

5. Σύντομη αναδρομή στην ιστορία των συμπλόκων

5.1 Γενικά

Η χημεία των συμπλόκων περιλαμβάνει μια τεράστια ποικιλία ενώσεων, αντιδράσεων και εφαρμογών. Αρχικά, και μέχρι τα μέσα του 19ου αιώνα, οι ανακαλύψεις συμπλόκων ενώσεων ήταν λίγες, σποραδικές και συχνά τυχαίες. Το ενδιαφέρον των χημικών και οι συστηματικές μελέτες γι' αυτή την κατηγορία ενώσεων ξεκίνησαν μετά τις εργασίες των Genth και Gibbs (βλ. παρακάτω), αλλά κυρίως μετά τη δημοσίευση του ιστορικού έργου του Alfred Werner «Νέες αντιλήψεις επί του πεδίου της ανόργανης χημείας».

Στην περιγραφή που ακολουθεί, σταχυολογούνται ελάχιστα από τα αναρίθμητα σημαντικά επιτεύγματα που σχετίζονται με την ανακάλυψη συμπλόκων, την ανάπτυξη δεσμικών θεωριών και τις πρακτικές εφαρμογές των συμπλόκων. Λόγω της ιστορικής τους βαρύτητας, οι πρώτες – πρώτες σύμπλοκες ενώσεις συζητούνται κάπως εκτενέστερα. Στη συνέχεια, και με χρονολογική σειρά, γίνεται επιγραμματική μόνο αναφορά σε ανακαλύψεις και γεγονότα που σχετίζονται, κατά προτίμηση, με την ύλη των ενοτήτων του παρόντος βιβλίου. Δεν αναφέρονται ανακαλύψεις ενώσεων και αντιδράσεων που μπορεί να είναι μεγάλης σπουδαιότητας, όμως οι γνώσεις που πηγάζουν από το παρόν πόνημα και η επιγραμματική περιγραφή της ανακάλυψης δεν επιτρέπουν στον αναγνώστη φοιτητή να κατανοήσει τη σπουδαιότητα της ανακάλυψης. Αυτό αφορά κυρίως ανακαλύψεις των τελευταίων 20-25 χρόνων, οι οποίες για την κατανόησή τους απαιτούν υψηλό επίπεδο γνώσεων από πολλούς κλάδους της χημείας, της φυσικής, των μαθηματικών κ.λπ. Αυτοί είναι οι λόγοι για τους οποίους ο χρονολογικός πίνακας περατώνεται στο τέλος του 20ου αιώνα.

Η ενότητα κλείνει με μια απλή αναφορά στις θεωρίες περί συμπλόκων που προηγήθηκαν της θεωρίας του Werner. Από αυτές, σημαντικότερη υπήρξε η θεωρία των αλύσεων του Jørgensen και γι' αυτό αφιερώνουμε σε αυτή λίγο μεγαλύτερη έκταση. Τέλος, επιχειρείται μια σύγκριση αυτής της θεωρίας με εκείνη του Werner, προκειμένου να καταδειχθούν οι εμπνευσμένες ιδέες του τελευταίου, η μεθοδικότητα της δουλειάς του και η επιμονή του στην επίτευξη των στόχων του. Επαληθεύοντας πολλές από τις προβλέψεις της θεωρίας του, ανέτρεψε πλήρως τη θεωρία των αλύσεων και παρέδωσε στους χημικούς ένα μνημειώδες έργο στην έρευνα του συναρπαστικού πεδίου, που λέγεται χημεία συμπλόκων.

5.2 Τα πρώτα ιστορικής σημασίας σύμπλοκα

1. Σύμπλοκα αλιζαρίνης

Ίσως, η αρχαιότερη γνωστή σύμπλοκη ένωση είναι η λαμπερή κόκκινη λάκα της αλιζαρίνης (1,2-διυδροξυανθρακινόνης). Πρόκειται για ένα χηλικό σύμπλοκο της 1,2-διυδροξυανθρακινόνης με ασβέστιο και αργίλιο. Ο πηλός ήταν η πηγή των ιόντων ασβεστίου και αργιλίου, ενώ η 1,2-διυδροξυανθρακινόνη προερχόταν από τις ρίζες του φυτού ερυθρόδανο το βαφικό, κοινώς ριζάρι. Χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην αρχαία Ινδία, Αίγυπτο και Περσία και κατόπιν από Έλληνες και Ρωμαίους.

2. Χλωρίδιο του τετρααμινοχαλκού(II)

Το 1597, ο Γερμανός γιατρός και αλχημιστής Andreas Libavius ανακοίνωσε ότι ένα κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που περιέχει NH_4Cl γίνεται κυανό σε επαφή με ορείχαλκο (κράμα Cu/Zn). Αυτό αποτελεί ίσως την πρώτη επιστημονικά καταγεγραμμένη παρατήρηση

σχηματισμού ενός ανόργανου συμπλόκου, του χλωριδίου του τετρααμμινοχαλκού(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (Ενότητα 3.3, Πίν. 3.2).

3. Κυανό του Βερολίνου

Το κυανό του Βερολίνου, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, μια κυανή χρωστική ουσία, αποτελεί την πρώτη «πιστοποιημένη» σύμπλοκη ένωση (Ενότητα 3.2). Ανακαλύφθηκε τυχαία το 1704, από τον Ελβετό κατασκευαστή χρωμάτων Johann Jacob Diesbach. Αρχικά, η μέθοδος παρασκευής του συμπλόκου κρατήθηκε μυστική, ίσως επειδή ο Diesbach ήθελε να πουλήσει την ανακάλυψή του. Η πρώτη μέθοδος παρασκευής του εμφανίστηκε γραμμένη στα Λατινικά το 1724. Αξίζει να σημειωθεί ότι το κυανό του Βερολίνου, καθώς και άλλα κυανίδια του σιδήρου(II), που περιέχονταν σε ανάλογα προϋπάρχοντα υλικά, αποτέλεσαν τα πρώτα γνωστά παραδείγματα οργανομεταλλικών ενώσεων, δεδομένου ότι περιέχουν δεσμούς $\text{Fe}-\text{CN}$ (Ενότητα 3.4).

