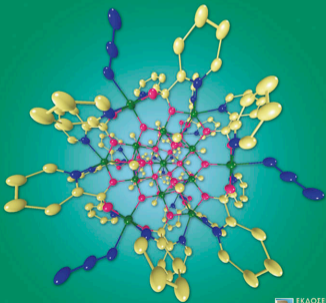


Δημήτρης Κεσίσογλου

Περικλής Ακρίβος

# Βιοσυναρμοστική Χημεία

ΤΟΜΟΣ Ι: ΘΕΩΡΙΑ & ΑΣΚΗΣΕΙΣ



2η έκδοση

ΕΚΔΟΣΕΙΣ  
ΖΗΤΗ

# Πρόλογος

---

Ο σκοπός αυτού του βιβλίου είναι να δώσει στον αναγνώστη μια αρκετά αναλυτική γνώση για τη Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και το ρόλο της στην κατανόηση της λειτουργίας των βιολογικών συστημάτων. Στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται τα στάδια εξέλιξης της ζωής πάνω στο πλανήτη μας με αρκετά απλουστευμένο τρόπο, ούτως ώστε ο αναγνώστης να αντιληφθεί τη σπουδαιότητα και το ρόλο των ενώσεων συναρμογής, ελπίζοντας ότι θα του δημιουργηθεί η περιέργεια να γνωρίσει το αντικείμενο αυτό σε βάθος στα επόμενα κεφάλαια. Επίσης σ' αυτό το εισαγωγικό κεφάλαιο θα παρουσιαστεί μια γενική εικόνα της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής, καθώς και τα πρώτα βήματα στην ανάπτυξη αυτού του κλάδου της Ανόργανης Χημείας. Στο δεύτερο κεφάλαιο θα δοθούν λεπτομερώς η ονοματολογία και οι ισομέρειες που απαντώνται στις Ενώσεις Συναρμογής, όπως έχουν καθοριστεί από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), με σκοπό ο φοιτητής να έλθει σε επαφή με την αγγλική ορολογία η οποία αποτελεί το σύγχρονο τρόπο συνεννόησης των χημικών σε παγκόσμιο επίπεδο. Στο τρίτο κεφάλαιο θα δοθεί μια γενική κατάταξη των ενώσεων συναρμογής με βάση το ligand. Ο αναγνώστης πρέπει να γνωρίζει ότι υπάρχουν πολλές δυνατότητες κατάταξης, π.χ. με βάση το κεντρικό άτομο, το ligand, τη γεωμετρία κλπ. Η κατάταξη με βάση το ligand ελπίζουμε ότι βοηθάει περισσότερο στο να κατανοήσει ο φοιτητής την έννοια της Ένωσης Συναρμογής. Στα κεφάλαια τέσσερα και πέντε εξετάζονται οι Ενώσεις Συναρμογής, με βάση τις θεωρείες που έχουν αναπτυχθεί για την ερμηνεία της φασματοσκοπικής και χημικής τους συμπεριφοράς. Ορισμένες γνώσεις που θεωρούνται προαπαιτούμενες για την κατανόηση των θεωριών που αναπτύχθηκαν, δίνονται με όσο το δυνατό πιο απλό τρόπο, ώστε να συμβάλουν στην καλύτερη κατανόηση την συμπεριφοράς των Ενώσεων Συναρμογής. Στα κεφάλαια 6 και 7 επιχειρείται να δοθεί μια στοιχειώδης ομαδοποίηση των αντιδράσεων σύνθεσης των ενώσεων συναρμογής και της χημικής τους συμπεριφοράς. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι οι μέθοδοι αυτοί δεν έχουν καθολική εφαρμογή για όλα τα μεταλλικά ιόντα. Τέλος στα κεφάλαια 8 και 9 επιχειρείται η

σύνδεση και η ανάδειξη του ρόλου της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής στην ερμηνεία της δομής και της δράσης των βιολογικών συστημάτων. Δίνονται ακόμη ορισμένες εφαρμογές, χωρίς να καλύπτουν πλήρως όλες τις δυνατότητες των ενώσεων συναρμογής στις εφαρμοσμένες επιστήμες.

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2006

Οι συγγραφείς

# Περιεχόμενα

---

## Κεφάλαιο 1

### Εισαγωγή στη Βιοσυναρμοστική Χημεία

---

1.1	Εξέλιξη της Ζωής πάνω στον Πλανήτη μας.....	15
1.1.1	Στάδιο Εξέλιξης και Ομοιόστασης .....	18
1.1.2	Η Δημιουργία Σύγχρονων Βιολογικών Συστημάτων .....	19
1.1.3	Η Παρουσία των Χημικών Στοιχείων στα Βιολογικά Συστήματα .....	21
1.1.4	Ο Ρόλος του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής .....	24
1.1.5	Παράγοντες που επηρεάζουν τα Δυναμικά Οξειδοαναγωγής στα Σύμπλοκα.....	26
	(α) Αρνητικό Φορτίο στο Ligand.....	26
	(β) Ισχύς του Ligand ως σ-δότη.....	26
	(γ) Ισχύς του Ligand ως π-δέκτη.....	26
	(δ) Μεταβολή της Κατάστασης του Σπιν .....	26
	(ε) Στερεοχημικοί Παράγοντες.....	29
1.1.6	Ο Ρόλος των Στοιχείων και των Ενώσεών τους .....	29
1.2	Γενική Εικόνα της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής.....	29
1.2.1	Συστατικά των Συμπλόκων.....	30
1.2.2	Στερεοχημεία των Συμπλόκων Ενώσεων.....	32
	Αριθμός Συναρμογής 1 .....	32
	Αριθμός Συναρμογής 2 .....	32
	Αριθμός Συναρμογής 3 .....	33
	Αριθμός Συναρμογής 4 .....	34
	Αριθμός Συναρμογής 5 .....	35
	Αριθμός Συναρμογής 6 .....	36
	Πολύεδρα Αριθμών Συναρμογής 5-8 .....	37
1.2.3	Διάκριση των Ligands .....	39

**Κεφάλαιο 2****Ονοματολογία Ενώσεων Συναρμογής**

2.1	Γενικοί Κανόνες Ονοματολογίας Συμπλόκων Ενώσεων .....	43
2.1.1	Τα Κεντρικά Άτομα .....	43
2.1.2	Η Ένδειξη του Βαθμού Οξειδωσης και της Αναλογίας .....	44
2.1.3	Προθέματα Δομής .....	45
2.1.4	Καταλήξεις .....	46
2.1.5	Σειρά Παραθέσεως των Ligands .....	46
2.1.6	Ονοματολογία των Ligands .....	46
	Κατιονικά και Ουδέτερα Ligands .....	50
2.1.7	Διάκριση Τρόπου Συναρμογής των Ligands .....	52
2.1.8	Χρήση Συντμήσεων .....	54
2.2	Ειδικές Περιπτώσεις Ονοματολογίας .....	56
2.2.1	Σύμπλοκα με Ακόρεστα Μόρια ή Ομάδες .....	56
2.2.2	Προσδιορισμός της Στοιχειομετρίας .....	56
2.2.3	Προσδιορισμός Δομής .....	57
2.2.4	Μεταλλοκένια (metallocenes) .....	59
2.2.5	Παράγωγα του Φερροκενίου (ferrocenes) .....	60
2.2.6	Ρίζες Ferrocenyl .....	61
2.3	Ισομέρεια των Ενώσεων Συναρμογής .....	63
2.3.1	Ισομέρεια Δομής .....	63
	α) Ισομέρεια Σύνδεσης .....	63
	β) Ισομέρεια Ιονισμού .....	64
	γ) Ισομέρεια Συναρμογής .....	64
	δ) Ισομέρεια Πολυμερισμού .....	65
2.3.2	Ισομέρεια Σπιν .....	65
2.3.3	Ισομέρεια των Ligands .....	65
2.3.4	Οπτική Ισομέρεια .....	65
	α) Εναντιοϊσομέρεια .....	65
	β) Οπτική Ισομέρεια λόγω Τετρασθένειας του Άνθρακα .....	67
2.3.5	Γεωμετρική Ισομέρεια .....	67
2.4	Δι- και Πολυπυρηνικές Ενώσεις Συναρμογής .....	74
2.4.1	Δι- και Πολυπυρηνικά Σύμπλοκα με Ομάδες Γέφυρες .....	74
2.4.2	Εκτεταμένες Δομές .....	76

2.4.3 Δι- και Πολυπυρηνικές Ενώσεις χωρίς Ligands-Γέφυρες.....	76
--	----

## Κεφάλαιο 3

### Τάξεις Ενώσεων Συναρμογής

---

3.1 Ενώσεις Συναρμογής με Αλογόνα και Ψευδαλογόνα .....	79
3.2 Το Νερό ως Ligand .....	83
3.3 Υδροξο - και Οξο - Σύμπλοκα.....	84
3.4 Υδριδο - Ενώσεις Συναρμογής.....	86
3.5 Ενώσεις Συναρμογής του Διοξυγόνου ( $O_2$ ) και του Διαζώτου ( $N_2$ ).....	88
3.6 Ενώσεις Συναρμογής με Ligands που έχουν Δότες Άτομα N .....	89
3.7 Ενώσεις Συναρμογής με Ligands που έχουν Δότες Άτομα O .....	91
3.8 Καρβονυλικές Ενώσεις Συναρμογής.....	93
3.9 Νιτροζυλο - Ενώσεις Συναρμογής.....	98
3.10 Οργανομεταλλικές Ενώσεις Συναρμογής .....	99
3.11 Ενώσεις Συναρμογής του Κυκλοπενταδιενίου .....	101
3.12 Καρβено- και Καρβινο- Ενώσεις Συναρμογής .....	103
3.13 Άλλες κατηγορίες Ενώσεων Συναρμογής .....	105

## Κεφάλαιο 4

### Συμμετρία και Κρυσταλλογραφικά Συστήματα

---

4.1 Συμμετρία.....	109
4.1.1 Διεργασίες Συμμετρίας.....	110
4.1.2 Στοιχεία Συμμετρίας.....	110
(1) Η Ταυτότητα.....	110
(2) Το Κέντρο Συμμετρίας ή Αναστροφής.....	110
(3) Άξονας Περιστροφής .....	111
(4) Επίπεδο Κατοπτρισμού ή Επίπεδο Συμμετρίας.....	113
(5) Άξονας Στροφοκατοπτρισμού.....	114
4.1.3 Ομάδα Σημείου.....	115
Ομάδες Σημείου C .....	115
Ομάδες Σημείου D .....	116

Κυβικές Ομάδες Σημείου T και O.....	116
4.1.4 Διαδικασία Προσδιορισμού της Ομάδας Σημείου ενός Μορίου.....	116
4.2 Κρυσταλλογραφικά Συστήματα .....	118
4.2.1 Μοναδιαία Κυψελίδα (unit cell) .....	118
4.2.2 Ομάδα Χώρου (space group) .....	119
4.3 Πίνακες Χαρακτήρων και Συμβολισμοί.....	123
4.4 Πίνακες Χαρακτήρων των σπουδαιότερων για τη Χημεία Ομάδων Συμμετρίας .....	128
4.4.1 Ομάδες χωρίς Άξονα Συμμετρίας.....	128
4.4.2 Ομάδες μόνο με Άξονες Συμμετρίας.....	129
4.4.3 Ομάδες $C_{nv}$ .....	130
4.4.4 Ομάδες $C_{nh}$ .....	132
4.4.5 Ομάδες $D_n$ .....	134
4.4.6 Ομάδες $D_{nh}$ .....	134
4.4.7 Ομάδες $D_{nd}$ .....	137
4.4.8 Κυβικές Ομάδες Σημείου $T_d$ και $O_h$ .....	139

## Κεφάλαιο 5

### Θεωρίες για το Δεσμό στις Ενώσεις Συναρμογής

5.1 Ιστορικά Στοιχεία.....	141
5.2 Θεωρία του Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory).....	145
5.3 Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory).....	154
5.4 Η Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (crystal field theory) .....	160
5.4.1 Ηλεκτρονική Κατάσταση του Ελευθέρου Ιόντος.....	160
5.4.1 Η Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFT).....	164
5.4.3 Η Ενέργεια Σταθεροποίησης του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFSE) ή Ενέργεια Σταθεροποίησης του Πεδίου των Ligands (LFSE) .....	170
5.4.4 Ο π-Δεσμός στις Ενώσεις Συναρμογής .....	173
5.4.5 Ηλεκτρονική Δομή των Ενώσεων Συναρμογής.....	176
α) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ασθενούς Πεδίου .....	176
β) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ισχυρού Πεδίου .....	181

