

Úvod do koordinační chemie

Pro všechny nadšence, nejen na SŠ



Hana Navrátilová

Úvodní slovo

Tento materiál byl zpracován v rámci diplomové práce, která se zabývá výukou koordinační chemie na středních školách (dále jen SŠ). Koordinální chemie na SŠ ve většině případů vypadá jako „definice základních pojmů“ (kež by to byla aspoň pravda) a názvosloví. Důvodem může být nedostatek času na tuto problematiku anebo náročnost úvah v koordinační chemii. Proto se pokusím ji v následujícím textu zběžně vysvětlit, aby seznámení s tímto krásným a v reálném světě nezbytným oborem nebylo pouze ve formě názvosloví.

Má pozdější snaha samozřejmě bude tento materiál rozšířit na výukový rámec koordinační chemie I+II na Přírodovědecké fakultě UK.

Aktuálně se v tomto materiálu může vyskytovat spousta zjednodušujících prvků, které by nemuselo být vhodné tlumočit na vysokoškolských zkouškách, minimálně ne na těch pokročilejších v oblasti koordinační chemie.

Jak s příručkou pracovat?

Jak jste si mohli všimnout, tato příručka má silný okraj. Je totiž možné, že tam v průběhu vašeho čtení naleznete nějakou informaci. Růžový zakulacený rámeček popisuje, jakou funkci v průběhu vašeho čtení bude mít...

V případě, že naleznete text v šedém poli, jedná se o nadstavbu toho, co jsem původně plánovala sem napsat... tedy něco, co já považuji za důležité nebo zajímavé, ale je to nad rámec toho, co byste měli vědět...

Občas se může stát, že mě napadne jiné vysvětlení té samé problematiky, což můžete pozorovat jiným zbarvením textu.

Když se dostanete na konec celé jedné kapitoly, čekají vás opakovací otázky. Snažila jsem se – fakt hodně – aby na ty jednodušší bylo zodpovězeno v textu a ty složitější mají poté logické řešení na konci této příručky. Tzn. to, co musíte sami vymyslet z textu nevykoukáte, ale nebojte, pokud vás to nenapadlo, vaše hodná teta Hanka vám to vypracovala na konec příručky do kapitoly *Rozuzlení vztahových interakcí*. Pro skutečné fajnšmekry zde mám vždycky jednu (nebo více) „IMPOSSIBLE“ úloh. Na „IMPOSSIBLE“ úlohy zde odpověď nenajdete, ale odkážu vás na místo, kde ji v případě zájmu můžete najít.

Na další straně získáte přehled o tom, co všechno projdeme, a doufám, že si tematiku Koordinální chemie zamilujete minimálně tak, jako jsem se do ní zamilovala v 1. ročníku svého bakalářského studia já.

Budoucí snad RNDr. Mgr. et. Mgr. Hana Navrátilová, Ph.D. (aktuálně však jen Bc.)

...má za cíl zopakovat nebo dovysvětlit důležitý pojem či definici.

...Tady hned to můžeme vyzkoušet.

Něco, co mně osobně přijde fakt zajímavé na chemii jsou národní obrozenecké názvy prvků. Volně to můžete najít na internetu.

Třeba fosfor byl nazýván kostík, nebo jod jakožto řasík či chaluzík.

Po vzoru českých obrozeneckých názvů prvků jsem si společně s Ondřejem Michalem dovolila vytvořit názvy pro komplexní chemii:

Komplex = složitník

Chelát = klepetník

Chelatovat = klepetit

Makrocyclus = vklecník

Out of cage komplex = vněklecníkový složitník

Organometalický komplex = životadárny složitník

ÚVODNÍ SLOVO	1
JAK S PŘÍRUČKOU PRACOVAT?	1
SEZNAM ZKRATEK.....	3
CO TO JE KOORDINAČNÍ CHEMIE A PROČ TUTO OBLAST STUDOVAT?	4
„POTŘEBUJEME DEFINOVAT NÁŠ VZTAH.“	6
POČET VZTAHŮ A VZTAHOVÝCH PARTNERŮ	11
VZTAHOVÁ GEOMETRIE	16
VÝMĚNA POLOHY (IZOMERIE) PARTNERŮ.....	20
CFT NEBOLI CRYING FIXES IT TEMPORARILY	22
PARTNEŘI PŘÍCHÁZEJÍ A ODCHÁZEJÍ.....	24
ZLATO? JAKOU BARVU MÁ TENHLE KOMPLEX?	28
KDO JE PRO MĚ TEN PRAVÝ LIGAND?	33
ROZCHÁZÍME SE! KOMPLEXNÍ KINETIKA A TERMODYNAMIKA VZTAHOVÝCH INTERAKCÍ	37
BYLO TO VŮBEC K NĚČEMU?	42
ROZUZLENÍ VZTAHOVÝCH INTERAKCÍ	54

Seznam zkratek

acac – acetylacetonáto ligand

An – aktinoidy

CFSE – crystal field stabilization energy (stabilizační energie krystalového pole)

CFT – crystal field theory (teorie krystalového pole)

DOTA – 1,4,7,10-tetraazacyklododekantetraoctová kyselina

EDTA – ethylendiamintetraoctová kyselina

en – ethylendiamin

HSAB – hard soft acids bases (teorie měkkých/tvrdých kyselin a bazí)

J-T distorze – Jahnova-Tellerova distorze

k.č. – koruna česká (ne, dělám si legraci, jasně že koordinační číslo)

L – ligand

LFSE – ligand field stabilization energy (stabilizační energie ligandového pole)

LFT – ligand field theory (teorie ligandového pole)

Ln – lanthanoidy

M – kovové centrum

NOTA – 1,4,7-triazacyklononantrioctová kyselina

Ph – fenyl

VB – valence bond theory (teorie valenčních vazeb)

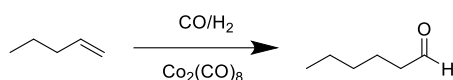
Co to je koordinační chemie a proč tuto oblast studovat?

K čemu vlastně koordinační chemie je? Co je na této části chemie tak speciálního, že ji věnuji několik dalších stran? – Má obsese koordinační neboli komplexní chemií pramení z jednoduché myšlenky.

Koordinační chemie je vědní obor zabývající se ionty, nebo atomy kovů, které svojí vazností převyšují mocenství.

Ač je tato definice naprosto správná, tak z ní nejde vyčíst, jaký důsledek to má na vědu. Pojdme tedy jen v rychlosti objasnit, co se za tím skrývá. Širší aplikace a význam je diskutován v kapitole *Bylo to vůbec k něčemu?*

Určitě už jste si někdy všimli (pokud jste trochu zabředli do organické chemie), že některé reakce mají u šipky reakce kov.



To znamená, že určitý kov, nebo ion kovu, byl použit jako katalyzátor. Co je to katalyzátor? Katalyzátor je nějaká látka, která usnadňuje průběh dané reakce. Jak to funguje? Namísto jednoho energeticky náročného (v běžných podmínkách obtížně proveditelného či často neproveditelného kroku) se tato reakce rozloží na více energeticky méně náročných kroků. Mezi těmi kroky je většinou navázání výchozí látky na náš katalyzátor a pomocí něj proběhne daná reakce. Bližší podrobnosti o těchto reakcích a kde se to využívá budeme rozebírat v kapitole *Bylo to vůbec k něčemu?*. Pro teď nám stačí vědět, že koordinační sloučeniny se využívají v organické chemii jako katalyzátory reakcí.

Jinými slovy, některé laboratorně a průmyslově využívané reakce by nemohly probíhat bez těchto iontů nebo atomů kovů s vyšší vazností, než je jejich mocenství.

Podobně jako v organické chemii se můžeme s koordinačními sloučeninami setkat i v biochemii. Na základě studia koordinační chemie byl odvozen obor s názvem bioanorganická chemie. Tento dynamicky se rozrůstající obor řeší, jakým způsobem se chovají kovy v organismu, k čemu jsou navázané a jak funguje určitá struktura.

Asi jste si všimli obrázku napravo. Možná vás tato hrůzostrašná struktura vyděsila, ale pevně věřím, že už jste o ní slyšeli. Jedná se o tzv. „hem“, který bývá prezentován jako červené krevní barvivo. Ten ion železa uprostřed na sebe váže kyslík. Tento proces je základem rozvádění kyslíku po těle, tudíž respirace. Podobně vypadá i jedna důležitá součást rostlin – chlorofyl, která má však ve svém středu ion hořčíku. Tyto sloučeniny znáte z hodin chemie a biologie. Mimo to živé organismy obsahují metaloenzymy, jako je např.: alkoholdehydrogenáza, nitrogenáza nebo karboxypeptidáza, kde centrální atomy katalyzují dané přeměny látek v organismu. Vrátime se k nim v kapitole *Bylo to vůbec k něčemu?*

Mimo tyto naprosto nepostradatelné aplikace má koordinační chemie stále rozšiřující se význam v materiálové vědě.

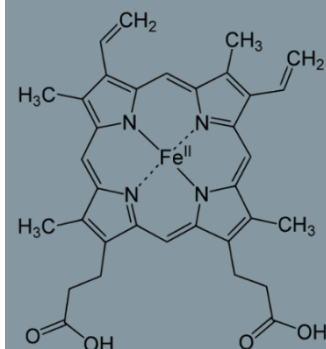
V dnešní době, pokud zrovna nežijete v rozvojové zemi, vlastníte nějaké „chytré“ zařízení. Já si například neumím představit odejít z domu bez telefonu. Dennodenně koukáme do obrazovek, ale nikdy nás nenapadlo přemýšlet, jak je vlastně možné, že když otevřeme aplikaci Instagramu, Tik Toku či jiných sociálních sítích nebo nějakou hru, tak na nás

Centrální atom = Lewisova kyselina, prvek, který je schopen přijímat elektronový pár (více o definicích v kapitole „Potřebujeme DEFINOVAT náš vztah.“).

Katalyzátor = sloučenina, která usnadňuje průběh reakce.

Jiným využitím v organické chemii kromě homogenní/heterogenní katalýzy jsou redukční činidla. Velmi známými jsou např.: tetrahydridoboritan sodný $\text{Na}[\text{BH}_4]$ nebo tetrahydridohlinitan lithný $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, též známý jako LAH.

Nebo se koordinační sloučeniny používají na rozpouštění solí alkalických kovů do nepolárních rozpouštědel – dělá se to převážně crownethery.



telefon, vychrlí spoustu barevných obrázků a sám se poté, když jej nepoužíváme, umí zhasnout. Mimo nespočtu „ajťáků“, kteří nám v dnešní době už umí naprogramovat leccos, může za to, co vidíme, částečně i koordinační chemie. Komplexní sloučeniny se používají v displejích telefonů pro svoji fosforescenci, nebo vysoce účinnou elektroluminiscenci. Tzv. OLED (Organic-Light-Emitting-Diode) displeje využívají elektrickou energii, kterou následně přeměňují na světlo. Díky již zmiňované fosforescenci (tedy přechodu excitované molekuly přes tripletový stav molekuly zase zpátky do základního (singletového) stavu) „vyzáří určité světlo“ a my vidíme nějakou vlnovou délku, nějakou barvu, která se zobrazí na displeji. Kromě čistě organických světlo-emitujících molekul se používají i komplexy, hlavně iridia, terbia nebo europia. Pak také komplexy platiny, ale ty kvůli vysoké ceně nejsou tak běžné. Napravo můžete vidět příklady komplexů iontů kovů Ir^{III} a Eu^{III} , které se používají – zvyrazněné barvami, které emitují na displejích. To, jaká barva, s jakou intenzitou, případně jaký odstín je viditelný, určuje i ligand, a že tady je ta organika opravdu něco!

Neděste se, pokud nerozumíte písmenkovým zkratkám v těchto komplexech! Chtěla jsem pouze demonstrovat to, že komplexy netvoří jen anorganické ligandy, ale i komplexní organické ligandy, a že to má určité využití.

V pevnolátkové chemii se komplexní sloučeniny využívají zejména jako nosiče léčiv nebo jako kloubní náhrady, kde se tedy pevnolátníci snaží vytvořit materiál, který by byl „biokompatibilní“, čili slučitelný s fungováním organismu, a zároveň netoxický. Nebo například usilují o vytvoření bioinspirovaného lepidla a samoopravných polymerů, což jsou materiály inspirované mořskými mušlemi, které využívají kovově–ligandové zesíťování.

Pigmenty a adsorbenty jsou takovou jednou velkou kapitolou. Pokud jedete k babičce a vidíte talíře nebo jiné nádoby s modrou/růžovou glazurou, pravděpodobně za to může komplex kobaltu.

Pokud za babičkou už nejezdíte, neboť jí je země lehká a mohla za to třeba rakovina (omlouvám se za hrozně hloupý a bezcitný oslí můstek, taky mi teď umřel člen rodiny), tak koordinační sloučeniny se používají i v rámci molekulárního zobrazování a některé z nich i jako kancerostatická léčiva. Bohužel některé typy rakovin a stádií jsou již moc devastující, takže, když se zachytí později a je to zrovna jeden z těch invazivnějších typů, tak ani koordinační chemie nemá řešení na všechno. Nicméně! Ať nekončíme na špatné notě... to, že něco nemá *zatím* řešení, neznamená, že zrovna vy nemůžete být **ta osoba, co s tím řešením přijde!**

Pokud zrovna nejste fanoušci lidí a stojíte spíše na straně „příroda“, mám pro vás i tak dobrou zprávu. V dnešní době, jak už jsem napsala výše, má téměř každý nějaké chytré zařízení. To chytré zařízení v sobě obsahuje téměř celou periodickou tabulku. A pokud se cítíte na záchranu přírody, můžete v koordinační chemii vymýšlet ligandy, které budou od sebe schopny separovat ionty kovů v rámci recyklace těchto kovů a jejich opětovného využití pro další chytrá zařízení! (Jo já vím, je to paradox.)

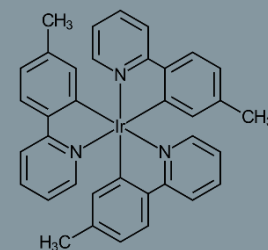
Koordinační sloučeniny nebo ligandy se ve velkém používají i do pracích prášků, kosmetických přípravků a v potravinářství. Já vás nyní vyzývám! Vezměte do ruky prací prášek a přečtěte si složení.

Pokud jste narazili na **EDTA** (kyselinu ethylendiamintetraoctovou), perkarbonáty, polyfosforečnany, nebo ekologičtější řešení ve formě citrátů... narazili jste na ligandy, tedy i budoucí komplex. Tyto sloučeniny vážou z vody hořčnaté a vápenaté ionty, které snižují účinnost detergentů a později by v kombinaci s mýdlem vytvořily nerozpustné soli.

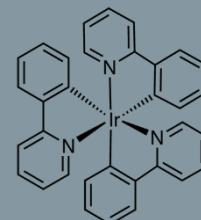
Tohle byl jen úvod pro představu. K některým komplexům se vrátím později v kapitole

Bylo to vůbec k něčemu?

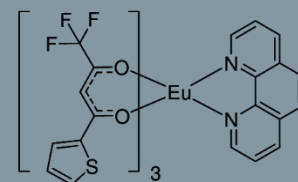
Komplexy způsobující dané zbarvení:



Ir(mppy)_3



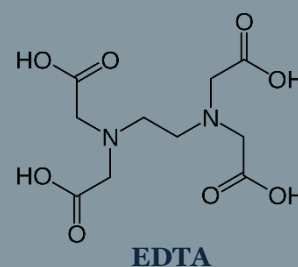
Ir(pppy)_3



$\text{Eu(tta)}_3(\text{phen})$

Bílá může být kombinace různých komplexů

Ligand = Lewisova báze, anion nebo molekula, která je schopna darovat elektronový pár (více o definicích v kapitole „Potřebujeme DEFINOVAT náš vztah.“)



EDTA

„Potřebujeme DEFINOVAT náš vztah.“

Definice, definice, definice... Bohužel se bez nich neobejdeme ani tady.

Začneme něčím naprosto zásadním. Všimněme si obrázku napravo:

Řekněme, že například ten **muž** dává **dárek ženě**. Nyní si představme, že ten dárek symbolizuje **elektronový pár**, který jeden člověk z obrázku sdílí s tím druhým. Vytvoří se mezi nimi silnější pouto. Tomuhle „poutu“ budeme říkat koordinačně-kovalentní vazba.

Muž v tomto případě vystupuje jako **ligand**. **Žena** jako **centrální atom**.

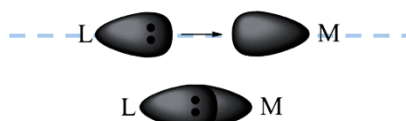
Centrální atom je tedy ion nebo atom přijímající celý **elektronový pár, elektronovou hustotu** od ligandu. Chová se jako Lewisova kyselina.

Ligand je definován jako atom nebo skupina atomů mající **volný elektronový pár**, který může darovat **centrálnímu atomu**. Chová se jako Lewisova báze.

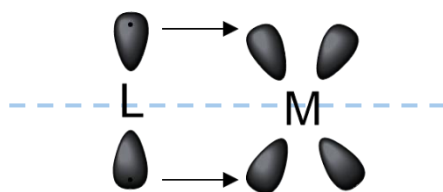
Vzniká tedy koordinačně-kovalentní vazba. Tato vazba se v tom **nejjednodušším** přiblížení od vazby kovalentní liší pouze způsobem vzniku, vlastnosti zůstávají stejné.

Řekněme si teď, že nám toto zjednodušení nestačí! Prahame po vědomostech z koordinační chemie! A proto chceme znát veškeré nástrahy vzniku koordinační vazby.

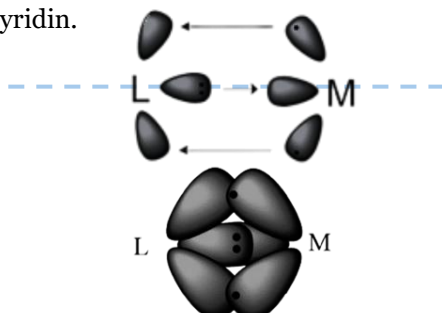
Tomu nejjednoduššímu způsobu vzniku vazby se říká **σ -donace**. To z důvodu, že se ligand spojuje s centrálním atomem pomocí elektronového páru v orbitalu přímo směřujícím k danému centrálnímu atomu. Dochází tedy k zapojení s- nebo p-orbitalů prvku s jiným orbitalem (s-, p- nebo d-orbitalem kovu, tedy centrálního atomu) na spojnici jader. Příkladem σ -donace mohou být ligandy, jako je amoniak, analogy amoniaku, např. ethylendiamin, pak také voda, hydridový anion, a tak podobně...



Jiná situace nastává u π -donorů. Po předchozí σ -donaci pak u **π -donace** interagují mimospojnicové p-orbitaly ligandu s centrálním atomem, resp. s jeho vhodně orientovanými d-orbitaly. Vhodné orbitaly leží nad a pod (resp. před a za) spojnici jader. Podmínka pro vznik této vazby je to, že daný ligand musí mít plné p-orbitaly. Příkladem π -donace mohou být halogenidové anionty, sulfidové analogy, hydroxidový anion, oxidový ion, amidy atp.



Do třetice všeho dobrého i zlého. Přichází π -akceptorové ligandy. To jsou ligandy, které darují elektronový pár do osního orbitalu σ -donací a zároveň obdrží elektrony z d-orbitalů od centrálního atomu do svých prázdných d-orbitalů nebo protivazebných π^* -orbitalů. Této specialitě se říká **π -akceptace** nebo **π -zpětná donace**. Mezi takovéto typy ligandů patří například karbonyl, kyanid, nitrosyl, fosfiny nebo ligandy s delokalizovaným systémem π -vazeb, jako je například pyridin.



Lewisova kyselina
= atom, nebo
sloučenina
akceptující volný
elektronový pár. To
znamená, že musí
mít vakantní
(volný) orbital.

Lewisova báze =
atom, nebo
sloučenina
donující volný
elektronový pár.

Pro podrobné pochopení vazebných možností je třeba do hloubky pochopit molekulové orbitály a být si vědom vazebných možností daného kovu a ligandu. Toto je nicméně zřejmý úvod, tak se tím zatím nebudeme moc trápit.

Už jsme zde zmiňovali, že koordinační sloučeniny jsou sloučeniny, jejichž centrální atomy mají na sebe navázaných více ligandů, než je jejich mocenství.

To znamená, že můžeme mít třeba populární paní oslavenkyni. Tady na obrázku vidíme, že má těch dáreků (čili obdržených elektronových párů) více. Jak si můžeme všimnout, ne každý přinesl jen jeden dárek. Někdo má pro paní dárky dva. To, kolik dáreků od člověka (ligandu) paní (centrální atom) obdrží, se nazývá **denticita**.

Počet vazeb (počet darovaných dáreků, sdílených elektronových párů) navázaných na centrální atom se označuje jako **koordinační číslo**.

Denticita ligandu udává, kolika atomy je ligand vázán k centrálnímu atomu. Koordinace číslo udává, kolik vazeb má centrální atom k ligandům (kolik je okolo donorových atomů).

Každý ligand lze označit jako *něco*-dentátní. To označuje počet donorových atomů, kterými se váže na centrální atom.

Mimo jednovazných tzv. **monodentálních** ligandů, jako je například amoniak, můžeme mluvit ještě o **bidentálních** či **tridentálních** ligandech. Tridentátní a více dentátní už ale nezní tak dobře, proto se většinou používá **polydentátní**.

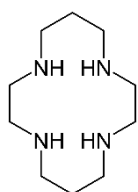
Vícedonorové ligandy se můžou k centrálním atomům vázat různě.

1. Vytvoří takzvaný můstek mezi dvěma centrálními atomy
2. Vytvoří chelátový kruh

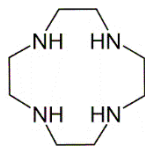
Jako můstkový ligand se označuje ligand, který propojuje dva centrální atomy. Ligand lze vidět jako most, který z jedné strany daruje elektronovou hustotu jednomu atomu (břehu) a z druhé strany druhému, jako je na obrázku vpravo. Takovým učebnicovým příkladem je tzv. pruská modř, kde roli můstku zastává kyanidový ion, koordinovaný atomem uhlíku k jednomu a atomem dusíku ke druhému iontu železa.

Chelé = řecky klepeto raka nebo kraba, chelátový kruh vzniká, když je kov obklopen ligandem, který je schopen darovat kovu elektronové páry od dvou nebo více atomů a obepíná kov stejně jako krab (respektive jeho klepeto) kuličku na obrázku.

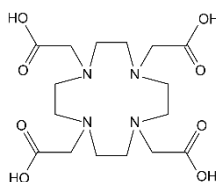
Makrocyclickým ligandem rozumíme uzavřený ligand, který je schopen darovat elektronový pár z více atomů ligandu. Typickými makrocyclickými ligandy jsou například:



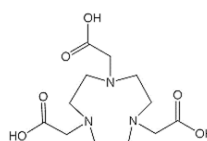
Cyklam



Cyklen



DOTA



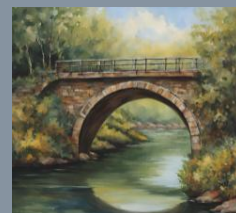
NOTA

Makrocyclickým ligandem je extrémnější případ chelátu. Chelatační činidlo nebo chelátor obepíná kov, ale není to uzavřený ligand, zatímco makrocyclický je zcela uzavřený.



Zůstává otázkou, kolik maximálně může mít centrální atom ligandů. To záleží na tom, jak je centrální atom velký a kolik má volných orbitalů, které jsou energeticky blízké orbitalům ligandů.

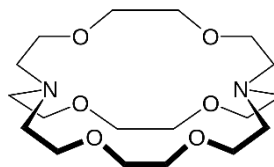
Monodentátní =
jednodonorový
ligand
Bidentátní =
dvoudonorový ligand
Polydentátní =
vícedonorový ligand



Komplexy, které obsahují chelátový kruh, mají oproti komplexům běžných monodentálních ligandů vyšší konstantu stability, neboť je těžší je rozložit. Analogicky platí, že makrocyclické ligandy vykazují větší stabilitu nežli cheláty.

Extrémní příklad makrocyclických ligandů jsou takzvané kryptandy...

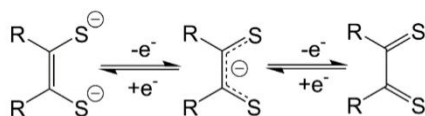
Kryptand, jak už název odvozen od krypty napovídá, tvoří extrémně stabilní komplex, ve kterém je kov uvězněn. Jak si lze všimnout, struktura je velmi podobná crownetherům, zásadní rozdíl je ten, že v případě, že něco nakoordinujeme do kryptandu, tak už to tam s největší pravděpodobností zůstane.



Když provedete reakci a nepovede se vám ten kov dostat přímo do centra těchto makrocyclických věcí (nebo si prostě jen hrajete s makrocycly a nechcete tam ten kov plně zakomplexovat, anebo je to reakční mezikrok před plnou komplexací) a namísto toho čouhá kov směrem ven z dutiny ligandu, tak jste vytvořili **out of cage komplex**.

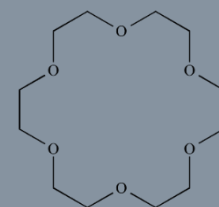
Protože představa trojrozměrného ligandu bývá náročná, dovolila jsem si přirovnat tyto komplexy ke kočce v krabici. Uvažujme nyní, že centrální atom je kočka. Všimněme si, že kočka je v centru krabice v případě kryptandu a makrocyclického ligandu. Když z té krabice může za nějakých podmínek odejít (ale moc se jí nechce – známe kočky a krabice), tak je to komplex makrocyclického ligandu. Pokud tu krabici zalepíme tak, že kočka nemá šanci z ní utéct (tzn. je v zásadě velmi pevně obepnutá ze všech stran), nazýváme ligand kryptandem. Pakliže zachytíme kočku skákat do (nebo vyskakovat z) krabice v momentě, kdy je „nad krabicí“ (může vyskočit ven i spadnout dovnitř), dá se považovat za out of cage komplex.

Redox non-innocent ligands – takzvaně redoxně ne-nevinné ligandy. Co znamená to ne-nevinné? Nemají přesně definovanou elektronovou strukturu. Je to něco podobného jako když máme benzen. Můžeme přesně říct, kde se ty dvojné vazby nachází? – nemůžeme, jsou takzvaně delokalizované. To samé můžeme například říct o struktuře ftalocyaninů nebo dithiolenů (viz obrázek).



V běžné terminologii se můžeme setkat ještě s **early transition metals** a **late transition metals**. Tyto pojmy jsou spojené s pozicí centrálního atomu v periodické soustavě.

Úplně posledním pojmem pro opravdové organometalické polobohy budiž **hapticita** $\eta^{\text{něco}}$. Hapticita udává, kolik sousedních atomů ligandu, které jsou vzájemně spojeny konjugovaným systémem vazeb, je koordinováno σ -vazbou k centrálnímu atomu. Trochu zavádějící, že? Nelamte si s tím hlavu. Je to termín, který si „organoprůkaři“ zavedli, aby rozlišili, jakým způsobem se jim například cyklopentadienyl koordinuje k centrálnímu atomu. Když se podíváte do kapitoly [Vztahová geometrie](#), tak zjistíte, že třeba vedle takového beryllia se dva cyklopentadienily nevleznou. Ale to už předbíhám.



