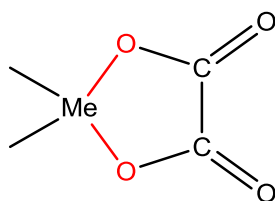


## Wprowadzenie

Związki kompleksowe obejmują szeroką klasę połączeń, w których występuje zawsze atom (jon) centralny oraz związane z nim cząsteczki lub aniony ligandów. Liczbę atomów łączących się bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym nazywamy **liczbą koordynacyjną** (LK). Ma ona istotne znaczenie dla struktury przestrzennej kompleksu. Przykładowo związki o liczbie koordynacyjnej 6 mają zazwyczaj strukturę ośmiościanu foremnego (oktaedru), a o liczbie koordynacyjnej 4 – płaskiego kwadratu lub tetraedru (czworościanu foremnego).

Kompleks nazywamy **chelatowym (chelatem)**, jeśli wchodzące w jego skład ligandy łączą się z jonem centralnym za pomocą więcej niż jednego atomu. Przykładowo anion szczawianowy ( $C_2O_4^{2-}$ ) może pełnić rolę ligandu **didentnego** (dwukleszczowego), jeśli łączy się z atomem (jonem) centralnym za pomocą 2 atomów tlenu w sposób pokazany na poniższym rysunku. Kolorem zaznaczono ligandowe atomy tlenu oraz wiązania atom (jon) centralny – tlen (Me–O).

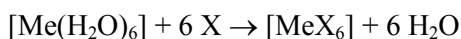


Charakterystyczne dla kompleksów chelatowych jest występowanie pierścieni 5- lub 6-członowych. Na powyższym rysunku widać utworzony pierścień 5-członowy, złożony z atomu (jonu) centralnego, 2 atomów tlenu (O) i 2 atomów węgla (C). Obecność tych pierścieni powoduje, że kompleksy chelatowe wykazują większą trwałość (stabilność) niż kompleksy zawierające ligandy monodentne (łączące się z atomem (jonem) centralnym tylko za pomocą jednego atomu).

Większą trwałość chelatów wobec kompleksów z ligandami monodentnymi tłumaczy się także **efektem chelatowym**. Aby go zrozumieć należy pamiętać, że jony metali w wodzie (lub innym rozpuszczalniku) nie występują w postaci wolnych kationów, ale w formie **akwakompleksów**, tj. związków o wzorze ogólnym  $[Me(H_2O)_n]^{m+}$ , gdzie n oznacza liczbę koordynacyjną akwakompleksu (liczbę przyłączonych cząsteczek wody) wynoszącą najczęściej 6.

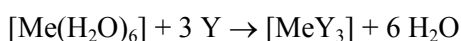
Z powyższego powodu reakcję syntezy związku kompleksowego należy traktować jako proces wymiany ligandów akwa ( $H_2O$ ) na inne ligandy, a nie jako reakcję połączenia wolnego jonu metalu z cząsteczkami (lub anionami) ligandów.

Rozważmy hipotetyczną reakcję tworzenia kompleksu o liczbie koordynacyjnej 6 i wzorze  $[MeX_6]$ . X w tym zapisie oznacza ligand monodentny. Związek  $[MeX_6]$  powstaje w wyniku reakcji:



(w zapisie pominięto ładunki poszczególnych substancji). Porównanie obu stron równania pokazuje, że sumaryczna liczba substancji nie ulega zmianie (7 moli substratów przekształca się w 7 moli produktów). Reakcja tego typu jest **izomolekularna**.

