

# **Koordinální neboli komplexní sloučeniny**

# Historie

**Zakladatelem chemie koordinačních sloučenin byl Alfred Werner na přelomu 19. a 20. století, v roce 1918 dostal za objevy v této oblasti Nobelovu cenu za chemii**

**V současné době je v anorganické chemii známo mnohem více komplexních sloučenin než „jednoduchých“, mnoho „jednoduchých“ (hlavně hydrátů) je ve skutečnosti komplexních**

# Charakteristika

**Pro zařazení sloučeniny mezi komplexní je primární přítomnost koordinačně kovalentní vazby**

**Názvosloví komplexních sloučenin je samostatné, komplexními částicemi mohou být jak ionty, tak elektroneutrální částice a ve většině případů zdůrazňujeme příslušnost částice ke komplexním částicím hranatými závorkami**

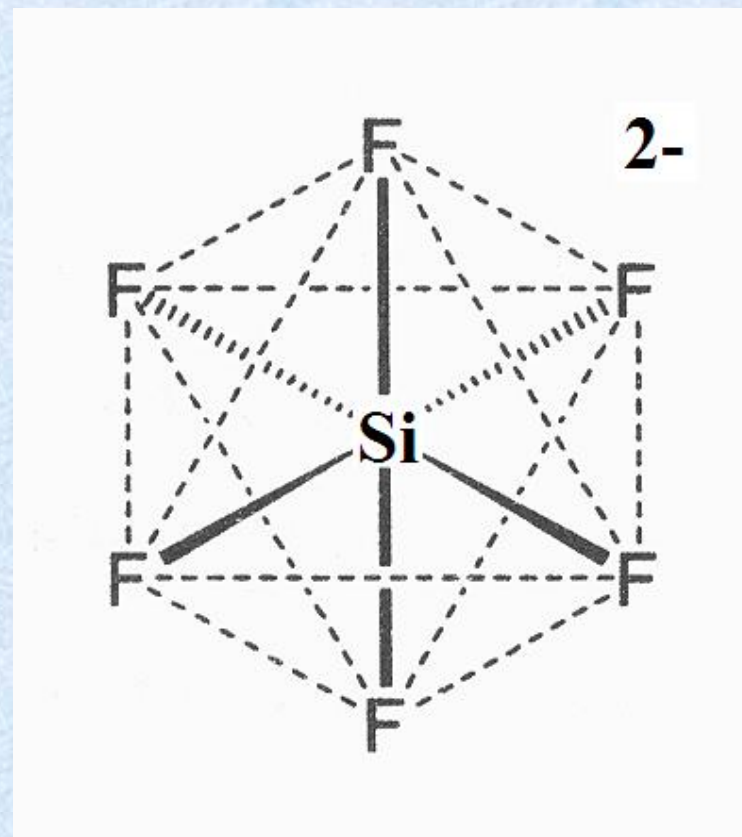
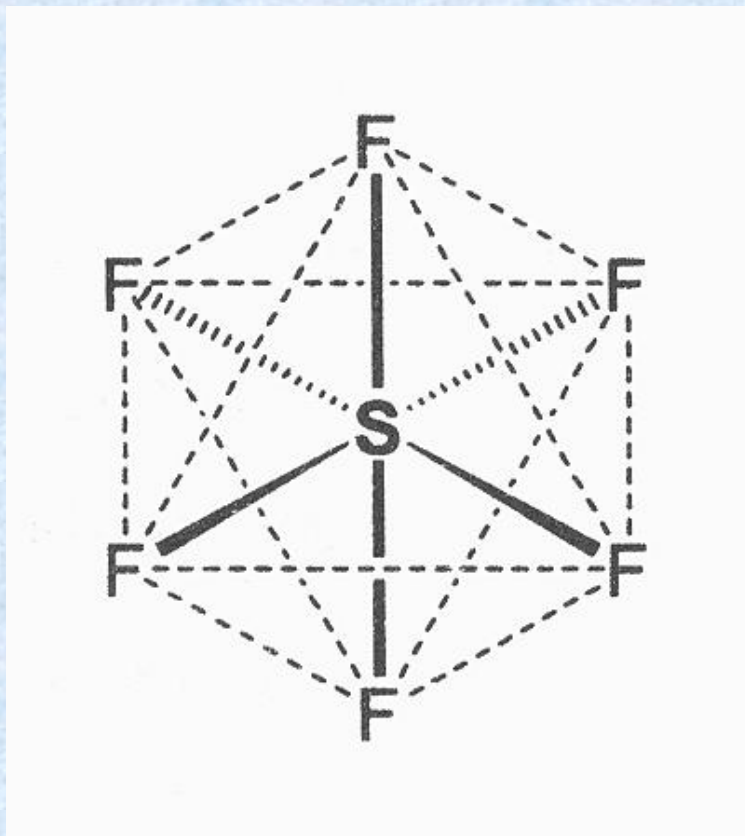
# Charakteristika

Pro existenci komplexních sloučenin je definiční přítomnost **koordinace kovalentní (donor – akceptorové) vazby**

Tato vazba vzniká tak, že jeden z partnerů poskytne dva elektrony ze svého nevázebného elektronového páru do vznikajícího MO (**donor**) a druhý do MO poskytne pouze prázdné AO (**akceptor**)



# Příklady

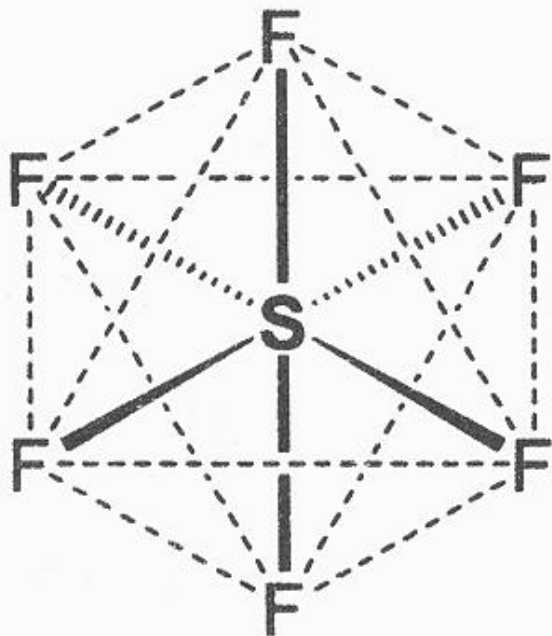


# Doplnění

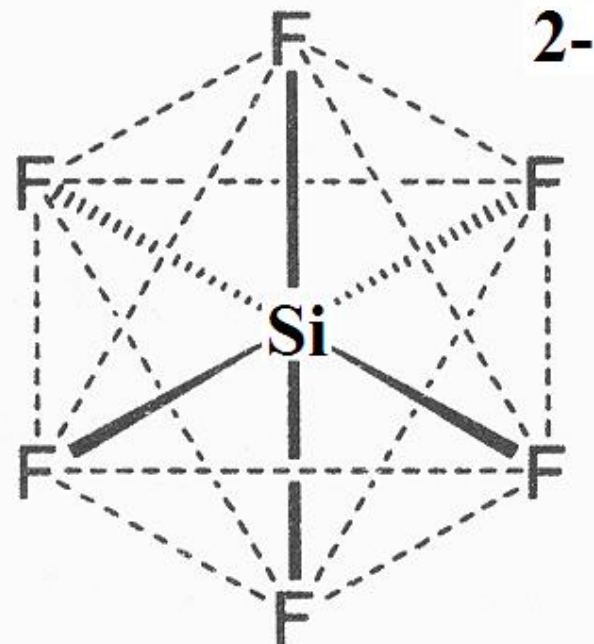
1.  $\text{SF}_6$  – na síře je 6 valenčních elektronů, které vytvoří 6 kovalentních polárních vazeb S – F, není zde žádná koordinačně kovalentní vazba a **nejedná se o komplex**
2.  $\text{SiF}_6^{2-}$  - na křemíku jsou pouze čtyři valenční elektrony, na vznik 6 kovalentních polárních vazeb Si – F je tedy nutné použít i dvě donor akceptorové vazby, do kterých dodají oba elektrony atomy fluoru (ze svých nevazebných elektronových párů). Ihned po vzniku částice dojde k přeskupení elektronové hustoty v ní tak, že všech 6 vazeb je totožných, **jedná se o komplex**

