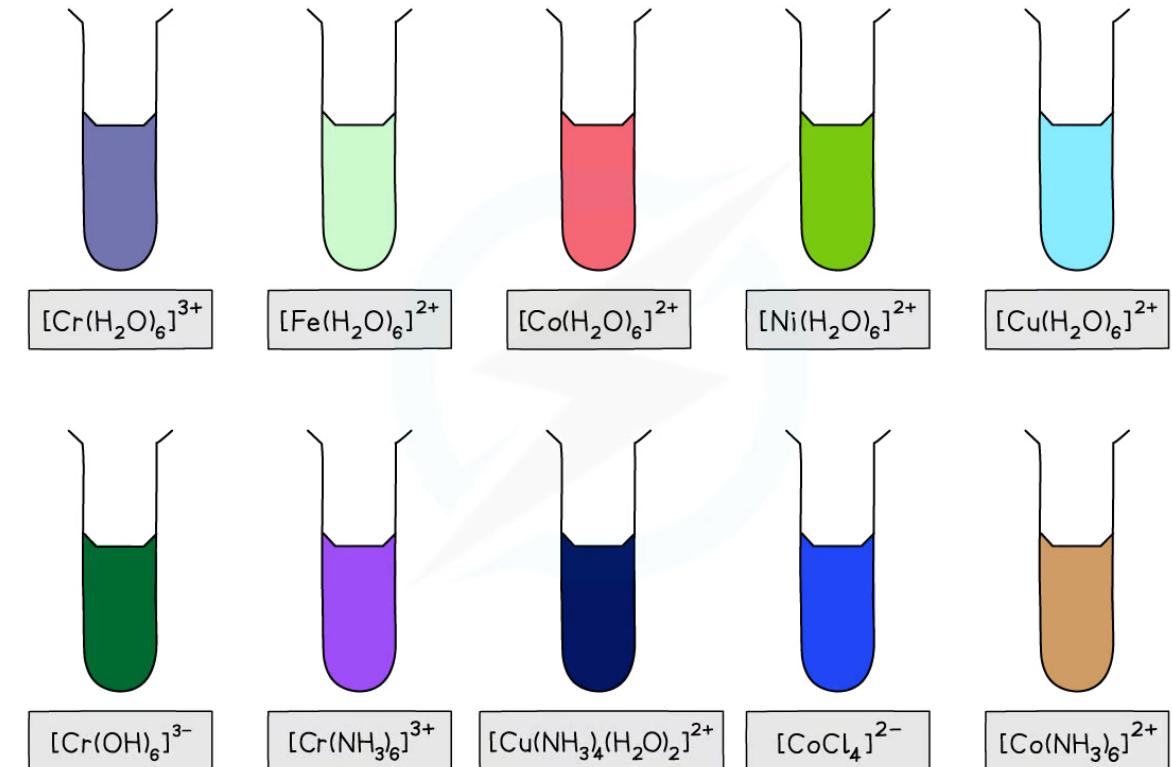


# Kdysi 2025...

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) ions

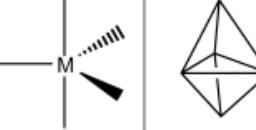
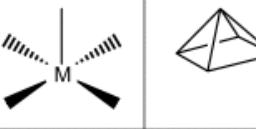
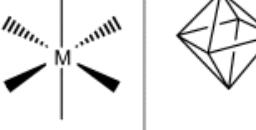
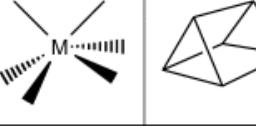


Copyright © Save My Exams. All Rights Reserved

# Koordinační 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	— M —		<chem>AuCl(PPh3)</chem>
3	Trigonal planar	— M —		<chem>Pt(PPh3)3</chem>
4	Square planar			<chem>RhCl(PPh3)3</chem>
4	Tetrahedral			<chem>Ni(CO)4</chem>
5	Trigonal bipyramidal			<chem>Fe(CO)5</chem>
5	Square pyramidal			<chem>[VOCl4]^{2-}</chem>
6	Octahedral			<chem>Mo(CO)6</chem>
6	Trigonal prismatic			<chem>W(CH3)6</chem>

# Koordinační chemie – **VELMI** stručný přehled

*Chemie pro fyziky ZS 2025/2026*

## Doporučená literatura

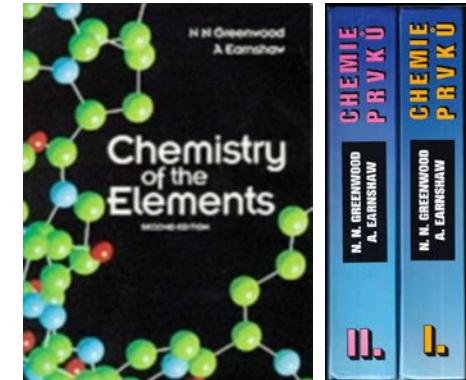
- „*Bible anorganické chemie*“: Chemie prvků I a II, Greenwood, Earnshaw
- *Volně ke stažení, celkem komplexní přehledy:*

Gopalan & Ramali, Concise Coordination Chemistry

[https://mjfbhatkuli.org/pdf/chemistry/3\\_Coordination\\_Chemistry\\_by\\_Gopalan\\_%20&%20Ramalingam.pdf](https://mjfbhatkuli.org/pdf/chemistry/3_Coordination_Chemistry_by_Gopalan_%20&%20Ramalingam.pdf)

G.A. Lawrence, Introduction to Coordination Chemistry

<https://bbhegdecollege.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.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ), 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  $\text{Co}^{3+}$  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

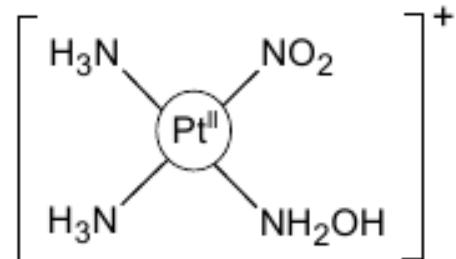
## Struktura

<i>koordinační sloučenina</i> (síran hexaamminměďnatý)	<i>koordinační sloučenina</i> (hexakyanoželeznatan draselný)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$ <i>centrální atom</i> <i>ligandy</i> <i>kompenzující ion(ty)</i> ↓ píše se v hranaté závorce doleva      píše se v hranaté závorce vpravo od centrálního atому      zapisuje se vně hranaté závorky <i>koordinační částice</i>	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ <i>kompenzující ion(ty)</i> <i>centrální atom</i> <i>ligandy</i> ↓ zapisuje se vně hranaté závorky      píše se v hranaté závorce doleva      píše se v hranaté závorce vpravo od centrálního atому <i>koordinační částice</i>

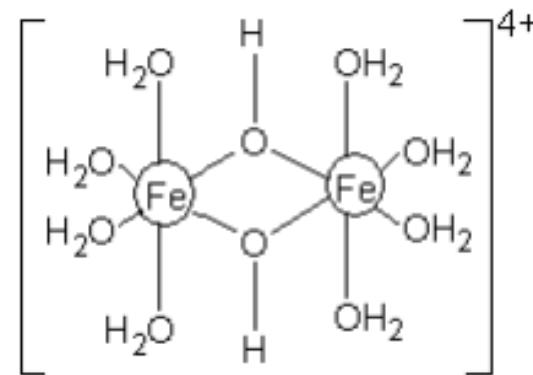
# Komplexní sloučeniny

## Struktura

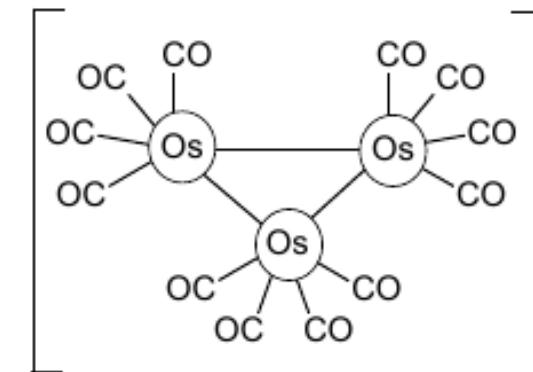
koordinační sloučenina (síran hexaamminměďnatý)			koordinační sloučenina (hexakyanoželeznatan draselný)		
[Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] SO <sub>4</sub>	K <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]				
centrální atom	ligandy	kompenzující ion(ty)	kompenzující ion(ty)	centrální atom	ligandy
píše se v hranaté závorce doleva	píše se v hranaté závorce vpravo od centrálního atому	zapisuje se vně hranaté závorky	zapisuje se v hranaté závorce doleva	píše se v hranaté závorce vpravo od centrálního atому	
koordinační částice			koordinační částice		



jednojaderný



Vícejaderný  
můstkový

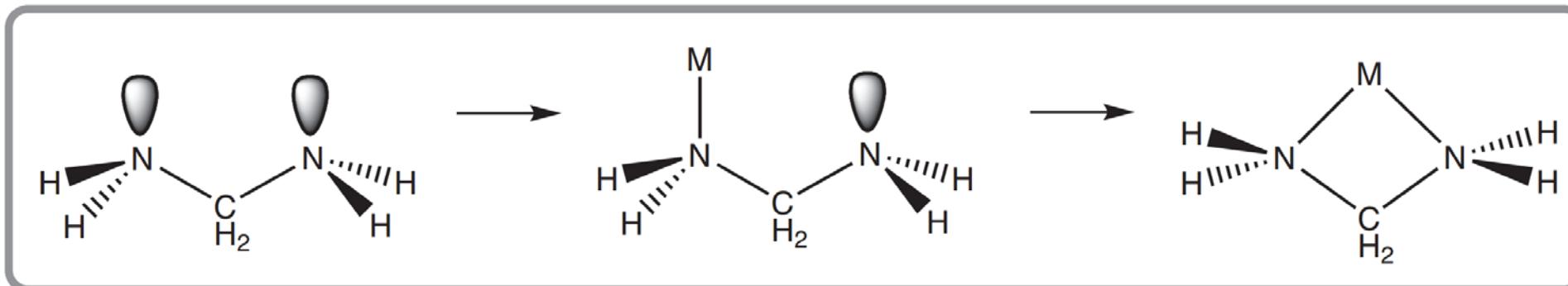
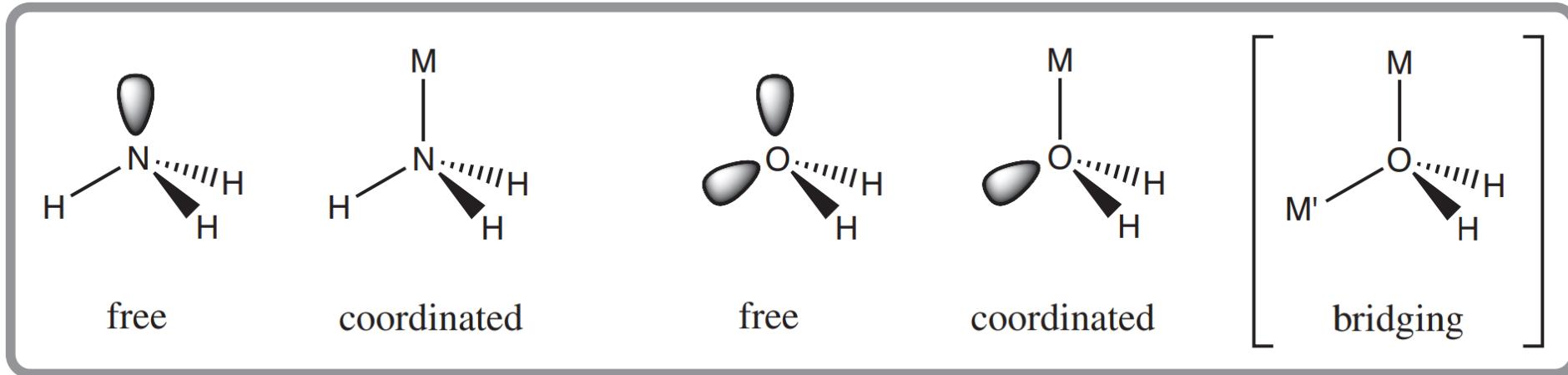