Crownether



Makrocyclický komplex



Out of cage komplex



Kryptand

Souhrn zásadních pojmů kapitoly

Centrální atom = Lewisova kyselina, atom, ion kovu, který přijímá volný elektronový pár. Musí mít prázdný, energeticky dostupný orbital.

Ligand = Lewisova báze, atom, případně molekula, mající volný elektronový pár, který je ochotna sdílet s centrálním atomem.

σ -donor = typ ligandu, který daruje svoji elektronovou hustotu pouze ze svého orbitalu do orbitalu kovu ve směru spojnice atomů.

π -donor = typ ligandu, který kromě σ -donace daruje svoji elektronovou hustotu také z p-orbitalů do d-orbitalů kovu mimo spojnicí atomů.

π -akceptor = typ ligandu, který kromě σ -donace také přijímá elektronovou hustotu z d-orbitalů kovu do svých prázdných d- nebo π^* -orbitalů.

Koordinační číslo = počet vazeb, sdílených elektronových párů, které centrální atom přijímá; počet donorových atomů.

Denticita = počet elektronových párů (případně atomů s volnými elektronovými páry), kterými se ligand ke kovu váže.

Můstkový ligand = ligand spojující dva centrální atomy.

Chelát = ligand vážící se dvěma (a více) donorovými atomy, obepínající centrální atom.

Makrocyclus = uzavřený cyklický ligand obepínající kov.

Otázky k procvičení:

- I. Vlastními slovy, nejlépe bez hledání v textu, definuj vztah mezi centrálním atomem a ligandem.
- II. Prohlédni si periodickou tabulku a na základě velikosti atomů/iontů a počtu orbitalů urči, které prvky budou mít nejvyšší koordinační číslo.
- III. Když už jsme u toho koordinačního čísla. Jaké je nejvyšší teoretické koordinační číslo, kterého by známý prvek mohl dosáhnout?
- IV. Otázka, na kterou je zodpovězeno později v této příručce: Z jakého důvodu by mohl chelát/makrocyclus vykazovat vyšší stabilitu než monodentátní ligandy?
- V. **IMPOSSIBLE** otázka: Který prvek by se dal považovat za early transition metal a který za late transition metal? Jak je to s elektrony těchto vybraných prvků v d-orbitalech (který jich bude mít více a který méně)?

Počet vztahů a vztahových partnerů

Jak jsme již definovali, koordinační číslo udává počet vazeb, počet elektronových párů, které jsou navázány na centrální atom. Nicméně ještě jsme nedefinovali, kolik jich prvky mohou mít a jaké jsou jejich vazebné možnosti.

Zabrousíme teď ještě trochu do chemie anorganické, do p-prvků. Jak jistě víte, tak každý atom v p-prvcích může mít jen určitý počet vazeb dle jejich minimálního a maximálního oxidačních čísla.

Podle čeho určíme maximální a minimální oxidační stav ve skupině?

Alkalické kovy Lanthanoidy Přechodné kovy Polokovy Halogeny
Kovy alkalických zemin Aktinoidy Kovy Nekovy Vzácné plyny

Jak víme, tabulka je rozdělená dle periodicky se opakujících chemických vlastností. Když bychom vzali třeba dusík – leží v 15. skupině, má 5 valenčních elektronů což znamená, že...

... já můžu odebrat všech 5 elektronů a dostanu se na konfiguraci vzácného plynu He. To by dávalo N^V .

... já můžu odebrat pouze elektrony z p-orbitalů, což by dávalo oxidační číslo N^{III} .

... také ale můžu přidat 3 elektrony a dostat se na konfiguraci vzácného plynu Ne a na oxidační číslo N^{-III} .

Takhle bychom mohli pokračovat u všech p-prvků. U prvků jako je Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn vstupuje do konfigurace tzv. inertní elektronový „s“ pár, který stabilizuje nižší oxidační stav dané skupiny.

Docela fér poznámka z anorganické chemie je to, že když se podíváte na **p-prvky**, tak ve skupině stabilita **vyššího** oxidačního čísla **klesá**, zatímco u **d-prvků** stabilita **vyššího** oxidačního čísla ve skupině směrem dolů **roste**.

Možná si teď říkáte „to je moc pěkné Hanko, ale proč nám říkáš něco, co my už dávno víme?“ Takhle jednoduše se dají určit oxidační čísla p-prvků, ale co d-prvky?

Když se na to podíváme z anorganické stránky, se kterou jsme už trochu srozuměni, tak nejvyšší oxidační stav je +8, který se vyskytuje u osmia (ale zbytku skupiny ne), a druhý nejvyšší oxidační stav je +7 u skupiny manganu.

Takovou třešničkou na dortu je kation tetraoxido iriditý $[IrO_4]^+$ oxidační stav +9, ale to je zase výjimka ox. č., která jen potvrzuje pravidlo o stabilitě vyšších čísel ve skupině.

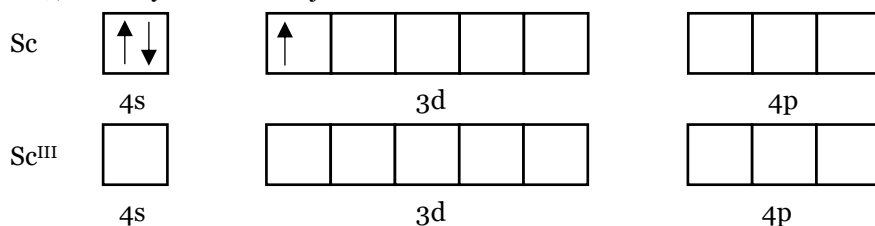
Co ale ty zbylé skupiny za manganem? Proč ta skupina železa preferuje oxidační stav +II, +III? Proč skupina niklu bude pravděpodobně mít ve sloučeninách +II, nebo vzácněji i +IV? Co to je za drogerii? Jak je na tom třeba taková měď? A hlavně, jak to vymyslím?

Schopnost vytvářet určité stabilní oxidační stavy souvisí s velikostmi ionizačních energií a elektronovou afinitou. Když bychom vzali třeba bor. Podle této logiky, kterou jsem zde teď prezentovala by mohl mít oxidační čísla +I, +III a -V.

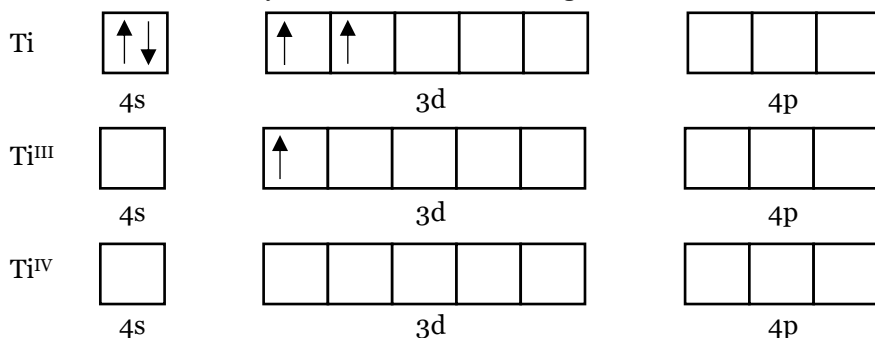
Elektronová afinita pro oxidační stav -V je velmi nízká a proto je pro nás nedostupný. Až vymyslíte stabilní sloučeninu s oxidačním číslem boru -V, dejte mi vědět, byli byste první!

Zkusme si
zvyknout na
udávání iontů kovů
přechodných a
vnitřně
přechodných
pouze
v konfiguraci **d^{něco}**
anebo **f^{něco}**.

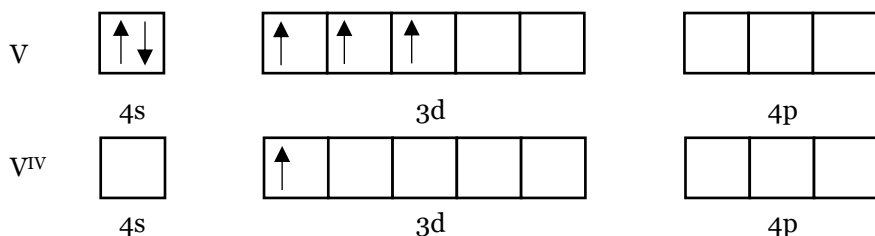
3. skupina: skupina skandia – číslo skupiny = maximální oxidační stav. Proč? Máme elektrony v dostupných s- a d-orbitalech. s-orbital obsahuje 2 elektrony a v tomhle případě d-orbitaly obsahují 1 elektron. Odštěpením těchto elektronů dostaneme Sc^{III} (případně Y^{III}), což taky lze zaznačit jako $\mathbf{d}^0$.



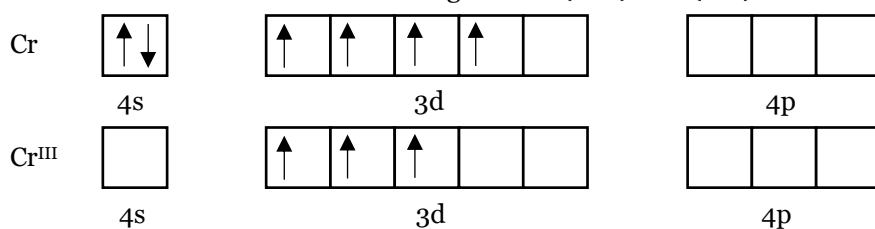
4. skupina: skupina titanu – číslo skupiny = maximální oxidační stav. Princip je obdobný jako u třetí skupiny. Můžeme odebrat 4 elektrony, vytvořit Ti^{IV} neboli $\mathbf{d}^0$, ale to není jediná možná varianta. Lze vytvořit třeba i Ti^{III} s konfigurací $\mathbf{d}^1$.



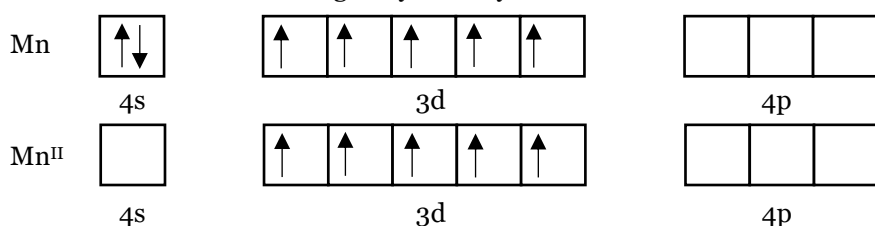
5. skupina: skupina vanadu funguje opět stejně jako předchozí dvě. Vanad má řadu oxidačních čísel. Pro další výklad je důležitý V^{IV} , který se vyskytuje v koordinačních sloučeninách jako vanadylový kation VO^{2+} , s konfigurací $\mathbf{d}^1$. Samozřejmě lze vytvořit $\mathbf{d}^3$ nebo $\mathbf{d}^2$ konfiguraci. Některé konfigurace naleznete v úlohách na procvičení.



6. skupina: skupina chromu má maximální oxidační stav VI, $\mathbf{d}^0$. Mimo jiné se běžně v koordinační chemii setkáme s konfigurací $\mathbf{d}^3$ (Cr^{III}) a $\mathbf{d}^4$ (Cr^{II}).



7. skupina: skupina manganu je tedy poslední skupinou, kde všechny prvky z ní lze „obrat“ o všechny elektrony (v tomto případě tedy o 7) a vytvořit oxidační stav VII. Typicky se setkáte v tomto textu s manganatými ionty $\mathbf{d}^5$.

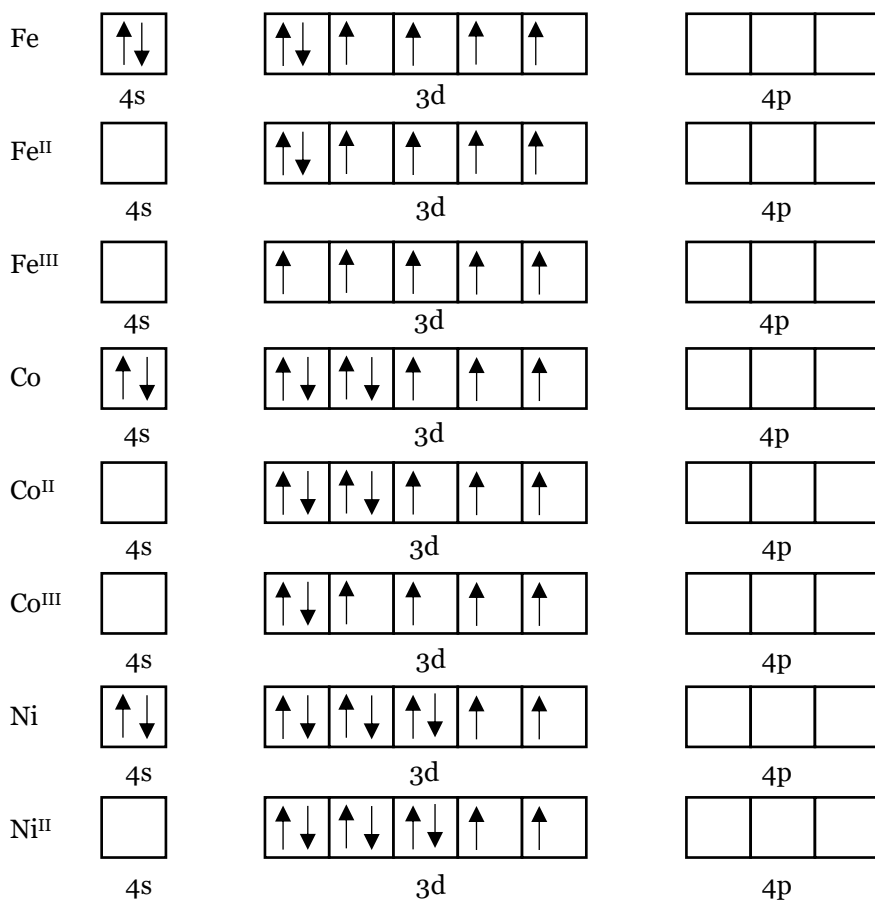


Upozornění pro skutečný anorganický polobohy, kteří tento text čtou: zabývám se běžnými oxidačními stavy. Je tedy pravděpodobné, že najdete konfiguraci, kterou zde nemám uvedenou a existuje. Jde mi o názorné pochopení konfigurací ve slovníku koordinačního chemika, rozhodně to není soutěž o vymyšlení konfigurací.

Kdyby byla, pravděpodobně byste vyhráli, neboť v koordinační chemii se i nemožné stává možným a těch oxidačních stavů je tam habaděj!

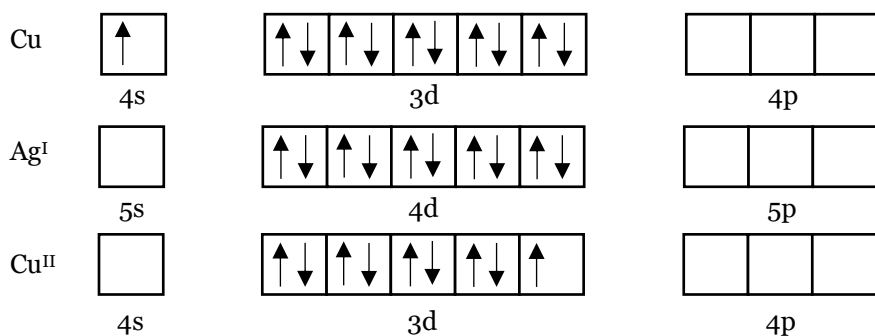
s-elektrony se odštěpují jako první, neboť mají vyšší energii oproti d-elektronům (jsou v orbitalu s vyšším hlavním kvantovým číslem)

8., 9., 10. skupina – triáda železa, a lehké a těžké kovy platinové. Zde už prvky nedosahují oxidační stav odpovídající číslu skupiny (tedy s výjimkou osmia). Běžně se setkáme s železem **d⁶** a **d⁵**, kobaltem **d⁷** a **d⁶** a niklem **d⁸**. Proč tomu tak je, to si vysvětlíme v kapitole *CFT neboli Crying Fixes it Temporarily a Partneři přicházejí a odcházejí...*



V tuto chvíli by mělo být zřetelné, že kov v elektroneutralní formě má vždy dva elektrony v s-orbitalu, které se při vzniku iontu odštěpují jako první – proto mají prakticky všechny ionty stabilní oxidační stav II. Vyšších stavů se dosáhne odtržením dalších elektronů z d-orbitalů. Další věc, která doufám, že je zřetelná, je to, že **když mluvíme například o d⁶, můžu myslet Fe^{II} nebo Co^{III}**. Ač je chemické chování z pohledu anorganické chemie těchto dvou iontů odlišné, díky tomuto zápisu se dají předpokládat obdobné vazebné možnosti kovů, tj. koordinační čísla.

U posledních dvou skupin, které jsem zde doposud nezmínila, tedy u skupin označených čísly 11. a 12., je princip stejný (jen zde jsou výjimky při obsazování s-orbitalu elektrony, kdy je stabilizována plně obsazená vrstva d-orbitalů, a díky tomu stabilizováno i oxidační číslo I.).

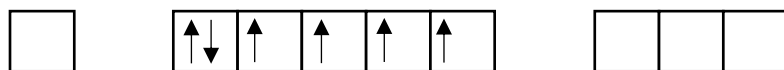


Proč jsme řešili konfigurace kovů? Proč jsem zde uvažovala i s- a p-orbitaly, se kterými se doteď nic nedělo? Nebojte se nyní...

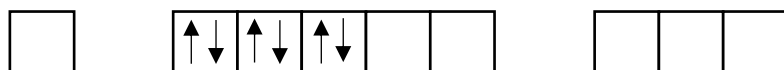
...Přichází jejich chvíle!

Uvažujme kov jako kuličku s nějakým zaplněním d-orbitalů, ke které se neúprosne přibližuje ligand. Ten ligand (stejně jako vy na narozeninové oslavě své kamarádky/kamaráda) má potřebu věnovat kovu (oslavenci) elektronový pár (dárek). Nyní se prosím zamyslete nad touto analogií. Kam ten dárek položíte? – Jasně, že někam k oslavenci, ale nemůžete ho dát na místo, kde už leží nějaký jiný dárek.

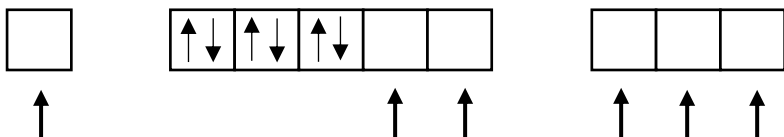
Nejdřív tedy musíme udělat místo pro dárky. To pro nás znamená vytvoření hybridních orbitalů.



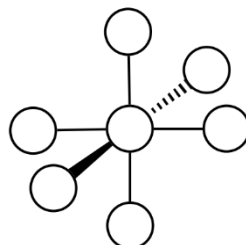
Takto zaznačenou konfiguraci **d⁶** si představte jako neuklizený stůl. Vy v podstatě „excitujete“ váš chlívek ze stolu na postel, nebo z postele na židli nebo... to je vlastně jedno, prostě to tzv. narychlo uklidíte.



Vytvoříte tedy takovýto prostor pro dárky (elektrony od ligandu).



Všude kde jsou šipky, tam je volná políčka, kam můžete položit dárek vaší kamarádce/kamarádovi (centrálnímu atomu). Na této úvaze je založena teorie valenční vazby (VB, valence bond theory). Když se na tuto situaci kouknete, zjistíte, že oslavenec je schopen přijmout 6 dáreků – **6 elektronových párů od ligandu**, hybridizace bude **sp^{3d²}** a tato hybridizace odpovídá tvaru **oktaedru**. Koordinační čísla a jejich geometrie bude probírána v následující kapitole. V tuto chvíli jde pouze o průkaznost vazebných možností iontů kovů. Tvarů v koordinační chemii je podstatně více a pochopení vaznosti v případě π -akceptorových ligandů již není úplně triviální záležitost.



Pojďme tuto kapitolu ukončit myšlenkou vyplývající z logiky věci:

Čím více elektronů kov má, tím méně má volných orbitalů a čím méně má volných orbitalů, tím spíše bude mít méně koordinačních partnerů.

Nicméně, jak uvidíme dále, tato myšlenka se neukazuje jako obecně pravdivá...

Toto zobrazení ilustruje valence bond theory aplikovanou Paulingem na Lewisovy představy o koordinačních sloučeninách a ukázalo se prakticky nepoužitelné, neboť do hry vstupuje i iontový příspěvek, ne všechny ligandy jsou silné natolik, aby došlo k takovéto „excitaci elektronů“ a hlavně jedině, co to z části může určit je tvar, a to ještě velmi vágně... proto se v dalších kapitolách budeme věnovat především teorii krystalového pole.

Otázky k procvičení:

- VI. Vyjmenuj příklady iontů/atomů kovů pro konfigurace

Příklady atomů/iontů kovů s danou konfigurací:	
d⁰	d⁶
d¹	d⁷
d²	d⁸
d³	d⁹
d⁴	d¹⁰
d⁵	d¹¹

- VII. Pro **d¹⁰ konfiguraci** urči předpokládaný tvar.
- VIII. Otázka, na kterou je zodpovězeno později v této příručce: Jaký tvar byste očekávali pro **d⁸ konfiguraci**?
- IX. **IMPOSSIBLE** otázka: Najdi komplexy karbonylů (ligandem je oxid uhelnatý, CO) první přechodné řady. Vysvětli jejich strukturu na základě počtu elektronů v komplexech.

Vztahová geometrie

Je několik různých způsobů, jak učit koordinační chemii. Bohužel v každém tom pochodu vám budou ze začátku chybět určité informace, které budou objasněny společně s postupným odkrýváním této *naprosto famózní* vědní oblasti. Rozhodla jsem se, že si nejprve probereme tvary a poté vyřešíme to zábavnější.

Aktuálně se v textu bude vyskytovat CFSE/LFSE, neboli stabilizační energie krystalového pole/stabilizační energie ligandového pole. Tyto pojmy jsou hlouběji vysvětleny v kapitole *Partneři přicházejí a odcházejí...* Aktuálně se smíříme s vysvětlením, že zaplňováním energeticky výhodných hladin stabilizujeme komplex, kdežto naopak zaplňováním energeticky nevýhodných hladin komplex destabilizujeme. Existují komplexy, které mají nulovou stabilizační energii, což znamená, že budou vytvářet tvary pouze na základě sterické (čili tak, aby si ligandy v prostoru moc nepřekážely).

Nejdůležitější premisa na celém konceptu tvaru koordinačních sloučenin: **Čím větší atomový poloměr, tím větší počet ligandů může centrální atom mít.**

Periodic table of elements with color-coded groups and a large arrow pointing downwards from the top left to the bottom right, indicating the trend of increasing atomic size.

Legend:

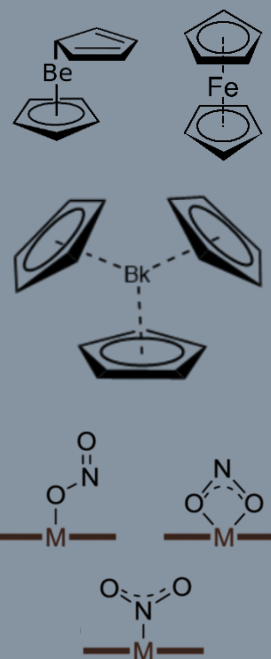
- Alkalické kovy (Alkali metals)
- Kovy alkalických zemin (Alkaline earth metals)
- Lanthanoidy (Lanthanoids)
- Aktinoidy (Actinoids)
- Přechodné kovy (Transition metals)
- Kovy (Metals)
- Polokovy (Metalloids)
- Nekovy (Nonmetals)
- Halogeny (Halogens)
- Vzácné plyny (Noble gases)

Tento trend lze například demonstrovat na aquakomplexech. Berylnatý kation je jeden z nejmenších, proto, ač to není úplně běžné, tvoří $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Přechodné prvky, hliník a hořčík vytváří aquakomplexy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$. Lanthanoidy tvoří aquakomplexy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ nebo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

To samé můžeme pozorovat i na „cenové“ chemii. Srovnat můžeme například beryllocen, ferrocen, uranocen a berkeliocen. Beryllium vytváří opravdu komický metalocen, kdy jeden cyklopentadienyl je koordinován zcela (η^5 , chcete-li) a druhý se drží jen jedním atomem (jednou „nožičkou“, η^1). Je to dáno tím, že se kolem něj celý ligand nevejde. Oproti tomu ferrocen je komplex se 2 cyklopentadienyllovými ligandy, a uranocen a berkeliocen obsahují 3 cyklopentadienyllové ligandy. Ale to už zacházím do organometaliky – mimochodem skvělý obor na studium, vřele doporučuji i pro milovníky organické chemie.

Atomový poloměr, čili to, kolik ligandů se vejde do bezprostřední blízkosti centrálního atomu, nicméně není jediná podmínka. Vlivem stabilizační energie mohou centrální atomy preferovat určité tvary.

Některé ligandy, jako je například NO_2^- (dusitanové anionty), se mohou koordinovat různými způsoby. Buď dusíkem, nebo kyslíkem, anebo vytváří čtyřčlenný chelátový cyklus. V případě, že se koordinují jako bidentátní, jsou prostorově velmi úsporné, tudíž se do bezprostřední blízkosti centrálního atomu vejde více ligandů. Nejenže jakási schopnost ligandu se smrsknout na co nejmenší prostor ovlivní koordinační číslo, ale takový ligand je schopen i ovlivnit tvar! Těmto ligandům se říká **short bite ligandy**. Haha, jakože *málo se zakusující ligandy*, jakože s malou pusinkou. Haha. Nikdo? – Dobře.

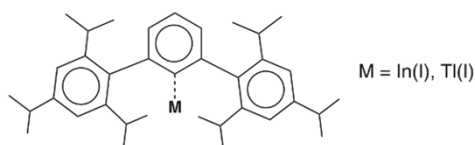


Tvar může taktéž ovlivnit **preorganizovaný ligand**. Což může být například naše kočka v krabici z kapitoly „Potřebujeme DEFINOVAT náš vztah.“. Prostě ligand, který už nějaký tvar má a kov se přizpůsobovat rozhodně nebude! Kov se přizpůsobí jemu.

Koordinační číslo 1



Na toto koordinační číslo je třeba objemného ligandu, který zcela obklopí kov a nebude schopen se koordinovat jinou částí. Obvykle je to nějaká objemná organika. Příkladem budiž ohavnost napravo (pokud se vyžíváte v organickém názvosloví – feel free si to pojmenovat, jen vás upozorňuji, že s něčím takovým se dostanete do kontaktu minimálně). Z těch asi 3 příkladů, které znám já, je tento poměrně rozumný. *Dobrá, tak 4 – pokud počítáte sloučeniny typu NH_4^+ jako komplex s jednou koordinačně-kovalentní vazbou, kde H^+ je centrálním atomem. Já třeba ne! Ale pokud se někdy budete hlásit na Přírodovědeckou fakultu UK, nebo na medicínu, tak NH_4^+ je dle přijímacích otázek komplex, jehož vazby se liší pouze způsobem vzniku. Není zač, máte 1 z 874 modelových otázek z chemie vyřešenou.*



Taktéž literatura velmi ráda do tohoto koordinačního čísla řadí vanadylový kation VO^{2+} který má na sebe ještě navázané 4 další ligandy. Této situaci se říká koordinace 4+1. Toto koordinační číslo je velmi neběžné a podle mě se v žádné středoškolské učebnici s tímto nesetkáte. (Věřte mi, dělala jsem průzkum učebnic v rámci mé bakalářské práce.)