# Příklady

$\text{SF}_6$   
fluorid sírový

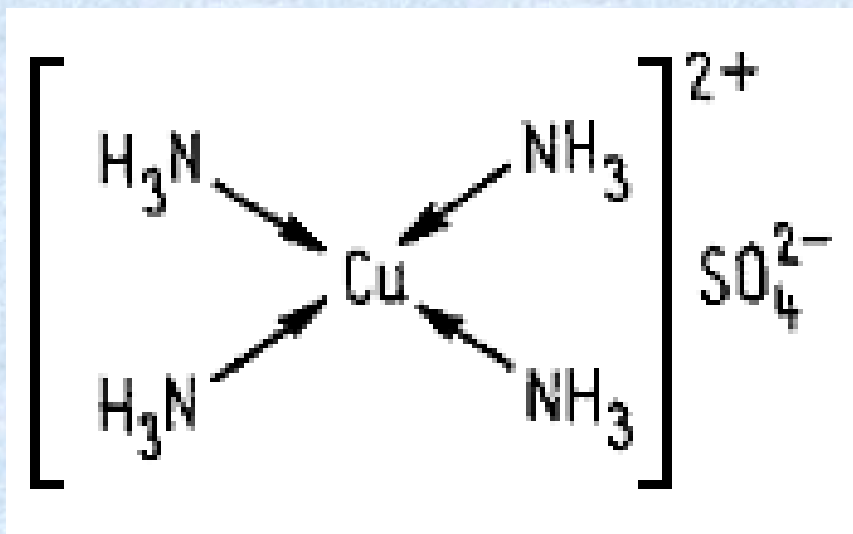


$[\text{SiF}_6]^{2-}$   
anion  
hexafluorokřemičitanový

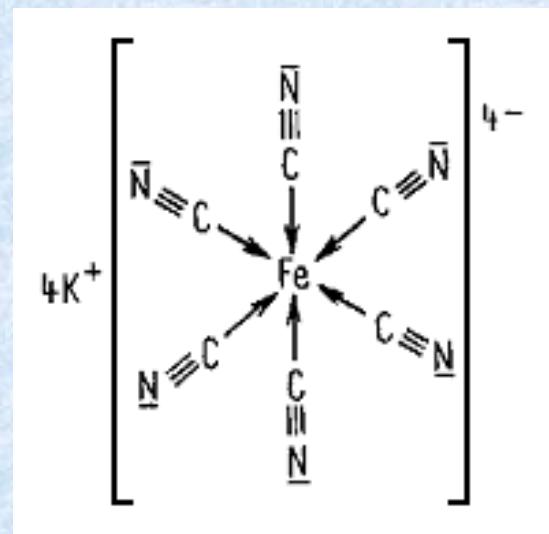


# Příklady komplexů

síran  
tetraamminměďnatý  
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$



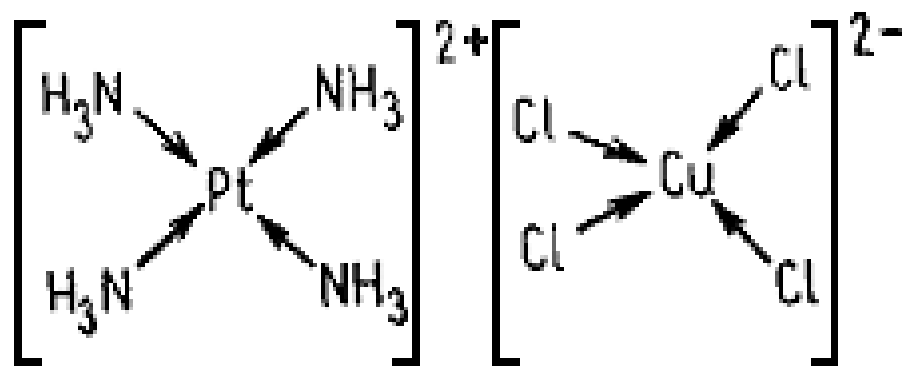
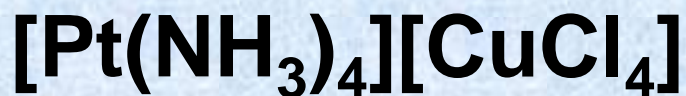
hexakynoželeznatan  
draselný  
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



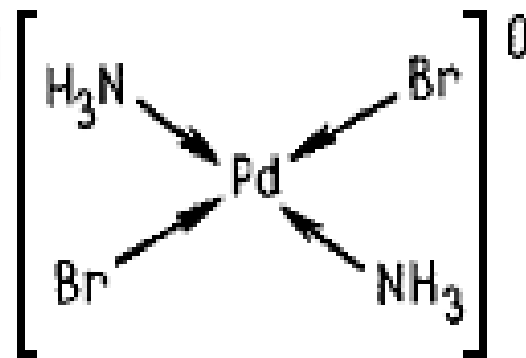


# Příklady komplexů

tetrachloroměďnatán  
tetraamminplatnatý



diammin-  
dibromopalladnatý  
komplex



# Základní pojmy

**Centrální atom** atom nebo iont s neobsazenými AO – **akceptor**

**Ligand** iont nebo molekula s volným elektronovým párem, koordinovaný na centrální atom – **donor**

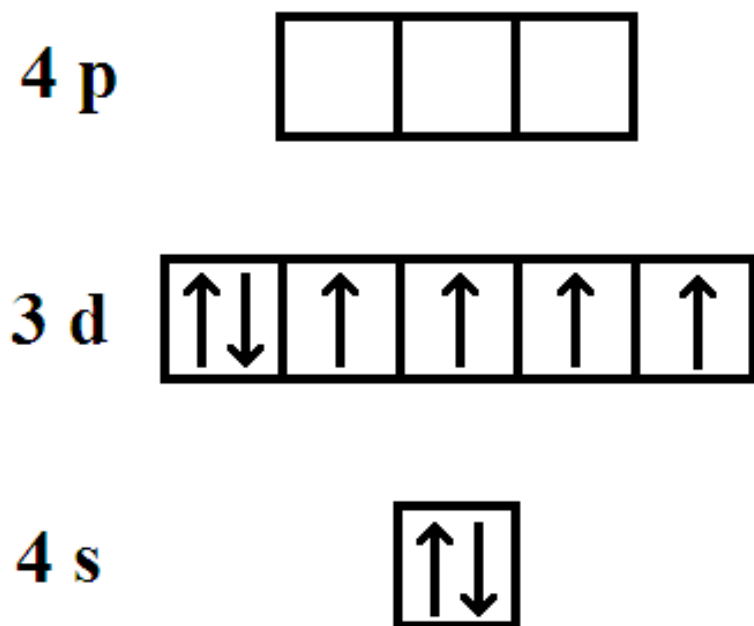
**Koordinační číslo** počet ligandů bezprostředně vázaných na centrální atom

# Centrální atom

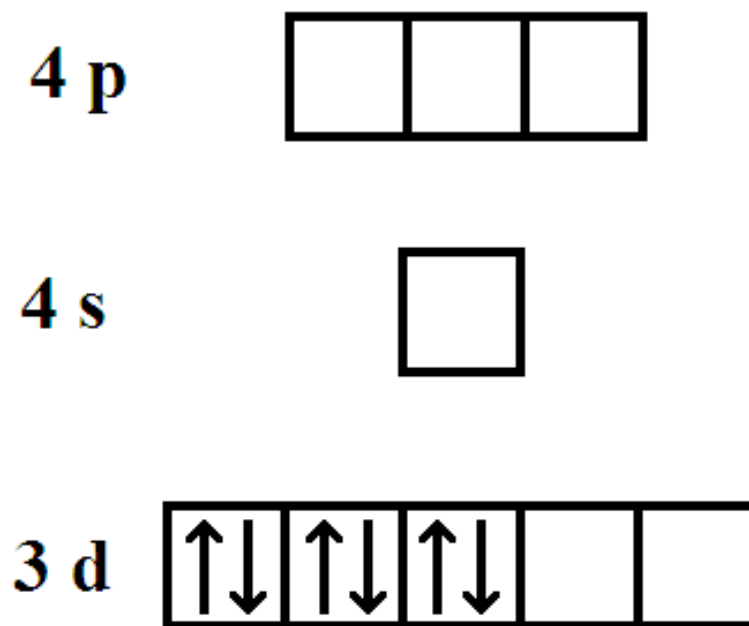
**Centrálním atomem je atom nebo iont s neobsazenými AO, ve většině komplexů jde o iont přechodného kovu, centrálním atomem mohou být i nepřechodné kovy (Al, Pb) nebo nekovy a polokovy (B, Si, As)**

# Elektronová konfigurace iontů přechodných kovů

$\text{Fe}^0$



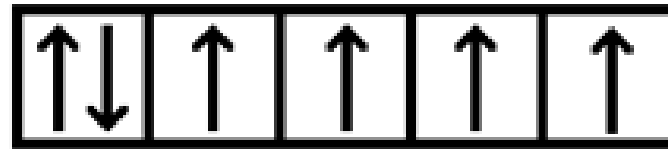
$\text{Fe}^{+2}$  (exc)





# Doplnění

1. Energie AO typu  $ns$ ,  $np$  a  $(n-1)d$  u přechodných kovů jsou v základním stavu atomu i odvozeného iontu velmi blízko a v důsledku vlivů druhého řádu se jejich pořadí může vyměnit. Patrné je to na změně pořadí energií u  $Fe^0$  a  $Fe^{2+}$ . Základní stav v  $Fe^{2+}$  má přehozené hladiny  $3d$  a  $4s$  a na hladině  $3d$  je uspořádání



2. Uspořádání elektronů v tomto stavu je však nevhodné pro tvorbu komplexů a proto je běžně využíván excitovaný stav na předešlém obrázku, který je energeticky jen o málo vyšší než základní stav.

