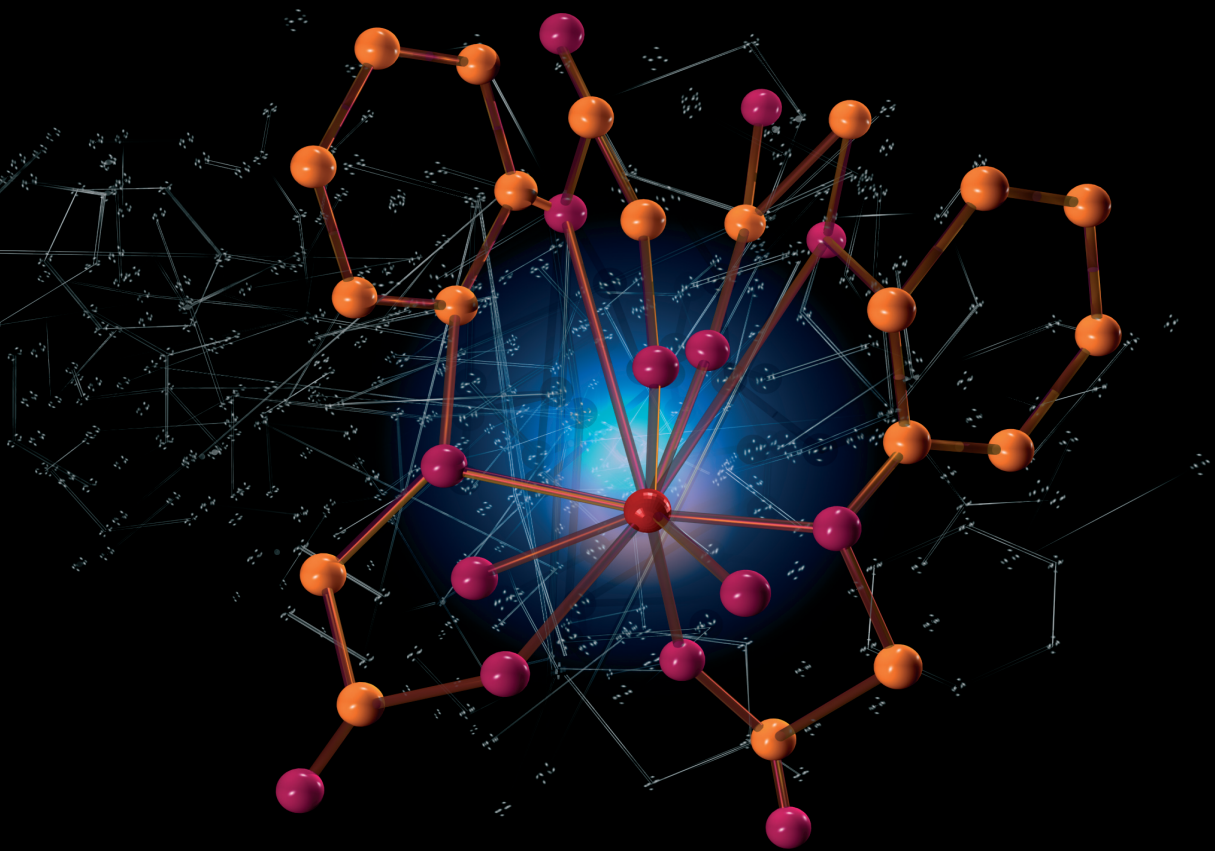
Maria Cieślak-Golonka
Jan Starosta
Marek Wasielewski



Wstęp do CHEMII KOORDYNACYJNEJ

WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN

Wstęp do
CHEMII
KOORDYNACYJNEJ

Pamięci naszych Profesorów
Bogusławy Jeżowskiej-Trzebiatowskiej
i Adama Barteckiego

Maria Cieślak-Golonka
Jan Starosta
Marek Wasielewski

Wstęp do CHEMII KOORDYNACYJNEJ

WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN
WARSZAWA 2013

Projekt okładki i stron tytułowych **Stefan Szczypka**

Redaktor inicjujący **Berenika Grajkowska**

Redaktor **Urszula Pawłowska**

Produkcja **Mariola Grzywacka**

Łamanie **FixPoint**

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa 2010

ISBN 978-83-01-16414-0

Wydanie I – 1 dodruk

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
tel. 22 69 54 321; faks 22 69 54 288
infolinia 801 33 33 88
e-mail: pwn@pwn.com.pl
www.pwn.pl

Spis treści

Przedmowa XI

1. RYS HISTORYCZNY I POJĘCIA PODSTAWOWE 1

1.1. Rys historyczny rozwoju chemii koordynacyjnej 1
1.1.1. Starożytność i czasy średniowieczne 1
1.1.2. Pierwszy etap rozwoju chemii koordynacyjnej 2
1.1.3. Drugi etap rozwoju chemii koordynacyjnej 5
1.1.4. Trzeci etap rozwoju chemii koordynacyjnej 6
1.2. Podstawowe pojęcia chemii koordynacyjnej 9
1.2.1. Związek kompleksowy 9
1.2.2. Atom centralny 9
1.2.3. Ligandy 10
1.3. Wiązanie koordynacyjne i sfera koordynacyjna 14
1.4. Nazewnictwo związków kompleksowych 15
Literatura do rozdziału 1 16

