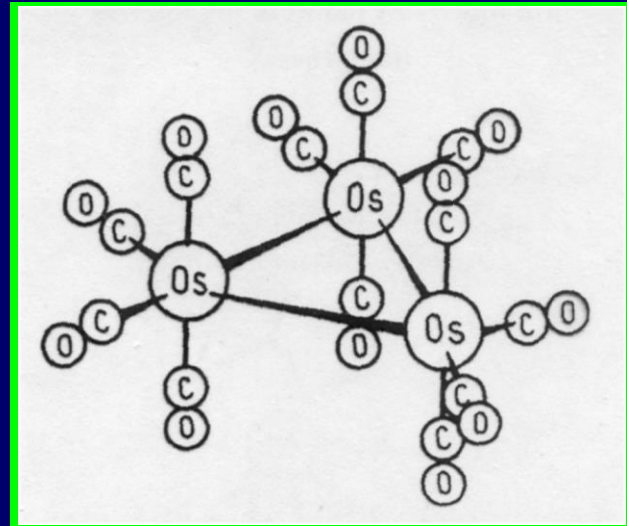
Kation di- μ -hydroxo-bis(tetraaquaželezitý)



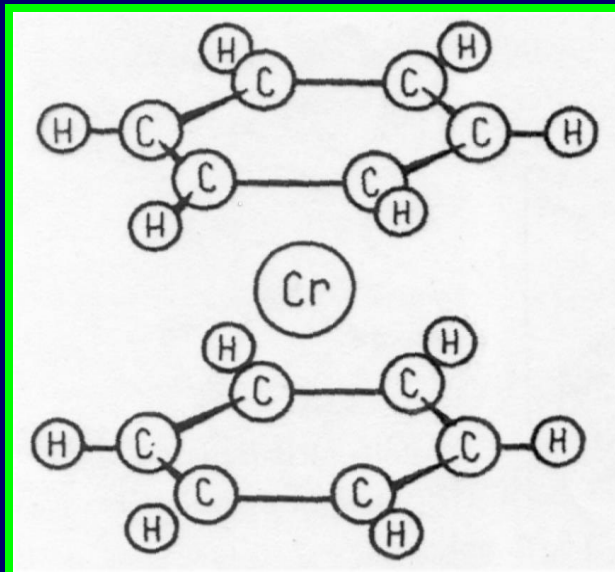
Anion tetrachloro-oxaláto-iriditanový



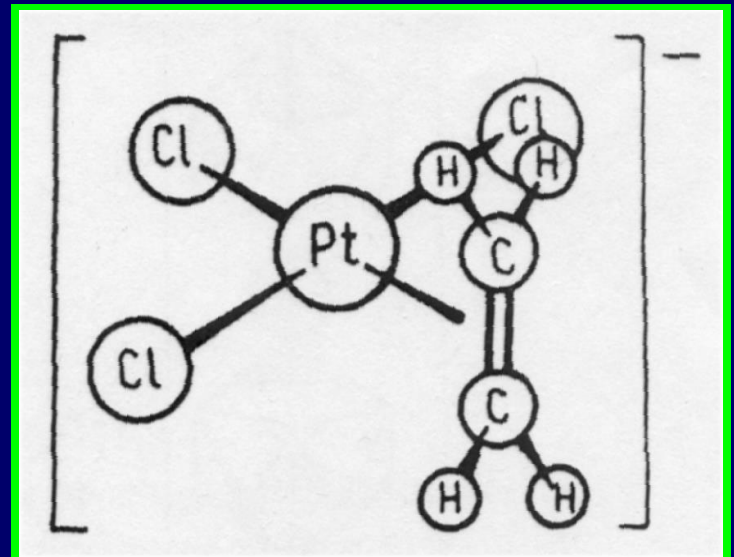
Dodekakarboxyl-triangulo-triosmium



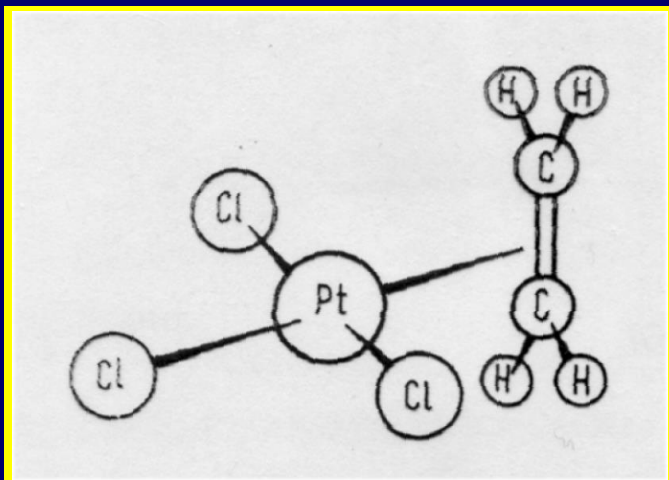
Bis-(η^6 -benzen)chrom



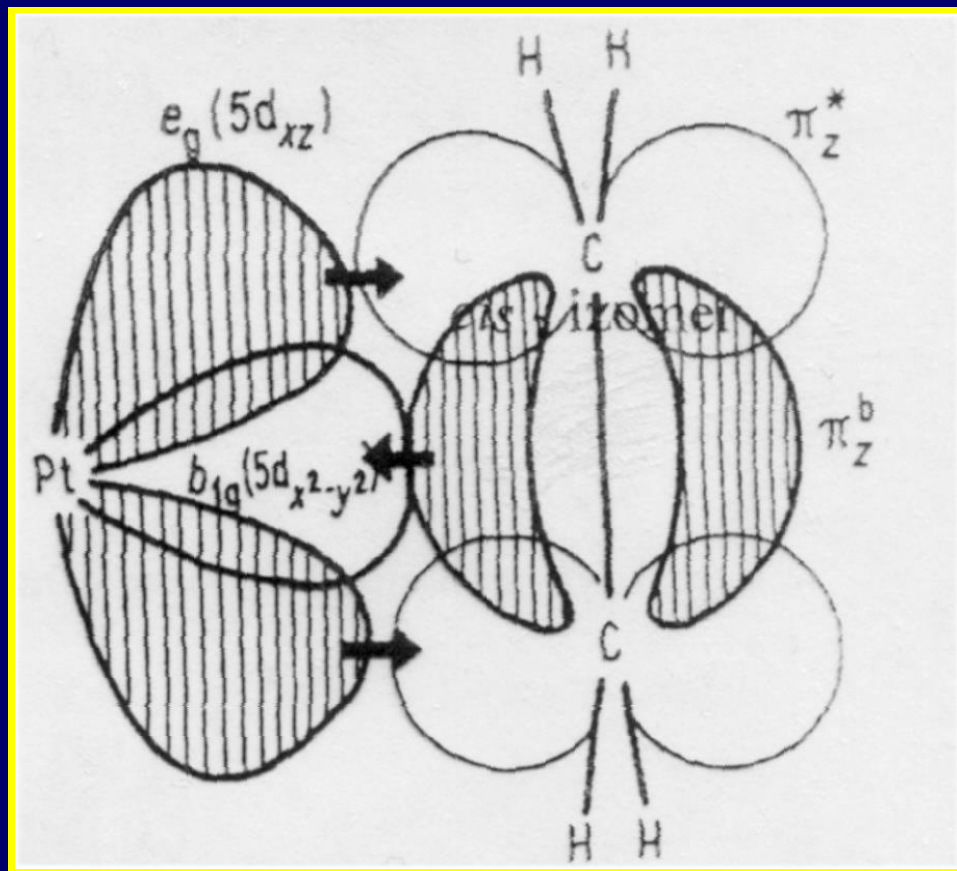
Anion trichloro-(η^2 -ethylen)platnatanový



Vazba v komplexech s nespécifikovanými donorovými atomy

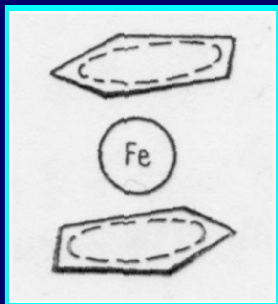