Vícejaderný  
Kov-kov

# Komplexní sloučeniny

## Struktura

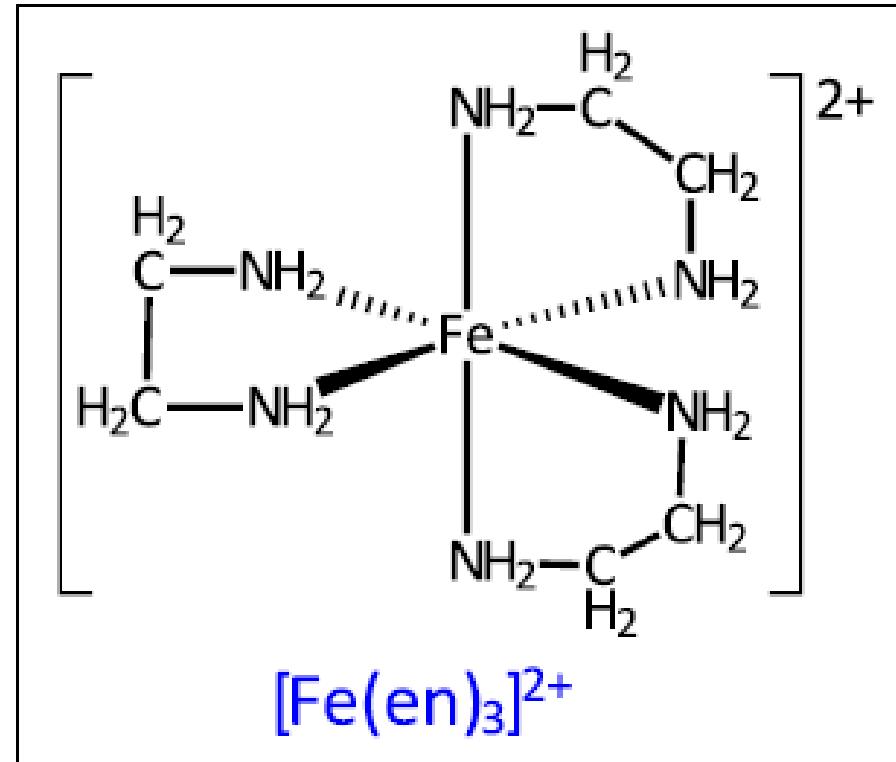
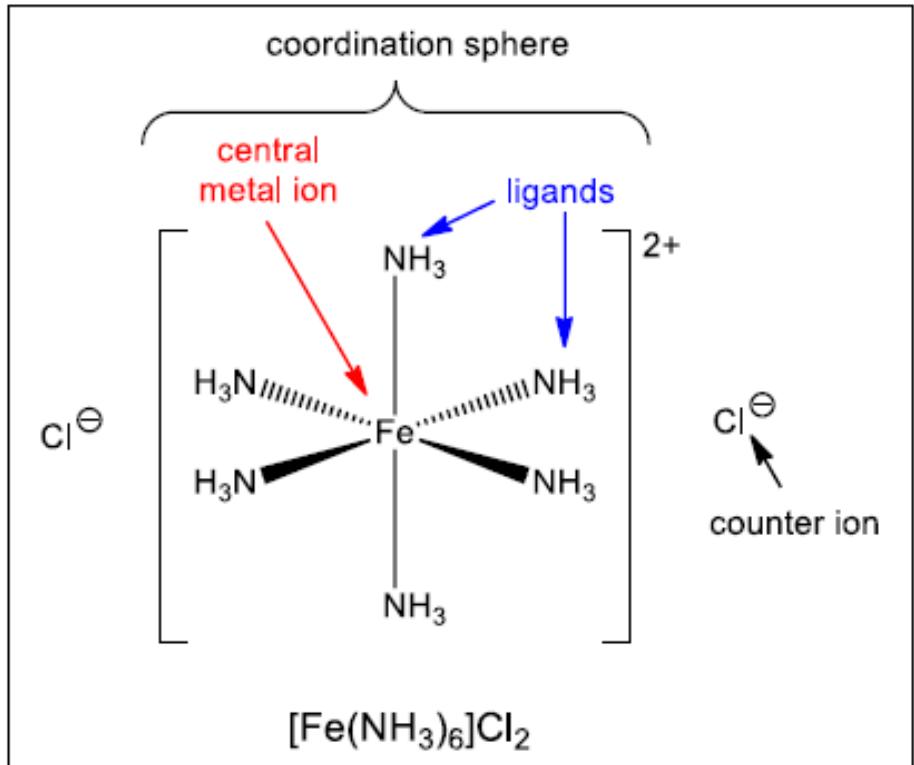
### Můstkový komplex



### Chelát

# Komplexní sloučeniny

## Dentálnost

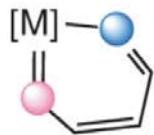
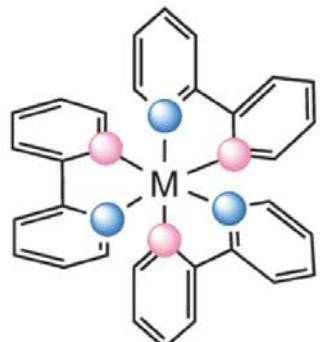


**Ligand:** monodentátní (jednovazný)

bi-, tri-, ... polydentátní (vícevazný)

# Komplexní sloučeniny

## Dentálnost



Bidentate complexes

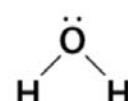


Tridentate complexes

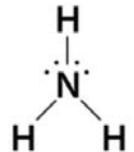


Tetradeionate complex

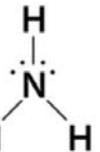
### Monodentate Ligands



Water



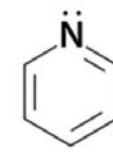
Ammonia



Cyanide

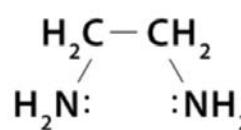


Chloride

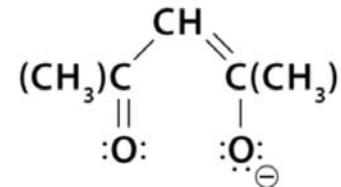


Pyridine

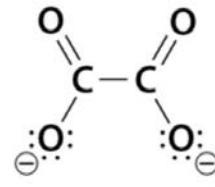
### Bidentate Ligands



Ethylenediamine

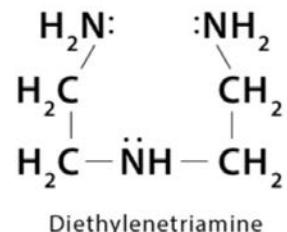


Acetylacetone

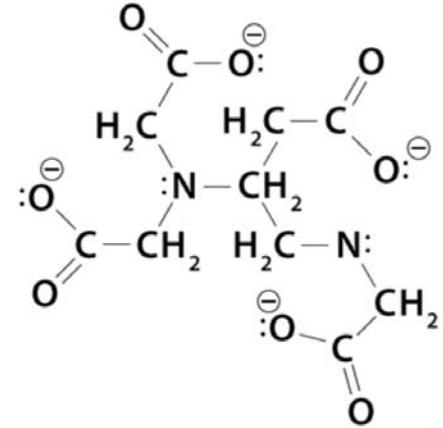


Oxalate

### Polydentate Ligands



Diethylenetriamine

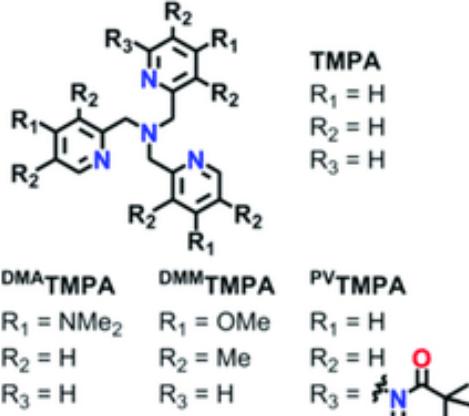


Ethylenediaminetetraacetic ion (EDTA<sup>4-</sup>)

# Komplexní sloučeniny

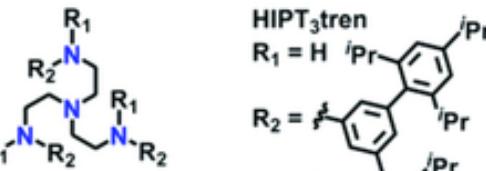
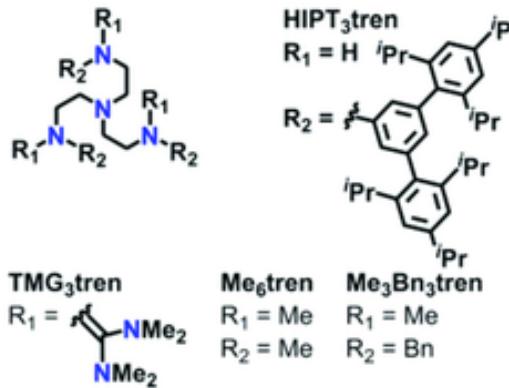
## Dentálnost

### TMPA Based Ligands



TMPA  
 $R_1 = H$   
 $R_2 = H$   
 $R_3 = H$

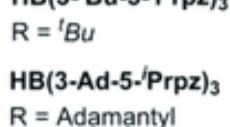
### Tren Based Ligands



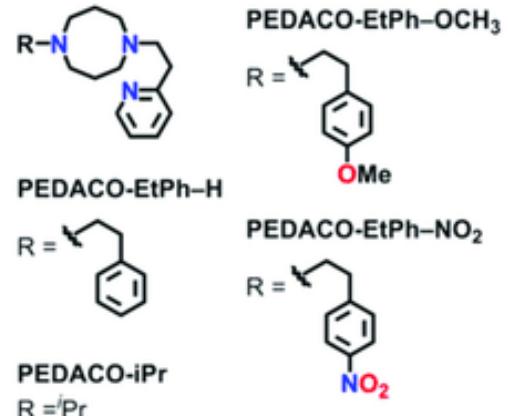
### Anionic Tetradentate Ligand



### Anionic Tridentate Ligands



### Neutral Tridentate Ligands



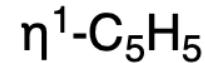
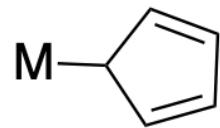
### Binucleating Ligands



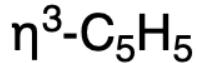
# Komplexní sloučeniny

## Hapticita

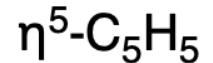
- Hapticita ( $\eta^n$ ) popisuje, kolika sousedními atomy ligandu je ligand současně vázán na centrální atom kovu.
- Typické příklady:  $\eta^2$ -alkeny ( $C=C$ ),  $\eta^3$ -allyl,  $\eta^5$ -cyklopentadienyl ( $Cp^-$ ),  $\eta^6$ -benzen.
- Hapticita se používá hlavně v organokovové chemii a **není 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.