2. LICZBA KOORDYNACYJNA 17

2.1. Pojęcie liczby koordynacyjnej 17
2.2. Liczba koordynacyjna a geometria bezpośredniego otoczenia atomu centralnego w kompleksie 19
2.3. Liczba koordynacyjna a położenie pierwiastka w układzie okresowym 22
2.4. Przewidywanie liczb koordynacyjnych w kompleksach 32
2.4.1. Uwagi ogólne 32
2.4.2. Model jonowy 33
2.4.3. Liczba koordynacyjna a hybrydyzacja orbitali jonu centralnego 34
2.4.4. Liczba koordynacyjna a model odpychania się par elektronowych powłoki walencyjnej jonu metalu w kompleksie (VSEPR) 34
2.5. Przegląd form kompleksowych o różnych liczbach koordynacyjnych 35
2.5.1. Liczby koordynacyjne 1, 2 i 3 35
2.5.2. Liczba koordynacyjna 4 37
2.5.3. Liczba koordynacyjna 5 39
2.5.4. Liczba koordynacyjna 6 40
2.5.5. Liczba koordynacyjna 7 43
2.5.6. Liczba koordynacyjna 8 43

2.5.7. Liczba koordynacyjna 9 . . . 45
2.5.8. Liczby koordynacyjne większe od 9 . . . 46
Literatura do rozdziału 2 . . . 50

3. WIĄZANIA CHEMICZNE . . . 52

3.1. Wprowadzenie. Charakterystyka ogólna wiązań chemicznych w związkach kompleksowych . . . 52
3.2. Oddziaływania silne — wiązanie jonowe. Teoria pola krystalicznego . . . 54
3.2.1. Charakterystyka ogólna teorii pola krystalicznego . . . 54
3.2.2. Rozszczepienie orbitali *d* w polach ligandów o symetrii oktaedrycznej i tetraedrycznej . . . 55
3.2.3. Konfiguracje elektronowe jonów metali w kompleksach . . . 58
3.2.4. Energie oddziaływań międzyelektronowych i szeregi spektrochemiczne w kompleksach oktaedrycznych . . . 62
3.2.5. Kompleksy tetragonalne . . . 64
3.2.6. Rozszczepienie orbital *d* w polach ligandów o innych symetriach . . . 67
3.2.7. Efekt Jahna–Tellera . . . 67
3.2.8. Podsumowanie teorii pola krystalicznego . . . 70
3.3. Oddziaływania silne — wiązanie kowalencyjne. Teoria orbitali molekularnych i teoria pola ligandów . . . 71
3.3.1. Koncepcja wiązania kowalencyjnego . . . 71
3.3.2. Podstawowe założenia teorii orbitali molekularnych . . . 73
3.3.3. Teoria orbitali molekularnych w zastosowaniu do związków kompleksowych . . . 76
3.3.4. Teoria pola ligandów . . . 86
3.4. Oddziaływania średniej mocy oraz słabe . . . 88
3.4.1. Wprowadzenie . . . 88
3.4.2. Wiązania wodorowe . . . 89
3.4.3. Inne siły niekowalencyjne . . . 94
3.5. Wokół wiązań chemicznych. Elektroujemność i twardość . . . 95
3.5.1. Pojęcie i skale elektroujemności . . . 95
3.5.2. Elektroujemność bezwzględna (absolutna) . . . 100
3.5.3. Twardość bezwzględna (absolutna) . . . 101
3.6. Wybrane metody badania wiązań chemicznych w związkach kompleksowych . . . 106
3.6.1. Spektroskopia i spektrofotometria . . . 106
3.6.2. Właściwości magnetyczne związków kompleksowych . . . 122
3.6.3. Metody półempiryczne opisu wiązań w cząsteczce. Model kątowego nakładania . . . 130
3.6.4. Metody teoretyczne opisu wiązań. Metoda funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) . . . 132
Literatura do rozdziału 3 . . . 134

4. IZOMERIA KOMPLEKSÓW METALI . . . 136

4.1. Wprowadzenie . . . 136
4.2. Izomeria konstytucyjna związków kompleksowych . . . 138
4.2.1. Izomeria jonowa . . . 138
4.2.2. Izomeria solwatacyjna (hydratacyjna) . . . 138
4.2.3. Izomeria koordynacyjna . . . 139
4.2.4. Izomeria wiązaniowa . . . 140
4.2.5. Izomeria ligandowa . . . 142
4.3. Stereoizomeria związków kompleksowych . . . 142
4.3.1. Wprowadzenie . . . 142

4.3.2. Enancjomeria . . . 142
4.3.3. Izomeria geometryczna . . . 153
4.3.4. Inne rodzaje izomerii . . . 155
Literatura do rozdziału 4 . . . 157

5. TERMODYNAMICZNA CHARAKTERYSTYKA PROCESU KOMPLEKSOWANIA . . . 158

5.1. Wprowadzenie . . . 158
5.2. Parametry termodynamiczne procesu kompleksowania . . . 159
5.3. Równowagi reakcji w roztworach wodnych i ich charakterystyka ilościowa . . . 162
5.4. Czynniki wpływające na trwałość związków kompleksowych . . . 166
5.4.1. Jon metalu . . . 166
5.4.2. Ligand . . . 168
5.4.3. Inne parametry. Twarde i miękkie kwasy i zasady Lewisa . . . 172
5.5. Metody wyznaczania stałych trwałości . . . 175
5.5.1. Podstawowe zależności . . . 175
5.5.2. Metody eksperymentalne . . . 178
5.6. Znaczenie stałych trwałości . . . 183
Literatura do rozdziału 5 . . . 184