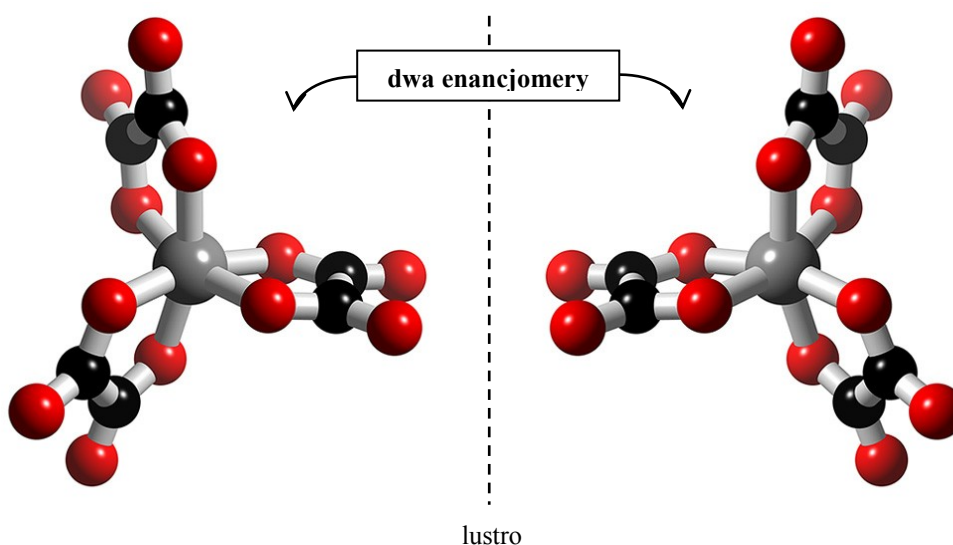
Z kolei rozpatrzmy kompleks tego samego metalu (Me), wciąż o liczbie koordynacyjnej 6, lecz ligandem będzie substancja Y zawierająca 2 atomy ligandowe (Y jest ligandem bidentnym, czyli dwukleszczowym). Równanie reakcji powstawania związku kompleksowego o wzorze  $[\text{MeY}_3]$  ma postać:



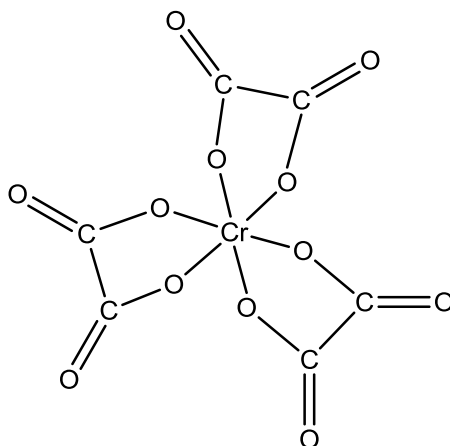
Reakcja nie jest izomolekularna – z 4 moli substratów powstaje 7 moli produktów. Proces syntezy kompleksu chelatowego prowadzi do wzrostu ilości substancji w układzie, czyli do zwiększenia stopnia nieuporządkowania (chaosu). Ów stopień nieuporządkowania może być mierzony za pomocą wielkości fizycznej zwanej **entropią** i oznaczanej symbolem **S**. Wzrost nieuporządkowania prowadzi do wzrostu entropii, a wysoka wartość entropii jest siłą napędową reakcji chemicznych – reakcja zachodzi wtedy z większą wydajnością, a powstające produkty są trwalsze.

Oktaedryczne kompleksy chelatowe zawierające 3 ligandy didentne wykazują zjawisko **stereoizomerii**, zwanej dawniej izomerią optyczną. Polega ono na występowaniu dwóch form tego samego związku, różniących się od siebie tym, że jeden izomer jest lustrzanym odbiciem drugiego. Odbicia te są nienakładane na siebie (nie sposób bez zrywania wiązań przekształcić jeden stereoizomer w drugi). Sposób połączenia atomów, a w związku z tym także właściwości chemiczne i fizyczne, pozostają bez zmian.



Poniżej przedstawiono dwa stereoizomery związku kompleksowego typu  $[\text{ML}_3]$ , gdzie M oznacza atom (jon) centralny, a L – ligand chelatowy (didentny).