Koordinační číslo 2



Opět se jedná o málo běžné koordinační číslo. Tvarem jsou tyto sloučeniny buď **lineární**, nebo **lomené**. Lomené jsou tehdy, pokud ligand obsahuje volný elektronový pár/páry, které mohou deformovat tvar $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$. Typickou konfigurací je d^{10} , kde je stabilizace ligandovým polem nulová (nebo případně konfigurace s malou stabilizací jako je d^9), tudíž tvarově se sloučenina uspořádá tak, aby si ligandy nepřekážely. Příkladem mohou být zase různé objemné ligandy, ale už i třeba $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ nebo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Toto koordinační číslo je tedy omezeno na Cd^{II} , Hg^{II} , Ag^I a Au^I .



Koordinační číslo 3

Toto koordinační číslo může mít 3 tvary: **trojúhelník**, **T-tvar**, a **trigonální pyramidu**. U p-prvků tyto tvary lze odhadovat dle počtu nevazebných elektronových párů. U d-prvků už to tak jednoduše odhadnout nelze kvůli rozložení antivazebných, nevazebných a vazebných hladin v molekulových orbitalech komplexu (kvůli náročnosti obsahu, čili aplikace LFT (Ligand Field Theory), jsem se rozhodla toto již do těchto skript nezahrázovat, budeme kroužit po povrchu teorie ligandového pole, odmítám jít do hloubky, myslím na vaše mentální zdraví, nebojte).

Trigonální pyramidu lze vnímat z pohledu koordinační chemie jako deformaci daného komplexu v závislosti na elektronové struktuře kovu a objemnosti ligandu. T tvar lze vnímat jako odvozený tvar od čtverce, kdy se objemné ligandy (nejběžněji v pevném stavu) nevejdou do okolí kovu 4. Hlavním tvarem pro k.č. 3 je ale trojúhelník, ve kterém si ligandy překáží nejméně. Těchto komplexů je málo. Tady mě napadá příklad $[\text{HgI}_3]^-$ nebo $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3]$.



Koordinační číslo 4

Toto koordinační číslo je velmi běžné. Tvarem může být buďto **tetraedr** anebo **čtverec**. U tohoto koordinačního čísla budu potřebovat, abyste prozatím vzali za fakt, že d^8

Udávám pouze výčet příkladů, pouze pro demonstraci tvarů a sloučenin. Absolutně není v možnostech tohoto textu obsáhnout veškeré typické sloučeniny v daných tvarech, běžně uváděné v učebnicích. Pokud by vás například systematika ligandů nebo schopnost koordinace určitého kovu zaujala, vřele doporučuji vyhledat články věnující se určitým příkladům. Anebo si můžete přečíst odbornější literaturu, než tu píši já.

Připomínám, jak znáte z chemie: anionty jsou větší než kationty... tyto demonstrační obrázky slouží k představě tvarů.

$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$

Tato sloučenina se využívá zejména v organické syntéze. Možná jste slyšeli o Suzukiho nebo Sonogashirově couplingu. Abych nemusela zabíhat do organiky, tak si představte, že potřebujete spojit dva uhlovodíky, který by spolu normálně nereagovaly. Co uděláte? – strčíte tam katalyzátor, který tento problém vyřeší za vás! Spousta palladnatých, platinových a zlatných komplexů v tomhle pracuje pro vás! Otázkou zůstává, jestli by tyhle věci nešlo dělat levněji? A to už je samozřejmě otázka na vás – budoucí koordinační chemiky.

konfigurace má s výjimkou iontu Ni^{II} čtvercový tvar. Přechodné prvky 5. a 6. periody jsou už výhradně čtvercové (vlivem CFSE). Nebojte se, všechno to do sebe zapadne, když nepřestanete číst!!! Prozatím si zapamatujte, že jsou to **d⁸** komplexy s velkým štěpením pole. Slibuji, že tyhle *random Hanka kecy* začnou dávat smysl. Věřte mi prosím.

Tetraedrické uspořádání mají zejména ligandy, které se nacházejí ve spektrochemické řadě ligandů (kapitola „*Zlato? Jakou barvu má tenhle komplex?*“) nalevo. Čili ligandy jako jsou například halogenidy, voda (pro B, nebo Be) a jiné kyslíkaté ligandy. Typickým příkladem jsou třeba jakékoliv chlorido komplexy $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ atp...

Posuneme-li se k niklu, nikl je divný. Nikl je jako taková vaše kamarádka jeden den a druhý den už zase ne. Každý známe minimálně jednoho takového člověka. Nikl může existovat jak v oktaedru, tak v tetraedru nebo čtvercově planárním komplexu. Toto závisí na síle štěpení pole. Jak se později dozvíme v kapitole *Kdo je pro mě ten pravý ligand?* dvojmocný nikl **d⁸** patří mezi ionty „jak se zrovna cítí“ dle HSAB.



Koordinační číslo 5

Koordinační číslo 5 má dva možné tvary, **trigonální (trojbokou) bipyramidu** a **tetragonální (čtvercovou) pyramidu**. Tyhle dva tvary mezi sebou mohou docela dobře přecházet. Berryho pseudorotace je jev, při kterém dochází k prohazování atomů v axiálních a ekvatoriálních polohách, tak rychle, že když pan Berry v 60. letech změřil nukleární magnetickou rezonanci jader ^{19}F pro PF_5 , naměřil namísto 2 píků jen jeden, který byl průměrem dvou zmíněných tvarů, protože se ligandy vyměňují moc rychle na to, aby bylo možné zaznamenat jeden nebo druhý tvar. Obecněji u všech se rychlému ději se dnes říká **fluxionalita koordinační sféry**.

Takže ještě jednou: Berryho pseudorotace – rychlé procházení ligandu na komplexu skrze dva tvary, a fluxionalita – je jakási pohyblivost ligandů ve všech směrech bez rozlišitelné změny prostorového uspořádání. Berryho pseudorotace je typická pro k.č. 5 a fluxionalita může být nalezena i u jiných k.č.

Zmatení dostatečně? Paráda. Teď vám řeknu, na čem závisí a kdy ten komplex bude preferovat tetragonální pyramidu a kdy trigonální bipyramidu.

Trigonální bipyramida to bude, pokud vyhrají stericke důvody (komplex se rozprostře tak, aby se ligandy co nejméně odpuzovaly). Příkladem může být $[\text{FeF}_5]$, nebo $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ a $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$. Nebo jakýkoliv jiný komplex se stericky náročnými ligandy, co může dle VB teorie skončit na koordinačním čísle 5.

Tetragonální pyramida to bude, pokud si to ligand vynutí, takže například železo v hemoglobinu bez kyslíku, nebo jakýkoliv tetradentátní ligand + jeden ligand navíc. Anebo například oxo komplexy se 4 ligandy jako je $[\text{Re}(\text{O})\text{Br}_4]$ nebo $[\text{V}(\text{O})(\text{SCN})_4]$.

Za to, že moje čmárání tvarů není perfektní se omlouvám. Dovolila jsem si tam vložit „rovinu“, aby byl tvar zřejmější.

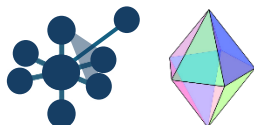
Obecně lze říct, že je to tetragonální pyramida, pokud tam máte vázaný třeba kyslík přes dvojnou vazbu, nebo dusík přes trojnou a pak máte slaběji vázané 4 ligandy.

Koordinace číslo 6



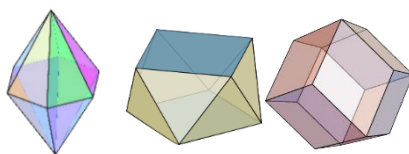
Nejběžnější koordinace číslo pro přechodné prvky. **Oktaedrický tvar** je preferován pro většinu komplexů. Pak ještě existuje **trigonální prisma**, což je vlastně jen oktaedr s jednou stěnou otočenou o 60°. Zástupci jsou samozřejmě všechny Wernerovské komplexy... takže trojmocné kobalt d^6 a chrom d^3 s různým poměrem chlorido a amino ligandů. Pak taky čtyřmocná platina d^6 zejména s monodentátními ligandy. Příkladů je enormní množství. Napište do Googlu, že chcete oktaedrické komplexy, a bum, hned máte 20 příkladů. Já jsem našel líná, abych vám je sem všechny psala, ale co vám sem napíšu je to, kdy komplexy preferují trigonální prisma – jsou to komplexy se třemi dithiolenovými ligandy, které byly zmíněny dříve u redoxně ne-nevinných (non-innocent) ligandů.

Koordinace číslo 7



Tohle je takové zajímavé koordinace číslo. Pro běžné d-prvky je to moc a pro lanthanoidy je to málo. Už jen z tohohle by vám mělo dojít, že půjde o malé ligandy vázané na d-prvky, které se nacházejí nalevo v tabulce (protože mají větší poloměr). Pro tyto prvky je tak trochu charakteristický tvar **pentagonální bipyramidy**. Příklady komplexů budiž $[ZrF_7]^{3-}$, $[HfF_7]^{3-}$, $[TaF_7]^{2-}$ nebo třeba zirkoničitě a rhenitě hydrido komplexy nebo aquakomplex skanditů.

Další tvar pro k.č. 7 je „**očepičkovaný oktaedr**“. Hej já si to fakt nevymýšlím. Z jedné stěny oktaedru je navázaný další atom. Google je váš kámoš. Napište „one capped octahedron“ a uvidíte, jaké stvůry na vás vylezou.



Koordinace číslo 8

Tady je těch možností více. Buďto to může být **hexagonální bipyramida**, **krychle**, **tetragonální antiprisma** anebo **dodekaedr**. Krychle je z těchto tvarů nejméně běžná, protože tam je velká sterická zábrana. Totéž platí pro hexagonální bipyramidu. Energetické rozdíly mezi zbylými tvary se stírají, tudíž jeden útvar může přecházet v druhý. Tohle koordinace číslo již není vhodné pro malé ionty, protože se kolem nich tolik ligandů nevejde. Typickým příkladem jsou aquakomplexy lanthanoidů na konci řady. Čtvercové antiprisma tvoří zejména ligandy preorganizované jako je další naše krabice (s kočkou) **DOTA** anebo různě substituovaný cyklen a cyklam s lanthanoidy.

Koordinace číslo 9

Ještě absurdnější tvar, než je očepičkovaný oktaedr najdeme zde, a to je **tříkrát očepičkované trigonální prisma**. Příkladem takových komplexů jsou zase velké kationty d-prvků a malé ligandy, jako jsou například hydridy. U velkých lanthanoidů a aktinoidů najdeme **čtvercové antiprisma s čepičkou**, kde typickými komplexy mohou být komplexy ligandu DOTA s jednou dodatečnou molekulou vody. Vlivem Ln-kontrakce se někde u europia mění k.č. z 9 na 8.

Vyšší koordinace čísla

Vy úchylové! Vám tenhle výčet nestačil? Já u něj málem 3x usnula. No dobře, tak tedy se pojďme podívat na skutečné *chuťovčičky* koordinace chemie.

Alfred Werner je švýcarský chemik, zakladatel koordinace chemie. V roce 1913 získal Nobelovu cenu za návrh oktaedrické struktury komplexů přechodných kovů.

Příklady oktaedrických komplexů:

Wernerovské komplexy: čili Co^{III} a Cr^{III} s různými poměry amoniaku a chloridů.

Pak třeba hexahalogenidy těžších d- i p-prvků...

Pak třeba aquakomplexy...

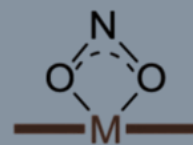
Prostě je jich hodně.

Tyhle tvary jsou již dost náročné na představu.

Prosím, nic si z toho nedělejte, jestli v té pseudo kouli nevidíte dodekaedr – já taky pomalu ne. Proto, když dovolíte, tu skončí obrázky (hlavně protože už nemůžu žádné pěkné najít ani vytvořit).

Energetický rozdíl se zde stírá. Oba tvary jsou skoro stejně náročné a mohou v sebe přecházet.

Tady už bacha! Dostáváme se totiž do bodu, když je potřeba mít energeticky blízké volné f-orbitály kovu. Proč? No kolik mám orbitalů valenční slupky u první přechodné? – 9 a to ještě počítám s tím, že jsou všechny úplně prázdné. Takže první přechodná řada je *totálně z obliga*. Druhá přechodná řada – ok, ale přátelé, uvědomte si jednu věc, potřebujete sakra velký ion! Já hraju u zkoušek na jistotu a vždycky, když se mě někdo zeptá, jaký ion bych vzala, kdybych měla vytvořit vyšší koordinační číslo, tak беру olovo (protože můžu), 3. přechodnou řadu a velké lanthanoidy a aktinoidy. Co k nim? *Hele, jistota desetinásobku* jsou short bite ligandy neboli málo se zakusující ligandy – haha, stále nikdo? Jo já vím mám špatný smysl pro humor. Short bite ligandy se většinou koordinují jako bidentátní s hrozně malým úhlem mezi těmi 2 donory. Příkladem koordinačního čísla 10 budiž $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ kde, *když se na to podíváte okem vládního zvěda*, zjistíte, že k europiu se koordinují 2 kyslíky z jednoho dusičnanového aniontu za vzniku 4-členného velmi úzkého cyklu. Tím, že tyto ligandy jsou tak prostorově úsporné, se jich do koordinační sféry vejde hodně. Příkladem pro koordinační číslo 12 budiž $[\text{Pr}(\text{18-crown-6})(\text{NO}_3)_3]$. Kde, jak si můžete všimnout, máme náš ligand crownether koordinovaný 6 kyslíky a 3 prostorově úsporné ligandy. Tohle už jsou ale totální šílenosti! Opusťme nyní šílené věci a pojďme na něco méně šílené.



Výměna polohy (izomerie) partnerů

V koordinační chemii existuje řada izomerií. Izomerie ionizační, koordinační, ligandová, vazebná, konformační. My se zaměříme na ty nejzásadnější – **geometrickou** a **optickou**.

Geometrická izomerie: souvisí s uspořádáním ligandů na daném útvaru.

Fac izomerie (3+3)

- Faciální izomerie, kdy stejné ligandy obsazují trojúhelníkovou stěnu oktaedru.

Mer izomerie (3+3)

- Meridián neboli místní nebeský poledník je hlavní kružnice na nebeské sféře procházející póly a zenitem pozorovatele* – by vám řekla Wikipedie. Já vám řeknu, že tři ligandy obsazují vrcholy spojené přes půlku kružnice. A ještě vám k tomu dám obrázek!

Cis (2+4), (2+2)

- Izomerií *cis* rozumíme izomerii, kdy dva stejné ligandy spolu sousedí.

Trans (2+4), (2+2)

- Izomerií *trans* rozumíme izomerii, kdy jsou dva stejné ligandy vzájemně protilehlé.

Optická izomerie: je „obdobná“ jako optická izomerie v organické chemii, akorát že tady je dost těžké vytvořit chirální centrum (čili mít třeba 6 různých ligandů na jednom atomu kovu – je to synteticky velmi těžký úkol), nicméně můžeme pozorovat rozdílné zatočení chelatujících ligandů.

Jako první znázorněný izomer je izomer „*levotočivý*“. Značí se velkým řeckým písmenem lambda jako Λ -izomer. Poznáme ho tak, že když si představíme volant, tak chelátové cykly směřují doleva – tudíž „volantem“ budeme točit doleva.

Druhý izomer je „*pravotočivý*“. Značí se velkým řeckým písmenem delta jako Δ -izomer. Poznáme ho analogicky stejně jako ten levotočivý, akorát v tomto případě zatáčíme doprava.

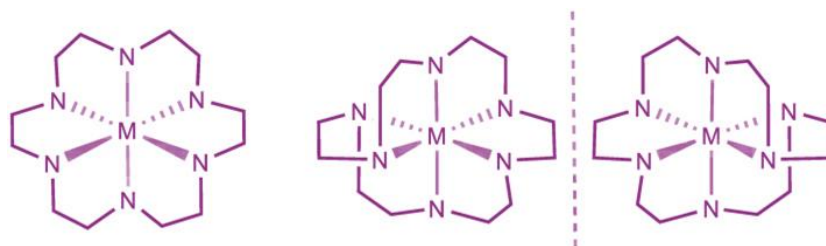


Všimněte si prosím, jak vám ty *organicky zažité pojmy* dávám do uvozovek. **Optická izomerie u komplexů je daleko komplikovanější než jen tohle.**

Nám ale bude stačit Δ a Λ (což označuje tzv. absolutní konfiguraci komplexu).

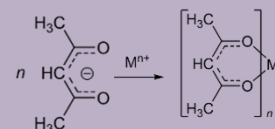
Otázky k procvičení:

- X. Určete k.č. následujících komplexů:
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$, $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{O})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- XI. Odhadněte tvary komplexů z otázky X.
- XII. Nakreslete dva různé izomery těchto komplexů:
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{Br})_3(\text{Cl})_3]$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (taktéž $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$)
- XIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Jsou tyto komplexní částice opticky aktivní?

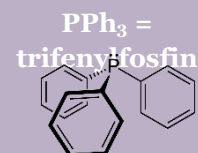


- XIV. **2. IMPOSSIBLE** otázka (protože můžu dát 2): nAjDi VeŠkErÉ oKtAeDrIcKé KoMpLeXy. (Dělám si legraci! Ale schválně zkuste navštívit ty internety kolik tam těch komplexů uvidíte!)

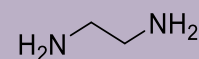
acac =
acetylacetonato
ligand



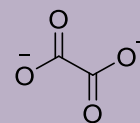
PR_3 = fosfin
s nějakým
substituentem R



en = ethylendiamin



ox = oxaláto ligand

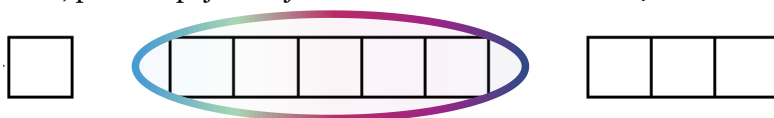


CFT neboli Crying Fixes it Temporarily

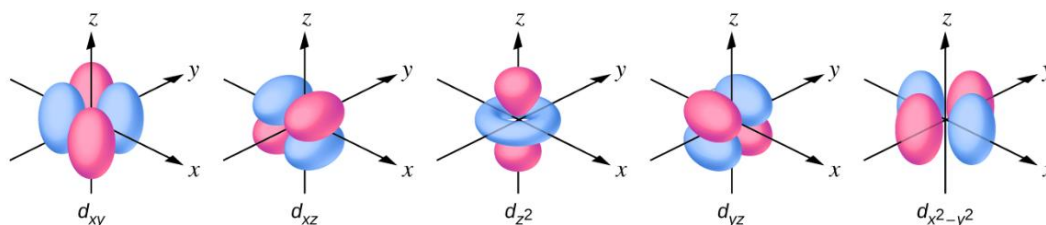
Teorie valenční vazby (závěr kapitoly *Počet vztahů a vztahových partnerů*) dobře popisuje přiblížení ligandu k centrálnímu atomu v případě, že by orbitály měly stejnou energii. Jak již bylo zmíněno, zanedbává to iontový příspěvek a řadu vlastností komplexů kovů. Toto zjednodušení bohužel nevysvětluje barevnost sloučenin, jejich magnetické vlastnosti ani stereochemii (čili tvar daného komplexu u složitějších ligandů).

V roce 1929 Hans Bethe rozšířil metodu valence bond na elektrostatický model. Jeho cílem bylo studovat vliv elektrostatického pole iontové mřížky na energii d-orbitalů. Dle iontové mřížky se této teorii říká teorie krystalové pole neboli **Crystal Field Theory**.

Teorie krystalového pole aproximuje ligand jako **bodový náboj**. Tyto bodové náboje (v počtu odpovídajícím koordinačnímu číslu) poté přibližuje z různých stran ke kovu dle tvaru komplexu. Následně sleduje, co se s orbitály děje. (Je mi jasné, že nyní plníte název kapitoly na 120 %, proto to pojďme zjednodušit a na něčem ukázat.)



V této části se budeme věnovat pouze d-orbitalům, jejich tvaru a orientaci v prostoru.



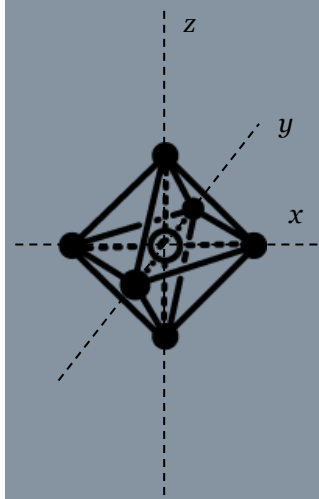
Uvažujme nyní, že jsme kulička atomu kovu a máme na sobě naskládané všechny tyto d-orbitály. Představme si, že jsme (jako ta kulička) ve vzduchoprázdnu, chcete-li ve vakuu. Volně se pohybujeme, nic na nás nepůsobí. Jakou budou mít orbitály energii? – Přesně tak, moc vysokou asi ne.

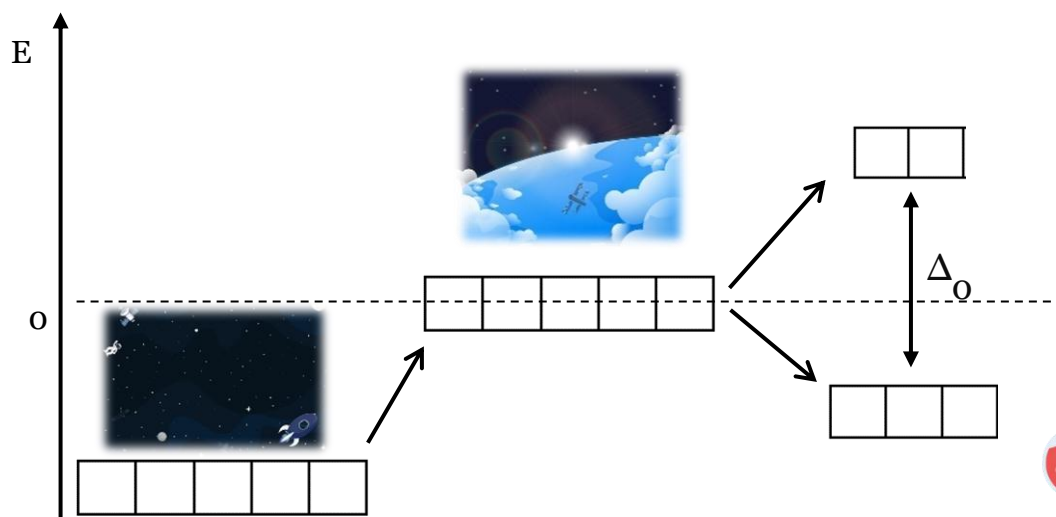
Tuto kuličku nyní přemístíme do atmosféry. Rovnoměrně okolo nás proudí dusík, kyslík, vzácné plyny a oxid uhličitý (pojďme počítat s tím, že se nic z toho nekoordinuje, ač by to nebyla pravda). Naše energie bude stoprocentně vyšší, než byla ve vakuu. Již na nás ze všech stran něco působí, co má taky někde nějaký záporný náboj jako máme my v orbitalech, takže už to není tak výhodná oblast výskytu jako to bylo ve vakuu. Tato energie se považuje za nulovou, neboť už je to reálné prostředí, se kterým se běžně můžeme dostat do styku. Symetrii orbitalů se říká v tuto chvíli sférická (nebo kulově symetrická).

Teď si představme situaci, že jsme vhozeni do roztoku. Kde se k nám z různých stran přibližují bodové náboje, ty jsou elektrostatickými interakcemi přitahovány k nám. Nyní již není cesta zpět! Budeme muset tu komplexní sloučeninu vytvořit! **Mimo ty přitažlivé síly vnímáme ještě síly repulzní.** My jakožto kov máme nějaké elektrony v orbitalech. Když se přiblíží bodový náboj a narazí na orbital s elektronem, zvedne se energie orbitalu (elektron v něm ubytovaný cítí elektrostatickou repulzi k přistupujícímu náboji). Pakliže ze směru nějakého orbitalu naopak odstraníme molekuly se záporným nábojem, pak energie orbitalu klesne (elektron není ničím odpuzován).

Pro vznik **oktaedrického** komplexu se bodové náboje přibližují po osách x , y a z . Při pohledu na orbitály kovu si můžeme všimnout, že na osách leží d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$. Když se k těmto osám orbitalům přiblíží bodový náboj, zvýší se jejich energie oproti základnímu (degenerovanému, tomu sférickému) stavu. Oproti tomu bodový náboj se k meziosním orbitalům d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} nepřibližuje, což je činí energeticky výhodnými.

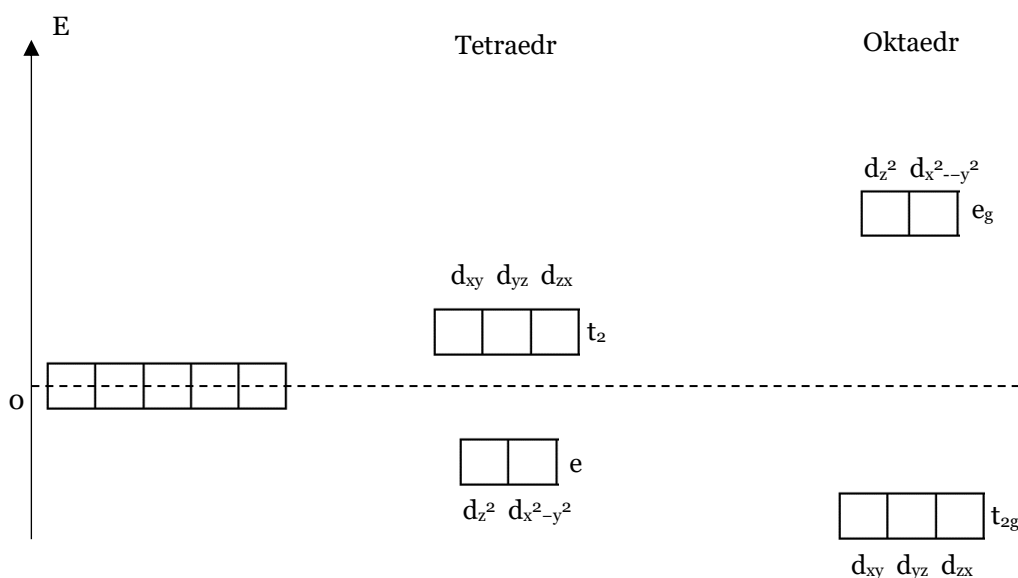
Orbital = prostor,
kde se s určitou
vysokou
pravděpodobností
nachází elektron
daného atomu





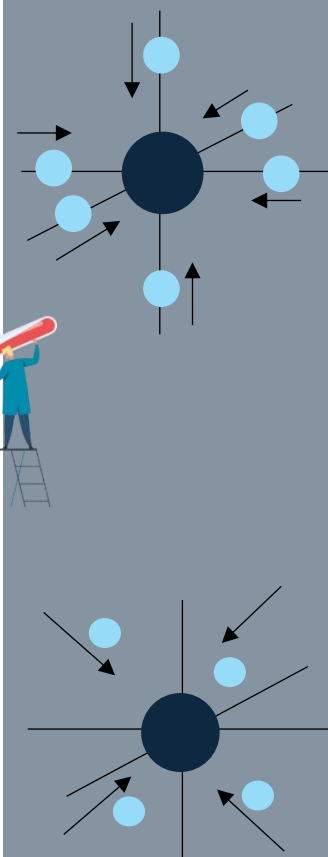
Veličině Δ_o se říká **síla krystalového pole** (index naznačuje, že se jedná o oktaedrickou symetrii). Označuje to energetický rozdíl mezi hladinami orbitalů. Velikost štěpení závisí jak na centrálním atomu, tak i na ligandech.