6. KINETYKA I MECHANIZMY REAKCJI . . . 185

6.1. Wprowadzenie . . . 185
6.2. Podstawowe pojęcia kinetyki chemicznej . . . 186
6.3. Profile reakcji . . . 187
6.4. Klasyfikacja reakcji z udziałem form kompleksowych . . . 189
6.5. Kinetyka i mechanizmy reakcji podstawienia ligandów . . . 189
6.5.1. Wprowadzenie . . . 189
6.5.2. Charakterystyka ogólna reakcji podstawienia . . . 190
6.5.3. Reakcje wymiany cząsteczek wody w akwakompleksach jonów metali . . . 193
6.5.4. Kryteria podziału reakcji podstawienia . . . 195
6.6. Reakcje utlenienia i redukcji związków kompleksowych . . . 212
6.6.1. Mechanizmy zewnętrzno- i wewnętrznosferowe . . . 212
6.6.2. Reakcje redoks z przeniesieniem dwóch elektronów . . . 215
6.7. Kinetyka reakcji związków izomerycznych . . . 215
6.8. Fotokinetyka reakcji związków kompleksowych . . . 217
6.9. Metody pomiarowe — badanie reakcji szybkich i kontrola postępu reakcji . . . 218
6.10. Metody teoretyczne w badaniach kinetyki i mechanizmów reakcji . . . 219
Literatura do rozdziału 6 . . . 221

7. OTRZYMYWANIE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH . . . 222

7.1. Wprowadzenie . . . 222
7.2. Otrzymywanie związków kompleksowych w roztworach . . . 224
7.2.1. Typ reakcji: substytucja nukleofilowa . . . 224
7.2.2. Typ reakcji: addycja nukleofilowa . . . 226
7.2.3. Typ reakcji: reakcje redoks . . . 226
7.2.4. Ligandy. Reakcje insercji i eliminacji . . . 230
7.2.5. Warunki syntezy. Parametry fizyczne procesu . . . 231
7.3. Otrzymywanie związków kompleksowych w postaci stałej . . . 234
7.3.1. Charakterystyka ogólna . . . 234

7.3.2. Ważniejsze typy reakcji chemicznych w fazie stałej prowadzące do otrzymywania kompleksów . . . 236
7.3.3. Otrzymywanie kompleksów stałych przy wykorzystaniu specyficznych właściwości reagentów . . . 242
7.3.4. Wybrane metody otrzymywania związków w postaci stałej . . . 246
Literatura do rozdziału 7 . . . 260

8. ZWIĄZKI METALOORGANICZNE, METALONIEORGANICZNE I KLASTEROWE 261

8.1. Wprowadzenie . . . 261
8.2. Kompleksy metaloorganiczne . . . 262
8.2.1. Wprowadzenie . . . 262
8.2.2. Rodzaje i właściwości ligandów organicznych . . . 262
8.2.3. Wiązanie M—C i budowa kompleksów metaloorganicznych . . . 263
8.2.4. Związki z ligandami jednoelektronowymi — σ-karbylowymi . . . 264
8.2.5. Kompleksy z ligandami alkilidenowymi (karbenowymi) i alkilidynowymi (karbinowymi) . . . 266
8.2.6. Kompleksy metali przejściowych z ligandami π-donorowymi (kompleksy π) . . . 267
8.3. Kompleksy metali przejściowych z ligandami π-akceptorowymi . . . 276
8.3.1. Wprowadzenie . . . 276
8.3.2. Związki karbonylowe metali (karbonylki metali) . . . 277
8.3.3. Kompleksy z innymi ligandami π-akceptorowymi . . . 282
8.4. Związki metalonieorganiczne . . . 283
8.4.1. Przedmiot chemii metalonieorganicznej . . . 283
8.4.2. Wybrane przykłady związków metalonieorganicznych . . . 284
8.4.3. Perspektywy rozwoju i zastosowań związków metalonieorganicznych . . . 293
8.5. Związki klasterowe . . . 294
8.5.1. Wprowadzenie . . . 294
8.5.2. Wiązanie metal–metal w klasterach; struktura klasterów . . . 295
8.5.3. Syntezy związków klasterowych metali przejściowych . . . 299
8.5.4. Właściwości i zastosowanie klasterów . . . 300
Literatura do rozdziału 8 . . . 301

9. ELEMENTY CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ . . . 302

9.1. Wprowadzenie . . . 302
9.2. Przedmiot chemii supramolekularnej . . . 302
9.3. Rodzaje i właściwości ligandów w chemii supramolekularnej . . . 305
9.3.1. Wprowadzenie . . . 305
9.3.2. Charakterystyka wybranych syntonów . . . 306
9.4. Samoorganizacja molekularna — główny kierunek rozwoju chemii supramolekularnej . 312
9.4.1. Wprowadzenie . . . 312
9.4.2. Helikaty . . . 313
9.4.3. Struktury wieszakowe i drabinowe . . . 315
9.4.4. Wielokąty (metalocykle) i poliedry . . . 315
9.4.5. Katenany i związki węzłowe . . . 316
9.4.6. Uwagi ogólne . . . 317
9.5. Nazewnictwo związków makrocyklicznych . . . 318
9.6. Oddziaływania międzycząsteczkowe w układach supramolekularnych . . . 319
Literatura do rozdziału 9 . . . 320