γ) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ενδιαμέσου Πεδίου .....	185
5.4.6 Η Διαφοροποίηση των d-Τροχιακών σε άλλες Γεωμετρίες .....	186
α) Ενώσεις Συναρμογής Τετραεδρικής Γεωμετρίας Ασθενούς Πεδίου .....	186
β) Η Ενέργεια Σταθεροποίησης του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFSE) στο Τετράεδρο .....	187
γ) Ενώσεις Συναρμογής Τετραγωνικής Πυραμίδας και Τριγωνικής Διπυραμίδας .....	189
5.4.7 Η Συμμετρία των d-Τροχιακών λόγω Επίδρασης του Πεδίου των Ligands .....	192
Η Εύρεση των Φασματοσκοπικών Όρων και της Πολλαπλότητας σε Πολυηλεκτρονικά Συστήματα .....	197
5.5 Αλληλεπίδραση Τροχιάς - Σπιν στα Σύμπλοκα .....	205
5.5.1 Το Φαινόμενο Jahn - Teller .....	207
5.6 Διαγράμματα Tanabe-Sugano και Orgel .....	208
5.6.1 Υπολογισμός του $10Dq$ και του $\beta$ για Οκταεδρικά $O_h$ Σύμπλοκα .....	213
5.6.2 Υπολογισμός του $10Dq$ και του $\beta$ για το Οκταεδρικό $O_h$ Σύμπλοκο $Ni[(CH_3)_2SO]_6(ClO_4)_2$ .....	214
5.6.3 Υπολογισμός του $10Dq$ και του $\beta$ για το Τετραεδρικό $T_d$ Σύμπλοκο $[Co(tetramethylguanidine)_4]^{2+}$ .....	217
5.6.4 Υπολογισμός Παραμέτρων Racah B και Racah C για το Ιόν V(III) .....	220
5.6.5 Διαγράμματα Tanabe-Sugano για Οκταεδρικό Πεδίο .....	221

## Κεφάλαιο 6

### Σύνθεση Ενώσεων Συναρμογής

6.1 Αντιδράσεις Προσθήκης .....	225
6.2 Αντιδράσεις Διάσπασης .....	227
6.3 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής .....	229
6.4 Αντιδράσεις Αντικατάστασης .....	230
6.5 Σταθερότητα των Ενώσεων Συναρμογής .....	231



**Κεφάλαιο 7****Αντιδράσεις των Ενώσεων Συναρμογής**

7.1	Αντιδράσεις στο Μεταλλικό Κέντρο .....	246
7.1.1	Οξειδωση – Αναγωγή Εξωτερικής Σφαίρας .....	246
7.1.2	Μεταβολή του Αριθμού Συναρμογής Χωρίς Οξειδοαναγωγή.....	247
7.1.3	Οξειδωτική Προσθήκη και Αναγωγική Απόσπαση .....	249
7.2	Αντιδράσεις στα Συναρμοσμένα Ligands.....	252
7.2.1	Αντιδράσεις Υδρόλυσης .....	252
7.2.2	Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης – Ηλεκτρονιόφιλης Προσβολής .....	253
	Πυρηνόφιλη Συμπεριφορά του Ligand.....	254
	Ηλεκτρονιόφιλη Συμπεριφορά του Ligand .....	255
7.2.3	Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις .....	257
7.2.4	Αντιδράσεις Υποκατάστασης στο Συναρμοσμένο Ligand .....	258
7.3	Αντιδράσεις στο Σύμπλοκο .....	262
7.3.1	Αντιδράσεις Μεταβολής Στερεοχημείας.....	262
	Παρεμβολή του εισερχόμενου Ligand .....	265
7.3.2	Αντιδράσεις Αντικατάστασης των Ligands.....	265
7.3.3	Τα Σύμπλοκα ως Ligands .....	272

**Κεφάλαιο 8****Εκλεκτική Δέσμευση και Ανταγωνιστική Δράση Μεταλλοϊόντων**

8.1	Τα Μεταλλοένζυμα.....	273
8.2	Εκλεκτική Δέσμευση Ιχνοστοιχείων .....	277
8.2.1	Ανταγωνιστική Δράση Mo–Cu .....	280
8.3	Ενεργή Σταθερά Σταθερότητας.....	281
8.4	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Σθένος του Μετάλλου.....	283
8.5	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση τη Γεωμετρία Συναρμογής.....	284
8.6	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Άτομο Συναρμογής.....	285
8.7	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση τη Σταθεροποίηση της Κατάστασης του Σπιν .....	286
8.8	Εκλεκτική Δέσμευση με σχηματισμό Πολυπυρηνικών Ενώσεων (clusters).....	287

8.9	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Μέγεθος του Μεταλλοϊόντος .....	288
8.9.1	Κορονοειδείς Ενώσεις .....	288

## **Κεφάλαιο 9**

### **Ενώσεις Συναρμογής και Διάφορες Εφαρμογές**

---

9.1	Το Φωτοσύστημα.....	291
9.2	Τεχνητή Φωτοσύνθεση .....	297
9.2.1	Αγωγοί και Μονωτές.....	297
9.2.2	Μοριακοί Ευαισθητοποιητές.....	301
9.2.3	Οι Ημιαγωγοί .....	302
9.3	Μαγνητικά Υλικά.....	305
9.4	Καταλύτες και Οργανική Σύνθεση.....	308
9.5	Φαρμακευτική.....	316
<b>Ασκήσεις.....</b>		<b>321</b>
<b>Ασκήσεις για λύση .....</b>		<b>393</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>		<b>397</b>
<b>Παράρτημα: Κατάλογος ονομάτων και σύντομα βιογραφικά στοιχεία .....</b>		<b>399</b>
<b>Ευρετήριο Όρων.....</b>		<b>405</b>

# 1<sup>ο</sup>

## Κεφάλαιο

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΝΑΡΜΟΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

#### 1.1 Εξέλιξη της Ζωής πάνω στον Πλανήτη μας

Η διαρκής αναζήτηση του ερευνητή προκάλεσε κυρίως στον αιώνα μας την ανατροπή πολλών θεωριών -δοξασιών, μεταξύ των οποίων και αυτή που έχει σχέση με τον ορισμό της Ανόργανης και της Οργανικής Χημείας. Η ανατροπή της ίδιας της έννοιας “Ανόργανο” και “Οργανικό” αποτελεί σήμερα πλέον κοινό τόπο.

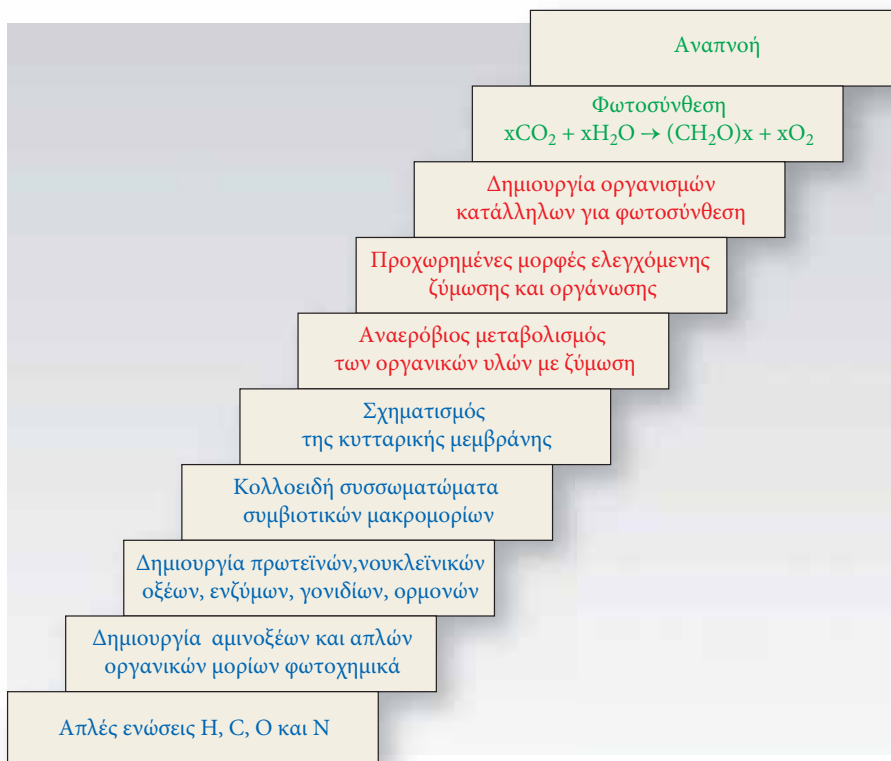
Για να γίνει περισσότερο κατανοητό γιατί με τους κλασσικούς ορισμούς της Ανόργανης Χημείας, “Η Ανόργανη Χημεία ασχολείται με αντιδράσεις και ενώσεις που δεν έχουν σχέση με την ζωή” και της Οργανικής Χημείας, “Η Οργανική Χημεία ασχολείται κυρίως με τις ενώσεις του άνθρακα και έχει σχέση με την ύπαρξη της ζωής” δε μπορούμε πλέον να απαντήσουμε στα σημερινά ερωτήματα της επιστήμης για την ύπαρξη και λειτουργία των βιολογικών συστημάτων, καλό είναι να δούμε σε γενικές γραμμές τα στάδια εξέλιξης της ζωής στον πλανήτη μας. Ήδη από το πρώτο στάδιο εξέλιξης θα διαπιστώσουμε, ότι η συμμετοχή ανόργανων ενώσεων στο σχηματισμό των πρώτων οργανικών ενώσεων είναι καθοριστική.

Ο πλανήτης μας, που έχει ηλικία περίπου  $4 \times 10^9$  ετών, αρχικά περιεβόλετο κυρίως από  $H_2O$ , ενώ στην ατμόσφαιρα υπήρχαν μικρές ποσότητες  $CO_2$ ,  $H_2S$  και άλλων ενώσεων ενώ πρέπει να σημειωθεί η απουσία  $O_2$ . Τα αέρια αυτά εκλύοντο κατά τη διάρκεια γεωλογικών μεταβολών και κυρίως κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Στο πρώτο στάδιο εξέλιξης έχουμε τη δημιουργία απλών ενώσεων των στοιχείων C, H, N, O και S, όπως  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$  κλπ. Στο δεύτερο

▶ Σημαντικές ποσότητες ενώσεων που υφίστανται απουσία O<sub>2</sub>: Ύπαρξη O<sub>2</sub> < 0.001% (UV 1200–3000 Å στα 0-10 km υψόμετρο εξαρτώμενη από την ατμόσφαιρα ατμών H<sub>2</sub>O)

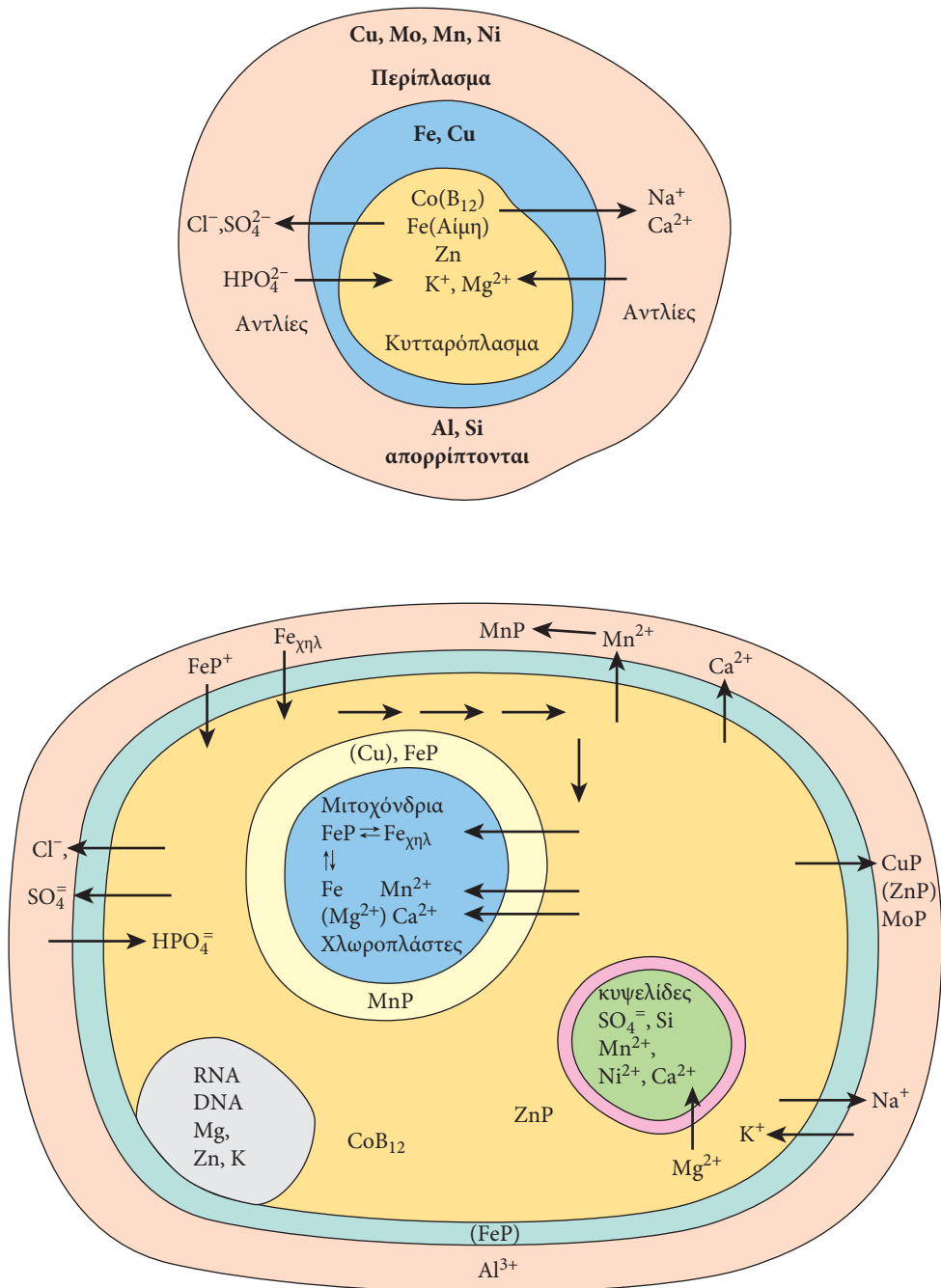
▶ Απελευθέρωση CO<sub>2</sub>  
Απελευθέρωση H<sub>2</sub>