**monohapto**cyclopentadienyl  
(1-bonding C)



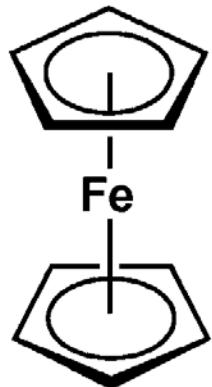
**trihapto**cyclopentadienyl  
(3-bonding C)



**pentahapto**cyclopentadienyl  
(5-bonding C)

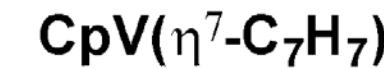
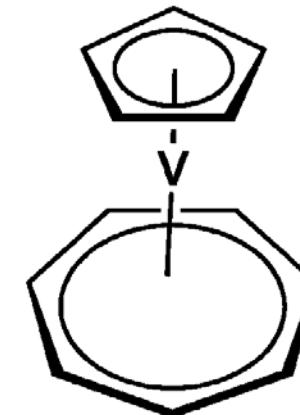
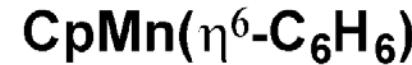
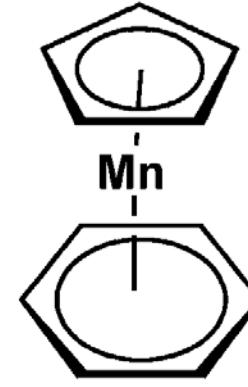
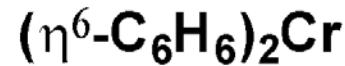
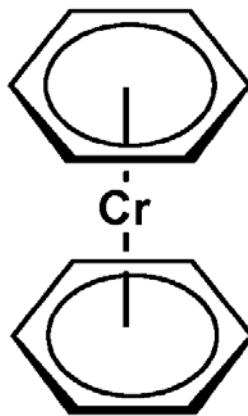
# Komplexní sloučeniny

## *Hapticita*



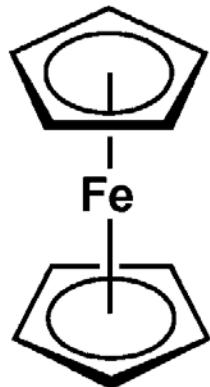
ferrocen

$\eta^5$ -cyklopentadienyl



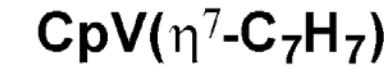
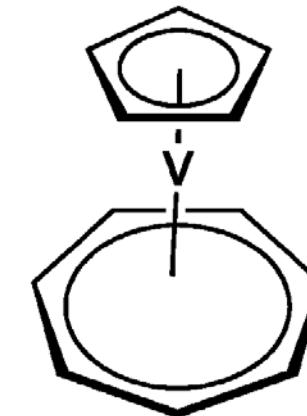
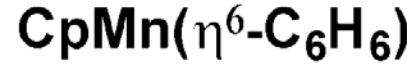
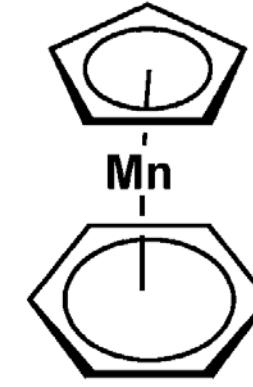
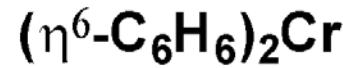
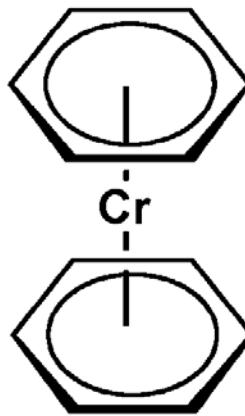
# Komplexní sloučeniny

## Hapticita

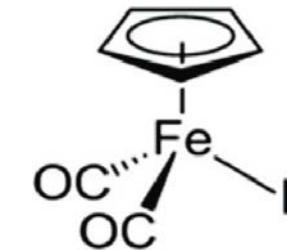
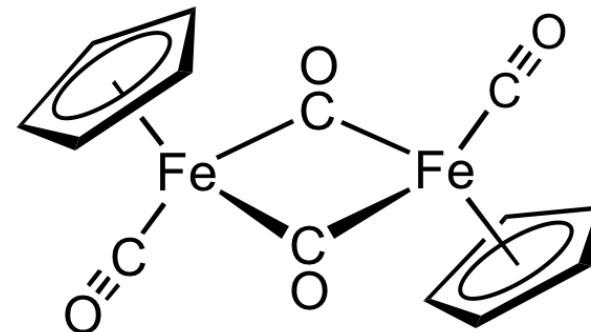


ferrocen

$\eta^5$ -cyklopentadienyl

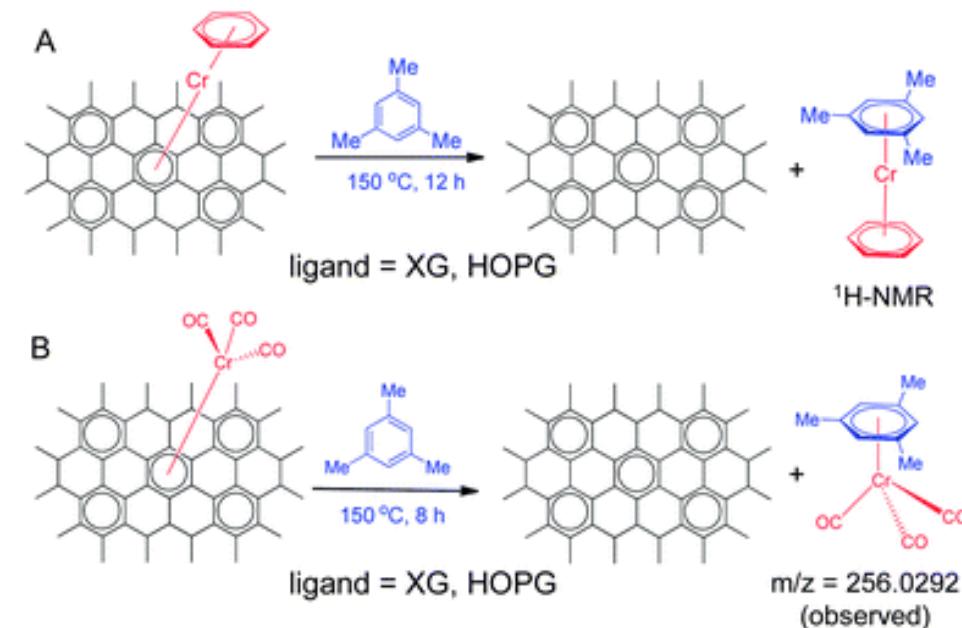
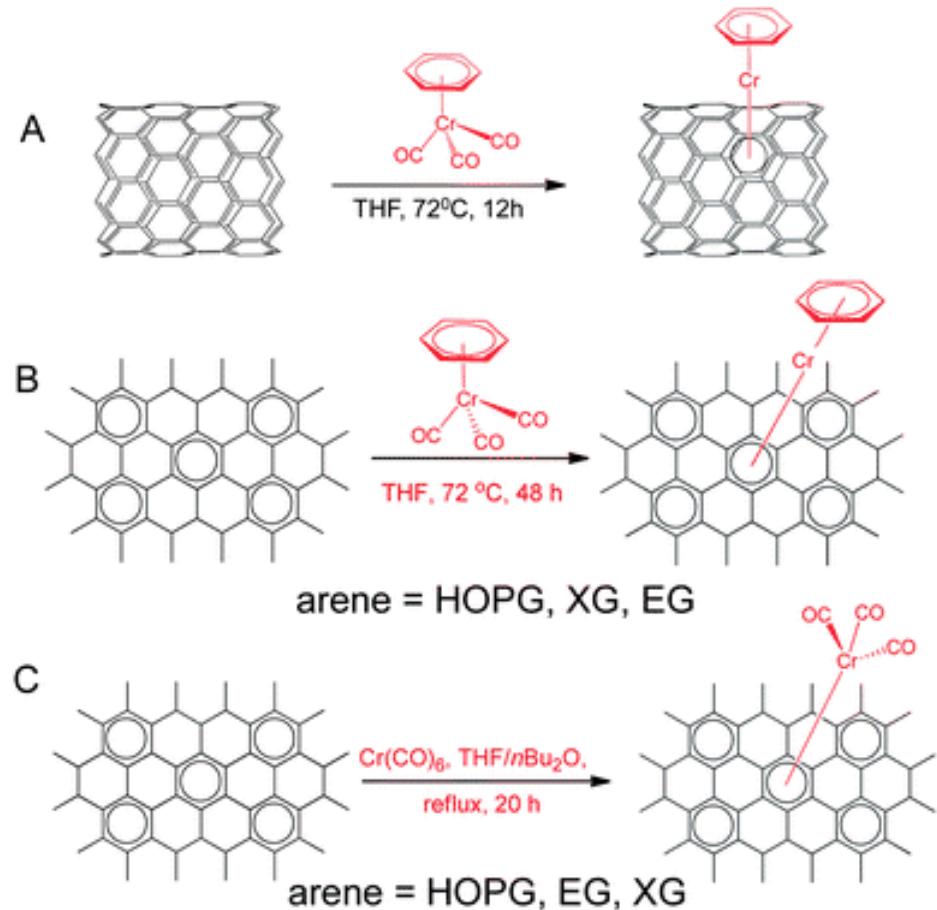


„židlička k piánu“



# Komplexní sloučeniny

## *Hapticita*



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

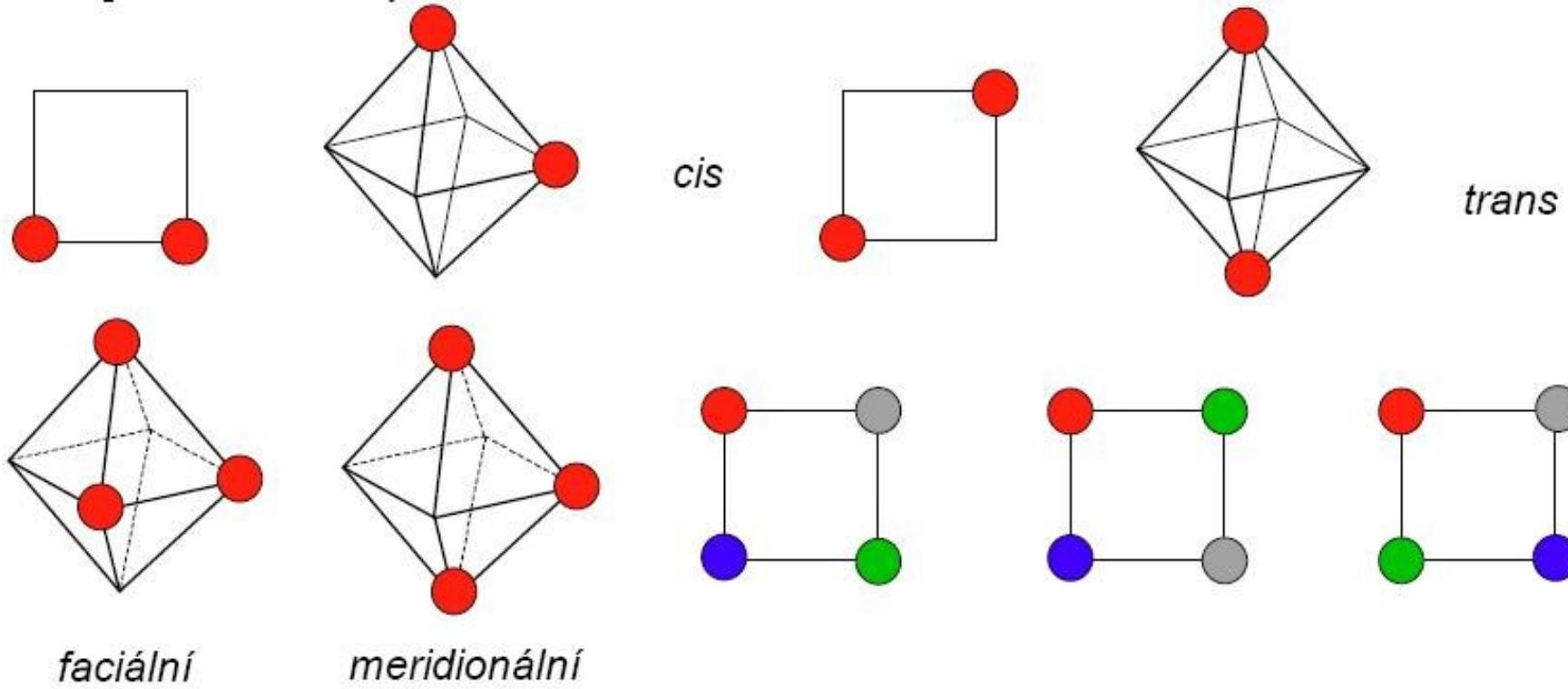
# Komplexní sloučeniny

## 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 protiontu), koordinační a vazebnou (linkage) izomerii.
- Vazebná izomerie vzniká u ambidentátních ligandů (např.  $\text{NO}_2^-$ : 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

