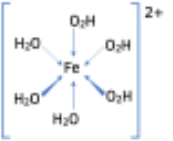

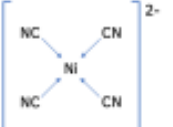
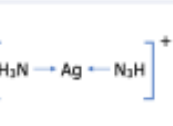
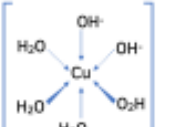
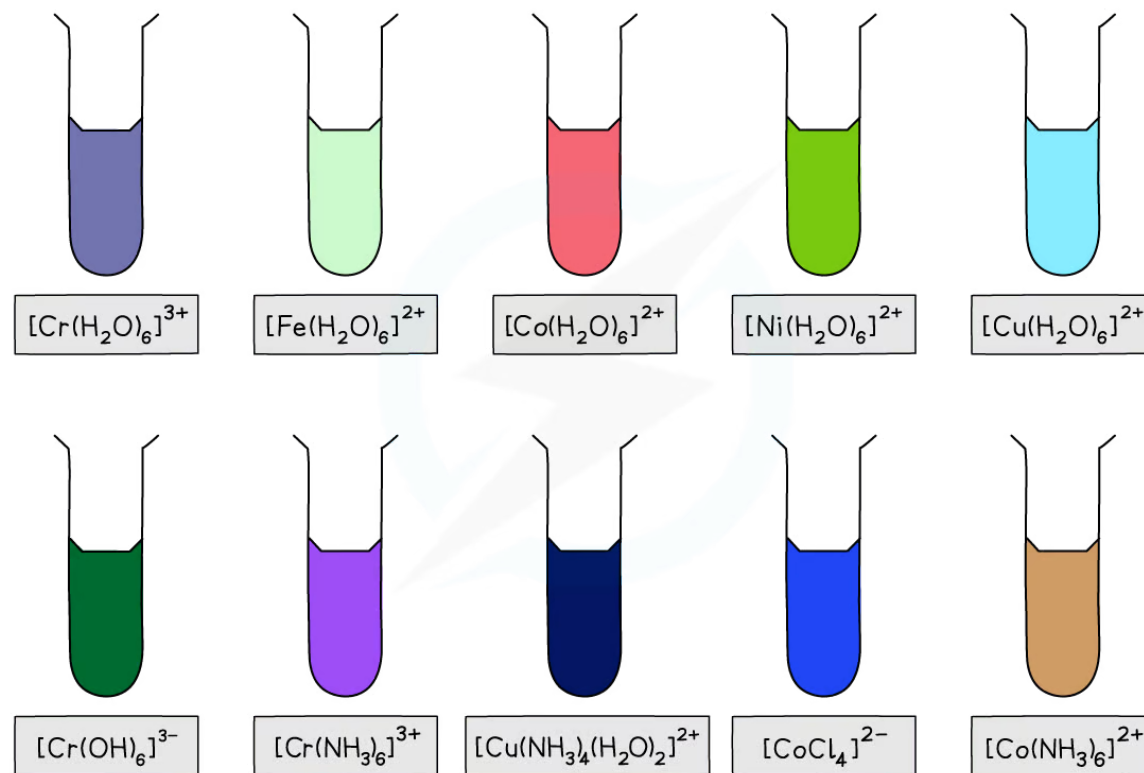


Kdysi 2025...

Structure	Central Atom	Ligand(s)	Ligand n°	Name
	Iron (II)	Water	6	Hexa-aquo-iron (II) ion
	Cobalt (II)	Chlorine	4	Tetra-chloro-cobalt (II) ion
	Nickel (II)	Cyanide	4	Tetra-cyano-nickel (II) ion
	Silver	Ammonia	2	Diamminesilver ion
	Copper (II)	Water Hydroxide ions	2 3	Di-hydroxy-tetra-aquo-copper (II)



Copyright © Save My Exams. All Rights Reserved

Koordinální chemie – **VELMI** stručný přehled

Chemie pro fyziky ZS 2025/2026

- Úvod
- Struktura
 - Dentátnost
 - Hapticita
 - Izomerie
- Teorie ligandového pole, spektrochemická řada, Jahn-Tellerův efekt
- Stabilita komplexů: přímá a zpětná donace, chelátový a makrocyclický efekt
- Trans-efekt
- Různé

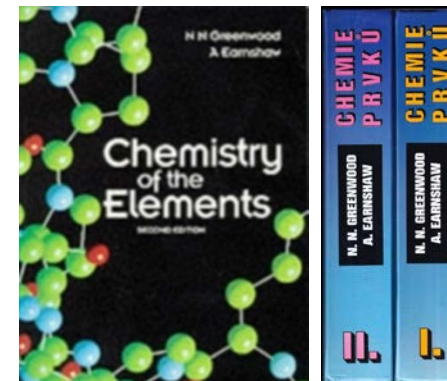
Coordination number	Name	Geometry	Polyhedron	Example
2	Linear			AuCl(PPh ₃)
3	Trigonal planar			Pt(PPh ₃) ₃
4	Square planar			RhCl(PPh ₃) ₃
4	Tetrahedral			Ni(CO) ₄
5	Trigonal bipyramidal			Fe(CO) ₅
5	Square pyramidal			[VOCl ₄] ²⁻
6	Octahedral			Mo(CO) ₆
6	Trigonal prismatic			W(CH ₃) ₆

Koordinační chemie – **VELMI** stručný přehled

Chemie pro fyziky ZS 2025/2026

Doporučená literatura

- „*Bible anorganické chemie*“: Chemie prvků I a II, Greenwood, Earnshaw
- *Volně ke stažení, celkem komplexní přehledy:*



Gopalan & Ramali, Concise Coordination Chemistry

https://mjfbhatkuli.org/pdf/chemistry/3_Coordination_Chemistry_by_Gopalan_&_Ramalingam.pdf

G.A. Lawrence, Introduction to Coordination Chemistry

<https://bbhegdecollge.com/assets/uploads/storage/1177/157789026-Introduction-to-Coordination-Chemistry-Inorganic-Chemistry-a-Textbook-Series.pdf>

Komplexní sloučeniny

- Komplexní sloučeniny (koordinační sloučeniny) jsou látky, ve kterých je centrální atom (nejčastěji přechodný kov) obklopen ligandy, které se na něj vážou koordinační (donor-akceptorovou) vazbou.
- Centrální atom/ion přijímá elektronové páry od ligandů (např. H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^-), čímž vzniká stabilní komplex.
- **Koordinační číslo** udává počet ligandů přímo vázaných na centrální atom a souvisí s **geometrií komplexu** (oktaedrická, tetraedrická, planární atd.).
- Komplexní sloučeniny vykazují specifické vlastnosti, jako jsou barva, magnetické chování a katalytická aktivita.
- **Alfred Werner** položil na počátku 20. století základy koordinační chemie, když vysvětlil strukturu komplexů a rozlišil tzv. primární a sekundární valenci (Nobelova cena 1913).

Komplexní sloučeniny

- Primární valence** odpovídá **oxidačnímu číslu centrálního atomu**; je nasycena anionty a je iontová (např. u Co^{3+} tři záporné náboje), je orientačně nezávislá.



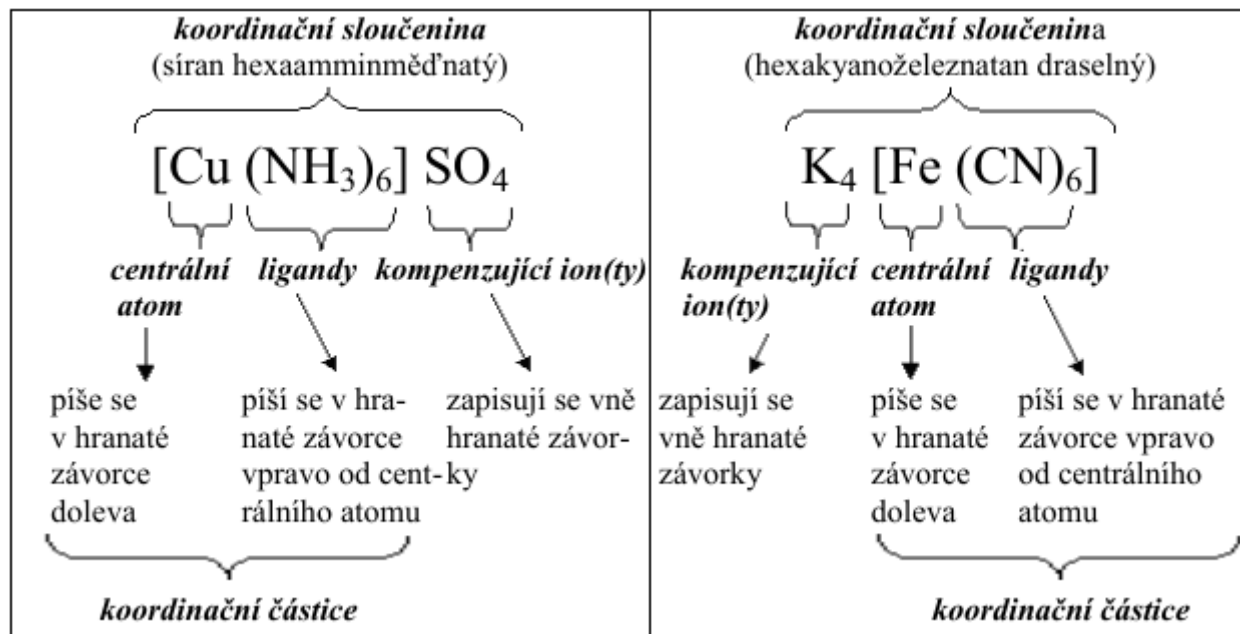
- Sekundární valence** odpovídá **koordinačnímu číslu**; je nasycena ligandy a má koordinační (donor-akceptorový) charakter, souvisí s geometrií (oktaedr, tetraedr, čtverec atd.).



Compounds		Colour	Old Name	No. of charges on complex ion	No. of Ions		
Old Formulae	New Formulae				Cation	Anion	Total
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Yellow	Luteo complex	+3	1	3	4
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Purple	Purpureo complex	+2	1	2	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Green	Praseo complex	+1	1	1	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Violet	Violeo complex	+1	1	1	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	Blue green	—	—	—	—	—

Komplexní sloučeniny

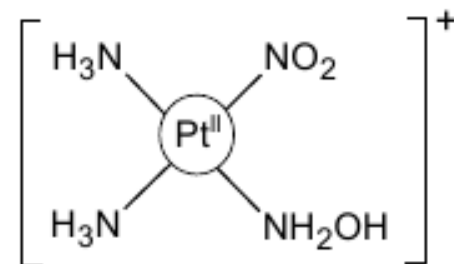
Struktura



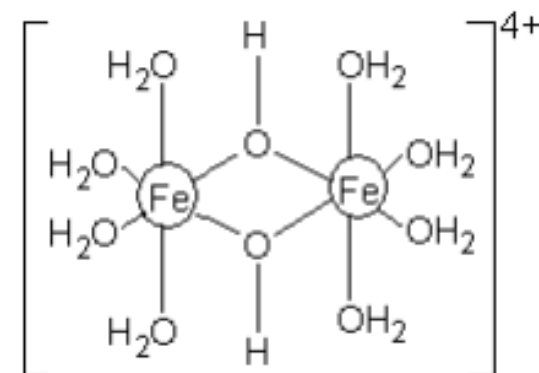
Komplexní sloučeniny

Struktura

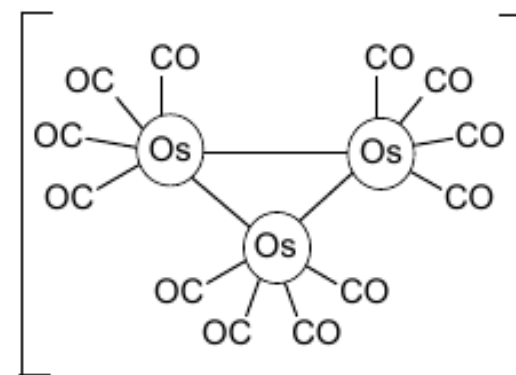
koordinační sloučenina (síran hexaamminměďnatý)			koordinační sloučenina (hexakynoželeznatan draselný)		
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$			$\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$		
centrální atom	ligandy	kompensující ion(ty)	kompensující ion(ty)	centrální atom	ligandy
↓	↓	↓	↓	↓	↓
píše se v hranaté závorce doleva	píší se v hranaté závorce vpravo od centrálního atomu	zapisují se vně hranaté závorky	zapisují se vně hranaté závorky	píše se v hranaté závorce doleva	píší se v hranaté závorce vpravo od centrálního atomu
koordinační částice			koordinační částice		