▶ Δημιουργία ατμόσφαιρας οξυγόνου  
UV 2100-3000 Å φθάνει στην επιφάνεια της γης



**Σχήμα 1.1.1.** Τα κυριότερα στάδια εξέλιξης της ζωής στον πλανήτη μας

στάδιο εξέλιξης συμμετέχουν και τα στοιχεία Fe, Mo και S με τη μορφή θειούχων ενώσεων του σιδήρου και του μολυβδαινίου. Οι ενώσεις αυτές δρουν ως καταλύτες για να σχηματιστούν με φωτοχημικές αντιδράσεις αμινοξέα και απλά οργανικά μόρια. Στο τρίτο στάδιο εξέλιξης συμμετέχουν ως δομικά υλικά τα στοιχεία P, S, Fe, για τη δημιουργία πρωτεϊνών, νουκλεϊνικών οξέων, ενζύμων και ορμονών,



Σχήμα 1.1.2. Σύγχρονο προκαρυωτικό και ευκαριωτικό κύτταρο

ενώσεις οι οποίες δρουν και υπάρχουν ως αυτόνομες μονάδες. Στο επόμενο στάδιο σχηματίζονται κολλοειδή συσσωματώματα μακρομορίων με τη συμμετοχή και ανιόντων  $\text{Cl}^-$ . Στο πέμπτο στάδιο έχουμε πλέον τη δημιουργία του πρώτου οργανωμένου συστήματος συνύπαρξης και λειτουργίας βιολογικής σημασίας ενώσεων, με το σχηματισμό της κυτταρικής μεμβράνης. Στο στάδιο αυτό συμμετέχουν και τα στοιχεία  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ . Στο έκτο στάδιο το κύτταρο πλέον οργανώνει τη βιοχημική του δραστηριότητα με κύριο στόχο να αποκτήσει, να αποθηκεύσει και να διαχειριστεί την ενέργεια που έχει ανάγκη για να ζήσει. Έτσι αρχίζει ο αναερόβιος μεταβολισμός των οργανικών υλών με ζύμωση, που έχει ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση των οργανικών υλών κυρίως σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Αρχίζει πλέον η ατμόσφαιρα να μετατρέπεται σε αναγωγική και να εμπλουτίζεται σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Στο επόμενο στάδιο συνεχίζεται ο εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ , αλλά με προχωρημένες μορφές ελεγχόμενης ζύμωσης και οργάνωσης. Το όγδοο στάδιο πιστεύεται ότι ξεκίνησε πριν από περίπου 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια στα βάθη των θαλασσών, οπότε και έχουμε τη δημιουργία του πρώτου βιολογικού συστήματος, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει φωτοσυνθετικά. Με τη συμμετοχή και του  $\text{Mn}$  σχηματίζεται στα βάθη των ωκεανών η πράσινη άλγα ή πράσινα βακτήρια. Η πράσινη άλγα, με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας, άρχισε μέσω της φωτοσύνθεσης να διασπά το  $\text{H}_2\text{O}$  και να απελευθερώνει στην ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ .

Στο στάδιο αυτό αρχίζει πλέον η ατμόσφαιρα από αναγωγική να μετατρέπεται σε οξειδωτική. Το επόμενο στάδιο εξέλιξης συνδέεται με τη συμμετοχή του  $\text{Zn}$  και του  $\text{Cu}$  στη δημιουργία ανωτέρων βιολογικών συστημάτων, τα οποία έχουν το χαρακτηριστικό της αναπνοής: τη χρησιμοποίηση δηλαδή του οξυγόνου στην παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης των τροφών.

Πολύ πρόσφατα εμφανίστηκαν τα ζώα και ο άνθρωπος, που θεωρούνται τα πλέον εξελιγμένα βιολογικά συστήματα. Στα ζώα και στον άνθρωπο συμμετέχουν πλέον το  $\text{Si}$  ως δομικό στοιχείο, καθώς και τα στοιχεία  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Br}$  και  $\text{Sn}$ , για τα οποία δεν είναι απόλυτα γνωστός ο ρόλος τους.

### 1.1.1 Στάδιο Εξέλιξης και Ομοίωσης

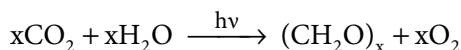
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να δώσουμε τον ορισμό του τι σημαίνει στάδιο εξέλιξης. Ως στάδιο εξέλιξης θεωρείται το σύνολο των συστημάτων και δράσεων, που υπάρχουν κάτω από ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Πρέπει να τονίσουμε, ότι η ύπαρξη διαφορετικών περιβαλλοντολογικών συνθηκών παλαιότερα δεν

εμπόδισε την εξέλιξη της ζωής. Αυτό είναι και το χαρακτηριστικό της εξέλιξης. Οι ζώντες οργανισμοί προσαρμόζονται στις μεταβολές του περιβάλλοντος αναπτύσσοντας αμυντικούς μηχανισμούς και συγχρόνως δημιουργούν νέα είδη ανθεκτικά στο εκάστοτε περιβάλλον. Με την έννοια ομοιόσταση εννοούμε τις αντιδράσεις συντήρησης που κάνουν τα βιολογικά συστήματα, προκειμένου να εξουδετερώσουν τις εξωτερικές μεταβολές του περιβάλλοντος. Π.χ. η θερμοκρασία του σώματός μας δεν πρέπει να είναι κάτω από 35° και πάνω από 42 °C. Εάν οι εξωτερικές συνθήκες είναι διαφορετικές και υπάρχει κίνδυνος να προκαλέσουν βλάβη, τότε αναπτύσσονται μηχανισμοί διόρθωσης, όπως ρίγος για να ανέβει η θερμοκρασία ή ιδρώτας για να κατέβει. Άλλα ζώα αναπτύσσουν ανάλογους μηχανισμούς, όπως στρώμα λίπους ή γούνα σε ψυχρά κλίματα ή μεγάλες επιφάνειες αερισμού, όπως τα αφτιά των ελεφάντων σε θερμά κλίματα. Το ίδιο συμβαίνει και με τη χημική σύσταση των βιολογικών υγρών. Π.χ. απόκλιση του NaCl από τις φυσιολογικές τιμές στο αίμα σημαίνει ότι ο οργανισμός είναι άρρωστος και αν δεν γίνουν ενέργειες διόρθωσης μπορεί να μπει σε κίνδυνο η ζωή μας.

Τα περισσότερα στάδια εξέλιξης άρχισαν στα βάθη των θαλασσών, όπου οι συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης των διαφόρων στοιχείων θεωρούνται σταθερές. Οι επικρατούσες συνθήκες πάνω στον πλανήτη παρόλο ότι είναι εξαιρετικά ειδικές, θερμοκρασία 0 έως 40 °C, πίεση 1 atm, περιεκτικότητα των ζώντων οργανισμών σε άλατα μέχρι 4%, pH από 4 έως 9, δυναμικά οξειδοαναγωγής από -0,4 V έως +0,8 V σε pH = 7, δηλαδή περιοχή δυναμικών στην οποία παραμένει σταθερό το H<sub>2</sub>O, δε θεωρούνται αρκετά σταθερές για τη δημιουργία νέων βιολογικών συστημάτων. Η εξέλιξη συνεχίζεται και ποιο θα είναι το επόμενο στάδιο εξέλιξης αφήνεται στην φαντασία του καθενός από εμάς.

### 1.1.2 Η Δημιουργία Σύγχρονων Βιολογικών Συστημάτων

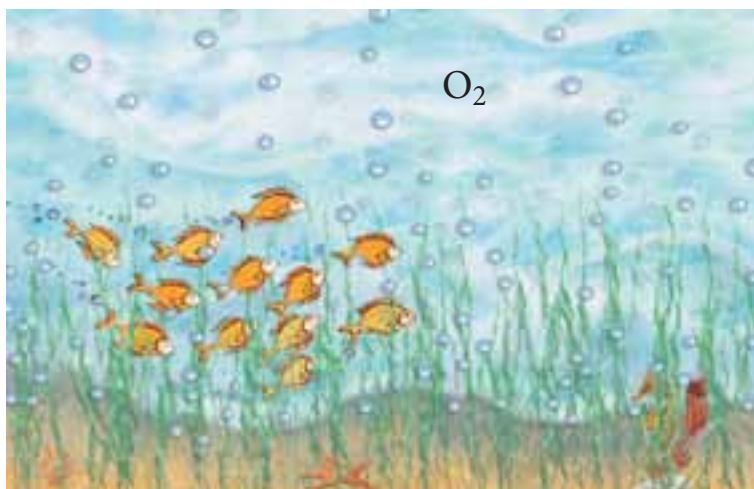
Ας δούμε με περισσότερες λεπτομέρειες τις διαδικασίες λειτουργίας ενός σύγχρονου βιολογικού συστήματος. Στα ανώτερα φυτά έχουμε την ανάπτυξη δύο βασικών διεργασιών, τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή. Η φωτοσύνθεση γίνεται μέσω των χλωροπλαστών, ενώ η αναπνοή μέσω των μιτοχονδρίων. Κατά τη φωτοσύνθεση έχουμε διάσπαση του ύδατος προς O<sub>2</sub> και H<sup>+</sup>. Το O<sub>2</sub> απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ τα πρωτόνια συμμετέχουν στη διαδικασία ανάπτυξης του φυτού σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή άρχισε πριν από  $2,7 \times 10^9$  χρόνια στο θαλάσσιο περιβάλλον από την πράσινη άλγα.

Ας προσεγγίσουμε την αντίδραση αυτή από μια άλλη οπτική γωνία. Η πράσινη άλγα δεσμεύει το ύδωρ, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί τροφή(πηγή ενέργειας). Μέσω της φωτοσύνθεσης γίνεται διάσπαση του ύδατος – αποικοδόμηση του μορίου του ύδατος, ανάλογη με την αποικοδόμηση των τροφών – το φυτό χρησιμοποιεί τα πρωτόνια για την ανάπτυξή του και απορρίπτει το οξυγόνο ως άχρηστο(απορρίμματα).

Αρχίζουν λοιπόν τα προκαρυωτικά φυτά να ρυπαίνουν το περιβάλλον με οξειδωτικό συστατικό. Το αναγωγικό περιβάλλον καταστρέφεται και μετατρέπεται σταδιακά σε οξειδωτικό. Η ρύπανση αυτή συνετέλεσε στη δημιουργία βιολογικών συστημάτων ανθεκτικών στο νέο περιβάλλον. Προϊόν αυτής της μόλυνσης του περιβάλλοντος αποτελούμε και εμείς οι άνθρωποι. Οφείλουμε δηλαδή την ύπαρξή μας, στην αλόγιστη συμπεριφορά ορισμένων προκαρυωτικών φυτών έναντι του περιβάλλοντος. Αβίαστα βγαίνει το συμπέρασμα, ότι αν θέλουμε να επιβιώσουμε ως ανθρώπινο είδος, θα πρέπει να διατηρήσουμε τις παρούσες περιβαλλοντολογικές συνθήκες. Η αλλαγή αυτών των συνθηκών θα οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων



**Σχήμα 1.1.3** Μία μεταφορική σχηματική παράσταση της φωτοσυνθετικής αντίδρασης  
 $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$



μορφών ζωής προσαρμοσμένων στο περιβάλλον που εμείς θα έχουμε μεταβάλει (ρυπάνει).

### 1.1.3 Η Παρουσία των Χημικών Στοιχείων στα Βιολογικά Συστήματα

Αυτή τη στιγμή υπάρχουν στον πλανήτη μας περίπου 500.000 είδη φυτών και περίπου 1.200.000 είδη ζώων. Αναλύσεις, που έχουν γίνει σε ποσοστό 4-5% των βιολογικών αυτών συστημάτων, έδειξαν ότι μόνο 11 στοιχεία εμφανίζονται σε όλα τα βιολογικά συστήματα. Αυτά είναι τα στοιχεία H, O, C, N, Na, K, Ca, Mg, P, S και Cl και θεωρούνται απολύτως απαραίτητα, ενώ 17 ακόμη στοιχεία έχουν βρεθεί σε βιολογικά συστήματα, εκ των οποίων τα 10 θεωρούνται απαραίτητα σε ορισμένα φυτά ή ζώα, αλλά όχι σε όλα. Αυτά είναι: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, B, Si και Se. Τα υπόλοιπα 7 στοιχεία V, Cr, F, I, As, Br και Sn απαντούν σε ορισμένα ζώα ή φυτά, χωρίς όμως να θεωρείται απαραίτητη η παρουσία τους.

