

ΙΩΑΝΝΗΣ ΤΟΣΣΙΔΗΣ

Καθηγητής Χημείας, Α.Π.Θ.

ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ
ΖΗΤΗ

Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή του συγγραφέα

ISBN 960-431-754-7

© Copyright: I.A. Τοσσίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Νοέμβριος 2001, Θεσσαλονίκη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του συγγραφέα και εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.



Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς
Τ.Θ. 171 • Νέοι Επιβάτες Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 03920-72.222 (5 γραμ.) - Fax: 03920-72.229
e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 0310-203.720, Fax 0310-211.305
e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

Πρόλογος

Η Χημεία των ενώσεων συναρμογής παρουσιάζει τις τελευταίες δεκαετίες θεαματική ανάπτυξη. Πολλές νέες σύμπλοκες ενώσεις παρασκευάζονται συνεχώς, ανακαλύπτονται νέες εφαρμογές αυτών και γίνονται βαθύτερες μελέτες επί του τρόπου δράσεώς των σε βιολογικά και άλλα φαινόμενα. Στο σχηματισμό και δράση ορισμένων συμπλόκων αποδίδεται τελευταία και η εμφάνιση και εξέλιξη διαφόρων ασθενειών. Σύμπλοκα χρησιμοποιούνται ως φάρμακα, ως αντιδραστήρια, ως καταλύτες κ.ά. Σύμπλοκα είναι και διάφορες ενώσεις μεγάλης βιολογικής σημασίας, όπως η αιμοσφαιρίνη, η χλωροφύλλη, η βιταμίνη B12, τα μεταλλοένζυμα κ.ά.

Το βιβλίο αυτό γράφθηκε για να καλύψει την ύλη αντιστοίχου μαθήματος που διδάσκεται στους φοιτητές του Χημικού Τμήματος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και σκοπό έχει να προσεγγίσει βασικές αρχές και θεωρίες, αλλά και μοντέρνες μεθόδους έρευνας των ενώσεων συναρμογής.

Στην παρούσα νέα έκδοση του βιβλίου καταβλήθηκε προσπάθεια ώστε να διορθωθούν αβλεψίες που υπήρχαν στις προηγούμενες εκδόσεις, ενώ ορισμένα δύσκολα κεφάλαια αποδόθηκαν απλούστερα. Παράλληλα τροποποιήθηκε η ύλη με αφαίρεση ορισμένων δευτερεύουσας σημασίας εννοιών και με προσθήκη νέων. Αυτές τις αλλαγές τις επέβαλε η επί δεκαπενταετία διδασκαλία του μαθήματος στους φοιτητές του Χημικού Τμήματος και η διαρκής προσπάθεια για την υπέρβαση των δυσκολιών στην κατανόηση και εκμάθηση του αντικειμένου του μαθήματος.

Υποδείξεις σχετικές με λάθη ή τυπογραφικές αβλεψίες θα γίνονται ευχαρίστως δεκτές.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλονται στη σύζυγό μου για την κάθε είδους βοήθεια και συμπαράσταση κατά τη διάρκεια συγγραφής του βιβλίου αυτού.

Περιεχόμενα

1° κεφάλαιο: Εισαγωγή στη χημεία των ενώσεων συναρμογής

1.1. Ιστορική εξέλιξη.....	11
1.2. Βασικές έννοιες και ορισμοί.....	12
1.3. Συμβολισμός και ονοματολογία των ενώσεων συναρμογής.....	14

2° κεφάλαιο: Δομή των ενώσεων συναρμογής

2.1. Γενικά.....	19
2.2. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής δύο.....	19
2.3. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τρία.....	20
2.4. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τέσσερα.....	21
2.5. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής πέντε.....	23
2.6. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής έξι.....	25
2.7. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής επτά.....	27
2.8. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής οκτώ.....	28
2.9. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής εννέα.....	30
2.10. Θεωρία των Gillespie–Nyholm για τη δομή των συμπλόκων.....	30
2.11. Ισομέρεια στις σύμπλοκες ενώσεις.....	33

3° κεφάλαιο: Ligands και αριθμός δραστηκότητας αυτών

3.1. Γενικά περί των ligands και του αριθμού δραστηκότητας αυτών.....	41
3.2. Μονοδραστικά ligands.....	41
3.3. Διδραστικά ligands.....	42
3.4. Τριδραστικά και τετραδραστικά ligands.....	43
3.5. Πενταδραστικά και εξαδραστικά ligands.....	44
3.6. Αριθμός δραστηκότητας και δομή του ligand.....	44

4° κεφάλαιο: Τάξεις ενώσεων συναρμογής

4.1. Γενικά περί των τάξεων των ενώσεων συναρμογής	45
4.2. Οξοσύμπλοκα και υπεροξοσύμπλοκα.....	45
4.3. Υδροξοσύμπλοκα και υδατοσύμπλοκα.....	47
4.4. Σύμπλοκα με O ₂ και N ₂ ως ligands.....	48
4.5. Πολυπυρηνικά σύμπλοκα του χλωρίου	50
4.6. Ενώσεις προσθήκης οξέος - βάσεως κατά Lewis.....	52
4.7. Σύμπλοκα με ακόρεστους υδρογονάνθρακες	54
4.8. Καρβενόσύμπλοκα και καρβινοσύμπλοκα	55
4.9. Μεταλλοκαρβονύλια	57
4.10. Νιτροζυλοσύμπλοκα.....	63
4.11. Σύμπλοκα Sandwich	65
4.12. Υδριδοσύμπλοκα	68
4.13. Σύμπλοκα με δεσμό μετάλλου - μετάλλου	69
4.14. Σύμπλοκα τύπου κορόνας ή κορονοειδή σύμπλοκα	71
4.15. Σύμπλοκα τύπου κρύπτης ή κρυπτοειδή σύμπλοκα	72
4.16. Σύμπλοκα -ωνίου	72
4.17. Διαλογονούχα σύμπλοκα.....	73
4.18. Σύμπλοκα των ευγενών αερίων	74

5° κεφάλαιο: Μέθοδοι παρασκευής των ενώσεων συναρμογής

5.1. Γενικά	75
5.2. Αντιδράσεις προσθήκης	76
5.3. Αντιδράσεις υποκαταστάσεως.....	77
5.4. Αντιδράσεις θερμικής διασπάσεως	78
5.5. Αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής.....	80
5.6. Αντιδράσεις σε συναρμοσμένα ligands.....	81
5.7. Παρασκευή οργανομεταλλικών συμπλόκων	83
5.8. Γενικές τεχνικές οδηγίες για την παρασκευή συμπλόκων.....	84

6° κεφάλαιο: Σταθερότητα των ενώσεων συναρμογής

6.1. Γενικά	89
6.2. Σταθερά σταθερότητας και σταθερά ασταθείας συμπλόκου	90
6.3. Προσδιορισμός των σταθερών σταθερότητας.....	94
6.4. Σχέσεις σταθερότητας των συμπλόκων.....	95

6.5. Χηλικές ενώσεις – Χηλικό αποτέλεσμα.....	100
---	-----

7° κεφάλαιο: Κλασσικές απόψεις για τον χημικό δεσμό στα σύμπλοκα (Θεωρία Werner και Θεωρία Lewis - Sidgwick)

7.1. Γενικά για το χημικό δεσμό στα σύμπλοκα	105
7.2. Θεωρία του Werner	106
7.3. Θεωρία των Lewis - Sidgwick.....	110
7.4. Σημασία και εφαρμογές του κανόνα του EAN.....	114

8° κεφάλαιο: Ο χημικός δεσμός στα σύμπλοκα. Θεωρία σθένους - δεσμού του Pauling

8.1. Γενικά	119
8.2. Βασικές έννοιες για τα ατομικά τροχιακά, την ενέργεια και το σχήμα τους	120
8.3. Υβριδισμός και υβριδισμένα τροχιακά.....	124
8.4. Μαγνητική ροπή και μαγνητική επιδεκτικότητα	127
8.5. Ο σχηματισμός του δεσμού συναρμογής κατά τη θεωρία σθένους - δεσμού του Pauling	130
8.6. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της VBT.....	140

9° κεφάλαιο: Θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών (Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου)

9.1. Γενικά	143
9.2. Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου	144
9.3. Μοριακή συμμετρία και σύμβολα από τη θεωρία των ομάδων	145
9.4. Διαφοροποίηση των τροχιακών σε οκταεδρικά σύμπλοκα	149
9.5. Ενέργεια συζεύξεως spin και ενέργεια σταθεροποίησης του πεδίου των υποκαταστατών	152
9.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την Δ ή $10 Dq$	156
9.7. Υπολογισμός της Δ - Κανόνας του μέσου περιβάλλοντος	159
9.8. Κατηγορίες οκταεδρικών συμπλόκων με βάση τις τιμές της Δ και P	161
9.9. Οκταεδρικά σύμπλοκα ασθενούς πεδίου. Φασματοσκοπικοί όροι.....	162

9.10. Οκταεδρικά σύμπλοκα ισχυρού πεδίου	167
9.11. Οκταεδρικά σύμπλοκα ενδιάμεσου πεδίου	169
9.12. Μη οκταεδρικά σύμπλοκα.....	174
9.13. Διάφορες απόψεις της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου	186
9.14. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου	194

10° κεφάλαιο: Θεωρία των μοριακών τροχιακών

10.1. Γενικά	195
10.2. Βασικές έννοιες της θεωρίας των μοριακών τροχιακών.....	196
10.3. σ, π και δ μοριακά τροχιακά	198
10.4. Σχηματισμός μοριακού τροχιακού σε σύμπλοκο	202
10.5. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών στα οκταεδρικά σύμπλοκα	204
10.6. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών στα τετραεδρικά σύμπλοκα.....	214
10.7. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα.....	216
10.8. Διάφοροι τύποι δεσμών στα σύμπλοκα σύμφωνα με την MOT	218
10.9. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της MOT	222

11° κεφάλαιο: Ηλεκτρονικά φάσματα των συμπλόκων των μεταβατικών στοιχείων

11.1. Απορρόφηση του φωτός – Νόμος Lambert-Beer	223
11.2. Δημιουργία του ηλεκτρονικού φάσματος.....	225
11.3. Ηλεκτρονικά φάσματα υπεριώδους UV και ορατού Vis	227
11.4. Ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου $[V(H_2O)_6]^{3+}$	229
11.5. Ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	233
11.6. Ηλεκτρονικά φάσματα διαφόρων συμπλόκων	236
11.7. Spin απαγορευμένες διεγέρσεις.....	238
11.8. Σύζευξη spin - τροχιάς.....	239
11.9. Φαινόμενο Jahn - Teller.....	241
11.10. Μορφή και ένταση των ταινιών απορροφήσεως στα ηλεκτρονικά φάσματα.....	245
11.11. Φάσματα μεταφοράς φορτίου	250
11.12. Ηλεκτρονικά φάσματα τετραεδρικών συμπλόκων.....	254
11.13. Γενικά συμπεράσματα.....	255

12° κεφάλαιο: Μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων συναρμογής

12.1. Γενικά	257
12.2. Διαμαγνητισμός και παραμαγνητισμός – Μαγνητική επιδεκτικότητα και μαγνητική ροπή.....	258
12.3. Επίδραση της θερμοκρασίας επί της χ.....	263
12.4. Πειραματική εύρεση της μαγνητικής επιδεκτικότητας	265
12.5. Συνεισφορά της μαγνητικής ροπής εκ περιφοράς του ηλεκτρο- νίου.....	270
12.6. Επίδραση του διαλύτη στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων ..	276
12.7. Ισορροπία διαμαγνητισμού - παραμαγνητικού συμπλόκου σε στερεά κατάσταση.....	277

13° κεφάλαιο: Άλλες μέθοδοι μελέτης των ενώσεων συναρμογής

13.1. Γενικά	279
13.2. Φασματοσκοπία υπερούθρου, IR.....	279
13.3. Φασματοσκοπία Raman	286
13.4. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR και πυρηνικού τετραπολικού συντονισμού, NQR.....	287
13.5. Φασματοσκοπία Mössbauer	289
13.6. Μοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα.....	292
13.7. Διαφορική θερμική ανάλυση DTA, θερμοσταθμική ανάλυση TG και διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση DTG.....	294

14° κεφάλαιο: Κινητική των αντιδράσεων στις ενώσεις συναρμογής

14.1. Γενικά	301
14.2. Αντιδράσεις υποκαταστάσεως ή αντικαταστάσεως	302
14.3. Trans αποτέλεσμα	305
14.4. Αντιδράσεις ανταλλαγής στα υδατοσύμπλοκα.....	307
14.5. Αντιδράσεις υδρολύσεως των καρβονατοσυμπλόκων	309
14.6. Αντιδράσεις συμπυκνώσεως cis υδατοσυμπλόκων	309
14.7. Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων.....	310

15° κεφάλαιο: Εφαρμογές των ενώσεων συναρμογής

15.1. Τα σύμπλοκα στην Αναλυτική Χημεία.....	313
15.2. Τα σύμπλοκα ως καταλύτες.....	315
15.3. Τα σύμπλοκα στη Βιολογία.....	316
<i>Βιβλιογραφία</i>	319
<i>Ενρετήριο συγγραφέων</i>	321
<i>Ενρετήριο όρων</i>	323

1^ο

Κεφάλαιο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

1.1. Ιστορική εξέλιξη

Η χημεία των ενώσεων συναρμογής (coordination chemistry) είναι ένας κλάδος της χημείας, ο οποίος τις τελευταίες δεκαετίες γνωρίζει μεγάλη εξέλιξη, λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που βρίσκουν οι ενώσεις αυτές στη βιομηχανία, στην έρευνα και στην πρακτική. Μερικές μάλιστα από αυτές ήταν γνωστές από πολύ παλιά, όπως π.χ. το κυανούν του Βερολίνου, το οποίο χρησιμοποιούσαν ως χρώμα ήδη από τα τέλη του 18ου αιώνα.