jednojaderný



Vícejaderný
můstkový

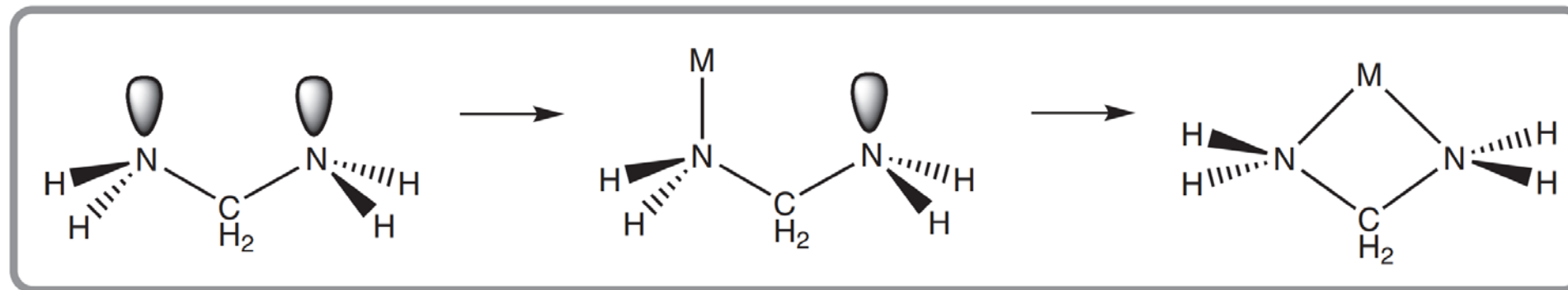
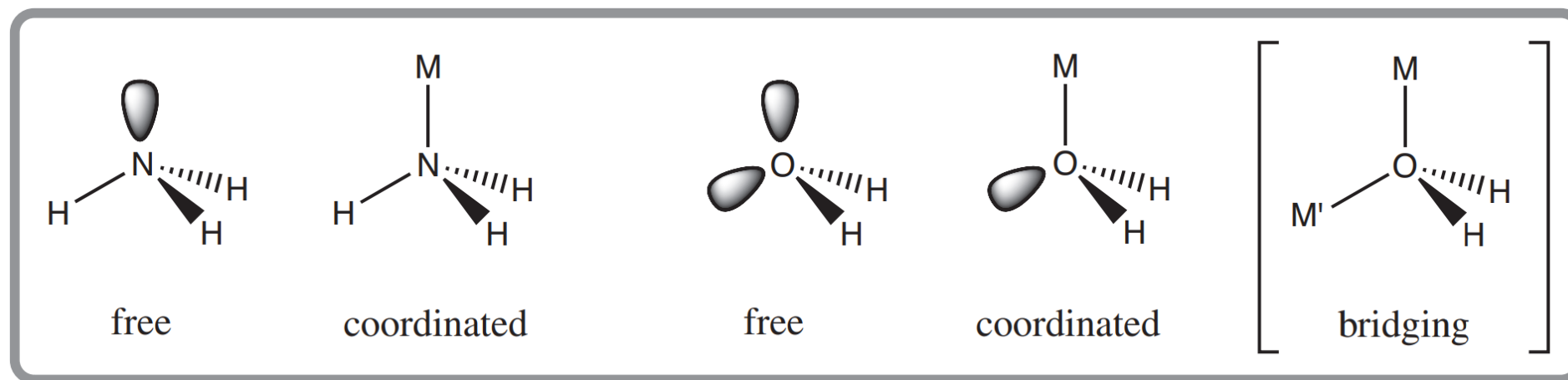


Vícejaderný
Kov-kov

Komplexní sloučeniny

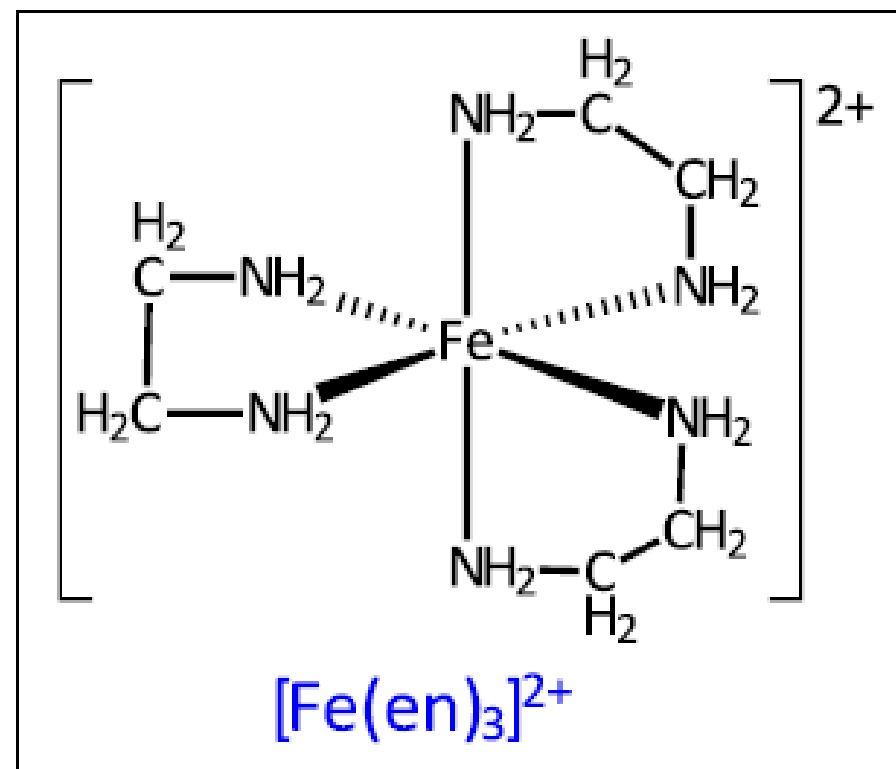
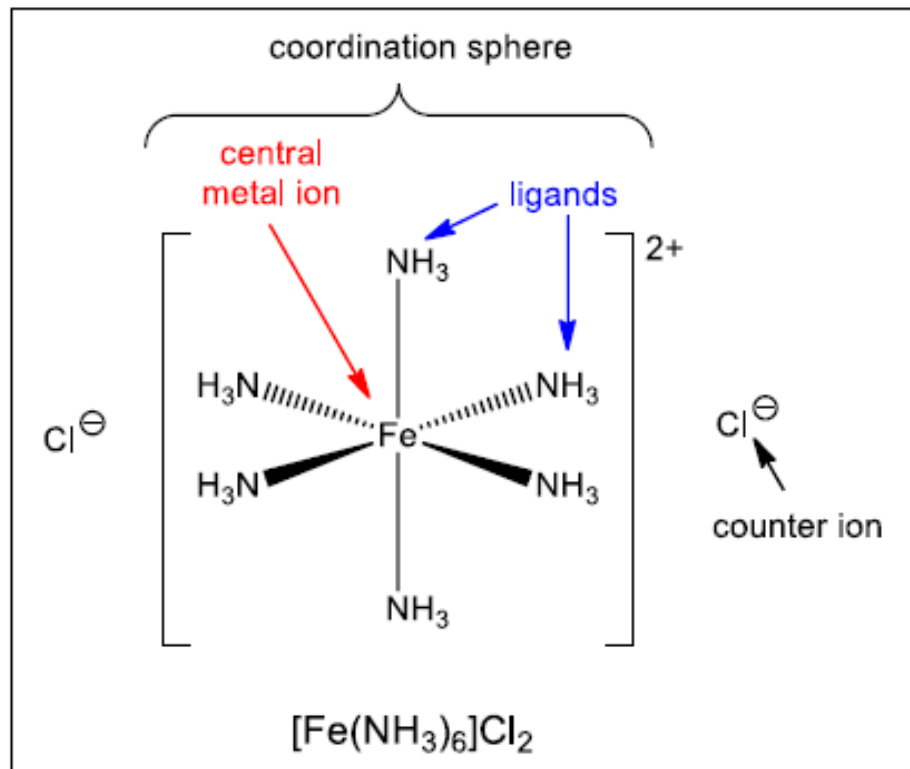
Struktura

Můstkový komplex



Komplexní sloučeniny

Dentátnost

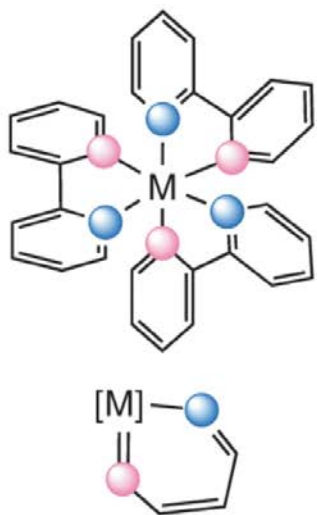


Ligand: monodentátní (jednovazný)

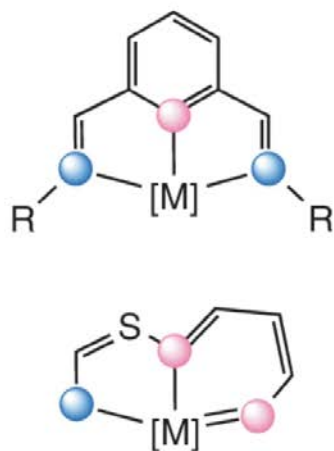
bi-, tri-, ... polydentátní (více vazný)

Komplexní sloučeniny

Dentátnost



Bidentate complexes

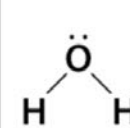


Tridentate complexes

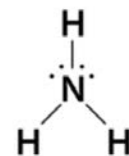


Tetradentate complex

Monodentate Ligands



Water



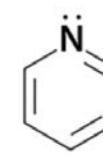
Ammonia



Cyanide

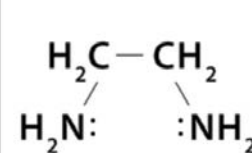


Chloride

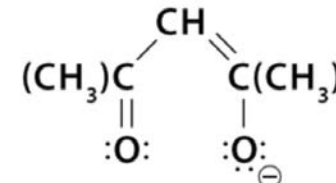


Pyridine

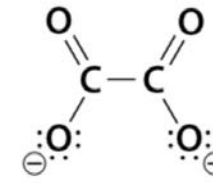
Bidentate Ligands



Ethylenediamine

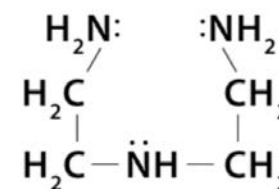


Acetylacetonate

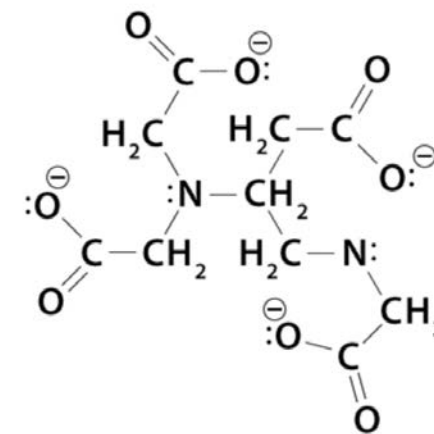


Oxalate

Polydentate Ligands



Diethylenetriamine



Ethylenediaminetetraacetic ion (EDTA⁴⁻)

Komplexní sloučeniny

Dentátnost

TPMA Based Ligands



TPMA
 $R_1 = H$
 $R_2 = H$
 $R_3 = H$

DMA-TPMA

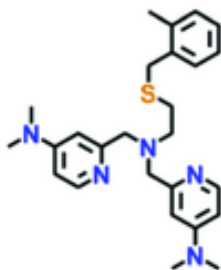
$R_1 = NMe_2$
 $R_2 = H$
 $R_3 = H$

DMM-TPMA

$R_1 = OMe$
 $R_2 = Me$
 $R_3 = H$

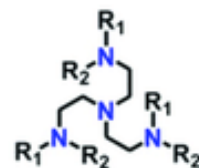
PV-TPMA

$R_1 = H$
 $R_2 = H$
 $R_3 = \text{tert-butylamino}$



DMA-N₃S

Tren Based Ligands



TMG₃tren

$R_1 = \text{NMe}_2$

HIPT₃tren

$R_1 = H$
 $R_2 = \text{isopropylphenyl}$

Me₆tren

$R_1 = Me$
 $R_2 = Me$

Me₃Bn₃tren

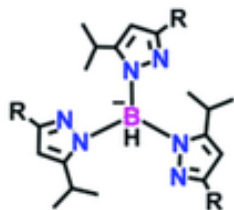
$R_1 = Me$
 $R_2 = Bn$

Anionic Tetradentate Ligand



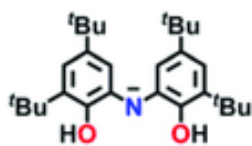
TACN^{PhO}

Anionic Tridentate Ligands



HB(3-*t*Bu-5-*i*Prpz)₃
 $R = \text{tert-butyl}$

HB(3-Ad-5-*i*Prpz)₃
 $R = \text{Adamantyl}$

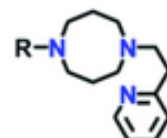


DPH₂



PDCA

Neutral Tridentate Ligands



PEDACO-EtPh-H

$R = \text{ethylphenyl}$

PEDACO-*i*Pr

$R = \text{isopropyl}$

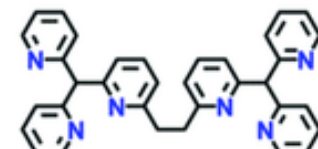
PEDACO-EtPh-OCH₃

$R = \text{ethylphenyl with methoxy group}$

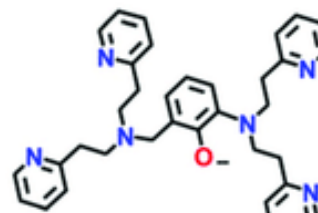
PEDACO-EtPh-NO₂

$R = \text{ethylphenyl with nitro group}$

Binucleating Ligands



Hexpy

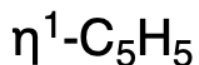
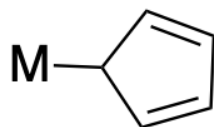