# Doplnění

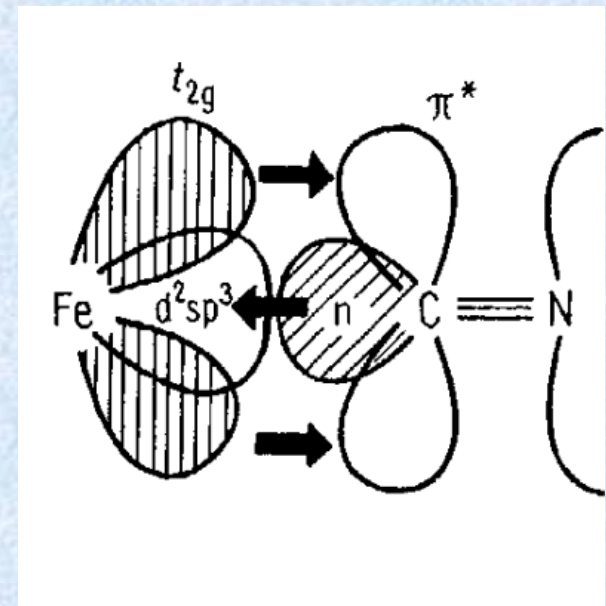
- 1. Pro počet (rovnocenných) vazeb a z toho vyplývající jejich prostorové uspořádání kolem centrálního atomu v komplexní částici (i s ohledem na počet případných nevazebných párů na centrálním atomu) musíme použít představy hybridizace AO a teorii VSEPR. Proto, aby byly k dispozici vhodné (volné) AO centrálního atomu, musíme většinou vycházet ne ze základního stavu atomu (iontu), ale z vyššího excitovaného stavu. Příkladem je centrální iont  $\text{Fe}^{2+}$ , z jehož excitovaného stavu můžeme odvodit hybridizaci  $d^2sp^3$  (oktaedrické uspořádání šesti donor – akceptorových vazeb kolem centrálního atomu).**

# Zesílení vazby

Pro některé donor akceptorové vazby v komplexech je typické zesílení vazby zpětným vznikem vazby typu  $\pi$ ,

charakteristické je to pro ligandy CO a  $\text{CN}^-$ , tím dojde k výraznému zvýšení stability komplexu  
příklad:

hexakynoželeznatan



# Doplnění

- 1. Výklad tohoto jevu je nad rámec základního výkladu. Podstatné je, že k zesílení vazby jsou použity nevazebné elektrony z hladiny 3d excitovaného stavu  $\text{Fe}^{2+}$ , které vstupují do  $\pi$  protivazebného systému trojné vazby donoru. Přeskupení elektronové hustoty v systému způsobí výrazné zvýšení energie (a tím i pevnosti) vazby Fe – C a současně mírné snížení (a prodloužení) vazby  $\text{C} \equiv \text{O}$  respektive  $\text{C} \equiv \text{N}$ . Praktickým důsledkem tohoto jevu je obecné výrazné zesílení vazby centrální atom (iont) – CO (nebo CN). Proto jsou komplexy s CO a CN nejstabilnější.**



# Ligandy

**Jako ligandy mohou vystupovat ionty i elektroneutrální částice s prostorově dostupným nevazebným elektronovým párem, jako například  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  atd.**

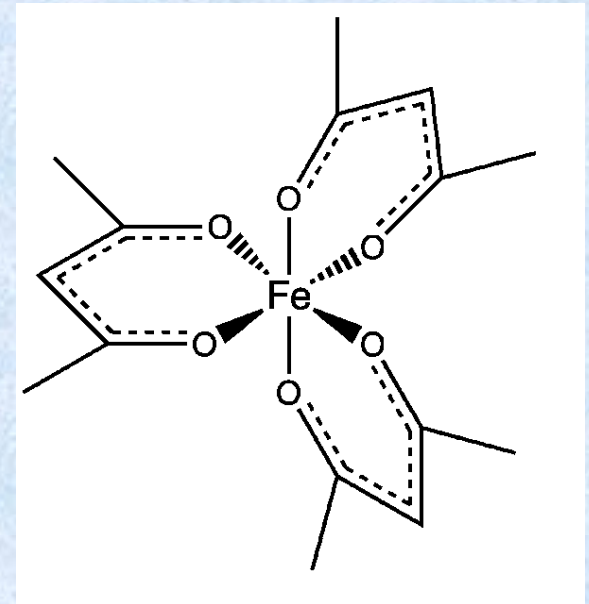
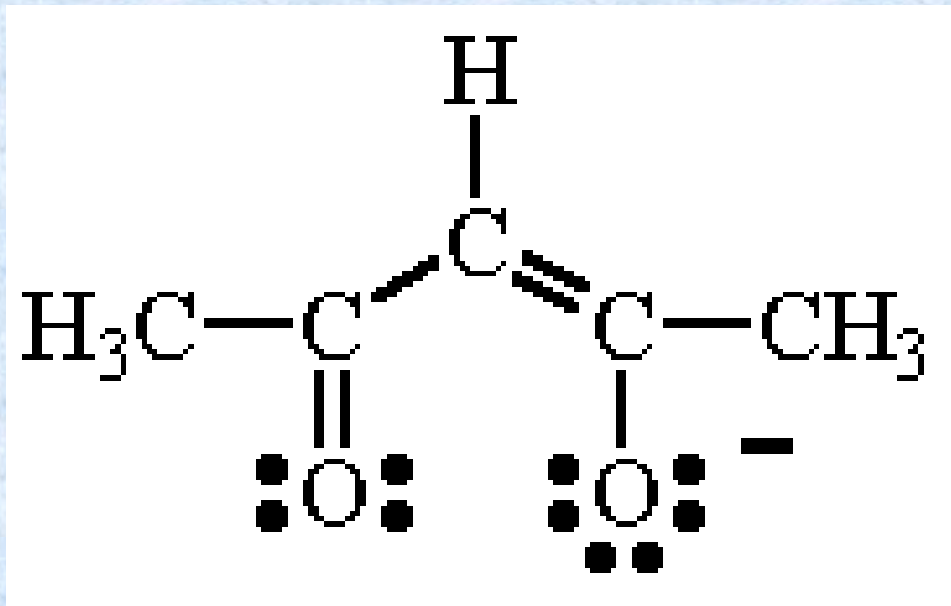
# Ligandy

Některé složitější ligandy mohou poskytnout dvě nebo i více míst s vhodným nevazebným párem ke vzniku více donor akceptorových vazeb se stejným centrálním atomem, nazýváme je vícedonorové **ligandy**. Takovéto ligandy pak tvoří tzv. **cheláty**, které jsou často velmi stabilní.

# Ligandy

**Acetylaceton**  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$

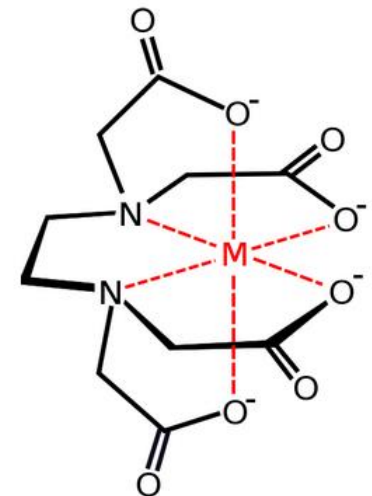
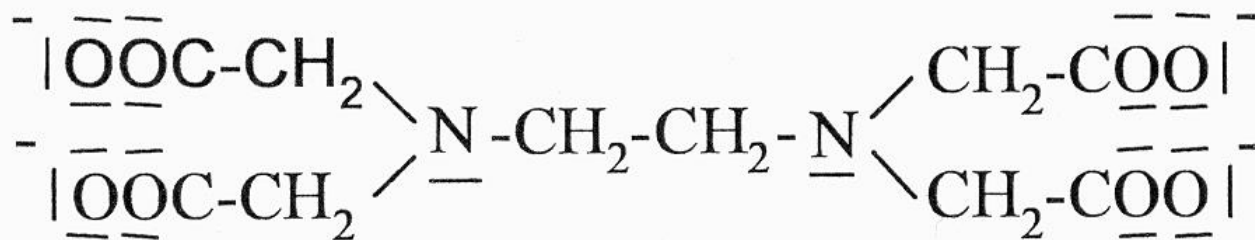
acetylacetonáty kovů jsou velmi pevné  
komplexy rozpustné v organických  
rozpouštědlech, možno je i předestilovat



# Ligandy

## Kyselina ethylendiamintetraoctová EDTA

Chelaton 4, Komplexon 4 (sodná sůl Chelaton 3) tvoří ve vodě dobře rozpustné cheláty prakticky se všemi vícemocnými kovy (včetně Ca a Mg)





# Doplnění

- 1. Cheláty s EDTA jsou mimořádně stabilní. Běžně se využívají jak v analytické chemii (pro titrační stanovení nebo maskování kationtů), tak v průmyslu (změkčování vody pro barvení textilu). Také se přidávají do kvalitnějších (dražších) pracích prášků pro eliminaci tvrdosti vody. Komplexy kovů s EDTA jsou tak stabilní, že v řadě případů selhávají i analytické důkazy těchto kovů v roztoku.**