4. Χλωρίδιο του εξααμμινοκοβαλτίου(III)

Κατά ορισμένους χημικούς, αυτή η ένωση με τον τύπο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ αποτελεί το πρώτο σύμπλοκο μεταβατικού μεταλλοϊόντος με αμμωνία. Το 1798 ο Γάλλος χημικός B. M. Tassaert ανακοίνωσε ότι κατά την προσθήκη περίσσειας υδατικής αμμωνίας σε διάλυμα χλωριδίου του κοβαλτίου(III) ή νιτρικού κοβαλτίου(III) σχηματίζεται ένα καστανέρυθρο προϊόν, το οποίο όμως δεν κατόρθωσε να απομονώσει, αλλά ούτε έδωσε συνέχεια στην ανακάλυψή του. Αργότερα, διαπιστώθηκε ότι επρόκειτο για το σύμπλοκο $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, το οποίο θεωρήθηκε από πολλούς η μητρική ένωση όλων των αμμινοσυμπλόκων του κοβαλτίου (Ενότητα 3.7).

5. Το άλας του Vauquelin και το πράσινο άλας του Magnus

Το 1813, ο Γάλλος χημικός Louis-Nicolas Vauquelin ανακάλυψε το σύμπλοκο με το ρόδινο χρώμα $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, γνωστό ως άλας του Vauquelin, στο οποίο τόσο το κατιόν όσο και το ανιόν είναι σύμπλοκα. Το 1828, ο Γερμανός φυσικός και χημικός Heinrich Gustav Magnus ανακάλυψε το αντίστοιχο σύμπλοκο του λευκοχρύσου, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, το πρώτο σύμπλοκο λευκοχρύσου – αμμωνίας, γνωστό με το όνομα πράσινο άλας του Magnus.

6. Σύμπλοκες ενώσεις του Gmelin

Το 1822, ο Leopold Gmelin δημοσίευσε τη σύνθεση του πορτοκαλόχρωμου οξαλικού εξααμμινοκοβαλτίου(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Ήταν το πρώτο αμμινοσύμπλοκο που απομονώθηκε σε στερεά κατάσταση. Ο Gmelin ανακάλυψε επίσης αρκετά σύμπλοκα κυανιδίων, όπως το εξακυανοσιδηρικό(III) κάλιο, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, τα εξακυανοκοβαλτικά(III) άλατα του γενικού τύπου $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ και τα τετρακυανολευκοχρυσικά(II) άλατα του γενικού τύπου $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

7. Το άλας του Zeise

Το 1827, ο Δανός χημικός William Christopher Zeise ανακάλυψε τον μονοϋδρίτη του τριχλωρο(αιθυλενιο)λευκοχρυσικού(II) καλίου, $(\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O})$, γνωστού ως άλας του Zeise, του πρώτου ολεφινικού συμπλόκου μεταβατικού μετάλλου. Η δομή της ένωσης και ο τρόπος σχηματισμού του δεσμού ανάμεσα στο μεταλλοϊόν και το αιθυλένιο έγιναν πολύ αργότερα γνωστά, μετά την ανακάλυψη του φερροκενίου το 1952 (Ενότητα 3.4, Σχ. 3.9).

8. Το άλας του Peyrone και το δεύτερο χλωρίδιο του Reiset

Το 1844, ο Ιταλός χημικός Michele Peyrone και ο Γάλλος χημικός Jules Reiset ανακαλύπτουν δύο σημαντικά ισομερή σύμπλοκα του λευκοχρύσου, ο πρώτος τον *cis*-διαμμινοδιχλωρολευκόχρυσο(II), *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, και ο δεύτερος τον *trans*-

διαμμινοδιχλωρολευκόχρυσο(II), $trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Το σύμπλοκο $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ είναι γνωστό με το όνομα cisplatin ή άλας του Peyrone, ενώ το $trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ με το όνομα transplatin ή δεύτερο χλωρίδιο του Reiset. Οι δύο αυτές ισομερείς ενώσεις, οι οποίες διαφέρουν στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, αποτελούν την απλούστερη, καλύτερη και «αρχαιότερη» γνωστή περίπτωση γεωμετρικής ισομέρειας. Το $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ παρασκευάστηκε κατά την επίδραση υδατικής αμμωνίας σε διάλυμα $K_2[PtCl_4]$, ενώ το $trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ σχηματίστηκε κατά την προσθήκη πυκνού υδροχλωρικού οξέος σε διάλυμα $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την παρασκευή αυτών των συμπλόκων ερμηνεύτηκαν το 1926 από τον Ρώσο χημικό Il'ya Il'ich Chernyaev, μέσω του λεγόμενου φαινομένου (ή επίδρασης) *trans* (Ενότητα 3.8, Σχ. 3.19). Το 1969, ο Barnet Rosenberg ανακάλυψε ότι το $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ εμφανίζει αντικαρκινική δράση (Ενότητα 4.4).

9. Σύμπλοκες ενώσεις των Genth και Gibbs

Μέχρι το 1850, οι έρευνες για σύμπλοκα του κοβαλτίου με αμμωνία ήταν λίγες, αν εξαιρεθούν οι εργασίες του Gmelin. Η ύπαρξη σαφώς καθορισμένων κρυσταλλικών συμπλόκων κοβαλτίου – αμμωνίας αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά το 1847 από τον Γερμανό χημικό Frederick Augustus Genth. Το 1851, ο Genth περιγράφει άλατα δύο συμπλόκων κατιόντων, του πεντααμμινούδατοκοβαλτίου(III), $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ και του εξααμμινοκοβαλτίου(III), $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Μολονότι ήταν ήδη γνωστά αρκετά ανάλογα σύμπλοκα του λευκοχρύσου, η εργασία του Genth προσέλκυσε το ενδιαφέρον των ερευνητών για το παραμελημένο πεδίο της χημείας των συμπλόκων (χημεία σύνταξης).