10. KOMPLEKSY METALI W PRZYRODZIE I DZIAŁALNOŚCI CZŁOWIEKA 322

10.1. Wprowadzenie 322
10.2. Makrocząsteczki — podstawowa forma obecności metali w przyrodzie 323
10.3. Chemia koordynacyjna metali w biologii 325
10.3.1. Wprowadzenie 325
10.3.2. Wiązanie cząsteczek azotu i tlenu 330
10.3.3. Fotosynteza 333
10.4. Chemia koordynacyjna metali w medycynie i technice 334
10.4.1. Leki nieorganiczne w terapii 334
10.4.2. Leki nieorganiczne w terapii antynowotworowej 335
10.4.3. Związki koordynacyjne — podstawowe składniki nowych materiałów i biomateriałów 342
10.4.4. Kompleksy barwne i ich praktyczne wykorzystanie 357
10.4.5. Nano- i bionanotechnologia 362
10.4.6. Zielona chemia koordynacyjna 363
Literatura do rozdziału 10 365

SUPLEMENT 367

S1. Chronologia odkryć w chemii koordynacyjnej 369
S2. Wybrane reguły nazewnictwa związków kompleksowych 373
S2.1. Wzory 373
S2.2. Nazwy 374
S2.3. Stopień utlenienia atomu centralnego i proporcje składników 375
S2.4. Kolejność i liczba ligandów 376
S2.5. Nazwy ligandów 377
S2.6. Węglowodory nienasycone jako ligandy 379
S2.7. Różne sposoby wiązania niektórych ligandów 380
S2.8. Dwu- i wielordzeniowe kompleksy z grupami mostkowymi 381
S2.9. Dwu- i wielordzeniowe kompleksy z wiązaniami metal–metal 382
S2.10. Struktury polimeryczne 383
S2.11. Oznaczenia stereochemiczne 384
Literatura do Suplementu S2 392
S3. Elementy teorii grup w zastosowaniu do związków kompleksowych 393
S3.1. Wprowadzenie 393
S3.2. Elementy symetrii i operacje symetrii 393
S3.3. Punktowe grupy symetrii 397
S3.4. Przykłady określania grupy punktowej cząsteczki 398
S3.5. Reprezentacje grup symetrii i ich charaktery 400
S3.6. Uwagi końcowe 409
Literatura do Suplementu S3 410

SKOROWIDZ 411

Przedmowa

Chemia koordynacyjna jest dziedziną nauki zajmującą się syntezą, właściwościami i zastosowaniem związków kompleksowych (koordynacyjnych) zawierających w swoim składzie atom główny — tzw. atom centralny oraz otaczające go atomy lub grupy atomów zwane ligandami. Historycznie chemia koordynacyjna wywodzi się z chemii nieorganicznej. Jednak od dawna już stan wiedzy na temat związków kompleksowych, których liczba znacznie przewyższa liczbę prostych związków nieorganicznych, kwalifikuje tę dziedzinę jako odrębny dział chemii i przedmiot nauczania.

W ostatnich latach burzliwy rozwój chemii związków kompleksowych stał się możliwy dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod teoretycznych (matematycznych, fizycznych i chemicznych) oraz doświadczalnych. Dzięki temu chemia koordynacyjna stanowi pomost łączący wiele dyscyplin naukowych, takich jak chemia nieorganiczna, organiczna, fizyczna i teoretyczna oraz fizyka i nauki przyrodnicze (biologia, medycyna).

Chemia koordynacyjna obejmuje prawie nieograniczoną możliwość otrzymywania związków kompleksowych metali i niemetali z cząsteczkami zarówno nieorganicznymi, jak i organicznymi, oraz badanie ich struktury i właściwości także pod kątem zastosowania praktycznego. Obecnie związki kompleksowe są stosowane jako katalizatory wielu ważnych procesów przemysłowych oraz jako magnetyki molekularne, nadprzewodniki wysokotemperaturowe, kompleksy supramolekularne i nanomateriały. Nie jest przesadą stwierdzenie, że chemia koordynacyjna jest fundamentem nowoczesnej chemii praktycznej.

W świetle nowych odkryć oraz zastosowań jest konieczna taka modyfikacja programów nauczania chemii w szkołach wyższych, by możliwie najlepiej odzwierciedlały one postępy nauki w tym zakresie, umożliwiając studentom właściwe przygotowanie do podjęcia wyzwań stojących przed chemią w XXI wieku. Na większości wydziałów chemicznych polskich uczelni chemia koordynacyjna jest oddzielnym przedmiotem nauczania, chociaż czasami bywa inaczej nazywana. Jednakże niewątpliwą przeszkodą we właściwej realizacji celu dydaktycznego jest brak stosownego, nowoczesnego podręcznika akademickiego w języku polskim.

