

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 <i>d</i> 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 orbitali <i>d</i> w polach ligandów o innych symetriach	67
3.2.7. Efekt Jahn–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 kąтового 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 alkilidynowymi (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 klastarach; struktura klastarów	295
8.5.3. Syntezy związków klasterowych metali przejściowych	299
8.5.4. Właściwości i zastosowanie klastarów	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 makrocyclicznych	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