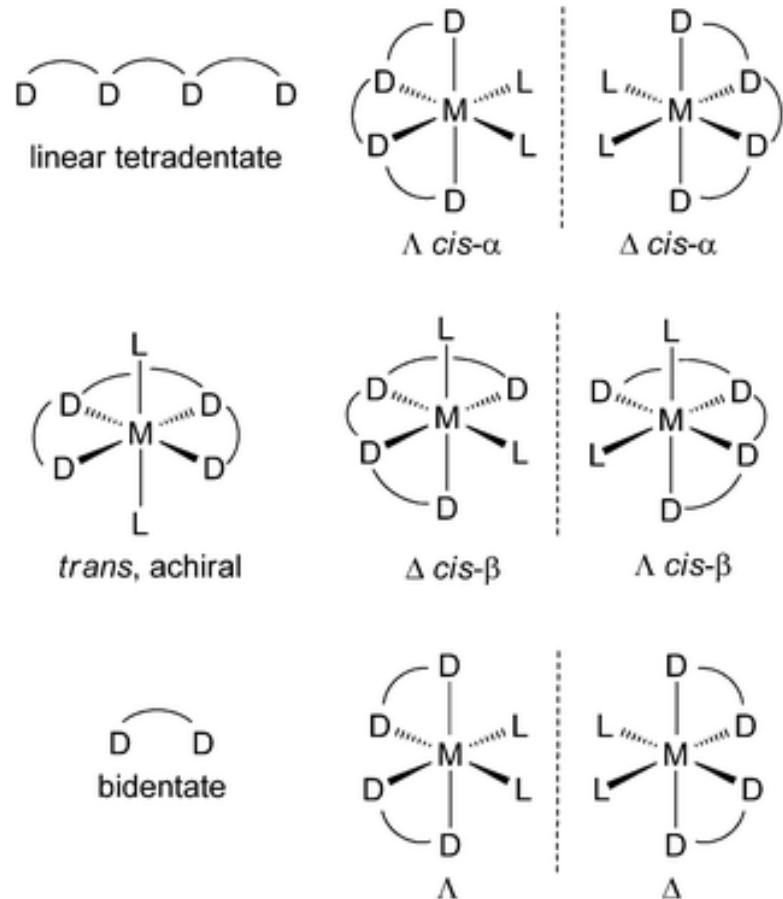
## Geometrická izomerie



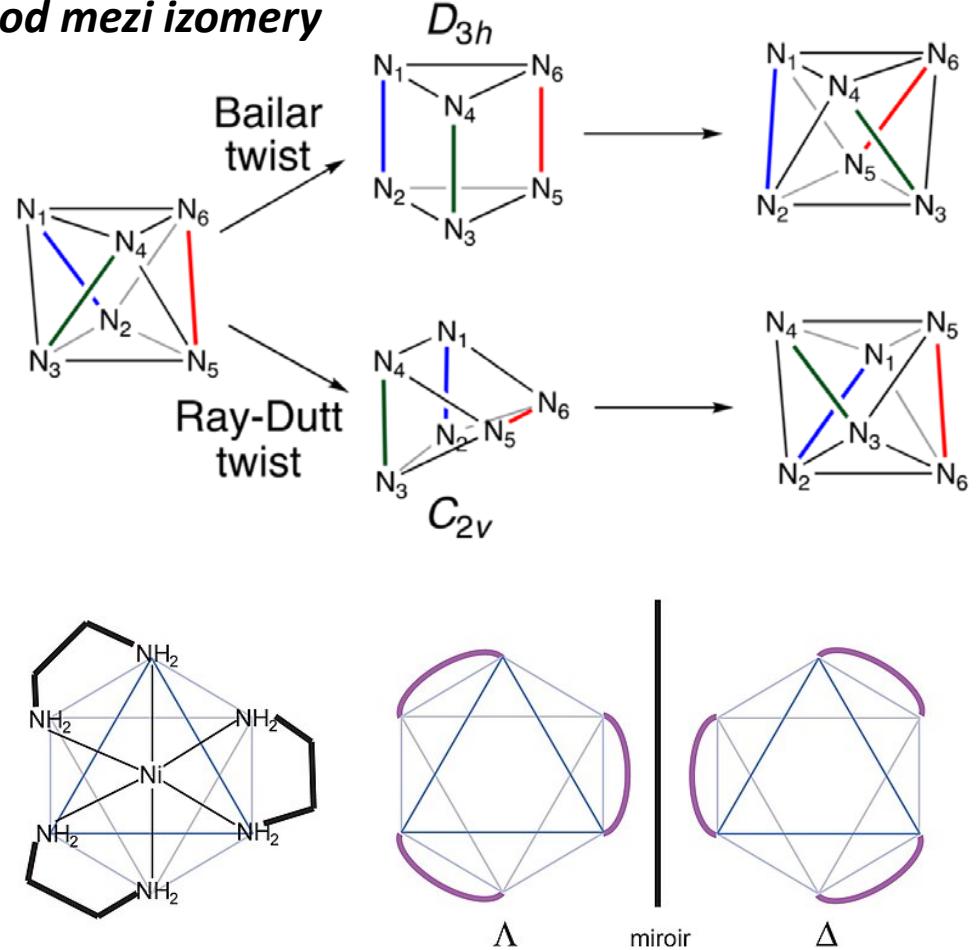
# Komplexní sloučeniny

## Enanciomery

### Oktaedrické komplexy



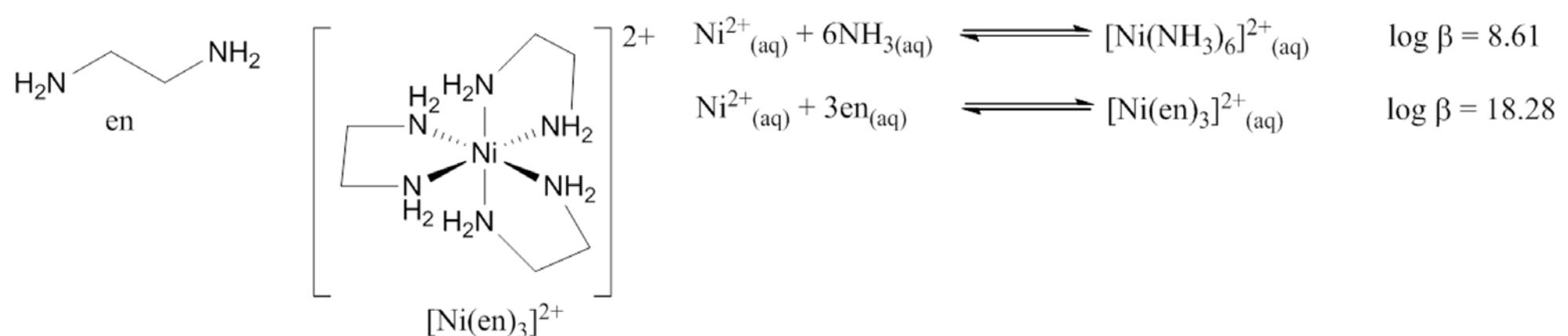
### Přechod mezi izomery



# Komplexní sloučeniny

## Chelátový efekt

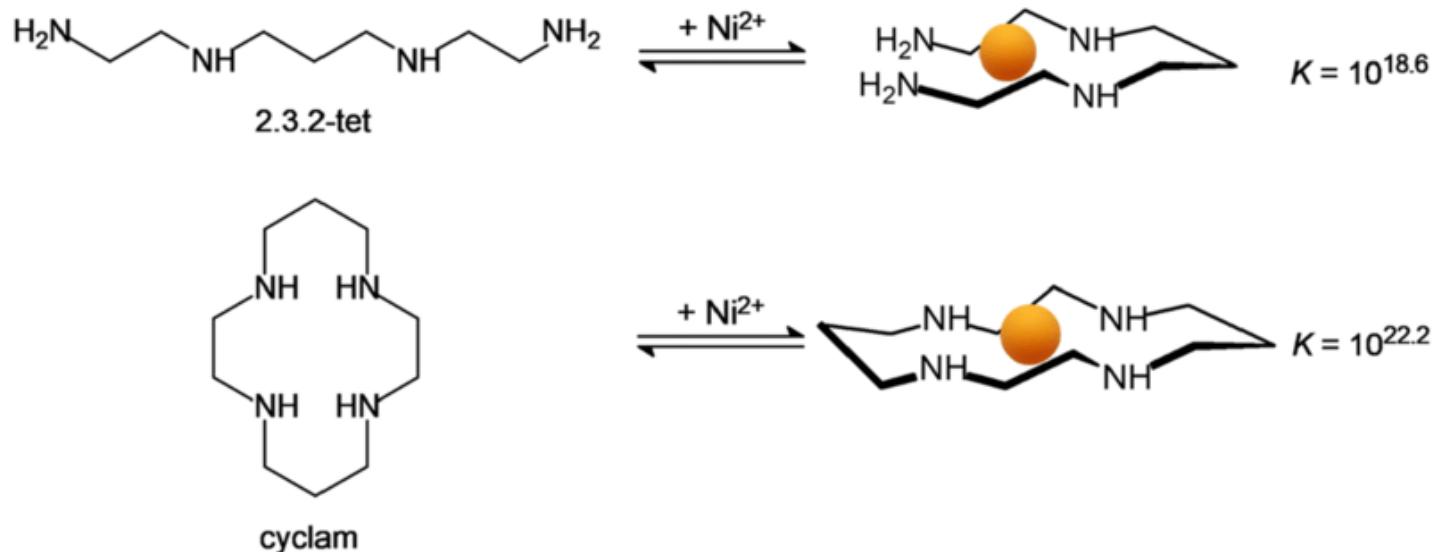
- Zvýšená stabilita komplexů, v nichž se kov váže na polydentátní (chelátové) ligandy oproti komplexům s odpovídajícím počtem monodentátních ligandů.
- Vzniká díky entropickému příspěvku – při vazbě chelátového ligantu se uvolní více částic (např. molekul vody), což je termodynamicky výhodné.
- V cyklu s méně než 5 členy se atomy odpuzují, mají sterické (= prostorové) zábrany.
- V cyklu s více než 6 členy s rostoucí délkou ligantu 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

## Makrocyklický efekt

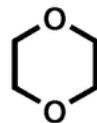
- Makrocyklický efekt popisuje ještě vyšší stabilitu komplexů s makrocyklickými ligandy ve srovnání s otevřenými chelátovými ligandy se stejnými donorovými atomy.
- Je dán předorganizovanou strukturou ligandu – donorové atomy jsou již ve vhodné geometrii pro vazbu kovu.
- Vazba kovu vyžaduje menší entropickou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



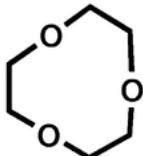
# Komplexní sloučeniny

## Makrocyclický efekt

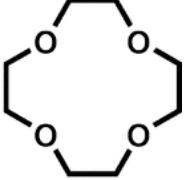
### crown-étery



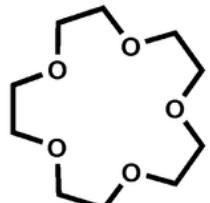
dioxane



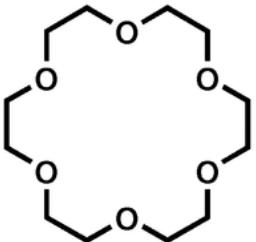
9-crown-3



12-crown-4

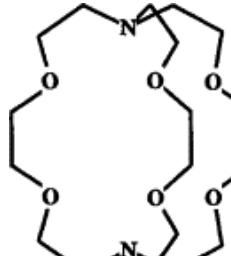


15-crown-5

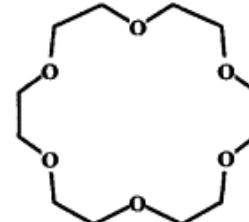


18-crown-6

### kryptandy

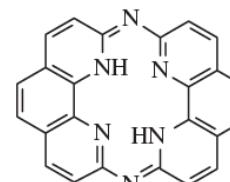


C222

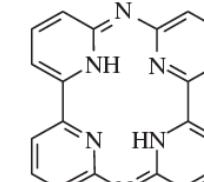


18C6

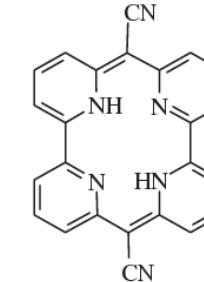
### Aza-makrocyclky, profyriny, ...