Štěpení polem není u všech tvarů koordinačních sloučenin pochopitelně stejné. Uvažujme nyní tetraedr. Ligandy, čili bodové náboje, se přibližují k iontu kovu ve směru mezi osami. Hladiny budou štípány opačným způsobem, než tomu je u oktaedru. Tetraedr má zároveň menší počet ligandů – tedy záporných nábojů – než oktaedr, a elektrostatické interakce jsou tím pádem slabší. Síla pole je proto také menší, $\Delta_T = 4/9 \Delta_o$.



Další geometrie, kterou má smysl uvažovat, je **tvar čtverce**, který sem nezakreslím, neboť vymyslet štípání polem je jednou z úloh. Samozřejmě jakýkoliv tvar, který si dokážeme představit, má určité štípání polem. Podle štípání jsme poté schopni určit magnetismus anebo případně barevnost sloučenin.

Ještě než propojíme všechny naše znalosti dohromady a otevřeme kapitulu barevnosti, *na kterou se musíte těšit asi úplně ze všeho nejvíce*, dovolte mi vás navnadit na trochu té komplexní termodynamiky v podkapitole *Partneři přicházejí a odcházejí...*



Značení hladin orbitalů jako je například a_{1g} , t_{1u} , e_g , t_{2g} atp., na které se dá v literatuře u krystalového a ligandového pole narazit, souvisí s (ne)degenerací, symetričností a asymetričností vůči nějakému prvku symetrie. V normálním životě se s tím chemik nepotká, a když vám říkám já (docela cvok), že tomuhle rozumět nechcete, tak mi prosím slepě věřte a označení daných hladin prostě berte jako fakt.

Partneři přicházejí a odcházejí...

Stabilizační energie krystalovým polem

Mluvili jsme o štěpení polem pro oktaedrické a tetraedrické komplexy. Po skončení této kapitoly se při zpracování domácího úkolu dozvíte i štěpení pro pole čtvercově planární! Nyní je potřeba vysvětlit si k čemu to vlastně je.

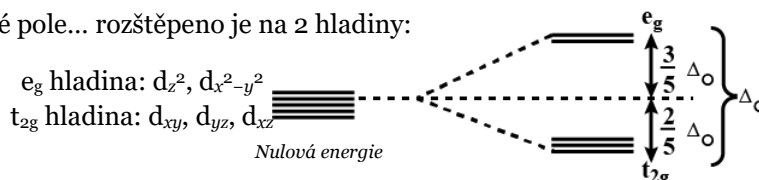
V kapitole *Počet vztahů a vztahových partnerů* jsme narazili na otázku, jaká oxidační čísla komplexů budou stabilní. Na to, abychom mohli řešit tuto problematiku, bychom potřebovali vědět, jak se orbitály kovu chovají v roztoku, jakým způsobem se štěpí – že nejsou degenerovány (jako v přístupu valence bond) a jaké tvary v koordinační chemii máme.

Ted', když už to víme, můžeme řešit ty skutečné otázky!

V podstatě bychom mohli sestavit komplex jakéhokoliv centrálního atomu, v jakémkoliv oxidačním stavu. Říkám v podstatě. Má to samozřejmě několik omezení. Centrální atom musí mít nějakou velikost pro dané koordinační číslo, musí mít dostupné prázdné orbitály a musí taky **nějakou dobu** vydržet v komplexu s daným ligandem! Musí si s ligandem sednout stejně tak, jako si sednete vy s vaší partnerkou/partnerem nebo kamarádem. Tomu se budeme věnovat v kapitole *Kdo je pro mě ten pravý ligand?*

Jak jen tak od pohledu na konfiguraci poznáme, bude-li daný kov tvořit termodynamicky stabilní komplex, nebo jestli se nám komplex rozpadne? To zní jako otázka, na kterou nelze jednoduše odpovědět. Opak je pravdou. V předchozí kapitole jsme probrali něco, čemu se říká síla krystalového pole. Tahle veličina má pro kovy s určitým počtem elektronů určité hodnoty, dle nichž lze soudit stabilitu dané konfigurace. Dokonce to má i velmi jednoduchý výpočet! Takže nejen, že můžete odhadnout tuto **STABILIZAČNÍ ENERGIÍ KRYSTALOVÉHO POLE (CFSE)**, vy si ji můžete i vypočítat! *No není to skvělé? – je to naprosto úžasné!*

Pojďme se podívat na oktaedrické pole... rozštěpeno je na 2 hladiny:



V případě, že by byly hladiny degenerovány, čili okolí iontu by bylo kulově symetrické – stabilizační energie by se rovnala nule. Neboť se nikde nemění energie – přidáním elektronu na nulovou energetickou hladinu – nic se nestane, překvapivě.

Jenže my jsme v reálném roztoku. Máme tedy rozštípnuté oktaedrické pole a veličinu, která se nazývá „síla ligandového/krystalového pole“. Tato veličina se skládá ze 2 částí (stíháte jo? 2 části, 2 hladiny o různé energii).

Tři orbitály se zápornou energií (energeticky výhodně posazené): každý s hodnotou $-2/5 = -0,4 \Delta_o$

Dva orbitály s kladnou energií (energeticky nevýhodně posazené): každý s hodnotou $+3/5 = +0,6 \Delta_o$

(koeficienty $-2/5$ a $3/5$ odpovídají zákonu zachování energie, celková energie systému musí zůstat stejná)

Co se stane, když přidáme elektron?

Elektron budeme logicky přidávat na energeticky výhodnější hladinu. Konfigurace **d¹** tedy bude stabilizována jedním elektronem, CFSE bude $0,4 \Delta_o$. To není zrovna moc.

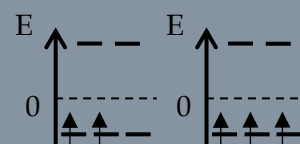
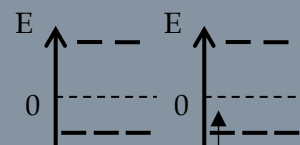
Přidáme-li elektrony dva, CFSE bude $0,8 \Delta_o$, **d²** už bude stabilnější nežli **d¹**. Pokud máme elektrony tři (**d³**) – roste stabilizace na $1,2 \Delta_o$. Co má konfiguraci **d³**? Chromité a manganitové ionty. Zkuste někdy do hexaaquakomplexu chromitého lít třeba takový

Výpočet
stabilizační energie
krystalového pole
v oktaedru

CFSE (nebo LFSE)

$$= (n_{t_{2g}}) \cdot 0,4 \Delta_o - (n_{e_g}) \cdot 0,6 \Delta_o$$

n = počet elektronů na
dané hladině



amoniak nebo jakýkoliv jiný ligand. Substituce ligandu na komplexu je „většinou“ spjata se změnou zbarvení. Dávám to do uvozovek, jelikož může dojít ke změně např. v UV oblasti.

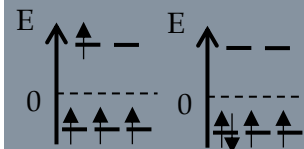
Nebude se dít dlouho nic. Vlastně pokud to nezačneme zahřívat nebo to nezalijeme něčím, co substituci urychlí. Uvidíme stále zelené zbarvení. Nicméně dobře, to jsme se dostali do kapitoly o barevnosti. Tam ale ještě nejsme! Takže zatím si pamatujeme: **d³ chromitý ion** je stabilní.

Dostali jsme se na zlomový bod, přátelé! Konfigurace **d⁴**: co s ní? Kam dáme ten elektron? Vpravo na obrázku máme znázorněné dvě možnosti. Která z nich je správně?

Já bych se s těmi šipečkami nekreslila, kdyby byla jedna z nich špatně. Obě jsou možné. Jak to? Už jsme si řekli něco o síle krystalového pole... že závisí na centrálním atomu/iontu, a zároveň i na ligandu. Aktuálně řešíme **CFSE pro 1. přechodnou řadu**.

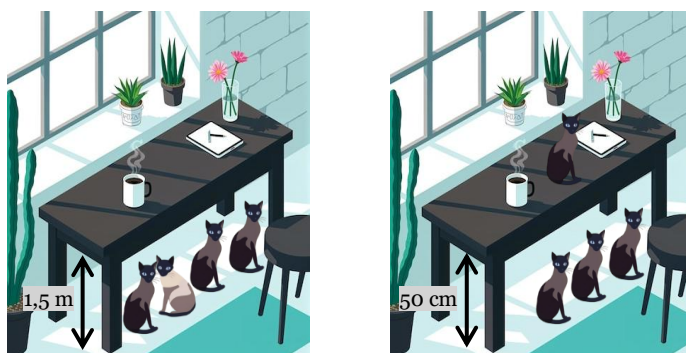
V první přechodné řadě je menší štěpení polem než ve druhé vlivem velikosti atomu kovu. Proto je docela pravděpodobné, že ty hladiny budou občas docela blízko u sebe. Když je u kovu ligand, který štěpí pole málo, tak elektron zaplní hladinu e_g přednostně. Této situaci se říká **vysokospinový komplex nebo high spin komplex (HS)**. Energie párování elektronů v orbitalech je větší nežli energie štěpení.

Když je u kovu ligand, který štěpí pole hodně, tak elektron zaplní přednostně t_{2g} hladinu. Této situaci se říká **nízko-spinový komplex (low spin komplex, LS)**. Energie párování je menší než energie štěpení.



HS komplexy mají
 $E_p > E_\Delta$
LS komplexy mají
 $E_p < E_\Delta$

Hanko, prosím tě! Jednodušeji!



Představme si nyní, že štěpení polem je stůl. Pod stolem jsou tři pelíšky (orbitaly), v nichž jsou tři kočky. A čtvrtá kočka je ten elektron, který si vybírá kam se zaplní. V případě, že je štěpení pole malé (takže obrázek vpravo) kočka snadno vyskočí na stůl, aby nemusela být s ostatními kočkami pod stolem (v pelíšku s jinou kočkou). V takovém případě mají všechny elektrony stejný spin, což je energeticky nejvýhodnější (Hundovo pravidlo), a proto má kočka na stole stejnou barvu jako kočky pod stolem. Situaci, kdy kočka nemusí překonat tak velkou vzdálenost a snadno vyskočí na stůl nazýváme **vysokospinový komplex (HS)**, protože celková orientace kočičích hlaviček je větší (všechny míří do místnosti) než v následujícím případě. Pakliže by kočka musela překonat moc velkou vzdálenost, takže by jí to stálo velké úsilí, zůstane radši (v pelíšku) pod stolem vedle jiné kočky (jiného elektronu). Musí ale mít opačný spin (proto jiná barva a orientace kočky). Tuto situaci nazýváme **nízko-spinový komplex (LS)** – celkový součet orientací kočičích hlaviček je nižší (jedna míří ke zdi) než v předchozím případě.

Nyní se vrátíme ke konfiguracím. Vysokospinové a nízko-spinové komplexy lze řešit od **d⁴** do **d⁷**, pak již bude zaplňování orbitalů totožné. S tím, že přidáváním elektronů do spodních hladin roste CFSE. Nejvyšší stabilizaci krystalovým/ligandovým polem pozorujeme u **d⁶ nízko-spinových komplexů**. To jsou komplexy, které jsou extrémně termodynamicky

stabilní. **A pakliže stabilita roste v tabulce dolů a se zvyšujícím se ox. stavem...**
pak nejstabilnější komplexy z d-prvků bude mít...?

To vám neřeknu :) (Ok. Řeknu, ale později. Teď to zkuste vymyslet sami!)

U konfigurace **d⁵** HS pozorujeme nulovou stabilizaci ligandovým polem danou rovnoměrným rozložením elektronů do orbitalů takovým způsobem, že se vzájemně vyruší. Můžeme si zkusit vypočítat:

$$\text{CFSE}(\text{d}^5 \text{ VS}) = (n_{t_{2g}}) \cdot 0.4 \Delta_o - (n_{e_g}) \cdot 0.6 \Delta_o$$

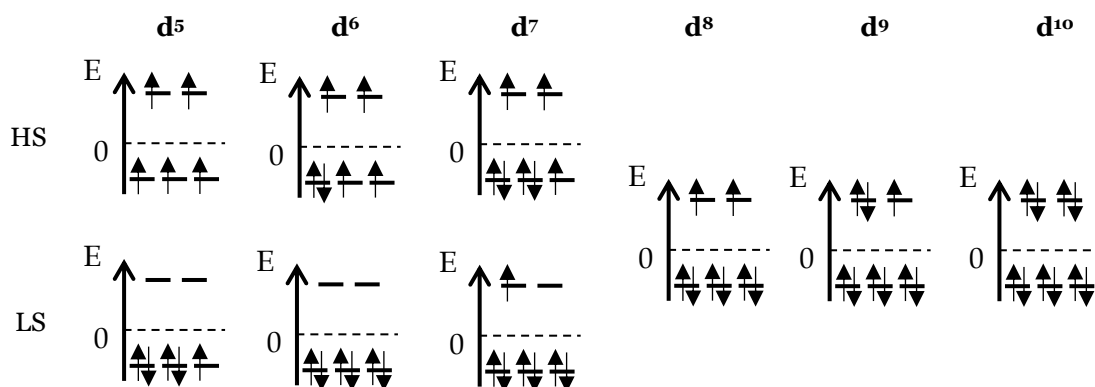
$$\text{CFSE}(\text{d}^5 \text{ VS}) = 3 \cdot 0.4 \Delta_o - 2 \cdot 0.6 \Delta_o$$

$$\text{CFSE}(\text{d}^5 \text{ VS}) = 0 \Delta_o$$

d⁵ VS konfigurace se tedy chová, jako kdyby byla kulově symetrická. Obdobně se chovají i konfigurace **d⁰** a **d¹⁰**. Důvod je zřejmý. Konfigurace bez elektronů nemá nic, co by pomáhalo stabilizaci či destabilizaci pole. Zároveň konfigurace s plně zaplněnými d-orbitály má stejně jako **d⁵ VS** vynulovanou stabilizační energii pole.

Poznámka ze stereochemie – komplexy s nulovou stabilizační energií ve svém rozmístění uvažují pouze sterické důvody. Komplexy s různými elektronovými možnostmi kovu preferují určité tvary. Například **d⁸** preferující čtvercově planární tvar.

Zaplnění elektronů u zbylých konfigurací:



Z následujícího schématu lze vypožorovat, že maximální stabilizace bude u nízkospinové konfigurace **d⁶**. **d⁸** komplexy poté preferují **čtvercové** uspořádání, neboť i přesto, že se tato konfigurace může zdát z pohledu LFSE stabilní, existuje ještě výhodnější uspořádání pro 8 elektronů. Komplexy s konfigurací **d⁹** (**d⁴ VS**, **d⁷ NS**) podléhají distorzi, o které jsme si něco málo řekneme v kapitole [Rozcházíme se! Komplexní kinetika a termodynamika vztahových interakcí](#).

Otázky k procvičení:

- XV. Určete, komplex jakého kovu z tabulky bude nejvíce stabilní. Zvažte veškeré aspekty, které jsem vám k tomu poskytl.
- XVI. Spočítejte CFSE pro Wernerovské „komplexy“ (tedy spočítejte LS Co^{III} a Cr^{III} stabilizační energii krystalovým polem pro oktaedr).

Jak začít? – Určím konfiguraci, podívám se, zda jsou HS nebo LS (ach, mám to zadáno výborně! Hanko ty fakt myslíš na všechno!), kouknu se (teď ještě můžeme podvádět) jak se štěpí hladiny o kolik do + a o kolik do -. *Poté provedeme složitou diferenciální rovnici 3. řádu* opět si z vás dělám legraci – omlouvám se. Najdu si vzoreček pro výpočet CFSE/LFSE v oktaedrickém poli. Dosadím do vzorečku počet elektronů. Hlavně tam dejte správný počet elektronů na ty správné hladiny! (Ne, neříkám to na zdař bůh – učila jsem slečnu na zkoušku, co to pak popletla) ... no a je to! Ani ta matika nebolela, že?

- XVII. Slíbila jsem vám, že si odvodíte štěpení polem pro čtvercově planární komplexy. Tudiž otázka s číslem 17. se stala osudnou pro tuto myšlenkovou úvahu!
- XVIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Myslím si komplex. Když se na něj podívám, slzy v očích se mi objevují. Když se jeho nadýchám hlava najednou mě bolí. Když se jeho nadýchám ještě trochu víc, tak z mého nadšení nezbude nic (umřu). Ligand toho komplexu váže se na nejčastější přechodný kov v mém těle, centrální atom v myšleném komplexu je jen o 2. skupiny vedle. Jaký komplex si myslím? Určete jeho tvar. (Nápověda: všechny ligandy jsou stejné).

Zlato? Jakou barvu má tenhle komplex?

Sluší mi tento ligand? Anebo tenhle? A co takhle tenhle?

Nejkrásnější věc na koordinační chemii je barevnost triviálních anorganicko-organických komplexů. V této kapitole se dozvíme, jak rozklíčovat barvu jednotlivých komplexů... nebo minimálně jak ji předvídat. Viděli jste někdy nákupy nebo chraň bůh účastnili jste se nákupů se ženami? – Netvrdím se všemi, zase pozor, sama barvičky moc neřeším (ale je veliký rozdíl mezi fuchsiovým svetrem a svetrem lososovým, na to bacha). Ženy mají rozlišovací schopnost barev asi trochu někde jinde než muži. **To samé komplexy kovů.**

Síla krystalového/ligandového pole je rozdíl hladin energeticky rozštěpených d-orbitalů. Zároveň energie pro absorpci viditelného záření a blízké UV a IR oblasti je přímo úměrná síle ligandového pole.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

Vlnočet je nepřímo úměrný vlnové délce: $\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu}$.

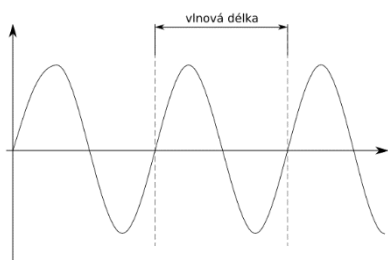
To samé frekvence. Tento vztah říká, že čím vyšší je frekvence, tím kratší je vlnová délka:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Hanko... zase! Proč nám říkáš něco, co už víme? Kontext!

Využijme nyní naše znalosti z fyziky. Bílé světlo je polychromatické záření, které když narazí na nějaký vzorek, který absorbuje v oblasti nám viditelného záření, tak vzorek pohltí danou vlnovou délku (které odpovídá nějaká barva světla) a propustí zbývající barvy, které se souhrnně našemu oku jeví jako doplňková barva k té absorbované. Na základě frekvence daného záření jsme tedy schopni rozlišit barvy.

Uvažujme nyní, že přeskok elektronu z jedné hladiny na druhou je jako výšlap na kopec. Pakliže budeme chtít vyjít na kopec, budeme potřebovat něčím nakopnout. Představme si, že jedna vlnová délka odpovídá jedné sušenice.



Nyní si ale musíme vybrat na jaký kopec půjdeme a kolik budeme potřebovat sušenek, abychom jej vyšli. Máme na výběr ze dvou možností (uvažujme nyní extrémy, ať je zřejmé, o co tu jde) – Mt. Everest (8 849 m.n.m.) a Kotkův pupek (559 m.n.m.).

Na který z těchto dvou kopců budeme potřebovat větší „nakopnutí“?

LFT (neboli ligand field theory) je teorie uvažující možné způsoby interakcí mezi ligandem a kovy, a využívá teorii molekulových orbitalů (MO).

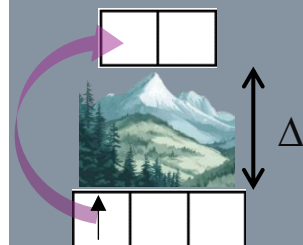
E = energie fotonu (J)

h = Planckova konstanta
 6.626×10^{-34} (J·s)

c = rychlost světla
 3.00×10^8 (m/s)

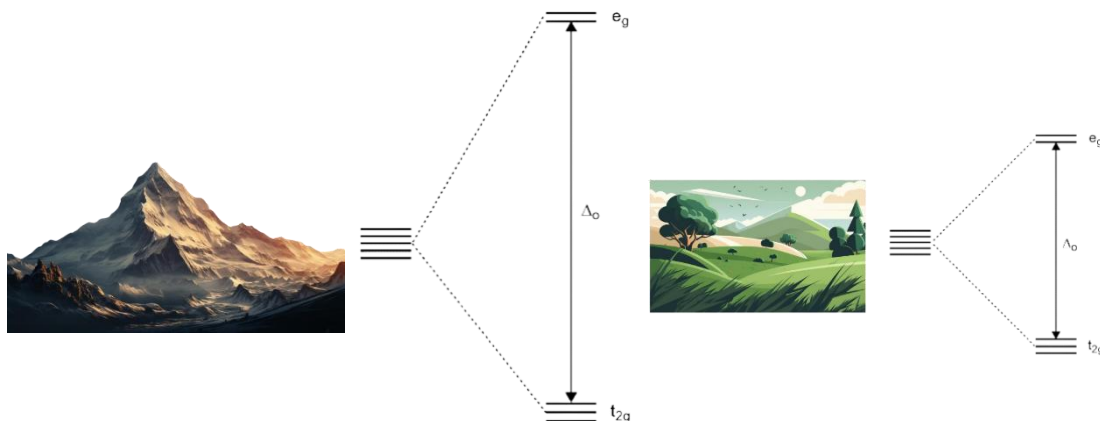
λ = vlnová délka (m)

ν = frekvence záření (Hz)

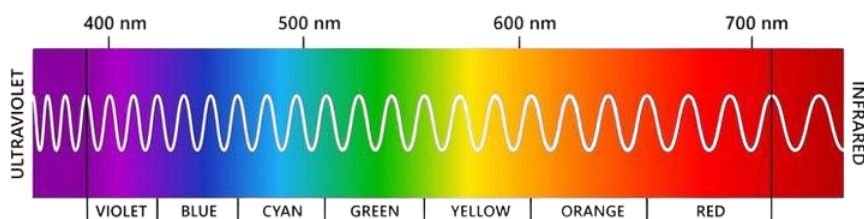


Kotkův pupek LORE:

Kotkův pupek je lidový název vrcholu, nacházejícího se v pohoří Železných hor. Tyto hory se nacházejí u Třemošnice nad Doubravou, kde se mimo jiné pořádá LOS Běstvína, což je letní olympijské soustředění pro nadané chemiky a biology. Naprostou náhodou, která zde určitě nemá žádnou souvislost je to, že hlavní vedoucí Běstvínského tábora je Honza Kotek.



Větší nakopnutí, čili více sušenek, budeme potřebovat na návštěvu Mt. Everestu. Kotkův pupek je nižší, má menší štěpení ligandovým polem, proto potřebujeme méně sušenek (my jako ten elektron) na to, abychom jej zdolali. Nyní si všimněme viditelného spektra:



Vraťme se ke kopcům. Řekli jsme, že více nakopnout budeme potřebovat na Mt. Everest. Mt. Everest tedy bude mít velké štěpení polem a elektron bude potřebovat vyšší frekvenci záření (vlnění) k tomu, aby vyskočil na horní hladinu, abychom vyšli na kopec.

Zatímco Kotkův pupek je malý kopec, má malé štěpení polem. Na vyjití tohoto kopce nebudete potřebovat takové nakopnutí jako na Mt. Everest. Bohatě nám bude stačit méně sušenek (nižší frekvence) než u Mt. Everestu, abychom se dostali nahoru.

Než se posuneme zpátky do chemie, musíme vzít v potaz, že to, že látka absorbuje v červené oblasti není červená, ale my vnímáme doplňkovou barvu k absorbovanému záření, což je zelená. A zase obráceně, pokud látka absorbuje zelené světlo, našemu oku se jeví jako červená. Pokud absorbuje fialovou, jeví se nám jako žlutá, atp. Graficky je princip doplňkovosti barev znázorněn v tzv. diagramu chromaticity, jehož zjednodušený obrázek vidíme vpravo. Doplňkové barvy jsou vzájemně sdružené přes střed diagramu.

Všimněme si, že tato funkce, toto vlnění, nemá konstantní hodnotu. V **infračervené** oblasti se **prodlužuje vlnová délka, ale snižuje frekvence**. Zatímco u **ultrafialové** oblasti se **zkracuje vlnová délka, ale zvyšuje se frekvence záření**.

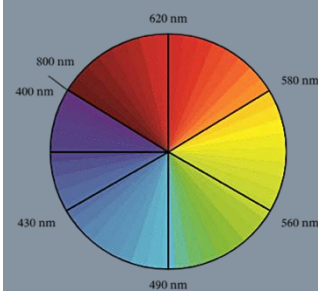
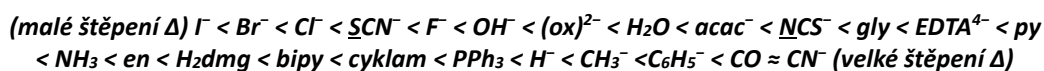


Diagram chromaticity

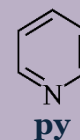
Jak již bylo řečeno, síla ligandového pole závisí jak na centrálním atomu, tak na ligandu. Na základě nespočtu experimentů byla empiricky zjištěná řada, která udává sílu štěpení krystalového/ligandového pole jednotlivými ligandy



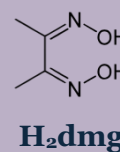
... tato řada se nazývá **Spektrochemická řada ligandů** a je to **svatý grál** koordinační chemie. Tahle řada umí v koordinační chemii ospravedlnit *téměř cokoliv*. V mých asi sedmi zdrojích, ze kterých jsem čerpala, tato řada nikde není napsaná úplně stejně, tak ne, aby vás někoho napadlo se tuto řadu učit nazpaměť. Jde hlavně o tu myšlenku:

Halogenidy < kyslíkaté ligandy < dusíkaté ligandy < fosforové ligandy < uhlíkaté ligandy

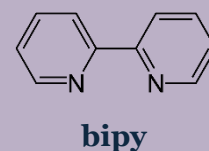
Pyridin



Dimethylglyoxim



Bipyridin



V závislosti na tom, kde ve spektrochemické řadě se ligand nachází, tak se taky chová. Na ligand můžeme nahlížet pro tuto chvíli jako na kuličku nebo více kuliček navázaných na sebe. Síla štěpení, čili i pořadí ve Spektrochemické řadě hlavně záleží na...