Το 1798 ο Tassaert παρατήρησε, ότι κατά την παραμονή αμμωνιακού διαλύματος CoCl_2 αποχωριζόταν ένα κίτρινο σώμα που αντιστοιχούσε στον τύπο $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ και οι ιδιότητές του ήταν διαφορετικές από τις ιδιότητες των δύο συστατικών του, CoCl_2 και NH_3 , που είναι κορεσμένες ενώσεις.

Κατά τον 19ο αιώνα παρασκευάστηκαν και άλλες τέτοιες ενώσεις, που ονομάστηκαν «ενώσεις υψηλότερης τάξης», δεν μπόρεσαν όμως να εξηγήσουν με τις τότε θεωρητικές γνώσεις και τα πειραματικά μέσα, πώς είναι δυνατόν από δύο κορεσμένες ενώσεις να σχηματισθούν νέα σώματα.

Χρειάστηκε να περάσει ένας περίπου αιώνας για να δώσει μία πρώτη εξήγηση ο Alfred Werner το 1898 σχετικά με το πώς ενώνονται μεταξύ τους απλές ενώσεις για να σχηματίσουν τις ενώσεις συναρμογής. Ο Werner διατύπωσε μία πολύ τολμηρή για την εποχή του θεωρία του «πρωτεύοντος και δευτερεύοντος σθένους», την οποία στη συνέχεια αυτός και οι μαθητές του ενίσχυσαν με πολλά πειραματικά δεδομένα. Επίσης ο Werner υποστήριξε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του δευτερεύοντος σθένους και του γεωμετρικού σχήματος των ενώσεων

συναρμογής. Για τις εργασίες του αυτές δικαίως θεωρείται ο Werner ως ο «πατήρ» των ενώσεων συναρμογής και τιμήθηκε το 1913 με το βραβείο Nobel για τη Χημεία.

Έκτοτε η ανάπτυξη της χημείας των ενώσεων συναρμογής ήταν αλματώδης, ενώ παράλληλα αναπτύχθηκαν διάφορες θεωρίες για τη φύση του δεσμού στις ενώσεις αυτές, τις οποίες θα αναπτύξουμε στο οικείο κεφάλαιο.

Σήμερα συνεχώς παρασκευάζονται νέες ενώσεις συναρμογής και χιλιάδες πρωτότυπες επιστημονικές εργασίες πάνω στις ενώσεις συναρμογής δημοσιεύονται κάθε χρόνο σε επιστημονικά περιοδικά. Αξιοσημείωτο είναι ότι υπάρχουν ειδικά επιστημονικά περιοδικά, όπως το *Coordination Chemistry Reviews*, που δημοσιεύουν εργασίες μόνο επί των ενώσεων συναρμογής, ενώ εξάλλου είναι περίφημο το ετήσιο παγκόσμιο συνέδριο «International Conference on Coordination Chemistry», που γίνεται με θέμα αποκλειστικά τις ενώσεις συναρμογής.

1.2. Βασικές έννοιες και ορισμοί

Επειδή στο βιβλίο αυτό ασχολούμαστε με τις ενώσεις συναρμογής θα πρέπει κατ' αρχή να ορίσουμε την έννοια «ένωση συναρμογής» και στη συνέχεια να δοθούν διάφορες βασικές έννοιες και ορισμοί που όπως συμβαίνει σε κάθε ειδικό κλάδο της Χημείας αναπτύχθηκαν προκειμένου να ανταποκριθούν στις ειδικές ιδιότητες της κατηγορίας αυτής των ουσιών.

Ο ορισμός όμως των «ενώσεων συναρμογής» δεν είναι τόσο απλό πράγμα, διότι με τον όρο αυτό θα πρέπει να καλυφθούν πολλές και διάφορες κατηγορίες ουσιών, ενώ εξάλλου η ιστορία και η παράδοση προκαλούν και αυτές εμπόδια στη διαμόρφωση του ορισμού.

Ενώσεις συναρμογής (coordination compounds) θεωρούνται κατά παράδοση οι ενώσεις εκείνες, οι οποίες αποτελούνται από ένα **κεντρικό άτομο ή ιόν**, το οποίο ενώνεται με καθορισμένο αριθμό άλλων ατόμων, ιόντων ή ουδέτερων μορίων που ονομάζονται **περιφερειακοί υποκαταστάτες** ή **ligands**. Η ένωση συναρμογής, όπως ορίστηκε ανωτέρω, ονομάζεται και **σύμπλοκη ένωση** ή απλώς **σύμπλοκο** (complex), ή αν φέρει και ηλεκτρικό φορτίο **σύμπλοκο ιόν**.

Η έννοια του σύμπλοκου είναι πιο γενική και περιλαμβάνει ενώσεις που δεν θεωρούνται ως ενώσεις συναρμογής, όπως π.χ. τα διπλά άλατα· χρησιμοποιείται όμως ευρύτατα και αδιάκριτα και για τις ενώσεις συναρμογής ώστε λέγοντας σύμπλοκα να εννοούμε τις ενώσεις συναρμογής.

Ο αριθμός των ligands που συναρμόζονται με το κεντρικό ιόν είναι καθορισμένος (συνήθως 2 μέχρι 9) και ονομάζεται **αριθμός συναρμογής** (coordination

number). Ο αριθμός συναρμογής είναι ένας απ' τους παράγοντες που καθορίζουν και τη γεωμετρική διάταξη των ligands στο χώρο, η οποία χαρακτηρίζεται ως **γεωμετρία συναρμογής** (coordination geometry) ή και ως **πολύεδρο συναρμογής** (coordination polyhedron).

Ο αριθμός συναρμογής είναι ένα ιδιαίτερο κριτήριο προκειμένου να αποφανθούμε αν μία ένωση είναι σύμπλοκο ή όχι. Έτσι, αν θεωρήσουμε την ένωση BF_3 και το ιόν BF_4^- παρατηρούμε ότι το B στην πρώτη περίπτωση είναι ενωμένο με τρία άτομα F, αριθμός που συμπίπτει με το σθένος του, το οποίο προκύπτει από τη θέση του στο περιοδικό σύστημα, ενώ στη δεύτερη με τέσσερα άτομα F. Γι' αυτό η ένωση BF_3 δε θεωρείται σύμπλοκο, αλλά κανονική ένωση, ενώ το BF_4^- θεωρείται σύμπλοκο ιόν. Το σύμπλοκο ιόν το βάζουμε πάντοτε μέσα σε αγκύλες π.χ. $[\text{BF}_4]^-$. Επίσης οι ενώσεις $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$ και $\text{F}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_3$ που προκύπτουν από την αντίδραση BF_3 με NH_4F ή με $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ είναι σύμπλοκα, διότι και στις δύο περιπτώσεις έχουν το B ενωμένο με 4 ligands, περισσότερα δηλαδή από όσα προβλέπει η θέση του B στο περιοδικό σύστημα.

Ο πενταχλωριούχος φωσφόρος στην αέρια φάση υπάρχει με τη μορφή διακρίτων μορίων PCl_5 , ενώ στη στερεά φάση στο κρυσταλλικό του πλέγμα υπάρχουν ως δομικές μονάδες τα ιόντα $[\text{PCl}_4]^+$ και $[\text{PCl}_6]^-$, τα οποία θεωρούνται σύμπλοκα, ενώ ο PCl_5 στην αέρια φάση δεν είναι σύμπλοκο, επειδή η θέση του P στο περιοδικό σύστημα προβλέπει ένωση αυτού με 3 ή 5 άτομα Cl και όχι 4 και 6.

Άλλο παράδειγμα είναι το σιδηροκυανιούχο κάλιο $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, όπου ο Fe είναι δισθενής και ενώνεται με 6 ιόντα CN^- , οπότε σχηματίζεται το σύμπλοκο ιόν $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ενώ η ένωση $\text{Fe}(\text{CN})_2$ δεν είναι σύμπλοκο.

Σύμφωνα όμως με τα ανωτέρω θα έπρεπε να θεωρηθούν ως σύμπλοκα και τα ιόντα SO_4^{2-} ή ClO_4^- , στα οποία τα άτομα S και Cl είναι ενωμένα με περισσότερα άτομα από όσα προβλέπει η θέση τους στο περιοδικό σύστημα. Αυτό όμως δε συμβαίνει, διότι εκ παραδόσεως δεχόμαστε ότι για να θεωρηθεί μία ένωση ότι είναι ένωση συναρμογής θα πρέπει να υπάρχει **δεσμός συναρμογής** (coordination bond), ο οποίος προϋποθέτει την ύπαρξη ενός **δότη** (donor) και ενός **δέκτη** (acceptor) ζεύγους ηλεκτρονίων. Δότης, μπορεί να είναι ένα άτομο, ιόν ή μόριο, βάση κατά Lewis, ενώ δέκτης ένα άτομο συνήθως μετάλλου ή κατιόν, οξύ κατά Lewis. Το άτομο δότης έχει συνήθως υψηλή ηλεκτραρνητικότητα, ενώ ο δέκτης είναι συνήθως άτομο μετάλλου, αλλά και αμετάλλου. Για τους ανωτέρω λόγους η ένωση $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ δε θεωρείται σύμπλοκο, διότι δεν υπάρχει δεσμός συναρμογής. Η ομάδα CH_3 δεν θεωρείται ligand, διότι δεν διαθέτει ζεύγος ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τη NH_3 , που είναι σύνηθες ligand σε πολλά σύμπλοκα.

Όπως έγινε εμφανές και από τα ανωτέρω παραδείγματα, η έννοια της ενώσεως συναρμογής δεν είναι εύκολο να ορισθεί, γι' αυτό και στον ορισμό «ενώσεις συναρμογής είναι αυτές που αποτελούνται από ένα κεντρικό άτομο ή ιόν, το οποίο συναρμόζεται με ορισμένο αριθμό ligands με χαρακτηριστικό δεσμό συναρμογής» παρουσιάζονται και αρκετές εξαιρέσεις.

Όταν το ligand έχει έναν δότη, δηλαδή ένα άτομο μέσω του οποίου μπορεί να συναρμοσθεί με το κεντρικό άτομο ή ιόν, ονομάζεται **μονοδραστικό** (monodentate), ενώ όταν έχει δύο, τρία ή πολλά, ονομάζεται αντίστοιχα **διδραστικό** (bibentate), **τριδραστικό** (tridentate) ή **πολυδραστικό** (polydentate). Π.χ. η αμμωνία NH_3 είναι μονοδραστικό, η αιθυλενοδιαμίνη $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ διδραστικό, η διαιθυλενοτριαμίνη $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ τριδραστικό, το EDTA πολυδραστικό ligand.

Τα άτομα ενός ligand μέσω των οποίων συναρμόζεται με το κεντρικό ιόν ονομάζονται **κέντρα συναρμογής** του ligand.

Αν ένα διδραστικό και άνω ligand συναρμοστεί με ένα κεντρικό άτομο ή ιόν και με τους δύο δότες τους, σχηματίζεται ένας δακτύλιος, του οποίου μέλος είναι το κεντρικό άτομο. Οι σύμπλοκες αυτές ενώσεις είναι γνωστές ως **χηλικές ενώσεις** (chelate compounds).

1.3. Συμβολισμός και ονοματολογία των ενώσεων συναρμογής

Ο συμβολισμός, αλλά κυρίως η ονοματολογία των ενώσεων συναρμογής παρουσιάζει αρκετές δυσχέρειες. Για να διευκολυνθούν όμως οι χημικοί στην κατανόηση και γραφή των συμπλόκων η IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) θέσπισε ορισμένους κανόνες τόσο για το συμβολισμό, όσο και για την ονοματολογία των ενώσεων συναρμογής, οι οποίοι όμως πολλές φορές δεν εφαρμόζονται, διότι επικρατούν οι εμπειρικές ή εμπορικές ονομασίες των συμπλόκων, π.χ. ονομάζουμε το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ τετραμινοθειικός χαλκός, αντί του ορθού θειικός τετραμινοχαλκός. Επίσης πολλές φορές προτιμάται η γραφή του τύπου παρά του ονόματος του συμπλόκου, επειδή αυτό είναι περισσότερο κατανοητό και απλό. Σε γενικές όμως γραμμές ακολουθούνται οι θεσπισθέντες από την IUPAC κανόνες. Κατωτέρω θα αναφέρουμε μερικούς από τους κανόνες αυτούς, τους βασικότερους.