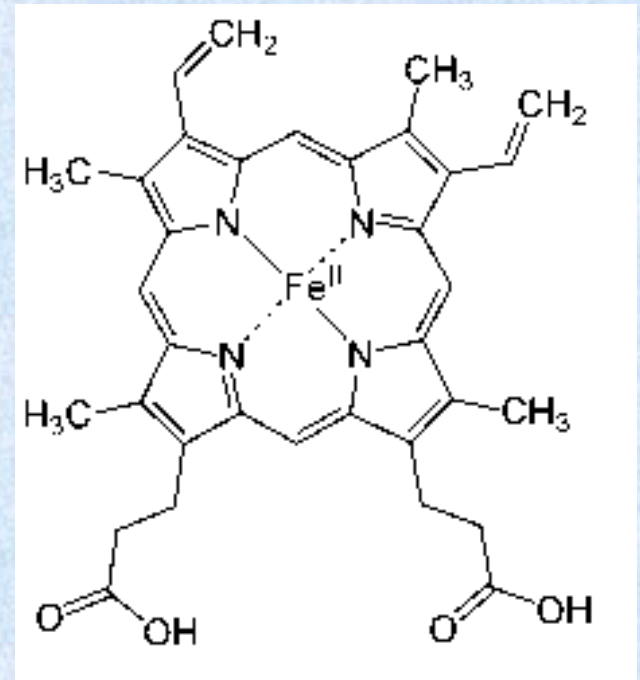
# Ligandy

**Porfyrinový kruh ze čtyř pyrrolových jader  
velmi důležité komplexy v přírodě**

**hemoglobin (s Fe)**

**chlorofyl (s Mg)**

**vitamin B<sub>12</sub> (s Co)**

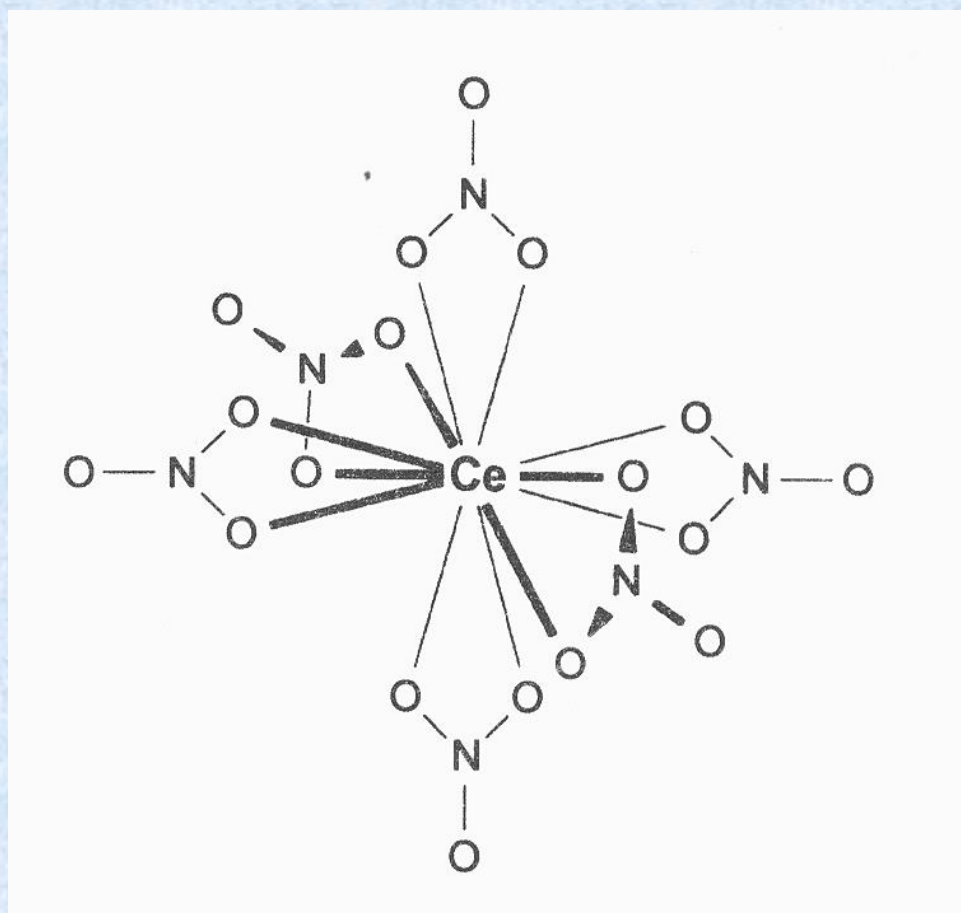


# Koordinační čísla

Pozorovaná koordinační čísla v komplexech jsou v rozmezí 2 až 12, převažují však koordinační čísla 6 (oktaedr) a 4 (tetraedr, vzácně čtverec). Obecně platí, že čím je centrální atom (iont) větší, tím je větší koordinační číslo. Velmi důležitá je však i konkrétní elektronová konfigurace centrálního atomu.

# Koordinační čísla

Příklad koordinačního čísla 12



# Koordinální čísla

**Sterické důvody a efekty vyšších řádů si často vynucují velmi složitá prostorová uspořádání, takže předpověď prostorového uspořádání komplexů je mimo nejjednodušších a jednoznačných případů často velmi obtížná a nespolehlivá.**



# Izomerie komplexů

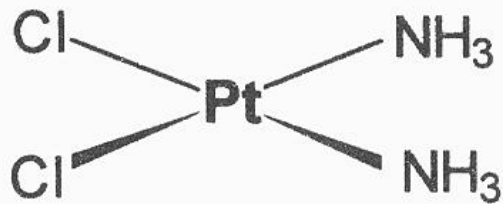
**Již Werner zjistil, že v některých případech připravil komplexní částice shodného chemického složení, ale jiných vlastností (magnetické, optické).**

**Typické je to zvláště pro komplexy  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Pt}^{2+}$ .**

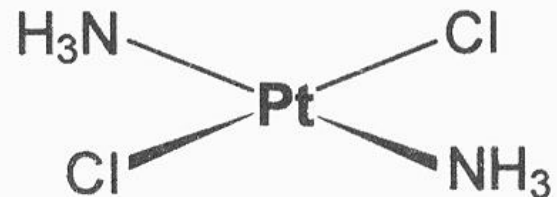
**Uvedené skutečnosti souvisí s více možnostmi prostorového uspořádání ligandů kolem centrálního atomu (izomerie).**

# Izomerie geometrická

Izomery cis a trans, liší se hodnotou dipólmomentu částice. Není možná pro tetraedrické komplexy, ale je běžná v oktaedru (k.č. 6) a také ve čtverci (k.č. 4)



*cis* izomer

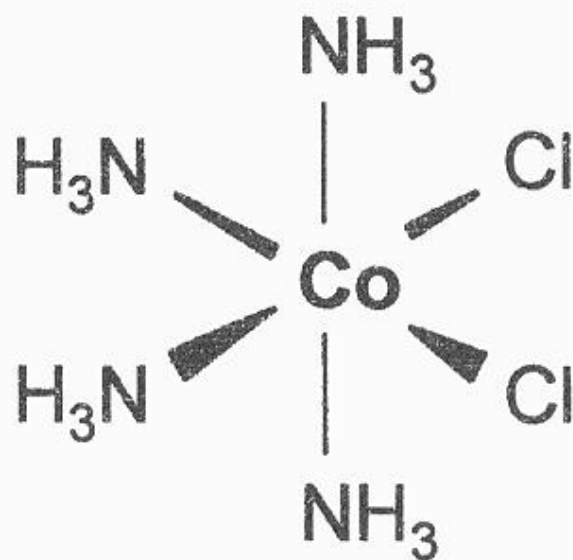


*trans* izomer

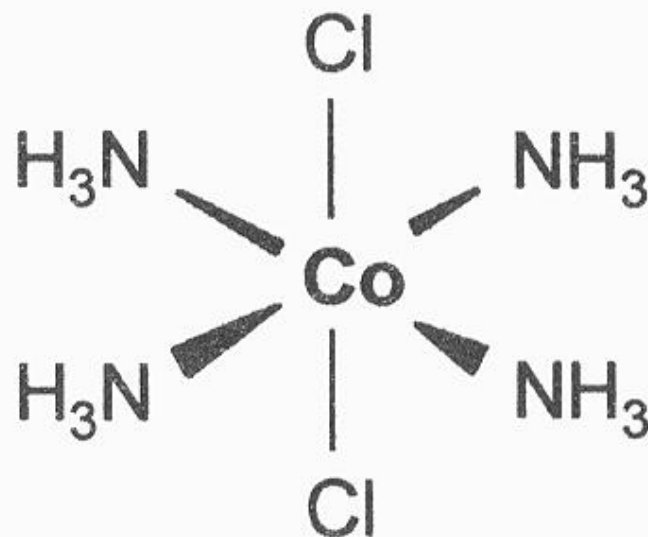
**komplex diammin-dichloroplatnatý**

# Izomerie geometrická

Příklad v oktaedrickém uspořádání  
kationt tetraammin-dichlorokobaltitý



*cis*



*trans*

# Doplnění

- 1. Cis izomer komplexu diammin-dichloroplatnatého má značnou hodnotu dipólmomentu, trans izomer jí má nulovou.**
- 2. Cis izomer kationtu tetraammin-dichlorokobaltitého má značnou hodnotu dipólmomentu, trans izomer jí má nulovou.**