Το 1852, ο Αμερικανός χημικός Oliver Wolcott Gibbs ξεκίνησε μια συνεργασία με τον Genth, η οποία έγινε διάσημη στα χρονικά της χημείας σύνταξης. Το ίδιο έτος, ο Gibbs ανακάλυψε ένα νέο σύμπλοκο κατιόν κοβαλτίου – αμμωνίας, το κατιόν του πεντααμμινονιτροκοβαλτίου(III), $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$, διαβιβάζοντας οξείδια του αζώτου μέσω διαλυμάτων αμμινοσυμπλόκων του Genth. Το 1856, οι Genth και Gibbs δημοσίευσαν τα αποτελέσματά τους σε μια εκτενή μονογραφία, περιγράφοντας λεπτομερώς τις μεθόδους παρασκευής, τις ιδιότητες, τα αναλυτικά δεδομένα και τις αντιδράσεις 35 αλάτων, τα οποία είχαν ως κατιόντα τα σύμπλοκα κατιόντα που οι ίδιοι ανακάλυψαν. Επρόκειτο για ενώσεις των γενικών τύπων $[Co(NH_3)_5(OH_2)]X_3$ (ροδόχρωμες), $[Co(NH_3)_5Cl]X_2$ (πορφυρόχρωμες), $[Co(NH_3)_6]X_3$ (κιτρινόχρωμες) και $[Co(NH_3)_5(NO_2)]X_2$ (ξανθόχρωμες, Σχ. 3.10).

Μολονότι οι Genth και Gibbs διαφοροποίησαν για πρώτη φορά με σαφή τρόπο τα ροδόχρωμα από τα πορφυρόχρωμα σύμπλοκα, εντούτοις υπέθεσαν, λανθασμένα, ότι αυτά αποτελούσαν μεταξύ τους ισομερείς ενώσεις. Ωστόσο, οι προβλέψεις τους για την ύπαρξη ενώσεων σύνταξης σχηματιζόμενων με αντικατάσταση μορίων αμμωνίας από οργανικές αμίνες ή του κεντρικού μεταλλοϊόντος Co^{3+} από άλλα ιόντα μεταβατικών μετάλλων αποδείχθηκαν σωστές. Τα πειραματικά τους αποτελέσματα αποτελούν τον συνδετικό κρίκο ανάμεσα στις «πρωτόγονες», ποιοτικές παρατηρήσεις των Libavius, Diesbach και Tassaert και τις πλέον πρόσφατες εξελιγμένες, ποσοτικές, σύγχρονες μελέτες εκείνης της εποχής.

5.3 Μερικά ορόσημα στην πορεία εξέλιξης της χημείας των συμπλόκων

Στη συνέχεια, αναφέρονται επιγραμματικά και άλλα σημαντικά επιτεύγματα από τον χώρο της χημείας των συμπλόκων που έγιναν γνωστά μετά το 1850.

1853: Ο Γερμανός φυσικός Johann Wilhelm Hittorf εφευρίσκει μέθοδο μελέτης των συμπλόκων σε διάλυμα με προσδιορισμό του **αριθμού μεταφοράς** (transference number). Ο αριθμός μεταφοράς ιόντος ενός ηλεκτρολύτη είναι το κλάσμα του ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρει το συγκεκριμένο ιόν.

1863: Ο A. Reinecke μελετά το λεγόμενο «άλας του Reinecke», το *trans*-NH₄[Cr(NH₃)₂(SCN)₄]·H₂O που είχε ανακαλύψει ο J. Morland το 1860. Κατά Reinecke, το σύμπλοκο παρασκευάζεται με κατεργασία τήγματος NH₄SCN και (NH₄)₂Cr₂O₇.

1870: Ο Per Theodor Cleve συνθέτει το φερώνυμο σύμπλοκο άλας *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄].

1890: Οι Ludwig Mond, C. Langer και F. Quincke ανακαλύπτουν την πρώτη μεταλλοκαρβονυλική ένωση, το τετρακαρβονυλονικέλιο, [Ni(CO)₄] (Ενότητες 3.4 και 3.8).

1893: Ο Alfred Werner παρουσιάζει τη συντακτική του θεωρία (Coordination Theory).

1897: Ο Alfred Werner δημοσιεύει τους κανόνες ονοματολογίας των ενώσεων σύνταξης.

1904: Κυκλοφορεί το περίφημο Εγχειρίδιο της Στερεοχημείας (Lehrbuch der Stereochemie) του Alfred Werner.

1893: Ο Alfred Werner δημοσιεύει το έργο του «Νέες αντιλήψεις επί του πεδίου της ανόργανης χημείας».

1905: Ο L. A. Chugaev ανιχνεύει ιόντα Ni²⁺ με αλκοολικό διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης (Σχ. 3.3). Αυτή η αντίδραση αποτελεί την πρώτη δοκιμασία ανίχνευσης μεταλλικού ιόντος με χρήση οργανικού αντιδραστήριου.

1915: Οι L. A. Chugaev και N. A. Vladimirov ανακαλύπτουν το «άλας του Chugaev», το σύμπλοκο [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃.

1916: Ο Walther Kossel πραγματοποιεί τον πρώτο υπολογισμό ενέργειας συμπλόκου χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτροστατικό μοντέλο.

1918: Ο Franz Hein συνθέτει τυχαία το πρώτο σύμπλοκο αρένιο του χρωμίου προσπαθώντας να συνθέσει τριφαινυλοχρώμιο από την αντίδραση PhMgBr με άνυδρο CrCl₃.

1918: Ο Hans Hürlimann εισάγει τον όρο στερεοειδικότητα (stereospecificity).

1927 – 1931: Οι E. U. Condon, W. Heitler, F. London, Linus Pauling και J. C. Slater αναπτύσσουν τη θεωρία του δεσμού σθένους και του υβριδισμού των τροχιακών.

1929 – 1932: Οι Hans Bethe (1929), R. S. Mulliken (1932) και John H. Van Vleck (1932) παρουσιάζουν τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

1932: Ο Jannik Bjerrum ανακοινώνει ότι το σύμπλοκο ιόν [Cu(NH₃)₅]²⁺ έχει τετραγωνική πυραμιδική δομή.

1933: Ο Frederick Mann αναλύει πλήρως το ρακεμικό μίγμα του σουλφαμιδικού συμπλόκου *cis*-Na[Rh(OH)₂(SO₂N₂H₂)₂] στους οπτικούς του αντίποδες.

1934: Οι John C. Bailar και Robert W. Auten ανακαλύπτουν την οπτική αναστροφή σε αντιδράσεις συμπλόκων του κοβαλτίου (ανόργανη αναστροφή κατά Walden).

1934: Ο Reginald P. Linstead ανακαλύπτει τις φθαλοκυανίνες του Fe(II) και Cu(II).

1935: Ο K. A. Jensen χρησιμοποιεί τη διπολική ροπή για τον προσδιορισμό των δομών διαφόρων ισομερών συμπλόκων του Pt(II).