Atomová konfigurace
komplexního aniontu
Zeisovy soli

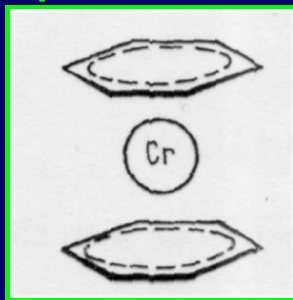


Vazba mezi molekulou ethylenu a
středovým atomem Pt^{II} v aniontu
Zeisovy soli

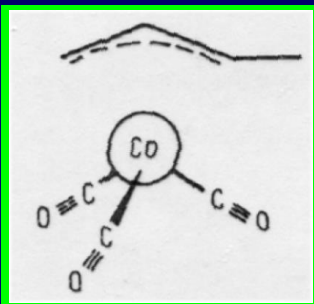
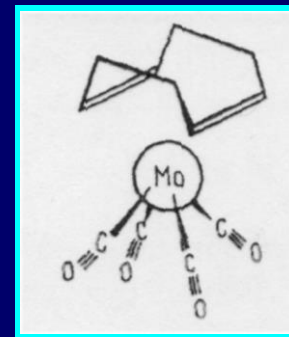
bis(η^5 - cyklopentadienyl)
železnatý komplex



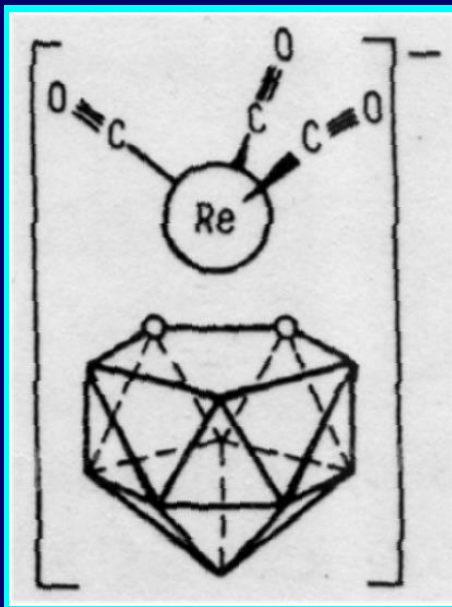
bis(η^6 -benzen)chrom



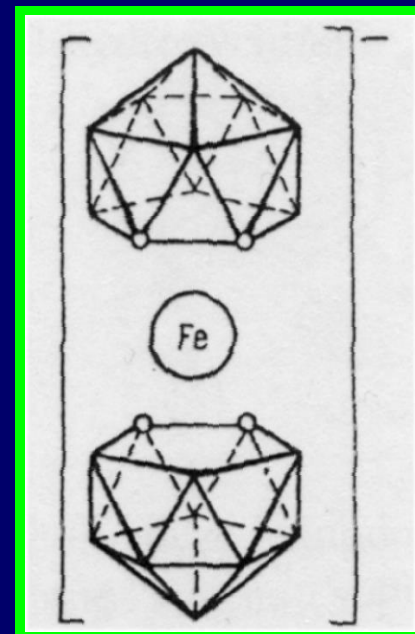
(η^4 - 1,5-cyklooktadien)-
tetrakarbonylmolybden