Skrypty autorstwa Marka Wasielewskiego *Podstawy chemii koordynacyjnej metali przejściowych* oraz Heleny Puzanowskiej-Tarasiewicz i Mikołaja Tarasiewicza *Chemia związków koordynacyjnych* wydane były dość dawno i w ograniczonym nakładzie. Opu-

blikowana w 1996 roku książka Wandy Brzyskiej *Wstęp do chemii koordynacyjnej* dotyczyła jedynie wybranych działów chemii związków kompleksowych metali. Wprawdzie w roku 2008 ukazała się książka *Coordination Chemistry*, autorstwa Joana Ribasa Gisperta, wieloletniego wykładowcy tego przedmiotu na Uniwersytecie w Barcelonie, jednakże jest ona przeznaczona dla studentów, którzy opanowali już podstawy tej dziedziny chemii. Istniejące publikacje specjalistyczne, monografie i opracowania, w tym wielotomowe *Comprehensive Coordination Chemistry II* oraz *Comprehensive Organometallic Chemistry*, przydatne w pracy badawczej, wykraczają poza zainteresowania i potrzeby ogólnego wykształcenia chemicznego studenta. Wydana w 2010 roku książka G.A. Lawrance'a *Introduction to Coordination Chemistry* może być polecona studentom jako bardzo dobre wprowadzenie do tematu, którego rozwinięciem jest proponowany przez nas podręcznik.

Oprócz wymienionych wcześniej opracowań wiedza z zakresu chemii koordynacyjnej jest rozproszona w różnych podręcznikach, szczególnie do chemii nieorganicznej.

Tematyka niniejszej książki dotyczy głównie związków koordynacyjnych metali. Mamy świadomość, że pojęcie „chemia koordynacyjna" jest szersze. Obejmuje ono również związki, w których centrum jest niemetal, a także te, które nie mają takiego centrum.

Celem tej książki jest zgromadzenie i usystematyzowanie podstaw współczesnej wiedzy z zakresu chemii koordynacyjnej oraz jasne i ścisłe jej wyłożenie zgodnie z wymogami dydaktycznymi i metodycznymi dla podręcznika akademickiego. Autorzy starali się zrobić to w sposób opisowy, unikając nadmiernego wprowadzania matematyki, ograniczając zakres stosowania zaawansowanej chemii kwantowej i teorii grup. Naszym zamiarem było stworzenie pomostu między podręcznikami wprowadzającymi studenta w zagadnienia chemii nieorganicznej a publikacjami specjalistycznymi, dając mu podstawy do dalszych studiów lub pracy samodzielnej. Mamy jednak świadomość obecności w naszej książce wielu usterek oraz nieścisłości i za zwrócenie nam na nie uwagi będziemy wdzięczni Czytelnikowi.

Z książki tej mogą korzystać studenci i doktoranci chemii, agrochemii, biologii, ekologii i nauk medycznych. Chcielibyśmy, żeby była ona pożyteczna również dla nauczycieli chemii oraz uczniów szkół ponadgimnazjalnych interesujących się tą dziedziną wiedzy.

Na koniec należy podkreślić, że za wszystkie błędy odpowiadają autorzy. Mamy jednak nadzieję, że nasi Czytelnicy chociaż do pewnego stopnia usprawiedliwią nas słowami Horacego: „Nawet tak znakomity Homer czasem się zdrzemnie".

Autorzy

Wrocław–Opole, lipiec 2010

Podziękowania

Wiele jest osób, bez których ta książka nie powstałaby.

Dziękujemy:

Profesorom Ludwikowi Komorowskiemu i Henrykowi Chojnackiemu za uważne przeczytanie rozdziału dotyczącego wiązań i cenne uwagi krytyczne.

Dr hab. Danucie Dobrzyńskiej za komentarze do wszystkich rozdziałów tej książki.

Profesor Barbarze Barszcz i dr. Edwardowi Gierze za przeczytanie rozdziału związanego z trwałością związków kompleksowych i cenne uwagi.

Dziękujemy dr hab. Ewie Ingier-Stockiej i dr. Bogdanowi Banasiowi za lekturę rozdziału dotyczącego kinetyki i komentarz, a doc. dr Teresie Tłaczale za uwagi na temat zastosowań związków kompleksowych.

Profesorowi Krzysztofowi Kurzakowi za informacje na temat modelu kątowego nakładania orbitali.

Profesor Wandzie Radeckiej-Paryzek oraz profesor Venecie Videnowej-Adrabińskiej za wskazanie ważnych odnośników literaturowych dotyczących metody templatowej i chemii supramolekularnej.

Profesorowi Aleksandrowi Kollowi, dr Annie Adach, dr Marii Korabik oraz dr Marii Kubiak za wskazanie i dostarczenie niektórych materiałów dotyczących wiązań wodorowych, syntezy bezpośredniej, magnetyzmu i struktur niektórych kompleksów.

Profesor Barbarze Kurzak za wskazanie ważnej literatury dotyczącej metalokoron.

Dziękujemy autorm cytowanych prac, dzięki którym informacje zawarte w książce uzyskały wiarygodne wsparcie. Jednocześnie zdajemy sobie sprawę, jak bardzo wybiórcze są to cytaty.

Tekst tej książki został udostępniony studentom w sesji egzaminacyjnej w latach 2008/2009 i 2009/2010. Dziękujemy studentce V roku Annie Srodze oraz studentowi IV roku Michałowi Białkowi z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, którzy przedstawili listy cennych uwag pomocnych w dokonaniu niezbędnych korekt.

