

## ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΤΑΞΗΣ (Η ΕΝΤΑΞΗΣ)

Δύο ή περισσότερες διαφορετικές ενώσεις που έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο ονομάζονται ισομερείς και το φαινόμενο ονομάζεται ισομέρεια. Η ισομέρεια προκύπτει λόγω των συγκεκριμένων χωρικών διατάξεων των ατόμων σε ένα μόριο. Λόγω του ομοιοπολικού χαρακτήρα των δεσμών μετάλλου – υποκαταστατών (M – L), οι ενώσεις σύνταξης μπορούν να εμφανίζουν πολλούς τύπους ισομέρειας. Ωστόσο, σε σύγκριση με τις οργανικές ενώσεις, είναι σχετικά λίγες οι ανόργανες ενώσεις που εμφανίζουν ισομέρεια.

### Η σημασία της ισομέρειας στη χημεία σύνταξης

Η μελέτη της ισομέρειας των ενώσεων σύνταξης είναι πολύπλοκη και αρκετά δύσκολη εξαιτίας των πολλών τύπων ισομέρειας που είναι πιθανοί στα σύμπλοκα. Εντούτοις, η μελέτη τέτοιων ισομερών διαδραμάτισε ζωτικό ρόλο στην εδραίωση της στερεοχημείας των συμπλόκων. Πολύ πριν εμφανιστούν τα πλεονεκτήματα των φυσικών μεθόδων προσδιορισμού δομής, όπως η περίθλαση ακτίνων Χ, τέτοιες μελέτες καθιέρωσαν τη στερεοχημεία των εξα- και τετρα-συντεταγμένων συμπλόκων.

### ΤΥΠΟΙ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑΣ

#### (I) Δομική ισομέρεια

Διακρίνεται σε: (α) Ισομέρεια ιοντισμού, (β) Ισομέρεια ενυδάτωσης, (γ) Ισομέρεια σύνδεσης, (δ) Ισομέρεια σύνταξης, (ε) Ισομέρεια υποκαταστατών

#### (II) Στερεοϊσομέρεια

Διακρίνεται σε: (α) Γεωμετρική (cis – trans) ισομέρεια  
(β) Οπτική ισομέρεια (ισομέρεια κατοπτρικού ειδώλου)

### (I) Δομική ισομέρεια

#### (α) Ισομέρεια ιοντισμού

Ισομερή ιοντισμού είναι ενώσεις που έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, όμως σε διάλυμα δίνουν διαφορετικά ιόντα. Αυτό συμβαίνει όταν ένας ανιοντικός υποκαταστάτης της εσωτερικής σφαίρας του συμπλόκου ανταλλάσσει θέση με ένα αντισταθμιστικό ανιόν της εξωτερικής σφαίρας του συμπλόκου.

Π.χ. τα σύμπλοκα  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  και  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+\text{Br}^-$

Το  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  δίνει λευκό ίζημα  $\text{BaSO}_4$  με προσθήκη  $\text{BaCl}_2(\text{aq})$ , ενώ το  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+\text{Br}^-$  όχι.

Ομοίως, το  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+\text{Br}^-$  δίνει κιτρινωπό ίζημα  $\text{AgBr}$  με προσθήκη  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , ενώ το  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  όχι.

Άλλα παραδείγματα είναι τα ζεύγη των συμπλόκων:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  και  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{SCN}$  και  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)(\text{SCN})]\text{Cl}$ .

#### (β) Ισομέρεια ενυδάτωσης

Αυτή η ισομέρεια προκύπτει λόγω διαφορετικών θέσεων μορίων νερού στο σύμπλοκο (ανταλλαγή μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  μεταξύ εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας του συμπλόκου).

Π.χ. το  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  εμφανίζεται σε 3 ισομερείς μορφές:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ : Βιολετί, 4 ιόντα / τυπική μονάδα, όλα τα ιόντα  $\text{Cl}^-$  καθιζάνουν ως  $\text{AgCl}$ . Σε ξηραντήρα, πάνω από πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , δεν παρατηρείται απώλεια νερού.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Πρασινογάλαζο, 3 ιόντα / τυπική μονάδα, τα 2/3 των ιόντων  $\text{Cl}^-$  καθιζάνουν ως  $\text{AgCl}$ . Σε ξηραντήρα, πάνω από πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  παρατηρείται απώλεια ενός μορίου  $\text{H}_2\text{O}$  / τυπική μονάδα.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : βαθύ πράσινο, 2 ιόντα / τυπική μονάδα, το 1/3 των ιόντων  $\text{Cl}^-$  καθιζάνει ως  $\text{AgCl}$ . Σε ξηραντήρα, πάνω από πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  παρατηρείται απώλεια 2 μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  / τυπική μονάδα.