(η^3 -2-butenyl)-trikarbonyl-
kobaltný komplex



ion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]^-$



ion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}_3]^-$

Stabilita komplexních sloučenin



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



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

↑
Konektivní (postupné) konstanty stability



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



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

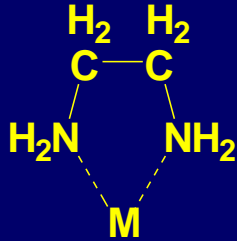
$$K_{\text{nestability}} = \frac{1}{K_{\text{st}}}$$

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

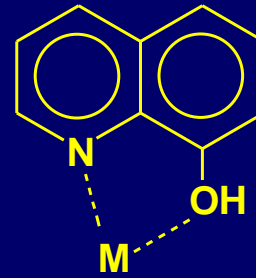
CHELÁTY

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 β	
Ni^{2+}	+	2 NH_3	—————>	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5,00
	+	4 NH_3	—————>	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,87
	+	6 NH_3	—————>	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,61
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**..



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

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

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

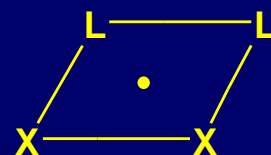
Tyto dva efekty se souhrnně nazývají **chelátový efekt**.

Izomerie komplexních sloučenin

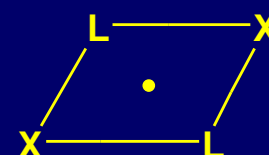
Izomerie – je jev, kdy při stejném stechiometrickém složení, lze formulovat několik molekulových vzorců látek, které se pak liší i svými vlastnostmi.