Jesteśmy bardzo wdzięczni studentowi V roku Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej Michałowi Sowie za pełne zaangażowanie i inwencję w wykonaniu graficznej szaty podręcznika. Dziękujemy również dr. Piotrowi Wojciechowskiemu za wykonanie niektórych rysunków.

Profesorowi Andrzejowi Matyni, Dziekanowi Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej oraz profesor Krystynie Czaji, Rektorowi Uniwersytetu Opolskiego dziękujemy za przychylność i pomoc finansową w wydaniu podręcznika.

Szczególne podziękowanie składamy śp. prof. Józefowi Ziółkowskiemu za Jego ogromną życzliwość i stałe zainteresowanie postępami pracy nad książką.

1

Rys historyczny i pojęcia podstawowe

Najbardziej praktyczną rzeczą jest dobra teoria
R. KIRCHHOFF

Słowa kluczowe

- historia chemii
- jednostka koordynacyjna
- atom centralny
- ligand
- wewnętrzna i zewnętrzna sfera koordynacyjna
- nazewnictwo

1.1. Rys historyczny rozwoju chemii koordynacyjnej

1.1.1. Starożytność i czasy średniowieczne

Chemia koordynacyjna jako nauka powstała na przełomie XIX i XX wieku, jednak pewne związki, którymi się zajmuje, były znane od dawna. Wiele z nich wykorzystywano praktycznie już w starożytności, czego przykładem mogą być niektóre barwniki lub atramenty.

Uważa się, że pierwszym zastosowanym w praktyce związkiem kompleksowym był związek glinu z alizaryną [1.1]. Stosowano go już w starożytnych Indiach, znali go też Persowie i Egipcjanie. Miał go użyć Aleksander Macedoński (IV w. p.n.e.) w bitwie z królem perskim Dariuszem. Kompleks ten jest barwy czerwonej i Aleksander polecił nim skropić ubrania swoich żołnierzy, żeby ci ostatni wyglądali na bardzo wykrwawionych. Podstęp się udał i Persowie ruszyli do boju, wierząc, że mają przed sobą zmęczone, łatwe do pokonania wojsko. Srodze się jednak zawiedli.

Czasy alchemików dostarczyły wielu praktycznych odkryć zarówno w sferze preparatywnej i badania właściwości nowych związków, jak i w wyposażeniu laboratoryjnym [1.2]. Na przykład, w IX wieku n.e. alchemik arabski Geber odkrył, że złoto się rozpusz-

cza, a dokładniej roztwarza[1], w *wodzie królewskiej*. Jak dziś wiadomo, jednym z produktów tej reakcji jest kompleksowy anion tetrachlorozłocianowy(III), $[AuCl_4]^-$.

W XVI wieku najbardziej znanym alchemikiem był słynny jatrochemik Paracelsus (gr. *jatros* — lekarz; jatrochemia — chemia medyczna), twórca m.in. metody oznaczania żelaza w wodzie przy użyciu kwasu galusowego (1520 r.). Inny alchemik, Andreas Libavius, zaobserwował (1597 r.) pojawianie się głębokiej, niebieskiej barwy podczas działania wodorotlenku wapnia i chlorku amonu na brąz (stop miedzi z cyną). Dziś wiadomo, że niebieski kolor roztworów związków miedzi(II) po dodaniu amoniaku jest spowodowany tworzeniem się jonu kompleksowego — $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. W 1648 roku J.R. Glauber doniósł o rozpuszczeniu chlorku srebra w amoniaku (powstawanie $[Ag(NH_3)_2]^+$).

Ten długi okres, trwający od starożytności, przez średniowiecze, aż do XVIII wieku, można by nazwać etapem poprzedzającym narodziny chemii koordynacyjnej jako nauki.

1.1.2. Pierwszy etap rozwoju chemii koordynacyjnej

Za umowny początek chemii koordynacyjnej przyjmuje się rok 1798, kiedy to francuski chemik B.M. Tassaert zaobserwował podczas działania wodnego roztworu amoniaku na rudę kobaltu tworzenie mahoniowo zabarwionego produktu [1.3]. Ustalił on, że powstaje przy tym związek o wzorze empirycznym $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, i stwierdził, że jest to nowy, nieznany dotychczas typ substancji chemicznej. Problemem stało się wyjaśnienie, dlaczego w wyniku reakcji dwóch trwałych związków — $CoCl_3$ i NH_3 — powstaje nowy, również trwały związek. Znane wtedy teorie chemiczne nie potrafiły odpowiedzieć na to pytanie. Stało się to inspiracją dla wielu uczonych do dalszych badań i dopiero po około stu latach znalazło zadowalające wyjaśnienie.

W tym okresie zsyntezowano i zbadano wiele podobnych związków. Ustalenie składu i właściwości nowej klasy związków przeprowadzano za pomocą metod analitycznych (głównie grawimetrycznych) oraz metody badania przewodnictwa elektrolitycznego ich roztworów wodnych. Związki tego typu nazwano związkami kompleksowymi lub złożonymi, a ich wzory zapisywano jak dla soli podwójnych, na przykład $3KCN \cdot Mn(CN)_3$. Początkowo syntezowano i badano głównie związki kompleksowe metali z amoniakiem, ale stwierdzono, że także inne cząsteczki obojętne i aniony (NO, Cl^-, CN^-, NCS^-) są zdolne tworzyć kompleksy z jonami metali.