Όσον αφορά την οξειδωτική κατάσταση ή τη μορφή με την οποία τα στοιχεία συμμετέχουν σε ένα βιολογικό σύστημα, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί, προκειμένου να γίνουν αποδεκτά από αυτό. Ο βασικός περιορισμός είναι ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους πρέπει να βρίσκεται μεταξύ  $-0,4$  V και  $+0,8$  V σε

**Πίνακας 1.1.1.** Περιοδικός πίνακας των στοιχείων όπου επισημαίνονται οι διάφορες ομάδες των ιχνοστοιχείων βιολογικού ενδιαφέροντος

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

- Απαραίτητα σε ορισμένα βιολογικά συστήματα
- Απολύτως απαραίτητα σε όλα τα βιολογικά συστήματα
- Μη απαραίτητα σε ορισμένα βιολογικά συστήματα
- Λανθανίδες
- Ακτινίδες



Αντίθετα τα αμέταλλα στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων. Π.χ. το S από -2 έως +6 και ο C από -4 έως +4. Πρέπει επίσης να παρατηρήσουμε ότι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες απαντούν μόνο με ένα σθένος 1+ και 2+ αντίστοιχα και τα αμέταλλα B, Si, P μόνο με το υψηλότερο σθένος τους 3+, 4+ και 5+ ως βορικά, πυριτικά και φωσφορικά ανιόντα (Πίνακας 1.1.3). Πρέπει όμως να τονισθεί, ότι τα δυναμικά οξειδοαναγωγής, που δίνονται στους πίνακες 1.1.2 και 1.1.3, μπορούν να μεταβληθούν με τη χρήση καταλλήλων ligands, τα οποία δίνουν σύμπλοκες ενώσεις, των οποίων το δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορεί να διαφέρει από ένωση σε ένωση. Μ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται

**Πίνακας 1.1.3.** Δυναμικά οξειδοαναγωγής των κυριότερων αμετάλλων ιόντων, για αντιδράσεις πρωτονίωσης σε pH=7.

Volt									
+7	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								
+6					NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				
+5		IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>							
+4	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>				NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>=</sup>			
+3					H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
+2	HClO	HIO							
+1			HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>			HSe <sup>-</sup>			HCHO HCOO <sup>-</sup> CH <sub>3</sub> OH HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0	Cl	I	S	P	N	Se	B	Si	C
-1		I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				CH <sub>4</sub>
-2	Cl <sup>-</sup>			H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
-3				H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		
-4								H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	

# 5<sup>ο</sup>

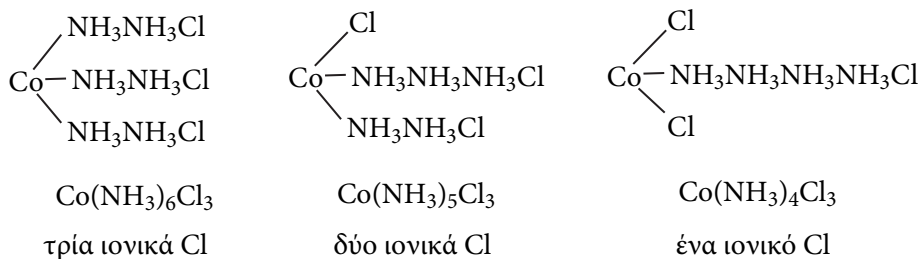
## Κεφάλαιο

### ΘΕΩΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΕΣΜΟ ΣΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

#### 5.1 Ιστορικά Στοιχεία

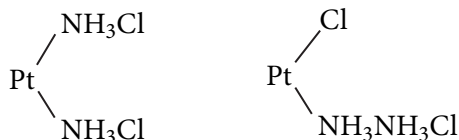
Οι ενώσεις συναρμογής υπήρχαν βέβαια ανέκαθεν, αλλά δεν αντιμετωπιζόταν ως συγκεκριμένη και διακριτή κατηγορία ενώσεων. Για το λόγο αυτό δεν υπήρχαν ιδιαίτερες και εκτενείς ιδέες σχετικά με το σχηματισμό και τη δραστικότητα τους. Ωστόσο, ήδη από τα τέλη του 18ου αιώνα παρατηρήθηκε εκτός των άλλων και από τον Tassard ότι το αμμωνιακό διάλυμα δισθενούς χλωριούχου κοβαλτίου μετέβαλε το χρώμα του κατά την παραμονή του. Ακολούθησε μετά από χρόνια η απόδειξη ότι συνέβαινε οξειδωση του κοβαλτίου σε τρισθενές και προσδιορίστηκε ότι το τελικό προϊόν είχε τη στοιχειομετρία  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Η σταθερότητά του προκάλεσε εντύπωση, δεδομένου ότι με βάση τις επικρατούσες αντιλήψεις τα δύο επιμέρους μόρια, δηλαδή το χλωριούχο άλας του μετάλλου και η αμμωνία, είχαν καλυμμένες τις ανάγκες σθένους τους και δεν μπορούσε καν να προβλεφθεί μια αντίδραση μεταξύ τους με αποτέλεσμα το προϊόν αυτό. Ανάλογα “περίπλοκα” προϊόντα (complex compounds) παρατηρήθηκαν και με άλλα μέταλλα όπως Ni, Cu κ.λ.π., ωστόσο το κοβάλτιο έδωσε μια μεγάλη σειρά από ανάλογα προϊόντα, όπως  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  ή  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , γεγονός που το κατέστησε κέντρο μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος. Επιπλέον οι ενώσεις αυτές, με τις διαφορετικές στοιχειομετρίες κοβαλτίου και αμμωνίας, εμφάνιζαν την ιδιότυπη συμπεριφορά να καταβυθίζουν διάφορα ποσά από δυσδιάλυτο  $\text{AgCl}$  κατά την αντίδρασή τους με περίσσεια υδατικού διαλύματος  $\text{AgNO}_3$ .

Για την κατανόηση της δομής αυτών των ενώσεων προτάθηκαν αρχικά διάφορες θεωρίες, η κυριότερη από τις οποίες ήταν αυτή των αλυσίδων. Θεωρήθηκε από τον Graham ότι στο ιόν αμμωνίου ένα μέταλλο θα μπορούσε να αντικαταστήσει ένα πρωτόνιο. Αυτή η αντίληψη μπορούσε να εξηγήσει μόνο την ύπαρξη ενώσεων, όπου ο αριθμός των μορίων αμμωνίας ανταποκρινόταν στο σθένος του μετάλλου, π.χ. μπορούσε να εξηγηθεί η ύπαρξη του  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ως προϊόν της αντίδρασης  $\text{Cu}^{2+}$  και  $2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Η θεωρία επεκτάθηκε από τον Hoffman, ο οποίος θεώρησε κάτι λογικό, ότι δηλαδή θα μπορούσε και ένα ιόν αμμωνίου να δράσει με τρόπο ανάλογο προς τα μεταλλικά ιόντα, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σχηματισμού αλυσίδων από άτομα αζώτου, αναλόγων προς τις αλυσίδες ατόμων άνθρακα, που ήταν γνωστές από τις οργανικές ενώσεις. Με τον τρόπο αυτό μπορούσε να εξηγηθεί η ύπαρξη του  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  με βάση την δομή  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{ClNH}_2)_2$ . Η θεωρία των αλυσίδων επεκτάθηκε και διαφοροποιήθηκε αρκετές φορές, προκειμένου να περιγράψει κάθε φορά νέα δεδομένα και πειραματικά στοιχεία και σ' αυτή τη διαδικασία είχε συμμετοχή ο Boedecker ο οποίος εισηγήθηκε την ύπαρξη αλυσίδων του τύπου  $\text{M}-\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  ή και μεγαλύτερων. Όμως και πάλι η μελέτη των ενώσεων του κοβαλτίου έθεσε ένα πρόβλημα, το οποίο σχετιζόταν με τη διαφοροποίηση της συμπεριφοράς του χλωρίου, όταν από ένα σύστημα στοιχειομετρίας  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  απομακρυνόταν μέσω κάποιας χημικής αντίδρασης ένα ή περισσότερα μόρια αμμωνίας. Ο Jørgensen διατύπωσε την άποψη ότι η διαφορά αυτή οφειλόταν στα διαφορετικά μήκη των αλυσίδων, οι οποίες τερματιζόταν με ένα χλώριο, ενώ δέχθηκε την πιθανότητα το χλώριο να συνδέεται και άμεσα με το μέταλλο.



Με βάση την αντίληψη αυτή του Jørgensen μπορούσαν να προβλεφθούν και περιπτώσεις ισομέρειας, αρκεί να ήταν δυνατή η γραφή διαφορετικού μήκους αλυσίδων για ένα μόριο με συγκεκριμένο μοριακό τύπο. Ωστόσο για την περίπτωση του συμπλόκου  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  μπορούσαν να γραφούν δύο τύποι ισομερών, που ανταποκρινόταν στον αριθμό των ισομερών της ένωσης, αλλά προϋπέθεταν την

ύπαρξη είτε ενός είτε δύο ιόντων χλωρίου, ενώ στην πραγματικότητα τα δύο ισομερή της ένωσης δεν είναι αγώγιμα σε διαλύματά τους.



Η ιδέα των αλυσίδων, η οποία παρεπιπτόντως ήταν εντελώς ανάλογη με αντίστοιχες αντιλήψεις που αναφερόταν στον χώρο της Οργανικής Χημείας, εγκαταλείφθηκε από τον Werner, γεγονός που μπορεί να χαρακτηριστεί σημαντική συνεισφορά στη Χημεία των Ενώσεων Συναρμογής.

Αξίζει να περιγραφούν τα πειράματα και οι παρατηρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν από τον Werner και τους συνεργάτες του σε διάρκεια πολλών ετών, προτού διατυπώσει τη θεωρία του.

α) Διαπίστωσε ότι αντίδραση  $\text{CoCl}_3$  με  $\text{NH}_3$  σε διάφορες αναλογίες οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

- 1)  $\text{CoCl}_3 + 3 \text{NH}_3 \rightarrow$  Μπλε ή κυανούν προϊόν,
- 2)  $\text{CoCl}_3 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow$  Ερυθροϊώδες προϊόν ή πράσινο ή μίγμα αυτών,
- 3)  $\text{CoCl}_3 + 5 \text{NH}_3 \rightarrow$  Ιώδες προϊόν,
- 4)  $\text{CoCl}_3 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow$  Κίτρινο προϊόν,
- 5)  $\text{CoCl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{NH}_3 \rightarrow$  Κίτρινο προϊόν

β) Ανάλυση των προϊόντων με διαφορετικά χρώματα έδωσε την ακόλουθη σχέση, που οδηγεί στους αντίστοιχους μοριακούς τύπους:

- 1) Μπλε προϊόν  $\rightarrow 1\text{Co}:3\text{Cl}:3\text{N}:9\text{H}$  άρα μοριακός τύπος  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$
- 2) Κυανούν προϊόν  $\rightarrow 1\text{Co}:3\text{Cl}:3\text{N}:9\text{H}$  άρα μοριακός τύπος  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$
- 3) Ερυθροϊώδες προϊόν  $\rightarrow 1\text{Co}:3\text{Cl}:4\text{N}:12\text{H}$  άρα μοριακός τύπος  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$
- 4) Πράσινο προϊόν  $\rightarrow 1\text{Co}:3\text{Cl}:4\text{N}:12\text{H}$  άρα μοριακός τύπος  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$
- 5) Ιώδες προϊόν  $\rightarrow 1\text{Co}:3\text{Cl}:5\text{N}:15\text{H}$  άρα μοριακός τύπος  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$
- 6) Κίτρινο προϊόν  $\rightarrow 1\text{Co}:3\text{Cl}:6\text{N}:18\text{H}$  άρα μοριακός τύπος  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

γ) Προσθήκη περίσσειας  $\text{AgNO}_3$  σε υδατικά διαλύματα των προϊόντων αυτών έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- 1) Μπλε προϊόν  $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{κανένα ίζημα}$
  - 2) Κυανούν προϊόν  $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{κανένα ίζημα}$
  - 3) Ερυθροϊώδες προϊόν  $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
  - 4) Πράσινο προϊόν  $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
  - 5) Ιώδες προϊόν  $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{AgCl} \downarrow$
  - 6) Κίτρινο προϊόν  $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + (\text{περίσσεια}) \text{AgNO}_3 \rightarrow 3\text{AgCl} \downarrow$
- δ) Μελέτη των προϊόντων με την ίδια αναλογία έδειξε ότι στο πράσινο εμφανίζεται διπολική ροπή, στο ιώδες δεν εμφανίζεται διπολική ροπή, ενώ στο μπλε και στο κυανούν υπήρχαν αποκλίσεις.