1937: Οι Hermann Arthur Jahn και Edward Teller διατυπώνουν το φαινόμενο Jahn–Teller (Ενότητα 4.2Γ).

1938: Ο Ryutaro Tsuchida δημοσιεύει τη φασματοχημική σειρά των υποκαταστατών που δείχνει την εξάρτηση της ενέργειας διαχωρισμού Δ_ο οκταεδρικού κρυσταλλικού πεδίου από τη φύση του υποκαταστάτη (Ενότητα 4.2).

1939: Ο Linus Pauling κυκλοφορεί το κλασικό σύγγραμμά του «Η φύση του χημικού δεσμού».

1940: Οι John H. Van Vleck και R. Finkelstein εφαρμόζουν για πρώτη φορά το ηλεκτροστατικό μοντέλο για την ερμηνεία των φασματικών ταινιών απορρόφησης του ρουμπινίου (Cr³⁺, Al₂O₃).

1940: Οι Nevil Vincent Sidgwick και H. M. Powell μελετούν την επίδραση των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων πάνω στη στερεοχημεία των ενώσεων.

1946: Ο Gerold Schwarzenbach χρησιμοποιεί το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) σε συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις (Ενότητα 3.4).

1950: Οι J. Chatt και R. G. Wilkins συνθέτουν το [Pt(C₂H₄)₂Cl₂], πρώτο σύμπλοκο στο οποίο το κεντρικό μεταλλοϊόν συνδέεται με δύο διπλούς δεσμούς C=C.

- 1951:** Οι John W. Irvine και Geoffrey Wilkinson συνθέτουν σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ni}(\text{PX}_3)_4]$ (όπου $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).
- 1951:** Οι Αμερικανοί χημικοί T. J. Kealey και P. L. Pauson (1951) και η ομάδα των Βρετανών χημικών S. A. Miller, J. A. Tebboth και J. F. Tremaine (1952) ανακαλύπτουν τον δις(κυκλοπενταδιενυλο)σίδηρο, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, που αργότερα πήρε το όνομα φερροκένιο (Ενότητα 2.7).
- 1952:** Οι R. B. Woodward, Geoffrey Wilkinson, M. Rosenblum και M. C. Whiting αναγνωρίζουν τη δομή και τις αρωματικές ιδιότητες του $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ και δίνουν σε αυτό το όνομα φερροκένιο.
- 1952:** Ο Henry Taube δημιουργεί τους όρους σύμπλοκα εσωτερικών και εξωτερικών τροχιακών (Ενότητα 4.1).
- 1952:** Οι Max Wolfsberg και L. Helmholz εφαρμόζουν το μοντέλο των μοριακών τροχιακών σε σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων (Ενότητα 4.3).
- 1954:** Οι Yukito Tanabe και Satoru Sugano υπολογίζουν τα ενεργειακά επίπεδα σε διαγράμματα οκταεδρικών συμπλόκων (Ενότητα 4.2A).
- 1955:** Οι E. O. Fischer και W. Hafner συνθέτουν το αρένιο δις(βενζόλιο)χρώμιο(0), $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ που ανήκει και αυτό, όπως το φερροκένιο, στις ενώσεις σάντουιτς.
- 1956:** Οι L. N. Essen και A. D. Gel'man παρασκευάζουν το σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{Br})(\text{Cl})(\text{I})(\text{NO}_2)(\text{py})]$, το οποίο αποτελεί το μοναδικό παράδειγμα οκταεδρικού συμπλόκου του γενικού τύπου $[\text{Mabcdef}]$. Από αυτό αναμένονται 15 διαφορετικά γεωμετρικά ισομερή, εκ των οποίων όμως έχουν παρασκευασθεί μόνο τρία.
- 1956:** Η Dorothy Crowfoot Hodgkin αναλύει την κρυσταλλική δομή της βιταμίνης B₁₂ (κυανοκοβαλαμίνης), η οποία είναι χηλικό σύμπλοκο του Co^{3+} με κορρίνη (Ενότητα 4.4, Σχ. 4.19). Για την αποσαφήνιση αυτής της δομής, καθώς και της δομής άλλων βιοχημικά σημαντικών ενώσεων, η Hodgkin τιμήθηκε με το Βραβείο Νομπέλ Χημείας το 1964.
- 1957:** Οι Ronald S. Nyholm και Ronald J. Gillespie παρουσιάζουν τη θεωρία απώσεως ηλεκτρονικών ζευγών του φλοιού σθένους, τη γνωστή θεωρία VSEPR.
- 1959:** Οι W. H. Zachariasen και H. A. Plettinger παρασκευάζουν το πρώτο εξαγωνικό διπυραμιδικό σύμπλοκο ιόν $[\text{UO}_2(\text{OCOMe})_3]^-$ με αριθμό σύνταξης 8.
- 1959:** Ο F. G. A. Stone συνθέτει τα πρώτα σύμπλοκα με υποκαταστάτη το κυκλοοκτατετραένιο.
- 1960:** Ο Robert Burns Woodward και οι συνεργάτες του αποδεικνύουν τη δομή της χλωροφύλλης (Σχ. 4.18) μέσω ολικής σύνθεσης. Το 1965, ο Woodward τιμήθηκε με το Βραβείο Νομπέλ Χημείας για τα εξαιρετικά του επιτεύγματα στην οργανική σύνθεση.
- 1962:** Ο Neil Bartlett ανακοινώνει τη σύνθεση της πρώτης ένωσης ευγενούς αερίου με τον τύπο $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$, η οποία ταυτόχρονα αποτελεί και σύμπλοκο του λευκοχρύσου.
- 1963:** Ο Lauri Vaska ανακαλύπτει την αντιστρεπτή αντίδραση του συμπλόκου *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ με μοριακό οξυγόνο (Ενότητα 3.8, Σχ. 3.21).
- 1963:** Ο Lawrence F. Dahl και οι συνεργάτες του αναλύουν κρυσταλλογραφικά το πρώτο εξακαρβονυλικό cluster, το $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$.
- 1963:** Ο Ralph G. Pearson παρουσιάζει τη θεωρία του περί σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων (Ενότητα 3.7).
- 1965:** Ο B. Rosenberg και οι συνεργάτες του ανακαλύπτουν ότι το *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (cisplatin) εμποδίζει τη διαίρεση των κυττάρων και μερικά χρόνια αργότερα (1969) αποδεικνύουν ότι αυτό μπορεί να θεραπεύσει στερεούς καρκινικούς όγκους.
- 1965:** Οι A. D. Allen και C. V. Senoff συνθέτουν το πρώτο σύμπλοκο μετάλλου με υποκαταστάτη μοριακό άζωτο, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ (Ενότητα 4.4, δέσμευση μοριακού αζώτου).
- 1965:** Οι F. Albert Cotton και Charles B. Harris παρασκευάζουν διπυρηνικά μεταλλικά cluster, όπως το κλασικό $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ που περιέχει τετραπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων Re.
- 1966:** Ο Geoffrey Wilkinson ανακαλύπτει τον φερώνυμο καταλύτη, το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, για την υδρογόνωση ολεφινών (Ενότητα 4.4).