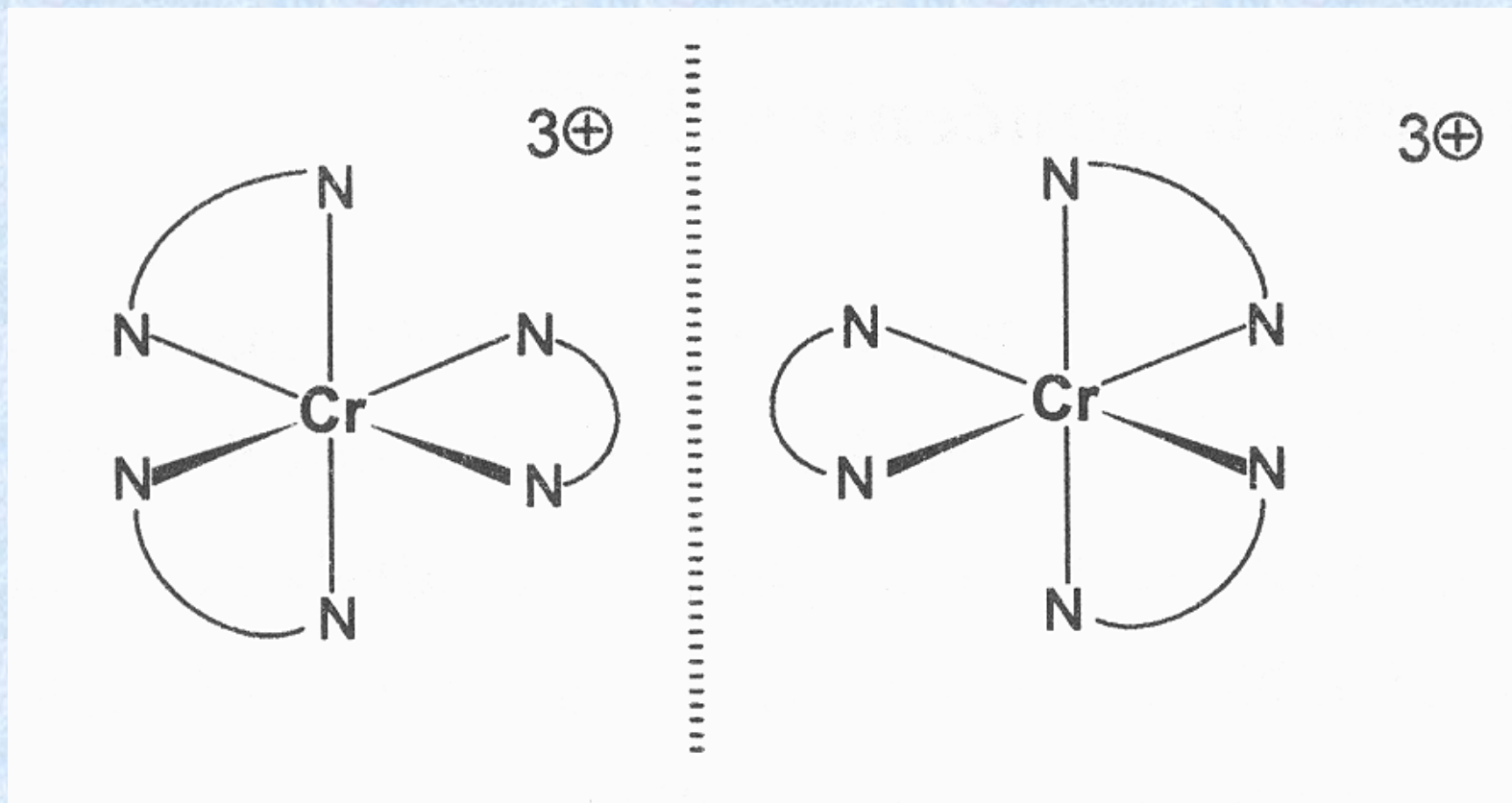
# Izomerie optická

U oktaedrických komplexů (k.č. 6) s vícedonorovými ligandy lze izolovat izomery se zrcadlovým uspořádáním, které nelze vzájemně otáčením sjednotit. Nazývají se **chirální** látky, jednotlivé izomery se nazývají **enantiomery** a je pro ně charakteristické, že jsou opticky aktivní (stáčejí rovinu polarizovaného světla)



# Izomerie optická

kationt tris(ethyldiamin)chromitý



**Racemická směs** – směs obou enantiomerů  
bez optické aktivity

# Doplnění

- 1. Optická izomerie má velký význam u bioaktivních látek. Klasickými chemickými reakcemi je zpravidla získána racemická směs obou enantiomerů. Biologická syntéza látek často vede pouze k jednomu enantiomeru, který je biologicky aktivní. Druhý enantiomer bývá biologicky neaktivní. Chemická syntéza specificky opticky aktivních látek je velmi obtížná, ale existují speciální postupy těchto syntéz. Uvedená problematika je mimořádně důležitá pro syntézu biologicky aktivních látek (léčiv atd.).**

# Izomerie koordinační

Záměna koordinační sféry (ligandů)  
v komplexním kationtu a aniontu

hexakyanochromitan hexaamminkobaltitý



hexakyanokobaltitan hexaamminchromitý



# Doplnění

- 1. Z uvedeného vyplývá, že souhrnný sumární vzorec sloučeniny může být silně zavádějící a pro pochopení její aktivity musíme znát i strukturu jednotlivých složek a v případě krystalické látky i její krystalovou strukturu. Dvě látky se stejným sumárním vzorcem (v extrémním případě čistý uhlík) mohou být ve svých vlastnostech velmi rozdílné (diamant a grafit).**

# Izomerie hydrátová

**Sloučeniny sumárního vzorce  $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$**

**$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  fialové krystaly, ihned se  $\text{AgNO}_3$  srážejí 3  $\text{Cl}^-$**

**$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  světle zelené krystaly, ihned se  $\text{AgNO}_3$  srážejí 2  $\text{Cl}^-$**

**$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  tmavě zelené krystaly, ihned se  $\text{AgNO}_3$  sráží 1  $\text{Cl}^-$**



# Doplnění

- 1. I vysvětlení některých „drobností“ může skončit udělením Nobelovy ceny. Právě vysvětlení oktaedrických struktur komplexů (a z toho vyplývajících vlastností) bylo v případě Alfreda Wernera plně dostačující.**

# Štěpení d-orbitalů v komplexech

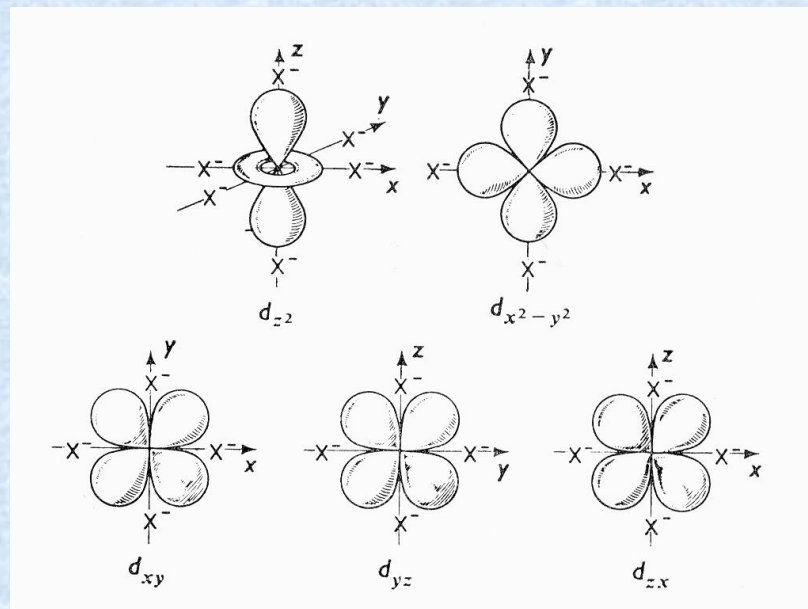
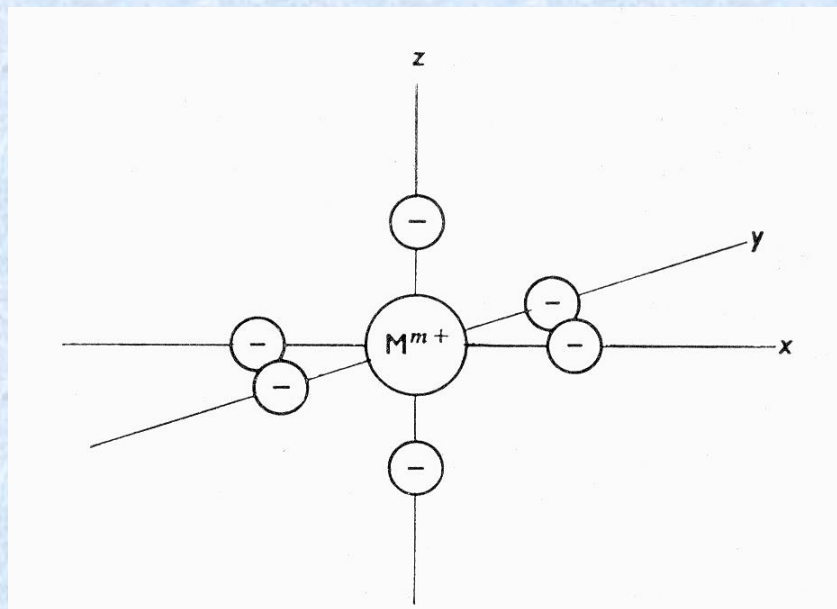
V komplexech se vlivem prostorového uspořádání ligandů kolem centrálního atomu štěpí původně energeticky homogenní pětice AO typu d. Způsob štěpení (vznik rozdílu v energiích jednotlivých typů AO typu d) závisí hlavně na geometrii (koordinačním čísle) a dále i na vlastnostech ligandu (síle jimi vytvářeného ligandového pole)

# Doplnění

- 1. Problematika štěpení d-orbitalů je již značně speciální a je na hranici požadavků (tj. pouze pro nejlepší a „nejzvědavější“ studenty).**