α. Συμβολισμός των συμπλόκων με χημικά σύμβολα

- I. Αν μία ένωση έχει ένα ιόν σύμπλοκο, τούτο τίθεται μέσα σε αγκύλες· αν έχει δύο ή περισσότερα σύμπλοκα ιόντα, το κάθε σύμπλοκο ιόν μπαίνει

μέσα σε αγκύλες. Αν όλη η ένωση είναι σύμπλοκη μπαίνει όλη μέσα σε αγκύλες. Ωστε οι αγκύλες υποδηλώνουν ότι ένα ιόν ή ένα μόριο είναι σύμπλοκο. Εάν θέλουμε να βάλουμε σε αγκύλες ορισμένους υποκαταστάτες του συμπλόκου, τότε χρησιμοποιούμε τις παρενθέσεις και τις μυστακοειδείς αγκύλες π.χ. $[M\{B(XY)_3\}_6]$.

II. Μέσα στην αγκύλη γράφεται πρώτα το κεντρικό άτομο και ακολουθούν τα ιονικά και μετά τα ουδέτερα ligands κατ' αλφαβητική σειρά.

π.χ. $[PtCl_6]^{2-}$, $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$, $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$,
 $[Al(OH)(H_2O)_5]Cl_2$, $[Co(SCN)_2(NH_3)_4][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$.

III. Επάνω δεξιά και έξω από την αγκύλη γράφεται το φορτίο του συμπλόκου, που είναι το αλγεβρικό άθροισμα όλων των φορτίων των ιόντων του συμπλόκου. π.χ. $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Το 4- είναι άθροισμα του 2+ του Fe και των 6- των έξι CN^- .

β. Ονοματολογία των συμπλόκων

Η ονοματολογία των συμπλόκων είναι δυσκολότερη και πολυπλοκότερη, ακολουθεί όμως και αυτή ορισμένους βασικούς κανόνες.

I. Πρώτα αναφέρονται τα ligands με αλφαβητική σειρά, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο αριθμός αυτών.

π.χ. $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$ τριχλωριούχος πενταμινο-χλωρο-λευκόχρυσος (IV).

II. Το κεντρικό άτομο ή ιόν αναφέρεται τελευταίο και αν είναι ανιόν παίρνει την κατάληξη -ικό.

π.χ. $K_2[PtCl_6]$ εξαχλωρο-λευκοχρυσ-ικό (3-) κάλιο.

III. Το φορτίο του συμπλόκου ιόντος ή η οξειδωτική βαθμίδα του κεντρικού ατόμου του συμπλόκου δίνονται με τον **αριθμό Ewens-Basset** και τον **αριθμό Stock** αντιστοίχως.

π.χ. το $K_3[Fe(CN)_6]$ θα ονομασθεί ως εξακυανο-σιδηρικό (III) κάλιο κατά Stock ή ως εξακυανό-σιδηρικό (3-) κάλιο κατά Ewens - Basset.

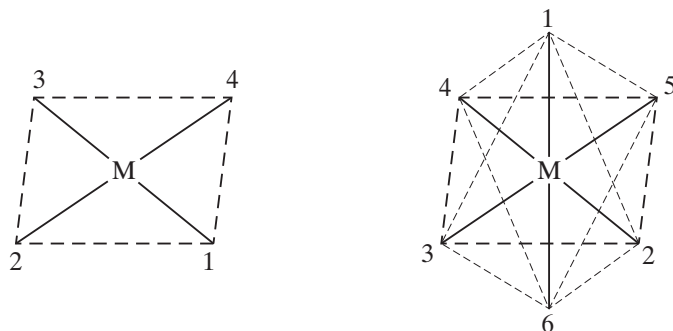
IV. Ο αριθμός των ομοίων υποκαταστατών υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τετρα- κ.λπ. ή τα πολλαπλασιαστικά προθέματα δις-, τρις-, τετράκις- κ.λπ.

π.χ. $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]Cl_3$ τριχλωριούχο τρις(αιθυλενοδιαμινο)κοβάλτιο (III).

V. Πριν από την ονομασία του συμπλόκου μπορούμε να θέσουμε τα προθέμα-

τα cis, trans, fac, mer, προκειμένου να υποδηλώσουμε τη δομή αυτού π.χ. cis-διαμινωδιχλωρολευκόχρυσος (II).

Η ονοματολογία των cis και trans ισομερών διευκολύνεται αν ακολουθήσουμε το σύστημα της αριθμίσσεως των θέσεων των ligands. Έτσι π.χ. στα επίπεδα τετραγωνικά η αριθμηση γίνεται κατά τη φορά των δεικτών του ωρολογίου, ενώ στα οκταεδρικά η αριθμηση αρχίζει από την άνω αξονική θέση, ακολουθούν οι ισημερινές θέσεις από εμπρός δεξιά προς τα αριστερά και τελειώνει με την κάτω αξονική θέση, (Σχήμα 1.3.1).



Σχήμα 1.3.1. Αρίθμηση των θέσεων σε επίπεδα τετραγωνικά και οκταεδρικά σύμπλοκα.

Η ένωση $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ θα ονομασθεί cis- ή trans- διαμινωδιχλωρολευκόχρυσος (II) και 1,2- ή 1,3-διαμινωδιχλωρολευκόχρυσος (II) αντίστοιχα.

Η ένωση $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ θα ονομασθεί cis- ή trans- τετραμινωδιχλωροκοβάλτιο (II) και 1,2- ή 1,6-τετραμινωδιχλωροκοβάλτιο (II).

VI. Όταν ένα ligand ενώνεται με δύο διαφορετικά κεντρικά άτομα ή ιόντα σχηματίζοντας γέφυρα, τότε πριν από το όνομα του ligand τίθεται το ελληνικό γράμμα μ.

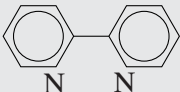
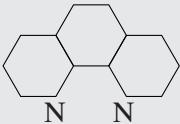
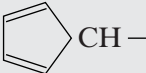

π.χ. το σύμπλοκο ιόν $[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \langle \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ θα το ονομάσουμε μ-αμιδο-μ-νιτρο-δισ(τετραμिनωκοβάλτιο (III)) ή μ-αμιδο-μ-νιτρο-οκταμινωδικοβάλτιο (III).

VII. Για να διευκολυνθεί η γραφή συμπλόκων με πολύπλοκα ή πολυδραστικά ligands χρησιμοποιούνται διάφορες συντομογραφίες π.χ. για την αιθυλενοδιαμίνη χρησιμοποιείται η συντομογραφία en. Στον πίνακα 1.3.1 δίνονται ο τύπος, η ονομασία και η συντομογραφία μερικών συνήθων ligands. Όταν χρησιμοποιούμε συντομογραφίες θα πρέπει να τις θέτουμε σε παρένθεση για να αποφεύγονται συγχύσεις π.χ. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ και όχι $[\text{Coen}_3]^{3+}$.

Πίνακας 1.3.1 Τύπος, ονομασία και συντομογραφία μερικών συνήθων ανόργανων και οργανικών ligands.

Τύπος	Ονομασία	
F^-	φθορο	fluoro
Cl^-	χλωρο	chloro
Br^-	βρωμο	bromo
I^-	ιωδο	iodo
O^{2-}	οξο	oxo
O_2^{2-}	υπεροξο	peroxo
S^{2-}	θειο	thio
S_2^{2-}	δισουλφιδο	disulfido
HS^-	μερκαπτο	mercapto
OH^-	υδροξο	hydroxo
H_2O	υδατο	aqua
NH_3	αμινο	ammine
H_2N	αμιδο	amido
NO	νιτροξυλο	nitrosyl
CO	καρβονυλο	carbonyl
N_3^-	αζιδο	azido
CN^-	κυανο	cyano
NCO^-*	κυανατο	cyanato
$*NCO^-$	ισοκυανατο	isocyanato
NCS^-*	θειοκυανατο	thiocyanato
$*NCS^-$	ισοθειοκυανατο	isothiocyanato
AsO_4^{3-}	αρσενατο	arsenato
PO_4^{3-}	φωσφατο	phosphato
SO_4^{2-}	σουλφατο	sulfato
NO_3^-	νιτρατο	nitrato
CO_3^{2-}	καρμπονατο	carbonato
ClO_3^-	χλωρατο	chlorato
ClO_4^-	υπερχλωρατο	perchlorato
ClO_2^-	χλωριτο	chlorito
O_2N^-	νιτρο	nitro
ONO^-	νιτωδο	nitrito
SO_2	σουλφοξυλάτο	
N	αζωτο	nitrogen
H	υδριδο	hydrido
PF_4^-	τετραφθοροφωσφατο	tetrafluorophosphato
SF_4^{2-}	τετραφθοροσουλφατο	tetrafluorosulfato

Πίνακας 1.3.1 (Συνέχεια)

Τύπος	Ονομασία		
C_5H_5N	πυριδινό	pyridine	py
CH_3CO^-	ακετυλο	acetyl	Ac
CH_3COO^-	ακετατο	acetato	ac
CH_3CONH^-	ακεταμιδο	acetamido	
CH_3O^-	μεθοξυ	methoxo	
$C_6H_5^-$	φαινυλο	phenyl	ph
	2, 2'-διπυριδυλο	2, 2'-bipyridine	bpy
$(C_6H_5)_3P$	τριφαινυλοφωσφινό	triphenylphosphine	trp
$H_2NCH_2CH_2NH_2$	αιθυλενοδιαμινο	ethylenediamine	en
$CH_3COCH_2COCH_3$	ακετυλακετόνο	acetylacetonone	Hacac
$CH_3COCHCOCH_3$	ακετυλακετόνατο	acetylacetonato	acac
	1, 10-φαινανθρολίνο	1, 10-phenanthroline	phen
$\left. \begin{array}{l} HOOC-COOH \\ HOOC-COO^- \\ ^-OOC-COO^- \end{array} \right\}$	οξάλατο	oxalato	H_2ox Hox ox
C_6H_6	βενζόλο	benzen	bz
C_2H_4	αιθυλενο	ethylene	
	κυκλοπενταδιενυλο	cyclopentadienyl	cpd
	κυκλοπενταδιενο	cyclopentadiene	cp
C_8H_8	κυκλοοκτατετραενο	cyclooctatetraene	COT
$HN(C_2H_4NH_2)_2$	διαθυλενοτριαμινο	diethylentriamine	dien

2^ο Κεφάλαιο

ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

2.1. Γενικά

Ο πολύ μεγάλος αριθμός των ενώσεων συναρμογής καθώς και οι μεγάλες διαφορές στη σύσταση, στις ιδιότητες και στη χημική τους συμπεριφορά καθιστούν εξαιρετικά δύσκολη την ταξινόμηση αυτών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ύπαρξη σχέσεων μεταξύ δομής και ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών, που οδηγούν σε ένα σύστημα ταξινόμησης των συμπλόκων.

Ένας καθοριστικός παράγοντας της δομής ενός συμπλόκου είναι ο αριθμός συναρμογής, δηλαδή ο αριθμός των ligands που είναι συναρμοσμένα με το κεντρικό άτομο. Με τον αριθμό συναρμογής στενά συνδέεται και το γεωμετρικό σχήμα ή **πολύεδρο συναρμογής** του συμπλόκου. Με τη βοήθεια του αριθμού συναρμογής μπορούμε με απλό τρόπο να ταξινόμησουμε τις ενώσεις αυτές, δεδομένου ότι όλα τα σύμπλοκα ενός ορισμένου μεταλλικού ιόντος με τον ίδιο αριθμό συναρμογής έχουν παραπλήσιες μαγνητικές ιδιότητες και παρόμοια ηλεκτρονικά φάσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν μερικές γνωστές γεωμετρικές διατάξεις των ligands γύρω από το κεντρικό ιόν, που αντιστοιχούν σε αριθμούς συναρμογής από 2 μέχρι 9.

2.2. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής δύο

Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής δύο είναι αριθμητικώς πολύ λίγα και περιορίζονται μόνο στα σύμπλοκα των μονοσθενών ιόντων των στοιχείων της I_B

ομάδας, Cu^+ , Ag^+ και Au^+ . Τα σύμπλοκα αυτά έχουν το γενικό τύπο ML_2 , όπου M ένα από τα προαναφερθέντα ιόντα και L ένα μονοδραστικό ligand. π.χ. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, και $[\text{AuCl}_2]^-$. Επίσης αριθμός συναρμογής δύο παρουσιάζεται και σε διάφορα τριαλογονίδια, π.χ. $[\text{BrCl}_2]^-$, $[\text{I}_3]^-$ κ.ά. Ορισμένα κατιόντα όπως $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_2]^+$ κ.ά. αν και παρουσιάζουν γραμμική διάταξη, μόνο φαινομενικά έχουν αριθμό συναρμογής δύο, διότι το μεταλλικό ιόν στην πράξη συναρμόζεται με τα άτομα οξυγόνου άλλων κατιόντων, ώστε ο πραγματικός αριθμός συναρμογής να είναι πολύ μεγαλύτερος από δύο.