UNO

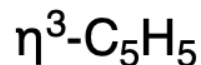
Komplexní sloučeniny

Hapticita

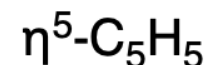
- Hapticita (η^n) popisuje, kolika sousedními atomy ligandu je ligand současně vázán na centrální atom kovu.
- Typické příklady: η^2 -alkeny ($C=C$), η^3 -allyl, η^5 -cyklopentadienyl (Cp^-), η^6 -benzen.
- Hapticita se používá hlavně v organokovové chemii a **není totožná s denticitou** (ta udává počet donorových atomů, ne jejich souvislost).
- Změna hapticity (haptotropní posun) může probíhat během reakcí a ovlivňuje stabilitu i reaktivitu komplexů.



monohaptocyclopentadienyl
(1-bonding C)



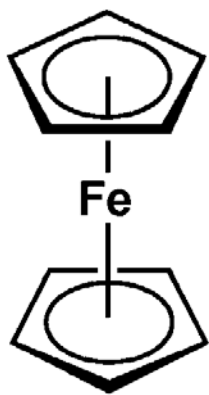
trihaptocyclopentadienyl
(3-bonding C)



pentahaptocyclopentadienyl
(5-bonding C)

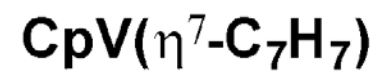
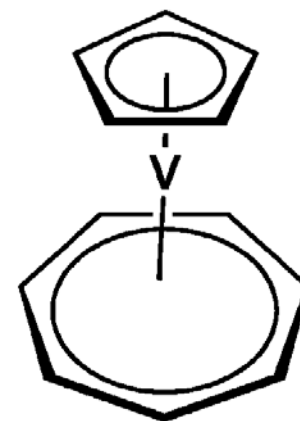
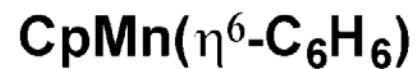
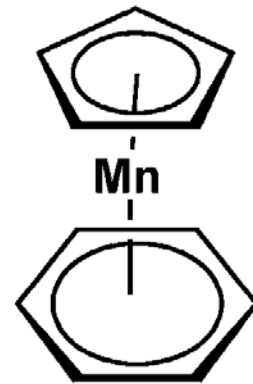
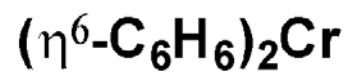
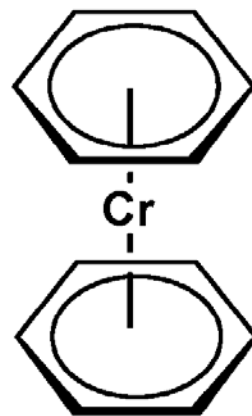
Komplexní sloučeniny

Hapticita



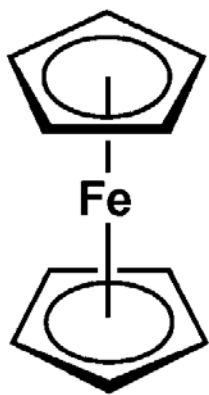
ferrocen

η⁵-cyklopentadienyl



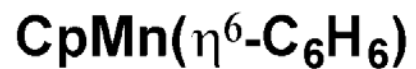
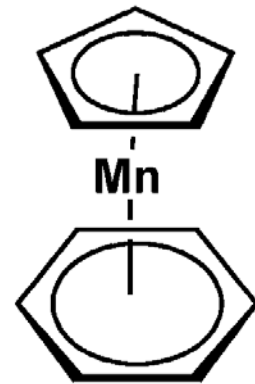
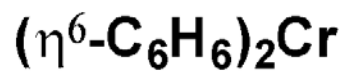
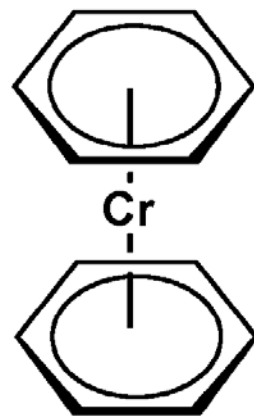
Komplexní sloučeniny

Hapticita

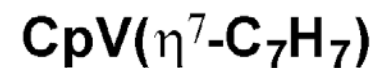
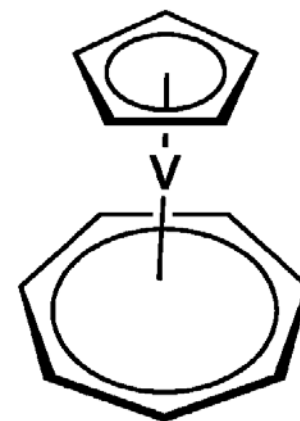
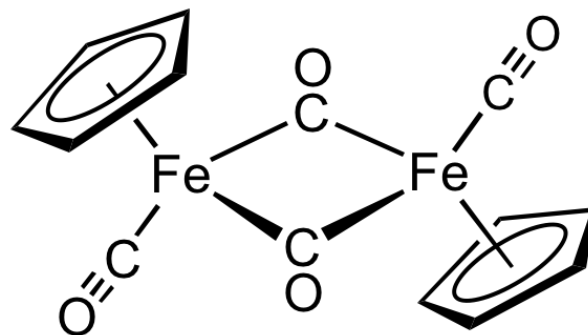


ferrocen

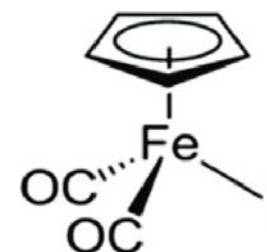
η^5 -cyklopentadienyl



Můstkový komplex

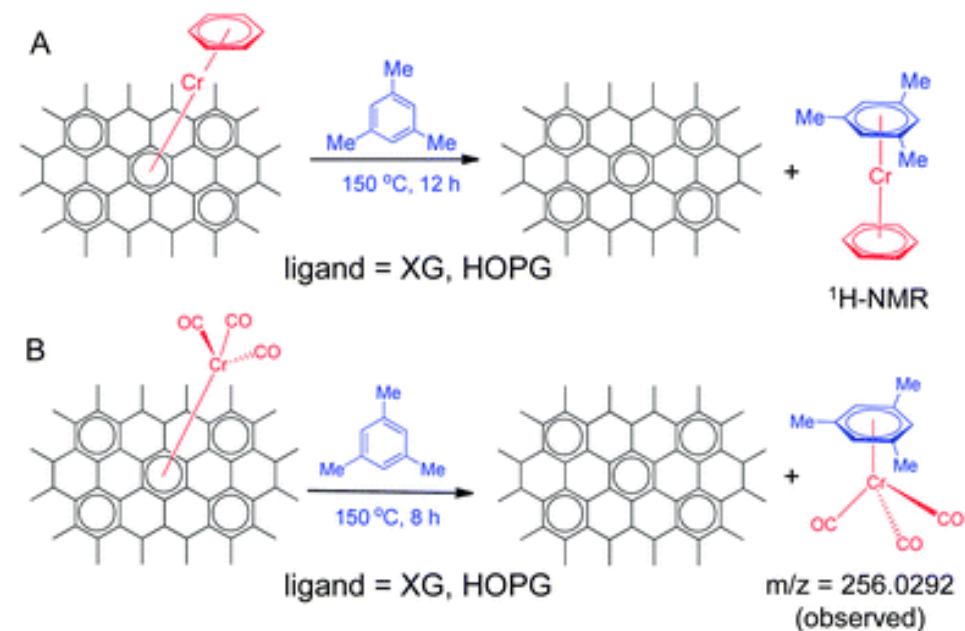
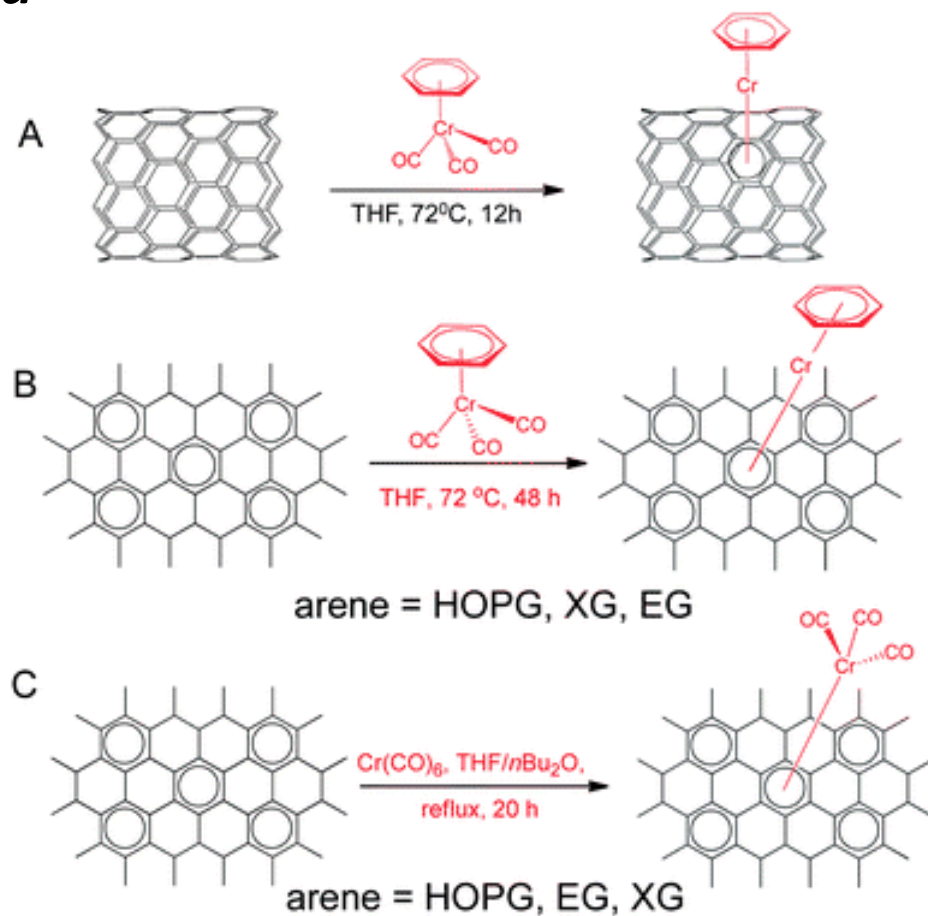


„židlička k piánu“



Komplexní sloučeniny

Hapticita



<https://www.sciencedirect.com/science/chapter/edited-volume/abs/pii/B9780080982328000097>

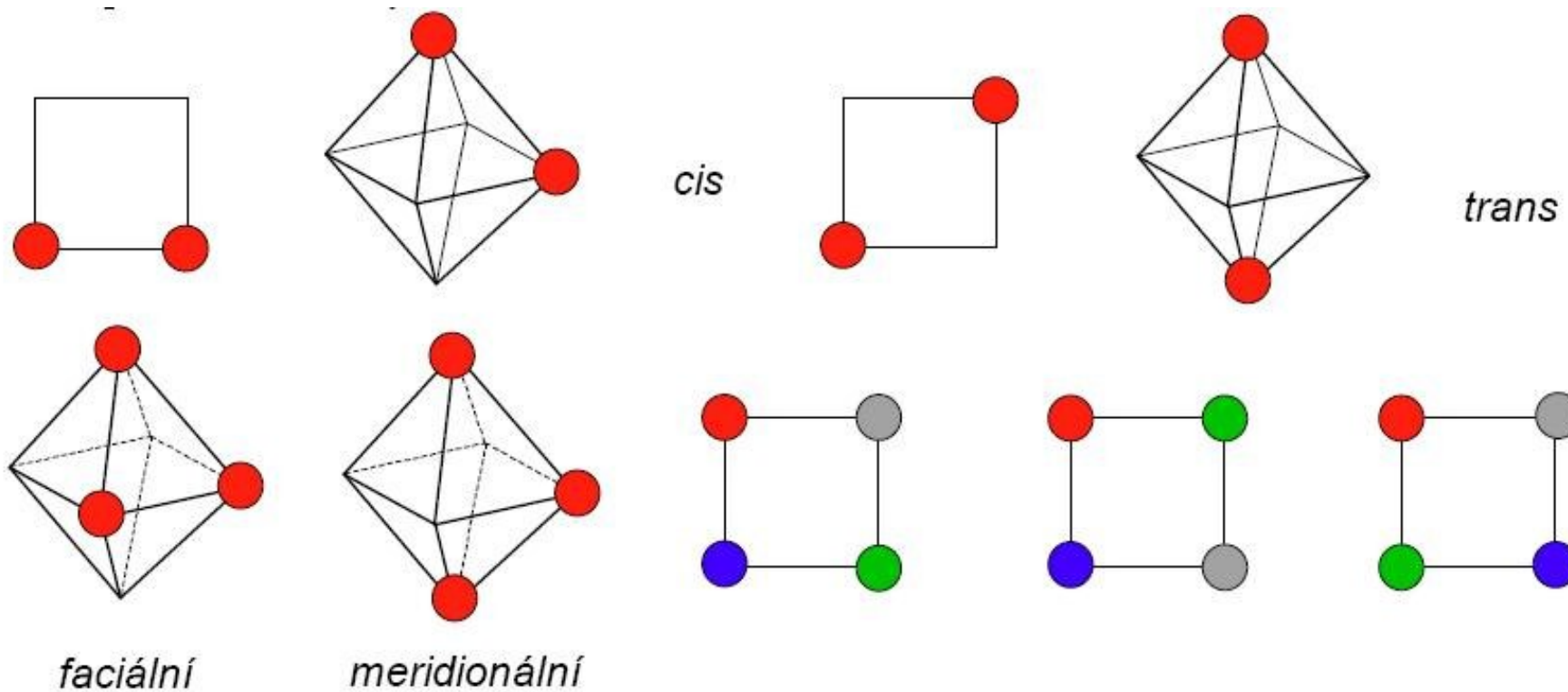
Komplexní sloučeniny

Izomerie

- Izomerie komplexních sloučenin znamená, že komplexy mají **stejné sumární složení**, ale **odlišné uspořádání atomů nebo ligandů**.
- **Strukturní** (konstituční) izomerie zahrnuje např. ionizační (výměna ligandu a protiiontu), koordinační a vazebnou (linkage) izomerii.
- Vazebná izomerie vzniká u ambidentátních ligandů (např. NO_2^- : nitro / nitrito).
- **Stereoisomerie** zahrnuje **geometrickou** izomerii (cis–trans, fac–mer) a **optickou** izomerii (enantiomery).
- *Geometrická izomerie je typická pro čtvercově-planární a oktaedrické komplexy; optická izomerie se vyskytuje u chirálních komplexů bez roviny symetrie.*