Jedną z pierwszych prób nazewnictwa nowej klasy związków oparto na podawaniu nazwiska odkrywcy [1.4]. Przykłady nazw takich związków zawarto w tabl. 1.1.

Z uwagi na szybko rosnącą liczbę otrzymanych kompleksów metali, konieczne stało się opracowanie spójnego systemu ich nazewnictwa. W 1852 r. E. Frémy wprowadził nazewnictwo oparte na zabarwieniu związków kompleksowych (tabl. 1.2) [1.5]. Z czasem okazało się, że i ten system nie zawsze się sprawdza, choćby z powodu stale rosnącej liczby związków.

[1]Współcześnie „rozpuszczanie" polega na fizycznym przeprowadzeniu związku z fazy stałej do ciekłej, na przykład, NaCl do wody, podczas gdy „roztwarzanie" jest oparte na przechodzeniu stałego związku do cieczy na drodze reakcji chemicznej.

Tablica 1.1. Przykłady związków, których nazwy pochodzą od nazwiska odkrywcy

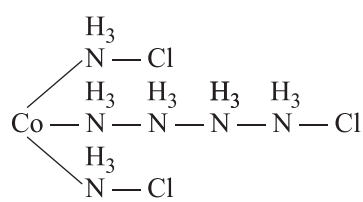
Nazwa tradycyjna	Dawny wzór	Wzór obecny
sól Drecksela	$PtCl_4 \cdot 6NH_3$	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
sól Fischera	$3KNO_2 \cdot Co(NO_2)_3 \cdot H_2O$	$K_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$
sól Reineckego	$Cr(SCN)_3 \cdot NH_4SCN \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$	$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$
sól Vauquelina	$2PdCl_2 \cdot 4NH_3$	$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$
zielona sól Magnusa	$2PtCl_2 \cdot 4NH_3$	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
sól Zeisego	$KCl \cdot PtCl_2 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$	$K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)] \cdot H_2O$

Tablica 1.2. Przykłady nazewnictwa opartego na barwach związków kompleksowych

Lp.	Wzór (dawny)	Barwa	Nazwa historyczna
1.	$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	żółta	chlorek luteokobaltowy
2.	$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	purpurowa	chlorek purpureokobaltowy
3.	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	zielona	chlorek prazeokobaltowy
4.	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	fioletowa	chlorek wioleokobaltowy
5.	$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$	czerwona	chlorek rozeokobaltowy
6.	$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot NO_2$	brązowa	chlorek ksantokobaltowy

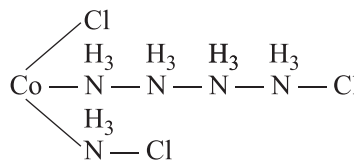
W XIX wieku zsyntezowano już wiele kompleksów metali i zbadano je za pomocą dostępnych wtedy metod doświadczalnych. Okazało się przy tym, że wymagają wytłumaczenia między innymi takie fakty doświadczalne jak [1.3]:
- różne sposoby wiązania jonów Cl^- w kompleksie, które stwierdzono poprzez obserwację częściowego lub całkowitego wytrącania tych jonów za pomocą jonów srebra;
- różnice w przewodnictwie elektrolitycznym związane z oszacowaniem liczby jonów, na które dysocjuje dany związek w roztworze wodnym;
- zanik właściwości indywidualnych metalu i, na przykład, przyłączonego amoniaku przy zachowaniu stałej wartościowości metalu w kompleksie;
- sposób związania cząsteczki NH_3 z jonem metalu w kompleksie.

Dla interpretacji tych faktów wysunięto wiele hipotez i teorii. Jedną z nich była teoria łańcuchowa Blomstranda–Jörgensena (1869 r.) oparta na analogii do strukturalnej teorii związków organicznych A. Kekulégo [1.6]. Według teorii łańcuchowej w związkach kompleksowych Co(III) z NH_3 i Cl^- cząsteczki NH_3 łączą się za pomocą atomów azotu w łańcuchy, podobnie jak atomy węgla w cząsteczce organicznej. Na przykład, budowę kompleksu $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ przedstawiano wzorem:



(1.1)

Jony Cl^- w tym związku są oddalone od metalu i dlatego wszystkie trzy jony chlorkowe mogą być wytrącone z roztworu w postaci AgCl. W kompleksie $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ o wzorze:

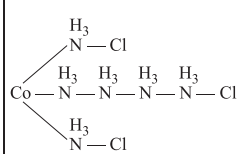
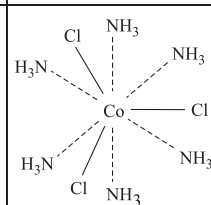
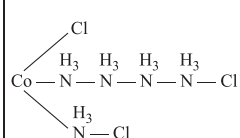
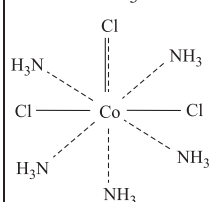
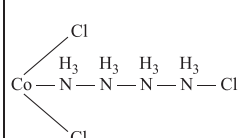
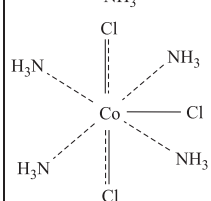
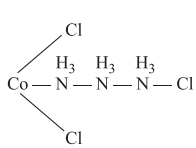
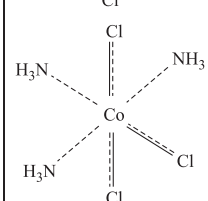


(1.2)

jeden jon Cl^- jest bezpośrednio związany z Co(III) i dlatego nie wytrąca się w postaci AgCl. Przykłady innych kompleksów podano w tabl. 1.3.

