

MAJDIK KORNÉLIA – LOVÁSZ TAMÁS

# ALFRED WERNER, A KOORDINÁCIÓS KÉMIA ÚTTÖRŐJE

■ „Ha a tudományos kutató abban a meggyőződésben él, hogy a tudományt önmagáért is művelni kell, és minden felfedezés, ha a jövőben is, a világ javát szolgálja, akkor munkásságában teljes meglegedést talál, még akkor is, ha a külső elismerés nem olyan mértékű, ahogy szeretné.”

Alfred Werner ezekkel a szavakkal köszöntötte a megjelenteket 1913. december 10-én a Nobel-díj átvétele alkalmával rendezett fogadáson.

Az elzászi Mülhausenben (ma Mulhouse) született 1866. december 12-én. Már iskolás korában nagy érdeklődést mutatott a kémia iránt. Alig 18 éves, amikor elvégzi első önálló kémiai kísérletét. Kémiai tanulmányait 1885-ben kezdte meg a karlsruhei Technische Hochschulében, majd katonai szolgálata után a zürichi Eidgenössische Technische Hochschulén szerzett oklevelet ipari kémiából. 1890-ben doktorált G. Lange professzornál, akinek asszisztense lett. Disszertációjában a nitrogén tartalmú molekulák atomjainak térbeli elrendeződését vizsgálta. Egy évet Párizsban töltött Berthelot laboratóriumában, majd 1892-ben visszatért Zürichbe, ahol előbb az egyetem magántanára, egy évvel később rendkívüli tanár, majd 1895-ben elnyerte a professzori katedrát.\*

## Kutatási területe, sikerének titka

■ Az átmeneti fémet tartalmazó, úgynevezett molekuláris vegyületek szerkezetét a 19. század végén nem tudták megmagyarázni a szerves kémia



...régi kutatási területeket helyezett új megvilágításba, és újakat nyitott meg, főleg a szerves kémiaiában.

\*Vészits Ferencné (szerk.): *A Nobel-díjasok kislexikona*. 2. javított és bővített kiadás. Gondolat, Bp., 1985. 824–826. A szócikk szerzője Tamaskóné Balla Gizella.

szénatomjának vegyértékein alapuló térszerkezetekkel. A problémát az jelentette, hogy az átmeneti fémek vegyértéke nagyobb annál, amit az addigi ismeretek alapján feltételeztek. Ehhez kapcsolódnak Alfred Werner kutatásai, aki lehetséges válaszként bevezette az elsődleges (fő) vegyérték mellett a másodlagos (mellék-) vegyérték fogalmát. Az átmeneti fémek esetében a kettős vegyérték úgy értendő, hogy az elsődleges vegyérték a semlegesség fogalmának felel meg, a másodlagos pedig a koordinációs szám fogalmához kapcsolódik.

Kutatásaiban az átmeneti fémek ammóniával alkotott vegyületeinek a szerkezetét vizsgálta, először a platina, a kobalt és króm esetében. Kísérletei alapján arra a következtetésre jutott, hogy az ammóniamolekulák beépülnek az átmeneti fémbe, de anélkül, hogy annak ionos töltését befolyásolnák.

Később a fémek vezetőképességének mérésével igazolták, hogy molekulák kapcsolódhatnak a központi átmeneti fémhez, és megteremtődik az új elmélet az ilyen típusú szeretlen vegyületek térszerkezetére vonatkozóan. Ezeket az új típusú vegyületeket komplex vegyületeknek nevezik, és a javasolt értelmezés lesz a további szerkezetek magyarázatának alapja.

Az első, válaszra váró kérdés az volt: hány molekula tud direkt módon kapcsolódni az átmeneti fémionhoz és a molekula központi részét kialakítani. Kutatásai során Wernernek sikerült meghatározni az ammónia több típusának komplex összetételét, a bekötődő molekulák számát illetően pedig a „koordinációs szám” elnevezést javasolta. Kezdetől fogva nagy jelentőséget tulajdonított a platinakomplexeknek, különösen a (hexaammónia-platina)kloridoknak. Vizsgálta, milyen típusú kötésekkel kapcsolódik az ammóniamolekula a központi platinaionhoz, és kísérletileg igazolta, hogy az ammóniamolekulák kicserélhetők kloridionokra.

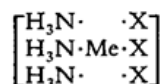
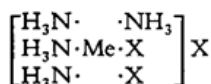
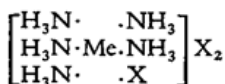
Az ilyen típusú komplexek szerkezetének bemutatására az alábbi ábrát javasolta:

1. ábra



Az ő javaslatára alakult ki a tanulmányozott sók szerkezetét illetően az az értelmezés, hogy két szférával kell számolni: a fém körüli első szférában helyezkednek el az ammónia-, vagy szerves aminmolekulák, melyek a nitrogénatomon keresztül kapcsolódnak a központi fémionhoz, míg a sav-gyök a második szférában található:

2. ábra



A későbbiekben több közleményében foglalkozott az ammóniamolekulák vízmolekulákkal történő helyettesítésének lehetőségével, illetve szerkezetük alakulásával.