Komplexní sloučeniny

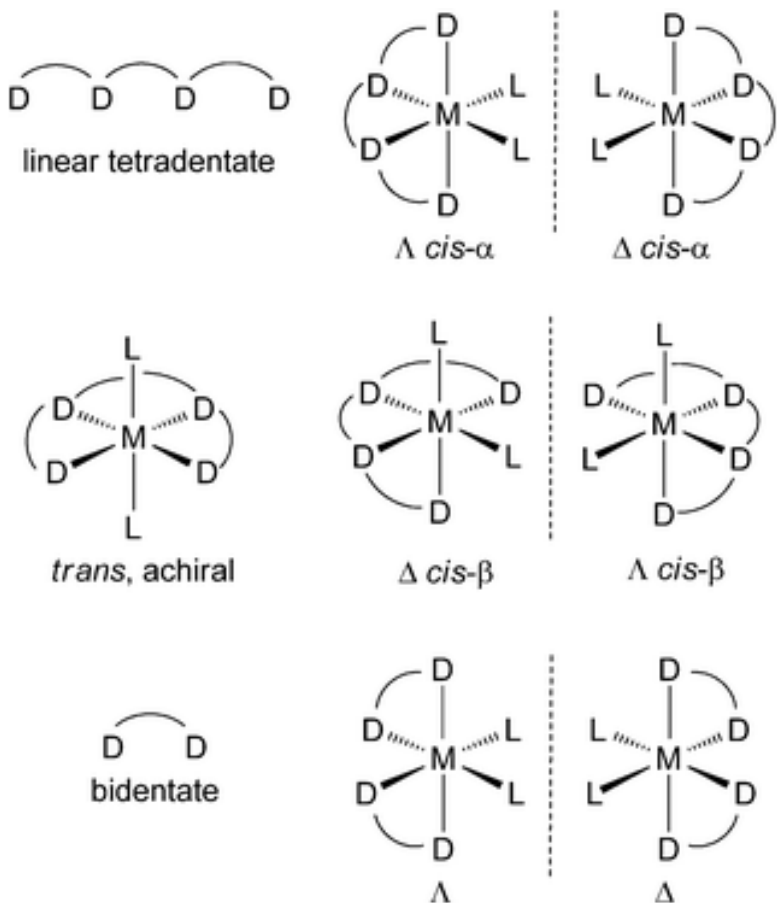
Geometrická izomerie



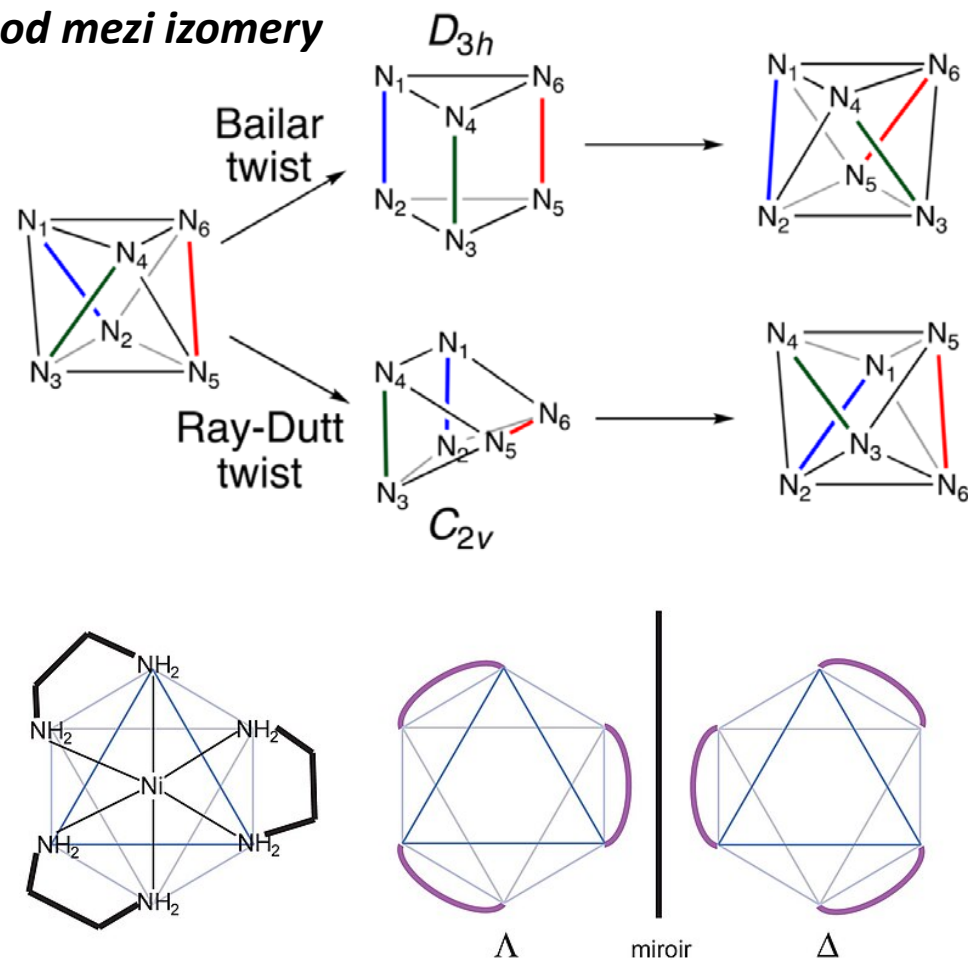
Komplexní sloučeniny

Enantiomery

Oktaedrické komplexy



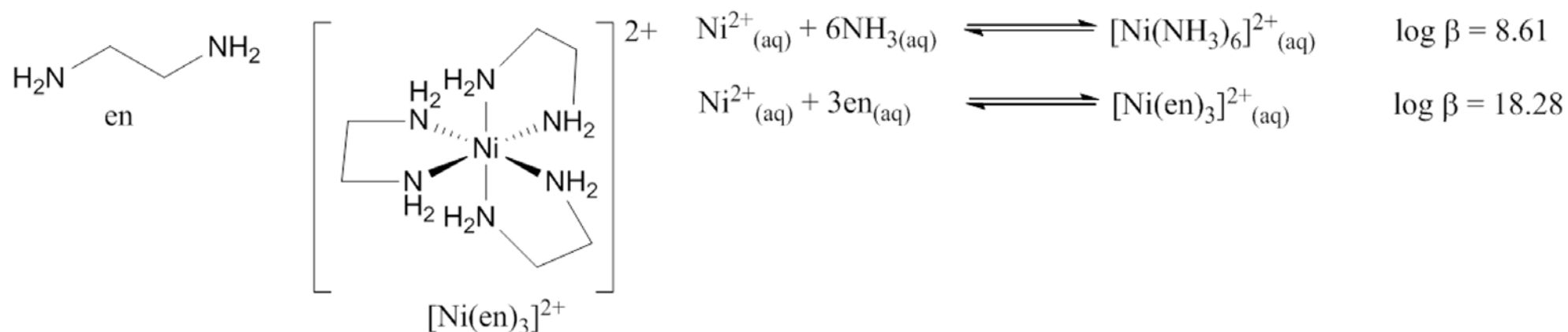
Přechod mezi izomery



Komplexní sloučeniny

Chelátový efekt

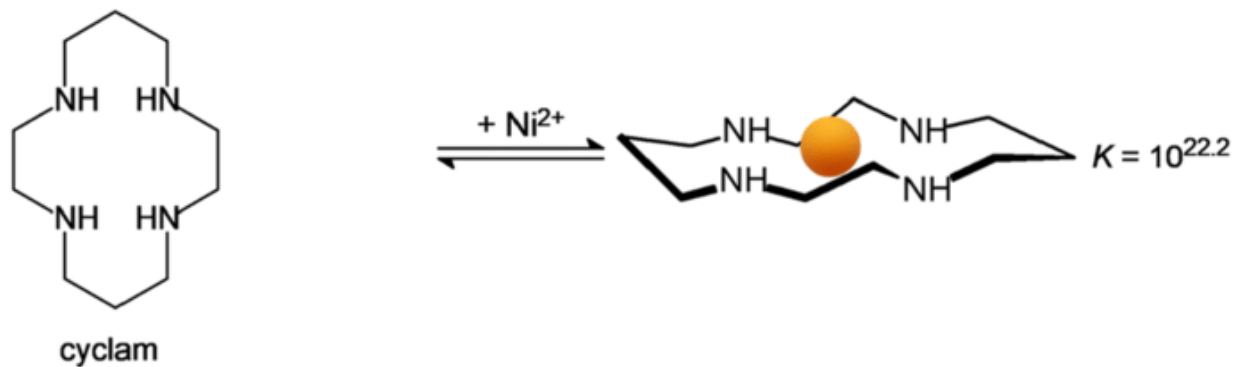
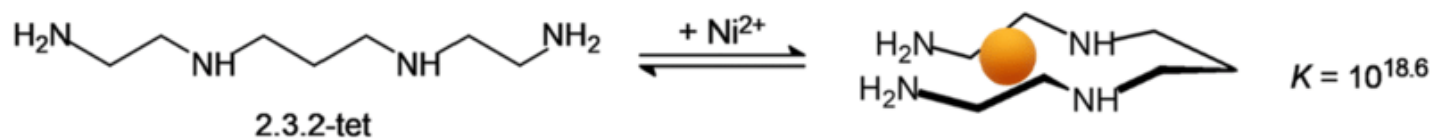
- **Zvýšená stabilita komplexů**, v nichž se kov váže na polydentátní (chelátové) ligandy oproti komplexům s odpovídajícím počtem monodentátních ligandů.
- Vzniká díky entropickému příspěvku – při vazbě chelátového ligandu se uvolní více částic (např. molekul vody), což je termodynamicky výhodné.
- V cyklu s **méně** než 5 členy se atomy odpuzují, mají sterické (= prostorové) zábrany.
- V cyklu s **více** než 6 členy s rostoucí délkou ligandu klesá pravděpodobnost zachycení druhého donorového atomu na stejný centrální atom.
- sp^3 – preferují pěti- a šestičlenné kruhy, sp^2 – čtyřčlenné
- Chelátový efekt je klíčový v analytické chemii, biochemii (např. vazba kovů v enzymech) i medicíně (chelatační terapie).



Komplexní sloučeniny

Makrocyclický efekt

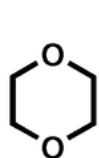
- Makrocyclický efekt popisuje ještě vyšší stabilitu komplexů s makrocyclickými ligandy ve srovnání s otevřenými chelátovými ligandy se stejnými donorovými atomy.
- Je dán předorganizovanou strukturou ligandu – donorové atomy jsou již ve vhodné geometrii pro vazbu kovu.
- Vazba kovu vyžaduje menší entropickou a entalpickou reorganizaci než u necyklických chelátů.
- Typickými makrocyclickými ligandy jsou crown-étery, cyklamy nebo porfyriny.
- Makrocyclický efekt je důležitý v supramolekulární chemii, biologii (např. hem – Fe-porfyrin) a při selektivní vazbě iontů.



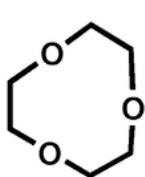
Komplexní sloučeniny

Makrocyclický efekt

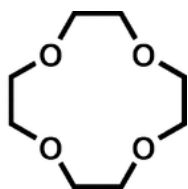
crown-étery



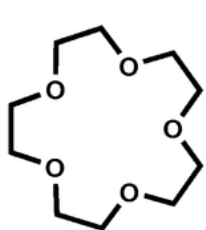
dioxane



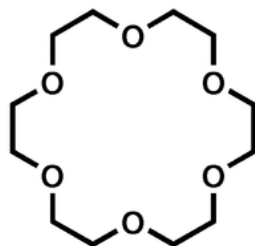
9-crown-3



12-crown-4

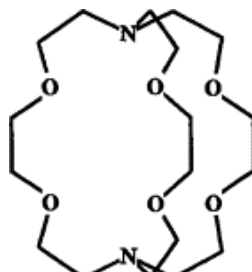


15-crown-5

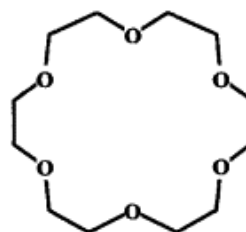


18-crown-6

kryptandy

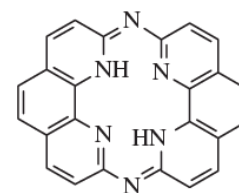


C222

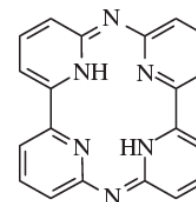


18C6

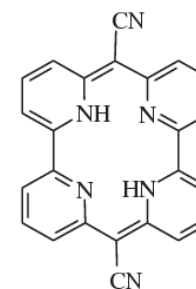
Aza-makrocikly, profyriny, ...