Ο Werner θεώρησε ότι η διαφορετική συμπεριφορά των ενώσεων του κοβαλτίου με διάφορο αριθμό μορίων αμμωνίας, δεν οφειλόταν σε διαφορετική αλυσίδα από μόρια αμμωνίας μεταξύ του θετικού κοβαλτίου και του αρνητικού χλωρίου. Το θετικό κοβάλτιο απαιτούσε την ύπαρξη τριών αρνητικών ιόντων χλωρίου, για να καλύψει αυτό που ονόμασε “πρωτεύον σθένος”. Αυτά τα τοποθέτησε σε μια “εξωτερική σφαίρα συναρμογής” σε σχετική απόσταση από το κοβάλτιο. Σε άμεση γειτονία με το μεταλλικό ιόν, δηλαδή σε μια “εσωτερική σφαίρα”, θεώρησε ότι υπάρχουν τα μόρια αμμωνίας τα οποία καλύπτουν την ανάγκη συμπλήρωσης ενός “δευτερεύοντος σθένους”. Για το δευτερεύον σθένος αποδέχθη ότι δεν ήταν σταθερό για κάθε μέταλλο όπως το πρωτεύον, αλλά είχε μια μικρή περιοχή διακύμανσης. Η θεωρία του Werner εξηγούσε την ύπαρξη ισομερών και στις περιπτώσεις που η θεωρία των αλυσίδων δεν έδινε ικανοποιητική εξήγηση.

Για τα σύμπλοκα του  $\text{Co}(\text{III})$  ο Werner πρότεινε:

- α) Στην “εξωτερική σφαίρα συναρμογής” υπάρχουν τόσα ιόντα χλωρίου όσα ισοδυναμούν στα ιόντα χλωρίου που καταβυθίζονται με  $\text{AgNO}_3$ .
- β) Ο αριθμός των μορίων ή ιόντων στην “εσωτερική σφαίρα” παραμένει σταθερός και ίσος με 6.
- γ) Τα μόρια ή ιόντα της “εσωτερικής σφαίρας” δε δίστανται, ενώ δίστανται αυτά της εξωτερικής σφαίρας.
- δ) Για αριθμό συναρμογής 6 η διευθέτηση των ligands μπορεί να είναι είτε επίπεδη εξαγωνική είτε οκταεδρική.

Η εξαγωνική επίπεδη διευθέτηση δίνει 3 ισομερή με *ortho*-, *meta*, ή *para*-διευθέτηση, ενώ η οκταεδρική 2 ισομερή με *cis*- ή *trans*-διευθέτηση. Με βάση αυτή την παρατήρηση κατέληξε στην οκταεδρική δομή για τα σύμπλοκα του

Co(III) με NH<sub>3</sub> και στη στερεοχημική δομή των συμπλόκων με βάση τον αριθμό συναρμογής. Η τελική επικράτηση της θεωρίας του Werner πραγματοποιήθηκε, όταν μπόρεσε να αποδείξει την ύπαρξη ισομερών στην περίπτωση του συμπλόκου με τύπο [Co(en)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)Cl]<sup>2+</sup>, κάτι που δε δεχόταν καμιά από τις άλλες θεωρίες. Παρ' όλες τις ελλείψεις της θεωρίας αυτής, ακόμη και σήμερα υπάρχει αντιστοιχία του πρωτεύοντος σθένους με τη βαθμίδα οξείδωσης, του δευτερεύοντος με τον αριθμό συναρμογής, ενώ εξακολουθεί να γίνεται αναφορά στις σφαίρες συναρμογής του μεταλλικού ιόντος. Όταν οι Sidwick και Lowry ξαναδιατύπωσαν τη βάση της θεωρίας του Werner με όρους ηλεκτρονίων και ζευγών ηλεκτρονίων, ήταν πλέον η στιγμή για τη μετάβαση στις σύγχρονες αντιλήψεις περί των ενώσεων συναρμογής με σημείο εκκίνησης τη θεωρία του δεσμού σθένους.

## 5.2 Θεωρία του Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory)

Η θεωρία αυτή διατυπώθηκε από τον Pauling ως επέκταση της αρχικής θεωρίας του Lewis, η οποία είχε προταθεί για να εξηγήσει την χημική συμπεριφορά και τη δραστικότητα των στοιχείων των πρώτων περιόδων και κυρίως του τομέα p του περιοδικού πίνακα. Η αρχική περιγραφή των δεσμών μεταξύ των ατόμων με ζεύγη ηλεκτρονίων και η άθροιση των συνολικών ηλεκτρονίων στην τροχιά σθένους του κάθε ατόμου αποδείχθηκε πολύ απλοποιημένη, για να εξηγήσει το σχηματισμό των δεσμών ακόμη και σε απλά μόρια όπως το CH<sub>4</sub>. Η χρήση των τροχιακών της εξωτερικής τροχιάς ή τροχιάς σθένους του κάθε ατόμου δεν αποδίδει ικανοποιητικά το σχηματισμό τεσσάρων ισότιμων δεσμών C-H για το μόριο του μεθανίου. Εφόσον θεωρείται ότι πρέπει να υπάρξει κάλυψη των απαιτούμενων ζευγών ηλεκτρονίων για κάθε άτομο, η αρχική θεώρηση προβλέπει το σχηματισμό δύο ισότιμων δεσμών κάθετων μεταξύ τους, καθώς και άλλων δύο σαφώς διακριτών μεταξύ τους, κάτι το οποίο δεν συμφωνεί με τις παρατηρήσεις περί ισοτιμίας των τεσσάρων δεσμών C-H. Κυρίως υπάρχει δυσκολία στην κατανόηση του πως θα σχηματισθεί δεσμός μεταξύ του πλήρους s τροχιακού του άνθρακα και του κατεχόμενου από ένα ηλεκτρόνιο s τροχιακού του υδρογόνου. Ακόμη και αν υποθεθεί, ότι η αρχική ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου του άνθρακα διαφοροποιείται από 2s<sup>2</sup>2p<sub>x</sub><sup>1</sup>2p<sub>y</sub><sup>1</sup>2p<sub>z</sub> σε 2s<sup>1</sup>2p<sub>x</sub><sup>1</sup>2p<sub>y</sub><sup>1</sup>2p<sub>z</sub><sup>1</sup> με την "προώθηση" ενός s ηλεκτρονίου σε ένα υψηλότερης ενέργειας p ατομικό τροχιακό, δεν εξασφαλίζεται ομοιομορφία



### 5.6.4 Υπολογισμός Παραμέτρων Racah B και Racah C για το Ιόν V(III)

Για το ιόν V(III) που είναι ένα  $d^2$  ιόν, οι τιμές  $F_2$  και  $F_4$  υπολογίζονται ως εξής: Στο ιόν V(III) παρατηρούνται οι μεταπτώσεις  ${}^3P \leftarrow {}^3F$  στα  $13.000 \text{ cm}^{-1}$  και  ${}^1D \leftarrow {}^3F$  στα  $10.600 \text{ cm}^{-1}$ . Με βάση τις σχέσεις  $E({}^3F) = F_0 - 8F_2 - 9F_4$ ,  $E({}^3P) = F_0 + 7F_2 - 84F_4$  και  $E({}^1D) = F_0 - 3F_2 + 36F_4$  υπολογίζουμε την ενέργεια των μεταπτώσεων αυτών ως ακολούθως:

$$E({}^3P \leftarrow {}^3F) = F_0 + 7F_2 - 84F_4 - [F_0 - 8F_2 - 9F_4] = 15F_2 - 75F_4 = 13.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{και } E({}^1D \leftarrow {}^3F) = F_0 - 3F_2 + 36F_4 - [F_0 - 8F_2 - 9F_4] = 5F_2 + 45F_4 = 10.600 \text{ cm}^{-1}$$

Λύνοντας αυτό το σύστημα των εξισώσεων βρίσκουμε  $F_2 = 1.310 \text{ cm}^{-1}$  και  $F_4 = 90 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτές οι παράμετροι Condon-Shortley,  $F_2$  και  $F_4$ , προσδιορίζουν δύο νέες παραμέτρους, την παράμετρο Racah B και την παράμετρο Racah C. Η παράμετρος Racah B χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις που υπολογίζουμε τη διαφορά ενέργειας μεταξύ φασματοσκοπικών όρων με τη μέγιστη πολλαπλότητα και συνδέεται με τις παραμέτρους Condon-Shortley,  $F_2$  και  $F_4$  με τη σχέση  $B = F_2 - 5F_4$ . Ενώ για να εκφράσουμε τη διαφορά ενέργειας μεταξύ φασματοσκοπικών όρων με διαφορετική πολλαπλότητα χρησιμοποιείται η παράμετρος Racah C, η οποία συνδέεται με τις παραμέτρους Condon-Shortley,  $F_2$  και  $F_4$ , με τη σχέση  $C = 35F_4$ . Έτσι η παράμετρος  $F_2 = B + C/7$  και η παράμετρος  $F_4 = C/35$ . Αν επομένως θέλουμε να εκφράσουμε την ενέργεια των μεταπτώσεων στο ιόν V(III) με βάση τις παραμέτρους Racah προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις:

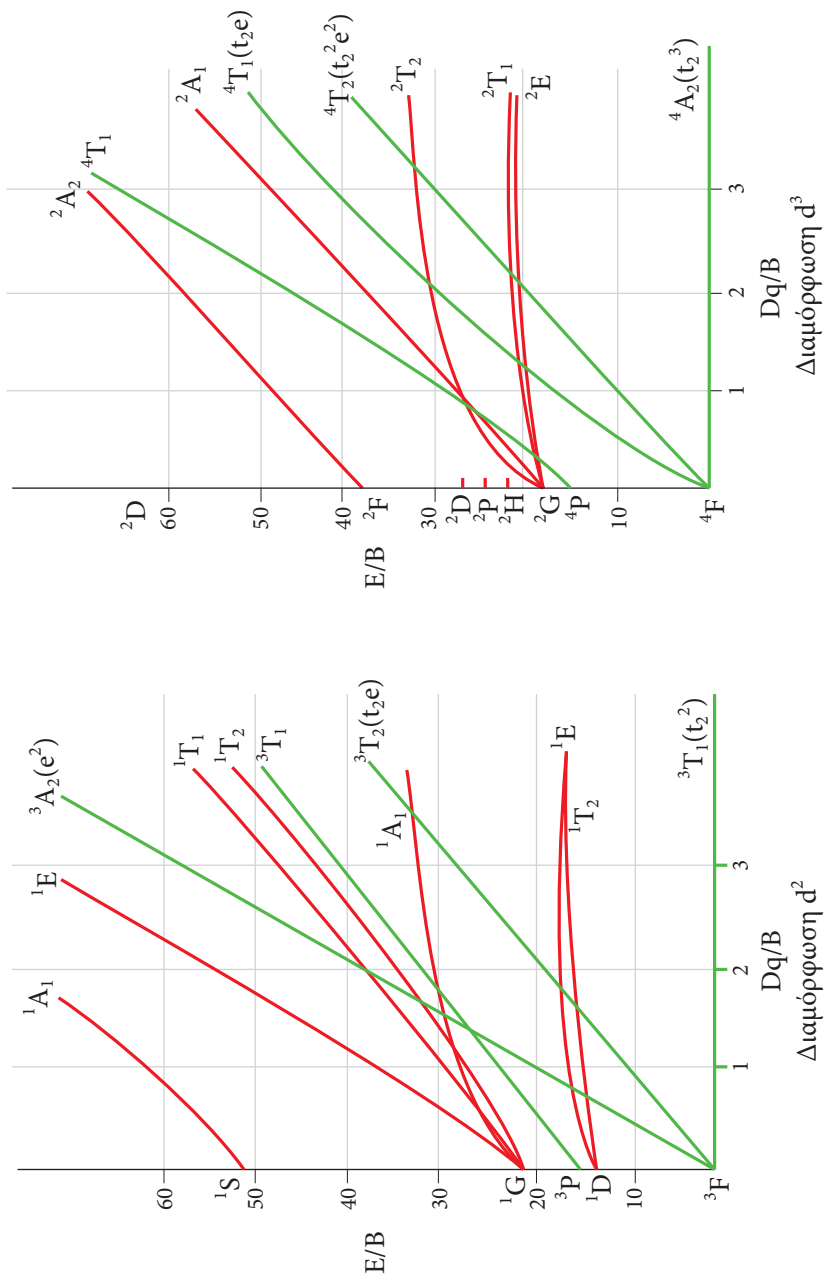
$$E({}^3P \leftarrow {}^3F) = 15B \quad (5.6.26)$$