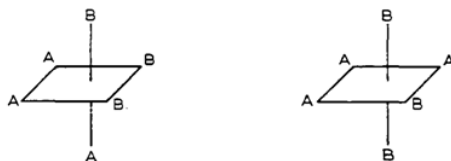
E vegyületek kémiai tulajdonságainak vizsgálata során felvetődik a kérdés, hogy a nehézfém-ion körül elhelyezkedő ammóniamolekulák milyen térszerkezetet alkotnak, és milyen izoméria-típusokhoz vezethetnek.



Nagyszámú komplex vegyület előállítására és tanulmányozására alapján Werner arra a következtetésre jutott, hogy a térszerkezet lehetővé teszi az izoméria megjelenését, hiszen ugyanolyan összetételű komplex jelentkezik két külön izomer formájában, ami két, különböző színű (zöld, illetve lila) vegyülethez vezet.

A csoportok oktaédres elhelyezkedése a központi ion körül két sztereoizomer megjelenését eredményezi:

3. ábra



Elméleti és kísérleti eredményei lehetőséget teremtettek számos komplex vegyület térszerkezetének értelmezésére. Későbbi kutatásaiban ezek az eredmények tették lehetővé az optikai izomériával rendelkező komplex vegyületek térszerkezeti különbségeinek értelmezését.

A kutatásai során elért, a platinakomplexek térszerkezetére és a lehetséges kötéstípusokra vonatkozó eredményekről 14 tudományos közleményben számolt be. A komplex vegyületek térszerkezetének elméletét Werner kiterjesztette számos átmeneti fém (kobalt, ozmium, ródium, irídium, ruténium) komplex vegyületeinek tanulmányozására.

E vizsgálatok és a kobaltkomplexekkel kapcsolatos felismerések vezették el a komplex vegyületek mibenlétének feltárásához, térszerkezetük leírásához és kötésrendszerük elméletének kidolgozásához.

Alfred Werner és munkatársai húsz éven keresztül foglalkoztak a komplex vegyületek előállításával, szerkezetük vizsgálatával, a lehetséges izomerek jellemzésével. Több mint 40 sorozat optikai aktivitással rendelkező oktaédres szerkezetű komplexet állítottak elő és határozták meg ezek konfigurációit. Werner kutatási eredményeit több mint 150, szakfolyóiratokban közölt cikk őrzi, az eredeti közlemények egyetemünk kémia karának könyvtárában is olvashatók.

Amikor 1913-ban neki ítelték a kémiai Nobel-díjat, az indoklás így szólt: „az atomok molekulán belüli kapcsolódásának tanulmányozásáért, amellyel régi kutatási területeket helyezett új megvilágításba, és újakat nyitott meg, főleg a szerves kémia területén.”

Munkásságának, eredményeinek köszönhetően ő volt az első tudós, aki a szerves kémia területén Nobel-díjat szerzett, a komplex vegyületek térszerkezetére vonatkozó felfedezései pedig megnyitották a lehetőséget a biológiai alkalmazás felé.

A későbbiekben számos jelentős tudományos társaság választotta tagjává, több európai egyetem díszdoktori címmel tüntette ki. Külföldi egyetemek, tudományos rendezvények szívesen látott előadója volt – kitűnő szónokként mindig nagyszámú hallgatóságot vonzott, mivel bonyolult elméleti kérdéseket is egyszerűen, érthetően tudott elmagyarázni.

## Hol tart a tudomány a komplex vegyületek vizsgálatában száz év elteltével?

■ Napjainkban a molekulák szerkezetének felderítését több, az elmúlt száz évben kifejlesztett módszer segíti elő, ami lehetővé teszi a vizsgált anyagok szerkezetének és tulajdonságainak pontos megismerését.

A molekulászerkezet tanulmányozására alkalmazott módszerek többsége az elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatásán alapul.

Munkájában Werner az elemi analízisre és az előállított vegyületeknek az olvadáspont, a szín, a mikroszkópos kristályszerkezet alapján történő jellemzésére hagyatkozott, amelyek csak a vizsgált komplexek elemi összetételét adták meg, a molekulákat alkotó atomok pontos térbeli elhelyezkedésére nézve azonban nem nyújtottak információt. Az elemi analízisnek jelenleg is fontos szerepe van a fémkomplexek szerkezetének felderítésében, de a technika fejlődésének köszönhetően a vizsgálathoz ma már az automatizált készülékekben mindössze öt milligramm előállított anyag szükséges.

A modern spektroszkópiai módszerek a gerjesztésre használt elektromágneses sugárzás energiájának függvényében a molekulák különböző tulajdonságainak vizsgálatára alkalmasak.