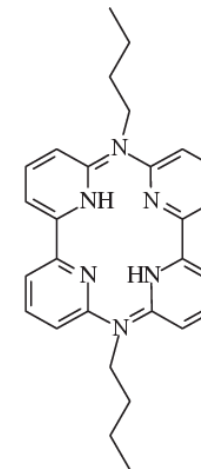
I



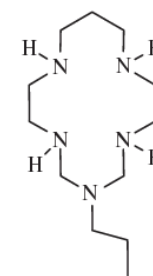
II



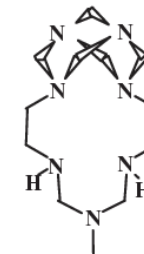
III



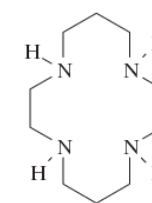
IV



V



VI

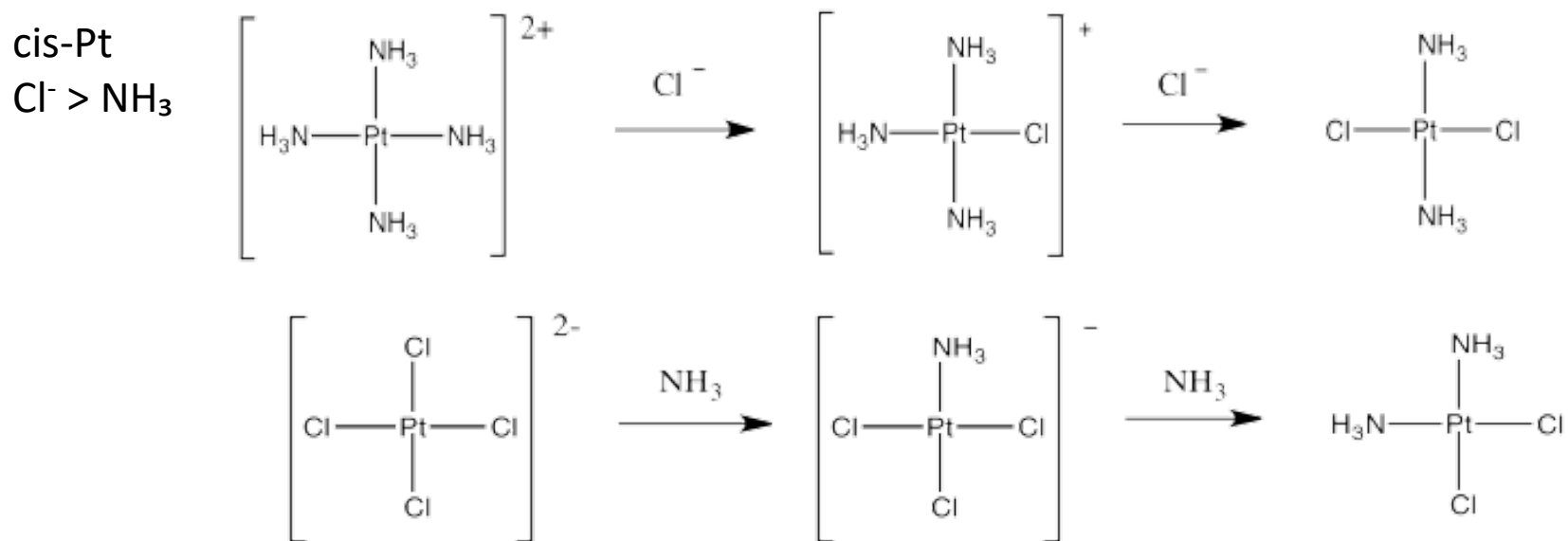


VII

Komplexní sloučeniny

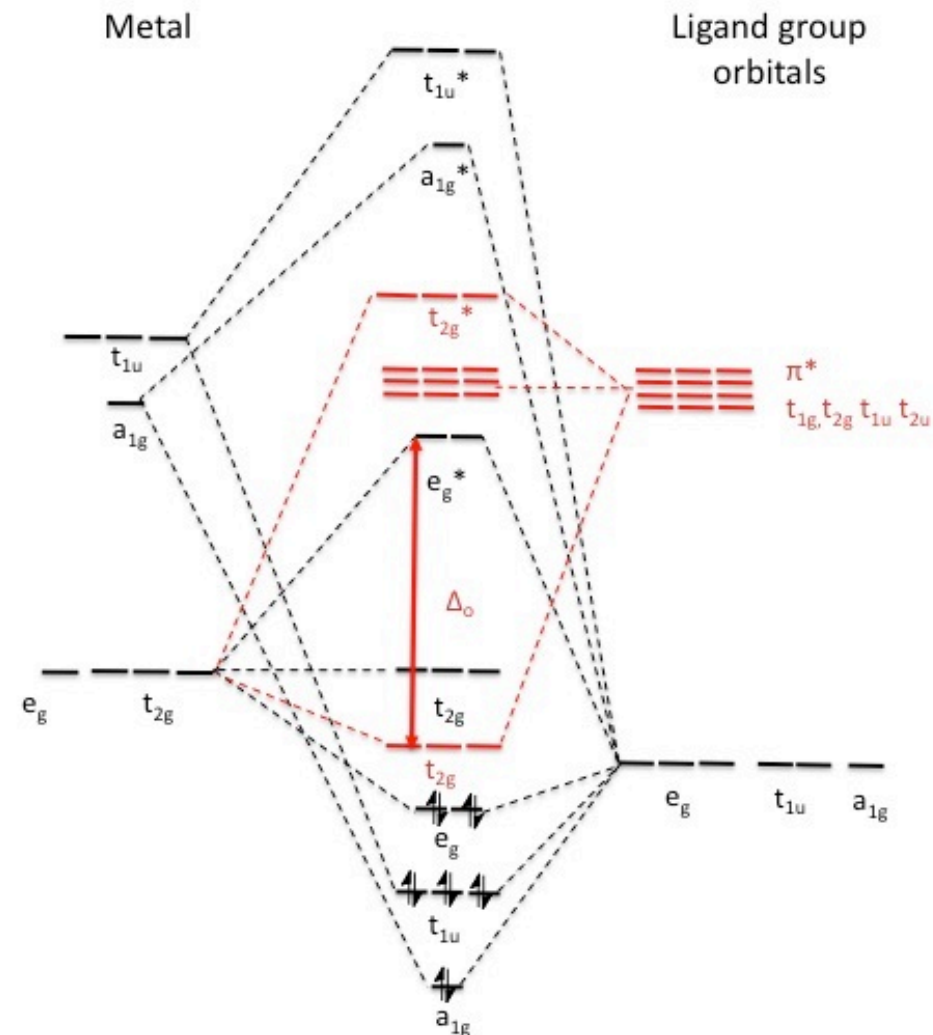
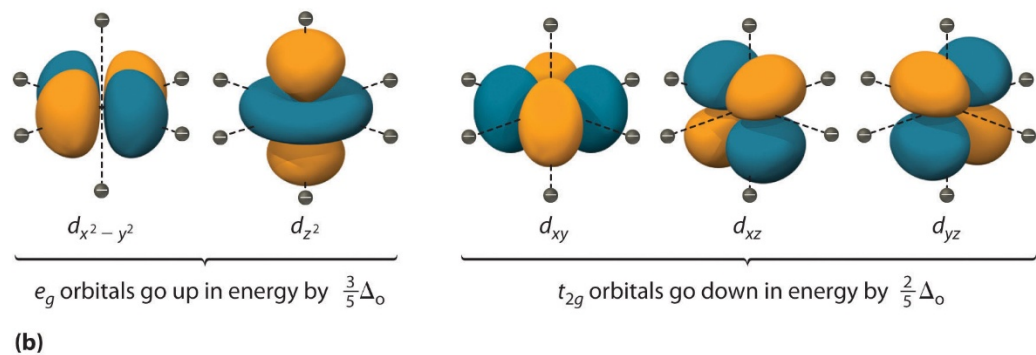
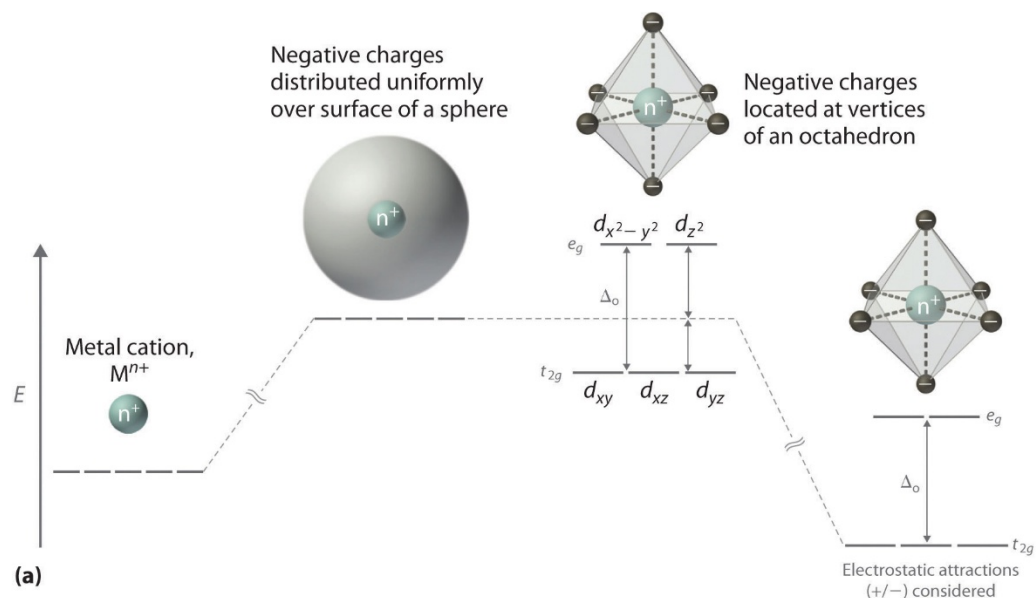
Trans-efekt

- Trans efekt je jev pozorovaný zejména u čtvercově planárních komplexů (např. Pt(II)), kdy určitý ligand usnadňuje substituci ligandu ležícího v poloze trans vůči němu.
- Projevuje se **zvýšenou rychlostí reakce**, nikoli nutně stabilitou výsledného komplexu.
- Síla trans efektu závisí na povaze ligandu; silný trans efekt mají např. CO, CN⁻, fosfiny, slabý např. NH₃, H₂O.
- Trans efekt je důležitý pro řízení reakční cesty a **selektivní syntézu koordinačních sloučenin**.



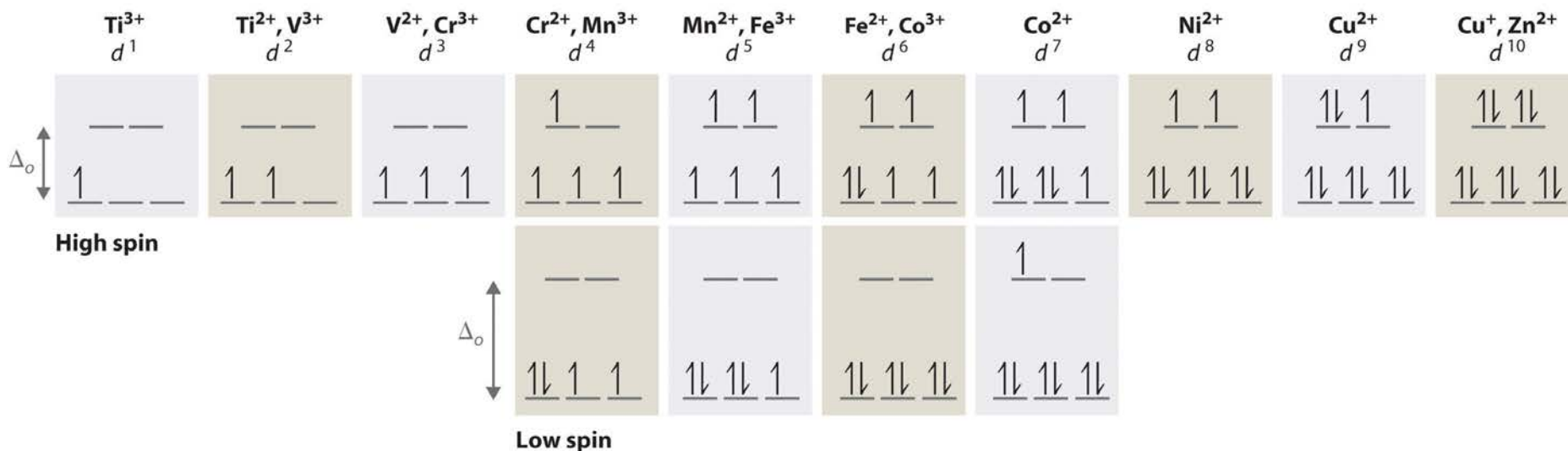
Komplexní sloučeniny

Teorie ligandového/krystalového pole



Komplexní sloučeniny

Teorie ligandového/krystalového pole

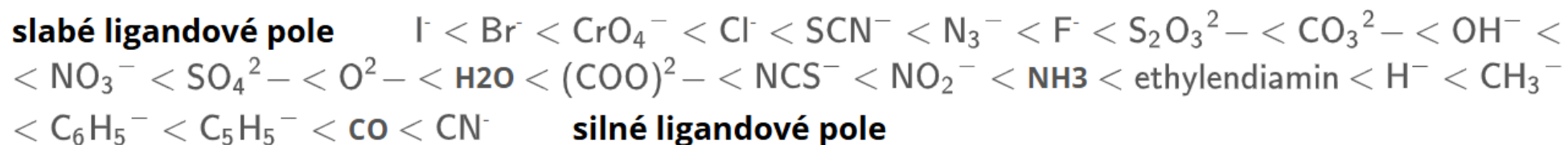


- Se zvyšujícím se oxidačním stavem centrálního iontu roste velikost krystalového štěpení Δ .
- Vyšší oxidační stav znamená větší efektivní náboj kovového iontu \rightarrow silnější přitažlivost ligandů.
- Komplex s vyšším oxidačním stavem má tedy větší tendenci tvořit nízkospinový stav.