- 1966:** Ο Stanley Kirschner δημοσιεύει άρθρο με τίτλο «Αντικαρκινική και ενδεχόμενη αντιιική δράση συμπλόκων ανόργανων ενώσεων» (Ενότητα 4.4).
- 1967:** Ο C. J. Pedersen ανακαλύπτει μια απλή μέθοδο σύνθεσης των μακροκυκλικών υποκαταστατών που ονομάζονται αιθέρες-στέμματα, καθώς και την ιδιότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με ιόντα αλκαλιμετάλλων (Ενότητα 3.4).
- 1968:** Οι Andrew Streitwieser και Ulrich Müller-Westerhoff παρασκευάζουν το δις(η^8 -κυκλοοκτατετραενυλο)ουράνιο(IV), $U(C_8H_8)_2$, γνωστό και ως ουρανοκένιο, στο οποίο το κεντρικό μεταλλοϊόν U^{4+} βρίσκεται στο κέντρο του μορίου, ανάμεσα σε δύο επίπεδους δακτυλίου $C_8H_8^{2-}$ (ένωση σάντουιτς).
- 1969:** Οι Dale K. Cabbiness και Dale W. Margerum μελετούν την επίδραση του μακροκυκλικού φαινομένου επί της σταθερότητας τετραμμινοσυμπλόκων του χαλκού(II) (Ενότητα 3.7).
- 1973:** Οι Ernst Otto Fischer και Geoffrey Wilkinson μοιράζονται το Βραβείο Νομπέλ Χημείας για τις πρωτοποριακές εργασίες τους, που εκτέλεσαν ανεξάρτητα, στο πεδίο της οργανομεταλλικής χημείας μελετώντας τις ενώσεις σάντουιτς.
- 1974:** Ο James L. Dye και οι συνεργάτες του παρασκευάζουν και μελετούν κρυσταλλογραφικά ένωση που περιέχει κατιόν (Na^+) και ανιόν νατρίου (Na^-) χρησιμοποιώντας ένα κρυπτόνιο (Ενότητα 3.4, Σχ. 3.7).
- 1977:** Οι David Dolphin και Brian James παρασκευάζουν σύμπλοκο Ru(II)-πορφυρίνης που δρα ως μεταφορέας οξυγόνου σε θερμοκρασία σωματίου.
- 1979:** Η Petra Köpf-Maier δημοσιεύει έρευνα σχετικά με τη δράση των μεταλλοκενοδιαλογονιδίων και ιδιαίτερα του πιτανοκενοδιχλωριδίου, $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2]$, ως πιθανά αντικαρκινικά φάρμακα (Ενότητα 4.4).
- 1980:** Ο Brice Bosnich και οι συνεργάτες του παρασκευάζουν χειρικά σύμπλοκα του ροδίου τα οποία εμφανίζουν υψηλή στερεοειδική δράση ως καταλύτες.
- 1982:** Ο Gregory J. Kubas ανακαλύπτει τα πρώτα σύμπλοκα μοριακού υδρογόνου του γενικού τύπου *mer-trans*- $[M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)]$ ($M = Mo$ ή W και $R = cyclohexyl, iso-propyl$)
- 1986:** Ο William C. Trogler χρησιμοποιεί το σύμπλοκο $[Pt(H)Cl\{P(CH_3)_3\}_2]$ ως ομογενή καταλύτη για αντι-Markovnikov προσθήκη νερού σε τερματικές ολεφίνες.
- 1995:** Οι Christopher C. Cummins και Richard R. Schrock συνθέτουν τα πρώτα σύμπλοκα που περιέχουν τριπλό δεσμό μετάλλου φωσφόρου, $M\equiv P$ ($M = Mo, W$).
- 1996:** Οι Robert F. Curl, Harold W. Kroto και Richard E. Smalley λαμβάνουν το Βραβείο Νομπέλ Χημείας για την ανακάλυψη των φουλλερενίων.

5.4 Θεωρίες περί συμπλόκων πριν από τον Werner

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το έναυσμα για συστηματική μελέτη των συμπλόκων ενώσεων έδωσαν οι εργασίες των Genth και Gibbs στα μέσα του 19ου αιώνα. Στην πραγματικότητα, οι διάφορες θεωρίες επινοήθηκαν λόγω της αναγνώρισης της σπουδαιότητας των συμπλόκων στην επίλυση του μεγάλου προβλήματος του χημικού δεσμού. Κοινό γνώρισμα όλων αυτών των θεωριών είναι η ενασχόλησή τους και η προσπάθεια ερμηνείας των δεσμών σε αμμινοσύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων (μεταλλαμίνες, metal-ammines). Μέχρι τη δημοσιοποίηση των απόψεων του Werner, εμφανίσθηκαν οι ακόλουθες θεωρίες:

1. Η θεωρία του αμμωνίου του Thomas Graham (1837)

Κατ' αυτή τη θεωρία, τα αμμινοσύμπλοκα των μετάλλων θεωρούνται ότι είναι υποκατεστημένες ενώσεις του αμμωνίου (NH_4^+). Π.χ., το σύμπλοκο ιόν $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ προκύπτει, όταν δύο ιόντα NH_4^+ «χάσουν» από ένα ιόν H^+ και τη θέση τους καταλάβει ένα ιόν Cu^{2+} , οπότε το άλας $[Cu(NH_3)_2]Cl_2$ μπορεί να θεωρηθεί ως «χλωρίδιο του χαλκοαμμωνίου», $(NH_3)_2CuCl_2$, ανάλογο του χλωριδίου του αμμωνίου (NH_4Cl).