1 Geometrická izomerie

a) Čtvercově planární komplexy ML_2X_2

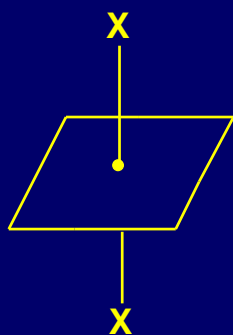


cis-

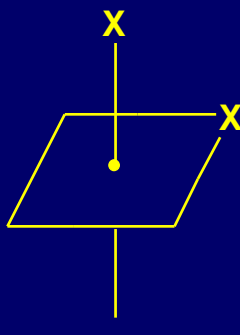


trans-

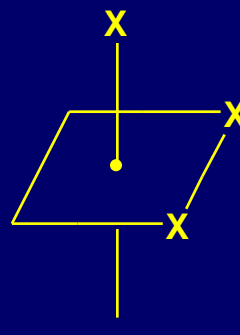
b) Oktaedrické komplexy



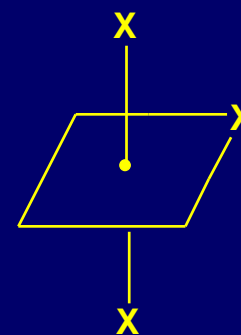
trans-



cis-



fac-



mer-



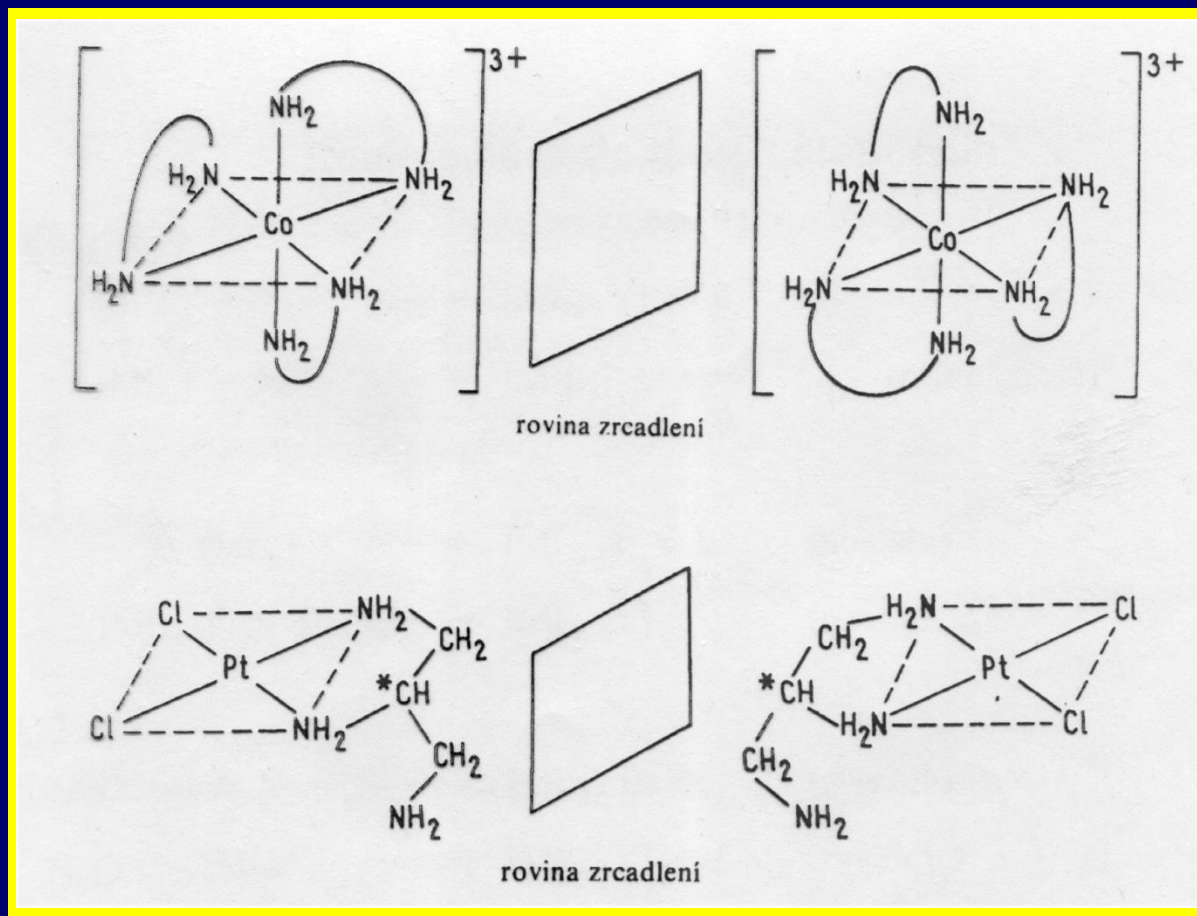
2

Optická izomerie

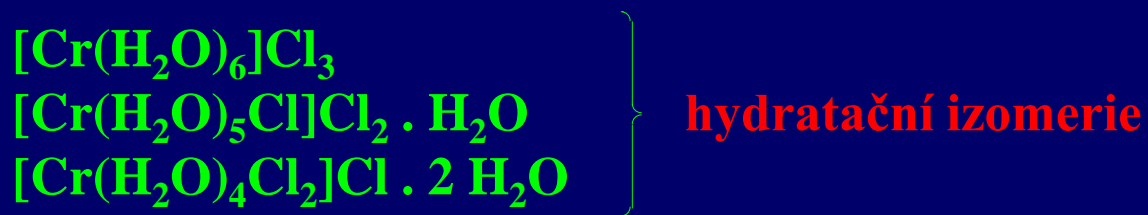
Optické izomery (tj. stáčejí rovinu polarizovaného světla) jsou tak málo

symetrické, že nemají střed symetrie ani žádnou rovinu symetrie.

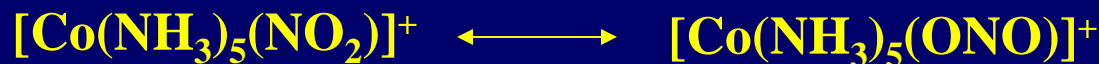
Tvoří vždy dva *enantiomery* (*antipody*).



3 Ionizační a hydratační izomerie



4 Vazebná izomerie



Další příklady ligandů: CNO^- ; SCN^- ;

5 Koordinační izomerie



Reakce koordinačních sloučenin

Substituce



S_N



S_E (méně běžné)

$\text{S}_\text{N}1$

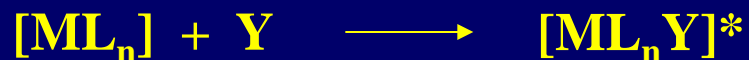


pomalou

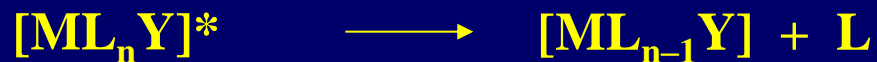


rychle

$\text{S}_\text{N}2$



pomalou



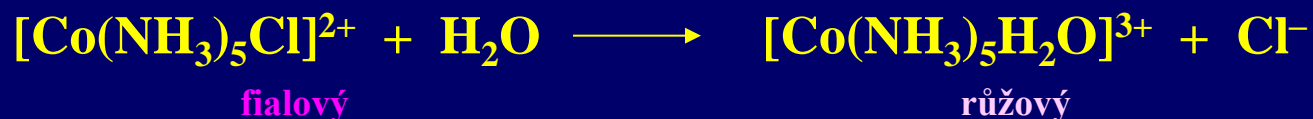
rychle

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

☒ Opticky aktivní komplexy - *polarimetrie*.

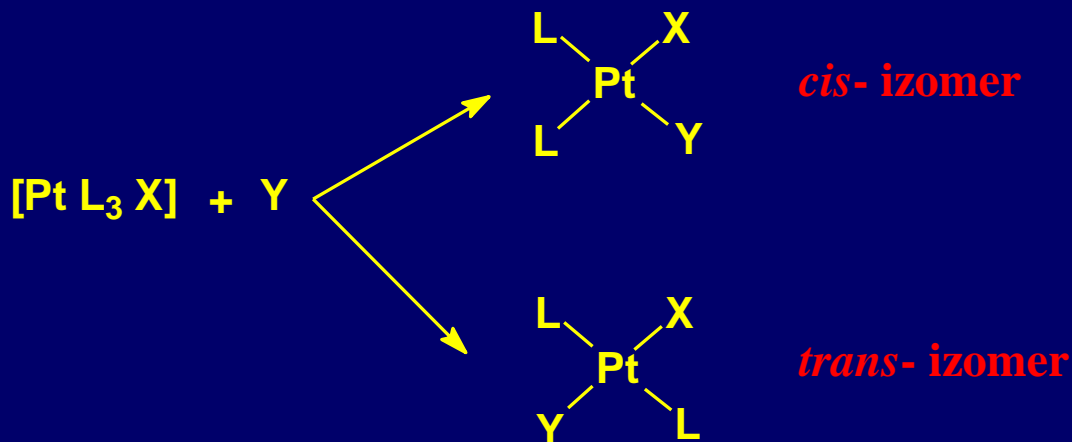
☒ Radioaktivní výměny - *radioizotopové metody*..



aj.