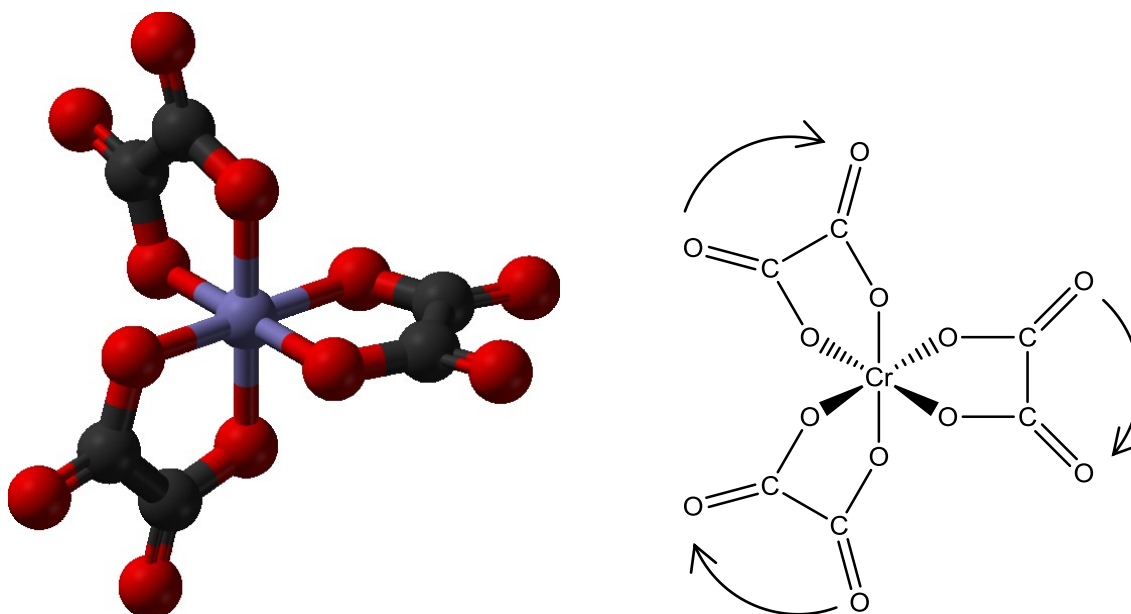


Na poniższym rysunku wzór strukturalny anionu triszcawianochromianowego(III) o wzorze  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .



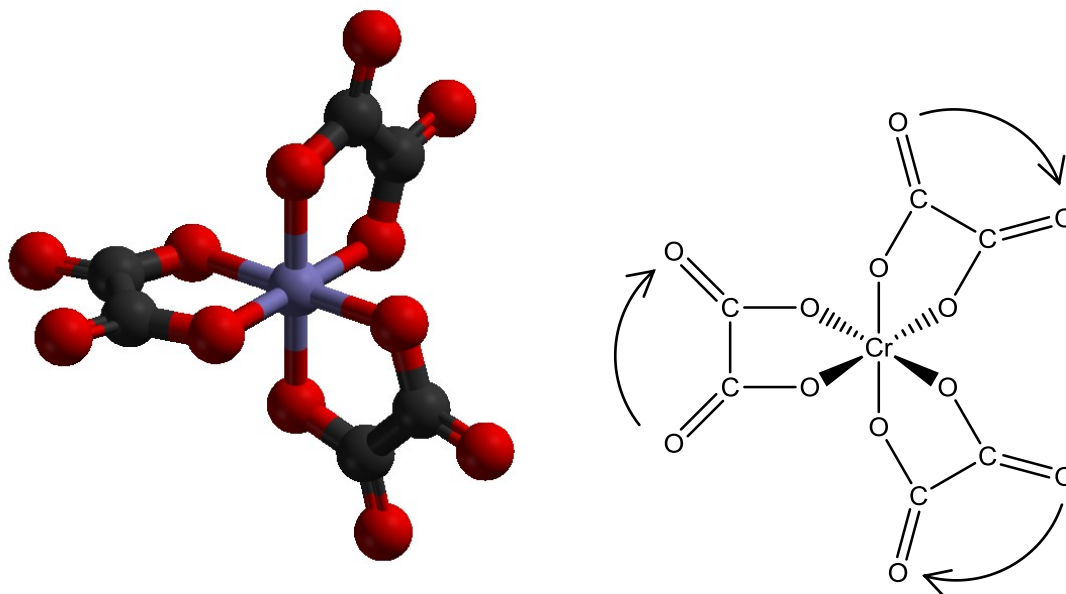
Anion ten może występować w postaci dwóch **enancjomerów** (stereoizomerów), oznaczanych symbolami  $\Delta$  (delta) i  $\Lambda$  (lambda). Izomer  $\Delta$  to ten, którego ligandy układają się na spirali prawoskrętnej, tzn. jeśli iść zgodnie z ruchem wskazówek zegara, to pierścienie ligandów „wkręcają się”, tzn. wchodzi pod płaszczyznę rysunku. Z kolei enancjomer  $\Lambda$  to taki, którego ligandy układają się na spirali lewoskrętnej – idąc przeciwnie do ruchu wskazówek zegara obserwujemy „wkręcanie się” pierścieni, a zgodnie z ruchem wskazówek – ich „wykręcanie się”, czyli pierścienie wystają ponad płaszczyznę rysunku.

Na poniższych rysunkach przedstawiono te izomery w postaci wzorów oraz struktur przestrzennych. We wzorach linia  oznacza wiązanie wychodzące przed płaszczyznę kartki, zaś linia  oznacza wiązanie wchodzące pod płaszczyznę kartki.