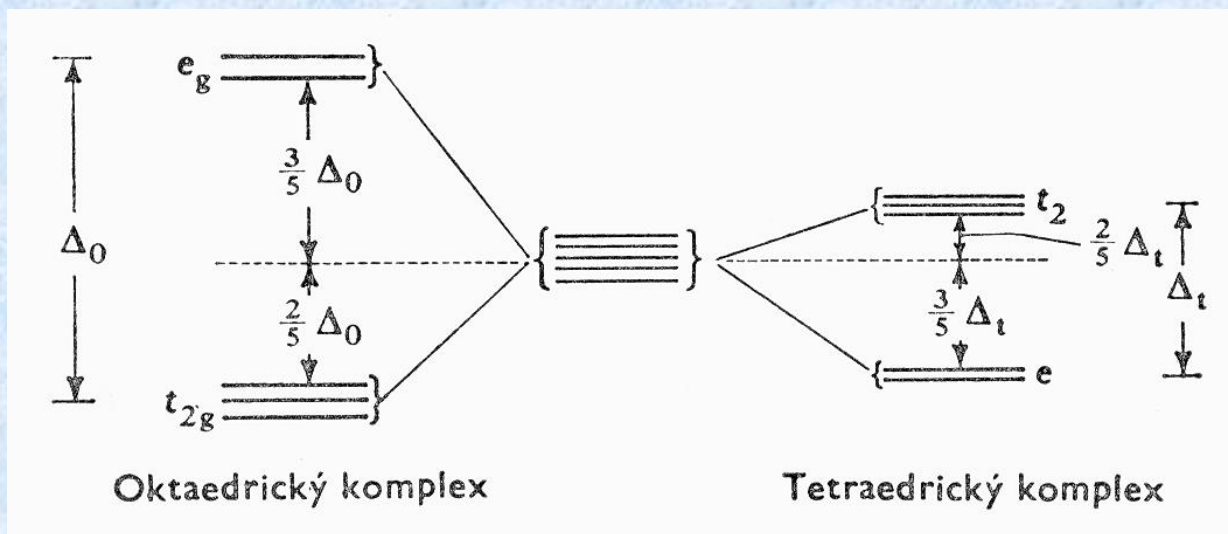
# Štěpení d-orbitalů v komplexech

Základem je energetická výhodnost obsazení elektronem AO typu d změněná elektrostatickým působením elektronů ligandů ( $t_{2g}$  -  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  a  $e_g$  -  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )



# Štěpení d-orbitalů v komplexech

V oktaedrickém poli jsou energeticky výhodnější AO typu d mimo osy ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , souhrnně  $t_{2g}$ ), v tetraedrickém poli naopak AO typu d v osách ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , souhrnně  $e_g$ )





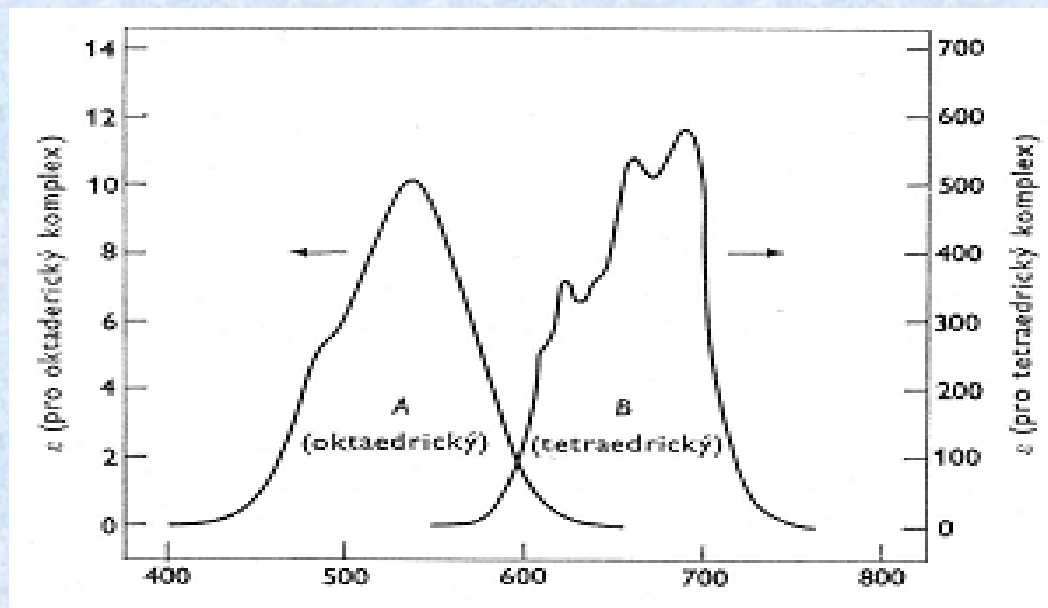
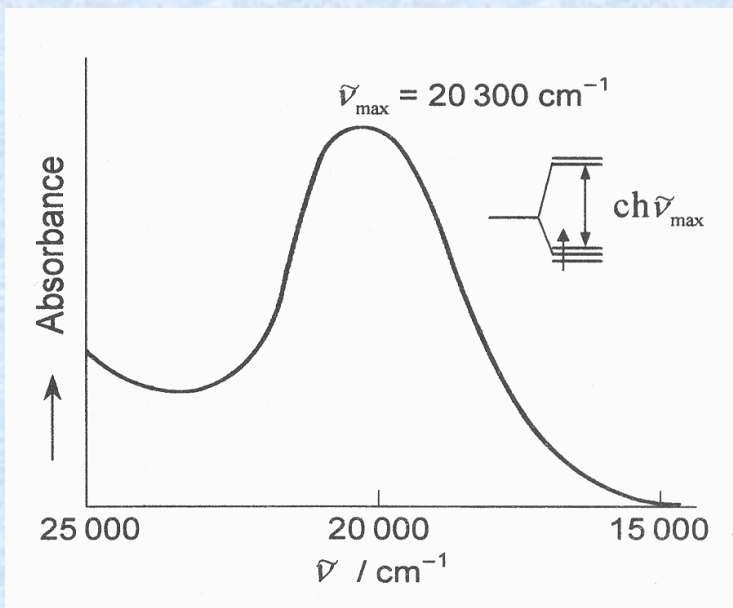
# Štěpení d-orbitalů v komplexech

Důsledkem je vznik nových energetických hladin v MO komplexu, které jsou však poměrně blízko sebe a rozdíl energie mezi těmito hladinami odpovídá fotonům viditelné oblasti, jsou nositelem barevnosti

Dalším důsledkem jsou charakteristické změny v magnetických vlastnostech (nepárové elektrony)

# Štěpení d-orbitalů v komplexech

Změna koordinačního čísla respektive geometrického uspořádání ligandů a také síla ligandového pole se projeví na změně absorpce záření (barevnosti)

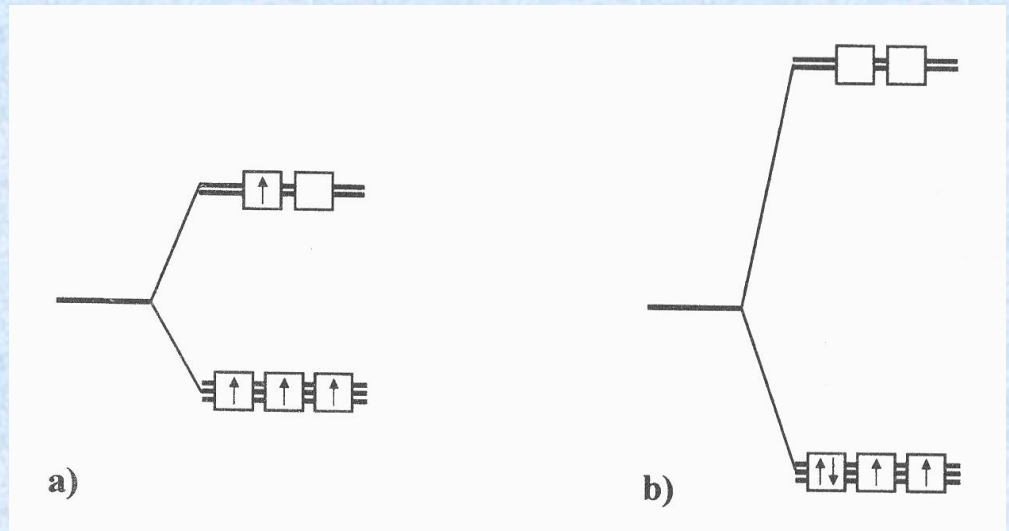


# Spektrochemická řada

Čím je silnější působení ligandů na centrální atom, tím je větší rozdíl mezi energiemi  $t_{2g}$  a  $e_g$ , zesiluje se donor akceptorová vazba a také se prohlubuje zabarvení – **pořadí ligandů podle síly**  
 $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O, OH^- < \text{anionty kyslíkatých kyselin} < CH_3COO^- < NH_3 < CN^- < CO$

# Magnetické vlastnosti komplexů

Magnetické vlastnosti komplexů silně závisí na konkrétním geometrickém uspořádání okolí centrálního atomu a dále na síle ligandového pole (nízkospinové a vysokospinové komplexy)



# Vznik a stálost komplexů

Vznik komplexů je rovnovážná reakce závislá na molárních koncentracích složek a konstantách stability komplexních částic



Stabilita je dána Guldberg Waageovým vztahem:

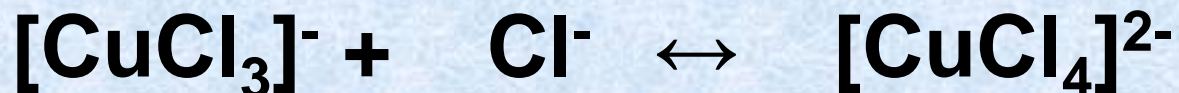
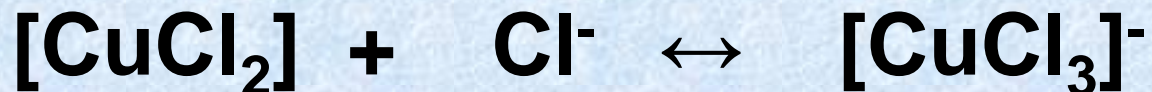
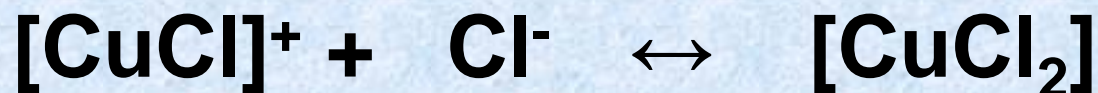
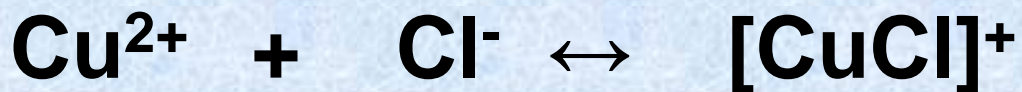
$$K = \frac{[M L_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$



# Vznik a stálost komplexů

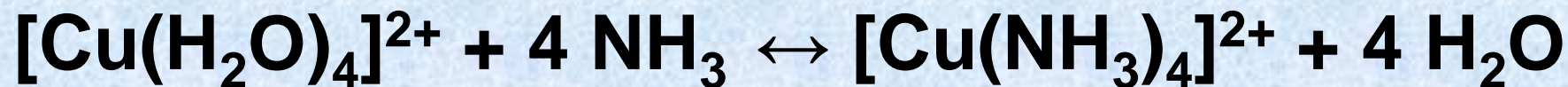


Se zvyšující se koncentrací  $\text{Cl}^-$  postupně vznikají komplexy:

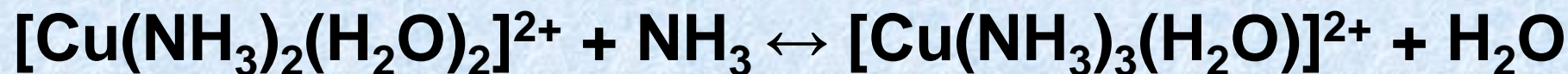
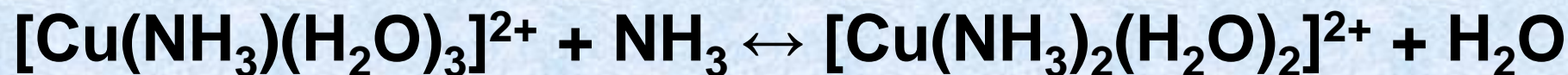


Záleží na konstantě stability konkrétního komplexu v jaké koncentraci bude přítomen

# Vznik a stálost komplexů



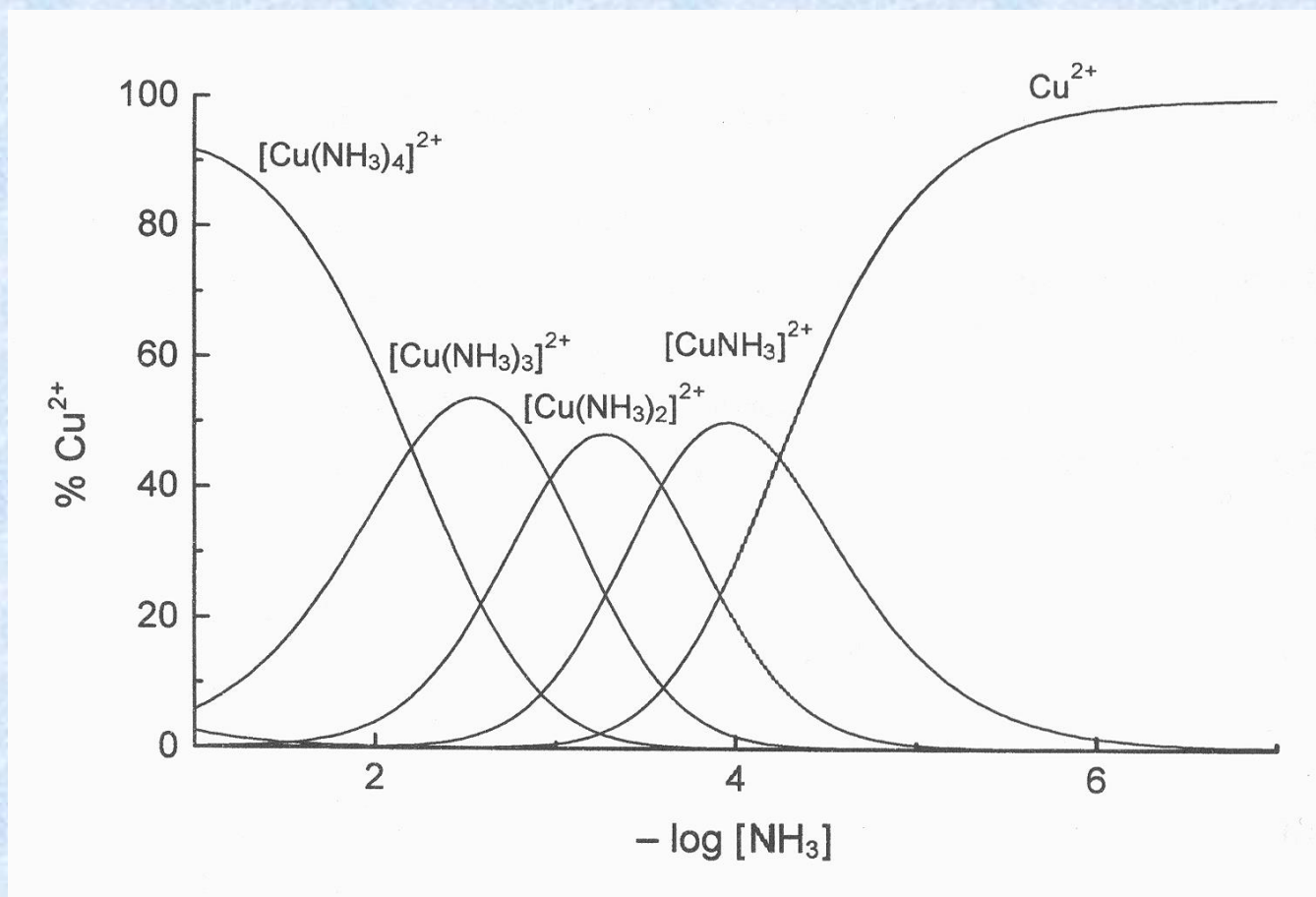
Se zvyšující se koncentrací  $\text{NH}_3$  postupně vznikají komplexy:



Záleží na konstantě stability konkrétního komplexu v jaké koncentraci bude přítomen

# Vznik a stálost komplexů

Diagram systému  $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
( $\text{H}_2\text{O}$  do koordinačního čísla 4)



# Oxidačně redukční stálost komplexů

Většina kovů má typické oxidační číslo, ve kterém jsou jeho (nekomplexované nebo slabě komplexované) sloučeniny stálé. Pro kobalt je to  $\text{Co}^{+II}$  a v roztoku je stálý (slabý) aquakationt  $\text{Co}^{2+}$ .

Se silně komplexujícími ligandy však jsou nejstálější komplexy  $\text{Co}^{+III}$   $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  nebo  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , které vznikají z komplexů  $\text{Co}^{+II}$  samovolnou oxidací vzduchem



# **Oxidačně redukční stálost komplexů**

**Oxidační čísla atomů přechodných kovů  
v komplexech jsou proto často odchylná  
od oxidačních čísel atomů v jednoduchých  
sloučeninách**