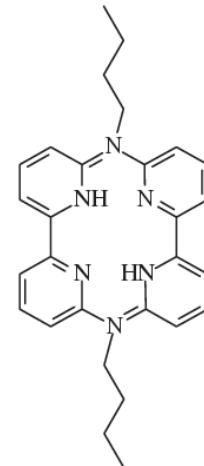
I



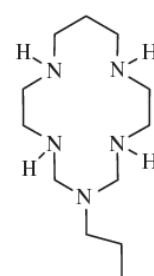
II



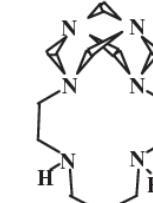
III



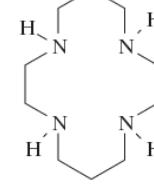
IV



V



VI

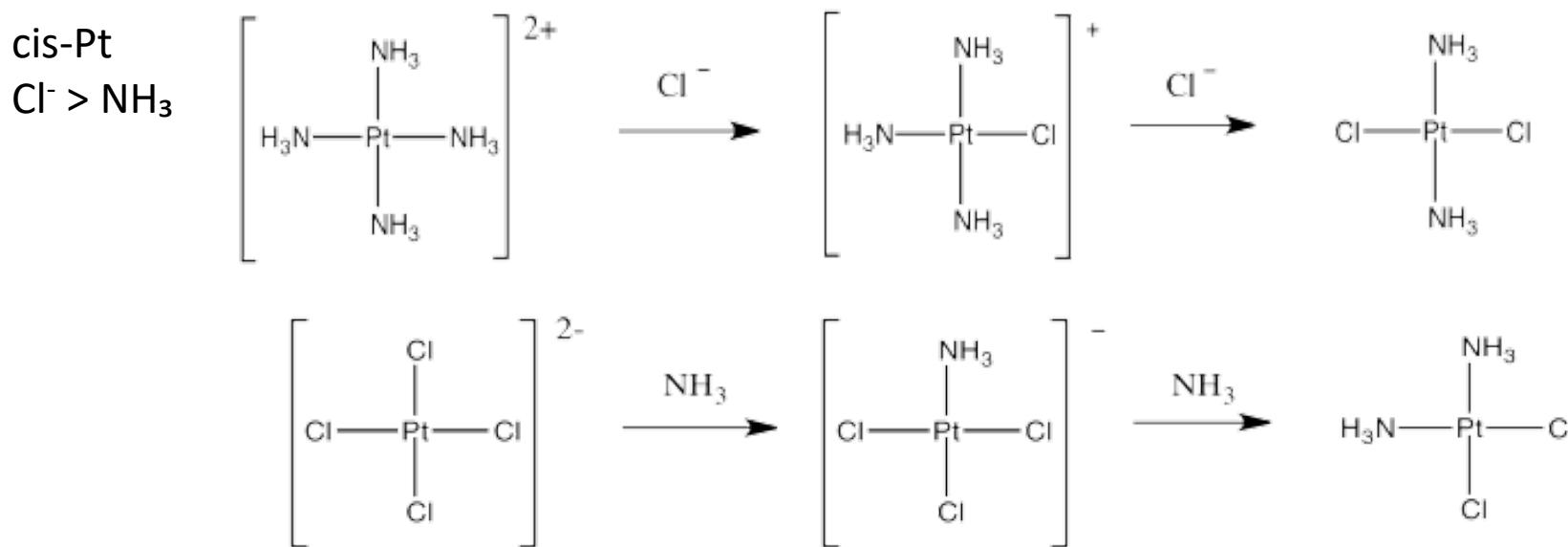


VII

# Komplexní sloučeniny

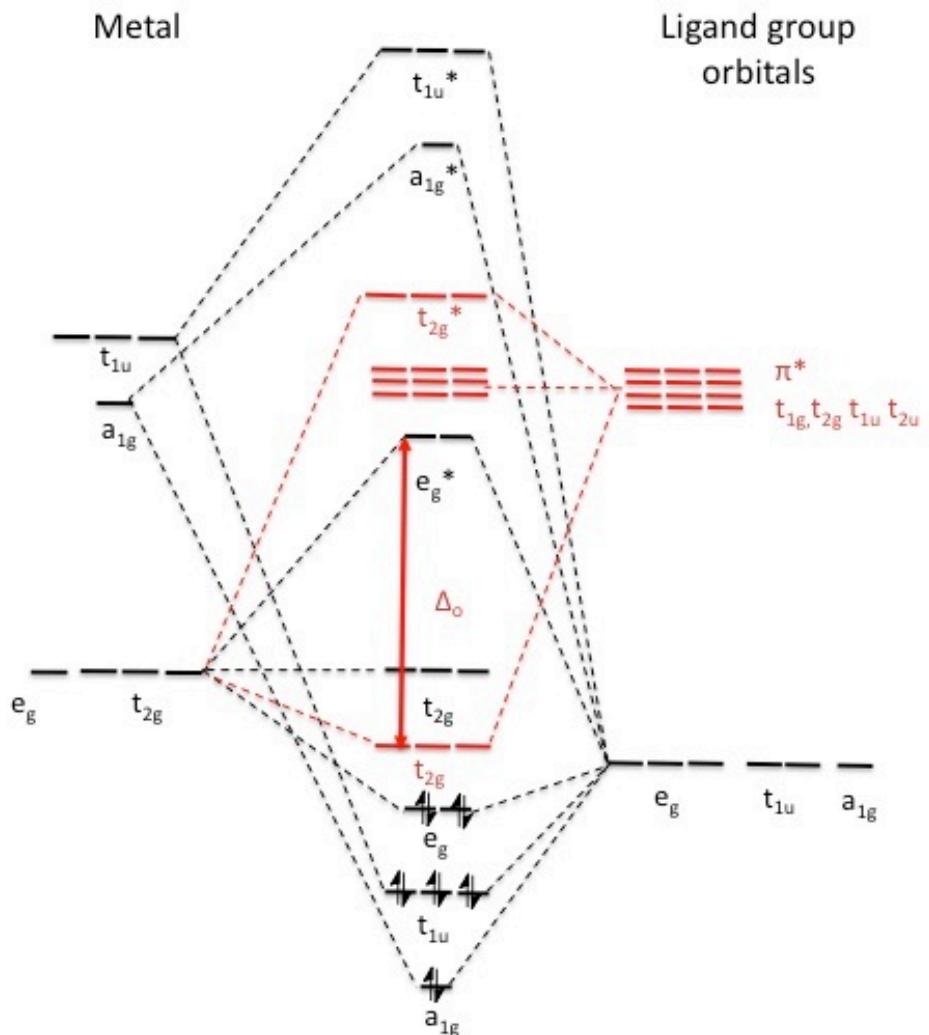
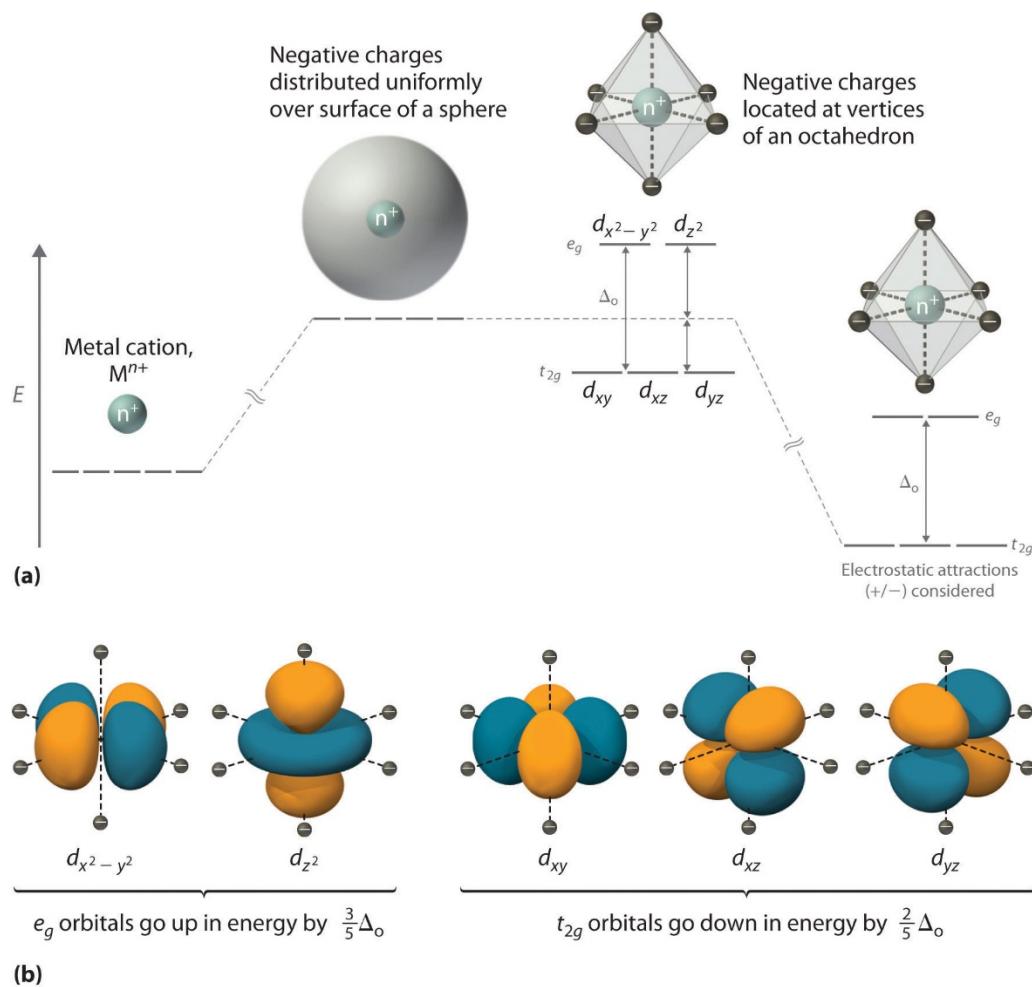
## *Trans-efekt*

- Trans efekt je jev pozorovaný zejména u čtvercově planárních komplexů (např. Pt(II)), kdy určitý ligand usnadňuje substituci ligantu ležícího v poloze trans vůči němu.
- Projevuje se **zvýšenou rychlostí reakce**, nikoli nutně stabilitou výsledného komplexu.
- Síla trans efektu závisí na povaze ligantu; silný trans efekt mají např. CO, CN<sup>-</sup>, fosfiny, slabý např. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.
- Trans efekt je důležitý pro řízení reakční cesty a **selektivní syntézu koordinačních sloučenin**.



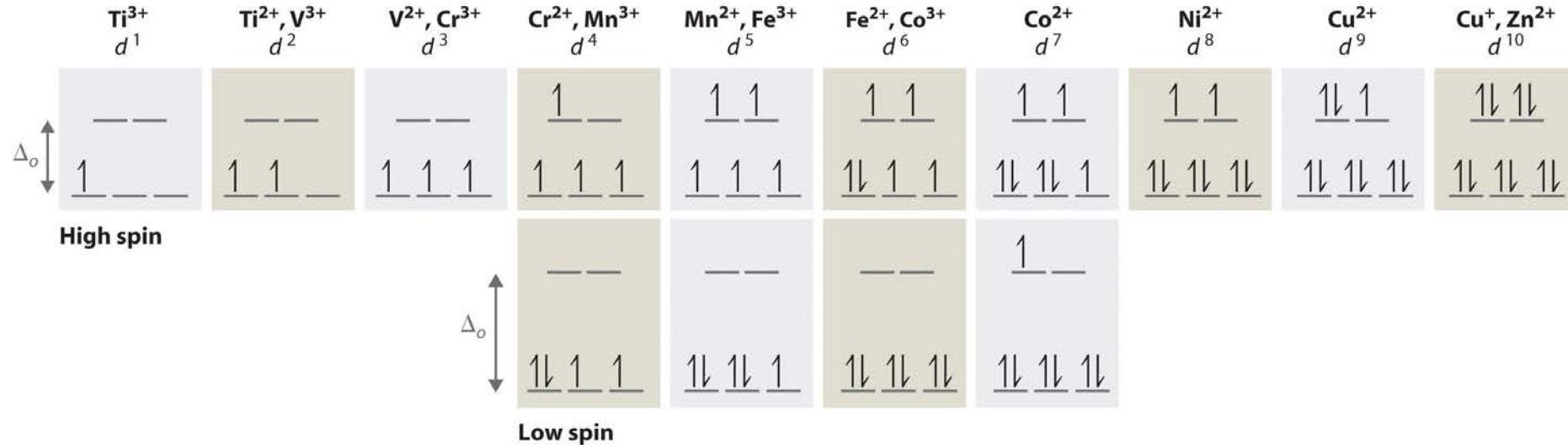
# Komplexní sloučeniny

## Teorie ligandového/krystalového pole



# Komplexní sloučeniny

## Teorie ligandového/krystalového pole



- Se zvyšujícím se oxidačním stavem centrálního iontu roste velikost krystalového štěpení  $\Delta$ .
- 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  $\Delta$ , které způsobují v komplexech přechodných kovů.