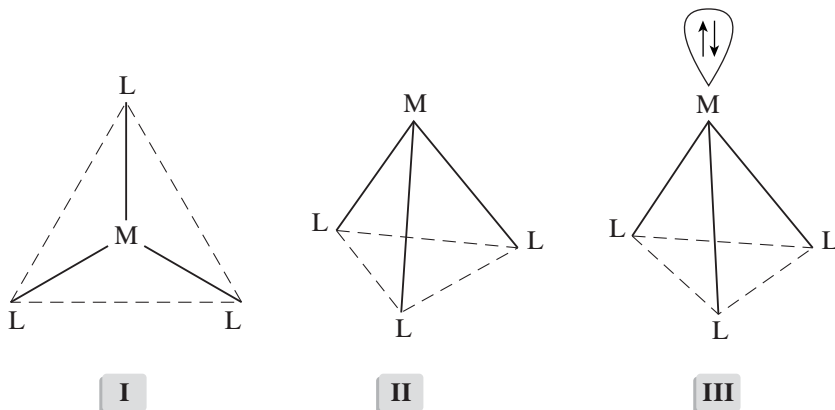
Τα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής δύο παρουσιάζουν όλα γραμμική διάταξη, σχήμα 2.2.1.



Σχήμα 2.2.1. Πολύεδρο συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής δύο.

2.3. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τρία

Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τρία είναι σπάνια. Μερικά παραδείγματα τέτοιων συμπλόκων είναι οι ενώσεις $[\text{Cr}(\text{NR}_2)_3]$ και $[\text{Fe}(\text{NR}_2)_3]$, όπου $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, ClF_3 , BrF_3 κ.ά. τα ιόντα MO_3^- , όπου $\text{M} = \text{Cl}$, Br , I , και άλλα ιόντα, όπως $[\text{HgI}_3]^-$. Για τα σύμπλοκα αυτά υπάρχουν δύο δυνατές διατάξεις η **επίπεδη τριγωνική**, με το κεντρικό ιόν στο κέντρο ισοπλεύρου τριγώνου και τα τρία ligands στις κορυφές του και η **τριγωνική πυραμιδική**, με το κεντρικό ιόν στην κορυφή τριγωνικής πυραμίδας και τα τρία ligands στις κορυφές της βάσης. Η συμμετρία των διατάξεων αυτών είναι D_{3h} και C_{3v} αντιστοίχως.



Σχήμα 2.3.1. Πολύεδρα συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τρία. I = επίπεδη τριγωνική, II = τριγωνική πυραμιδική, III = ψευδοτετραεδρική δομή.

Διάφορες ενώσεις ή και ιόντα του τύπου MB_3 π.χ. ClO_3^- , BrO_3^- , NH_3 , NR_3 , AsH_3 , OR_3^+ κ.ά., έχουν δομή τριγωνική πυραμιδική με το κεντρικό άτομο στην κορυφή τριγωνικής πυραμίδας, όπου βρίσκεται και ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου, έτσι ώστε τα τέσσερα συνολικώς ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο να έχουν τετραεδρική διάταξη, γι' αυτό και η δομή αυτή ονομάζεται και **ψευδοτετραεδρική**.

Σε σπάνιες περιπτώσεις, όπως π.χ. στα ClF_3 και BrF_3 τα μόρια έχουν σχήμα T δηλαδή $F-X-F$ και συμμετρία C_{2v} .



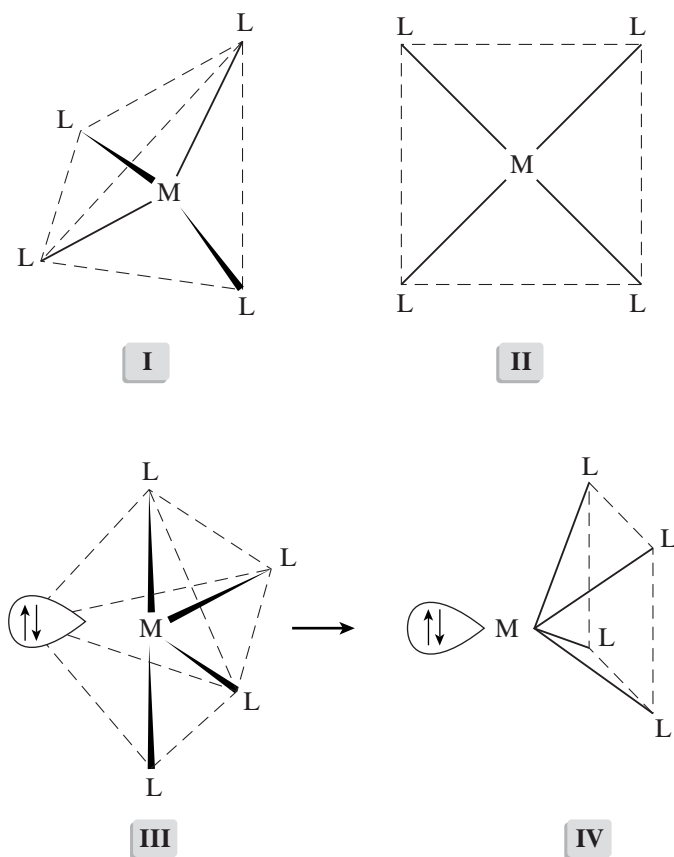
2.4. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τέσσερα

Τα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τέσσερα παρουσιάζουν μεγάλη σημασία για τη Χημεία, καθότι πολύ μεγάλος είναι ο αριθμός τους και είναι σύμπλοκα τόσο των μεταβατικών, όσο και των στοιχείων των κυρίων ομάδων. Στα σύμπλοκα αυτά τρεις κυρίως είναι οι διατάξεις των ligands: η **τετραεδρική**, με το κεντρικό άτομο στο κέντρο τετραέδρου και τα ligands στις κορυφές του, η **επίπεδη τετραγωνική**, με το κεντρικό άτομο στο κέντρο τετραγώνου και τα ligands στις κορυφές του και η **δισφηνοειδής** ή παραμορφωμένη τετραεδρική, η οποία εμφανίζεται, όταν υπάρχει ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο.

Ιδιαίτερης σημασίας είναι τα **τετραεδρικής** δομής σύμπλοκα, τα οποία στην ιδανική περίπτωση έχουν T_d συμμετρία. Παραδείγματα τετραεδρικών συμπλόκων είναι $[BF_4]^-$, $[BeF_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$ κ.ά.

Πολλά μεταβατικά στοιχεία στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα σχηματίζουν τετραεδρικά σύμπλοκα, όπως $[TiCl_4]$, $[CrO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$. Επίσης χλωρίδια μεταβατικών στοιχείων διαλυόμενα σε πυκνό HCl σχηματίζουν τετραεδρικά σύμπλοκα, όπως $[FeCl_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$ κ.ά.

Γενικώς όταν το κεντρικό άτομο μη μεταβατικού στοιχείου δεν έχει στα τροχιακά της στιβάδας σθένους άλλα ηλεκτρόνια, εκτός από τα τέσσερα ζεύγη, τα οποία σχηματίζουν σ δεσμούς με τα ligands, τότε οι τέσσερις δεσμοί και κατά συνέπεια τα τέσσερα ligands έχουν διάταξη τετραεδρική γύρω από το κεντρικό άτομο. Τετραεδρική διάταξη εμφανίζεται και σε πολλά σύμπλοκα μεταβατικών στοιχείων, όπου όμως παρουσιάζεται και η επίπεδη τετραγωνική διάταξη, διότι τα μεταβατικά στοιχεία μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς και με μερικώς συμπληρωμένα d τροχιακά του κεντρικού ατόμου, οπότε στη στιβάδα σθένους



Σχήμα 2.4.1. Πολύεδρα συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής τέσσερα.
 I = τετραεδρική, II = επίπεδη τετραγωνική, III = διασφηνοειδής,
 IV = τετραγωνική πυραμιδική δομή

υπάρχουν και μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, εκτός από εκείνα που σχηματίζουν δεσμούς με τα ligands.

Σύμπλοκα **επίπεδης τετραγωνικής** δομής σχηματίζουν κυρίως τα μεταβατικά στοιχεία με d^8 ηλεκτρονική διαμόρφωση ρόδιο Rh(I), ιρίδιο Ir(I), παλλάδιο Pd(II), λευκόχρυσος Pt(II) και χρυσός Au(III). π.χ. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{AuF}_4]^-$ κ.ά.

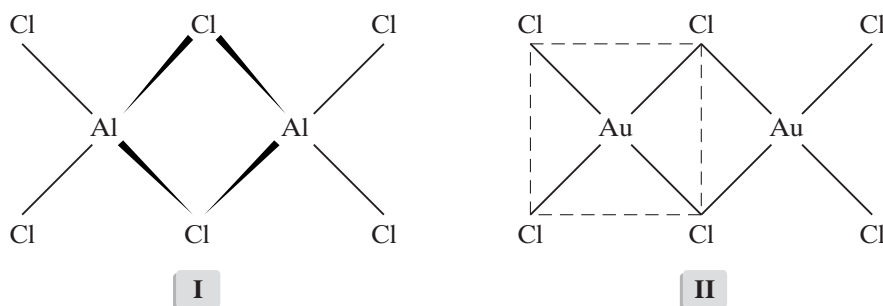
Ενδιαφέρον παρουσιάζει περαιτέρω το Ni(II) με d^8 ηλεκτρονική διαμόρφωση, το οποίο σχηματίζει τόσο τετραεδρικά, όσο και τετραγωνικά σύμπλοκα, π.χ. με διμεθυλογλυοξίμη δίνει το τετραγωνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$.

Σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατή η μετατροπή της τετραεδρικής σε τετραγωνική δομή και αντιστρόφως. Αυτό συμβαίνει όταν οι δύο δομές διαφέ-

ρουν λίγο στη σταθερότητα και εμφανίζεται ιδίως στα σύμπλοκα του Ni(II), του Co(II) και του Cu(II).

Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα σχηματίζουν και στοιχεία των κυρίων ομάδων, όταν τα στοιχεία αυτά έχουν δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στα τροχιακά της στιβάδας σθένους εκτός από τα τέσσερα που σχηματίζουν δεσμούς με τα τέσσερα ligands. Τα δύο αυτά μονήρη ζεύγη βρίσκονται εκατέρωθεν του επιπέδου του μορίου. π.χ. το XeF_4 και το $(\text{ICl}_3)_2$ έχουν επίπεδη τετραγωνική δομή.

Σε ορισμένα σύμπλοκα αν και η σύστασή τους δείχνει αριθμό συναρμογής τρία στην πραγματικότητα λόγω διμερισμού το κεντρικό άτομο έχει τέσσερα αριθμό συναρμογής π.χ. το AlCl_3 στην αέρια φάση είναι $(\text{AlCl}_3)_2$ με τετραεδρική διάταξη, ενώ ο AuCl_3 ως $(\text{AuCl}_3)_2$ έχει επίπεδη τετραγωνική διάταξη.

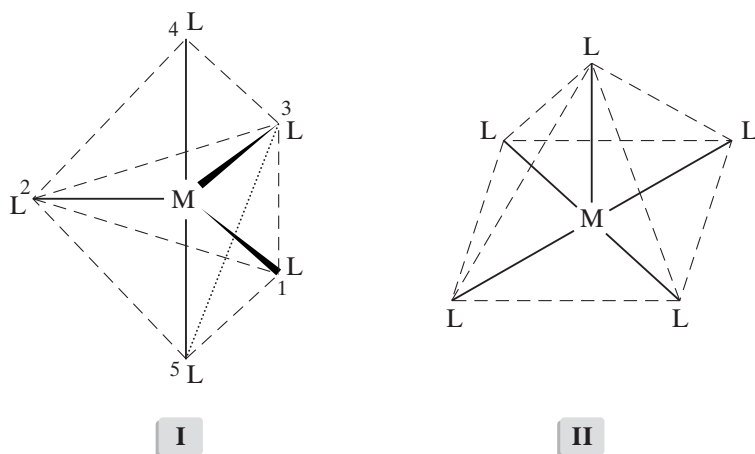


Σχήμα 2.4.2. Τετραεδρική διάταξη ατόμων του χλωρίου γύρω από το αργίλλιο, I. και επίπεδη τετραγωνική γύρω από τον Au II.

Η διοξυνοειδής ή παραμορφωμένη τετραεδρική δομή εμφανίζεται σε σύμπλοκα των στοιχείων των κυρίων ομάδων, στα οποία το κεντρικό άτομο έχει εκτός των τεσσάρων συζευγμένων και ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στα τροχιακά της στιβάδας σθένους του, π.χ. στα ιόντα $[\text{AsCl}_4]^-$, $[\text{SbCl}_4]^-$. Η παραμόρφωση της τετραεδρικής δομής, εάν είναι μεγαλύτερη μπορεί να οδηγήσει σε μία διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας (Σχ. 2.4.1. IV).