2. Η θεωρία των συζευγμένων ενώσεων του Jöns Jacob Berzelius (1841)

Ο Berzelius θεωρούσε τα αμμινوسύμπλοκα των μετάλλων ως συζευγμένες ενώσεις αποτελούμενες από αμμωνία και ένα συζυγές χημικό είδος (corule), σε αναλογία με την ερμηνεία που έδινε για τον σχηματισμό οργανικών ενώσεων. Για παράδειγμα, ο Berzelius υπέθετε ότι το οξικό οξύ αποτελείται από οξαλικό οξύ, $C_2O_3 \cdot H_2O$ συζευγμένο με τη συζυγή ρίζα C_2H_6 . Οι απόψεις αυτές, όπως και οι τύποι των ενώσεων που χρησιμοποιούσε προς σύζευξη, ήταν τελείως εσφαλμένες και γι' αυτό η θεωρία του δεν έγινε ευρύτερα αποδεκτή.

3. Η θεωρία της αμμωνίας του Carl Ernst Claus (1854)

Ο Claus απέρριψε τη θεωρία του αμμωνίου και πρότεινε τα αμμινوسύμπλοκα των μετάλλων να συγκρίνονται με οξειδία των μετάλλων και όχι με άλατα του αμμωνίου. Αναγνωρίζοντας ότι η βασική ιδιότητα της αμμωνίας καταστρέφεται με τη σύνταξή της στο μέταλλο, ονόμασε κάθε συντεταγμένο μόριο αμμωνίας «παθητικό», σε αντίθεση με την κατάσταση της αμμωνίας σε αμμωνιακά άλατα, στα οποία τα μόρια της αμμωνίας θεωρούνται «ενεργά» και ανιχνεύονται εύκολα, απελευθερούμενα με προσθήκη άλλων βάσεων.

4. Η θεωρία των «μοριακών» και «ατομικών» ενώσεων του Friedrich August Kekulé

Ο Kekulé ξεχωρίζει τεχνητά τις ενώσεις σε «ατομικές ενώσεις», οι οποίες είναι αυτές που υπακούουν στην κλασική θεωρία του σθένους και σε «μοριακές ενώσεις» που είναι εκείνες οι οποίες δεν υπακούουν. Για παράδειγμα, οι ενώσεις αμμωνία, νερό, τριχλωρίδιο του φωσφόρου και χλωρίδιο του κοβαλτίου(III) είναι ατομικές, ενώ το πενταχλωρίδιο του φωσφόρου, το χλωρίδιο του αμμωνίου και το χλωρίδιο του εξαμμिनοκοβαλτίου(III) είναι μοριακές με τους τύπους $PCl_3 \cdot Cl_2$, $NH_3 \cdot HCl$ και $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τη θεωρία του Kekulé, οι ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ μορίων και εμπλέκονται στον σχηματισμό των μοριακών ενώσεων είναι ασθενέστερες εκείνων που δρουν μεταξύ ατόμων και εμπλέκονται στον σχηματισμό των ατομικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, οι προκύπτουσες μοριακές ενώσεις είναι λιγότερο σταθερές από τις ατομικές ενώσεις. Χρησιμοποιώντας ως κριτήριο αυτής της διάκρισης των ενώσεων τη θερμική σταθερότητά τους, ο Kekulé απέτυχε στο να εξηγήσει την εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα πολλών συμπλόκων ενώσεων (π.χ. του $CoCl_3 \cdot 6NH_3$), τις οποίες είχε κατατάξει στις μοριακές και δεν θα έπρεπε, κατά τη θεωρία του, να είναι σταθερές.

5. Η θεωρία των αλύσεων των Christian Wilhelm Blomstrand και Sophus Mads Jørgensen

Η θεωρία αυτή υπήρξε η πλέον αποδεκτή και επιτυχής από όλες τις προ Werner θεωρίες. Αν και οι ιδέες του Werner τελικά ήταν αυτές που θριάμβευαν, τα πειράματα του Jørgensen αποδείχθηκαν απολύτως αξιόπιστα. Αυτά αποτέλεσαν όχι μόνο το πειραματικό υπόβαθρο για τη θεωρία των αλύσεων, αλλά και για τη συντακτική θεωρία του Werner!

Ο Blomstrand, επηρεασμένος από την οργανική χημεία, θεωρούσε ότι τα μόρια της αμμωνίας μπορούσαν να συνδέονται μεταξύ τους σε αλυσίδες $\dots-NH_3-NH_3-\dots$, ανάλογα με τις αλυσίδες $\dots-CH_2-CH_2-\dots$ των υδρογονανθράκων. Μολονότι το άζωτο σχηματίζει το μέγιστο τέσσερις δεσμούς, οι εν λόγω αλυσίδες εμπεριείχαν «πεντασθενές» άζωτο, μια άποψη ευρέως διαδεδομένη εκείνα τα χρόνια. Το μήκος της αλυσίδας, δηλαδή ο αριθμός των μορίων NH_3 που συνδέονταν με το κεντρικό μέταλλο, εξαρτιόταν από το σθένος του. Ο Jørgensen απέδιδε διαφορετικές δραστηριότητες σε άτομα και ομάδες. Για παράδειγμα, τα άτομα των αλογόνων, τα οποία θεωρούσε ότι συνδέονται άμεσα με το κεντρικό μέταλλο, τα ονόμαζε «πλησιέστερα» (nearer) και ήταν αυτά που δεν καταβυθίζονταν άμεσα με προσθήκη νιτρικού αργύρου. Αντίθετα, τα άτομα των αλογόνων, τα οποία θεωρούσε ενωμένα στις άκρες των αλύσεων της αμμωνίας, τα ονόμαζε «μακρινότερα» (farther) και

ήταν αυτά που έδιναν άμεσα ίζημα με προσθήκη νιτρικού αργύρου. (Στη θεωρία του Werner η αντιστοιχία είναι αλογόνα στην εσωτερική σφαίρα και αλογόνα στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου, αντίστοιχα.)