Komplexní sloučeniny

Teorie ligandového/krystalového pole

Spektrochemická řada je empirické uspořádání ligandů podle velikosti krystalového štěpení Δ , které způsobují v komplexech přechodných kovů.



Silnější ligandové pole vede častěji k nízkospinovým komplexům, slabší k vysokospinovým.

Podstata extrémní toxicity CN⁻: vznik velmi silné koordinační vazby ligandu s kationty kovů v biochemicky významných makromolekulách.

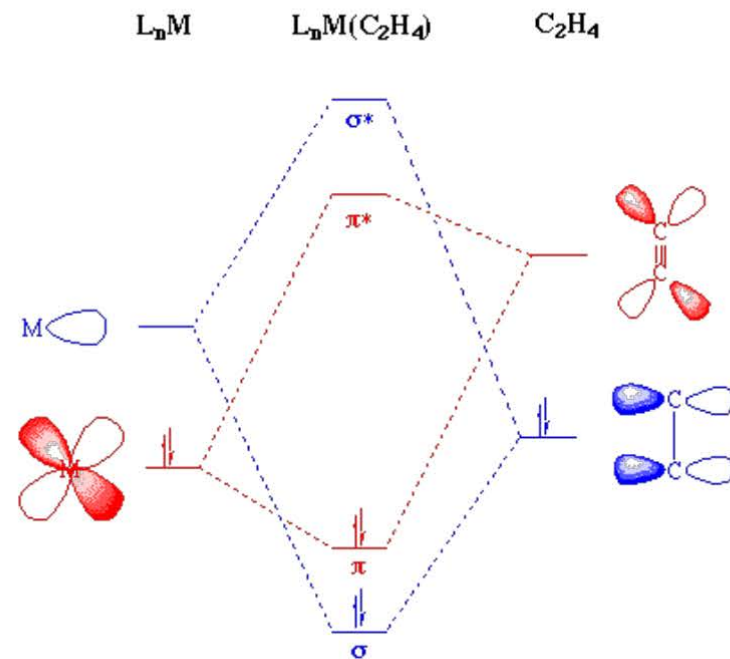
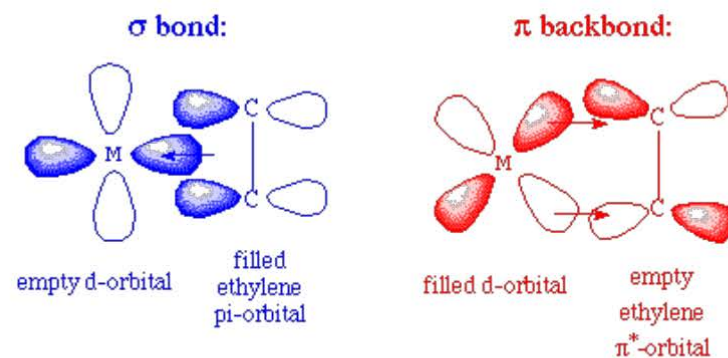
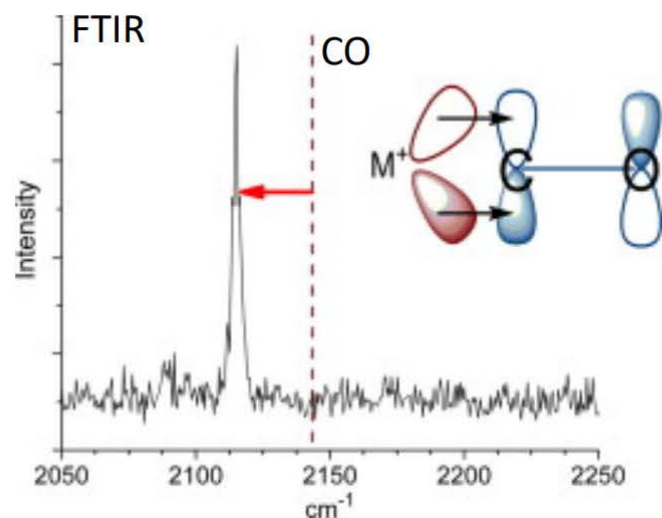
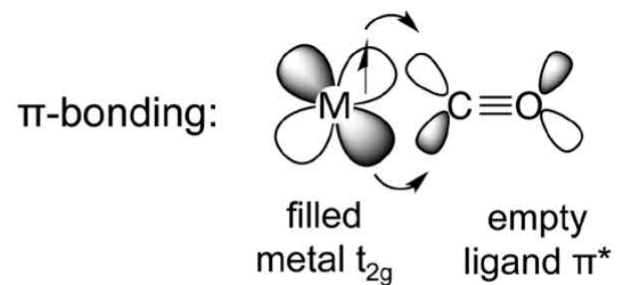
Komplexní sloučeniny

Stabilizační mechanismy

- **Přímá donace** (σ -donace): ligand poskytuje elektronový pár z obsazeného orbitalu (např. osamělý pár) do prázdného orbitalu kovu; typická pro ligandy jako NH_3 , H_2O , CO .
- **Zpětná donace** (π -zpětná donace, backbonding): kov poskytuje elektronovou hustotu z obsazených d-orbitalů do prázdných π^* orbitalů ligandu.
- Klasický příklad je vazba CO –kov: CO je silný σ -donor i π -akceptor, což vede ke zpevnění vazby $\text{M}–\text{C}$ a oslabení vazby $\text{C}–\text{O}$.
- Přímá a zpětná donace se vzájemně posilují (synergický efekt).
- Zpětná donace ovlivňuje spektrální vlastnosti (např. posun IR pásu CO) i reaktivitu komplexu.

Komplexní sloučeniny

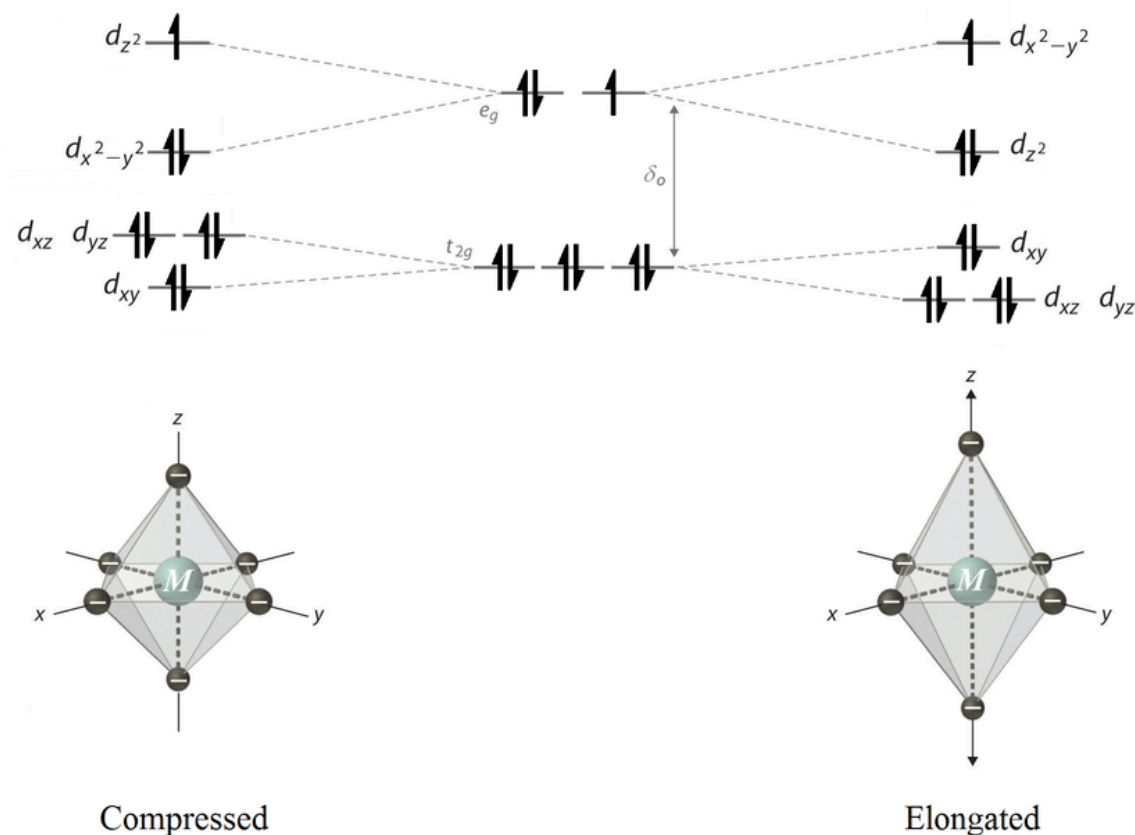
σ donace, π zpětná donace - Dewar-Chatt-Duncanson



Komplexní sloučeniny

Jahn-Tellerův jev

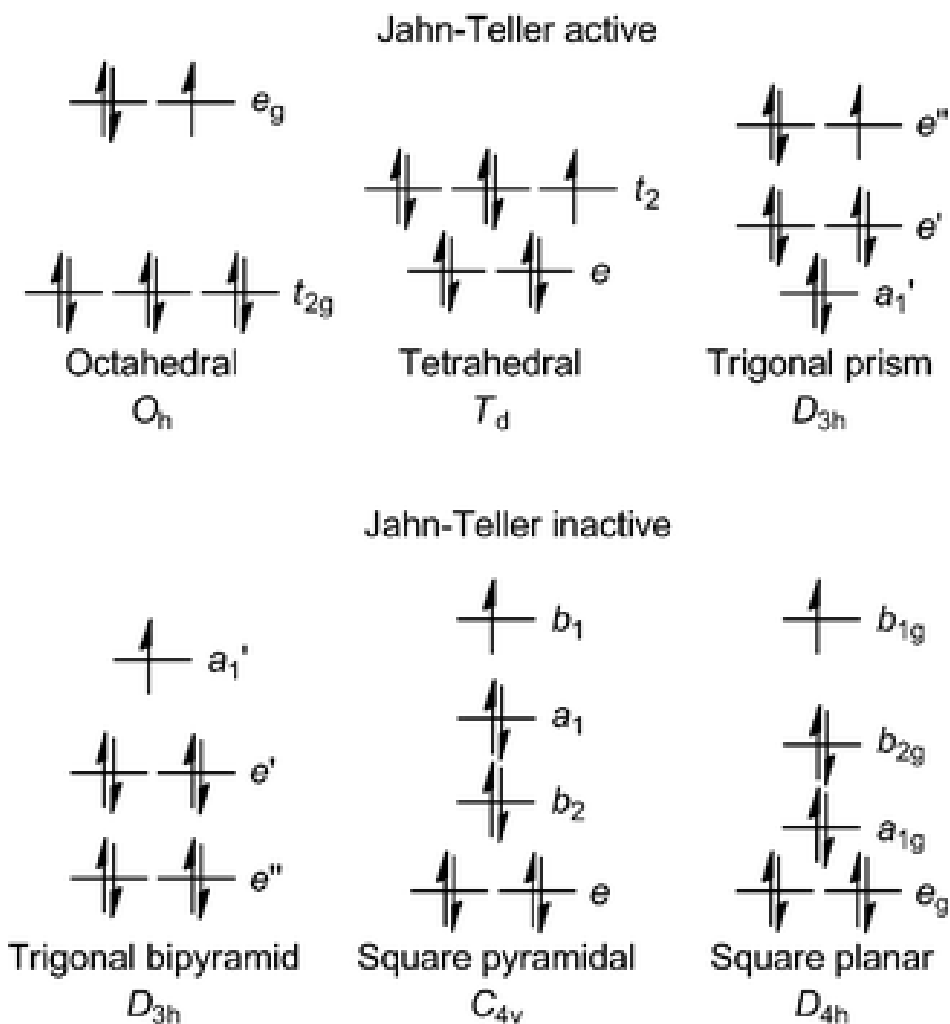
- Molekula nebo krystal s degenerovanými elektronovými stavy se samovolně deformuje.
- Deformace vede ke snížení celkové energie systému odstraněním degenerace.
- Nejčastěji se vyskytuje u komplexů přechodných kovů (např. elektronová konfigurace d^9).
- Projevuje se prodloužením nebo zkrácením vazeb v určitém směru.
- Významně ovlivňuje strukturní, magnetické a optické vlastnosti látek.