Chociaż teoria ta potrafiła wytłumaczyć niektóre fakty eksperymentalne, to jednak napotykała coraz większe trudności. Nie potrafiła m.in. objaśnić długości łańcuchów.

Tablica 1.3. Porównanie różnych sposobów przedstawiania amoniakatów kobaltu

Lp.	Wzory typu „sól podwójna”	Wzory łańcuchowe Blomstranda i Jörgensena	Wzory Wernera (z wartościowością pierwotną i wtórną)	Wzory sumaryczne wg Wernera	Wzory współczesne
	a	b	c	d	e
1	$CoCl_3 \cdot 6NH_3$			$\{Co(NH_3)_6\}Cl_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
2	$CoCl_3 \cdot 5NH_3$			$\{Co^{(NH_3)_6}_{Cl}\}Cl_2$	$[CoCl(NH_3)_6]Cl_2$
3	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$			$\{Co^{(NH_3)_4}_{Cl_2}\}Cl$	$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$
4	$CoCl_3 \cdot 3NH_3$			$\{Co^{(NH_3)_3}_{Cl_3}\}$	$[CoCl_3(NH_3)_3]$

Nie było też jasne, dlaczego kompleks zawiera na przykład 6 cząsteczek amoniaku, a nie 8 czy 10. Jej kres przyniosło otrzymanie związków o składzie $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ (1886 r., Erdmann) i $IrCl_3 \cdot 3NH_3$ (1889 r., Palmaer). Stwierdzono, że ich wodne roztwory nie są elektrolitami. Wskazywało to na niebiegunowy charakter wszystkich atomów chloru i grupy NO_2, co było sprzeczne z podstawowymi założeniami teorii Blomstranda–Jörgensena.

1.1.3. Drugi etap rozwoju chemii koordynacyjnej

Współczesne poglądy na temat związków kompleksowych wyrosły z koncepcji szwajcarskiego chemika — Alfreda Wernera (rys. 1.1) [1.1] Prace swe zapoczątkował on w roku 1892, mając zaledwie 26 lat. Rok później opublikował pierwszy z dwudziestu artykułów, w których w ciągu siedmiu lat sformułował główne idee teorii koordynacji. Prace te otwierały drugi etap rozwoju chemii koordynacyjnej.

ALFRED WERNER	1866–1919
Chemik szwajcarski zwany „ojcem chemii koordynacyjnej" początkowo pracował jako wykładowca chemii organicznej na Uniwersytecie w Zurychu. Spośród jego 174 publikacji aż 45 było związanych z chemią organiczną oksymów, kwasów hydroksamowych i barwników. Dopiero od roku 1902 zaczął prowadzić główny kurs chemii nieorganicznej, a jego świetnie wyposażone laboratorium współpracowało z licznymi zespołami z wielu krajów. W roku 1893 (pracując jeszcze bez wynagrodzenia — etat na uniwersytecie otrzymał rok później) opublikował swą pierwszą pracę z chemii koordynacyjnej. Przyjął w niej, że kompleksy mają ściśle określoną budowę. Dla kompleksów sześciokoordynacyjnych zaproponował budowę oktaedryczną, a dla niektórych kompleksów czterokoordynacyjnych — budowę płaską, kwadratową. Stworzył tym samym podstawy stereochemii związków nieorganicznych. Rozdzielił na enancjomery około czterdziestu związków kompleksowych, w tym pierwszy kompleks w ogóle niezawierający atomu węgla. Kierował około dwustu pracami zakończonymi napisaniem dysertacji. Laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii nieorganicznej z 1913 r.	

W celu wyjaśnienia właściwości związków kompleksowych Werner przyjął następujące założenia:

1. Każdy pierwiastek ma dwa typy wartościowości: główną (pierwotną) i poboczną (wtórną). Odpowiadały one temu, co dziś rozumie się przez, odpowiednio, elektrowartościowość lub stopień utlenienia metalu oraz przez jego liczbę koordynacyjną.
2. Każdy pierwiastek dąży do wysycenia wartościowości pierwotnej i wtórnej, przy czym dany atom może wysycać jednocześnie obie.
3. Wartościowość pierwotna zezwala na dysocjację opisywanych przez nią atomów, a wtórna nie.
4. Położenie poszczególnych pozycji koordynacyjnych wokół jonu metalu (stereochemia kompleksu) jest ściśle określone przez wartościowość wtórną.

Teoria Wernera pozwoliła prawidłowo wytłumaczyć wiele charakterystycznych cech związków kompleksowych, w szczególności w odniesieniu do ich stereochemii (założenie 4 powyżej). Werner potrafił przewidzieć struktury izomeryczne związków sześciokoordy-