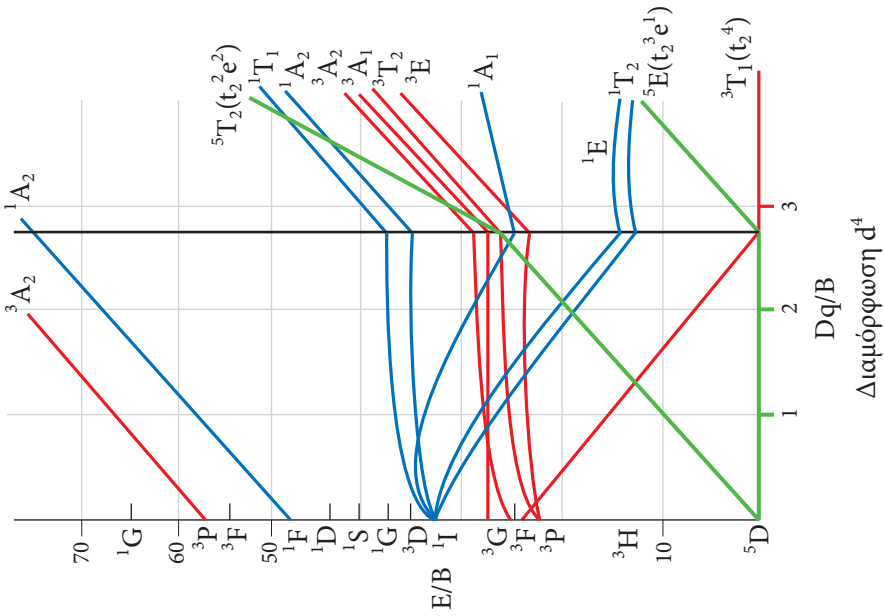
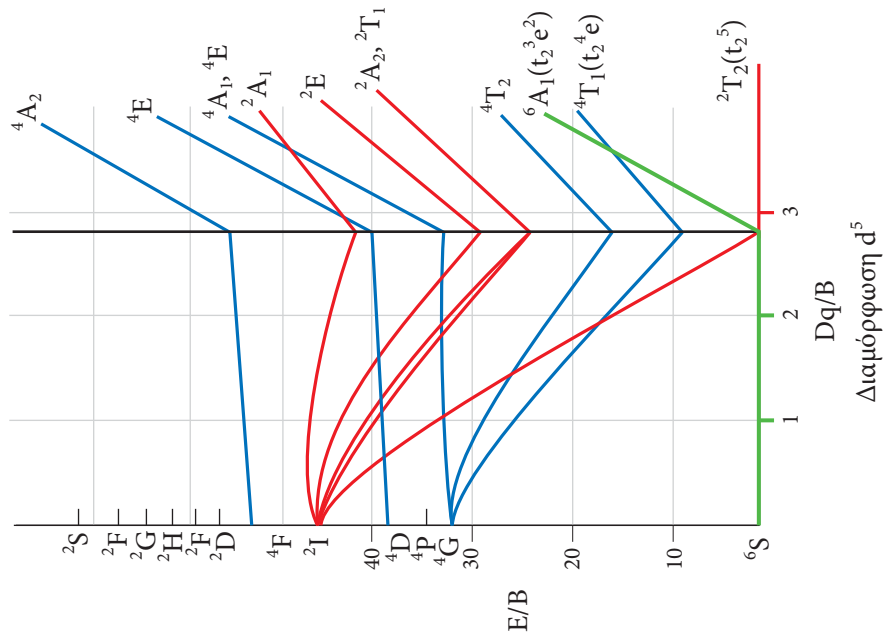
$$E({}^1D \leftarrow {}^3F) = 5B + 2C \quad (5.6.27)$$

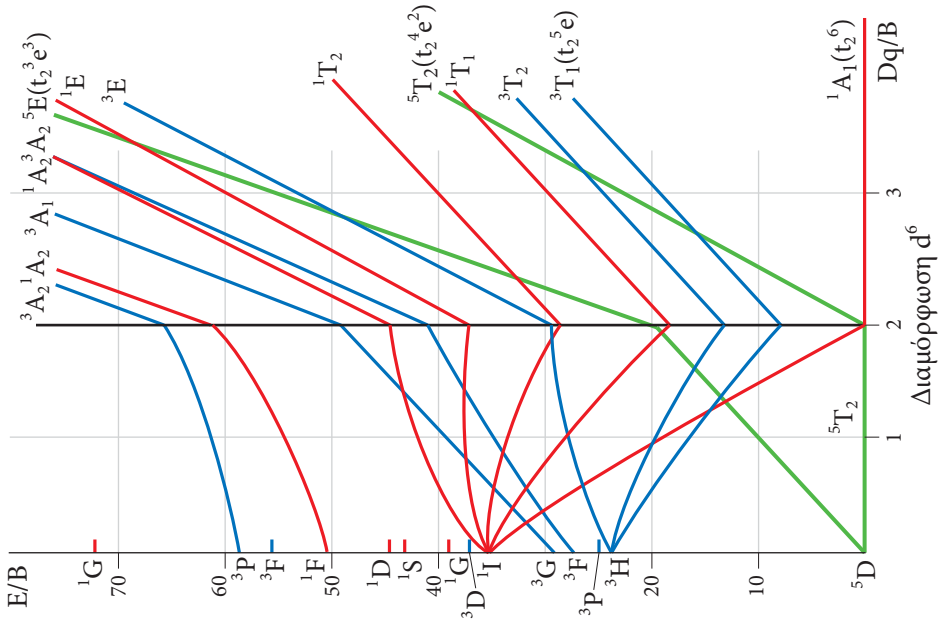
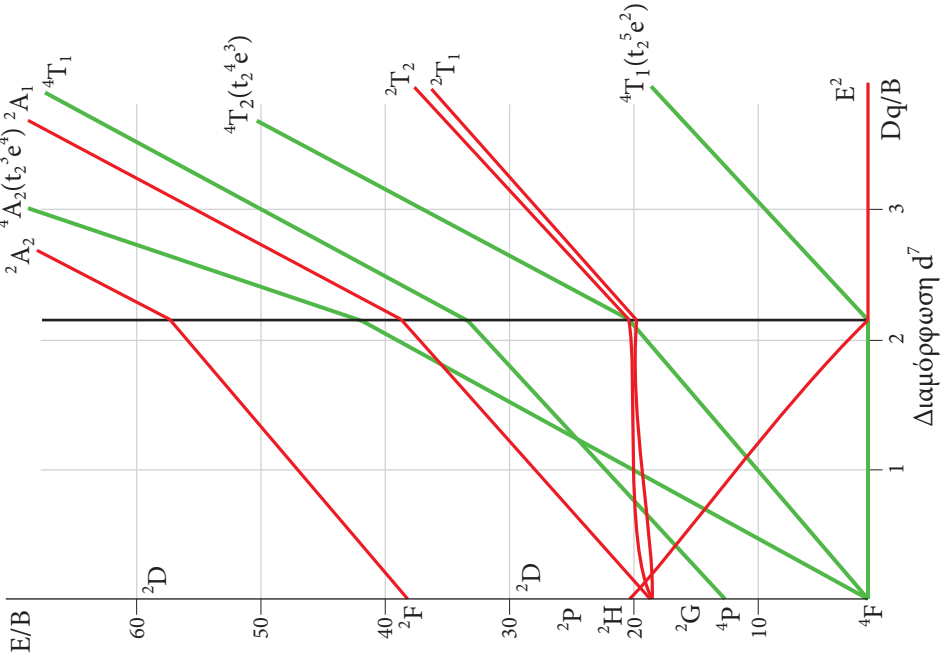
Και συνεπώς οι ακόλουθες τιμές Racah:

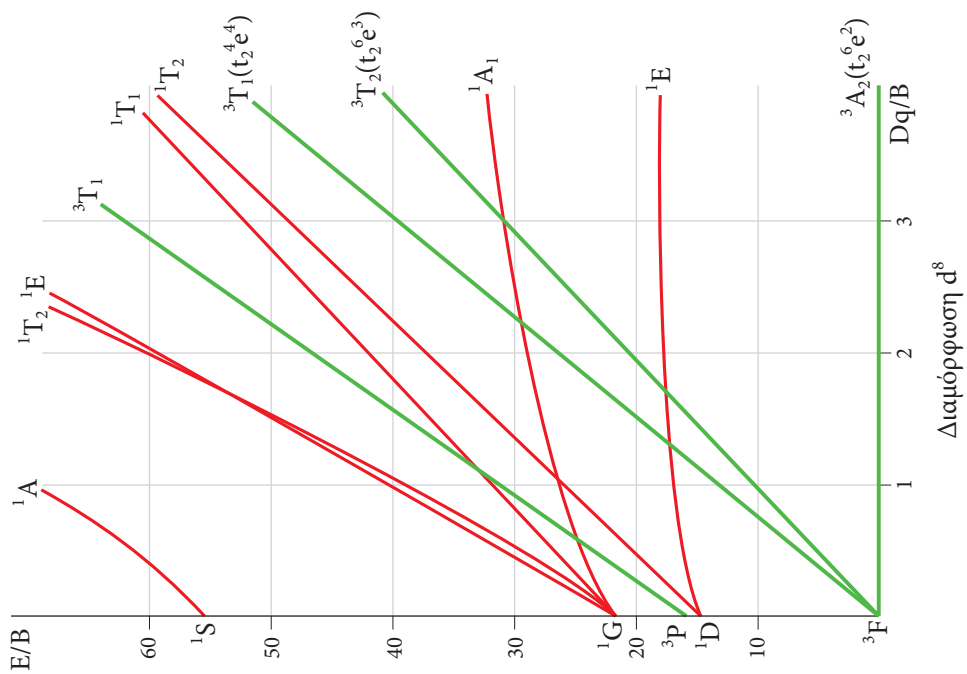
$$B = 866 \text{ cm}^{-1} \text{ και } C/B = 3,6. \quad (5.6.28)$$

**5.6.5 Διαγράμματα Tanabe-Sugano για Οκταεδρικό Πεδίο**









# Ασκήσεις

## Άσκηση 1

Η δομή του συμπλόκου  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση και υδατικό διάλυμα του συμπλόκου απορροφά στο 580 nm. Με αντίδραση με  $O_2$  παρουσία υδατικού διαλύματος NaOH μετατρέπεται στο σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  του οποίου η δομή δεν παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση και υδατικό διάλυμα του εμφανίζει δύο μεταπτώσεις στα 480 και 760 nm αποδιδόμενες στη βασική κατάσταση. Τα x και y μπορούν να έχουν τιμή από 2 έως 4 (λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές ιδιότητες ενός εκάστου στοιχείου) και το μέταλλο έχει ατομικό αριθμό από 25-28.

Να δικαιολογηθούν αναλυτικά:

- Ποιο είναι το μέταλλο, η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου στις δύο ενώσεις και οι τιμές x και y,
- Να αποδοθούν οι απορροφήσεις που δίνονται παραπάνω με φασματοσκοπικούς όρους
- Να εξηγήσετε στο σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  ποια απορρόφηση αντιστοιχεί στο 10Dq.

Απαντήσεις

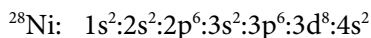
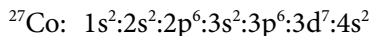
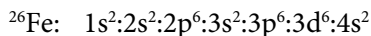
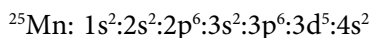
- Από τα δεδομένα της άσκησης προκύπτει ότι θα πρέπει να γνωρίζουμε ποιό είναι το ligand με την συντομογραφία en. Με en αποδίδουμε την ένωση ethylenediamine =  $H_2NCH_2CH_2NH_2$  η οποία είναι ουδέτερο μόριο και δρα διδραστικά.
- Το σύμπλοκο τμήμα των ενώσεων  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  και  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  δεν περιλαμβάνει άλλα ligands, με αυτά των  $[ClO_4]$  ιόντων να δρουν μόνο για την εξουδετέρωση του φορτίου του συμπλόκου. Επομένως το μέταλλο έχει αριθμό συναρμογής 6 και επομένως έχουμε οκταεδρική γεωμετρία.

► Εφόσον τα  $x$  και  $y$  μπορούν να πάρουν τιμές από 2-4, σημαίνει ότι η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου μπορεί να είναι M(II), M(III) και M(IV)

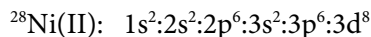
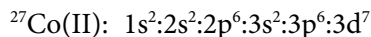
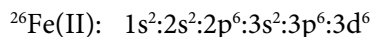
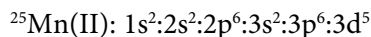
► Το σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  και το σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  που προκύπτει μετά την αντίδραση με  $O_2$  έχουν την ίδια γεωμετρία παρουσιάζουν όμως διαφορετική συμπεριφορά τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα.

Σε στερεά κατάσταση το σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση ενώ το  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  δεν παρουσιάζει. Στα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) υδατικά διαλύματά τους παρουσιάζουν 1 και 2 απορροφήσεις αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι το μέταλλο δεν βρίσκεται στην ίδια οξειδωτική βαθμίδα. Θα πρέπει το  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  να οξειδώνεται μιας και αντιδρά παρουσία του οξειδωτικού  $O_2$ . Μπορούμε επομένως να συμπεράνουμε ότι στο σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα M(II) ή M(III) ενώ στο σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  στην οξειδωτική βαθμίδα M(III) ή M(IV) εφόσον οι τιμές  $x$  και  $y$  κυμαίνονται από 2-4.