Komplexní sloučeniny

Jahn-Tellerův jev

- Molekula nebo krystal s degenerovanými elektronovými stavy se samovolně deformuje.
- Deformace vede ke snížení celkové energie systému odstraněním degenerace.
- Nejčastěji se vyskytuje u komplexů přechodných kovů (např. elektronová konfigurace d^9).
- Projevuje se prodloužením nebo zkrácením vazeb v určitém směru.
- Významně ovlivňuje strukturní, magnetické a optické vlastnosti látek.



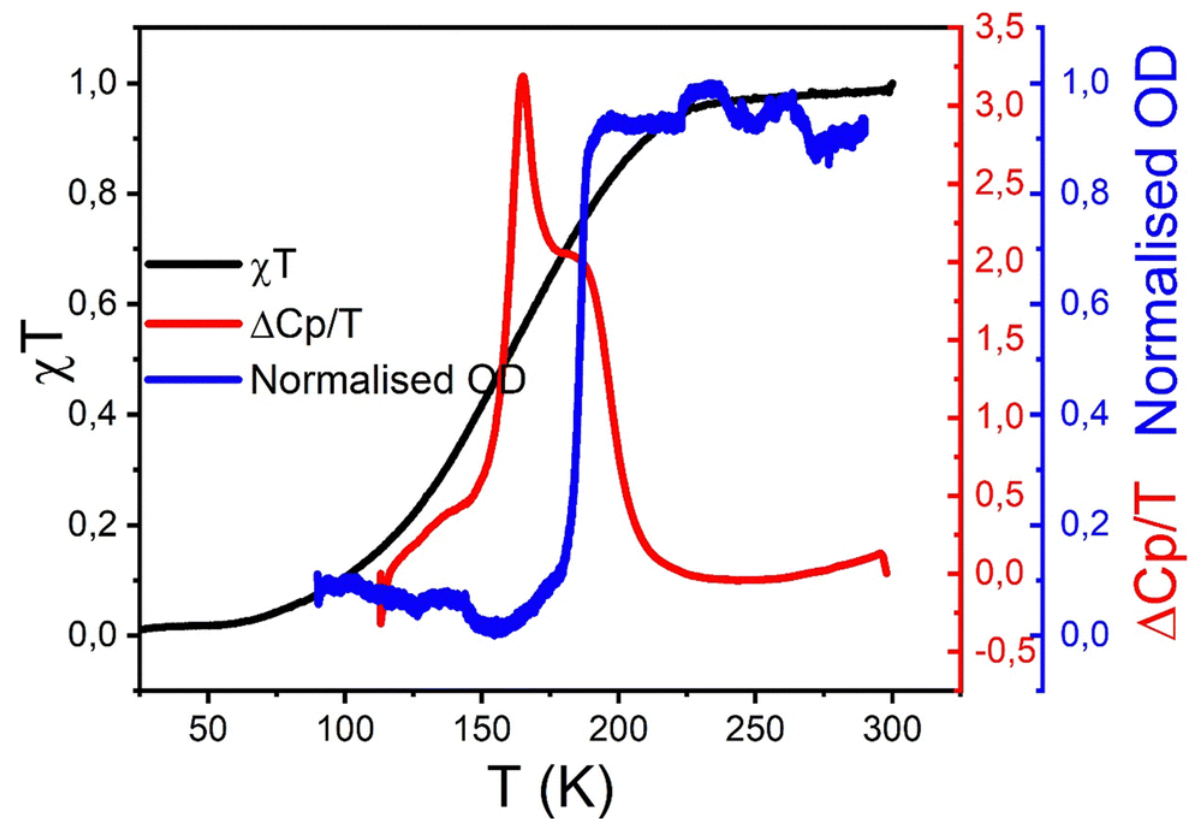
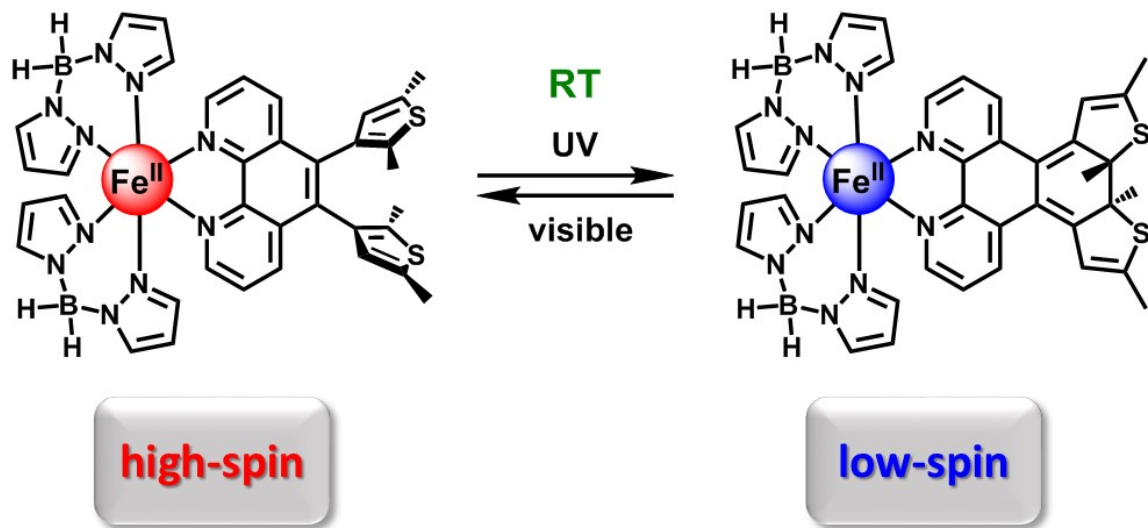
Komplexní sloučeniny

Spin cross-over

- Spin-crossover (SCO) komplexy jsou koordinační sloučeniny (nejčastěji Fe^{2+} nebo Fe^{3+}), které **mohou přecházet mezi nízkospinovým (LS) a vysokospinovým (HS) stavem**.
- Přejed mezi LS a HS stavem je vyvolán změnou teploty, tlaku, světla nebo magnetického pole a souvisí s rovnováhou mezi krystalovým polem a výměnnou energií elektronů.
- **Spinový přechod vede k výrazným změnám magnetických, optických a strukturálních vlastností**, např. magnetizace, barvy nebo objemu krystalové mřížky.
- V pevném stavu hrají důležitou roli kooperativní interakce mezi molekulami, které mohou způsobit hysterezi a (přejed prvního druhu).
- Díky své citlivosti na vnější podněty jsou SCO komplexy perspektivními materiály pro **molekulární paměti, senzory, spínače a inteligentní materiály**.

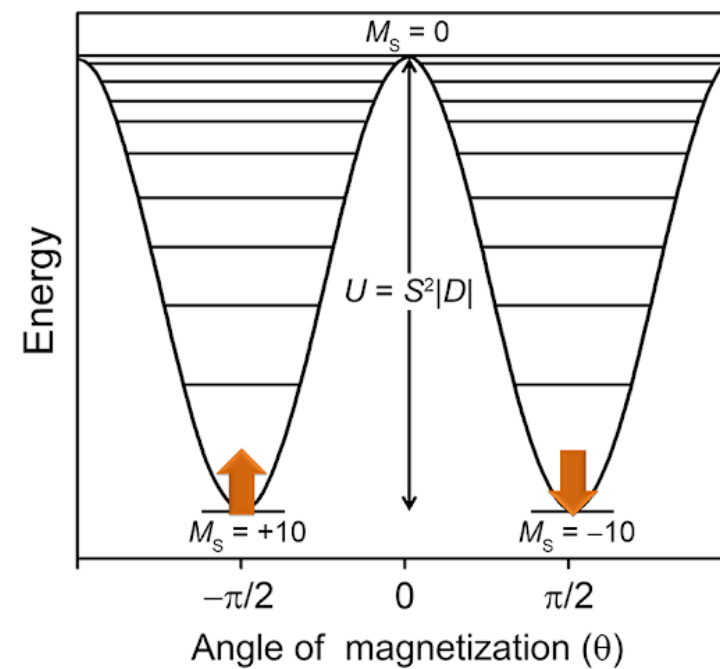
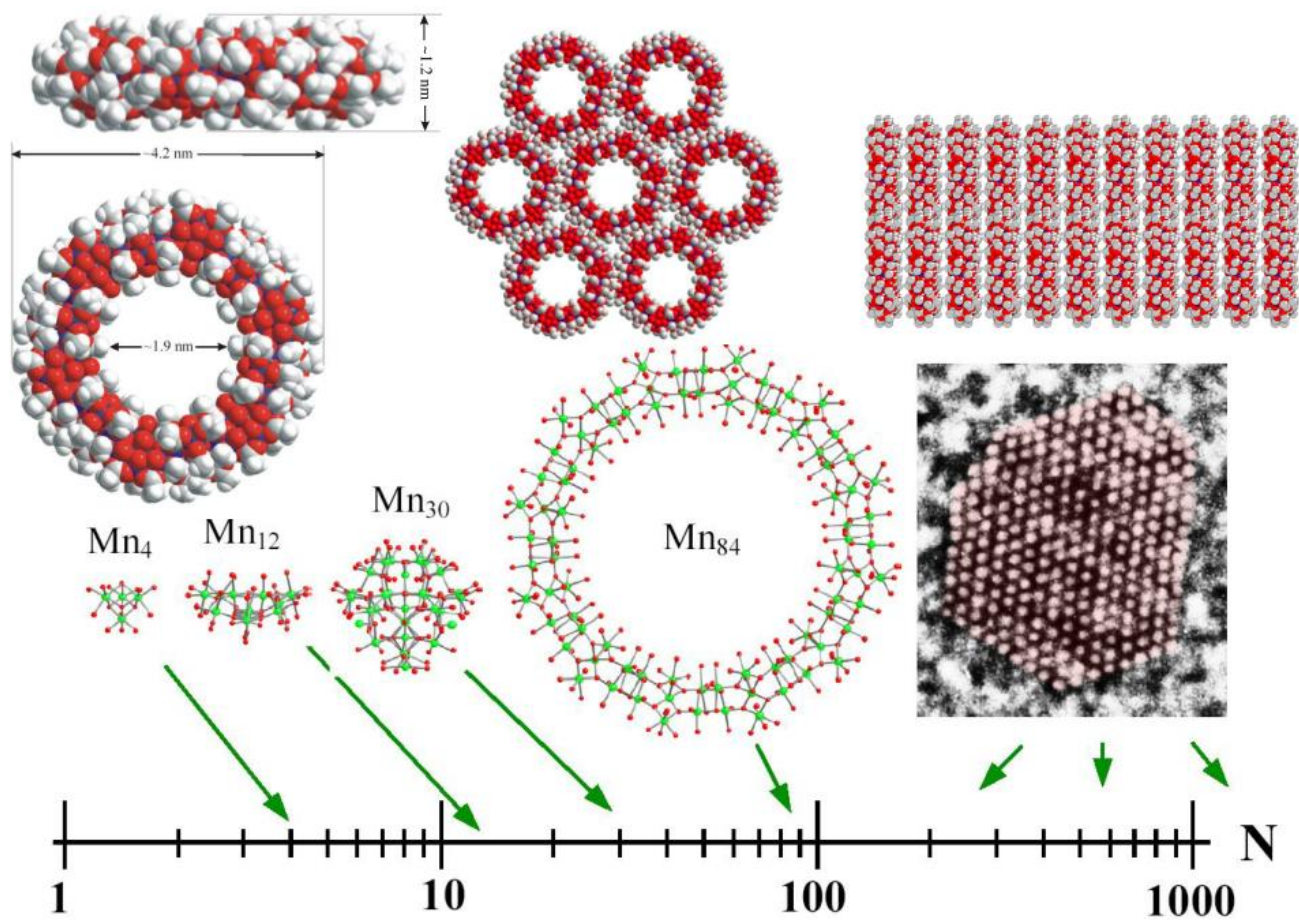
Komplexní sloučeniny

Spin cross-over



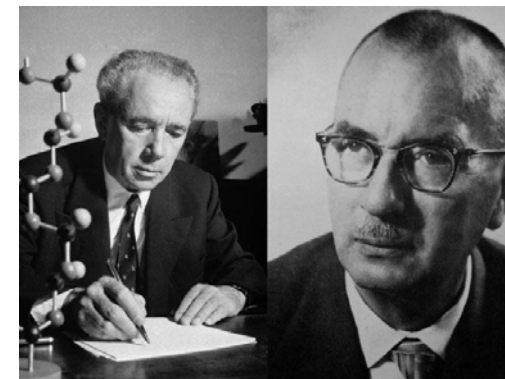
Komplexní sloučeniny

Molekulární magnety



Komplexní sloučeniny

Natta-Zieglerovy katalyzátory

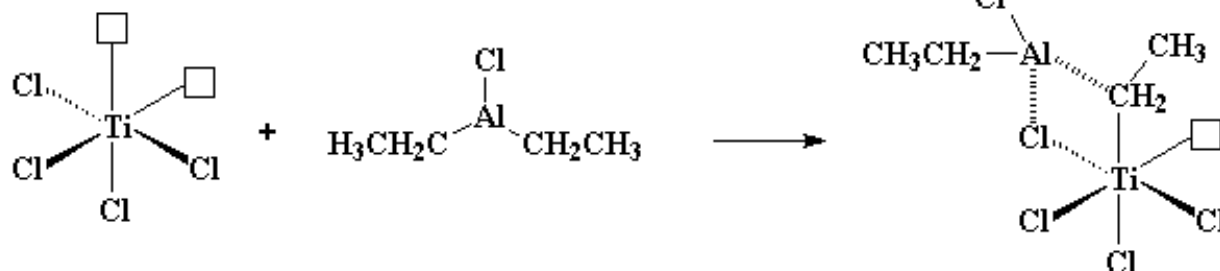


- **Polymerace jednoduchých olefinů** (např. ethylenu, propylenu) při relativně nízkých T , p .
- Aktivní složkou je obvykle přechodný kov (Ti, V), zatímco organohlinitý ko-katalyzátor aktivuje katalytická centra a přenáší rostoucí polymerní řetězec.
- Polymerace probíhá na lokálních katalytických centrech **na povrchu pevné látky**, což umožňuje řídit délku řetězců i jejich prostorové uspořádání.
- Klíčovým přínosem je **kontrola stereochemie polymeru** (izotaktická vs. syndiotaktická struktura), která přímo ovlivňuje mechanické a tepelné vlastnosti materiálu.
- 1963 – Nobelova cena