Nábojové hustotě a velikosti atomu

Ve skupině se setkáváme s tím, že roste velikost atomu. Když se podíváme například na halogenidy – Fluorid více štěpí pole, neboť je to menší kulička s efektivnějším kovalentním překryvem oproti jodidu. Jod kvůli méně efektivnímu kovalentnímu překryvu bude mít spíše iontovější charakter vazby, ale díky své velikosti má malou hustotu náboje, takže náboj působící ve směru k centrálnímu atomu je malý.

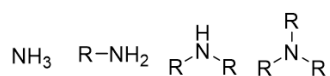
Čím menší donorový atom v periodě, tím větší štěpení polem tvoří. V případě, že bychom srovnávali štěpení na mezi skupinami, větší štěpení má vždy ten ligand, který má větší potenciál vytvářet kovalentní vazby.

Vymykají se ligandy obsahující fosfor. Jsou to π -akceptory, mají volný d-orbital, do kterého je možné kovem darovat elektronovou hustotu (elektronová konfigurace valenční sféry fosforu je $3s^2 3p^3$, a vzhledem k výstavbovému principu má k dispozici i nízko ležící prázdné orbitály 3d). π -akceptorové ligandy štěpí pole více nežli čisté σ -donory.

Obecně lze říct, že ve Spektrochemické řadě se postupně mění charakter vazby ligandu. Vlevo, kde se nachází halogenidy, se setkáme s π -donory, uprostřed řady se nachází spíše čisté σ -donory a napravo řady π -akceptory.

Substituentech na donorovém atomu

Bylo by to moc jednoduché, kdybychom brali v potaz jen donující atom. Jenže jak asi tušíme, ligandů se stejným donorovým atomem a rozdílnými substituenty navázanými na něm je XY *bambilionů*. Podívejme se jen na ten dusík...



Kde R představuje nějaký substituent. V závislosti na tom, co zrovna je navázáno na tom dusíku, se posouváme ve Spektrochemické řadě, což ovlivňuje i stabilitu daného komplexu.

Ve spektrochemické řadě tedy záleží i na něčem, s čím jsme naštěstí (nebo bohužel, záleží, jak moc vám záleží na organické chemii) velmi dobře seznámeni z organické chemie. Kladném a záporném indukčním a mezomerním efektu.

Pokud dusík obsahuje na sebe navázanou nějakou **elektrondonorní** skupinu, zesiluje to schopnost σ -donace dusíku (**+I a +M efekt**).

Pokud ten dusík obsahuje **elektronakceptorní** skupinu, snižuje se schopnost σ -donace a zvyšuje se π -akceptace (**–I a –M efekt**).

Tady už jsem ale někde, kam jsem vlastně původně nechtěla zabíhat. Z těchto Hanka hrozně random keců si prosím odneste jednu věc: **ligandů je nespočet, každý se bude chovat trochu jinak dle toho, co diktuje jeho elektronová hustota, ale i kov.**

Velikost štěpení polem	Malé štěpení polem	Velké štěpení polem
Spinovost komplexů	Vysokospinové komplexy	Nízkokspinové komplexy
Charakter interakcí	Iontovější vazby	Kovalentnější vazby
Typ ligandové interakce	Převládá σ a π donace	Převládá π akceptace
Charakter ligandu	„Velké molekuly“, malý parciální náboj	„Malé molekuly“, velký parciální náboj
Koordinanční číslo 4, d^8 Ni	Tetraedr, paramagnetické	Čtverec, diamagnetické

Prosím přijměte tuto shrnující tabulku jako omluvu za mé rozvášnění se. A neustále

Obecně si můžu říct co chci. Ale v koordinační chemii závisí i na substituentech na ligandu a třeba podmínkách (jestli se mi tam náhodou nekoordinuje rozpouštědlo nebo jestli neinteraguje s ligandem... jo prostě je to trochu alchymie ta chemie)

u těchto tvrzení myslíte na fakt, že tahle tabulka je relativní, aneb nic neplatí takto striktně pro všechny komplexy. Většinou se ligandy nachází na určitém pomezí mezi 2 extrémy.

Zpátky ale k barevnosti a magnetismu komplexů!

Já miluju nikl! Jo vím, co jsem řekla u koordinačních čísel. Nikl je taková ta kamarádka, co jednou je vaše kamarádka a podruhé ji vidíte smát se s někým, koho bytostně nenávidíte.

Na niklu je totiž hrozně dobře vidět to, co vám tady vtoukávám do hlavy.

(malé štěpení Δ) $\Gamma^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < (ox)^{2-} < H_2O < acac^- < NCS^- < gly < EDTA^{4-} < py < NH_3 < en < H_2dmg < bipy < cyklam < PPh_3 < H^- < CH_3^- < C_6H_5^- < CO \approx CN^-$ (velké štěpení Δ)

Rozpusťme-li chlorid nikelnatý v koncentrované kyselině chlorovodíkové – uvidíme žlutozeleně zbarvený $[NiCl_4]^{2-}$. Pokud chlorid nikelnatý rozpusťme ve vodě, máme krásně zelený aquakomplex $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Když do tohoto roztoku přidáme amoniak, získáme tmavě modrý $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Vytěsníme-li amoniak ethylendiaminem, získáme fialový $[Ni(en)_3]^{2+}$. Pokud to poženeme do extrému, ten chelátový a makrocyclický efekt *Rozcházíme se! Komplexní kinetika a termodynamika vztahových interakcí*, získáme oranžový $[Ni(cyklam)]^{2+}$. Nebo když k vodnému roztoku kápneme Čugajevovo činidlo, tak získáme červený $[Ni(dmg)_2]$. Nikl skutečně utváří krásné viditelné barevné změny v závislosti na štěpení pole a taky něčemu, co Dr. Haber ve své knize Koordinační chemie II popsal jako „abnormální chování niklu“. Tvrdí, že paramagnetické komplexy u niklu jsou zelené, modré až fialové a na druhé straně ty diamagnetické jsou žluté, oranžové a červené. Jak si můžeme všimnout už ze zápisu, diamagnetické (čtvercové komplexy) jsou $[Ni(dmg)_2]$ a $[Ni(cyklam)]^{2+}$. Zatímco paramagnetické (oktaedrické komplexy) jsou $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$.

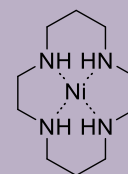
Ještě než ukončíme tuto kapitolu úplně. Velmi dobrá poznámka, co mě napadlo k chemické olympiádě pro rok 2026. Absorpční maxima (pokud jich není více) a vlnová délka, čili kde na spektru se nachází (Haha, autisti, nachází se na spektru, haha nikdo? Pardon).

Absorpční maximum	Barva, kterou absorbují	Předpokládaná doplňková barva
<380 nm	Žádná	Bílá (bezbarvá)
≈ 380–440 nm	Fialová	Žlutá
≈ 440–510 nm	Modrá	Oranžová
≈ 510–565 nm	Zelená	Červená
≈ 565–590 nm	Žlutá	Fialová
≈ 590–625 nm	Oranžová	Modrá
≈ 625–750 nm	Červená	Zelená
380–750 nm	Všechny	Černá

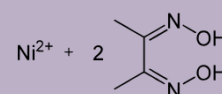
Paramagnetické komplexy = mají jeden nebo více nepárových elektronů

Diamagnetické komplexy = mají elektrony spárovány

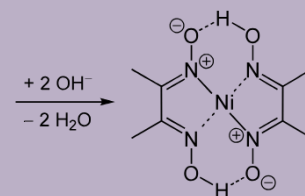
$[Ni(cyklam)]^{2+}$



Dimethylglyoxim



H_2dmg



$[Ni(Hdmg)_2]$

Otázky k procvičení:

- XIX. Svými slovy vysvětlete, proč jsou komplexy barevné.
- XX. Pokud bych měla HS d^5 ion může tam dojít k d-d přechodu?
- XXI. Opravte mě:
Mezi ligandy, které budou tvořit vysokospinové uspořádání, patří jednoznačně fosforové ligandy a halogeny.
Pakliže komplex má absorpční maximum při 380 nm, znamená to, že dle diagramu chromaticity bude komplex zelený.
Kdybych byla elektron, radši bych šla na Mt. Everest namísto Kotkova pupku, a proto si myslím, že komplexy ligandů, co štěpí pole hodně, budou spíše vysokospinové.
- XXII. Vymyslete si dva ionty kovu, určete zdali jsou dle počtu elektronů diamagnetické a nebo paramagnetické. Koukněte se na spektrochemickou řadu ligandu a v závislosti na tom, co už víte, zkuste určit, které ligandy se k vašemu iontu kovu hodí. (Bude dále rozebíráno v další kapitole.)
- XXIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Jsem krásný růžový kobaltnatý aquakomplex, chci si udržet svoji barvu. Čeho se bojím nejvíce?

Kdo je pro mě ten pravý ligand?

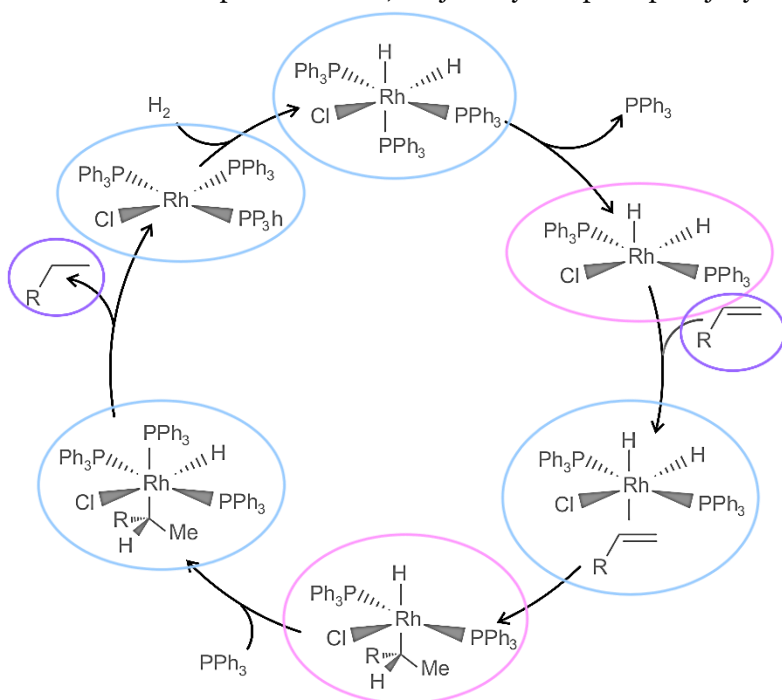
Asi vás už v tuto chvíli párkrát napadla otázka „Jaký ligand bude držet u jakého centrálního atomu?“ „Jak ty komplexy vlastně vznikají a proč?“. Nedivím se vám. Pojdme se, než nahlédneme do kinetiky a termodynamiky komplexů, podívat na reakce komplexů a čím jsou poháněny.

Příprav komplexních sloučenin existuje mnoho a odvíjí se od charakteru kovu, ligandu a podmínek, které použijeme. Prostě je to taková „*magie a drogerie reakcí, které buďto běží anebo ne*“. Rozhodně není v rámci mých možností je pokrýt všechny, a proto vezmu jen ty, které budou mít jistou návaznost v této a další kapitole.

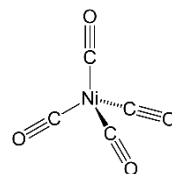
Jako první bych vám chtěla představit typ reakce, na kterém funguje nespočet katalytických dějů.

Přímá adice ligandu na centrální atom nebo komplex s volným koordinačním místem

Ať už si představíte reakci kovu a karbonylu, nebo složitý katalytický cyklus, jedno mají tyto dvě reakce společné – **volné koordinační místo** na centrálním atomu. Představte si, že máte narozeninovou oslavu a přijdou téměř všichni kamarádi. Vy ale stále čekáte na toho jednoho kamaráda, toho nejlepšího kamaráda, co se zasekl v dopravní špičce. Nebudete spokojení, dokud ten kamarád nepřijede. A přesně takto se cítí komplex s volným koordinačním místem! Jak si můžete všimnout zde na obrázku, růžově označené jsou ty komplexy, které jsou „koordinačně nenasycené“ a modře jsou označeny koordinačně nasycené komplexy. Fialovou barvou jsou poté označeny výchozí látky a produkty. Jedná se o průmyslově využívanou hydrogenaci alkenů za pomoci aktivovaného Wilkinsonova katalyzátoru. Asi je vám zřejmé, že tohle jde dokolečka, když odnímám produkt (alkan). Zároveň v tomhle cyklu nesmí být nic z cyklu **EXTRÉMNE** stabilní, abychom se mohli přes jednu komplexní sloučeninu dostat na druhou. Většinou ale když se dostaneme s určitým ligandem do oktaedrického uspořádání Rh^{III} , tak je daný komplex spokojený a zůstane tak.*



Pojďme tuto situaci nyní přiblížit třeba na karbonylech: Já mám ráda nikl, tak jej vezměme: $Ni + CO \rightarrow [Ni(CO)_4]$. Nikl má konfiguraci $4s^2 3d^8$, což je po formální „excitaci“ s-páru 10 d-elektronů, a jak již víme z kapitoly [Počet vztahů a vztahových partnerů](#), má volná koordinační místa, tedy i volné valenční orbitály, **sp³**. Tam se koordinují karbonyly. Struktura:



*Což je přesně ten důvod, proč vymýšlení katalyzátorů není tak jednoduché. Musíte volit vhodné podmínky, **vhodné ligandy**. Jak zvolit vhodný ligand? – Jo, to kdybych věděla, tak už na tom mám patent... a válím si šunký na Mauriciu. My si ukážeme, které ligandy k vybranému kovu nevolit!

Proč je tento komplex tetraedrický, má vysvětlení v podkapitole *Partneři přicházejí a odcházejí...* Jak víme, d^{10} konfigurace má nulovou stabilizační energii, tudíž se karbonyly uspořádají podle stericity (aby si navzájem nepřekážely). Stejný útvar získáme, i když bychom uvažovali teorii valenční vazby a hybridizaci sp^3 , protože tyto orbitály jsou v případě „excitovaného“ nulmocného niklu volné. Takto připravených komplexů karbonylů za vysokých teplot a tlaků je celá řada. A jsou to mimochodem výborné výchozí látky pro další syntézu (když se s nimi tedy pracuje opatrně).

„Oukej Hanko, dobrý. K čemu mi ale jsou tyto sloučeniny? Já s nimi pracovat pravděpodobně nebudu. Dej mi reálný příklad ze života!“

Jinou možností, jak na tento vznik komplexů nahlížet, je třeba řada reakcí v bioanorganické chemii. Když si vezmeme už jenom *ten náš hloupý přenašeč kyslíku...* Má volné koordinační místo, do kterého se váže kyslík. Kyslík se později uvolní a zase: **VOLNÉ KOORDINAČNÍ MÍSTO**, kam se naváže kyslík. Na základě tohoto principu v těle funguje spousta procesů. Není rámec tohoto studijního materiálu je tu všechny projít, nicméně! V téhle oblasti tzv. bioanorganické chemie je **spousta mechanismů plně neobjasněno!** Tudíž, jestli vás zajímají *živé věci* a kovové katalyzátory, tohle je lukrativní cesta, kde můžete udělat spoustu nových objevů.

Další reakce, a ty budete potkávat asi nejčastěji, jsou substituční reakce.

Substituce (vytěsnění)

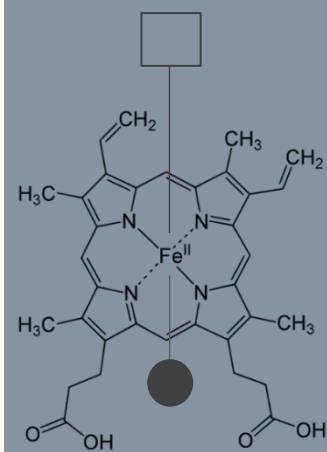
Substituce funguje na základě záměny ligandu za jiný ligand. Představte si, že máte kamaráda a po nějakém čase se odcizíte... přijde jiný kamarád, který vás víc chápe, prožil **podobné** věci jako vy. S kým budete udržovat kontakt spíše? Opravdu budete pravidelně volat staršímu kamarádovi, který už je mentálně někde úplně jinde (třeba si pořizuje hypotéku, pracuje, čeká dítě se svou manželkou nebo jde studovat na VŠCHT a vy jdete studovat chemii na *Přírodovědeckou fakultu UK* a hrát si s komplexy v laborce *biokoordinační skupiny*)¹. Vaše koordinační sféra budou spíše lidi z laborky, nové kontakty z vysoké školy a prostě lidi, co mají **podobné** věci zájmu jako vy? – **Uhodli jste, podobné interaguje s podobným.**



S přibývajícím množstvím komplexů byla potřeba koordinačních chemiků kvantifikovat, jak a co s čím reaguje. V roce 1963 Ralph Pearson přednesl **teorii měkkých a tvrdých kyselin a bazí**.

Teorie měkkých a tvrdých kyselin a bazí (HSAB, hard-soft acids-bases)

Tato teorie je založena na předpokladu, že v koordinační chemii existují limitní dva typy iontů – **tvrdé** a **měkké**.



● = histidin

Napsala jsem zde rovnováhu. Nyní je pro mě důležité, abyste si uvědomili, že vy se můžete zase dát dohromady s tím starým kamarádem! Třeba vás vyhodí ze školy a vy budete chtít budovat to, co buduje on – čili vnějšími podmínkami, nebo změnou vašeho uvažování o životě (změnou oxidačního čísla centrálního atomu) se můžete zase vrátit zpátky. Nebo jít studovat chemii na VŠCHT, nebo na jinou školu...

¹ Nikdo tady nade mnou nestojí s pistolí v ruce. Zachovejte klid. Tohle je naprosto přirozená věta, kterou lze nacpat do skript z koordinačky, stejně tak jako Kotkův pupek LORE.

Kationty (tedy centrální atomy), co jsou charakterizovány jako **tvrdé** mají iontovější charakter vazby, čili s-prvky a pak hodně nabitě p- a d-prvky (obecně i lanthanoidy Ln^{3+}), cokoliv, co bude mít malý poloměr, bude to v komplexech interagovat spíše elektrostatickými interakcemi. Naopak ionty, nebo atomy kovů charakterizovány jako **měkké** mají kovalentnější charakter vazby. Zde se jedná o nižší oxidační stupně nebo nenabitě kovy, které interagují spíše kovalentně, může u nich docházet k π -zpětné donaci (mají dost svých vlastních elektronů) a jejich komplexy drží pospolu na základě snadné polarizace. Lze si je taky představit jako snadno oxidovatelné Lewisovy kyseliny. Podobně lze podle hustoty záporného náboje na tvrdé a měkké rozdělit i anionty, tedy Lewisovy báze.

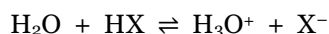
	Tvrdé	Jak se zrovna cítí	Měkké
Kyseliny	H^+ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ $\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Ti}^{4+},$ $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+},$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+},$ $\text{Sn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Rh}^{3+},$ $\text{Ir}^{3+}, \text{Ru}^{3+}$	$\text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Pd}^{2+},$ $\text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+},$ M^0
Báze	$\text{F}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{ROH},$ $\text{ClO}_4^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$ $\text{NH}_3, \text{NO}_2^-$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{N}_3^-,$ $\text{SO}_3^{2-}, \text{py}$	$\text{H}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{R}_3\text{P}, \text{CO},$ $\text{CN}^-, \text{SCN}^-$

Zde jsem si dovolila uvést nějaké příklady v tabulce. K čemu mi tahle tabulka je? A proč nás to vůbec zajímá?

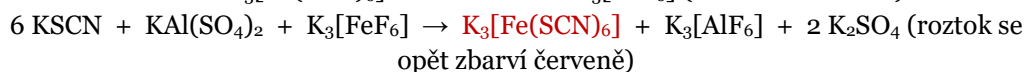
My přemýšlíme hodně v organice o tom, že se v daném prostředí vytvoří buďto protonovaná, nebo deprotonovaná částice. Je dobré si uvědomit, že centrální atomy ve vodném prostředí **konkurují** vodíkového protonu (při koordinaci vody v aquakomplexech) a dle síly interakce a pH prostředí buď zvolí tak nebo onak.

Ochotněji spolu budou vždy interagovat tvrdé báze a tvrdé kyseliny, nebo měkké báze a měkké kyseliny, nežli tvrdá báze a měkká kyselina a naopak.

Uvažujme řadu HX (kde X = halogen) a jejich sílu kyselin ve vodném roztoku. Směrem dolů stoupá kyselost (čili schopnost odštěpit proton). Kyselina jodovodíková se téměř v roztoku nenachází neb jodidový anion je měkčí nežli kyslík. Zatímco na druhé straně kyselina fluorovodíková je nejslabší kyselinou této série, neboť fluoridový anion je tvrdší než kyslík, a tím pádem ochotněji drží s vodíkem pohromadě. Koukáme zde „na komplex“, kde centrálním atomem je vodík vybírající si své okolí.

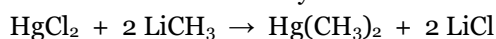


„Centrálním atomem“ v koordinační chemii je málokdy vodík. Proto se nyní pojďme zaměřit na vytěšňovací reakce sloučenin.



V první reakci se vytvořil železitý komplex. To se projeví krvavým zbarvením. Nabídnou-li tomuto komplexu fluoridové ionty, vzniká poměrně stálý fluoridový komplex – tvrdá báze F^- má k tvrdé kyselině Fe^{3+} větší afinitu než ligand SCN^- , což lze pozorovat změnou zbarvení, resp. odbarvením. Když ale do roztoku přidám hlinité ionty (které jsou tvrdší kyselinou než železité ionty, tedy více afinitní k fluoridu), obnoví se thiokyanátoželezitý komplex, což je doprovázeno opět změnou zbarvení.

Dalším příkladem může být příprava dimethylrtuti. Příprava dimethylrtuti je, jak si můžete všimnout, opět interakce měkké báze s měkkou kyselinou a tvrdé báze s tvrdou kyselinou.



Substitučními reakcemi lze vytěsnit z komplexu ligand, který se k danému centrálnímu atomu „hodí méně“ nežli k centrálnímu atomu, který byl do roztoku přidán. Centrálním atomem může být i vodík. Pak se jedná o konkurenci protonu s daným CA.

Otázky k procvičování:

XXIV. Zkontrolujte si své ionty z otázky XXII. Trefili jste se? (Pokud ne, nevadí mně taky občas ujede předpoklad.) Tak nyní na ostro! Pospojte kationty a báze (ligandy), které se k sobě hodí!



Rozcházíme se! Komplexní kinetika a termodynamika vztahových interakcí

Velmi těžké pro obyčejné smrtelníky je pochopit rozdíl mezi termodynamickými jevy a jevy kinetickými. Koordinační chemie je na tohle naštěstí jako dělaná!

Představte si narozeninovou oslavu. Vy jste zase centrálním atomem celého toho celku. A teď! Sledujte mé didaktické schopnosti...

V případě, že na oslavu dorazí kamarád, který vás má hodně rád, ale nemá rád kamaráda, který již na oslavě je. Který tam pravděpodobněji zůstane? – Logicky ten, se kterým si víc rozumíte. Vy mu budete věnovat více času a váš jiný kamarád se urazí a odejde pryč. Tomuto se říká **kinetika**. Pokud se kamarád (ligand) sbírá pomalu a **odchází pomalu**, tak je ta oslava (ten komplex) **kineticky inertní** (málo reaktivní). Pokud se váš lepší kamarád jen objeví ve dveřích a cápek z oslavy už udělá scénu a **odejde hned** jak ho uvidí – bum, jedná se o **kineticky labilní** (hodně reaktivní) oslavu (komplex).

V případě, že vy rozpustíte oslavu úplně, tak vaši přátelé odejdou úplně! Stanou se z vás zase samostatné jednotky. V tuto chvíli se jedná o **termodynamickou stabilitu** oslavy **či nestabilitu** oslavy. Termodynamická stabilita oslavy záleží na hodně faktorech... vaši přátelé se třeba mohou začít nudit, a tak odejdou, nebo máte jasně stanovenou „večerku“ a tak, já nevím, třeba ve 22 hodin přestanete dělat venku humbuk, protože noční klid.

Teď tohle zoddorníme!

Kinetická inertnost a labilita souvisí s tím **JAK RYCHLE SE LIGANDY VYMĚŇUJÍ** na centrálním atomu.

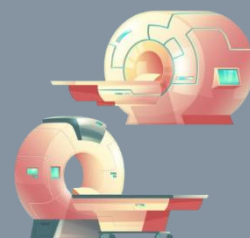
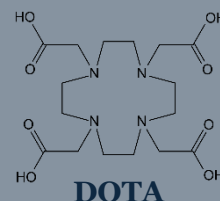
Termodynamická stabilita/nestabilita souvisí s tím, **JESTLI SE KOMPLEX ROZPADÁ NEBO NE**.

Tyto dva „termini technici“ spolu nesouvisí. Komplex může být považován za termodynamicky nestabilní, ale kineticky inertní. Je to těžké na myšlenkovou úvahu. Představte si naši kočku v krabici. Kočka v krabici se z krabice nechce! Ale časem stejně se bude muset jít najíst a krabici opustit.

Takové je to třeba pro komplexy DOTA (kyseliny tetraazacyklododekantetraoctové). Komplexy DOTA se používají jako kontrastní látky pro magnetickou rezonanci. Co se udělá? – no velmi zjednodušeně. Vezme se nějaký kov se spoustou nespárovaných elektronů, jako je třeba f^7 gadolinium. To se zakomplexuje se do této zruďnosti, aby nebyl v těle tento kov volně a nebyl pro nás toxický. To se potom do nás píchne. Následně nás doktoři položí do mega cool přístroje (pravděpodobně nebude takhle růžový, jen ať nejste zklamaný). Tento cool přístroj si představte jako obří cívku se sakra velkým magnetickým polem. Pamatuji si ještě na ty nespárované elektrony? Tak ty se nasměrují jedním směrem, jak je magnetické pole táhne a ovlivní vodíky, které mi měříme (protože jsme plný vody a lanthanoidy mají přece k.č. 8 nebo 9 – dochází ke koordinaci vody). No a doktorům se na počítači zobrazí místa ve vašem těle, kde se tato látka nachází. *Point being* nádorové buňky žerou všechno! Takže místa na obrázku, která budou svítit jak vánoční stromeček určují polohu objektu, který by se v těle asi neměl nacházet – tumoru.

