

Komplexotvorné reakcie

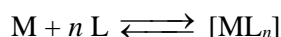
Reakciou Lewisovej zásady (donora voľného elektrónového páru) a Lewisovej kyseliny (akceptora elektrónového páru) vzniká **donorovo-akceptorová väzba**, čiže **koordinačná väzba**. **Koordinačné zlúčeniny** sú zlúčeniny, ktoré obsahujú komplexnú časticu. Táto častica, môže to byť molekula alebo ión, je vytvorená z **centrálneho atómu** a **ligandov**, viazaných na centrálny atóm koordinačnou väzbou. Podľa náboja komplexnej častice rozlišujeme komplexné kationy, komplexné anióny a elektroneutrálne komplexy, napr. hexaakvaželezitý kation $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, tetrahydroxidozinocňatánový anión $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ a diammin-dichloridoplatnatý komplex $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Ak komplexná častica obsahuje jeden centrálny atóm, ide o **jednojadrový komplex**, ak obsahuje viac centrálnych atómov, ide o dvojjadrové, trojjadrové, prípadne **viacjadrové komplexy**.

Pri viacatómových ligandoch, atóm, ktorý je viazaný k centrálnemu atómu, sa nazýva **donorový atóm**. Ligandy môžeme rozdeliť na jednofunkčné (jednodonorové) a viacfunkčné (viacdonorové). **Koordinačné číslo** je počet donorových atómov ligandov viazaných s centrálnym atómom. Centrálny atóm a donorové atómy ligandov vytvárajú priestorový útvar, nazývaný **koordinačný polyéder**. Zápis koordinačného polyédra sa nazýva **chromofór**.

Ligandy viazané na centrálny atóm tvoria jeho koordinačnú sféru. Ak sú všetky ligandy rovnaké, hovoríme o homogénnej koordinačnej sfére, ak sú na centrálny atóm viazané rôzne ligandy, koordinačná sféra je heterogénna. Komplexy, v ktorých sa v dôsledku viacdonorovej schopnosti ligandu tvoria uzavreté, najčastejšie päť- a šesťčlenné cyklické útvary, sa nazývajú chelátové. **Chelátové ligandy** sa koordinujú na jediný centrálny atóm, kým **mostíkový ligand** vytvára väzbu s najmenej dvoma centrálnymi atómami.

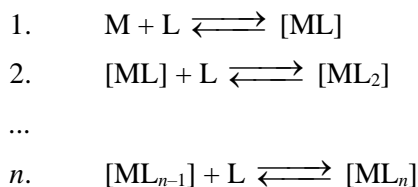
Vznik komplexu medzi centrálnym atómom M a ligandami L možno vyjadriť rovnicou



Rovnovážna konštanta tejto rovnováhy – **celková konštanta stability komplexu** má tvar

$$\beta_n = \frac{[[\text{ML}_n]]}{[\text{M}] [\text{L}]^n}$$

Pretože tvorba komplexov prebieha postupne, môžeme stupňovitý vznik komplexu napísať v jednotlivých dejoch:



Pre jednotlivé stupne môžeme vyjadriť **stupňovité konštanty stability komplexov** $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$.

$$K_1 = \frac{[[\text{ML}]]}{[\text{M}] [\text{L}]}, K_2 = \frac{[[\text{ML}_2]]}{[[\text{ML}]] [\text{L}]}, \dots, K_n = \frac{[[\text{ML}_n]]}{[[\text{ML}_{n-1}]] [\text{L}]}$$

Celková konštanta stability komplexu sa dá všeobecne zapísať

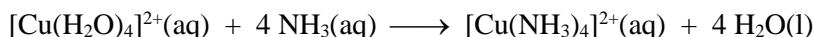
$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n \equiv \prod_{i=1}^n K_i$$

Konštanty stability K_i a β_i patria k základným charakteristickým veličinám pre koordinačné zlúčeniny; čím je hodnota celkovej konštanty stability komplexu β_i väčšia, tým je komplex stabilnejší.

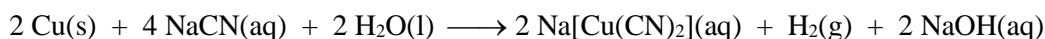
Vzhľadom na rýchlosť dosiahnutia rovnovážneho stavu môžeme koordinačné zlúčeniny rozdeliť do dvoch skupín. Ako **kineticky labilné komplexy** sa označujú komplexy, pri ktorých sa rovnovážny stav ustáli prakticky okamžite, a ako **kineticky inertné komplexy**, pri ktorých rýchlosť dosiahnutia rovnovážneho stavu je malá.

Koordinačné zlúčeniny pripravujeme najčastejšie substitučnými a redoxnými reakciami. Jednoduché soli vytvárajú pri rozpúšťaní vo vode komplexné akvakationy, napr. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Pôsobením iných Lewisových zásad (komplexotvorných činidiel), napr. NH_3 , CN^- , SCN^- na tieto akvaióny vznikajú substitučnými reakciami nové koordinačné zlúčeniny, napr.

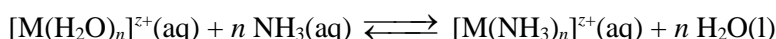


Redoxné reakcie sa využívajú aj na prípravu rôznych koordinačných zlúčenín, ako z jednoduchých zlúčenín, tak aj z iných koordinačných zlúčenín, ktoré obsahujú centrálny atóm s nižším alebo vyšším oxidačným číslom, napr.



Amminkomplexy prechodných prvkov

Ióny prechodných prvkov s rôznymi oxidačnými číslami sú centrálnymi atómami, ktoré ochotne vytvárajú koordinačnú väzbu s molekulami amoniaku ako ligandami. Pridávaním amoniaku do vodného roztoku akvakatiónu prechodného prvku $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ dochádza k postupnému nahradzovaniu koordinovaných molekúl vody molekulami amoniaku. Vznik amminkomplexov vo vodnom roztoku sa dá potom vyjadriť celkovou rovnicou



pričom n najčastejšie nadobúda hodnotu 6 ($\text{M}^{z+} = \text{Cr}^{3+}$, Co^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} a pod.), hodnotu 4 ($\text{M}^{z+} = \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Pd^{2+} a pod.), alebo hodnotu 2 ($\text{M}^{z+} = \text{Ag}^+$ a pod.).

Amminkomplexy prechodných kovov sú pomerne stále, ako vidieť z veľkých hodnôt logaritmov celkových konštánt stability β_i kobaltnatých, kobaltitých, nikelnatých a meďnatých amminkomplexov, uvedených v tabuľke.

Hodnoty logaritmov β amminkobaltnatých, amminkobaltitých, amminnikelnatých a amminmeďnatých komplexov.

Centrálny atóm	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Co^{2+}	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Co^{3+}	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,2
Ni^{2+}	2,72	4,89	6,55	7,67	8,34	8,31
Cu^{2+}	4,04	7,47	10,27	11,75	–	–

Amminkomplexy prechodných kovov možno pripraviť viacerými postupmi:

- reakciou solí prechodných kovov vo vodnom roztoku s vodným roztokom amoniaku alebo s plynným amoniakom,
- pôsobením plynného alebo kvapalného amoniaku na tuhé zlúčeniny prechodných kovov,
- amminkomplexy s heterogénnou koordinačnou sférou sa pripravujú najčastejšie v nevodnom prostredí pôsobením plynného amoniaku na zlúčeniny prechodných kovov.