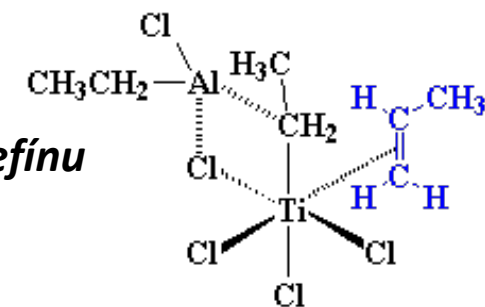
Komplexní sloučeniny

Natta-Zieglerovy katalyzátory

1. aktivace

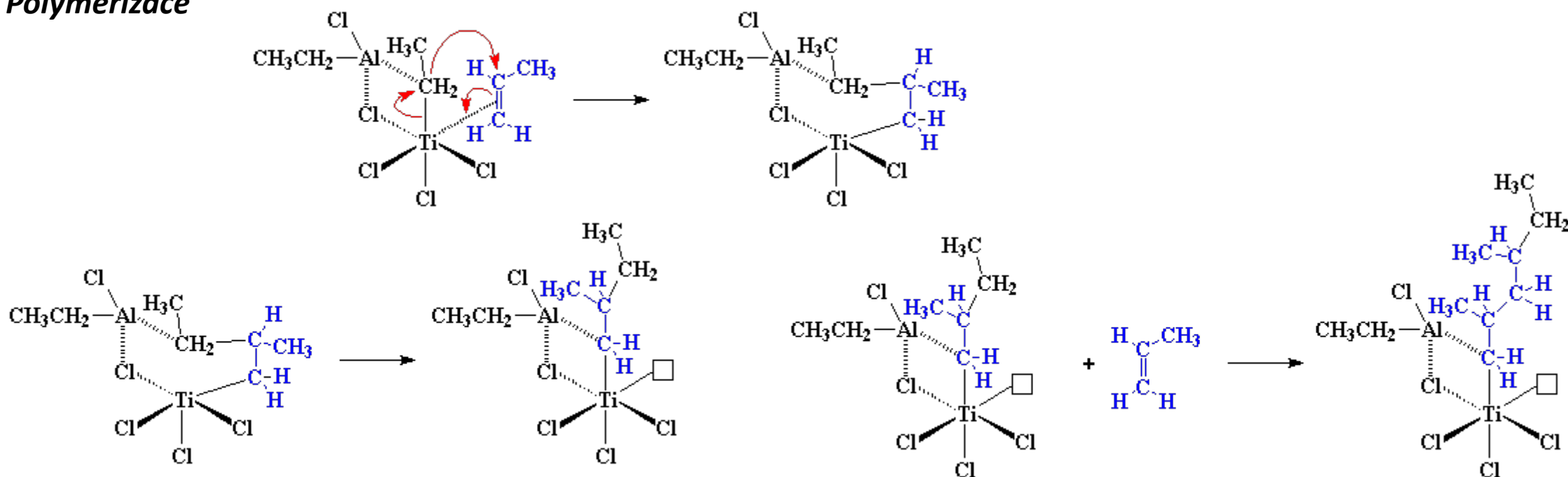


2. Koordinace olefinu



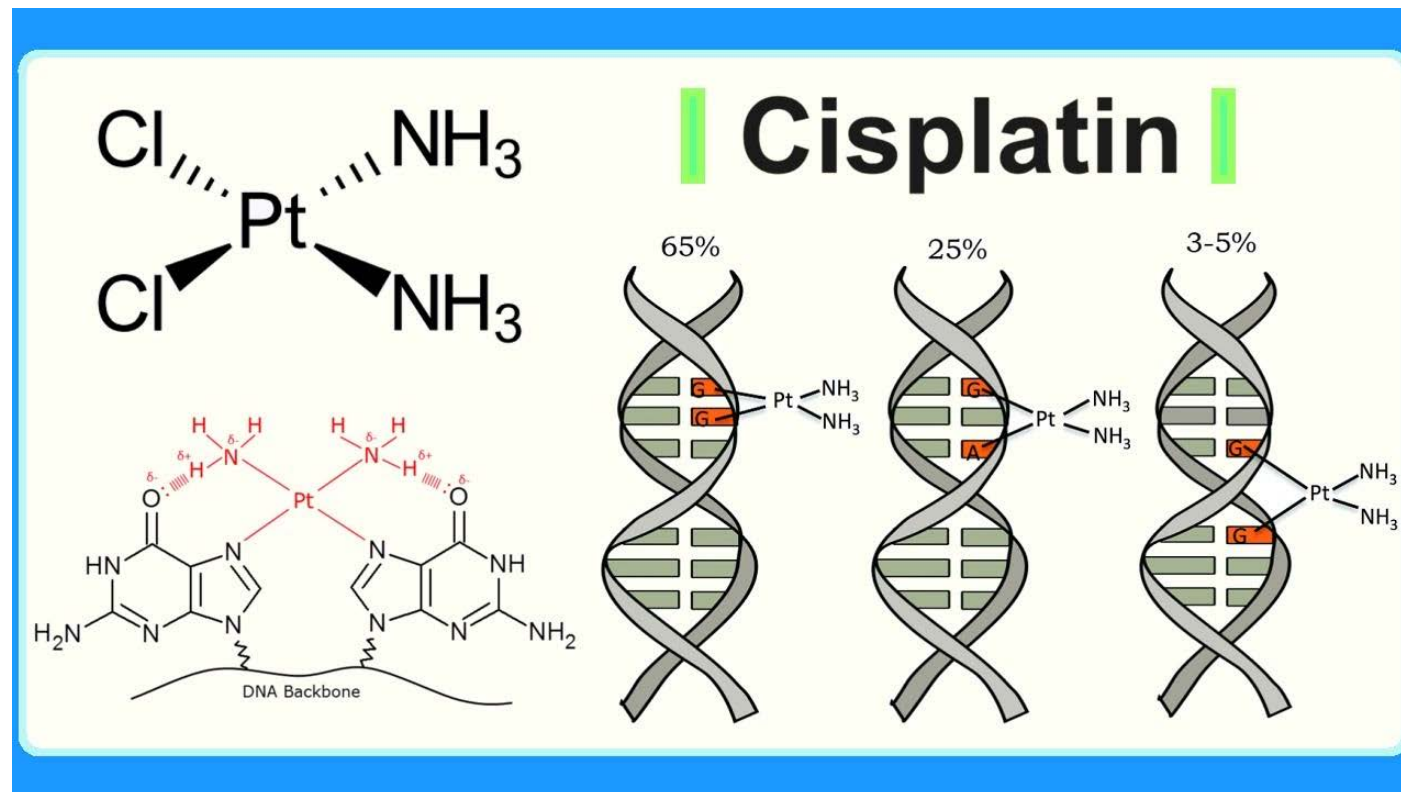
The π -electrons from propylene end up filling titanium's empty orbital.

3. Polymerizace



Komplexní sloučeniny

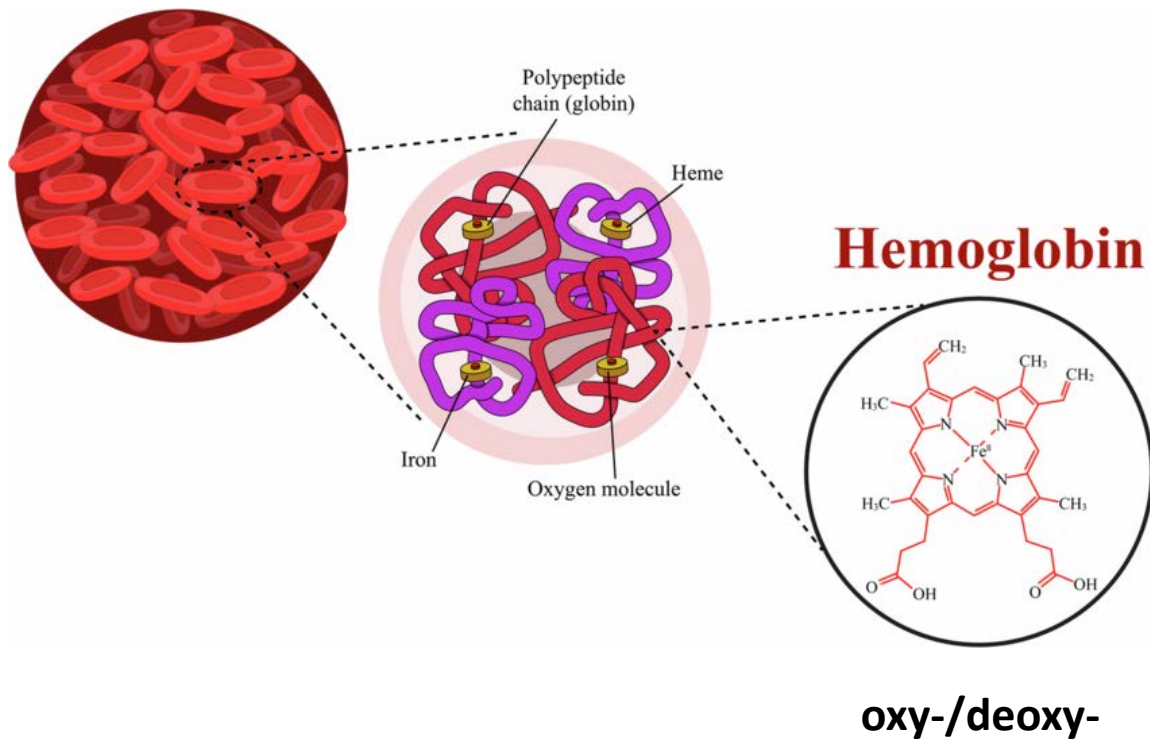
Cis-platina



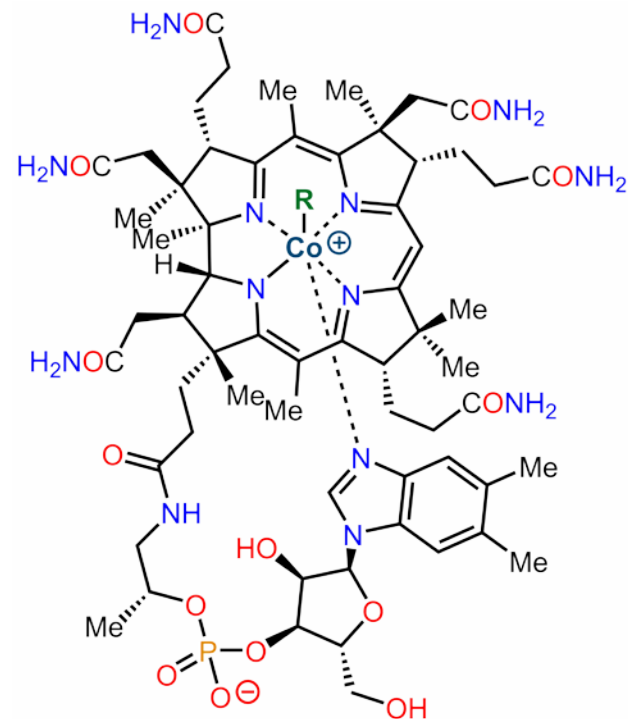
https://www.youtube.com/watch?v=Wq_up2uQRDo

Komplexní sloučeniny

Bioanorganické sloučeniny



Vit. B12



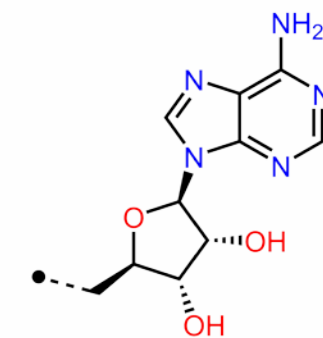
R group:

CN: cyanocobalamin

OH: hydroxocobalamin
(vitamin B_{12a})

Me: methylcobalamin (MeCbl)

Ado: adenosylcobalamin
(coenzyme B₁₂, AdoCbl)



Ado = 5'-deoxyadenosyl

Komplexní sloučeniny

příklad

Načrtněte energetické diagramy MO komplexů $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{FeF}_6]^{3-}$ a srovnejte jejich redoxní vlastnosti a magnetické vlastnosti.