2.5. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής πέντε

Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής πέντε δεν είναι τόσο σπάνια, όσο κατ' αρχάς είχε θεωρηθεί. Αντίθετα και αρκετά υπάρχουν και η σημασία τους είναι μεγάλη. Οι ιδανικές διατάξεις των ligands γύρω από το κεντρικό άτομο για τα σύ-



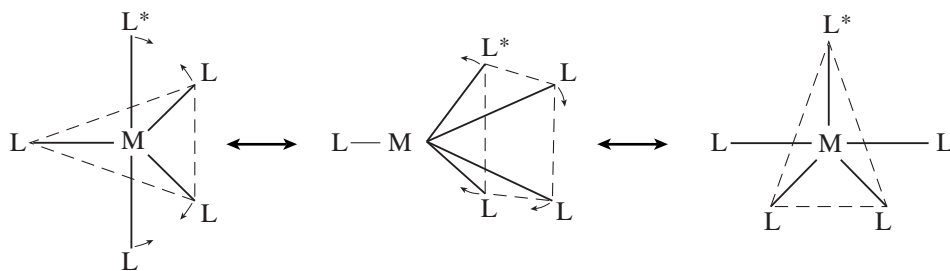
Σχήμα 2.5.1. Πολύεδρα συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής πέντε.
 I = τριγωνική διπυραμιδική και II = τετραγωνική πυραμιδική δομή.

μπλοκα με αριθμό συναρμογής πέντε είναι η τριγωνική διπυραμιδική και η τετραγωνική πυραμιδική (Σχήμα 2.5.1.).

Στην πρώτη περίπτωση οι θέσεις των ligands αντιστοιχούν στις κορυφές τριγωνικής διπυραμίδας. Οι τρεις θέσεις 1, 2, 3 λέγονται ισημερινές, ενώ οι άλλες δύο 4 και 5 αξονικές. Στη δεύτερη περίπτωση αντιστοιχούν σε τετραγωνική πυραμίδα. Το κεντρικό άτομο βρίσκεται στο κέντρο της τριγωνικής διπυραμίδας και στο κέντρο της βάσεως στην τετραγωνική πυραμίδα. Η συμμετρία των διατάξεων αυτών είναι D_{3h} και C_{4v} αντιστοίχως.

Πρέπει να τονισθεί ότι οι δύο δομές από ενεργειακής απόψεως είναι τόσο όμοιες, ώστε χωρίς μεγάλη δυσκολία μετατρέπεται η μία στην άλλη. Σε πολλές περιπτώσεις οι δύο δομές δείχνουν παρόμοια θερμοδυναμική σταθερότητα, ώστε να μην είναι δυνατό να προβλέψουμε ποια από τις δύο θα σχηματισθεί κατά την παρασκευή ενός ορισμένου συμπλόκου. Σαν εξαίρεση θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι σύμπλοκα που περιέχουν ligands με ισχυρό π-δεσμό προτιμούν την τριγωνική διπυραμιδική διάταξη.

Σε μερικές ενώσεις συναρμογής με αριθμό συναρμογής πέντε έχει δειχθεί ότι μπορούν να αλλάξουν εύκολα θέση τα ligands που βρίσκονται σε μη ισοδύναμες θέσεις· π.χ. αξονικά ligands μπορούν να γίνουν ισημερινά και αντιστρόφως. Αυτό γίνεται διότι η τριγωνική διπυραμιδική διάταξη μετατρέπεται σε τετραγωνική πυραμιδική και αυτή πάλι σε τριγωνική διπυραμιδική (Σχήμα 2.5.2.) οπότε κατά τις μετατροπές αυτές το αξονικό ligand L^* γίνεται ισημερινό και αντιστρόφως. Οι μετατροπές αυτές γίνονται τόσο εύκολα ώστε στη συνήθη θεο-



Σχήμα 2.5.2. Μεταποτίσεις των ligands ώστε η τριγωνική διπυραμιδική διάταξη να μεταπέσει σε τετραγωνική πυραμιδική και αντιστρόφως.

μοκρασία να μη μπορεί να γίνει φασματοσκοπική διάκριση των ισημερινών και των αξονικών ligands. Έτσι το φάσμα $^{19}\text{F-NMR}$ του PF_5 δίνει μόνο ένα σήμα, ενώ αναμένονται δύο, ένα για τα ισημερινά και ένα για τα αξονικά.

Εκτός από τις δύο αυτές ακραίες δομές (τριγωνική διπυραμιδική και τετραγωνική πυραμιδική) είναι δυνατόν να σχηματισθούν σύμπλοκα, η δομή των οποίων βρίσκεται μεταξύ αυτών των δύο δομών. Αυτό κυρίως εμφανίζεται σε χηλικές ενώσεις, διότι το χηλικό ligand προκαλεί παραμορφώσεις στις γωνίες δεσμών μετάλλου - ligand.

Παραδείγματα συμπλόκων με τριγωνική διπυραμιδική δομή είναι: $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{I}]^+$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ κ.ά., ενώ με τετραγωνική πυραμιδική δομή είναι: $[\text{SbCl}_5]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ κ.ά. Στο τελευταίο σύμπλοκο το άτομο του οξυγόνου κατέχει την κορυφή της πυραμίδας.

Μία χαρακτηριστική ιδιότητα των συμπλόκων με τετραγωνική πυραμιδική διάταξη είναι η μετατροπή τους σε οκταεδρικά, όταν ένα ligand καταλάβει την κενή αξονική θέση. Σ' αυτή τη μετατροπή της δομής τους οφείλονται και οι μικρές μεταβολές που παρατηρούνται στα ηλεκτρονικά φάσματα του συμπλόκου $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, όταν αυτά ληφθούν σε διάφορα διαλυτικά μέσα, οπότε ένα μόριο του διαλυτικού καταλαμβάνει την κενή αξονική θέση, συνδεόμενο ασθενώς με το κεντρικό άτομο, το V.

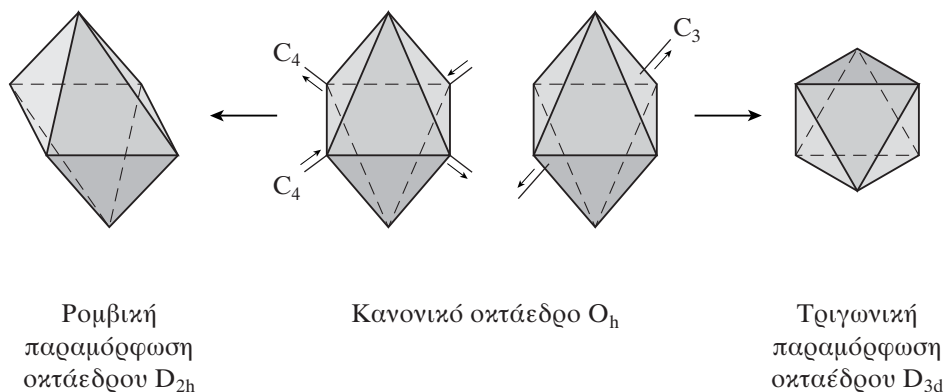
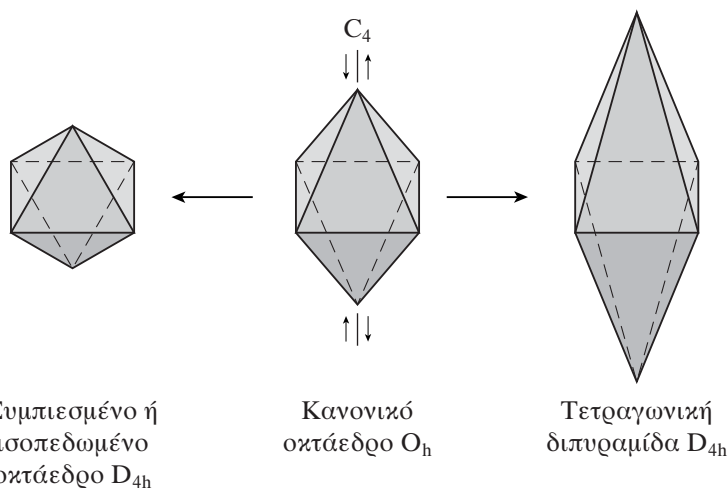
Στην τριγωνική διπυραμιδική διάταξη τα πλέον ηλεκτραρνητικά ligands καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις (**κανόνας του Bent**).

2.6. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής έξι

Το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων συναρμογής έχει αριθμό συναρμογής έξι. Τα έξι ligands βρίσκονται στις κορυφές οκταέδρου (συμμετρία O_h). Σύμπλοκα αυτής της κατηγορίας είναι τα πρώτα που μελετήθηκαν από τον Werner

και τους συνεργάτες του στα τέλη του 19ου και στις αρχές του 20ου αιώνα. Τα σύμπλοκα όμως με κανονική οκταεδρική δομή είναι πολύ λίγα, ενώ στα περισσότερα το οκτάεδρο εμφανίζεται παραμορφωμένο. Οι σπουδαιότερες παραμορφώσεις είναι οι εξής:

α) Τετραγωνική παραμόρφωση. Τα ligands που βρίσκονται στις κορυφές από όπου διέρχεται ο άξονας C_4 πλησιάζουν ή απομακρύνονται μεταξύ τους. Έτσι όταν πλησιάζουν προκύπτει ένα «συμπιεσμένο ή ισοπεδωμένο» οκτάεδρο με συμμετρία D_{4h} , ενώ όταν απομακρύνονται προκύπτει μία *τετραγωνική διπυραμίδα ή εκτεταμένο οκτάεδρο*.



Σχήμα 2.6.1. Σχηματική παρουσίαση των σπουδαιότερων παραμορφώσεων του οκταέδρου· τετραγωνικής, ρομβικής και τριγωνικής.

β) Ρομβική παραμόρφωση. Η παραμόρφωση γίνεται κατά τους δύο C_4 άξονες ώστε τελικά οι τρεις C_4 άξονες να έχουν διαφορετικό μήκος (συμμετρία D_{2h}).

γ) Τριγωνική παραμόρφωση. Η παραμόρφωση γίνεται κατά τον άξονα C_3 με πλησίασμα ή απομάκρυνση των ligands, οπότε το οκταέδρου μεταπίπτει σε ένα τριγωνικό αντιπρίσμα, με συμμετρία D_{3d} .

Οι ανωτέρω παραμορφώσεις δείχνονται στο σχήμα 2.6.1.

Άλλη μία εξαιρετικά σπάνια παραμόρφωση του οκταέδρου οδηγεί σε ένα τριγωνικό πρίσμα, με συμμετρία D_{3h} . Τέτοια δομή διαπιστώθηκε τελευταίως στο MoS_2 και WS_2 , καθώς και ορισμένα σύμπλοκα του Nb και Ta, των τύπων MNb_3S_6 και MTa_3S_6 , όπου $M = Fe, Co, Ni, Mn$.

Σύμπλοκα με οκταεδρική δομή σχηματίζουν τόσο τα στοιχεία των κυρίων ομάδων όσο και τα μεταβατικά. Παραδείγματα τέτοιων συμπλόκων είναι $[PCl_6]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ κ.ά.

2.7. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής επτά

Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής επτά είναι σχετικά ολιγάριθμα και είναι γνωστές τρεις διατάξεις:

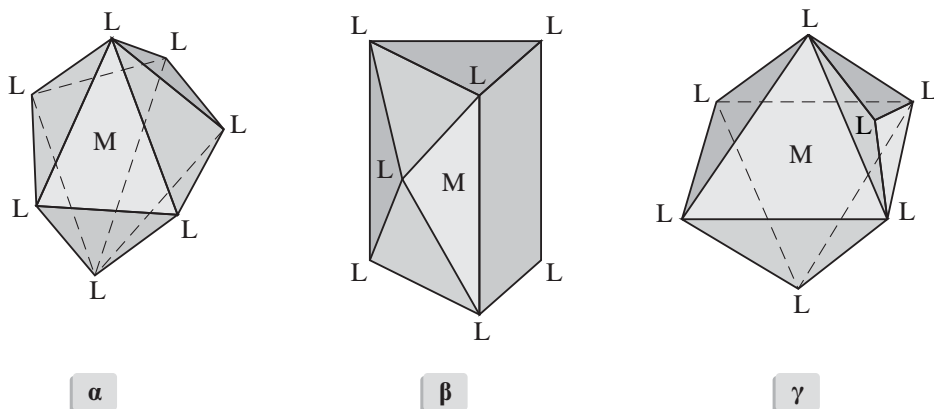
α. Πενταγωνικής διπυραμίδας, συμμετρίας D_{5h} , όπου τα πέντε ligands καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις και τα άλλα δύο τις αξονικές (σχήμα 2.7.1α), π.χ. $Na_3[ZrF_7]$, $[UF_7]^{3-}$, $[UO_2F_5]^{3-}$ κ.ά.