#### (γ) Ισομέρεια σύνδεσης

Αυτή εμφανίζεται όταν ο υποκαταστάτης μπορεί να συνταχθεί με το ένα ή με το άλλο άτομο δότη που διαθέτει (αμφιδοντικός υποκαταστάτης). Π.χ., το νιτρώδες ιόν  $\text{NO}_2^-$  μπορεί να προσβάλλει το κεντρικό

μεταλλικό ιόν είτε μέσω του ατόμου N είτε μέσω ενός ατόμου O. Παράδειγμα αποτελούν τα σύμπλοκα  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  και  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ . Άλλοι αμφιδοντικοί υποκαταστάτες είναι τα ιόντα  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  κ.λπ.

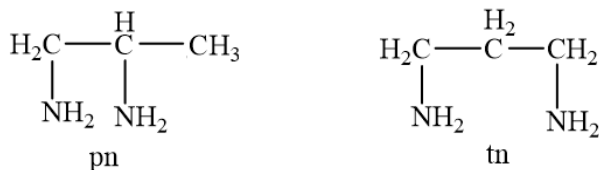
### (δ) Ισομέρεια σύνταξης

Αυτή μπορεί να εμφανιστεί μόνο στην περίπτωση αλάτων των οποίων και το κατιόν και το ανιόν είναι σύμπλοκα ιόντα και οι υποκαταστάτες έχουν διαφορετική κατανομή μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων, δηλαδή εναλλάσσονται στις δύο σφαίρες σύνταξης.

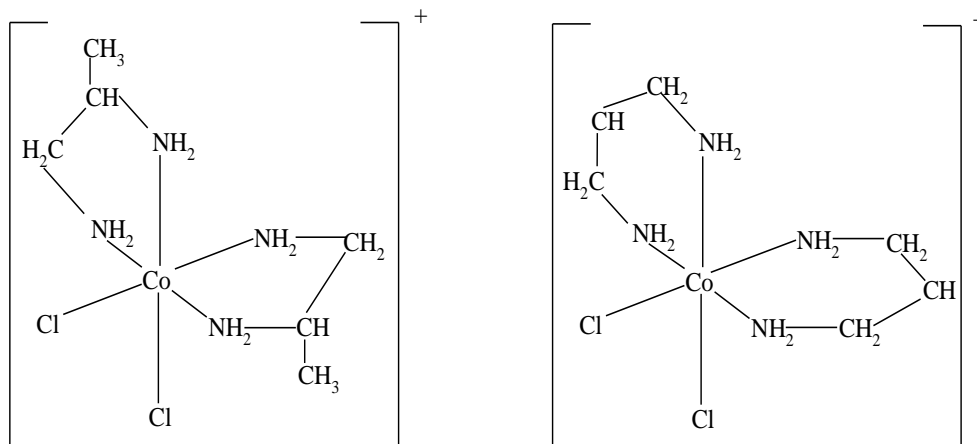
Π.χ. τα ισομερή  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$  και  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$  με το ίδιο κεντρικό άτομο ή τα ισομερή  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  και  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$  με διαφορετικό κεντρικό άτομο

### (ε) Ισομέρεια υποκαταστατών

Σε μερικές περιπτώσεις, αυτοί οι ίδιοι οι υποκαταστάτες μπορούν να υφίστανται ως ισομερή, όπως π.χ. το διαμινοπροπάνιο, το οποίο υπάρχει ως 1,2-διαμινοπροπάνιο (pn) και 1,3-διαμινοπροπάνιο (tn)



Έτσι, τα ιόντα  $[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2]^+$  και  $[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$  είναι ισομερή λόγω ισομέρειας υποκαταστατή



## (II) Στερεοϊσομέρεια

Εμφανίζεται όταν δύο ενώσεις περιέχουν τους ίδιους υποκαταστάτες στην εσωτερική τους σφαίρα συντάξεως, διαφέρουν όμως ως προς την διάταξη αυτών στον χώρο.