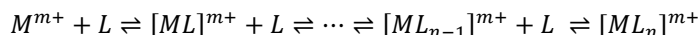
Oka, ale Hanko, proč sis tohle nenechala do kapitoly „Bylo to vůbec k něčemu?“

No, na tenhle komplex nahlížíme jako na kineticky inertní, ale termodynamicky nestabilní vůči různým prostředím, kde může docházet třeba k transmetalaci, nebo transchelataci. On se v těle nerozpadne! On námi projde a nic se nám nestane. *S ničím v tom těle nebude reagovat* – tím je dána jeho kinetická inertnost. *Zároveň ale o 500 let později se ve vodě bohatě na například s rozpustnými fosforečnany rozpadne!* – tím je dána jeho termodynamická nestabilita.



Termodynamika tedy zkoumá pouze počáteční a konečný stav reakce, zatímco kinetika se zajímá o to, co se stane v průběhu.

Vznik komplexu je popsán sérií reakcí:



Každý tento „mezikrok“ je popsán konsektivní (postupnou) konstantou stability:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Celková konstanta stability komplexu je dána součinem těch postupných:

$$\beta_1 = K_1 \cdot K_2 \dots K_n \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

A hle! Najednou vidíme, že třeba komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ bude mít vyšší konstantu stability než třeba komplex nějakého vícedentátního organického aminu. Proč? No my jsme k jeho vytvoření přešli přes nějakou kaskádu reakcí popsaných postupnými konstantami stability, jejichž hodnoty se vynásobily. Zajímá nás počáteční a konečný stav.

Prosím, berte tento hodně omezený popis jen jako představu toho, čím vším ty komplexy musí projít... je tam několik mezistavů, a ty se všechny počítají do konečného výsledku. Zároveň vás tu poprosím o jednu úvahu.

My v tom roztoku pravděpodobně máme různé fáze a hrozně závisí na kovu a ligandu a na prostředí, času, který dané reakci dáme.

Pojďme teď udělat nějaký úzus toho, co je kineticky inertní a labilní a co je termodynamicky stabilní a nestabilní.

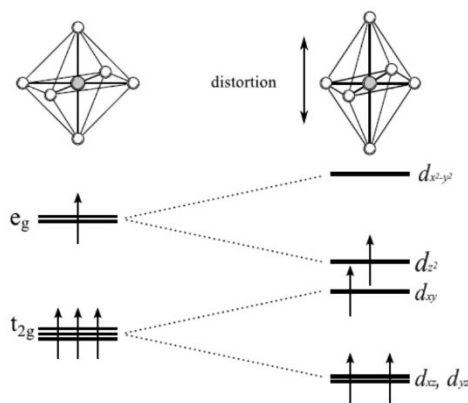
Kinetika reakcí...

Kinetika je závislá na elektronové konfiguraci. Například vysokospinové komplexy budou 100 % kineticky labilnější než ty nízkospinové. Opřít se tady můžeme o CFSE v podkapitole [Partneři přicházejí a odcházejí...](#) Za kineticky inertní tedy určitě považujeme konfigurace d^3 , LS d^4 , LS d^5 , LS d^6 , pak čtvercovou d^8 kvůli vysoké stabilizaci čtverců a poté konfiguraci d^9 . Proč d^9 ?

Jahn-Tellerova distorze (1937)

Představte si, že máte 6 kamarádů (nebrečte, já je taky nemám), a ano uhodli jste správně, budeme se bavit o oktaedru. Teď si představte, že 4 tyto kamarády považujete za skutečně dobré kamarády. Ti dva zbývající kamarádi k vám nejsou tak blízko... Po čase, abyste vybalancovali váš profesní anebo studentský život tyto dva kamarády (kteří vám nepřinášejí takovou radost, ale spíš způsobují problémy) prostě pustíte. Přestanete se s nimi vídat. Takhle situace stabilizuje váš život!

Jahn-Tellerova distorze je jev, který byl pozorován u konfigurací, které vykazovaly elektronovou degeneraci – tj. více způsobů, jak umístit daný počet elektronů do degenerované orbitalové hladiny. Nejvíce se uplatňuje pro elektronové konfigurace d^1 , d^9 , HS d^4 a LS d^7 . Nejčastěji u komplexů s těmito konfiguracemi dochází k prodloužení



Ti bystřejší z vás musí namítat „Hanko! Ten kov tam neplave sám! Ten kov je solvatován! Hydrolytické komplexní rovnováhy a jiné vnější vlivy tu z důvodu omezení obsahu těžce zanedbávám.

Kinetická inertnost je zase něco, co je velmi relativní. Například Henrym Taubem byl za kineticky inertní komplex považován ten, který vyměňuje vodu za vodu (čili ligand za jiný ligand) po minutě nebo delším čase. To by se zase úplně nelíbilo nám s tím gadoliniem v tom těle.

Jahn-Tellerova distorze je strukturní deformace komplexu, která nastává u d^1 , d^9 , d^7 (nízkospinové) a d^4 (vysokospinové) konfigurací v oktaedrických komplexech s cílem snížit celkovou energii komplexu. V axiální elongaci jde o prodloužení axiálních vazeb do takové vzdálenosti, že komplex má z pohledu štěpení krystalového pole až téměř čtvercově planární symetrii.

axiálních vazeb do bodu, kdy už centrální atom už skoro „necítí“, že by tam ten ligand byl. Tuto tvarovou deformaci komplex provede za účelem **dodatečné stabilizace polem**.

V návaznosti na tento fenomén vám musím říct ještě o *takových dvou pánech*. V roce 1953 Harry Irving a Robert Williams si řekli:

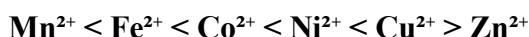
„*Hmm Roberte, máme tu hodně fancy aquakomplexy, ale nic o nich nevíme.*“

„*Harry – bráško, máš naprostou pravdu! Měli bychom na nich pozorovat výměnu za jiný ligand! Tak dáme panáka a jdeme na to.*“

Tento rozhovor je historicky naprosto přesně zachován. (Akorát, že vůbec.)

Irvingova-Williamsova řada (série)

Irvingova-Williamsova řada byla vytvořena za účelem zjištění, jak CFSE ovlivňuje posloupnost konstant stabilit pro M^{2+} vysokospinové komplexy první přechodné řady.



Můžeme si tady všimnout určitého trendu. S tím, jak se zvyšuje protonové číslo se zvyšuje stabilita komplexu. Tohle by vám ale řekl jen netrénovaný koordinační chemik! Ten trénovaný vám řekne: podívejte se do podkapitoly [Partneři přicházejí a odcházejí...](#), zjistíte, že pokud přidáváme elektrony na spodní hladinu (což tady, žejo, děláme, posouváme se o jeden prvek, o jeden elektron) tak zvyšujeme CFSE a zároveň zmenšujeme iontový poloměr, takže elektrostatické působení ligandů je větší. U mědi dojde k **dodatečné stabilizaci**, protože J-T distorze a zinek d^{10} má zase nulovou stabilizaci krystalovým polem, stejně tak jako HS Mn d^5 . Tady ač vždycky říkám, že záleží na typu ligandu... tady je to dost jedno. Když budete porovnávat stejné ligandy, ať už zvolíte jakýkoliv, vždycky to bude takhle! Problém by nastal, kdybyste se rozhodli srovnávat makrocyclický či chelatační ligand a monodentátní ligand. K tomu se ještě vrátím.

Obecně, když už jsme u té stabilizace ligandovým polem... **Čím vyšší stabilizaci polem bude komplex mít, tím stabilnější bude.** Dává smysl. Tady si dovoluji jednu poznámku. **Nejstabilnější komplexy budou mít LS d^6 uspořádání.** (Už jste ji slyšeli). A teď myšlenka:

Čím jdu v tabulce níž, tím se zvyšuje velikost štěpení polem, tudíž stabilizace.

Ale jak je to s ionty Pt^{4+} , Ir^{3+} a Os^{2+} , které mají d^6 konfiguraci a jsou ve stejné periodě?

HSAB (neboli velikost iontového poloměru a náboj)

Proč jsou chromité aquakomplexy tak kineticky inertní? No jedna věc je to, že kyslík a chrom jsou fakt tvrdí. Tohle přátelství jen tak nerozrušíte, neboť je mezi nimi velmi silná elektrostatická interakce – tudíž tyto komplexy jsou kineticky inertní.

(Tady bacha, řešíme teď jen jeden faktor, může nám tam těch věcí vstupovat více.) Když se nyní vrátíme k otázce před tímhle odstavcem... **Pt^{4+}** je na tom poměrem velikost:náboj úplně nejlépe. Na to, abychom vyměnili vodu za vodu na d^6 iridiu bychom museli počkat 10^{19} sekund. Já teda nevím jak vy, ale na tohle rozhodně nemám čas.

Proč je tohle pro nás důležité? – Představte si, že vytváříte katalyzátor, který má zachránit svět. Opravdu si můžete dovolit čekat takovou dobu, než se na něm něco stane?

V katalýze se samozřejmě uplatňuje i to iridium. Iridium má dva velmi běžné oxidační stavy +1 a +3 mezi nimiž přechází a my volíme ligandy, tak aby se nám ta cesta nejlépe nezasekla. Mezi těmito stavy přechází **oxidativní adicí a reduktivní eliminací**.

Oxidativní adice	Reduktivní eliminace
Zvýšení oxidačního stavu o 2 jednotky	Snížení oxidačního stavu o 2 jednotky
Snížení oxidačního stavu ligandu	Zvýšení oxidačního stavu ligandu

Tohle už je ale nad rámec. Nicméně pro vás nadšené chemiky! Koukněte se na katalytický obrázek v podkapitole *Kdo je pro mě ten pravý ligand?* A zkuste učit děje, kde k tomu dochází.

Termodynamika reakcí...

Já jsem to sice takhle velmi hrubě oddělila, ale problém s těmito tématy je takový, že i když se mermomocí snažíte to nějak rozdělit, tak pořád jedno jde s druhým ať už více či méně nezávisle na sobě a taky záleží, jak na ty děje nahlížíte. Za mě třeba jde hodně o kinetiku, neboť kov je i v roztoku solvatován (takže je to vlastně komplex furt).

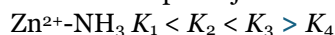
Ted' se tedy pokusím nastínit spíše vznik. Už jsme si říkali, že máme nějaké postupné konstanty stability. Jejich násobením dostanu celkovou konstantu stability. Nyní něco málo o těch konstantách.

Tím, jak kolem naší kuličky (centrálního atomu) postupně pokládám ligandy, tak se velikost konstant snižuje. Pokles $K_1 > K_n$ lze vysvětlit klesajícím počtem míst, na nichž je substituce možná. Tedy sterické důvody. Představme si to na indickém vlaku. Cestující nasedávají na vlak. Čím více jich na tom vlaku sedí, tím menší je možnost vlaku pojmout další lidi. Pokud vlak naplním úplně (koordinálně vysytím sféru), tak už bude těžké nebo téměř nemožné tam nějaké lidi dostat.

ALE! Přesně tak, moji koordinační přátelé, má to svá ale.

Může dojít ke změně spinového stavu (z vysokospinového komplexu se stane nízkospinový)
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{CN}^-$, nebo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3$ $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 < K_5 > K_6$

Může dojít ke změně prostorového uspořádání (z oktaedru je tetraedr a konstanty jsou dány opačným vztahem, neboť sp hybridizace má pevnější koordinační vazby)



Ještě jedna věc. Ale ta je tak zřejmá, že věřím, že vás to určitě napadlo. **Se zvyšující se bazicitou roste konstanta stability.** Interakce L–M je závislá na tom, jak dobře konkuruje centrální atom vodíkovému protonu.

Chelátový a makrocyclický efekt

Obecně lze říct, že vícedonorové ligandy tvoří stabilnější komplexy.

Proč? Pokud je v roztoku přítomno šest molekul amoniaku a tři molekuly ethylendiaminu, pak při koordinaci ethylendiaminu k centrálnímu atomu je pravděpodobné, že se po navázání prvního donorového dusíku snadno uplatní i druhý donorový atom téže molekuly. Je to výhodné jak stericky, protože donorové atomy jsou v jedné molekule prostorově blízko, tak entropicky. Při nahrazení dvou monodentátních ligandů jedním bidentátním dochází k uvolnění většího počtu volných molekul do roztoku. Výsledný stav je tedy entropicky příznivější, protože tři volné molekuly ethylendiaminu představují menší stupeň neuspořádanosti než šest volných molekul amoniaku. V případě, že má systém možnost tvořit s nějakým ligandem chelátový kruh na úkor monodentátního ligandu – udělá to!

V případě, že má systém možnost vytvořit makrocyclický komplex na úkor monodentátních nebo bidentátních ligandů – totálně to udělá!

Chelátové kruhy jsou velmi stabilní, má-li tento kruh 5 nebo 6 členů. V případě, že by měl mít jen 4, je tam moc velké pnutí mezi vazbami a tento chelátový kruh není tak stabilní. Pokud uvažujeme vícečlenné kruhy (7 a více členů), tak vzdálenost a úhly již nejsou optimální a tento komplex se svou stabilitou chová jako kdyby byl monodentátní a je preferován pouze entropicky.



Otázky k procvičování:

Mějte následující komplexy:

1. $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
2. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
3. $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$

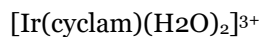
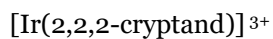
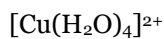
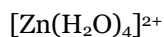
Uvažujte ionty kovů 1. řady přechodných kovů od Mn(II) po Zn(II).

XXV. Vysvětlete, proč se stabilita komplexů s těmito kovy obecně řídí Irving–Williamsovou sérií.

XXVI. Jak se na stabilitě projeví rozdíly mezi ligandy NH_3 , H_2O a en z hlediska HSAB teorie?

XXVII. Vysvětlete, proč je komplex $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ stabilnější než $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

XXVIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Srovnajte následující komplexy dle zvyšující se stability:



Bylo to vůbec k něčemu?

Bioanorganická chemie

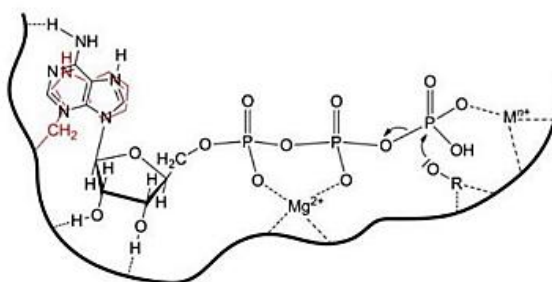
Ted' se mnou nemusíte souhlasit, ale já jsem zastáncem toho, že biochemie neexistuje. Protože když si hlouběji dáte do souvislostí to, co se tam vlastně děje, tak je to organická chemie aplikovaná na koordinační chemii. A z tohoto důvodu přichází bioanorganická chemie, aby nám hlouběji objasnila katalytické děje probíhající na různých kovech. Je dobré si uvědomit, že my jako systém plný vody, cukru, tuku, bílkovin v sobě máme bambilion enzymů, které nás nutí s těmito zásobami pracovat. A co je ještě zajímavější je to, že ca **1/3 všech našich enzymů obsahuje kov**. A jedná se právě o ty unikátní funkce daného kovu, díky kterým organismus funguje tak, jak funguje. Bez stopových prvků bychom byli jen hmota, co neví, co má se sebou dělat.

Jako první chci uvést **iontové pumpy**. Na ně lze nahlížet jako na molekuly, které slabě koordinují daný ion a když se změní konformace daného kanálu tak se vypustí ionty kovu dále do systému. Tyto systémy jsou často tvořeny velkými složitými cykly, obsahující dusík a kyslík s tím, že jak jsme si říkali v kapitole *Kdo je pro mě ten pravý ligand?*, tak tvrdé ionty jako je **draslík**, **sodík** nebo **d5 železo** se koordinují tvrdými ligandy, tudíž tím kyslíkem. Iontové pumpy pracují na bázi aktivního transportu (tudíž proti koncentračnímu gradientu), a tam zasahuje **hořčík**. Aby kanál nebo pumpa fungoval tak, jak má, je potřeba mu trochu pomoci.

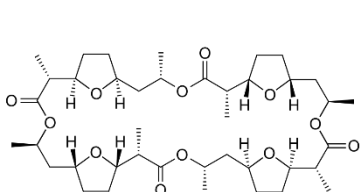
Hořečnaté ionty koordinují kyslíky 2 fosfátů z ATP (adenosintrifosfátu) a ten poslední fosfát nebývá k substrátu koordinován tak pevně. Proto dojde k „uvolnění“ terminálního fosfátu. To, co tady popisují úplně šíleně vy často vidíte v biochemii jako:



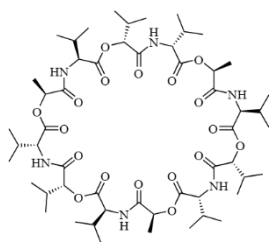
Ale co už vám nikdo neřekl, že za to může hořčík a je tam dost klíčový, jinak by tenhle děj trval daleko déle a z nás by byli možná tak lenochodi. (Čímž pozor neříkám, že lenochodi v sobě nemají hořčík, jen to, že bychom fungovali asi o dost pomaleji, jestli vůbec).



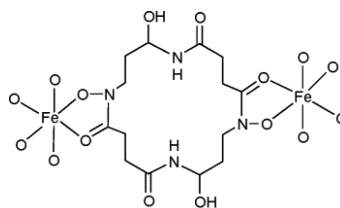
Někdy pro prostup iontu skrz membránu stačí vytvoření iontového kanálu, do kterého je daný ion silně komplexován. Tyto látky mohou ovlivnit difúzi/přenos iontů skrz membránu, a vyrovnat tak koncentrace sodných či draselných iontů uvnitř a vně buňky, což velmi naruší její metabolismus, a mohou tak vystupovat např. jako antibiotika. Příkladem mohou být přenašeče draslíku nonaktin a valinomycin. Pro přenos železa se může uplatňovat např. ferrichrom.



Nonaktin



Valinomycin



Ferrichrom

Další významnou složkou bioanorganické chemie, kterou bych chtěla zmínit, je **transport kyslíku**. Kyslík se v organismech přenáší na základě transportních metaloproteinů. Asi už jste slyšeli, že někteří měkkýši mají modrou krev (hemocyanin), možná už jste slyšeli, že někteří kroužkovci mají namísto hemoglobinu hemerytrin.

Hemoglobin obratlovců již zde byl zmiňován je to velmi sofistikovaný přenašeč. Tvoří jej porfyrinový kruh, který je opatřen rameny, na kterých leží nějaká ta organika, chcete-li biochemie. V případě, že k hemoglobinu není kyslík koordinován nachází se v oxidačním stavu +II. Koordinací kyslíku železo „pustí“ elektron a předá jej kyslíku. Železitý ion má menší poloměr, vyšší afinitu ke kyslíku a vleze se do tetrapyrrolového kruhu. Toto způsobí jistou stabilitu tohoto ligandu na tomto kovu. V těle máme malé výkyvy pH, oxyhemoglobin zůstává vázán v plicích, ale přemístěním se do kyslejšího pH ve svalích se kyslík uvolní. S uvolněním O_2 hemoglobin přijímá protony a pomáhá přeměňovat kyselinu uhličitou (H_2CO_3) na bikarbonát (HCO_3^-). CO_2 transport se děje převážně ve formě bikarbonátu. Pro hlubší porozumění doporučuji vřele navštěvovat v budoucnu přednášky fyziologie člověka. A teď ještě hluboká otázka. Co je horší pro náš organismus, oxid uhelnatý, nebo kyanidy? No, nejsem toxikolog, takže k oběma sloučeninám je třeba přistupovat obezřetně. CN^- výrazně ovlivňuje funkci dýchacího řetězce, cytochrom c oxidázy, zatímco CO se váže pevněji na železo v hemoglobinu než kyslík. Oba tyto ligandy jsou π -akceptorové, oba tyto ligandy velmi dobře blokuji kovy v nižších oxidačních stavech, proto až budete připravovat komplexy karbonylu, dejte si sakra pozor, aby vám ten oxid uhelnatý neunikal.

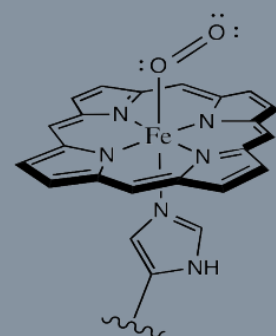
Hemerytrin a hemocyanin nejsou struktury, které by obsahovaly porfyrin. Nicméně fungují na dost podobném principu – jsou schopné můstkovat kyslík, nebo vytvářet kyslíkatý chelát, s navázanými kyslíky jsou oba dimerní struktury, kde došlo k oxidaci železa, nebo mědi.

Abychom se z toho úplně nezbláznili pojďme se přesunout k **enzymům**. Tady jich je sakra hodně. Proto uvedu ty, co se mně líbí a zbytek nechám na *vaší zvědavosti koordinačního chemika*, odkáží vás na literaturu, která by se vám mohla líbit.

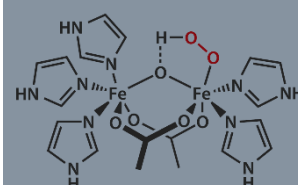
Enzymy v těle využívají zpravidla 2 postupy. Jedním z nich je aktivace substrátu – čili ion kovu je koordinován na nějakou skupinu (nejčastěji karboxylovou, karbonylovou, případně fosfát) a odtahuje z něj elektronovou hustotu, čímž se stává daný substrát elektrofilnější. Nebo aktivuje vodu. Voda je sama o sobě slabý nukleofil, pokud ji však budeme koordinovat ke kovu, snadněji deprotonizuje a vytvoříme z ní hydroxidový ion – Lewisovu bázi. Nejčastěji se setkáme s enzymy na bázi d^5 železa, d^{10} zinku nebo hořečnatých iontů. Kytky mají pak ještě docela rády molybden.

Karbonická anhydráza je enzym katalyzující hydrataci CO_2 . Tenhle enzym může za tu nejotravnější věc, kterou muži dělají, když zrovna mám špatnou náladu – dýchání. Hydrataci může být CO_2 krví transportován zpátky do plicních sklípků. Rostliny tento enzym používají (v rámci zachování jakéhosi zjednodušení) naopak. Tyto enzymy tento proces dělají sakra rychle a reakce jsou řízeny prostou difúzí. Uprostřed enzymu je d^{10} zinek. Tím je aktivovaná voda, která nukleofilně atakuje CO_2 , čímž vzniká HCO_3^- . Hydrogenuhlíčan je pro zinek slabým ligandem, proto je vytlačen vodou.

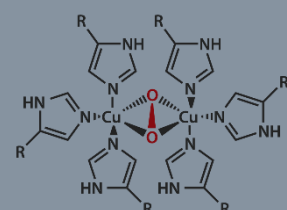
Alkoholdehydrogenáza. Tento enzym budete po dočtení této kapitoly (i já po dopsání) používat určitě. Alkoholy jsou docela špatné ligandy. Po jejich deprotonaci už je to lepší. Koordinují se na zinek a za pomoci koenzymu nikotinamiddinukleotidu je alkohol oxidován na aldehyd. Dojde k hydrolýze a bum najednou máte kocovinu. Nebo taky ne, když tělu doplníte zinek a hořčik a spoustu vody.



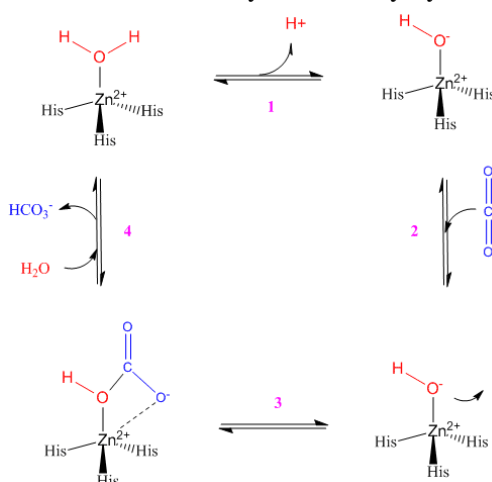
Oxyhemoglobin



Hemoerytrin

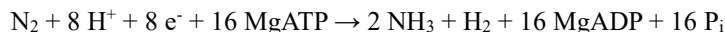


Hemocyanin



Ureáza je enzym využívající d^8 nikl k hydrolyze močoviny na čpavek a kyselinu uhličitou. Mechanismem nemá smysl se zabývat, protože není přesně známý, a proto tady můžete zapojit svou fantazii.

Nitrogenáza slouží kytkám k fixaci vzdušného dusíku na amoniak za spotřeby ATP. Struktura nitrogenázy je založena na dvou FeS klastrech, kde jeden z nich je dopovaný molybdenem. Mechanismus dodnes není plně osvětlen, ale očekává se, že se střídá jednoelektronová redukce a protonace. Molybden přechází přes oxidační stavy +6 až +3. A zase tu působí hořečnatý kation, pomocí něhož je hydrolyzováno ATP.



Pojďme teď na chvilku pryč od enzymů směrem k vitamínům a dalším strukturám.

Vitamín B₁₂ přijímáme denně řádově v mikrogramech, ale i tak je pro nás důležitý, zejména pro krvetvorbu, správnou funkci nervového systému a podílí se na syntéze DNA či ATP. Obsažen je ve vejcích, mase, nebo sýrech. Nedostatky souvisí s chudokrevností či nervovými problémy. S touto strukturou si dneska hraje řada výzkumných pracovníků, zejména kvůli návržení léku pro léčbu onemocnění jater, střev a slinivky břišní. Údajně má dostatek tohoto vitamínu vliv na lepší paměť a snížení rizik s kardiovaskulárními onemocněními. Já jenom vím, že když se bude R = hydroxyl skupina, tak je tato sloučenina užívaná jako antidotum proti otravě kyanidy.

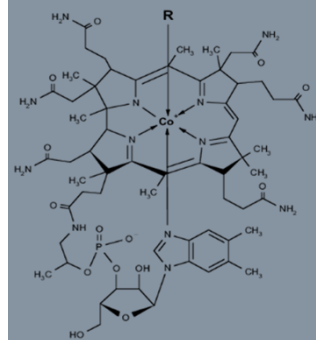
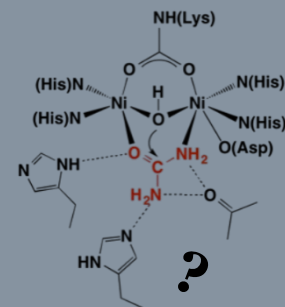
Chlorofyly a fotosyntéza

Chlorofyly jsou zelená rostlinná barviva zodpovědná za absorpci fotonů. Jsou tvořeny porfyrinovými kruhy, ve kterých je koordinován hořečnatý ion. Dva základní chlorofyly A a B se liší pouze substituenty ve struktuře. Oba chlorofyly absorbují na obou krajích spektra, proto se nám jeví jako zelené. Chloroplast je tvořen z chlorofylů, karotenoidů, xantofylů, ale pouze chlorofyl A přeměňuje dané světlo na energii. S tím, že během fotosyntézy je absorbováno světelné záření, rozkládá vodu na kyslík a vodíkové protony a kytky z anorganického uhlíku utváří organický uhlík. Asi už jste slyšeli názvy fotosystém I a II. Fotosystém I FeS klastr, skrze který přechází elektrony, ve fotosystému II dochází k oxidaci vody. Tento systém stojí na přenosu 4 elektronů, které stojí na manganu. Uvnitř organismů taktéž můžeme najít tzv. oxygen-evolving species, což je zase klastr s kubanovou strukturou $CaMn_4O_4$, který v sobě skladuje elektrony pro fotooxidaci vody.