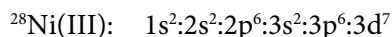
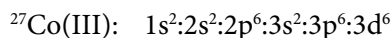
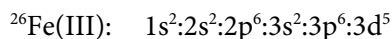
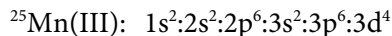
► Τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 25-28 είναι τα ακόλουθα:  $^{25}Mn$ ,  $^{26}Fe$ ,  $^{27}Co$  και  $^{28}Ni$  με τις ακόλουθες ηλεκτρονικές διαμορφώσεις:



Τα δισθενή ιόντα τους έχουν την ακόλουθη ηλεκτρονική διαμόρφωση:

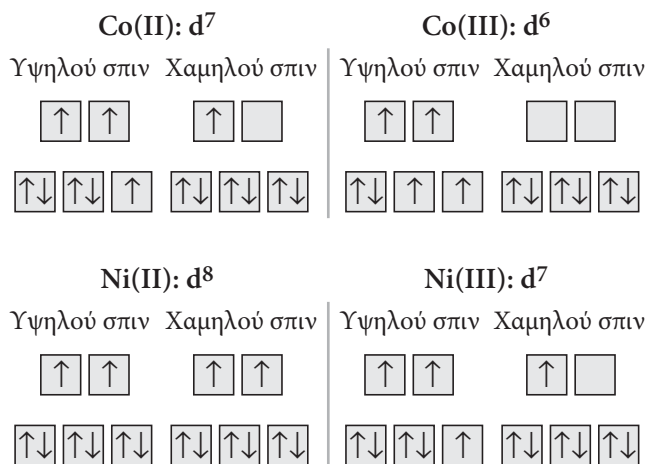


Τα τρισθενή ιόντα τους έχουν την ακόλουθη ηλεκτρονική διαμόρφωση:



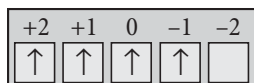
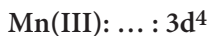






Από τις ανωτέρω ηλεκτρονικές διαμορφώσεις προκύπτει ότι τα σύμπλοκα που παρουσιάζουν Jahn-Teller παραμόρφωση είναι το σύμπλοκο υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου)  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$ , το σύμπλοκο υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου)  $[\text{Fe}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$ , το σύμπλοκο χαμηλού σπιν (ισχυρού πεδίου)  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_2$  και το σύμπλοκο χαμηλού σπιν (ισχυρού πεδίου)  $[\text{Ni}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$ . Το σύμπλοκο το οποίο δεν παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση, είναι προϊόν οξειδωσης ενός των προηγούμενων συμπλόκων και το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 ή +4, είναι ένα εκ των  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  και  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$ . Τα άλλα δύο μέταλλα αποκλείονται καθώς στα σύμπλοκα αυτά η οξειδωτική βαθμίδα του Fe θα έπρεπε να είναι +5 και στο αντίστοιχο του Ni +4.

►► Για να αποφασίσουμε ποιο από τα ζεύγη των συμπλόκων:  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$  –  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  και  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_2$  –  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$  είναι το ζητούμενο θα πρέπει να εξετάσουμε ποιο σύμπλοκο παρουσιάζει 1 και 2 επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις αντίστοιχα. Οι φασματοσκοπικοί όροι για τα ελεύθερα μεταλλοϊόντα Mn(III), Mn(IV), Co(II) και Co(III) προσδιορίζονται από το αλγεβρικό άθροισμα των τιμών του τρίτου κβαντικού αριθμού  $m_l$  των d ηλεκτρονίων, ήτοι:



$$\Sigma m_l = L = 2+1+0+(-1) = 2.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} = 2$$

Mn(IV): ... : 3d<sup>3</sup>

+2	+1	0	-1	-2
↑	↑	↑		

$$\Sigma m_l = L = 2+1+0 = 3.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} = 3/2$$

Co(II): ... : 3d<sup>7</sup>

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑↓	↑	↑	↑

$$\Sigma m_l = L = 2+2+1+1+0+(-1)+(-2) = 3.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+(-\frac{1}{2})+(-\frac{1}{2}) = 3/2$$

Co(III): ... : 3d<sup>6</sup>

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑	↑	↑	↑

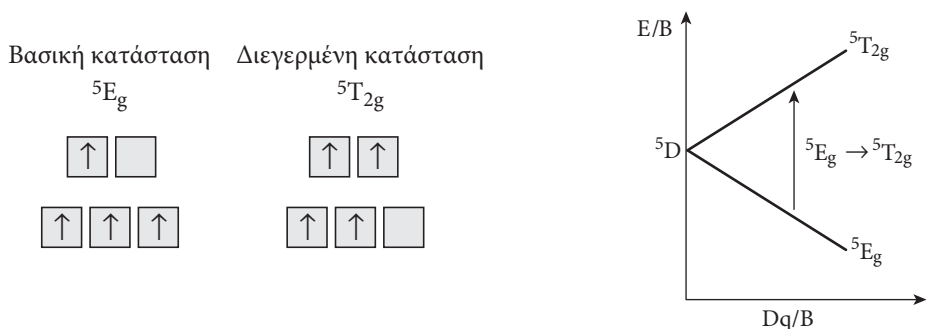
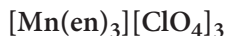
$$\Sigma m_l = L = 2+2+1+0+(-1)+(-2) = 2.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+(-\frac{1}{2}) = 2$$

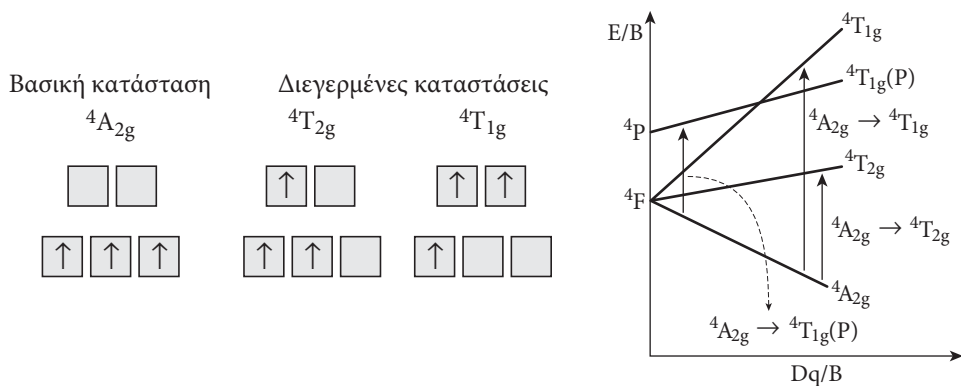
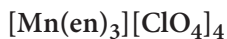
Γνωρίζοντας ότι οι φασματοσκοπικοί όροι ορίζονται ως ακολούθως: L=0 φασματοσκοπικός όρος S, L=1 φασματοσκοπικός όρος P, L=2 φασματοσκοπικός όρος D, L=3 φασματοσκοπικός όρος F, L=4 φασματοσκοπικός όρος G κ.λπ.

Προκύπτει ότι για το Mn(III) ο φασματοσκοπικός όρος είναι D, για το Mn(IV), F για το Co(II), F και για το Co(III), D. Η πολλαπλότητα του κάθε φασματοσκοπικού όρου ορίζεται με βάση το αλγεβρικό άθροισμα των τιμών του τέταρτου κβαντικού αριθμού  $m_s$ ,  $\Sigma m_s = S$  και από την σχέση  $2S+1$ . Έτσι για το Mn(III) η πολλαπλότητα είναι 5, για το Mn(IV) 4, για το Co(II) 4 και για το Co(III) 5. Επομένως οι φασματοσκοπικοί όροι των μεταλλοιδόντων είναι Mn(III) = <sup>5</sup>D, Mn(IV) = <sup>4</sup>F, Co(II) = <sup>4</sup>F, Co(III) = <sup>5</sup>D. Οι φασματοσκοπικοί όροι καθορίζουν και τον αριθμό των εκφυλισμένων μικροκαταστάσεων που έχουν την ίδια ενέργεια, από την σχέση  $2L+1$ . Επομένως για το Mn(III) με φασματοσκοπικό όρο <sup>5</sup>D, αναμένουμε 5 μικροκαστάσεις, για το Mn(IV) = <sup>4</sup>F, 7 μικροκαστάσεις, για το Co(II) = <sup>4</sup>F, 7 μικροκαστάσεις και για το Co(III) = <sup>5</sup>D, 5 μικροκαστάσεις. Σε οκταεδρικό πεδίο, λόγω δημιουργίας του συμπλόκου αίρεται ο εκφυλισμός λόγω διαφοροποίησης των d τροχιακών.

Εξετάζουμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{ClO}_4]_3$  το οποίο είναι υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου) επειδή με βάση τα δεδομένα παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση.



Η βασική του κατάσταση μετά την διαφοροποίηση των d τροχιακών και την κατανομή των ηλεκτρονίων για ασθενές πεδίο είναι διπλή και παρίσταται με τον φασματοσκοπικό όρο  $^5E_g$ . Με την διέγερση ενός ηλεκτρονίου προκύπτει η διεγερμένη κατάσταση η οποία είναι τριπλή  $^5T_{2g}$ . Οποιαδήποτε άλλη διέγερση d ηλεκτρονίων συνεπάγεται αλλαγή της πολλαπλότητας του σπιν και επομένως θεωρείται απαγορευμένη. Εξ' άλλου αυτό είναι συμβατό και με την ύπαρξη 5 συνολικά μικροκαταστάσεων με την ίδια πολλαπλότητα που αναμένουμε για το ιόν  $\text{Mn}(\text{III})$ . Επομένως αναμένουμε μία ηλεκτρονική μετάπτωση η οποία αποδίδεται με φασματοσκοπικούς όρους ως  $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ .

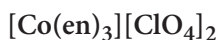


Το σύμπλοκο οξειδωσης  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  παρουσιάζει την ανωτέρω διαφοροποίηση σε οκταεδρικό πεδίο. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι η ίδια είτε το πεδίο που εισάγουν τα ligands είναι ασθενές, είτε ισχυρό και επομένως η πολλαπλότητα είναι η ίδια.

Η βασική του κατάσταση μετά την διαφοροποίηση των d τροχιακών και την κατανομή των ηλεκτρονίων είναι απλή και παρίσταται με τον φασματοσκοπικό όρο  ${}^4\text{A}_{2g}$ . Με την διέγερση ενός ηλεκτρονίου προκύπτει διεγερμένη κατάσταση η οποία είναι τριπλή  ${}^4\text{T}_{2g}$ . Με την διέγερση και δευτέρου ηλεκτρονίου προκύπτει διεγερμένη κατάσταση η οποία είναι τριπλή  ${}^4\text{T}_{1g}$ . Και με τις δύο ανωτέρω διεγέρσεις δεν προκαλείται αλλαγή πολλαπλότητας και θεωρούνται επιτρεπτές. Οποιαδήποτε άλλη διέγερση d ηλεκτρονίων συνεπάγεται αλλαγή της πολλαπλότητας του σπιν και επομένως θεωρείται απαγορευμένη. Αυτό είναι συμβατό και με την ύπαρξη 7 συνολικά μικροκαταστάσεων με την ίδια πολλαπλότητα που αναμένουμε από την βασική κατάσταση του ιόντος Mn(IV). Επομένως αναμένουμε δύο ηλεκτρονικές μετάπτωσης οι οποίες αποδίδονται με φασματοσκοπικούς όρους ως  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  και  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ . Η τρίτη μετάπτωση  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  που αναμένεται λόγω ύπαρξης διεγερμένης καταστάσεως  ${}^4\text{P}$  του ελευθέρου ιόντος και η οποία σε οκταεδρικό πεδίο είναι τριπλά εκφυλισμένη δεν λαμβάνεται υπόψη.

Γίνεται πλέον φανερό ότι το ζεύγος των συμπλόκων  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3 - [\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  ικανοποιεί τα δεδομένα της άσκησης.

Εξετάζουμε το σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_2$  το οποίο είναι χαμηλού σπιν (ισχυρού πεδίου) επειδή με βάση τα δεδομένα παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση.



Βασική κατάσταση

${}^2\text{E}_g$



Παρατηρούμε ότι η βασική κατάσταση του Co(II) στο σύμπλοκο είναι διπλή, ενώ η πολλαπλότητα του φασματοσκοπικού όρου είναι 2. Επομένως η βασική κατάσταση προκύπτει από διηγεμένη κατάσταση του ελευθέρου ιόντος (διάγραμμα Tanabe-Syano για  $d^7$  ηλεκτρονική διαμόρφωση, σελ. 223), οι δε διεγέρσεις σε καταστάσεις με όχι την ίδια πολλαπλότητα θεωρούνται απαγορευμένες. Επίσης και για το προϊόν οξειδωσης του συμπλόκου  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$  είτε αυτό είναι

ασθενούς πεδίου είτε είναι ισχυρού πεδίου τα δεδομένα της άσκησης δεν ικανοποιούνται. Για υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου) οκταεδρικά σύμπλοκα με φασματοσκοπικό όρο  ${}^5D$  για το ελεύθερο ιόν  $\text{Co(III)}$ , αναμένεται μία ηλεκτρονική μετάπτωση ( ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ), ενώ για χαμηλού σπιν (ισχυρού πεδίου) οκταεδρικά σύμπλοκα δεν αναμένονται επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Βέβαια θα πρέπει να τονισθεί ότι τα τρισθενή κατιόντα εισάγουν ισχυρότερο πεδίου από τα δισθενή και επομένως η περίπτωση από σύμπλοκο χαμηλού σπιν του  $\text{Co(II)}$  να προκύψει υψηλού σπιν σύμπλοκο του  $\text{Co(III)}$  δεν θεωρείται πιθανή.