Ο Jørgensen δεν δημιούργησε μια δική του νέα θεωρία, αλλά με λογικό τρόπο και με συνέπεια τροποποίησε και επέκτεινε τη θεωρία του Blomstrand, προκειμένου να ερμηνεύσει τις πολυάριθμες σειρές μεταλλαμινών που ο ίδιος είχε ανακαλύψει. Οι ιδέες του Jørgensen κυριάρχησαν για περίπου ένα τέταρτο του αιώνα, εκτοπίζοντας όλες τις άλλες υπάρχουσες θεωρίες, οι οποίες παρουσίαζαν πολλά μειονεκτήματα και είχαν περιορισμένη εφαρμογή.

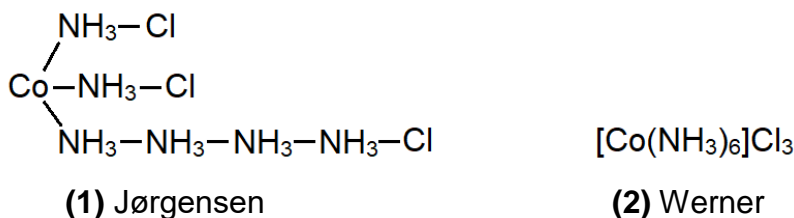
Το 1893, ο Alfred Werner αμφισβήτησε τη θεωρία των αλύσεων παρουσιάζοντας μια επαναστατική νέα θεωρία. Σύμφωνα με την παραδοχή του ίδιου, η θεωρία του στηρίχθηκε στα επίπονα πειραματικά αποτελέσματα του Jørgensen. Στην πραγματικότητα, το ίδιο το έργο του Jørgensen γέννησε τους σπόρους της καταστροφής της θεωρίας των αλύσεων. Μερικές από τις ενώσεις του Jørgensen αποδείχθηκαν ύψιστης σημασίας για την απόδειξη της συντακτικής θεωρίας του Werner.

5.5 Σύγκριση των θεωριών Werner και Jørgensen

Αν θελήσουμε να συγκρίνουμε τις δύο θεωρίες ως προς την ερμηνεία γνωστών πειραματικών γεγονότων και την προφητική τους ικανότητα στην πρόβλεψη νέων, θα πρέπει να εξετάσουμε τις μεταλλαμίνες από δύο πλευρές: (α) από πλευράς σύστασης, δηλαδή του τρόπου σύνδεσης ατόμων και ομάδων σε μια μεταλλαμίνη και (β) από πλευράς διαμόρφωσης, δηλαδή της διεύθετησης αυτών των ατόμων και ομάδων στον χώρο.

(α) Σύσταση

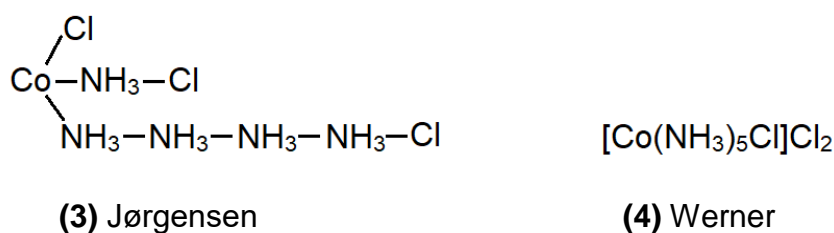
Ας εξετάσουμε μερικά παραδείγματα που δείχνουν την υπεροχή της θεωρίας του Werner ως προς εκείνη των αλύσεων του Jørgensen. Το χλωρίδιο του εξααμινοκοβαλτίου(III) ανήκει στις λεγόμενες εξααμίνες του γενικού τύπου $[M(NH_3)_6]X_3$ και κατά μεν τον Jørgensen παριστάνεται με τον τύπο (1), κατά δε τον Werner με τον τύπο (2) (Σχήμα 5.1). Και οι δύο τύποι είναι απόλυτα συμβατοί με τις πειραματικές παρατηρήσεις. Δηλαδή, τα moles του AgCl που καταβυθίζονται ανά mole συμπλόκου, όταν προστίθεται περίσσεια AgNO₃, είναι 3. Επίσης, οι μετρήσεις αγωγιμότητας δίνουν 4 ιόντα ανά τυπική μονάδα της ένωσης (Ενότητα 3.2). Η διαφορά έγκειται στο ότι ο Jørgensen θεωρεί τα άτομα Cl ενωμένα με μόρια NH₃, ενώ ο Werner τα θεωρεί ως «ιοντογενή», δηλαδή ως αντισταθμιστικά ιόντα και τα τοποθετεί έξω από τη σφαίρα του συμπλόκου. Επίσης, ο Werner δέχεται ότι το κεντρικό μεταλλικό άτομο και τα μόρια της αμμωνίας αποτελούν ένα ξεχωριστό σύνολο, ένα σύμπλοκο κατιόν.



Σχήμα 5.1

Συντακτικοί τύποι κατά Jørgensen και Werner του χλωριδίου του εξααμινοκοβαλτίου(III)

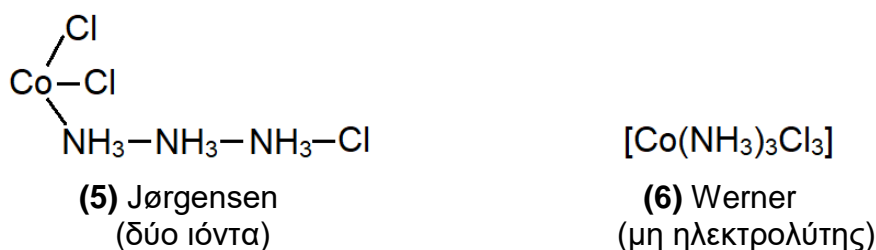
Το χλωρίδιο του πεντααμινοχλωροκοβαλτίου(III), ανήκει στις πεντααμίνες του γενικού τύπου $[M(NH_3)_5X]X_2$. Τόσο ο τύπος (3) του Jørgensen, όσο και ο τύπος (4) του Werner (Σχήμα 5.2), προβλέπουν δύο ιόντα ανά τυπική μονάδα, γεγονός που επαληθεύθηκε από μετρήσεις αγωγιμότητας. Η διαφορά και εδώ έγκειται στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων Cl.