β. Παραμορφωμένου τριγωνικού πρίσματος, συμμετρίας C_{2v} , όπου τα έξι ligands είναι στις κορυφές τριγωνικού πρίσματος και το έβδομο έξω από το κέντρο μίας τετράγωνης πλευράς του πρίσματος. Μπορούμε να πούμε ότι το γεωμετρικό σχήμα στα σύμπλοκα αυτά προκύπτει από τη συνένωση ενός τριγωνικού πρίσματος και μίας τετραγωνικής πυραμίδας, βάση της οποίας είναι μία τετράγωνη πλευρά του πρίσματος (σχήμα 2.7.1 β), π.χ. $[TaF_7]^{3-}$, $(NH_4)_3[ZrF_7]$.

Η διαφορά στη δομή μεταξύ $Na_3[ZrF_7]$ και $(NH_4)_3[ZrF_7]$ οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στο σχηματισμό γέφυρας υδρογόνου που παρουσιάζει το άλας με αμμώνιο. Η γέφυρα υδρογόνου $H...F$ προκαλεί παραμόρφωση της πενταγωνικής διπυραμίδας προς παραμορφωμένο πρίσμα.

γ. Παραμορφωμένου οκταέδρου, συμμετρίας C_{3v} , όπου τα έξι ligands είναι στις κορυφές οκταέδρου και το έβδομο έξω από το κέντρο μίας πλευράς του. Το

σχήμα δηλαδή στην περίπτωση αυτή προκύπτει από τη συνένωση ενός οκταέδρου και μίας τριγωνικής πυραμίδας, βάση της οποίας είναι μία πλευρά του οκταέδρου (σχήμα 2.7.1.γ) π.χ. το ιόν $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ που είναι ισοηλεκτρονικό με το $[\text{ZnF}_7]^{3-}$ καθώς και μερικά οξειδία των λανθανίδων παρουσιάζουν τέτοια διάταξη.

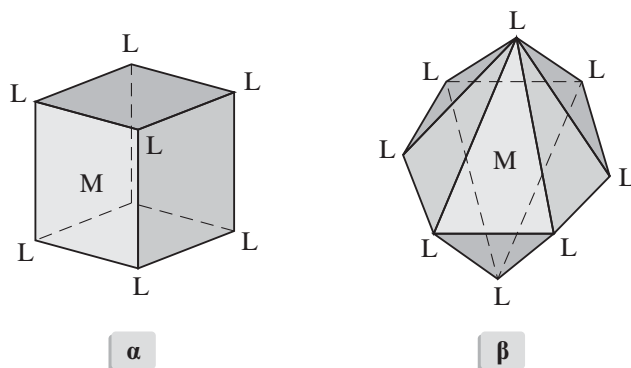


Σχήμα 2.7.1. Πολύεδρα συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής επτά.
 α = πενταγωνική διπυραμίδα, β = παραμορφωμένο τριγωνικό πρίσμα.
 γ = παραμορφωμένο οκτάεδρο.

2.8. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής οκτώ

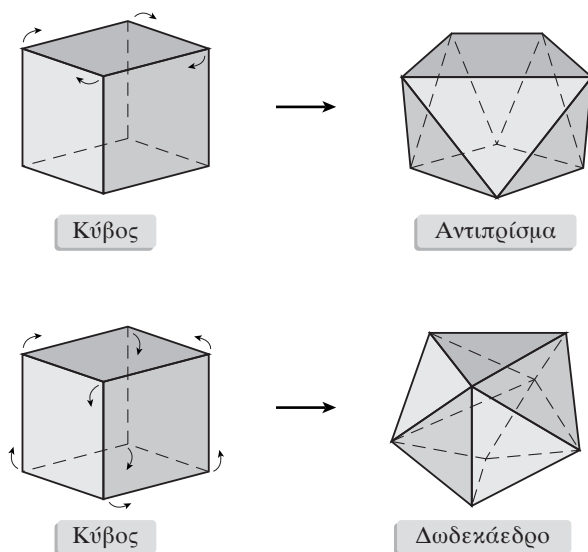
Στα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής οκτώ είναι δυνατές οι δομές του κύβου, του τετραγωνικού αντιπρίσματος, του δωδεκαέδρου και της εξαγωνικής διπυραμίδας.

Σύμπλοκα με **κυβική διάταξη** των ligands και συμμετρία O_h (σχήμα 2.8.1α) είναι σπάνια, π.χ. τα $[\text{UF}_8]^{3-}$, $[\text{NpF}_8]^{3-}$, $[\text{PaF}_8]^{3-}$ στα άλατά τους με Na. Επίσης σπάνια είναι και η διάταξη της **εξαγωνικής διπυραμίδας**, με συμμετρία D_{6h} και περιορίζεται μόνο σε μερικά σύμπλοκα των ακτινίδων, όπως π.χ. το ανιόν $[\text{UO}(\text{acac})_3]^-$, στο οποίο τα δύο άτομα οξυγόνου κατέχουν τις δύο αξονικές θέσεις και είναι ισχυρά συνδεδεμένα με το κεντρικό άτομο, το άτομο του U. Ιδανική **εξαγωνική διπυραμιδική** διάταξη δεν παρατηρήθηκε ακόμη. Εάν οι αποστάσεις μεταξύ των έξι ισημερινών ligands είναι ίσες, τότε το εξάγωνο παρουσιάζεται κυματοειδώς παραμορφωμένο, ενώ αν το εξάγωνο είναι επίπεδο, τότε οι αποστάσεις των ligands είναι εναλλάξ μικρότερες και μεγαλύτερες.



Σχήμα 2.8.1. Κανονικά πολύεδρα συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής οκτώ, α = κύβος, β = εξαγωνική διπυραμίδα.

Συνηθέστερες είναι οι διατάξεις του **τετραγωνικού αντιπρίσματος** και του **δωδεκαέδρου** με συμμετρία D_{4d} και D_{2d} αντιστοίχως, οι οποίες προέρχονται από παραμόρφωση του κύβου, όπως δείχνεται στο σχήμα 2.8.2. Η διάταξη του τετραγωνικού αντιπρίσματος φαίνεται ότι είναι σταθερότερη από του κύβου, διότι είναι γνωστά αρκετά σύμπλοκα, όπως $[TaF_8]^{3-}$, $[ReF_8]^{3-}$, $[Zr(acac)_4]$ κ.ά.



Σχήμα 2.8.2. Πολύεδρα συναρμογής για σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής οκτώ, προερχόμενα από παραμόρφωση του κύβου.

Διάταξη δωδεκαέδρου παρουσιάζεται σε σύμπλοκα όπως $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ και σε σύμπλοκα, των οποίων τα ligands είναι διδραστικά και τα άτομα - δότες του ligand απέχουν πολύ λίγο μεταξύ τους (π.χ. NO_3^- , O_2^{2-}). Τέτοια σύμπλοκα είναι $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ κ.ά.

2.9. Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής εννέα

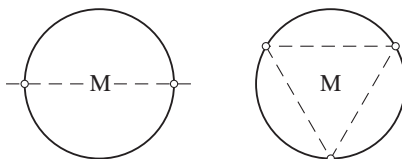
Στα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής εννέα από όλες τις δυνατές διατάξεις εμφανίζεται μόνο εκείνη, κατά την οποία τα έξι ligands κατέχουν κορυφές τριγωνικού πρίσματος και τα άλλα τρία βρίσκονται έξω από τα κέντρα των τριών τετραγώνων πλευρών του πρίσματος. Το σχήμα αυτό μπορούμε να φαντασθούμε ότι προέρχεται από ένα τριγωνικό πρίσμα και τρεις τετραγωνικές πυραμίδες, βάσεις των οποίων είναι οι τρεις τετράγωνες πλευρές του πρίσματος. Η διάταξη αυτή παρουσιάζει συμμετρία D_{3d} και εμφανίζεται σε σύμπλοκα των λανθανίδων με H_2O , όπως $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, σε ένυδρα άλατα του Sr^{2+} , στο ιόν $[\text{ReH}_9]^{2-}$ και σε μερικά άλλα.

Σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής μεγαλύτερο του εννέα πολύ δύσκολα σχηματίζονται και προέρχονται από τη συναρμογή μικρών ligands με οκτώδη και βαρέα άτομα και τούτο διότι παρουσιάζεται έντονη στερεοχημική παρεμπόδιση κατά τη διευθέτηση πολλών ligands γύρω από ένα κεντρικό ιόν. Το φαινόμενο αυτό σε μικρότερο βαθμό εμφανίζεται ήδη στα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής επτά μέχρι εννέα.

2.10. Θεωρία των Gillespie–Nyholm για τη δομή των συμπλόκων

Οι Gillespie και Nyholm το 1967 διατύπωσαν μία θεωρία, η οποία έδινε τη δυνατότητα να εξηγήσουμε ή και να προβλέψουμε τη δομή των μορίων από τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους που βρίσκονται γύρω από ένα άτομο. Η θεωρία αυτή επαληθεύτηκε στα μόρια στοιχείων των κυρίων ομάδων, γι' αυτό και πολλοί τη θεωρούν ισάξια με τη θεωρία του υβριδισμού. Και στα σύμπλοκα όμως εφαρμόστηκε με μεγάλη επιτυχία. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τα ζεύγη των ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους ενός ατόμου, τα οποία μπορεί να είναι μονήρη ή συζευγμένα, διευθετούνται έτσι ώστε οι απώσεις μεταξύ τους να είναι οι ελάχιστες. Για να κατανοήσουμε τη θεωρία αυτή δεχόμαστε τα ζεύγη των ηλεκτρονίων ως «σημεία», τα οποία μπορούν να κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια μίας σφαίρας, το κέντρο της οποίας κατέχει το μελετούμενο άτομο.

Επειδή τα «σημεία» απωθούνται μεταξύ τους, θα τοποθετηθούν έτσι ώστε οι αποστάσεις μεταξύ τους να γίνουν μεγαλύτερες, οπότε οι απώσεις θα είναι οι μικρότερες.



Σχήμα 2.10.1 Διευθέτηση δύο ή τριών ζευγών ηλεκτρονίων στη στιβάδα σθένους ατόμου *M*.

Έτσι	2	ζεύγη	ηλεκτρονίων	θα	διευθετηθούν	γραμμικά
	3	»	»	»	»	επίπεδα τριγωνικά
	4	»	»	»	»	τετραεδρικά
	6	»	»	»	»	οκταεδρικά

Η διευθέτηση αυτή γίνεται μόνον όταν όλα τα ζεύγη των ηλεκτρονίων ανήκουν σε δεσμούς που ενώνουν ίδια άτομα. Εάν οι δεσμοί ενώνουν διαφορετικά άτομα ή ομάδες παρατηρούνται αποκλίσεις από τις θεωρητικές αυτές διευθετήσεις, διότι οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ζευγών ηλεκτρονίων μεταβάλλονται κατά τη σειρά

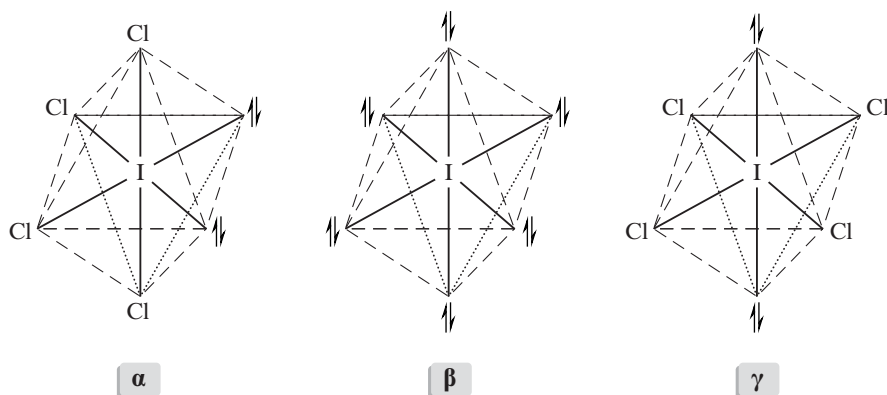
$$\text{μονήρες} - \text{μονήρες} > \text{μονήρες} - \text{συζευγμένο} > \text{συζευγμένο} - \text{συζευγμένο}$$

Η σειρά αυτή εξηγείται με την παραδοχή ότι το ηλεκτρονικό νέφος στο μονήρες ζεύγος είναι πλησιέστερα προς τον πυρήνα, από ότι στο συζευγμένο, διότι στο συζευγμένο έλκεται και από το δεύτερο πυρήνα.

Φυσικά την τελική διευθέτηση των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από ένα κεντρικό άτομο επηρεάζουν και άλλοι παράγοντες όπως π.χ. το μέγεθος των ατόμων ή ομάδων που συνδέονται με το κεντρικό άτομο, η ηλεκτραρνητικότητα τους, η πόλωση των δεσμών, η ισχύς των δεσμών κ.ά. Έτσι π.χ. στην ένωση $[\text{F}_3\text{BNMe}_3]$ η διευθέτηση των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το άτομο του B είναι τετραεδρική, αλλά οι γωνίες δεσμών δεν είναι ίσες διότι οι απώσεις των ζευγών ηλεκτρονίων των δεσμών B-F και B-N είναι διαφορετικές από εκείνες των δεσμών B-F και B-F.