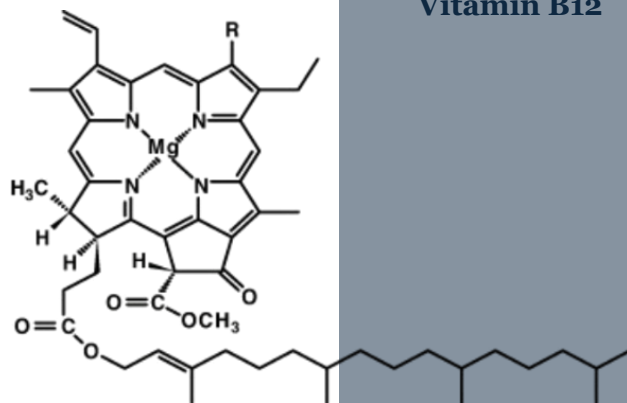
Neočekávám, že tímhle textem plně pochopíte, co se v těch našich „schránkách“ děje – boha jeho, však to občas celé nechápou ani ti biochemici, jen toužím po tom, abyste si uvědomili, že za náš život nemůže jen ten uhlík.

Dýchací řetězec

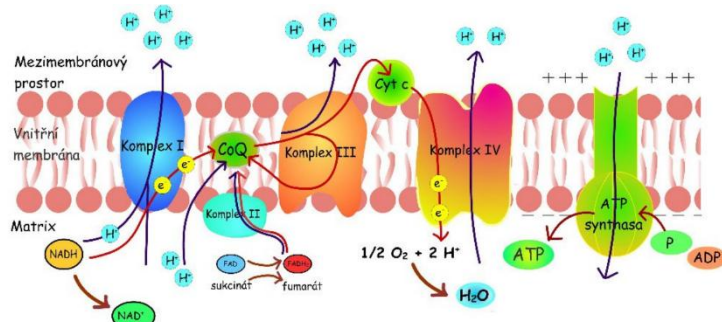
Aerobní respirace je docela náročný proces. Pojďme k sobě být upřímní, těm malým potvorám (siderofory, dost cool bakterky) trvalo docela dlouho než se k tomu „zpracování“ kyslíku dostaly. Nám to taky trvalo to pobrat, co se tam děje. Tento děj se odehrává v mitochondriích, semiautonomních organelách, co mají dvě membrány. Vnitřní membrána – složená do vlnitých krist (aby se zvětšil její povrch). A co je na tom povrchu?



Vitamín B₁₂



Uuuu... spousta věcí. Redoxní „komplexy“ proteinů, které zevnitř ven pumpují protony. Po svém koncentračním gradientu poté putují dovnitř, u čehož roztáčí ATP syntázu. Co by mohla dělat taková ATP syntáza... hmm... těžká to otázka. No každopádně. Jak se to děje? Máme tam 5 takových hlavních částí. Komplex I, II, III, IV a V (mohli být kreativnější ti biochemici, když to pojmenovávali). Komplex I reoxiduje NADH za současné redukce ubichinonu Q na ubichinol QH₂ a pumpuje protony do komplexu II. Uprostřed je série **FeS klastrů**, které jsou u sebe blízko, a ty si předávají elektrony až dojdou k ubichinonu a udělají z něj ubichinol. Komplex II odebere sukcinát z citrátového cyklu a oxiduje jej na fumarát. Při této reakci se FAD redukuje na FADH₂, který následně prostřednictvím Fe-S klastrů předá své elektrony ubichinonu, čímž jej redukuje na ubichinol (QH₂). Když se teda konečně dostaneme na komplex III, tak tahle potvora slouží na přenos elektronů z ubichinolu QH₂ na cytochrom c. U toho se uvolní 4 protony a *leavnou* to do mezimembránového prostoru (takhle se tam vytvořil ten koncentrační gradient, který roztáčí tu pumpu). Tohle je ale docela *blackbox*, že? V tom cytochromu je **d⁵ železo**, které když se dostanou ven protony, tak se zredukuje na **d⁶**. Potom na komplexu IV, který je tvořen cytochrom c oxidázou (aha! hele to už jsme viděli! tady dochází k blokaci vazby kyslíku kyanidy, když se tím otrávíme). Cytochrom c oxidáza reoxiduje cytochrom c (překvapivě, děkuji Hanko za větu) a současně redukuje kyslík. Vzniká voda anebo potvory pro tělo – reaktivní formy kyslíku. Komplex IV je taková drogerie kovů to byste nevěřili! Je tam hořčík, měď a zinek. Prostě úplná party! Horší je, když se tahle sebranka rozhodne produkovat vedlejší produkty – kyslíkaté radikály - peroxidy či superoxidy. Tady je haha docela vtipný, že to, co si tyto kovy natropí, to si také zpracují. Třeba taková **superoxid dismutáza** je tvořena zase mědí a zinkem, a ta disproportionuje superoxidy na kyslík a oxid, po protonizaci vodu. Nebo třeba **peroxidázy**, ty se vám budou líbit, ničí peroxidy a vznikají alkoholy a pak alkoholy za pomoci železa. Ano, i vaše mitochondrie si umí vyrobit alkohol. No a ten poslední komplex generuje tedy ATP, což asi chápeme, že je docela důležité pro život a zase: bez FeS klastrů a kovových center bychom jej nevytvořili.



Easy, že? Úplně vás teď chápu, že mě nemáte rádi. Tady s bioanorganickou chemií skončíme. Pro ty z vás, kterým tohle nestačilo...

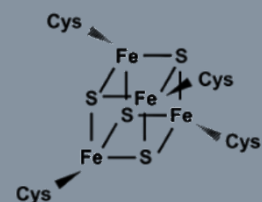
Bioinorganic chemistry: inorganic elements in the chemistry of life
Comprehensive coordination chemistry II volume 8, From biology to nanotechnology
Comprehensive coordination chemistry II volume 9, Applications of coordination chemistry

... si tu odložím roztomilé knížky na takové to lehké čtení na večer.

Katalýza

Když teda pominu fakt, že bychom bez komplexní chemie vlastně vůbec neexistovali („pRoToŽe SLEČNo NaVrÁtIlOvÁ, tO pŘeCe NeNí pŘÍMé A vĚdOmÉ vYuŽiTí kOoRdInAČNí chEmIe.“), tak si třeba neumím představit, jak bychom vyráběli plasty. Pro ty ekologicky smýšlející: To, že jsou někteří lidi idioti a neumí, nebo nechtějí je recyklovat, to je věc druhá. Představte si, že by se jakékoliv nápoje, jídlo atp. prodávaly ve skle. Nepraktické, těžké a křehké. Představte si, že byste nosili na sobě jen čistou bavlnu. Víte, jaké by byly ceny toho oblečení? Víte kolik „farem“ na ovce bychom museli mít, abychom oblékli 8 miliard lidí? (*Tohle není úloha z matematiky, nepočítejte to*). A mít třeba lůžkoviny pro ty lidi, no jéje, to jsme na neuvěřitelných penězích, přátelé.

Znovu opakuji, nejsem biochemik, nikdy nebudu, nikdy jsem nebyla. Je velice pravděpodobné, že to ode mě teď nedáte, ale musíte uznat, že nacpat tolik informací na půlku stránky chce určitý skillset.



... Ale jestli si to chcete spočítat: Průměrná ovce vyprodukuje 3 kg vlny ročně, na jeden tlustý svetr je potřeba 800-1000 g vlny.

Katalytické průmyslové procesy nejenže snižují přístupnost různých materiálů, snižují i cenu. Pokaždé, když se vyrobí katalyzátor, který je jen o malinko levnější, než byl ten stávající, světová produkce na tom neuvěřitelně ušetří. Abych ale neříkala jen ty pozitivní stránky věci. Vytvořit takový katalyzátor chce jistou chemickou znalost. Chce to vychytat danou specifitu té reakce. Chce to dělat tu jednu věc pořád a pořád dokola a mít velkou důvěru, že jedna z těch podmínek, které tomu komplexu dáte bude fungovat. Chce to zjistit jakými kroky a jak pomalu/rychle to prochází a jaké meziprodukty jsou nejvíce reaktivní a těmi korigovat daný sled reakcí. Je to taková magie! Máme dva typy těchto magií:

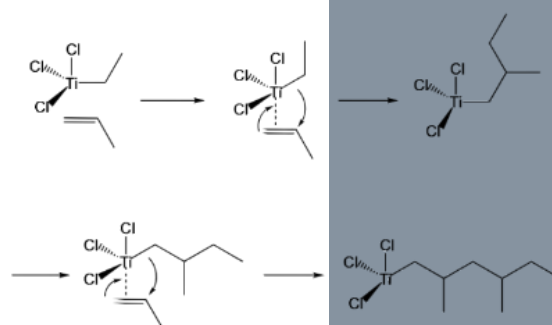
Homogenní (katalýza) magie znamená, že katalyzátor a reaktanty jsou ve stejné fázi (skupenství). Znamená to, že je katalyzátor rozpuštěný v reakční směsi. Příkladem budiž Monsanto proces výroby kyseliny octové.

Heterogenní (katalýza) magie znamená, že katalyzátor a reaktanty jsou v jiných fázích. Máme třeba pevný katalyzátor a kapalné nebo plynné reaktanty. Příkladem budiž platina na pevném nosiči při hydrogenaci rostlinných olejů.

Opět není v mé moci vám je sem napsat všechny, proto zase vezmu ty, které si myslím, že jsou velmi významné. Více najdete ve výše zmíněné CCC II, volume 9 nebo v jakékoliv knize o organometalické chemii.

Ziegler-Natta katalyzátor pro polymeraci alkenů (50. léta 20. století, NC 1963)

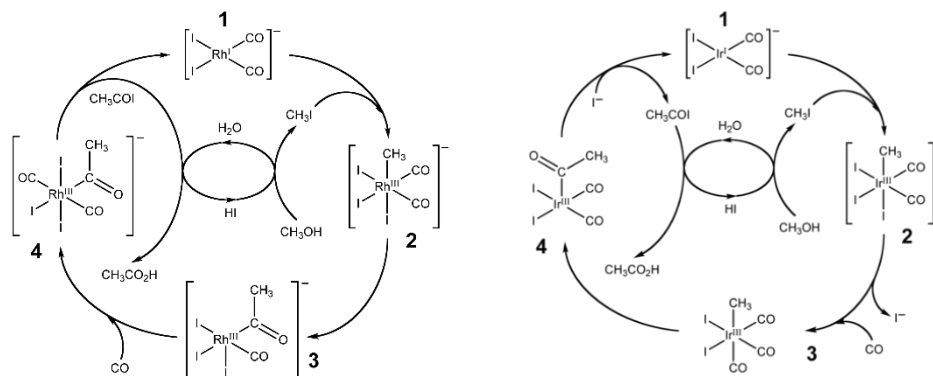
Ziegler-Nattaovy katalyzátory vznikly na základě nedávného objevu π -akceptorových ligandů, respektive jejich chování. Umožňují kontrolovat prostorovou strukturu polymerů (stereoselektivní polymerace), čímž tedy umožnily jako první vytvářet polyethylen (PE) a polypropylen (PP). Úplně prvotně se vzal terminální alken a přidal se do směsi $\text{Al}(\text{Et})_3$ s TiCl_4 . Organohlinitá sloučenina aktivuje přechodný kov, na volné koordinační místo se naváže monomer (například ethylen. No a pak už se jen vkládají a vkládají další jednotky, dokud nevytvoříme specifický polymer. Reakce se dá stopnout třeba přidáním vody anebo prostě přidám definované množství a počkám až mi dojde k eliminaci na poslední skupině.



NC = Nobelova cena

Monsanto proces pro výrobu kyseliny octové (60. léta 20. století)

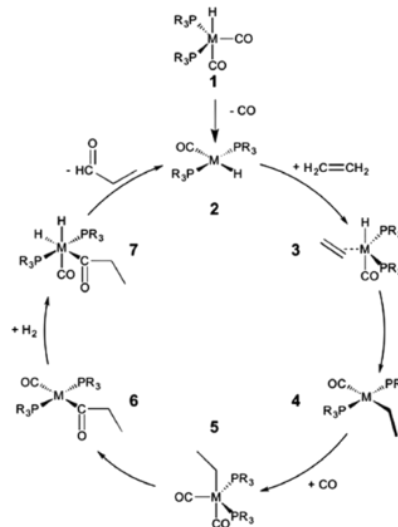
Světová produkce kyseliny octové byla výrazně závislá na tomto ději. V 90. letech jej nahradil Cativa proces na bázi iridia (ekonomické důvody, rhodium je nejdražší kov v tabulce). V tomto procesu dochází k reakci methanolu s oxidem uhelnatým na kyselinu octovou na aktivovaném katalyzátoru $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Nejprve se methanol převede na methyljodid pomocí jodovodíku. Poté se oxidativní adicí methyljodid naváže na Rh komplex. Do komplexu se inseruje CO mezi Rh a CH_3 skupinu, vznikne acyl-komplex. Poté dojde k reduktivní eliminaci, při které vzniká acyljodid CH_3COI , který reaguje s vodou za vzniku kyseliny octové a regeneruje se HI. Tento proces má velkou výtěžnost a selektivitu. Nicméně stabilita katalyzátoru a cena je výrazně ve prospěch Cativa



procesu, zároveň Cativa proces má i nižší nároky na jodidy, tudíž je považován za „ekologičtější“.

Hydroformylace – oxo syntéza, proces (1938 kobalt, 70.léta 20.století rhodium)

Hydroformylace je reakce alkenů s oxidem uhelnatým a vodíkem za vzniku aldehydů. Dříve na tyto reakce byly používány komplexy kobaltu. To se ale změnilo s nástupem rhodia s fosfinovými ligandy, neboť jsou více selektivní, aktivnější a dávají nám možnost pracovat za nižších tlaků a teplot. Nejprve je alken koordinován na komplex, například $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, kde vzniká alkyl-kovový meziprodukt. Poté se alken hydrometalací přemění na alkylový ligand. Následně se CO naváže na kovové centrum. CO poté migruje na alkyl a oxidační adicí se naváže H_2 . Reduktivní eliminací vzniká aldehyd. Aldehydy se dále používají v organické syntéze. Například hydrogenací butyraldehydu vzniká butanol, který má konečné použití jako rozpouštědlo, či změkčovadlo. Ročně se hydroformylací vyrobí více než 10 milionů tun různých aldehydů.

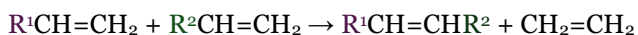


V organometalické chemii je spousta dalších různých zajímavých katalytických dějů. Protože sama tyto krásy teprve teď díky anorganické chemii a organoprvkovým sloučeninám objevuji a mám k tomu už teď lidi, kteří by mi s tím rádi pomohli. Nicméně pro teď zůstaneme při zemi a shodneme se na tom, že koordinační chemie je zásadní prvek dnešních průmyslových, ale i laboratorních procesů.

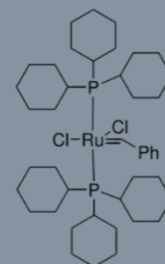
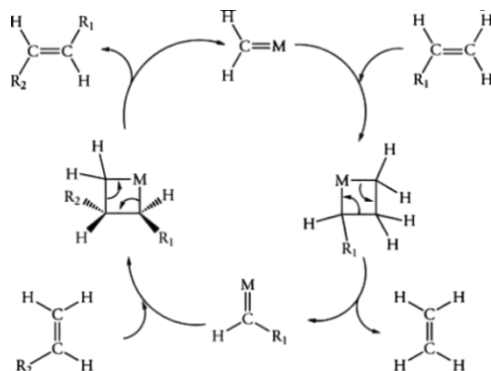
A pro ty z vás, které tyto věci zaujaly, tu mám vybranou reakci mými kolegy Ondřejem Michalem a Václavem Vernerem (haha Verner, jakože Alfréd Werner, zakladatel koordinační chemie haha – nikdo? Dobrá).

Michalova a Vernerova volba: Grubbsova katalýza (NC 2005)

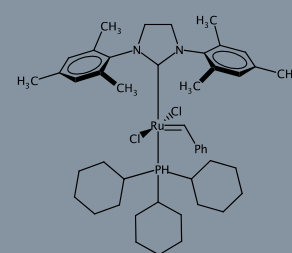
Grubbsova katalýza označuje metatezi alkenů. Jedná se o homogenní katalytický cyklus, který katalyzují rutheniové komplexy, při kterém dva alkeny vymění své substituenty přes meziprodukt s kovovým karbenem.



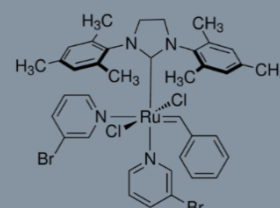
Toto probíhá v sérii kroků. Iniciace Grubbsova komplexu, který reaguje s alkenem a vytvoří meziprodukt (v závislosti na tom, jaký je to „Grubbs“ máme 3 druhy: Grubbs I, II nebo Hoveyda-Grubbs). Pak dochází k metatezi, kdy se meziprodukt rozpadá, čímž vzniká nový alken a nový rutheniový karben. Následně dojde k propagaci, kdy nový karben pokračuje v cyklu s dalším alkenem. A celé se to zakončí terminací, kde se buďto vytvoří kineticky inertní komplex anebo dojde k úplnému převedení na produkt.



Grubbsův katalyzátor I. generace



Grubbsův katalyzátor II. generace



Grubbsův katalyzátor III. generace

Každá generace má trochu jiný mechanismus. Druhou generací se vyrábí houževnaté plasty (pDCPD – polymerní dicyklopentadien), které se používají v automobilovém průmyslu na karoserie, či nárazníky. Třetí generací se vyrábí cyklické prekurzory pro různá léčiva.

Kontrastní látky a rakovinná léčiva

Jak jsem již trochu zmiňovala v kapitole *Rozcházíme se! Komplexní kinetika a termodynamika vztahových interakcí*, makrocyclické komplexy, zejména gadolinia **7**, se používají jako kontrastní látky. Jednoduchý popis toho, co s vámi udělají máte v této kapitole. Jak jsme si říkali v kapitole *Počet vztahů a vztahových partnerů*, mělo by vás trknout, že lanthanoidy mají koordinační číslo buďto 9 nebo 8. Co je takový logický dopad toho, když se mění v sérii koordinační číslo? – jasně, kinetika. Gadolinium nejenže má krásný počet elektronů, zároveň je i v rámci mezí uprostřed té řady. To znamená, že má rádo jak koordinační číslo 9, tak 8. Takže když to poslední místo zaplní voda, může se jednoduše uvolnit a vyměnit za jinou.

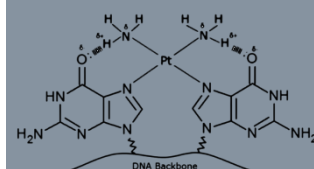
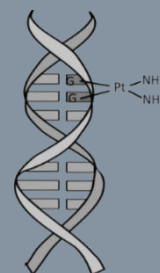
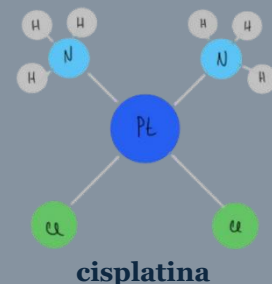
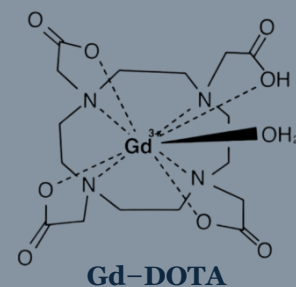
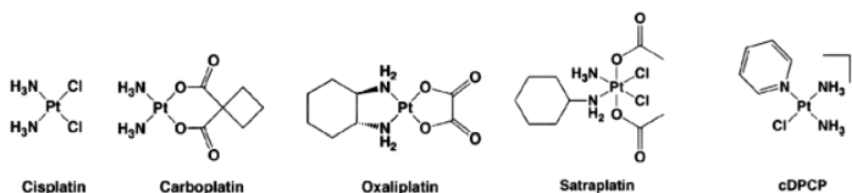
Já jsem vám trochu kecala. Já jsem vám řekla, že když koukáte na obraz MR, tak sledujete to gadolinium... nebo spíš to z toho tak vyplynulo. Vy ale sledujete to, jak gadolinium ovlivňuje vodíky na té vodě, která je tam navázána. Vy sledujete, jak se ty spin jader vodíku (ty kompasové střílky) vrací zpátky díky interakci se spinem elektronů gadolinia. Když tam máte to gadolinium, tak se kompasové střílky vodíku vrací rychleji zpátky a vy můžete sledovat jasnější obraz a lépe určit, kde se ten nádor nachází.

Kontrastní látky jsou tedy zesilovače signálu.

S tím, že nádor požere všechno, jsem vám nekecala, díky tomu my jsme schopni lokalizace rakovinné tkáně. **Gd-DOTA**, **Gd-HP-DO₃A** a **Gd-DTPA** jsou poměrně levné komplexy, a navíc i dost dobré pro doktory. Doktoři chtějí ověřenou věc, a ne zkoušet bambilion nových, které pravděpodobně nebudou fungovat tak dobře. Nicméně zobrazování rakovinných tkání není mrtvá věda! Akorát se tedy přechází z „hloubkového“ zobrazování, na optické (povrchové) zobrazování, kde vás (velmi laxně řečeno) „polejou“ fosforeskujícími látkami a sledují kde končí a začíná zdravá tkáň a kde ta nádorová.

Rakovinná léčiva jsou obrovskou kapitolou. **Cisplatina** je nejznámější kancerostatikum na bázi přechodného kovu. Byla objevena naprostou náhodou v roce 1965 a do nynějška se používá v kombinované terapii. Typická dávka je 5 mg komplexu na kg živé hmoty. Což je jako docela pěkné, nicméně má i řadu vedlejších efektů, jako je nefrotoxicita (poškození ledvin) nebo rozrušení iontových rovnováh. I přesto mají cisplatinové terapie dobrá procenta dlouhodobého dožití. Podává se nitrožilně a z cév pasivně difunduje do buněk. Mechanismus účinku je založený na substitučních reakcích v koordinační sféře. Můžeme zde vidět navázané chlorido ligandy a amoniak. Tyto ligandy u **d⁸** platiny nedrží stejně dobře. Chlorido ligandy jsou vyměněny za vodu a vzniká cis-diammindihydroxido platnatý komplex. Výměna je způsobena jednak tedy malou koncentrací chloridů v buňkách oproti krevnímu řečišti. Tyto „aktivní formy“ cisplatiny poté crosslinkují DNA v tumorech – aminoskupiny adeninu a guaninu nahradí hydroxido ligandy. Pokud buňka tumoru není schopna toto poškození opravit, dochází k apoptóze.

Mimo cisplatiny jsou WHO schválena ještě tyto platinové chemoterapeutika:

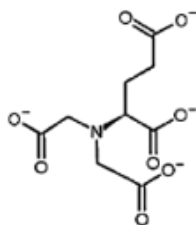


Enviromentální využití

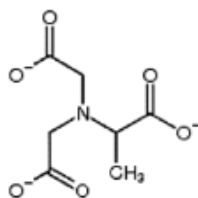
Velmi široká a diskutovaná oblast, kde se uplatňuje koordinační chemie, je právě ta, která je spojována se „záchranou přírody a lidstva“. Pro vás – megalomany, který chtějí v životě stát za novou zelenou revolucí, získat Nobelovu cenu pro naprosto unikátní zpracování nějaké „zlé“ chemie, tu mám pár oblastí, kde se koordinační chemie využívá. Třeba vás to inspiruje k tvorbě nových ligandů a třeba mi jednoho dne napíšete, co jste zvládli připravit! Anebo taky ne, protože vás to se mnou nebavilo... *no řekněte to! Já se zlobit nebudu! No tak nestyďte se! Nebud'ťe slušnej...* Pardon, zpátky k využití.

Změkčování vody

Jak asi víte, máme „různě tvrdou vodu“. Tvrdost vody je způsobena vysokou koncentrací vápenatých a hořečnatých iontů. Tyto ionty způsobují tvorbu vodního kamene. Schválně jděte do kuchyně a otevřete vaši ne úplně novou konvici na čaj. Mimo teda zbylé vody z čaje tam najdete plavat vodní kámen (pokud teda ten vodní kámen pravidelně nerozpouštíte třeba kyselinou). Tvrdost vody snižuje účinnost mýdel a detergentů v pracích prostředcích a zároveň zanáší potrubí. Proto, aby k těmto věcem nedocházelo, se používá EDTA ligand. EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) je šestidonorový ligand, který se v bazickém prostředí deprotonuje a vychytává vápenaté a hořečnaté ionty, utváří stabilní chelátové kruhy. Vzniklý komplex je stabilní a dané ionty se nemohou srážet. EDTA byla zároveň dříve používána jako antidotum při otravě těžkými kovy v tzv. chelatačních terapiích, které jsem vám dosud tajila. Kde funguje úplně na stejném principu jako tady u změkčování vody. Ligand EDTA či jeho sodnou sůl běžně najdete v pracích a mycích prostředcích. Nevýhodou je poté to, že ač je to teda extra super, že vytváří s ionty stabilní komplexy, tak tyhle komplexy zůstávají ve vodních tocích. Může se třeba stát, že to vytáhne nějaké těžké kovy z půdy do vodních systémů. No prostě je to skvělý ligand, ale musíme koukat i do budoucna. Proto existují snahy o náhradu ve formě biologicky rozložitelných chelátů jako je GLDA (glutamát-*N,N*-diacetát) nebo MGDA (methylglycin-*N,N*-diacetát). Které jsou plně rozložitelné v řádu dnů, ale zároveň se i pevně koordinují ke tvrdým iontům.



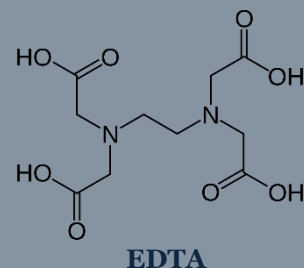
GLDA



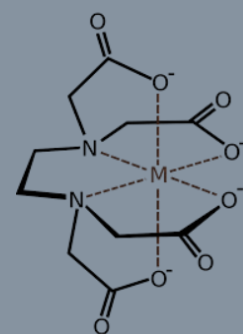
MGDA

Fytoremediace

Mimo to, že je to teda asi nové slovíčko do jak vašeho, tak mého slovníku, fytoremediace je děj, kdy rostlinky absorbují, rozkládají, akumulují nebo stabilizují znečišťující látky. Schovává se za tím několik typů „práce s látkami“. Fytoextrakce, fytostabilizace, fytodegradace a fytovolatilizace jsou děje, které rostlinka může provozovat. Představte si, že jsme teda ti hnusný chemici, co vypouští určité látky do přírody. Co my hnusný chemici můžeme udělat pro to, aby se s tím příroda popasovala? – No, může těm rostlinkám nabídnout látku rozpustnou do vody, kterou si ona přetvoří na jinou „bezpečnější“ látku. Následně se (dle nebezpečnosti produktů) rostlina buďto využije anebo spálí.