---

**slabé ligandové pole**       $I^- < Br^- < CrO_4^{2-} < Cl^- < SCN^- < N_3^- < F^- < S_2O_3^{2-} < CO_3^{2-} < OH^- <$   
 $< NO_3^- < SO_4^{2-} < O^{2-} < H_2O < (COO)^2- < NCS^- < NO_2^- < NH_3 < ethylendiamin < H^- < CH_3^-$   
 $< C_6H_5^- < C_5H_5^- < co < CN^-$       **silné ligandové pole**

---

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

*Podstata extrémní toxicity CN<sup>-</sup>: vznik velmi silné koordinační vazby ligandu s kationty kovů v biochemicky významných makromolekulách.*

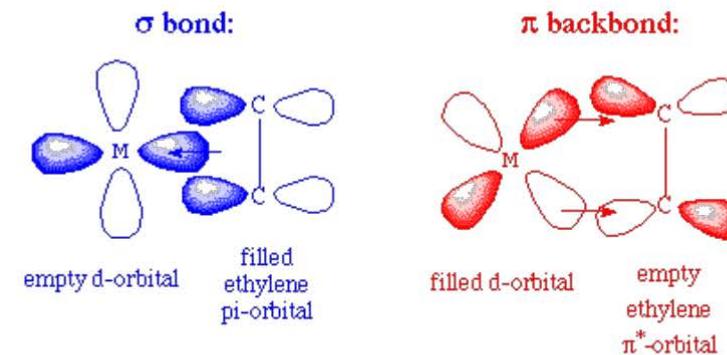
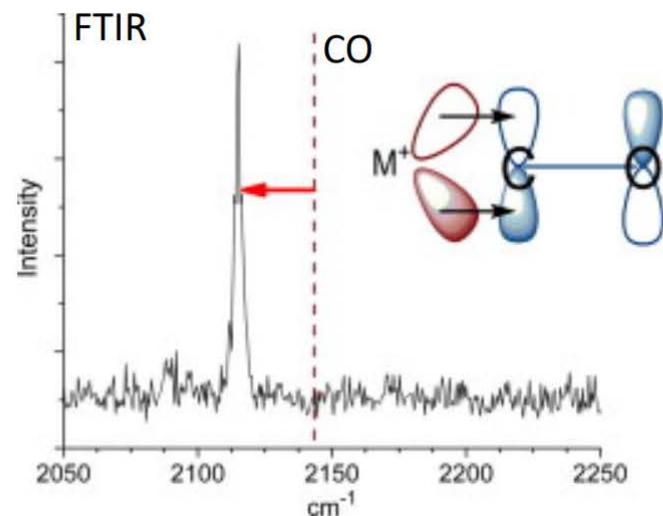
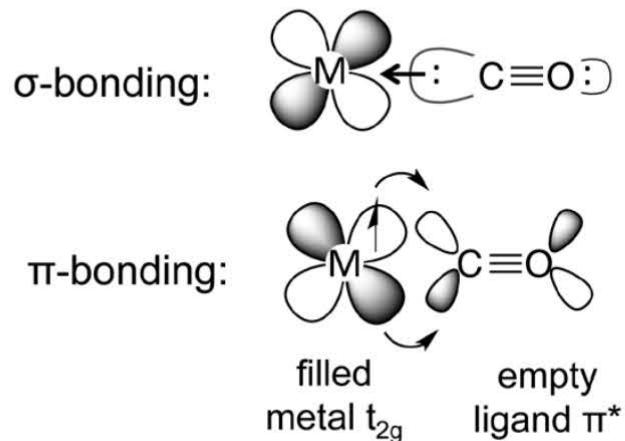
# Komplexní sloučeniny

## *Stabilizační mechanismy*

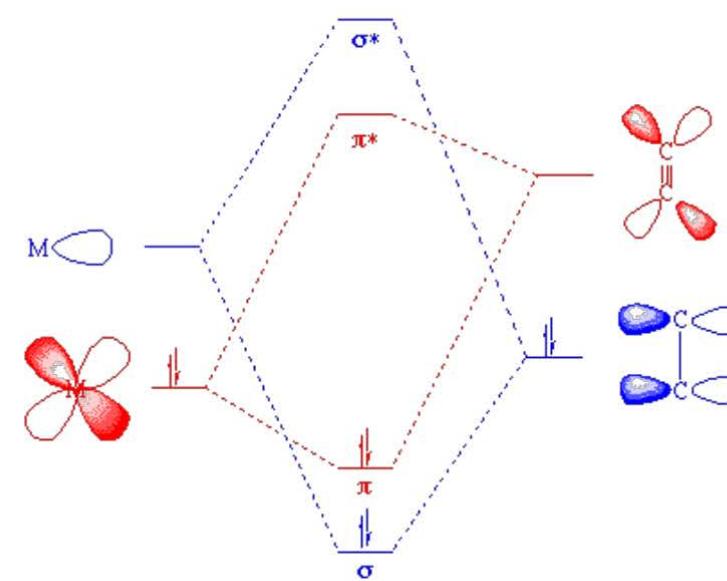
- **Přímá donace** ( $\sigma$ -donace): ligand poskytuje elektronový pár z obsazeného orbitalu (např. osamělý pár) do prázdného orbitalu kovu; typická pro ligandy jako  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO.
- **Zpětná donace** ( $\pi$ -zpětná donace, backbonding): kov poskytuje elektronovou hustotu z obsazených d-orbitalů do prázdných  $\pi^*$  orbitalů ligandu.
- Klasický příklad je vazba CO–kov: CO je silný  $\sigma$ -donor i  $\pi$ -akceptor, což vede ke zpevnění vazby M–C a oslabení vazby C–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

## $\sigma$ donace, $\pi$ zpětná donace - Dewar-Chatt-Duncanson



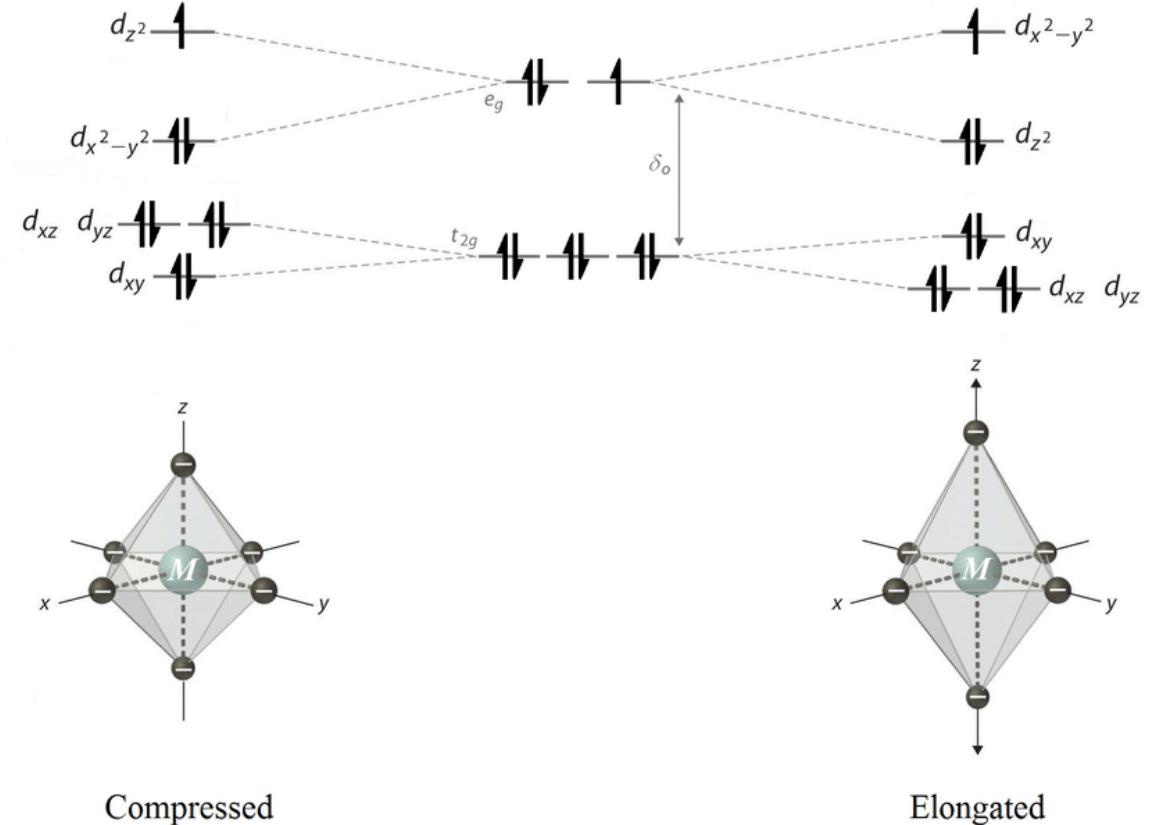
$L_nM$        $L_nM(C_2H_4)$        $C_2H_4$



# Komplexní sloučeniny

## Jahn-Tellerův jev

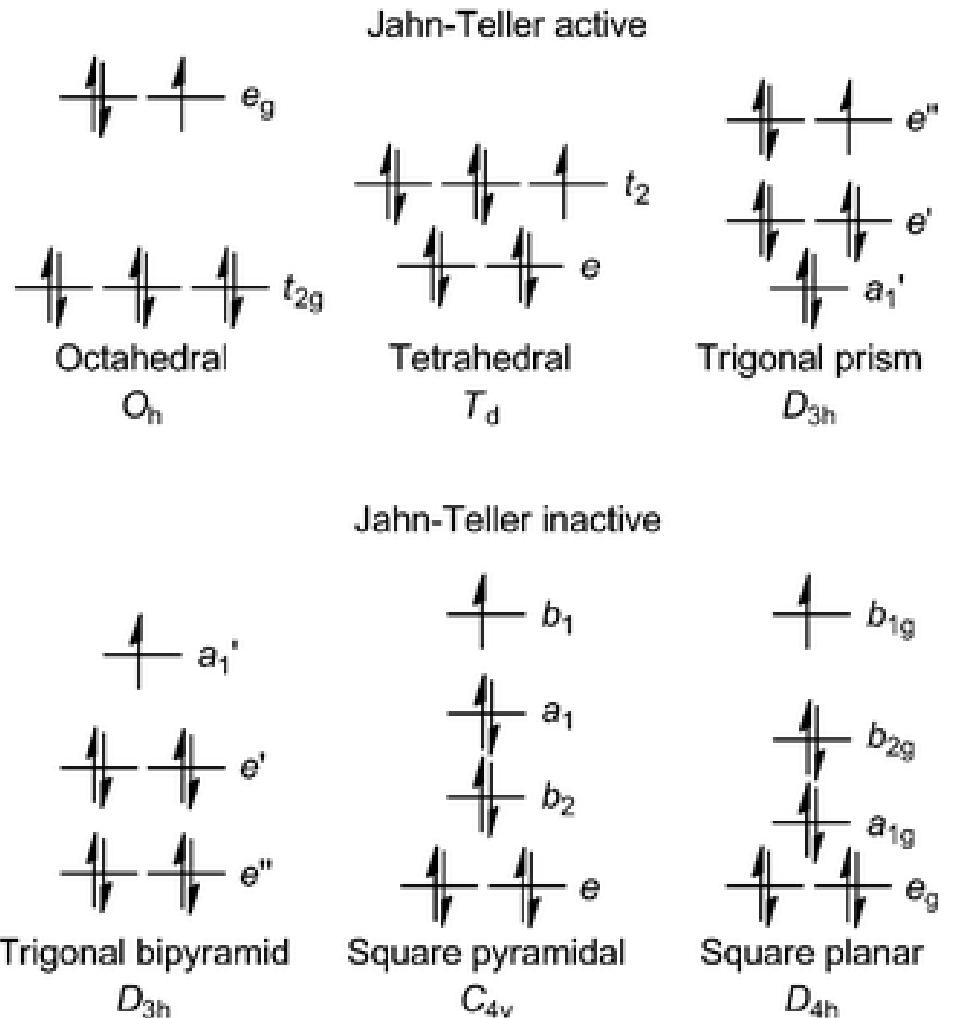
- Molekula nebo krystal s degenerovanými elektronovými stavami se samovolně deformuje.
- Deformace vede ke snížení celkové energie systému odstraněním degenerace.
- Nejčastěji se vyskytuje u komplexů přechodných kovů (např. elektronová konfigurace  $d^9$ ).
- Projevuje se prodloužením nebo zkrácením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



# Komplexní sloučeniny

## Jahn-Tellerův jev

- Molekula nebo krystal s degenerovanými elektronovými stavami 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.