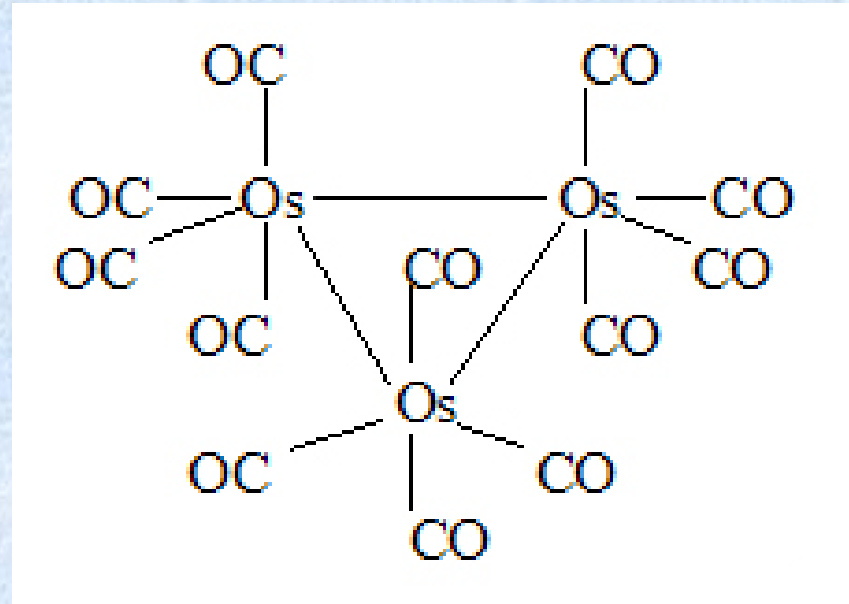
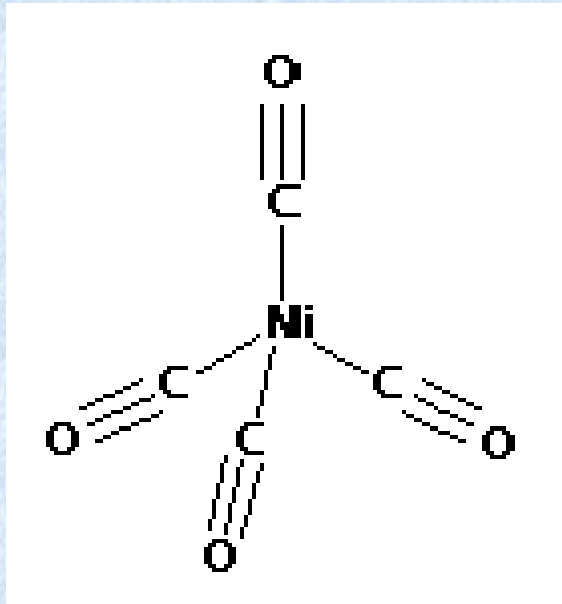
**V komplexech se někdy vyskytují i velmi  
nestandardní oxidační čísla (zvláště  
v kyanokomplexech nebo karbonylech)**



# Karbonyly

**Karbonyly jsou komplexní sloučeniny přechodných prvků s oxidem uhelnatým. Nevazebný elektronový pár do donor akceptorové vazby poskytuje uhlík a vedle jednoduchých karbonylů (tetrakarbonyl niklu  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ) je známa řada velmi složitých karbonylů s vazbami kov – kov případně s velmi nestandardními oxidačními čísly kovů**

# Karbonyly



# Komplexy s násobnými vazbami

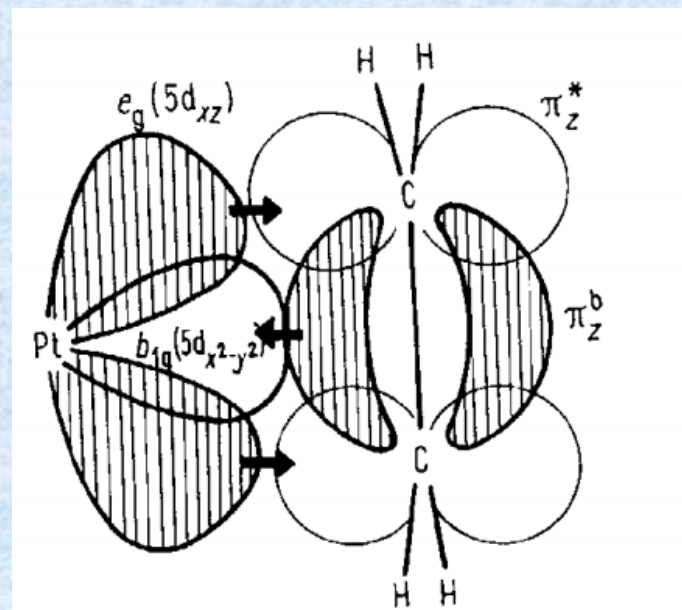
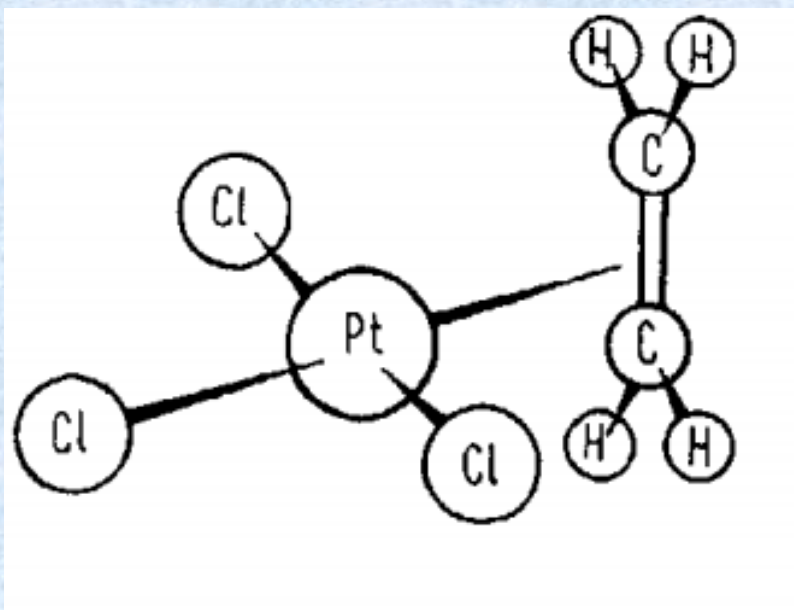
V roce 1820 připravil Zeise reakcí  $\text{PtCl}_4$  s vroucím ethanolem sloučeninu, jejíž strukturu se podařilo rentgenograficky potvrdit až v roce 1969

Jedná se o  $(\eta^2\text{-ethen})\text{trichloroplatnatan}$  draselný  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tato sloučenina je velmi zajímavá tím, že obsahuje vazbu mezi kovem a  $\pi$  vazebným systémem dvojně vazby ethylenu

# Komplexy s násobnými vazbami

( $\eta^2$ -ethen)trichloroplatnatan draselný  
 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$



# Doplnění

- 1. Výklad tohoto jevu je nad rámec základního výkladu. Podstatné je, že k zesílení vazby jsou použity nevazebné elektrony z hladiny nd excitovaného stavu příslušného iontu, které interagují s  $\pi$  MO protivazebného systému dvojné vazby donoru. Přeskupení elektronové hustoty v systému způsobí výrazné zvýšení energie (a tím i pevnosti) příslušné vazby.**



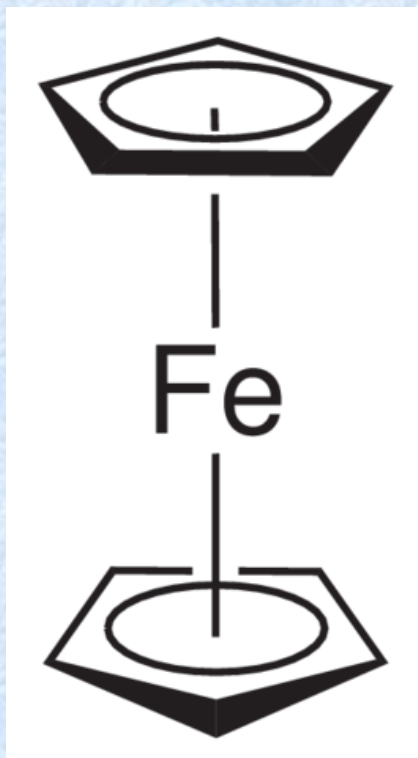
# **Komplexy s násobnými vazbami**

**Postupně byla připravena řada komplexních sloučenin přechodných (i nepřechodných) kovů s různými organickými ligandy, které získávají čím dál větší důležitost jako léčiva (zvláště komplexy platiny proti rakovině) nebo katalyzátory různých reakcí (metalloceny pro polymeraci polyethylenu)**

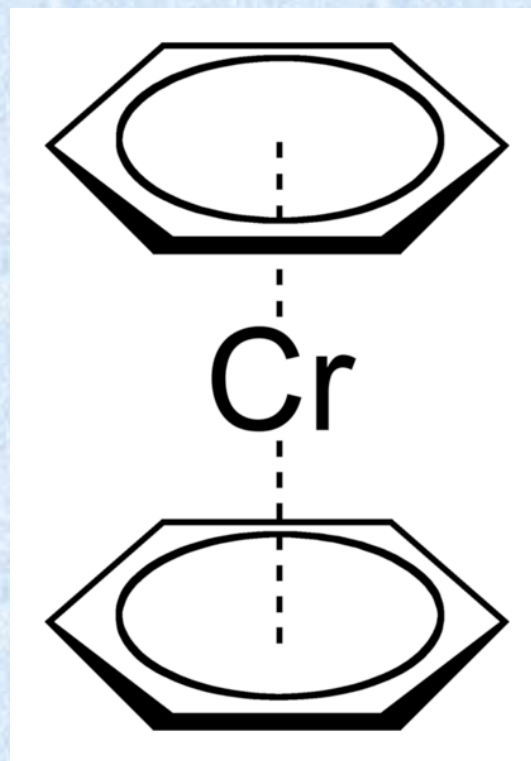
# Komplexy s násobnými vazbami

**Metalloceny (vazba s  $\pi$  vazebným systémem aromatického jádra)**

**ferrocen**



**bisbenzenchrom**



# Doplnění

- 1. Naprostá většina metallocenů je velmi citlivá ke kyslíku (přesto jsou technicky významné, zvláště pro katalýzu polymerace ve výrobě plastů). Výjimkou je například ferrocen, který je v laboratorním prostředí stabilní.**