Σχήμα 5.2

Συντακτικοί τύποι κατά Jørgensen και Werner του χλωριδίου του πεντααμμινοχλωροκοβαλτίου(III)

Ας δούμε τώρα ως τελευταίο παράδειγμα μεταλλαμίνης το σύμπλοκο τριαμμινοτριχλωροκοβάλτιο(III), το οποίο ανήκει στις τριαμμίνες με τον γενικό τύπο $[\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$. Κατά Jørgensen, η δεδομένη ένωση παριστάνεται με τον τύπο (5), κατά δε τον Werner με τον τύπο (6). Εδώ, οι δύο τύποι διαφέρουν ριζικά στα αγωγιμομετρικά αποτελέσματα: ο τύπος του Jørgensen θα έπρεπε να δίνει τιμές αγωγιμότητας που αντιστοιχούν στην παρουσία δύο ιόντων σε διάλυμα, ενώ ο τύπος Werner θα έπρεπε να δίνει μηδενική αγωγιμότητα. Και πράγματι, το συγκεκριμένο σύμπλοκο αποδείχθηκε ως μη ηλεκτρολύτης, επιβεβαιώνοντας την ορθότητα των απόψεων του Werner.



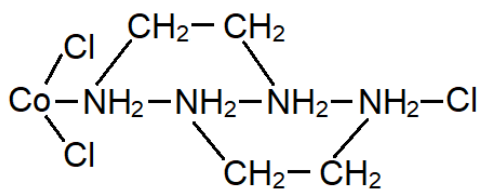
Σχήμα 5.3

Συντακτικοί τύποι κατά Jørgensen και Werner του τριαμμινοτριχλωροκοβαλτίου(III)

(β) Διαμόρφωση

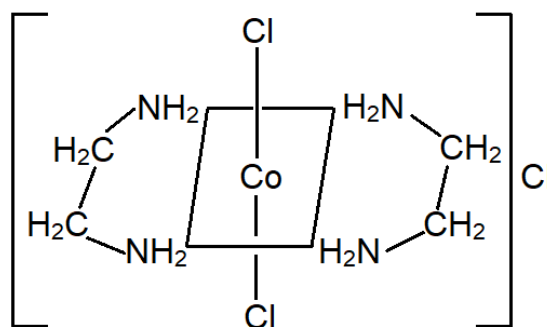
Ο Werner και η ομάδα του παρασκεύασαν και χαρακτήρισαν 53 σειρές γεωμετρικών ισομερών συμπλόκων του κοβαλτίου και του χρωμίου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο αριθμός και ο τύπος των ισομερών συμφωνούσε με την οκταεδρική γεωμετρία. Ο Werner, εφαρμόζοντας για την εύρεση των προβλεπόμενων ισομερών συμπλόκων, με αριθμό σύνταξης 6, μια γνωστή τεχνική «μέτρησης ισομερών», που είχε χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην περίπτωση παραγώγων του βενζολίου, απέκλεισε άλλες πιθανές γεωμετρίες (επίπεδη εξαγωνική, εξαγωνική πυραμιδική και τριγωνικού πρίσματος).

Το 1889, η πλέον γνωστή περίπτωση γεωμετρικής (*cis-trans*) ισομέρειας που παρατηρήθηκε από τον Jørgensen, ήταν αυτή του συμπλόκου $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, το οποίο έχει ένα πρασινόχρωμο και ένα ροδόχρωμο ισομερές. Ο Jørgensen απέδωσε τη χρωματική διαφορά σε δομική ισομέρεια που είχε σχέση με τους δεσμούς εντός των δύο μορίων αιθυλενοδιαμίνης. Αντίθετα, ο Werner θεώρησε τα άλατα ως στερεοϊσομερή, δηλαδή ως ενώσεις με τα ίδια άτομα και δεσμούς που όμως διέφεραν στον προσανατολισμό τους στον χώρο (Σχήμα 5.4).

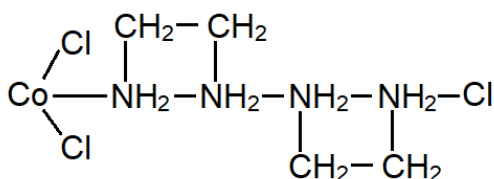


Jørgensen

πρασινόχρωμο

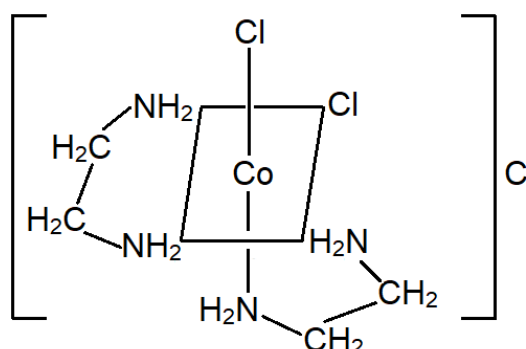


Werner



Jørgensen

ροδόχρωμο



Werner

Σχήμα 5.4

Συντακτικοί τύποι κατά Jørgensen και Werner για το πρασινόχρωμο και ροδόχρωμο ισομερές του συμπλόκου χλωρίδιο του διχλωροδισ(αιθυλενοδιαμίνη)κοβαλτίου(III).

Αν, όπως επέμενε ο Werner, αυτή η ισομέρεια ήταν συνέπεια μόνο της οκταεδρικής γεωμετρίας της ένωσης, τότε θα έπρεπε να παρατηρείται και σε απλές τετραμίνες του γενικού τύπου $[Ma_4b_2]$, τα οποία δεν περιέχουν αιθυλενοδιαμίνη. Ωστόσο, στην πράξη, τα σύμπλοκα $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ ήταν γνωστά σε μία μόνο σειρά (πρασινόχρωμο). Η άποψη του Werner ότι τέτοια σύμπλοκα πρέπει να υφίστανται σε δύο σειρές, δηλαδή να εμφανίζουν δύο γεωμετρικά ισομερή το καθένα, επικρίθηκε από τον Jørgensen ο οποίος έλεγε ότι ο Werner υπονοούσε την ύπαρξη άγνωστων ενώσεων για να δικαιολογήσει τη θεωρία του. Όμως, τελικά το 1907 ο Werner κατόρθωσε να παρασκευάσει τα ασταθή ροδόχρωμα γεωμετρικά ισομερή των συμπλόκων $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$. Έτσι, η θεωρία του Werner έδωσε το τελειωτικό κτύπημα στη θεωρία των αλύσεων, ενώ ταυτόχρονα η ίδια έφθανε στο απόγειό της και το 1913 χάρισε στον Werner το Βραβείο Νομπέλ Χημείας για το τιτάνιο έργο του στη χημεία των συμπλόκων.