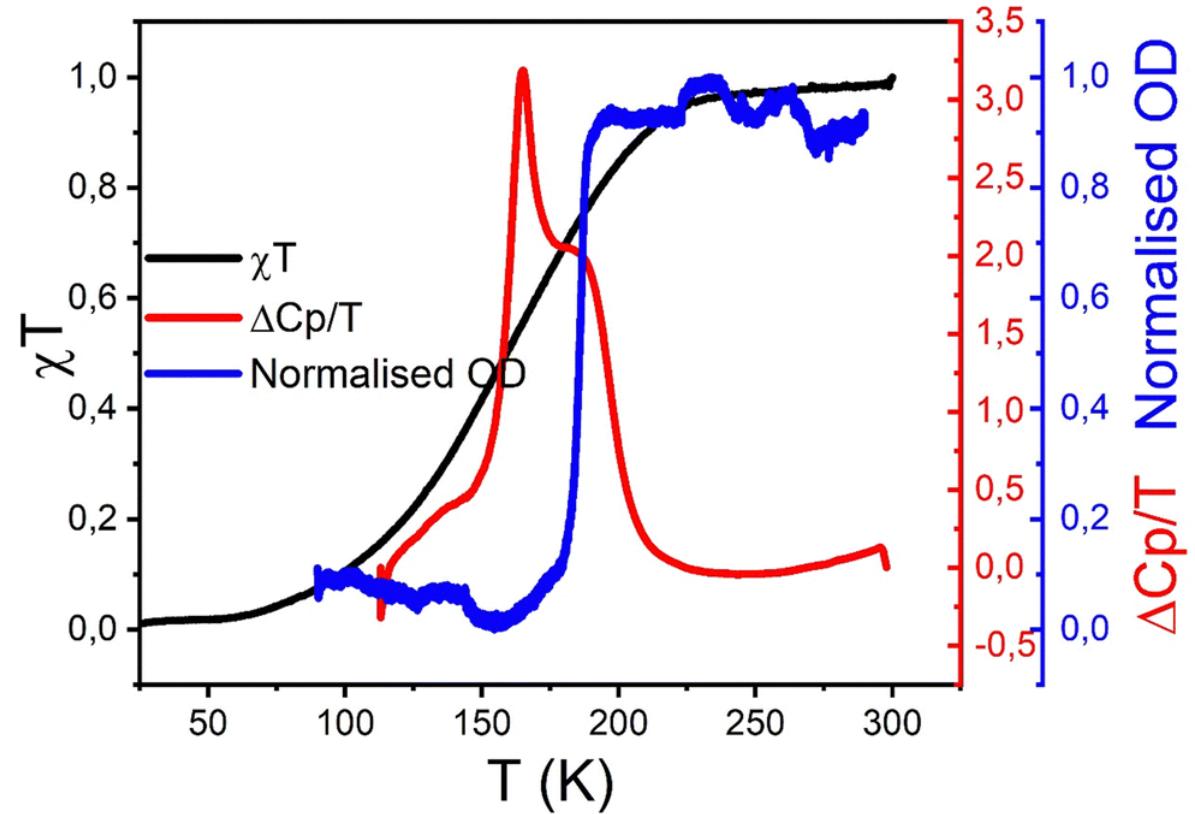
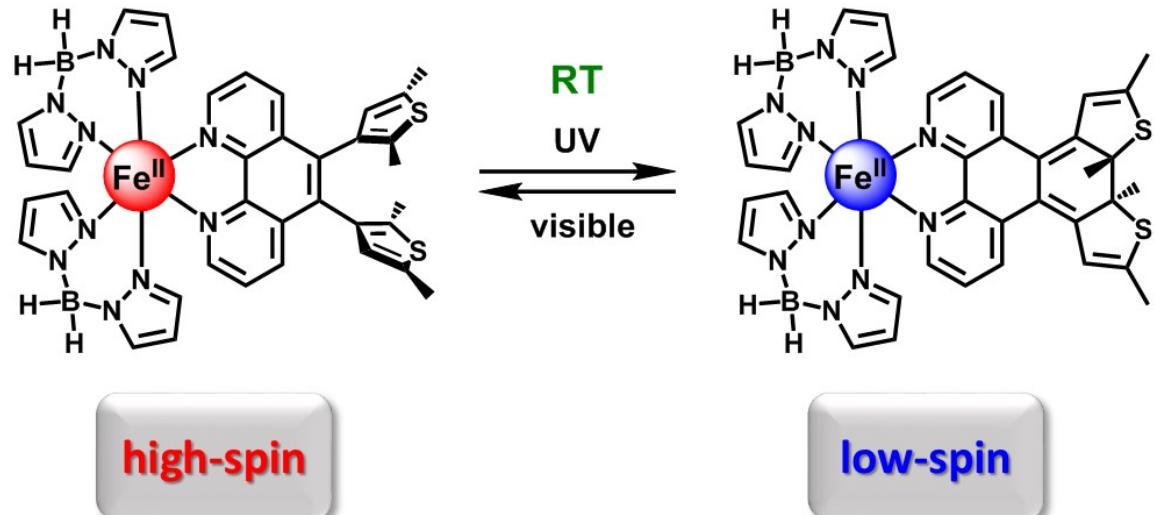
# Komplexní sloučeniny

## *Spin cross-over*

- Spin-crossover (SCO) komplexy jsou koordinační sloučeniny (nejčastěji  $\text{Fe}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{3+}$ ), které **mohou přecházet mezi nízkospinovým (LS) a vysokospinovým (HS) stavem.**
- Přechod 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 (přechod prvního druhu).
- Díky své citlivosti na vnější podněty jsou SCO komplexy perspektivními materiály pro **molekulární paměti, senzory, spínače a inteligentní materiály**.

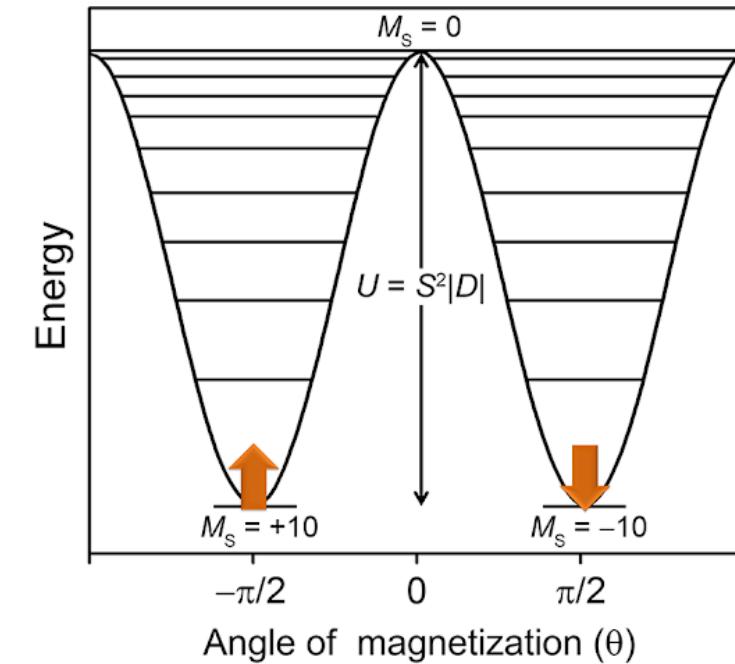
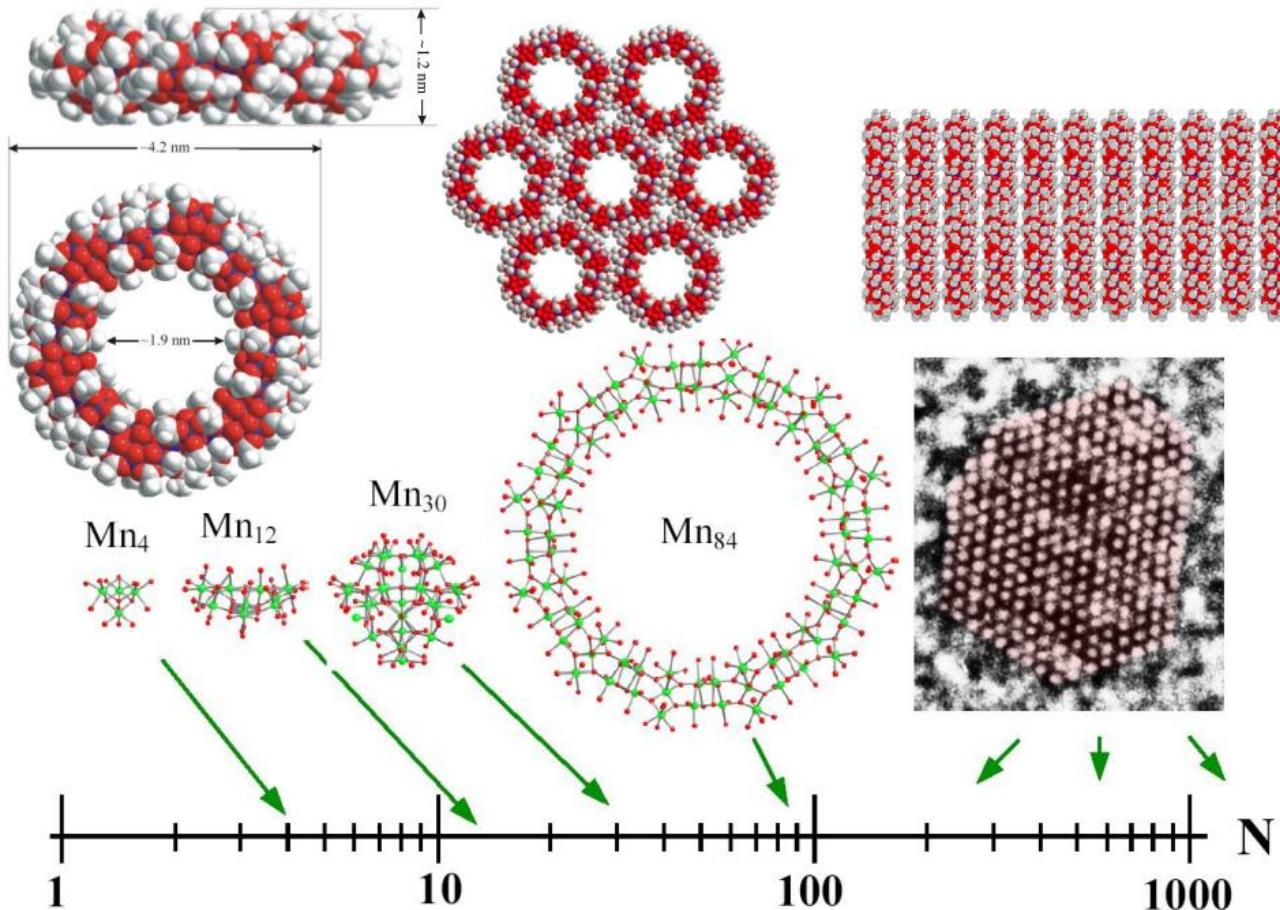
# Komplexní sloučeniny

## Spin cross-over



# Komplexní sloučeniny

## Molekulární magnety



# Komplexní sloučeniny

## Natta-Zieglerovy katalyzátory

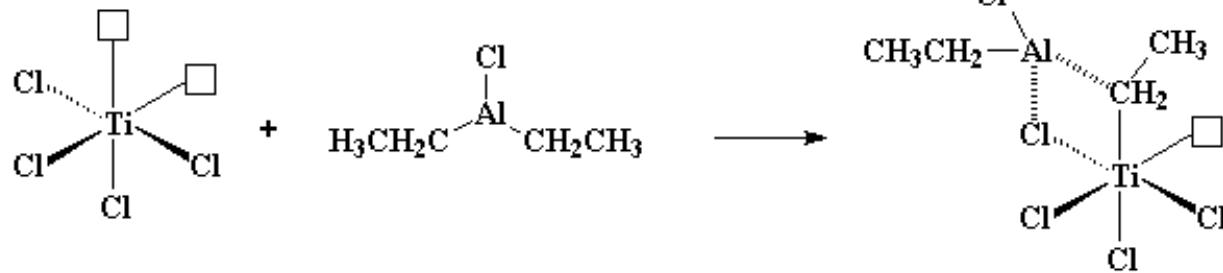


- **Polymerace jednoduchých olefinů** (např. ethylenu, propylenu) při relativně nízkých  $T$ ,  $p$ .
- Aktivní složkou je obvykle přechodný kov (Ti, V), zatímco organohlinitý ko-katalyzátor aktivuje katalytická centra a přenáší rostoucí polymerní řetězec.
- Polymerace probíhá na lokálních katalytických 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