Ας θεωρήσουμε το σύμπλοκο ιόν $[\text{ICl}_4]^-$ και ας προσπαθήσουμε να αποφανθούμε για τη δομή του. Το κεντρικό άτομο I στο σύμπλοκο αυτό έχει 4 συζευγμένα και 2 μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στη στιβάδα σθένους του. Σύμφωνα με τα ανωτέρω αυτά τα 6 ζεύγη ηλεκτρονίων θα διευθετηθούν οκταεδρικά (σχήμα 2.10.2α), διότι σε οποιαδήποτε άλλη διευθέτηση οι απωστικές δυνάμεις

μεταξύ των ζευγών ηλεκτρονίων θα είναι μεγαλύτερες. Η διευθέτηση συνεπώς των τεσσάρων ατόμων Cl παρουσιάζει δύο δυνατότητες β και γ (σχήμα 2.10.2). Επειδή οι απώσεις μεταξύ των δύο μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερες, αυτά θα διευθετηθούν γραμμικά. Με βάση τα ανωτέρω το πολύεδρο συναρμογής είναι το επίπεδο τετράγωνο, δηλαδή η δομή του συμπλόκου $[ICl_4]^-$ είναι επίπεδη τετραγωνική, πρόβλεψη η οποία επιβεβαιώνεται και από τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 2.10.2 Του συμπλόκου $[ICl_4]^-$ διευθέτηση των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το I, α, και δυνατές δομές αυτού, β και γ.

Θα πρέπει να τονισθεί ότι, όταν υπάρχουν πολλοί υποκαταστάτες γύρω από ένα κεντρικό άτομο, υπάρχουν και διάφοροι τρόποι διευθέτησής τους, η ενέργεια των οποίων διαφέρει ελάχιστα. Γι' αυτό και σύμπλοκα με τον ίδιο αριθμό συναρμογής παρουσιάζουν διάφορα πολύεδρα συναρμογής.

Τη θεωρία Gillespie – Nyholm φαίνεται ότι δεν ακολουθούν τέσσερις κατηγορίες ενώσεων.

- α. Μόρια με ισχυρά πολωμένους δεσμούς.** π.χ. το Li_2O σε αέρια κατάσταση έχει γραμμική δομή και όχι γωνιακή όπως το H_2O . Αυτό συμβαίνει διότι οι δεσμοί $Li-O$ είναι ισχυρά πολωμένοι, ώστε να μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το Li_2O αποτελείται από ιόντα Li^+ και O^{2-} και οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων Li^+ είναι μεγάλες, ώστε αυτά να διευθετούνται τελικώς γραμμικά μαζί με το οξυγόνο.
- β. Μόρια με εκτενώς μετατοπισμένα ηλεκτρονικά συστήματα.** π.χ. το ιόν $[C(CN)_3]^-$, που θα έπρεπε να έχει δομή ανάλογη με της NH_3 , είναι στην πραγματικότητα επίπεδο. Στις περιπτώσεις αυτές δεχόμαστε ότι τα π-ηλεκτρόνια είναι τόσο διάχυτα, ώστε δεν επηρεάζουν τη δομή του μορίου.

Ομοίως το ιόν $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ έχει επίπεδη δομή.

- γ. **Μερικές ενώσεις στοιχείων με ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων.** π.χ. το ιόν $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ αν και έχει 7 ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από το Sb, είναι οκταεδρικό, διότι δεχόμαστε ότι το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων μεταπηδά στο 6s τροχιακό, οπότε τα ηλεκτρόνια αυτά δεν τα αριθμούμε ως ηλεκτρόνια σθένους. Οι περιπτώσεις αυτές παρουσιάζονται σε βαρέα στοιχεία των κυρίων ομάδων. Ομοίως το ιόν $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ έχει οκταεδρική δομή.
- δ. **Ενώσεις των μεταβικών μετάλλων.** Σ' αυτές τα ηλεκτρόνια των d τροχιακών και όταν ακόμη ανήκουν στη στιβάδα σθένους δεν προκαλούν σημαντική επίδραση στη δομή του συμπλόκου. Έτσι σύμπλοκα μεταβατικών στοιχείων με d^8 ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι επίπεδα τετραγωνικά. Πάντως έχει διαπιστωθεί ότι τα περισσότερα μεταβατικά μέταλλα σχηματίζουν κυρίως οκταεδρικά σύμπλοκα και σε πολύ μικρή αναλογία τετραεδρικά ή επίπεδα τετραγωνικά ή άλλης δομής σύμπλοκα, όπως το Cr(III) και Co(III) σχηματίζουν και λίγα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 5: το Co(II), Ni(II) και Cu(II) σχηματίζουν εκτός από τα οκταεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά και τετραεδρικά.

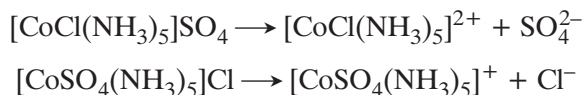
2.11. Ισομέρεια στις σύμπλοκες ενώσεις

Με τον όρο **ισομέρεια** χαρακτηρίζουμε ως γνωστό το φαινόμενο εκείνο, κατά το οποίο ενώσεις που έχουν την ίδια σύσταση παρουσιάζουν διαφορές στις ιδιότητές τους λόγω διαφορετικής συνδέσεως των ατόμων στο μόριο ή λόγω διαφορετικής διευθετήσεως των ατόμων στο χώρο. Το φαινόμενο της ισομέρειας, αν και είναι σύνηθες στις οργανικές ενώσεις, εμφανίζεται περιορισμένα στις ανόργανες ενώσεις. Στις ενώσεις συναρμογής όμως η ισομέρεια αποτελεί ένα σημαντικό και ενδιαφέρον κεφάλαιο. Πολλά σύμπλοκα παρουσιάζονται χημικώς ή βιολογικώς δραστικά, ενώ τα ισομερή τους όχι. Επίσης κατά τη διάλυση των συμπλόκων είναι δυνατόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις αντικαταστάσεων των ligands, ώστε τελικά να προκύψουν διάφορα σύμπλοκα ισομερή προς το αρχικό. Στη συνέχεια θα περιγραφούν σε συντομία τα περισσότερα απαντώμενα είδη ισομέρειας στις σύμπλοκες ενώσεις.

α. Ισομέρεια διαμορφώσεως (conformation isomerism). Εμφανίζεται σε σχετικά περιορισμένο αριθμό μεταλλικών ιόντων και είναι το απλούστερο είδος ισομέρειας, κατά την οποία τα δύο ισομερή παρουσιάζουν διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους. π.χ. η ένωση $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$ εμφανίζεται με τετραεδρική ή trans επίπεδη τετραγωνική δομή.

β. Ισομέρεια ιονισμού (ionisation isomerism). Η ισομέρεια αυτή έγινε η αφορμή για να διατυπώσει ο Werner τη θεωρία του πρωτεύοντος και δευτερεύοντος σθένους στα σύμπλοκα. Η ισομέρεια ιονισμού εμφανίζεται, όταν ένα ιόν μπορεί να βρίσκεται ως ligand ενωμένο με το κεντρικό άτομο ή ως απλό ιόν. π.χ. το σύμπλοκο $[\text{CoClSO}_4(\text{NH}_3)_5]$ υπάρχει σε δύο ισομερή ως $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ και ως $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$. Στο πρώτο το Cl^- είναι ligand και το SO_4^{2-} ελεύθερο ιόν, ενώ στο δεύτερο αντίθετα το SO_4^{2-} είναι ligand και το Cl^- ελεύθερο ιόν.

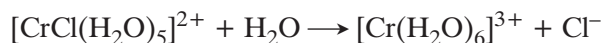
Έτσι σε διάλυμα θα διασταθούν και θα δώσουν



Στο πρώτο διάλυμα με $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ανιχνεύονται τα SO_4^{2-} , ενώ στο δεύτερο με AgNO_3 ανιχνεύονται τα Cl^- . Επίσης μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δύο διαλυμάτων δείχνουν ότι πρόκειται για ηλεκτρολύτη κατιόν $2+/\text{ανιόν } 2-$ στην πρώτη περίπτωση και κατιόν $+/\text{ανιόν } -$ στη δεύτερη περίπτωση.

Ειδική περίπτωση ισομέρειας ιονισμού αποτελεί η ισομέρεια των υδατοσυμπλόκων, των συμπλόκων δηλαδή που έχουν μόρια ύδατος ως ligands. Τα μόρια αυτά του ύδατος μπορούν να αντικατασταθούν ολικώς ή μερικώς από άλλα ιόντα και να καταλάβουν θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα ως ύδωρ κυσταλλώσεως. π.χ. η ένωση $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ έχει απομονωθεί σε στερεά κατάσταση σε τρία ισομερή, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, ιώδους χρώματος, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ανοικτού πρασίνου χρώματος και $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σκούρου πρασίνου χρώματος. Το σύμπλοκο $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ δεν έχει παρασκευασθεί. Η ύπαρξη των ανωτέρω συμπλόκων ιόντων σε υδατικά διαλύματα μπορεί να διαπιστωθεί είτε με καταβύθιση με AgNO_3 , είτε με μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους.

Συχνά όμως τα ισομερή ιονισμού σε υδατικά διαλύματα καταστρέφονται, διότι λαμβάνει χώρα ανταλλαγή των ligands με μόρια του ύδατος π.χ.



Επειδή αυτές οι αντιδράσεις ανταλλαγής λαμβάνουν χώρα κυρίως κατά τη θέρμανση, ο αναλυτικός προσδιορισμός των ιόντων με αντιδράσεις καταβύθισης σε ισομερή ιονισμού πρέπει να διεξάγεται εν ψυχρώ.

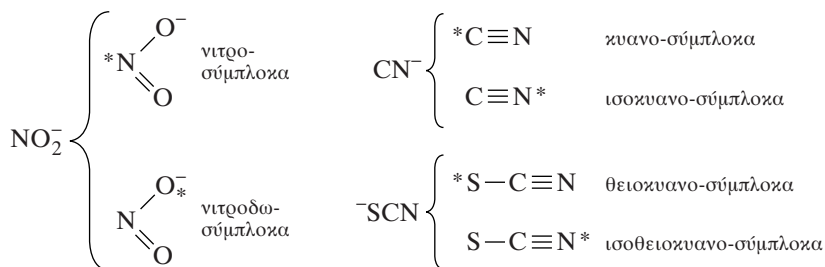
γ. Ισομέρεια συναρμογής (coordination isomerism). Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση της ισομέρειας συναρμογής είναι αμφότερα τα ιόντα, ανιόν και κατιόν, να είναι σύμπλοκα π.χ. στον τύπο $\text{CoCr}(\text{CN})_6(\text{NH}_3)_6$ αντι-

στοιχούν δύο ισομερή: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ και $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

δ. Ισομέρεια πολυμερισμού (polymerisation isomerism). Παρουσιάζεται σε σύμπλοκα του τύπου $[\text{ML}_m]_n$, όπου ο n μεταβάλλεται. Π.χ. στο σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]_n$ όπου $n = 1, 2, 3, 4, 5$ αντιστοιχούν οι σύμπλοκες ενώσεις $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_3$ και $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$. Σε όλα τα σύμπλοκα αυτά η σχέση $\text{Co}:\text{NO}_2:\text{NH}_3$ είναι 1:3:3.

Το είδος αυτό της ισομέρειας μόνο τυπικά μπορεί να θεωρηθεί ως ισομέρεια πολυμερισμού, διότι στην πραγματικότητα πρόκειται περί διαφορετικών συμπλόκων ενώσεων.

ε. Ισομέρεια συνδέσεως (bond isomerism ή salt isomerism). Εμφανίζεται όταν τα ligands είναι **αμφιδραστικά** (ambidentate), δηλαδή έχουν δύο διαφορετικά άτομα – δότες και η συναρμογή μπορεί να γίνει μέσω του ενός ή του άλλου ατόμου. π.χ. τα ιόντα NO_2^- , SCN^- , CN^- μπορούν να συναρμοσθούν με N και O, S και N, C και N αντιστοίχως και να δώσουν διάφορα ισομερή.



Το * δείχνει το άτομο του ιόντος μέσω του οποίου γίνεται η συναρμογή.

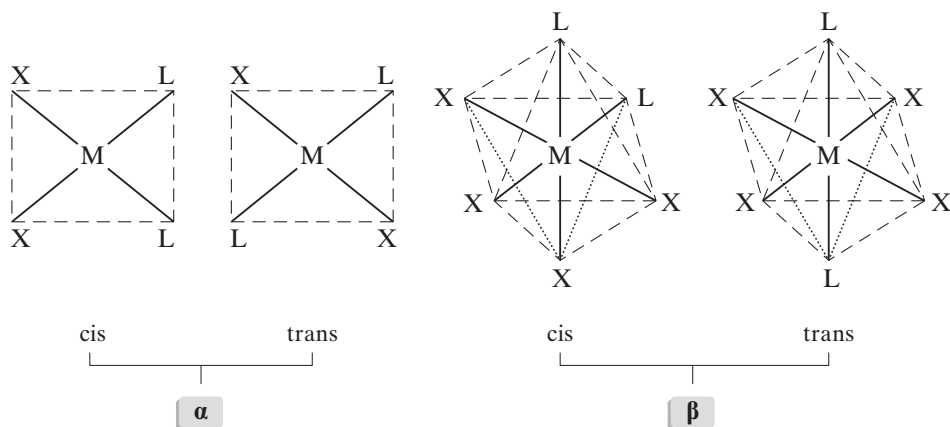
Παραδείγματα ισομερών συνδέσεως είναι: $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ και $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ και $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{SSO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$ και $[\text{Co}(\text{OSO}_2\text{S})(\text{NH}_3)_5]^+$ κ.ά.