Az ultraibolya-látható spektroszkópia (UV-VIS) a molekulák elektronátmenettel járó folyamatait észleli, és fontos ismereteket nyújt a kötésrendszerek szerkezetéről.

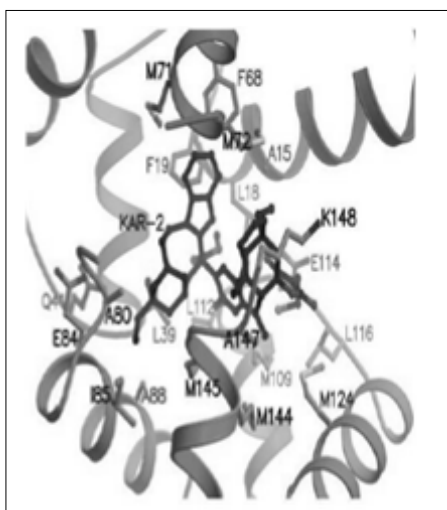
A múlt század harmincas éveiben kifejlesztett infravörös spektroszkópia (IR) a molekulák rezgésével kapcsolatos fényabszorpciót vizsgálja. A molekulák rezgései érzékenyek a környezetre, így a kötések létrehozó atomok tömege, illetve a kötések erőssége és a molekulák között fellépő gyenge kölcsönhatások, köztük a komplexképződés is befolyásolják a rezgések erőállandóit, fontos információkat hordoznak a vizsgált molekulák szerkezetéről, illetve az őket alkotó atomok kötésviszonyairól.

A rádióhullámokkal kapcsolatos felfedezések a huszadik század ötvenes éveire lehetővé tették a mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR) kifejlesztését (Felix Bloch és Edward Mills Purcell ezért kapott fizikai Nobel-díjat 1952-ben). Az eljárás bizonyos elemek atommagjainak mágneses térben végbemenő állapotváltozásait vizsgálja rádiófrekvenciás tartományba eső elektromágneses sugárzás hatására. Az NMR-módszerrel sikeresen vizsgálhatók a szerves vegyületek, de fémkomplexek szerkezetfelderítésében is alkalmazható.

Az élő szervezetben levő molekulákban, például metalloenzimekben megtalálható fémionok vizsgálatára használható az elektronspin-rezonanciaspektroszkópia (ESR), amely szintén mágneses térbe helyezett ionok mikrohullámú sugárzással történő gerjesztését alkalmazza.

Számos, már Alfred Werner által javasolt molekulaszerkezet kísérleti úton is igazolást nyert a bemutatott módszerek sokszor együttes alkalmazásával.

#### 4. ábra



Kalmodulin-KAR-2 komplex szerkezete Horvath et al. JBC. 280,8266 (2005) nyomán

A napjainkban talán legfontosabb eljárás, mellyel meghatározható az atomok helyzete bonyolult molekulák, több száz atomot tartalmazó fémkomplexek, polimerek vagy akár fehérjék esetében is, az egykristály-röntgendiffrakció, amelynek felfedezése Alfred Werner kortársainak nevéhez fűződik (Wilhelm Conrad Röntgen 1901-ben, Max Theodor Felix von Laue 1914-ben, William Henri Bragg és William Lawrence Bragg 1915-ben e módszer kidolgozásáért kapott fizikai Nobel-díjat). Az akkori felfedezések lehetőséget teremtettek arra, hogy pontos információhoz jussunk arra vonatkozóan, hogyan épül fel a kristály molekulákból vagy ionokból, hogyan illeszkednek a szimmetriák által egymáshoz rendelt egységek, milyen intermolekuláris kölcsönhatások lépnek fel a molekulák között,

milyen egyfelől az egyszerű, másfelől a makromolekulák térszerkezete. A fehérjék, komplexeik és a fehérje-nukleinsav komplexek vizsgálata számos információt eredményezett a szerkezet-funkció összefüggés, illetve a molekuláris felismerés, szabályozás területéről.

#### ■ IRODALOM

1. Alfred Werner's speech at the Nobel Banquet in Stockholm. December 10, 1913.  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1913](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913)
2. A. Werner: *Ueber Acetylacetonverbindungen des Platins*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1901 (Mai-August). Vol. 34, Issue 2. 2584–2593.
3. A. Werner – K. Dinklage: *Ueber Nitrilo-bromoosmonate*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1906 (Januar-Februar). Vol. 39, Issue 1. 499–503.
4. A. Werner: *Zur Kenntnis der Rutheniumammoniakverbindungen. Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1907 (März-Mai). Vol. 40. Issue 2. 2614–2628.
5. A. Werner: *On the constitution and configuration of higher-order compounds*. Nobel Lecture, December 11, 1913.
6. Kiss Tamás – Gajda Tamás – Gyurcsik Béla: *Bevezetés a bioszervetlen kémiába*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Bp., 2007.
7. Csámpai Antal – Jalsovszki István (et a.): *Szerves kémiai praktikum*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Bp., 1998.