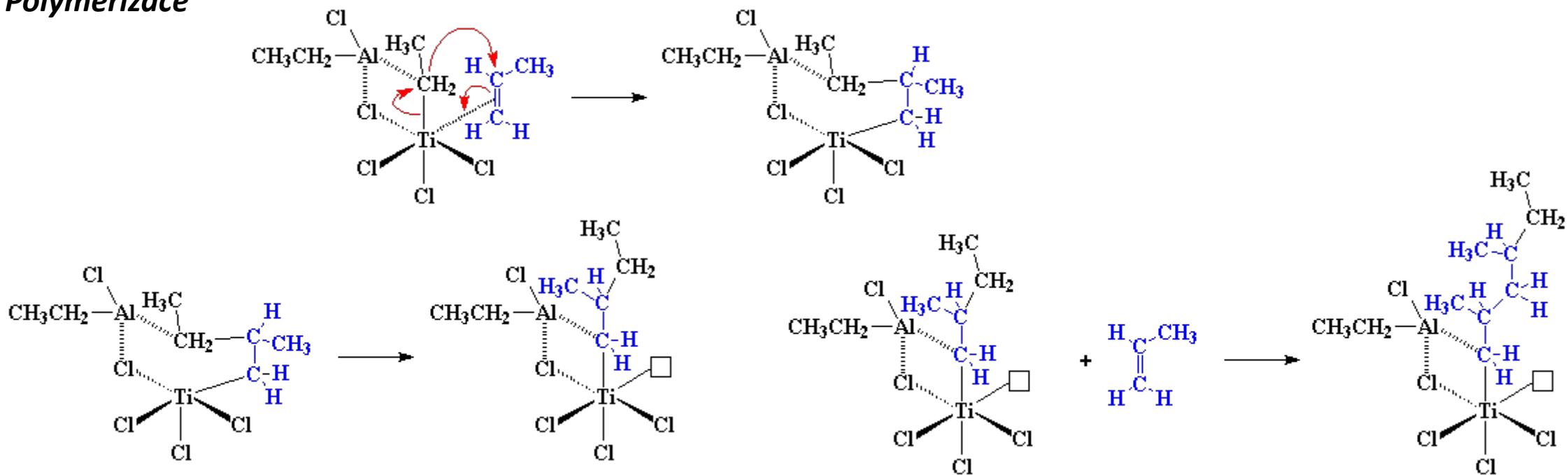
# Komplexní sloučeniny

## Natta-Zieglerovy katalyzátory

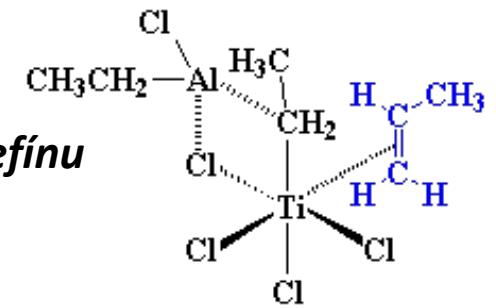
### 1. aktivace



### 3. Polymerizace



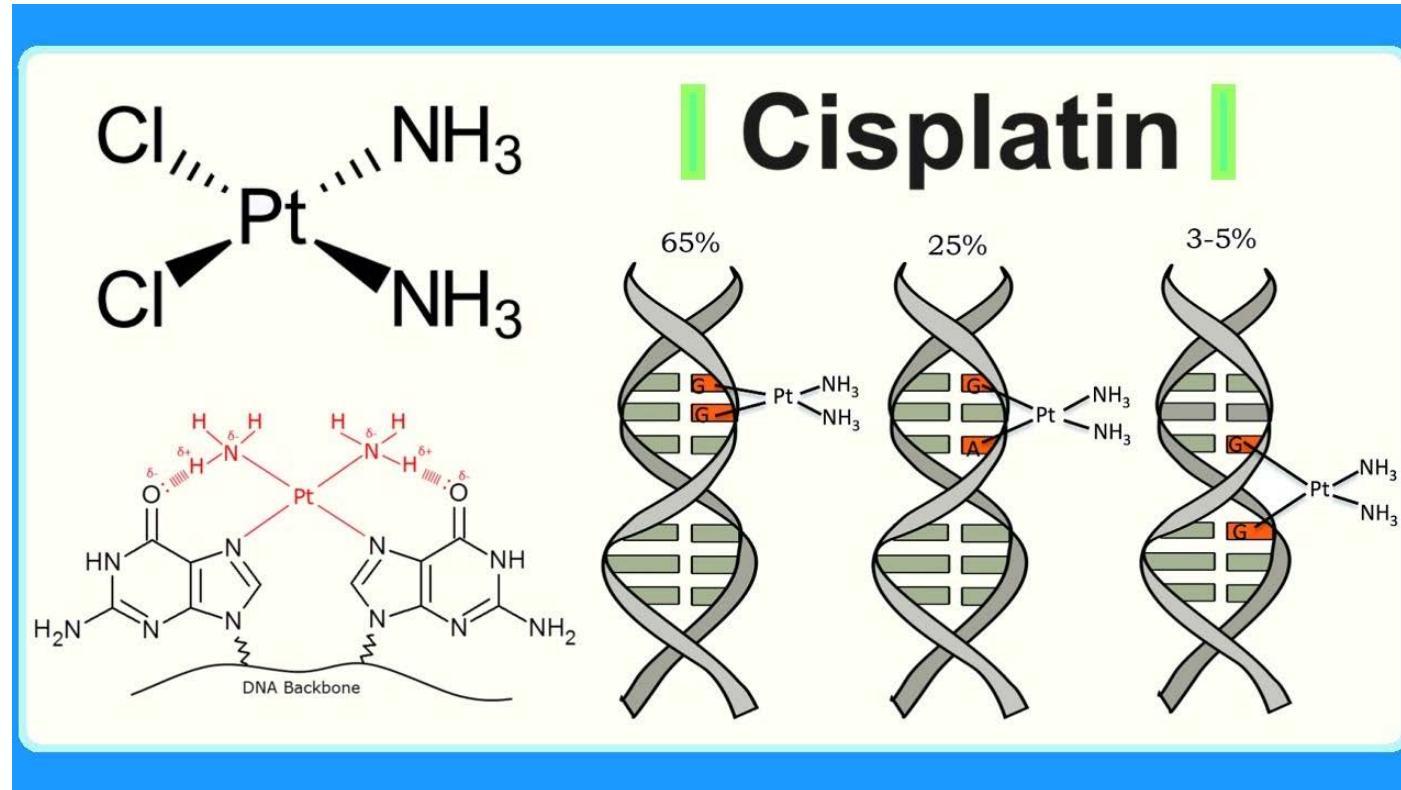
### 2. Koordinace olefinu



The  $\pi$ -electrons from propylene end up filling titanium's empty orbital.

# Komplexní sloučeniny

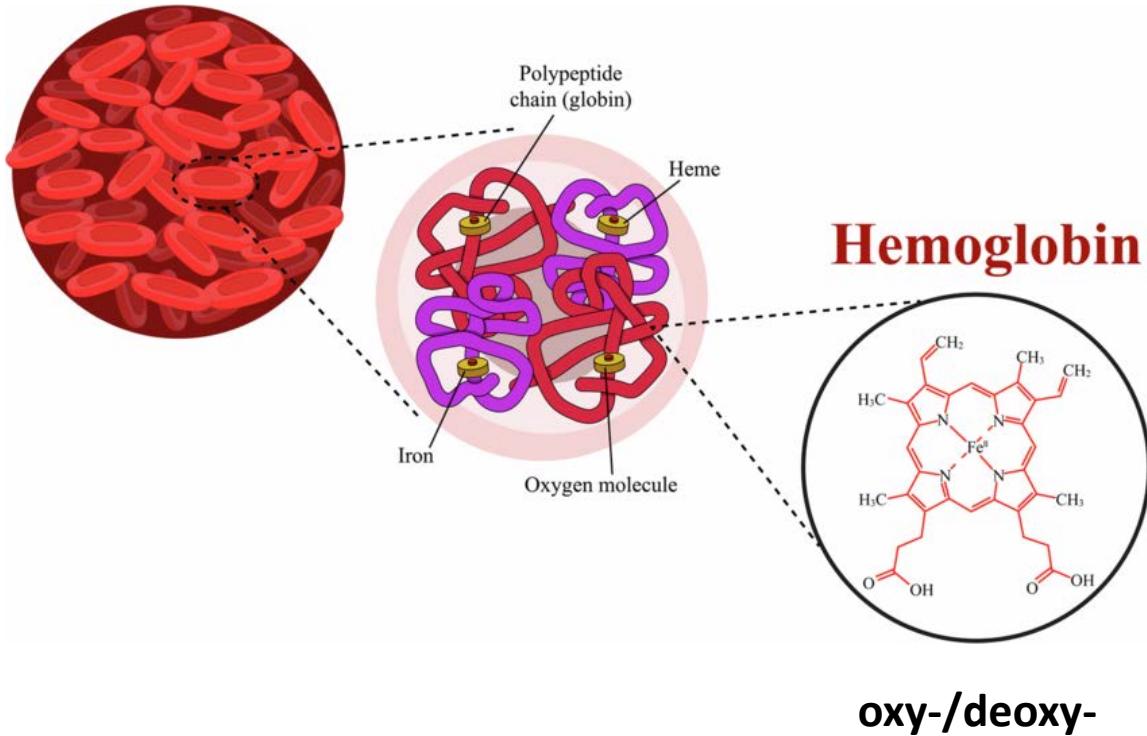
## *Cis-platina*



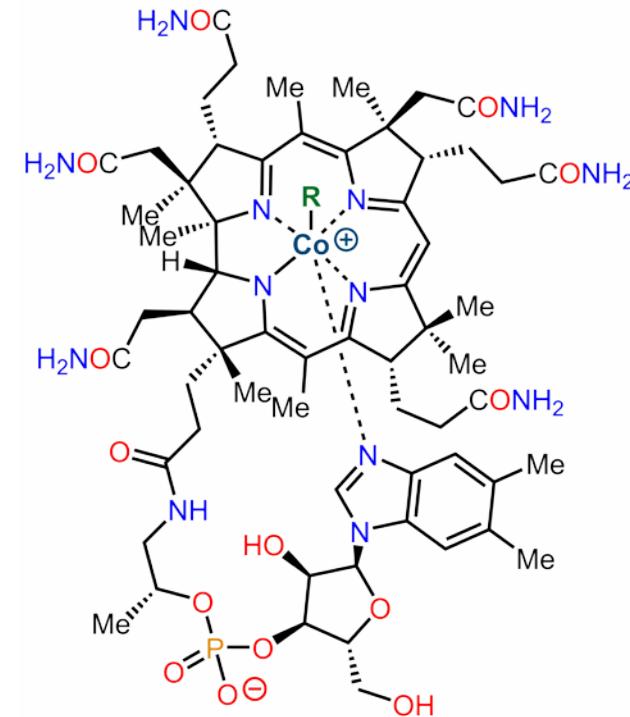
[https://www.youtube.com/watch?v=Wq\\_up2uQRDo](https://www.youtube.com/watch?v=Wq_up2uQRDo)

# Komplexní sloučeniny

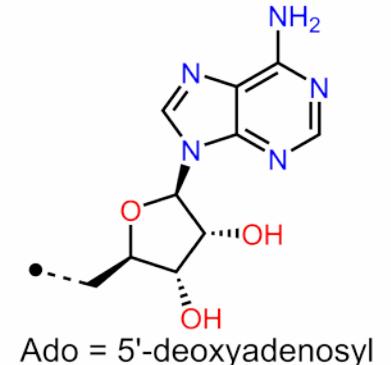
## Bioanorganické sloučeniny



## Vit. B12



**R group:**  
CN: cyanocobalamin  
OH: hydroxocobalamin  
(vitamin B<sub>12a</sub>)  
Me: methylcobalamin (MeCbl)  
Ado: adenosylcobalamin  
(coenzyme B<sub>12</sub>, AdoCbl)



## 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 srovnajte jejich redoxní vlastnosti a magnetické vlastnosti.