Trans efekt

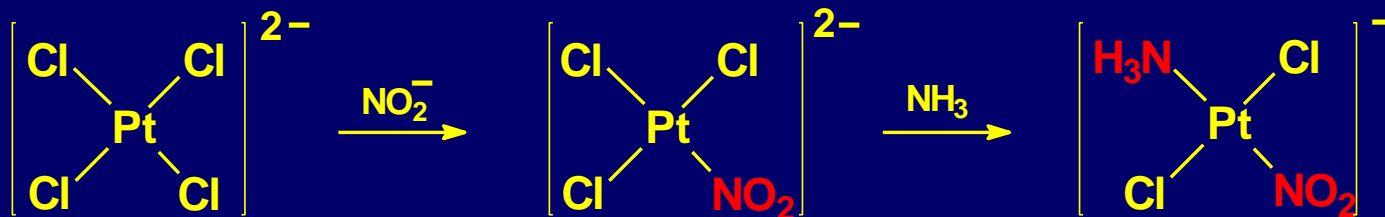
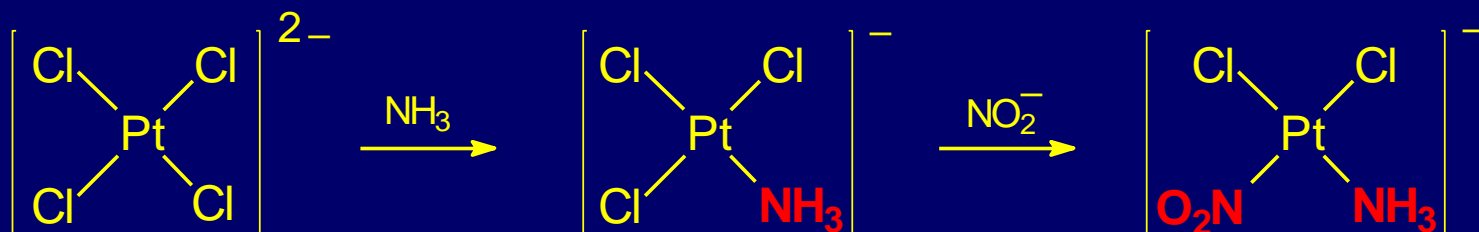
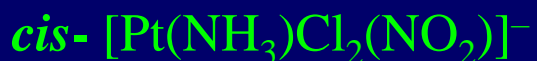
≡ schopnost ligandů usnadňovat substituci v poloze *trans*-



Pořadí ligandů, vyvolávajících trans-efekt:



Praktický význam trans-efektu: příprava komplexů s definovanou strukturou



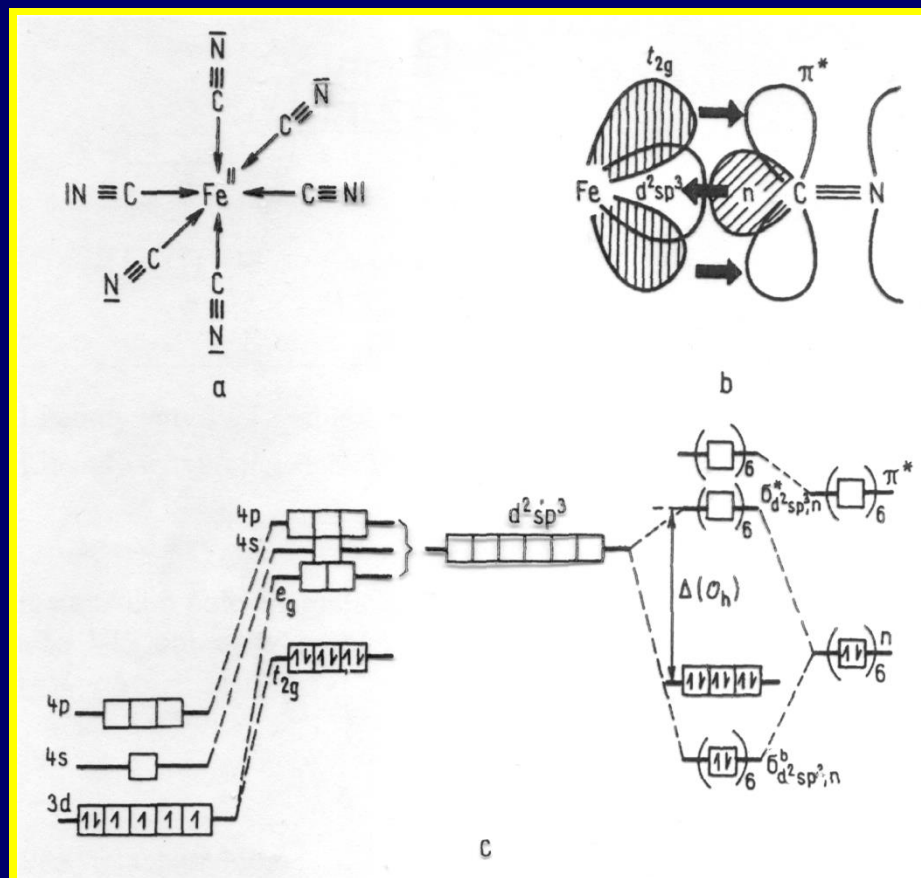
Vazba v koordinačních sloučeninách

Elektrostatická teorie ligandového pole

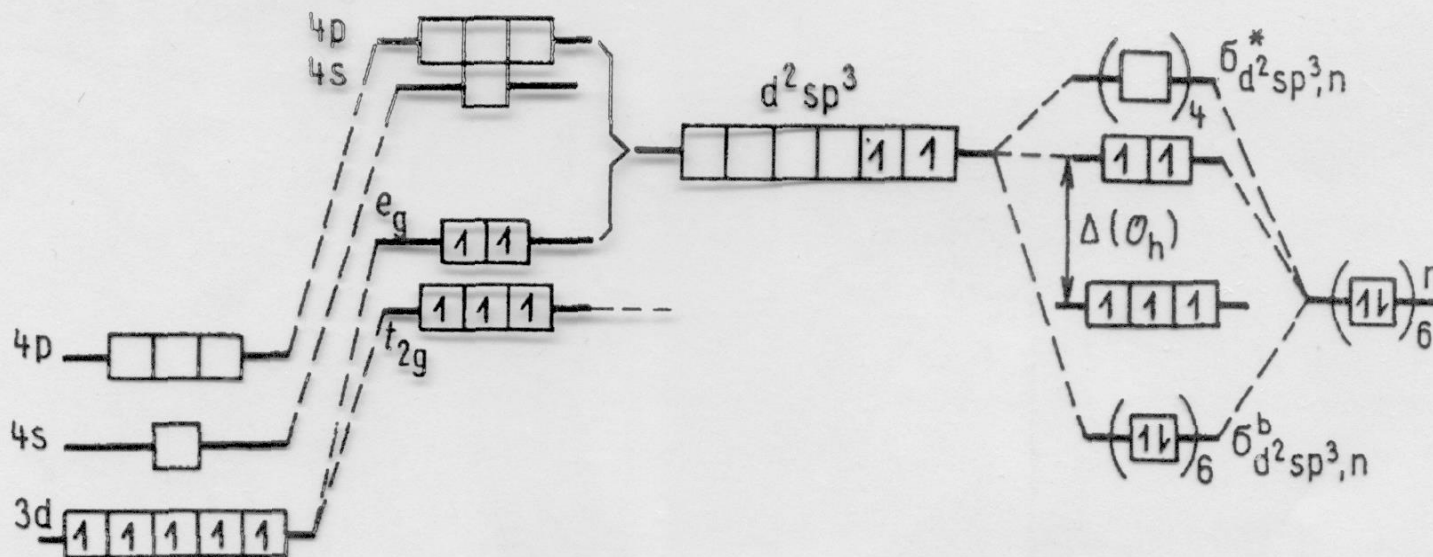
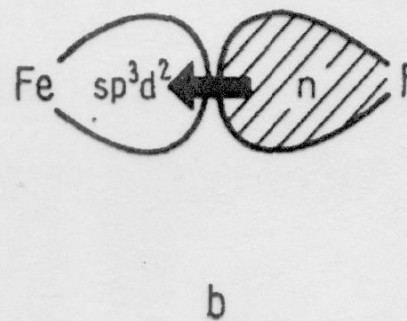
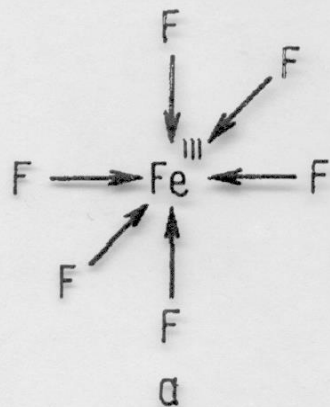
Ligandy vytvářejí kolem centrálního atomu (silové) ligandové pole. Komplexní působení tohoto pole na centrální atom - *účinek ligandového pole*.