στ. Ισομέρεια ligands (ligand isomerism). Παρουσιάζεται όταν τα ligands που σχηματίζουν τα σύμπλοκα είναι ήδη ισομερείς ενώσεις. π.χ. το 1,2-διαμινοπροπάνιο, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ και το 1,3-διαμινοπροπάνιο, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, είναι ισομερείς ενώσεις και συνεπώς και τα σύμπλοκα που θα σχηματίσουν με ένα ιόν, π.χ. $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]^+$ θα είναι ισομερή. Το είδος αυτό της ισομέρειας δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία, διότι τα ισομερή δεν εμφανίζουν διαφορές στη δομή τους ή στους δεσμούς μετάλλου – ligand. Μόνο στην περίπτωση, κατά την οποία τα ligands είναι οπτικώς ισομερή, η ισομέρεια ligands παρουσιάζει κάποιο ενδιαφέρον. Στο ανωτέρω παράδειγμα το σύμπλοκο με 1, 2-διαμινοπρο-

πάνιο υπάρχει σε δύο οπτικώς ισομερείς τύπους, επειδή το ίδιο ligand παρουσιάζει οπτική ισομέρεια.

ζ. Στερεοϊσομέρεια. Η στερεοϊσομέρεια είναι ένα είδος ισομέρειας, όπου τα ligands που συναρμόζονται με το κεντρικό άτομο και οι δεσμοί αυτών είναι ίδιοι, τα ισομερή όμως διαφέρουν μόνο στη διάταξη των ligands στο χώρο. Στη στερεοϊσομέρεια ανήκουν η *cis - trans*, η *fac - mer* και η οπτική ισομέρεια.

i. cis - trans ισομέρεια ή γεωμετρική ισομέρεια. Είναι η πιο συνηθισμένη μορφή στερεοϊσομέρειας και εμφανίζεται στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του τύπου $[MX_2L_2]$ και στα οκταεδρικά σύμπλοκα του τύπου $[MX_4L_2]$ (Σχήμα 2.11.1).



Σχήμα 2.11.1 *cis - trans* ισομερή σε επίπεδα τετραγωνικά (α) και οκταεδρικά σύμπλοκα (β).

Στα *cis* ισομερή οι δύο όμοιοι υποκαταστάστες L βρίσκονται στις πλησιέστερες θέσεις, ενώ στα *trans* στις πιο απομακρυσμένες θέσεις. Η ισομέρεια αυτή στα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 4 παρουσιάζεται μόνο στα επίπεδα τετραγωνικά και όχι στα τετραεδρικά, όπου κάθε κορυφή απέχει εξίσου από τις τρεις άλλες κορυφές.

Η ύπαρξη *cis* και *trans* ισομερών μπορεί να διαπιστωθεί με πειραματικές μεθόδους, όπως η ανάλυση με ακτίνες X και η μέτρηση της διπολικής ροπής. Η ανάλυση με ακτίνες X παρέχει τις ακριβείς αποστάσεις των διαφόρων ατόμων και τις γωνίες των δεσμών, είναι όμως πολύ επίπονη εργασία. Πολύ ευκολότερη είναι η μέτρηση της διπολικής ροπής, από την τιμή της οποίας μέσα σε λίγο χρόνο μπορούμε να αποφανθούμε αν πρόκειται για *cis* ή *trans* ισομερές και αυτό διότι τα *trans* ισομερή παρουσιάζουν 0 ή σχεδόν 0 διπολική ροπή, ενώ

στα *cis* η διπολική ροπή είναι σαφώς μεγαλύτερη.

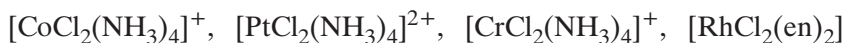
Cis - trans ισομερή παρουσιάζουν και τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα με μη συμμετρικά διδραστικά ligands, όπως π.χ. με τη γλυκίνη:



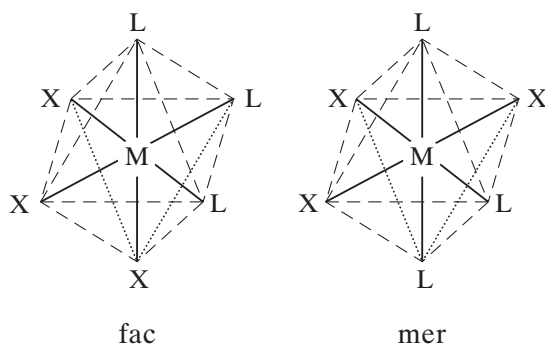
Στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες δεν υπάρχει *cis - trans* ισομέρεια με την έννοια που ανωτέρω αναπτύχθηκε, είναι όμως δυνατό να ορισθεί *cis* ή *trans* ισομερές ως προς τη θέση δύο συγκεκριμένων υποκαταστατών.

Οκταεδρικά σύμπλοκα του γενικού τύπου $[MX_4L_2]$ υπάρχουν σε *cis* και *trans* ισομερή. Η ύπαρξη μόνο δύο ισομερών στα σύμπλοκα του ανωτέρω τύπου αποκλείει την επίπεδη εξαγωνική και την τριγωνική πρισματική διάταξη των έξι υποκαταστατών, όπου τα δυνατά ισομερή είναι τρία. Στα *trans* οκταεδρικά ισομερή οι δύο όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε αξονικές θέσεις, ενώ στα *cis* στις κορυφές μίας πλευράς. Το Cr και το Co σχηματίζουν σειρά *cis* και *trans* οκταεδρικών συμπλόκων.

Άλλα οκταεδρικά σύμπλοκα που εμφανίζουν *cis - trans* ισομέρεια είναι π.χ.



ii. fac - mer ισομέρεια. Το είδος αυτό της στερεοϊσομέρειας εμφανίζεται σε οκταεδρικά σύμπλοκα του τύπου $[MX_3L_3]$. Οι τρεις όμοιοι υποκαταστάτες είναι δυνατόν να καταλάβουν τις κορυφές μία έδρας του οκταέδρου ή τις μεσημι-



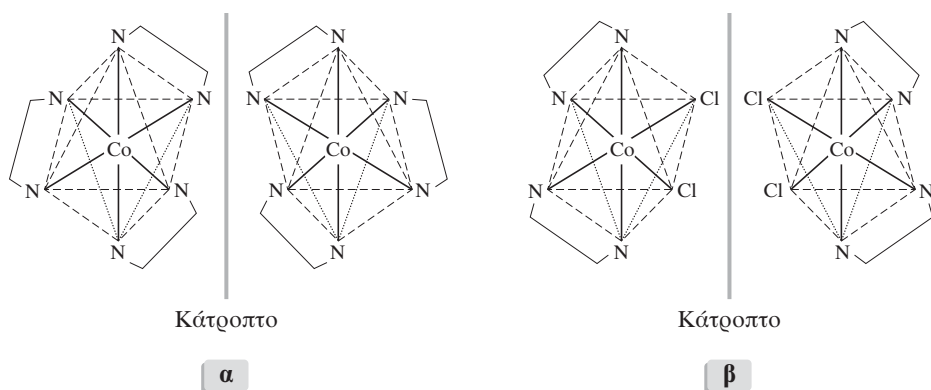
Σχήμα 2.11.2 *fac* και *mer* ισομερή σε οκταεδρικά σύμπλοκα του τύπου $[MX_3L_3]$.

βρινές θέσεις (δύο αξονικές και μία ισημερινή) αυτού. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε το *fac* ισομερές (από το *facial*), ενώ στη δεύτερη το *mer* ισομερές (από το *meridional*). (Σχήμα 2.11.2).

iii. Οπτική ισομέρεια (optical isomerism) ή εναντιομέρεια. Η ισομέρεια αυτή εμφανίζεται σε οκταεδρικά σύμπλοκα με δι- ή πολυδραστικά ligands και σε τετραεδρικά σύμπλοκα με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες ή με δύο διδραστικά ligands με διαφορετικά κέντρα συναρμογής. Τα δύο οπτικώς ισομερή παρουσιάζουν σχέση αντικειμένου προς είδωλο και σε καμμία περίπτωση δεν μπορούν να ταυτισθούν (όπως το δεξί με το αριστερό χέρι), ονομάζονται δε **εναντιομερή** ή **οπτικοί αντίποδες**, ή **εναντιοστερεομερή**, ή **χειρόμορφες ενώσεις**. Τα εναντιομερή έχουν όλες τις φυσικές και χημικές ιδιότητες ίδιες εκτός από την ικανότητα στροφής του πολωμένου φωτός. Το ένα εναντιομερές στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός δεξιά και καλείται **δεξιόστροφο (+)**, ενώ το άλλο αριστερά και καλείται **αριστερόστροφο (-)**.

Για την εμφάνιση οπτικής ισομέρειας απαραίτητη προϋπόθεση είναι να μην υπάρχει ούτε κέντρο συμμετρίας, ούτε επίπεδο συμμετρίας. Οπτικώς ισομερή σύμπλοκα σχηματίζουν τα μεταλλικά ιόντα Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Rh^{3+} , Pt^{4+} , Ir^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} και Ni^{2+} με διδραστικά ligands (οξαλικά, αιθυλενοδιαμίνη, διπυριδύλιο κ.ά.) του γενικού τύπου $[\text{M}^{n+}(\text{ox})_3]^{n-6}$, $[\text{M}^{n+}\text{Cl}_2(\text{en})_2]^{n-2}$ ή $[\text{M}^{n+}(\text{bpy})_3]^{n+}$.

Στο σχήμα 2.11.3 απεικονίζονται τα οπτικώς ισομερή σύμπλοκα των τύπων $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ και $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$.



Σχήμα 2.11.3 Οπτικώς ισομερή α του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ και β του συμπλόκου $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$.

Από τα γεωμετρικώς ισομερή του τύπου $[MX_4L_2]$ μόνο η *cis* μορφή εμφανίζει οπτικώς ισομερή, ενώ η *trans* όχι, διότι παρουσιάζει στοιχεία συμμετρίας, π.χ. το *trans* – $[RhCl_2(en)_2]$ δεν παρουσιάζει οπτικούς αντίποδες, διότι έχει επίπεδο συμμετρίας, ενώ το *cis* – $[RhCl_2(en)_2]$ υπάρχει σε δύο οπτικώς ισομερή, το δεξιόστροφο + και το αριστερόστροφο –.

Η εναντιομέρεια διαφέρει της **εναντιομορφίας**, διότι η εναντιομέρεια αναφέρεται σε αυτό τούτο το μόριο και η οπτική ενεργότητα των εναντιομερών υπάρχει ακόμη και σε κατάσταση διαλύσεως ή τήξεως του σώματος. Αντίθετα τα εναντιόμορφα σώματα παρουσιάζουν οπτική ενεργότητα μόνο σε κρυσταλλική κατάσταση, τη χάνουν δε μόλις διαλυθούν ή τακούν.

Οι οπτικοί αντίποδες στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά ίσες αλλά αντίθετες γωνίες. Μίγμα επομένως δύο αντιπόδων σε ίσες ποσότητες δεν θα στρέφει το πολωμένο φως· αυτό το μίγμα ονομάζεται **ρακεμικό μίγμα**.

Ο διαχωρισμός ενός ρακεμικού μίγματος στους δύο αντίποδες επιτυγχάνεται μόνο, αν μετατραπούν σε διαστερομερή δι' αντιδράσεως με μία άλλη οπτικώς ενεργή ένωση. Τα διαστερομερή, επειδή παρουσιάζουν διαφορές σε ορισμένες φυσικές ιδιότητες (π.χ. διαλυτότητα, σ.τ. κ.λπ.), μπορούν να διαχωρισθούν και στη συνέχεια να διασπασθούν, οπότε λαμβάνονται οι δύο αντίποδες σε καθαρή κατάσταση.

Η στροφή του επιπέδου του πολωμένου φωτός εξαρτάται από τη φύση του συμπλόκου, τη συγκέντρωση (προκειμένου περί διαλύματος) του συμπλόκου, το μήκος κύματος του πολωμένου φωτός, το πάχος της στιβάδας μέσω της οποίας διέρχεται το πολωμένο φως, και τη θερμοκρασία. Ως μέτρο της στροφικής ικανότητας λαμβάνεται η **ειδική γωνία στροφής** $[\alpha]$, που αναφέρεται σε πάχος στιβάδας 10 cm, συγκέντρωση διαλύματος 1 g ουσίας σε 100 ml διαλυτικού, θερμοκρασίας $20^\circ C$ και κίτρινο φως Na.