Izomer  $\Lambda$  anionu triszcawianochromianowego(III) ( $\Lambda$ - $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ).

Strzałkami pokazano kierunek „wykręcania się” pierścieni.



Izomer  $\Delta$  anionu triszczerwianochromianowego(III) ( $\Delta$ -[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>).

Strzałkami pokazano kierunek „wkręcania się” pierścieni.

Warunkiem, który musi być spełniony, by dany związek kompleksowy występował w postaci enancjomerów, jest **brak pewnych elementów symetrii**, takich jak środek symetrii (środek inwersji) i płaszczyzna symetrii<sup>[1]</sup>.

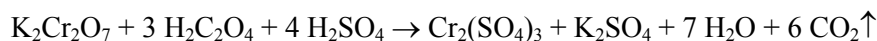
Skutkiem braku tych elementów symetrii (tj. występowania dwóch nienakładanych izomerów będących wzajemnymi odbiciami zwierciadlanymi) jest **chiralność** związku. Roztwór wodny jednego z izomerów skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego liniowo o pewien kąt. Drugi izomer tego samego związku skręca tę płaszczyznę o ten sam kąt, lecz w przeciwną stronę (tzn. jeden jest prawoskrętny, a drugi lewoskrętny, przy czym nie ma to żadnego związku z oznaczeniami  $\Delta$  i  $\Lambda$ ).

Synteza fioletowego trihydratu triszczerwianochromianu(III) potasu polega na redukcji VI-wartościowego związku chromu – dichromianu(VI) potasu (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Jest to związek występujący w postaci pomarańczowego ciała stałego, wykazujący silne działanie utleniające. Przykładowo utlenia kwas szczawiowy (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) i jego sole do **tlenku węgla(IV)** (CO<sub>2</sub>). Sam zaś ulega redukcji do chromu o wartościowości (stopniu utlenienia) III. Przemiana taka związana jest ze zmianą barwy roztworu z pomarańczowej na fioletową lub zieloną, w zależności od konkretnego produktu zawierającego kationy chromu(III).

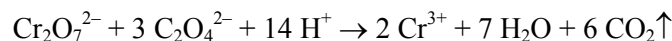
Reakcja redukcji K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wymaga środowiska kwasowego, które w naszym przypadku zapewnia sam kwas szczawiowy (dysocjuje bowiem w wodzie, dając jony H<sup>+</sup>).

<sup>[1]</sup> Warunek ten w sposób ścisły brzmi następująco: obiekt (np. jon kompleksowy) jest chiralny, jeśli nie ma inwersyjnej osi symetrii. Środek symetrii jest osią inwersyjną jednokrotną, a płaszczyzna – dwukrotną.

W obecności stechiometrycznej ilości kwasu szczawowego wymagana jest obecność dodatkowego kwasu, np. kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Reakcja ma wtedy postać:



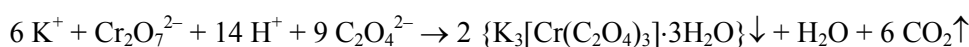
a w formie jonowej:



Jeśli zaś zastosuje się nadmiar szczawianów, wówczas powstaje żądany związek kompleksowy – trihydrat triszcawianochromianu(III) potasu. Równanie reakcji w formie cząsteczkowej ma postać:



a w formie jonowej:



Przyczyną, dla której kompleks chromu(III) syntezujemy wychodząc ze związku chromu(VI) jest **inertność (bierność)** większości związków kompleksowych chromu(III), w tym akwakompleksu ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) oraz hydroksokompleksu ( $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ). Oznacza to, że wymiana ligandów akwa lub hydrokso na inne ligandy (np. szczawianowe) zachodzi bardzo powoli i oznaczałoby to konieczność długotrwałego ogrzewania roztworu. Łatwiej jest spowodować zajście redukcji chromu(VI) do chromu(III), gdyż jest to proces szybki.

Związki kompleksowe, które zachowują się przeciwnie, tzn. szybko wymieniają ligandy, nazywamy **labilnymi**.

Ligandy szczawianowe w związkach kompleksowych często zapisuje się w skrótowej postaci „ox” (z ang. *oxalate* – szczawian), stąd wzór powstającego związku można zapisać jako  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

W trakcie reakcji powstaje dokładnie równomolowa mieszanina izomerów  $\Delta$  i  $\Lambda$  (czyli tyle samo cząsteczek izomeru  $\Lambda$  i  $\Delta$ ) trihydratu triszcawianochromianu(III) potasu, zwana pod nazwą **mieszaniny racemicznej (racematu)**. Mieszanina taka nie jest chiralna (nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego liniowo żaden kąt), ponieważ ilość form lewo- i prawoskrętnych jest taka sama i następuje **międzycząsteczkowa kompensacja optyczna** („co skręci jeden izomer, odkręci drugi”).

## Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom I (rozdz. 15.1 – 15.7.).
2. J. D. Lee, *Związła chemia nieorganiczna*, wyd. PWN, Warszawa 1997 (rozdz. 5.1.11., 8.8. – 8.10.).

**Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

1. Narysuj wzory strukturalne obu izomerów trihydratu triszcawianochromianu(III) potasu.
2. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzące podczas:
  - a. syntezy trihydratu triszcawianochromianu(III) potasu.
  - b. reakcji stechiometrycznej ilości kwasu szczawiowego z dichromianem(VI) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI).
3. Na czym polega różnica pomiędzy kompleksami labilnymi a intertnymi?
4. Dlaczego syntezę trihydratu triszcawianochromianu(III) potasu prowadzi się wychodząc ze związku chromu(VI)?
5. Co to są ligandy chelatowe? Podaj przykłady.
6. Na czym polega efekt chelatowy?
7. Omów przyczyny wysokiej trwałości kompleksów chelatowych.
8. Wyjaśnij pojęcia: reakcja izomolekularna, entropia, stereoizomeria, chiralność, racemat.
9. Na czym polegają następujące rodzaje izomerii związków kompleksowych:
  - a. izomeria jonowa,
  - b. izomeria hydratacyjna,
  - c. izomeria koordynacyjna,
  - d. izomeria wiązaniowa,
  - e. izomeria *cis-trans*?Podaj odpowiednie przykłady izomerów.
10. Czy mieszanina racemiczna jest czynna optycznie (chiralna)? Wyjaśnij odpowiedź.

**Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

**Zadanie 1.** Oblicz masę dichromianu(VI) potasu ( $K_2Cr_2O_7$ ), która w reakcji z kwasem szczawiowym i szczawianem potasu utworzy 8 g trihydratu triszcawianochromianu(III) potasu ( $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ).

**Wykonanie**

Na wadze odważyć 3 g monohydratu szczawianu potasu ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) i 7 g dihydratu kwasu szczawiowego ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ). Odważki przenieść do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> i rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> gorącej wody.

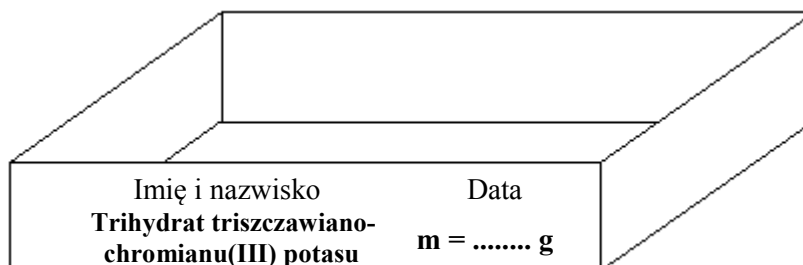
Na wadze odważyć obliczoną w **zadaniu 1.** ilość dichromianu(VI) potasu ( $K_2Cr_2O_7$ ), przenieść do moździerza i dobrze rozdrobnić za pomocą tłuczka, a następnie wprowadzać ostrożnie,

porcjami do gorącego roztworu zawierającego kwas szczawiowy i szczawian potasu. W trakcie dodawania dichromianu(VI) potasu roztwór należy stale mieszać.

Po zakończeniu reakcji roztwór odparować poprzez ogrzewanie do małej objętości, aż zaobserwuje się powstawanie kryształów. Wówczas ogrzewanie przerwać i pozostawić zlewkę w temperaturze pokojowej do wykrystalizowania całego produktu.

Wydzielone kryształy odsączyć, przemyć na sączku najpierw 2 – 3 cm<sup>3</sup> zimnej wody destylowanej, a następnie 5 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego (etanolu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) i pozostawić do wysuszenia.

Suchy produkt przenieść z sączka na uprzednio zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy na podstawie **zadania 1**. Otrzymany preparat przenieść do opisanego pudełka (jak na poniższym rysunku) i oddać wraz z raportem.



#### Utylizacja odpadów

1. Przesącz po przesączeniu kryształów triszczerwianochromianu(III) potasu wraz z cieczami przemywającymi umieścić w pojemniku S.