A Oktaedrické komplexy

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



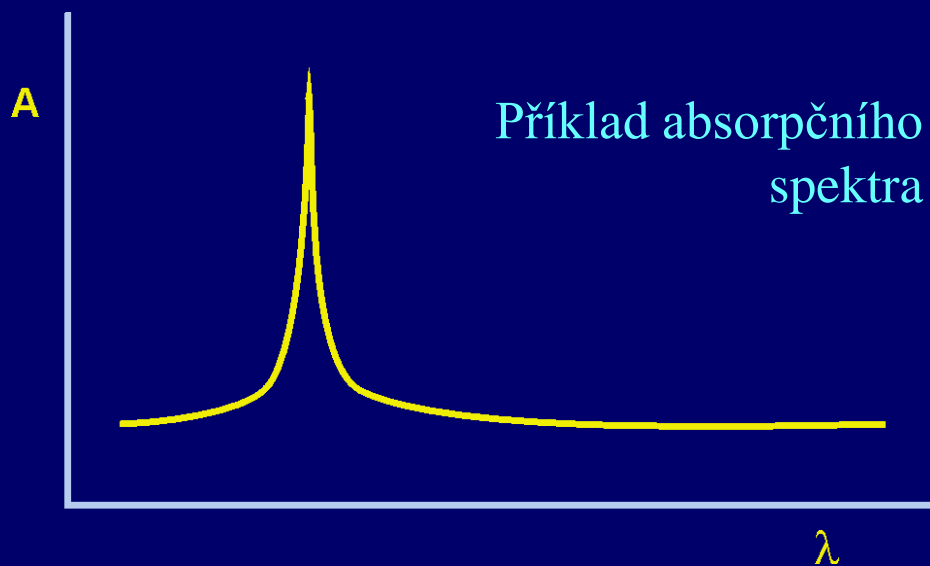
Příklad 2: komplexní anion



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

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

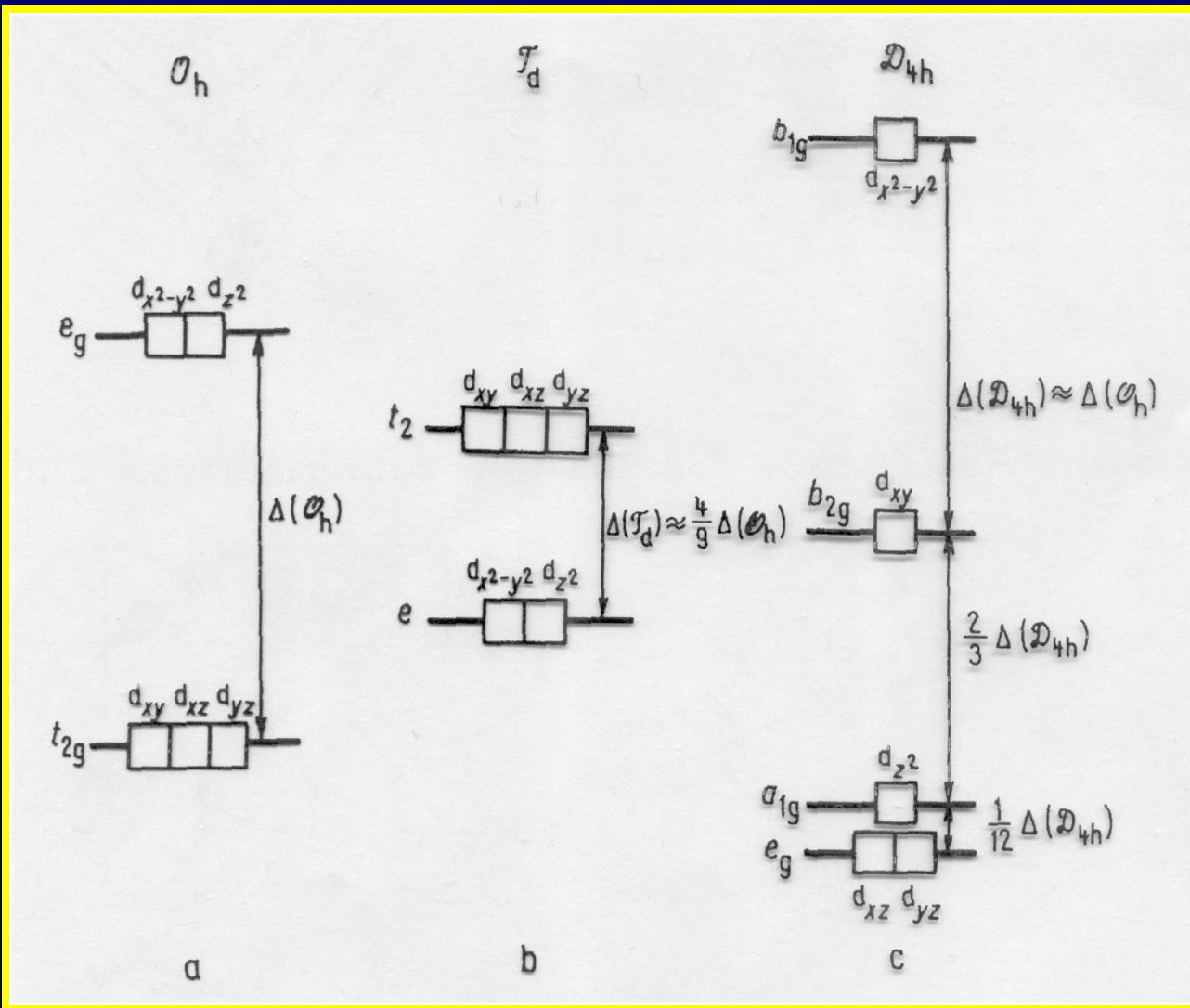
Síla ligandového pole energeticky odpovídá energii elektromagnetického záření v UV nebo VIS oblasti -zkoumání energetických přechodů metodami **elektronové spektroskopie**.



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

$I^- < Br^- < Cr_2O_4^{2-} < Cl^- < SCN^- < N_3^- < F^- < S_2O_3^{2-} < CO_3^{2-} < OH^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < H_2O$
 $< (COO)_2^{2-} < NCS^- < NH_3 < \text{pyridin(N)} < \text{1,2-diaminoethan (N,N)} < \text{hydroxylamin(N)} <$
 $< NO_2^- < H^- < CH_3^- < C_6H_5^- < C_5H_5^- < CO < CN^-$