► Το σύμπλοκο  $[\text{Mn(IV)(en)}_3][\text{ClO}_4]_4$  όπως δείξαμε ανωτέρω εμφανίζει δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που αποδίδονται στην βασική κατάσταση.

Τις  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  και  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ . Για να δούμε ποια από τις δύο αντιστοιχεί στο  $10Dq$  θα πρέπει να υπολογίσουμε την LFSE της βασικής και των δύο διεγερμένων καταστάσεων. Με βάση τις ηλεκτρονικές διαμορφώσεις που δίνονται ανωτέρω υπολογίζουμε την LFSE από την σχέση:

$$\text{LFSE}({}^4A_{2g}) = t_{2g}^n(-4Dq) + e_g^n(+6Dq) = 3(-4Dq) + 0(+6Dq) = -12Dq$$

όπου  $n$  = αριθμός ηλεκτρονίων.

$$\text{LFSE}({}^4T_{2g}) = t_{2g}^n(-4Dq) + e_g^n(+6Dq) = 2(-4Dq) + 1(+6Dq) = -2Dq$$

$$\text{LFSE}({}^4T_{1g}) = t_{2g}^n(-4Dq) + e_g^n(+6Dq) = 1(-4Dq) + 2(+6Dq) = +8Dq$$

Επομένως  $\text{LFSE}({}^4T_{2g}) - \text{LFSE}({}^4A_{2g}) = -2Dq - (-12Dq) = +10Dq$

και  $\text{LFSE}({}^4T_{1g}) - \text{LFSE}({}^4A_{2g}) = +8Dq - (-12Dq) = +20Dq$

Η μετάπτωση που αντιστοιχεί στο  $10Dq$  είναι η μετάπτωση  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . Οι δύο απορροφήσεις στα 480 nm και 760 nm του συμπλόκου  $[\text{Mn(IV)(en)}_3][\text{ClO}_4]_4$  υποδηλώνουν την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει η διέγερση από την βασική στη διεγερμένη κατάσταση και δίνεται από τη σχέση:

$$E = h \cdot \bar{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Βλέπουμε ότι η ενέργεια  $E$  είναι αντιστρόφως ανάλογος του μήκους κύματος  $\lambda$  και επομένως η μετάπτωση με την μεγαλύτερη ενέργεια απορροφά σε μικρότερο μήκος κύματος και η μετάπτωση με την μικρότερη ενέργεια σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Επομένως η μετάπτωση στα 760 nm απαιτεί μικρότερη ενέργεια και αντιστοιχεί στην μετάπτωση  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ενώ η μετάπτωση στα 480 nm απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια και αντιστοιχεί στην μετάπτωση  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ . Κατόπιν όλων των ανωτέρω καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- 1) Το μέταλλο που αναζητείται είναι το Mn.
- 2) Το Mn βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 στο σύμπλοκο  $[Mn(III)(en)_3][ClO_4]_3$  και στην οξειδωτική βαθμίδα +4 στο σύμπλοκο  $[Mn(IV)(en)_3][ClO_4]_4$ .
- 3) Το ligand εν δρα διδραστικά και επομένως και τα δύο σύμπλοκα είναι οκταεδρικά.
- 4) Οι τιμές  $x$  και  $y$  είναι  $x=3$  και  $y=4$ .
- 5) Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στο  $10Dq$  είναι η  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ .
- 6) Η ταινία απορρόφησης στα 580 nm στο σύμπλοκο  $[Mn(en)_3][ClO_4]_3$  αποδίδεται στην μετάπτωση  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ , η ταινία απορρόφησης στα 480 nm στο σύμπλοκο  $[Mn(IV)(en)_3][ClO_4]_4$  αποδίδεται στην μετάπτωση  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  και η ταινία απορρόφησης στα 760 nm στο σύμπλοκο  $[Mn(IV)(en)_3][ClO_4]_4$  αποδίδεται στην μετάπτωση  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ .

## Άσκηση 2

Δίνονται τα σύμπλοκα του ίδιου μετάλλου  $Na_x[MCl_4]$  και  $Na_x[M(CN)_4]$  εκ των οποίων το ένα είναι διαμαγνητικό και το άλλο παραμαγνητικό. Το παραμαγνητικό σύμπλοκο παρουσιάζει μαγνητική ροπή μεγαλύτερη από αυτή που αναμένεται μόνο με βάση το σπιν. Τα σύμπλοκα του ίδιου μετάλλου  $Na_\psi[MCl_6]$  και  $Na_\psi[M(CN)_6]$  είναι και τα δύο παραμαγνητικά και το ένα εκ των δύο παρουσιάζει τετραγωνική επιμήκυνση. Να εξηγηθεί αναλυτικά:

- α) Ποιο είναι το μέταλλο που έχει ατομικό αριθμό από 25-28, η οξειδωτική βαθμίδα, η οποία μπορεί να λάβει τιμές +2 ή +3 και να ορισθούν οι τιμές των  $\chi$  και  $\psi$ .
- β) Να ευρεθούν οι φασματοσκοπικοί όροι των παραμαγνητικών συμπλόκων υψηλού σπιν και να αποδοθούν με φασματοσκοπικούς όρους οι d-d μεταπτώσεις στα ηλεκτρονικά φάσματα των συμπλόκων.
- γ) Εξηγείστε σε ποιο και γιατί παρατηρείται απόκλιση στις τιμές της μαγνητικής ροπής του παραμαγνητικού συμπλόκου.
- δ) Εξηγείστε γιατί παρατηρείται τετραγωνική επιμήκυνση από το κανονικό γεωμετρικό σχήμα και πως εξηγείται για τα σύμπλοκα  $Na_\psi[MCl_6]$  και  $Na_\psi[M(CN)_6]$

## Ασκήσεις για Λύση

1. Τα σύμπλοκα  $[\text{Mn}(\text{py})_4]\text{Cl}_x$  και  $[\text{Mn}(\text{py})_6]\text{Cl}_x$  παρουσιάζουν και τα δύο  $\mu_{\text{eff}} = 4,86$  BM. Στα ηλεκτρονικά φάσματα διαλυμάτων τους το ένα εμφανίζει μια απορρόφηση στα 540 nm και το άλλο μια απορρόφηση στα 630 nm. Δικαιολογήστε ποιο είναι το  $x$  και αποδείξτε με την θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου σε ποιο σύμπλοκο αντιστοιχεί κάθε απορρόφηση.
2. 1,5 mol 2-υδροξυφαινυλαμίνης αντιδρά με 1,5 mol προπανάλης για να δώσει βάση του Schiff η οποία αντιδρά ποσοτικά παρουσία οξυγόνου και σε αλκαλικό περιβάλλον με 0.5 mol  $\text{K}_4[\text{MCl}_6]$ , με  $\mu_{\text{eff}} = 3,80$  BM, για να δώσει ένωση του τύπου  $[\text{M}(\text{L})_x]$  με  $\mu_{\text{eff}} = 4,82$  BM.

Να δικαιολογηθούν:

- α) ποιο είναι το μέταλλο, η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου στην αρχική ένωση και στο σύμπλοκο που προκύπτει και η τιμή  $x$ ,
  - β) πόσες και ποιες d-d απορροφήσεις δίνουν στα ηλεκτρονικά φάσματα τα σύμπλοκα  $\text{K}_4[\text{MCl}_6]$  και  $[\text{M}(\text{L})_x]$ ,
  - γ) να βρεθούν οι φασματοσκοπικοί όροι της βασικής κατάστασης και στα δύο σύμπλοκα,
  - δ) να γραφεί η πλήρης αντίδραση παρασκευής του συμπλόκου.
3. Τα σύμπλοκα:
    - α)  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{x-}$  και
    - β)  $[\text{Fe}(\text{Cl})_6]^{x-}$παρουσιάζουν και τα δύο  $\mu_{\text{eff}} = 4,86$  BM. Στα ηλεκτρονικά φάσματα διαλυμάτων τους  $10^{-3}$  M το α) εμφανίζει μια απορρόφηση στα 630 nm και το β) μια απορρόφηση στα 690 nm.  
Αποδώστε με φασματοσκοπικούς όρους τις μεταπτώσεις, και με βάση το 10Dq αποδείξτε πιο από τα δύο ligand εισάγει ισχυρότερο πεδίο.

## Παράρτημα

### Κατάλογος Ονομάτων

### και Σύντομα Βιογραφικά Στοιχεία

- Ångström** (1814-1874), φασματοσκόπος, ο πρώτος ο οποίος έφθασε την ακρίβεια των μετρήσεων μηκών κύματος στην τάξη μεγέθους του  $10^{-10}$  m, μέγεθος το οποίο ονομάστηκε προς τιμήν του Ångström και συμβολίζεται με Å.
- Anders*  
*Jonas*
- Arrhenius** (1859-1927), φυσικοχημικός, από τους θεμελιωτές της θεωρίας περί ηλεκτρολυτικής διάστασης.
- Svante*  
*August*
- Avogadro** (1776-1856), γνωστός για την υπόθεσή του ότι ίσοι όγκοι αερίων κάτω από τις ίδιες συνθήκες περιέχουν ίσο αριθμό στοιχειωδών σωματιδίων. Ο αριθμός αυτός ο οποίος αναφέρεται σε προς ένα mol κάθε ουσίας ονομάστηκε προς τιμήν του αριθμός Avogadro και συμβολίζεται με N.
- Amedeo*
- Bethe** (1906-2005), ο κύριος θεμελιωτής της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου στα άλατα και της επέκτασής της στις ενώσεις συναρμογής.
- Hans*  
*Albrecht*
- Bohr** (1885-1962), από τους βασικούς θεμελιωτές της κβαντικής θεωρίας, γνωστός και από την ομώνυμη μαγνητόνη.
- Niels*  
*Henrik David*
- Born** (1882-1970), θεωρητικός φυσικός, θεμελιωτής της κβαντικής μηχανικής και εισηγητής της πιθανολογικής ερμηνείας των αποτελεσμάτων της.
- Max*



- Brønsted** (1879-1947), συμμετείχε στη “διεύρυνση” του ορισμού των βάσεων και οξέων, ώστε να ξεφύγουν από τον αρχικό ορισμό, στον οποίο υπήρχε απαίτηση για την ύπαρξη υδατικού περιβάλλοντος.  
*Johannes Nicolaus*
- Bragg** (1862-1942), φυσικός και ειδικότερα κρυσταλλογράφος στον οποίο αποδίδεται η πρώτη μαθηματική διατύπωση για τις ιδιότητες της ακτινοβολίας, που σκεδιάζεται από έναν κρύσταλλο.  
*William Henry*
- Dirac** (1902-1984), από τους κυριότερους θεωρητικούς φυσικούς, γνωστός για την πρότασή του περί της ύπαρξης των αντισωματιδίων.  
*Paul Adrien Maurice*
- Einstein** (1879-1955), θεωρητικός φυσικός, ο οποίος αναφέρεται εδώ σε σχέση με τη στατιστική του για την κατανομή των μποζονίων.  
*Albert*
- Fermi** (1901-1954), πειραματικός φυσικός με ενδιαφέρον στα υποατομικά σωματίδια, από τους θεμελιωτές της ομώνυμης στατιστικής περιγραφής της κατανομής τους σε ενεργειακές καταστάσεις.  
*Enrico*
- Gauss** (1777-1855), μαθηματικός, ο οποίος αναφέρεται σε σχέση με την ομώνυμη καμπύλη κατανομής των σωματιδίων αναλόγως προς την ταχύτητα ή την ενέργειά τους.  
*Karl Friedrich*
- Hall** (1925-), από τους πρώτους οι οποίοι διατύπωσαν σύνολο εξισώσεων και έδωσαν λύση σε χημικά συστήματα της γνωστής γενικής εξίσωσης του Shrödinger.  
*George Garfield*
- Hamilton** (1805-1865), μαθηματικός που ασχολήθηκε με το φαινόμενο της κωνικής διάθλασης και κατά την εφαρμογή των πορισμάτων του σε δυναμικά φαινόμενα έδειξε ότι οι εξισώσεις κίνησης μπορούν να περιγραφούν με τη χρήση διαφορικών εξισώσεων.  
*Sir William Rowan*
- Hertz** (1857-1894), πειραματικός φυσικός που ασχολήθηκε εκτενώς με τα ηλεκτρικά κύματα.  
*Heinrich Rudolph*
- Hund** (1896-1997), γνωστός για το σύνολο των εμπειρικών κανόνων του με βάση τους οποίους γίνεται πρόταση για την επικρατέστερη ηλεκτρονική κατανομή σε οποιοδήποτε σύστημα.  
*Friedrich*