EDTA



M-EDTA

Jo já vím – vy milovníci kytiček, není to ideální stav, jak se chovat ke kytičkám. Ale řekněte sami jedli byste třeba salát, o kterém byste věděli, že leží někde poblíž odpadních vod nějaké laborky, kde by tyhle rostliny využívali na imobilizaci radionuklidů, nebo absorpci olova, kadmia či arsenu, nebo na rozklad herbicidů a ropných látek? A byli byste rádi, kdyby tam tohle „kumulativní pole“ neexistovalo?

Chelátové komplexy jako jsou **citronany**, komplexy **GLDA** nebo méně ekologické komplexy **EDTA** zvyšují mobilitu a biologickou dostupnost kovů pro kořeny těchto rostlin. V rostlinných buňkách existuje takový já tomu říkám „odpadní koš“, ale většina lidí tomu říká zásobárna vody a živin – vakuoly, které si s danou sloučeninou poradí. Nejčastěji tohle umí dělat takové ty „přežiju všechno“ kytky, jak jim já ráda říkám, jako je slunečnice, řepka olejka, vrby a topoly.

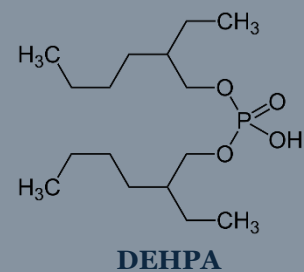
Mimochodem některé rostliny mají rozdílnou barvu květů na základě toho, jaká je koncentrace různých kovů se v půdě vyskytují nebo s tím trochu související jaké je pH dané půdy. To jsem takhle jednou byla označena za čarodějnici, když jsem procházela s chlapcem kolem hortenzií a řekla jsem „Tady bude vyšší koncentrace hliníku, železa nebo manganu.“

Chemická analýza a monitoring znečištění

Komplexy jsou barevné (teda některé). Což je úplně skvělé například pro spektrofotometrické stanovování těžkých kovů jako je olovo, měď, nikl nebo železo v půdě. Už jsme se bavili i o změkčování vody. Komplexometrickou titrací lze přímo určit pomocí eriochromové černě (například, barviv je spousta) jaký je obsah kovů ve sledované vodě. Železo se například dá stanovit spektrofotometricky pomocí thiokyanatanů nebo 1,10-fenanthrolinu. Při kontrole pitné vody se hlídá i koncentrace měďnatých iontů (dále se takto sledují i olovnaté, kademnaté, zinečnaté ionty) pomocí dithizonu. Dokonce výběrem vhodných ligandů si můžeme určit, který ion kovu nechceme, aby se někde nacházel! Což mě vede trochu k dalšímu využití.

Separace kovů pomocí komplexace

Jedno z nejdiskutovanějších témat, kde je potřeba použít různé ligandy pro různé ionty kovů, je recyklace jaderného odpadu. Jestli je něco, co se v rámci SŠ řeší, když dojde na f-prvky (jestli na ně vůbec dojde), je uran. Tudíž věřím, že toho víte o uranu podstatně víc než já. Řekněme, že jste jaderný chemik a máte vyhořelé jaderné palivo. Co s ním? Nemůžete ho jen tak vylít do výlevky. Nebo takhle, *můžete*, ale uděláte to jen jednou, než vás přijde FBI obvinít, zavřít a vyslýchat, jak je možné, že takový neznaboh zachází s něčím tak devastujícím. Separace aktinoidů a lanthanoidů je důležitá zejména kvůli dlouhodobé bezpečnosti čili oddělení krátko- a dlouhožijících radionuklidů. Pak taky kvůli možnosti opětovného využití například uranu nebo plutonia a snížení objemu radioaktivního odpadu. Co teda udělat, když ne vylít to do výlevky? – jednoduché, zakomplexuji to do vhodného ligandu a nejlépe extrahuji do organické fáze. Proč? V tu chvíli získávám komplex, jehož stabilita a rozpustnost je řízena podmínkami prostředí. Lanthanoidy a částečně i aktinoidy jsou tvrdé kovy a preferují tvrdé ligandy, preferují koordinační čísla 8 a 9. Velikostně se začátek řady a konec řady docela liší. Liší se proto částečně i podmínky, které ligandy budou preferenčně koordinovat které kovy. Například **DEHPA** di(2-ethylhexyl)fosforečná kyselina se používá k extrakci lanthanoidů, uranulu (UO_2^{2+}), nebo americia. Funguje tak, že daný tvrdý kov „vykoordinuje vodík“ a namísto něj se naváže za vzniku chelátu kov. Vzniklý komplex není rozpustný ve vodě, ale v organických rozpouštědlech už ano, a takto přejde do organické fáze, kde už se zbytek mých nečistot z jaderného odpadu nenachází – ty zůstanou hezky ve vodné fázi. Tím, že izolujeme tyto radioaktivní složky, je mohu dále od sebe oddělit na základě jejich atomové velikosti a afinity k daným ligandům. Používají se procesy jako je PUREX (což je separace uranu a plutonia od sebe), DIAMEX (separuje veškeré trojmocné aktinoidy a lanthanoidy), SANEX (selektivně separuje americium a curium od lanthanoidů), nebo třeba TALSPEAK (vezmu ligand a na základě mírné změny pH pomocí pH-pufu oddělují jednotlivé kovové ionty).



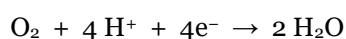
Toto téma je obecně hodně složité. Často se používají různé ligandy, kterými jsou radioaktivní složky vyextrahovány do organické fáze, a poté se používají další různé ligandy pro rozdělení těchto kovů. Je dobré na to nahlížet jako na postupný proces, nicméně pakliže máte ligand, který přímo dokáže vytáhnout specifický kov – máte sakra vyhráno.

Další věc, už ne tedy takhle superkritická, je separace a recyklace kovů z OLED displejů. Jak bylo již zmíněno na začátku. Vidíme barvičky – vidíme luminiscenci (fluorescenci nebo fosforescenci) kovů. Těch kovů je v tom displeji hodně. Každý máme telefon, počítač, nebo televizi. Kam tyhle věci vyhazujete, když si pořídíte lepší model? Co se s těmi věcmi stane? Když já sama vyhodím telefon, kde jsou (plácnu) mikrogramové množství daného kovu, stane se něco? No jo, ale co když to samé napadne během jednoho roku třeba 1 miliardu lidí? Zase jsme u té matematiky. Když byste byli jediný člověk na světě, který toto chytré zařízení má, nemá smysl řešit nějaké ligandy separující ionty kovů od sebe. Jenže těch lidí je víc, co zrovna napadne koupit si nový iPhone nebo Samsung (nebo... já nevím, nebudeme se bavit o preferencích značek). A v tuto chvíli už toto odvětví dává smysl, protože žádný zdroj není plně nevyčerpatelný, a tak nějak musíme počítat s tím, že časem třeba nebude kde těžit kobalt (to je jen příklad, co já vím, co se stane, co dojde první a tak). Jasně kobalt zrovna není ten nejdůležitější prvek v tomhle odvětví, ale moji premisu chápete – musíme jej buďto nahradit anebo recyklovat. Vzhledem ke složitosti nahrazení prvku za jiný se spíše jako anorganicko-koordinační chemik přikláním k možnosti recyklace, ale jde i to nahrazení o tom žádná. Jen je dobré mít na paměti, že každý prvek má trochu jiné koordinační vlastnosti, a ne vždy všechny naše průmyslové procesy poběží stejně s kobaltem jako třeba s niklem nebo železem. A je to částečně i ten důvod, proč jsem se do koordinační chemie zamilovala já. Organika je ve výsledku o 4 nebo 5 prvcích, které se nějak definovaně chovají (občas ne, občas zjistíte něco skvělého), ale v koordinační chemii těch prvků máte daleko víc, s daleko složitějším chováním, daleko méně prozkoumaných možností jak a proč je použít a kde.

Snížení emisí NO_x a CO a auta jezdící na vodík?

Vím, že katalýzu jsme zde již řešili, nicméně rozhodla jsem se tento katalyzátor vložit sem. Pro tuto trojcestnou katalýzu (TWC) se používají komplexy palladia. Tyto katalyzátory umožňují oxidaci CO, nespálených uhlovodíků a redukci oxidu dusíku. Tento proces je heterogenně katalyzován – tudíž je tam pevné palladium na nosiči (obvykle oxid hlinitý, nebo oxid ceričitý). Funguje již při teplotách 150-300 °C, tudíž funguje i pro studený start motoru. Nejprve se na palladium naváže CO, O₂ nebo NO, kde vznikají Pd-CO nebo Pd-NO komplexy. Tyto komplexy podléhají dalším reakcím jako je oxidativní adice, inserce a reduktivní eliminace. Palladium má vysokou účinnost při nízkých teplotách a je ho potřeba poměrně malé množství oproti platině. Zároveň má 2 stabilní oxidační stavy v komplexech proto na něj lze inzerovat různé ligandy a měnit tak tvar. Ve dvojmocenství je to poměrně měkký ion (podle HSAB), tudíž přednostně váže měkké ligandy, což je v tomto případě naprosto ideální.

Auta jezdící na vodík? Budoucnost nebo krok vedle? – No, o tom, co je budoucnost a co ne rozhodujete převážně VY! To, čemu se budete věnovat, do čeho věnujete svou vášeň může ve výsledku vyjít. Největší problém tady zdá se být redukce kyslíku za vzniku vody. Jak asi víte (nebo jste se dočetli v bioanorganické chemii zde), tělo nemá problém provést tzv. čtyřelektronovou redukci:



Máme na tohle sérii proteinových komplexů, sérii kovů a kovových klastrů, které si přehazují elektrony a nakonec bum, ta voda vznikne. Zkuste tohle ale zreprodukovat pro katalyzátor. Předpoklad je takový, že kyslík je koordinován jako ligand ke komplexu nejlépe třeba porfyrinu kobaltu, železa, mědi nebo palladia. Poté by měl tento komplex projít přes katalytickou sérii reakcí, kde je problém právě rychlost katalytické přeměny. Je potřeba VELMI aktivní katalyzátor. Každopádně co je velmi „funkční“ bude i velmi drahý

(minimálně v tomhle ohledu). V dnešní době jsou levnější varianty, kam se ubírat za zelenou bezpohonnou planetou, ale třeba někdy v budoucnu, vy, ti nadějní koordinační chemici překvapíte.

Zbylé využití

Vyjma veškerého výše zmíněného využití se s koordinační chemií můžete setkat v potravinách anebo kosmetických přípravcích zejména ve formě ztužovadel.

Neměla bych ve výčtu opomenout ani MOF (*Metal organic framework*) což jsou koordinační porézní polymerní materiály, které slouží na separaci látek, skladování plynů nebo mají katalytický účel.

Vyjma kancerostatik výše zmíněných se využívají různé chelátory při přesycení organismu například železem.

... a mnoho, mnoho dalších...

Po tomto absolutně šíleném výčtu (který je mi jasné, že jste nečetli celý do konce – já to vím – , bych Vám chtěla poděkovat, že jste to se mnou přežili až doteď a doufám, že Vám tento materiál aspoň trochu napomůže při řešení chemické olympiády kategorie B 2025/2026, nebo i jiné roky a kategorie kde bude třeba koordinační chemie jako téma, případně doufám, že vás přesvědčil o tom, že koordinační chemie nejsou jen divné sloučeniny v závorkách, ale hlavně **ABSOLUTNĚ PŘEKRÁSNOU OBOR, KTERÉMU MÁ SMYSL SE VĚNOVAT.**

Procvičování:

Poslední otázka bude tak trochu **IMPOSSIBLE** otázka, na kterou nenaleznete řešení v poslední kapitole, neboť záleží jen a pouze na vás, jak se jí ujmete. Vyberte si minimálně jednu z těchto dvou možností na zpracování.

- XXIX. Jste velmi uznávaní vědci na poli koordinační chemie a pouštíte se do nové oblasti vašeho studia. Zvolte si libovolnou koordinační sloučeninu s libovolnou funkcí a napište „článek“ na téma: Jak se vyvíjela tato oblast koordinační chemie a proč si myslíte, že tato vaše vybraná sloučenina trumfne funkci všech dosavadních.
- XXX. Jste výzkumník, který objevil planetu bez jednoho (pro nás důležitého stopového prvku). Vymyslete, jak by život na této planetě fungoval bez tohoto prvku. Vymýšlejte mechanismy, způsoby, co by se dalo namísto tohoto prvku použít a proč.

Veškeré vaše úvahy a úmysly je dobré ozdrojovat, neb „zjevilo se mi to ve snu“ není na poli vědy validní argument (Pokud nejste Alfred Werner koncem 19. století a nepředběhli jste dobu). A pokud něco takového vytvoříte, nezapomeňte mi to poslat ať mohu neustále zlepšovat formu mých přednášek a skript.

Rozuzlení vztahových interakcí

- I. Vlastními slovy, nejlépe bez hledání v textu, definuj vztah mezi centrálním atomem a ligandem.

Ligand = Lewisova báze, donor volného elektronového páru

Centrální atom = Lewisova kyselina, akceptor volného elektronového páru

- II. Prohlédni si periodickou tabulku a na základě počtu orbitalů urči, které prvky budou mít nejvyšší koordinační číslo.

Nejvyšší koordinační číslo budou mít f-prvky. Závisí to na velikosti atomu. Větší atom = víc místa na ligandy = vyšší koordinační číslo.

- III. Když už jsme u toho koordinačního čísla. Jaké je nejvyšší teoretické koordinační číslo, kterého by známý prvek mohl dosáhnout?

To byla těžká otázka, že? Nejspíše 16. Hypoteticky, kdyby všechny orbitály u radia, aktinia nebo třeba uranu byly energeticky blízké a vešly by se okolo nich malé ligandy (hodně mini pidi, nebo tzv. short bite ligandy). Ale to je moje spekulace. Nicméně koordinační číslo 12 bylo viděno zcela jistě.

- IV. Otázka, na kterou je zodpovězeno později v této příručce: Z jakého důvodu by měl chelát/makrocyclus vykazovat vyšší stabilitu než monodentátní ligandy?

Chelátový/ makrocyclický efekt definován na straně: 39

- V. **IMPOSSIBLE** otázka: Který prvek by se dal považovat za early transition metal a který za late transition metal? Jak je to s elektrony těchto vybraných prvků v d-orbitalech (který jich bude mít více a který méně)?

Na impossible otázky neodpovídám! Překonejte aktivační bariéru! Najděte si to. Zrovna toto je i na anglické wiki.

- VI. Vyjmenuj ionty/atomy kovů pro konfigurace

Příklady atomů/iontů kovů s danou konfigurací:	
d⁰ Sc ^{III} , Ti ^{IV} , V ^V , Cr ^{VI} , Mn ^{VII} + všechny ionty se stejným ox. číslem ve skupině	d⁶ Fe ^{II} , Co ^{III} , „Ni ^{IV} “ (spíše Pd ^{IV} , Pt ^{IV})
d¹ Ti ^{III} , V ^{IV} , Mn ^{VI}	d⁷ Co ^{II}
d² V ^{III} , Cr ^{IV} , Mn ^V	d⁸ Ni ^{II} , „Cu ^{III} “, „Ag ^{III} “ (spíše Rh ^I , Ir ^I , Pd ^{II} , Pt ^{II} , Au ^{III})
d³ Cr ^{III} , Mn ^{IV} , V ^{II}	d⁹ Cu ^{II} , Hg ^I
d⁴ Mn ^{III} , Cr ^{II}	d¹⁰ Zn ^{II} , Cd ^{II} , Hg ^{II}
d⁵ Mn ^{II} , Fe ^{III}	d¹¹ 😊

- VII. Pro **d¹⁰ konfiguraci** urči předpokládaný tvar.

Předpokládaný tvar je tetraedr. Jak později zazní, d¹⁰ má o LFSE, takže se ligandy poskládají tak, aby si co nejméně překážely. Mám 4 volné orbitály ve valenční sféře: 1 s a 3 p => sp³ hybridizace odpovídá tetraedru. Toto platí pro komplexy s velmi kovalentně se vázajícími ligandy, třeba tetrakarbonyl niklu, [Ni(CO)₄]. Díky komplikovanějším vazebným možnostem popsatelným v rámci teorie molekulových orbitalů (a LFT) jsou ale nejčastější komplexy s vyšším koordinačním číslem – komplexy Zn^{II} jsou typicky oktaedrické, komplexy Cd^{II} mívají i vyšší koordinační čísla než 6.

- VIII. Otázka, na kterou je zodpovězeno později v této příručce: Jaký tvar byste očekávali pro **d⁸ konfiguraci**?

Sp^3d má tvar buďto trigonální bipyramidy, nebo tetragonální pyramidy, dle toho, jaký d -orbital se zapojuje, ale zrovna v tomto případě tyto odpovědi neplatí, neboť konfigurace d^8 podléhá dodatečné stabilizaci (později v textu). Tento příklad značí na chyby v VB teorii aplikované na přechodné kovy.

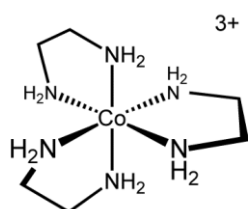
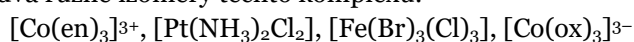
IX. **IMPOSSIBLE** otázka: Najdi komplexy karbonylů (CO ligandy) první přechodné řady. Vysvětli jejich strukturu na základě počtu elektronů v komplexech. [The chemistry of transition-metal carbonyls: structural considerations](#)

X. Určete k.č. následujících komplexů., a

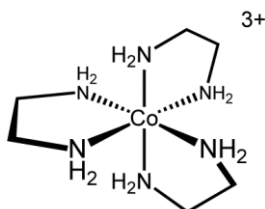
XI. Odhadněte tvary těchto komplexů.



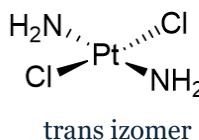
XII. Nakreslete dva různé izomery těchto komplexů.



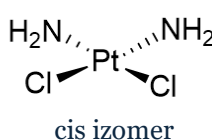
Δ -izomer



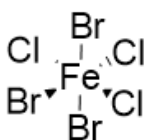
Δ -izomer



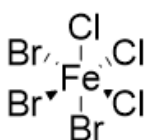
trans izomer



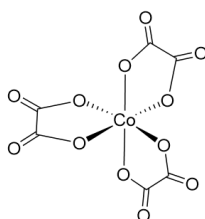
cis izomer



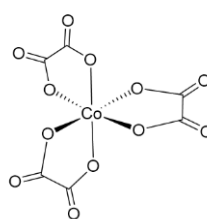
mer izomer



fac izomer



Δ -izomer

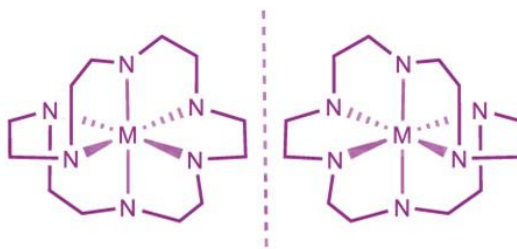


Λ -izomer

XIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Jsou tyto komplexní částice opticky aktivní?



Fac izomer



Mer izomer

Levá struktura představuje fac konformaci, ve které je makrocyclický ligand 1,4,7,10,13,16-hexaazacyklooktadekan uspořádán tak, že všech šest donorových atomů dusíku je orientováno symetricky kolem centrálního kovového iontu. Tato konformace má rovinu i střed symetrie, a proto není chirální ani opticky aktivní.

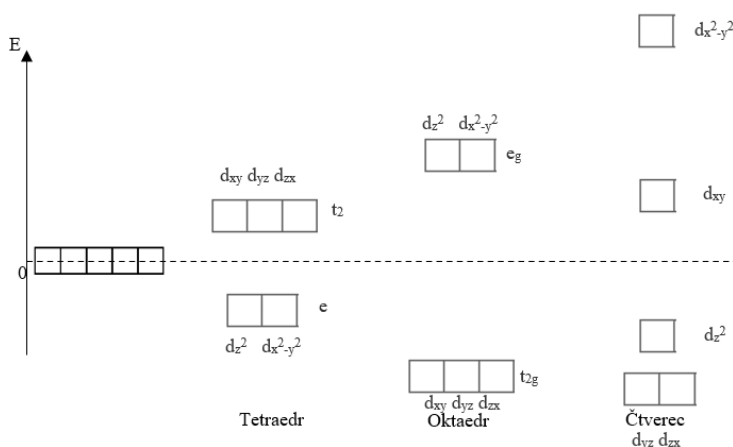
Naopak střední a pravá struktura (*mer* izomer) znázorňují dvojici zrcadlových obrazů, které přes sebe nelze přeložit. V těchto konformacích je makrocycklus zkroucen buď doprava (Δ), nebo doleva (Λ), čímž ztrácí rovinu i střed symetrie. Tyto dvě formy jsou navzájem neztotožnitelné a představují enantiomery, které jsou opticky aktivní. Nicméně nelze rozlišit, který z nich bude Δ a který bude Λ izomer.

- XIV. **2. IMPOSSIBLE** otázka (protože můžu dát 2): nAjDi VeŠkErÉ oKtAeDrIcKé KoMpLeXy. (Dělám si legraci! Ale schválně zkuste navštívit ty internety kolik tam těch komplexů uvidíte!)
- XV. Určete, komplex jakého kovu z tabulky bude nejvíce stabilní. Zvažte veškeré aspekty, které jsem vám k tomu poskytl. Ir^{III}
- XVI. Spočítejte CFSE pro Wernerovské „komplexy“ (tedy spočítejte LS Co^{III} a Cr^{III} stabilizační energii krystalovým polem pro oktaedr).

$$\text{CFSE (LS } d^6) = 2,4 \Delta_o$$

$$\text{CFSE (} d^3) = 1,2 \Delta_o$$

- XVII. Slíbila jsem vám, že si odvodíte štěpení polem pro čtvercově planární komplexy. Tudiž otázka s číslem 17. se stala osudnou pro tuto myšlenkovou úvahu!



- XVIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Myslím si komplex. Když se na něj podívám, slzy v očích se mi objevují. Když se jeho nadýchám hlava najednou mě bolí. Když se jeho nadýchám ještě trochu víc, tak z mého nadšení nezbude nic (umřu). Ligand toho komplexu váže se na nejčastější přechodný kov v mém těle, centrální atom v myšleném komplexu je jen o 2. skupiny vedle. Jaký komplex si myslím? Určete jeho tvar. (Nápověda: všechny ligandy jsou stejné).

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ – tvar: tetraedr

- XIX. Svými slovy vysvětlíte proč jsou komplexy barevné.

Jo, tohle nezhodnotím, ale věřím, že si vedete skvěle!

- XX. Pokud bych měla d^5 ion může tam dojít k d-d přechodu?

Hundovo pravidlo říká, že nejprve zaplnujeme orbitály stejným spinem. Když mám jak nahoře, tak dole stejný spin další takový elektron se tam nevejde. Tomuto pravidlu se říká spinový zákaz a je to jedno z výběrových pravidel pro elektronové přechody (pro zájemce, kteří prahnout naučit se víc).

- XXI. Opravte mě:

Mezi ligandy, které budou tvořit vysokospinové uspořádání, patří jednoznačně fosforové ligandy a halogeny.

Pakliže komplex má absorpční maximum při 380 nm znamená to, že dle diagramu chromaticity bude komplex ~~zelený~~ žlutý.

Kdybych byla elektron, radši bych šla na ~~Mt. Everest~~ Kotkův pupek namísto ~~Kotkova pupku~~ Mt. Everestu a proto si myslím, že komplexy ligandů, co štěpí pole málo ~~hodně~~, budou spíše vysokospinové.

- XXII. Vymyslete si dva ionty kovu, určete, zdali jsou dle počtu elektronů diamagnetický a nebo paramagnetický. Koukněte se na spektrochemickou řadu ligandu a v závislosti na tom, co už víte zkuste určit, které ligandy se k vašemu iontu kovu hodí. (Bude dále rozebíráno v další kapitole.)
- XXIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Jsem krásný růžový kobaltnatý aquakomplex, chci si udržet svoji barvu. Čeho se bojím nejvíce? Nějakého ligandu, třeba amoniaku.
- XXIV. Zkontrolujte si své ionty z otázky 22. Trefili jste se? (Pokud ne, nevadí mně taky občas ujede předpoklad. Tak nyní na ostro! Pospojte ionty a báze (ligandy), které se k sobě hodí!

Odpověď – viz tabulka HSAB, ale jestli jste bez koukání přiřadili hliník a křemík ke kyslíku a rhodium k trifenylofosfinu nebo hydridu – máte malé bezvýznamné plus.

Mějte následující komplexy:

1. $[M(NH_3)_6]^{2+}$
2. $[M(H_2O)_6]^{2+}$
3. $[M(en)_3]^{2+}$

Uvažujte ionty kovů 1. řady přechodných kovů od Mn(II) po Zn(II).

- XXV. Vysvětlete, proč se stabilita komplexů s těmito kovy obecně řídí Irvingovou–Williamsovou sérií.

Tento trend vychází z kombinace faktorů: rostoucí efektivní jaderný náboj (od Mn po Ni), zvyšující se CFSE, a Jahnova–Tellerova distorze výrazná u Cu(II), která vede k mimořádně silné stabilizaci komplexů.

- XXVI. Jak se na stabilitě projeví rozdíly mezi ligandy NH_3 , H_2O a en z hlediska teorie HSAB?

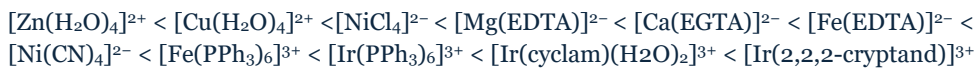
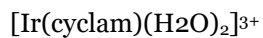
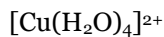
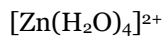
Voda je tvrdý donor (O-donor), amoniak je středně tvrdý donor (N-donor), ethylendiamin (bidentátní N-donor) se chová podobně jako amoniak, ale poskytuje možnost chelatace.

Kovy ve stavu M(II) jsou spíše středně tvrdé kyseliny, proto tvoří stabilnější komplexy s N-donory (NH_3 , en) než s H_2O .

- XXVII. Vysvětlete, proč je komplex $[M(en)_3]^{2+}$ stabilnější než $[M(NH_3)_6]^{2+}$.

Navázání jednoho bidentátního ligandu (en) odpovídá uvolnění dvou monodentátních ligandů (např. NH_3). Tím se zvýší počet volných částic v roztoku → růst entropie. Současně jsou donorové atomy v jedné molekule prostorově blízké, což stericky zvýhodňuje jejich simultánní koordinaci. Výsledkem je vyšší termodynamická stabilita chelátových komplexů.

XXVIII. **IMPOSSIBLE** otázka: Srovnajte následující komplexy dle zvyšující se konstanty stability:



Tato úloha je problematické, protože srovnáváme nesrovnatelné. Lze předvídat vysokou a nízkou stabilitu. Nicméně na srovnávání například stability nikelnatého kyanido komplexu a železitého komplexu s trifenylfosfinem je bez znalosti změřených konstant stabilit obtížné.