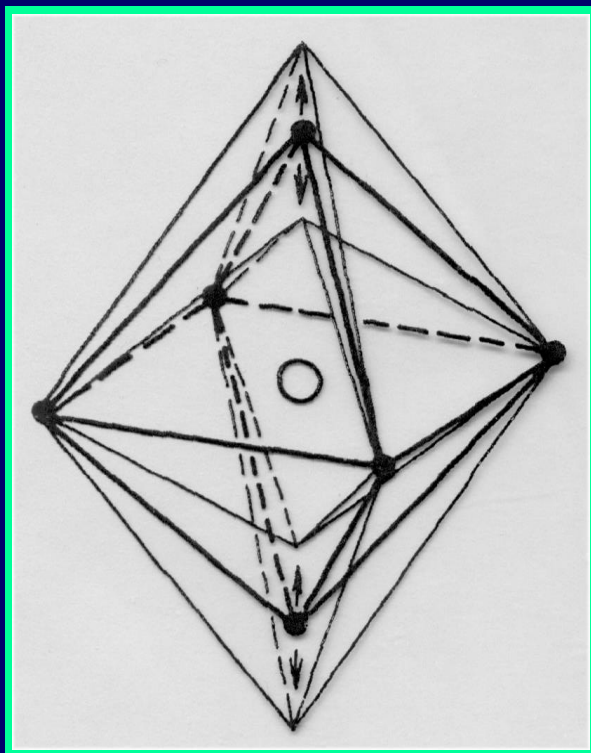
B Srovnání diferenciacce d-orbitalů středového atomu u geometricky jiných komplexů



Jahn-Tellerův efekt (1937)

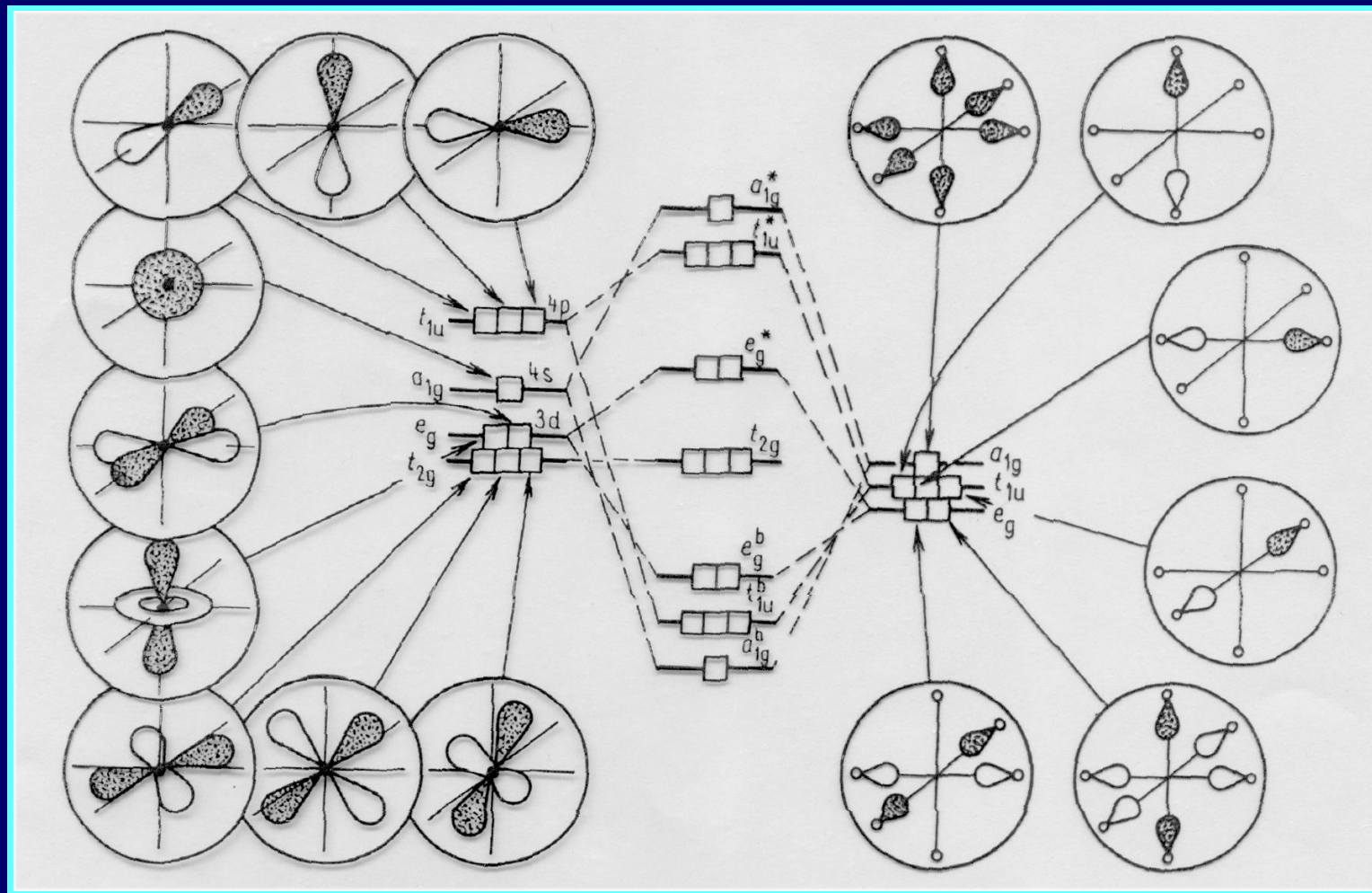
Každý soubor atomů, který nemá lineární uspořádání a je elektronově degenerován, musí podlehnout drobné deformaci, která sníží jeho symetrii a sejme tak jeho degeneraci.

U oktaedrických komplexů se tento jev vyskytuje tehdy, nejsou-li orbitaly 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