Υπάρχουν δύο τύποι στερεοϊσομέρειας: Η γεωμετρική ή cis – trans ισομέρεια και η οπτική ισομέρεια.

### (α) Γεωμετρική ή cis – trans ισομέρεια

Εμφανίζεται όταν οι σχετικές θέσεις στη σφαίρα συντάξεως δεν είναι όλες ισοδύναμες μεταξύ τους και όταν δύο τουλάχιστον υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί από τους υπόλοιπους. Εξετάζουμε τη δυνατότητα εμφάνισης γεωμετρικής ισομέρειας σε 4-συντεταγμένα και 6-συντεταγμένα σύμπλοκα.

#### 4-Συντεταγμένα σύμπλοκα

Η διάταξη των τεσσάρων υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν μπορεί να είναι τετραεδρική ή επίπεδη τετραγωνική.

### Τετραεδρικά σύμπλοκα

Επειδή οι θέσεις των υποκαταστατών τετραεδρικά γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι απολύτως ισοδύναμες, δεν υπάρχουν γεωμετρικά ισομερή σε κανέναν από τους γενικούς τύπους τετραεδρικών συμπλόκων  $[Ma_4]$ ,  $[Ma_3b]$ ,  $[Ma_2b_2]$ ,  $[Ma_2bc]$  ή  $[Mabcd]$ .

### Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα

Ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο  $[Ma_2b_2]$  μπορεί να υπάρχει ως 1,2 (ή cis) και 1,3 (ή trans) ισομερές. Στερεοϊσομερή των τύπων  $[Ma_4]$ ,  $[Ma_3b]$  ή  $[Mab_3]$  δεν είναι πιθανόν να υπάρχουν, επειδή όλες οι διευθετήσεις των a και b γι' αυτούς τους τύπους συμπλόκων είναι ακριβώς ισοδύναμες.

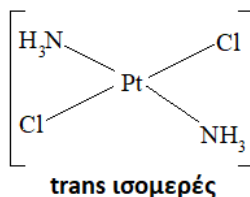
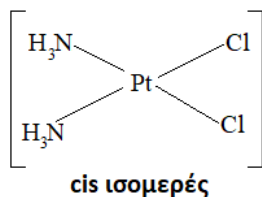
Οι ακόλουθοι τύποι συμπλόκων εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια:

1. Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα που περιέχουν μόνο *μονοδοντικούς* υποκαταστάτες των τύπων  $[Ma_2b_2]^{n\pm}$ ,  $[Ma_2bc]^{n\pm}$ ,  $[Mabcd]^{n\pm}$
2. Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα που περιέχουν *μη συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς* υποκαταστάτες του τύπου  $[M(AB)_2]^{n\pm}$
3. Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα που περιέχουν *συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς* υποκαταστάτες του τύπου  $[M(AA)_2]^{n\pm}$
4. Γεφυρωμένα διυψηρηνικά επίπεδα σύμπλοκα του τύπου  $[M_2a_2b_4]$

#### 1α. Σύμπλοκα του τύπου $[Ma_2b_2]^{n\pm}$

(a, b = μονοδοντικοί υποκαταστάτες)

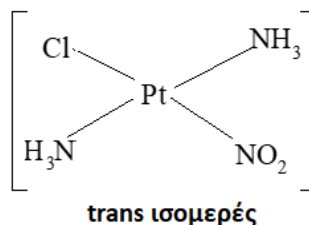
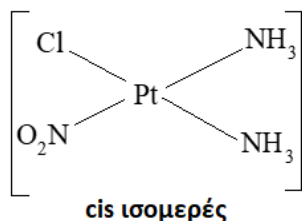
Παραδείγματα:  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $[Pd(NH_3)_2(NO_3)_2]$



#### 1β. Σύμπλοκα του τύπου $[Ma_2bc]^{n\pm}$

Εδώ, το a είναι ένας οποιοσδήποτε ουδέτερος υποκαταστάτης, όπως NH<sub>3</sub>, γγ, H<sub>2</sub>O. Τα b και c είναι ανιοντικοί μονοδοντικοί υποκαταστάτες, όπως Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> κ.λπ.

Παράδειγμα:  $[Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl]$

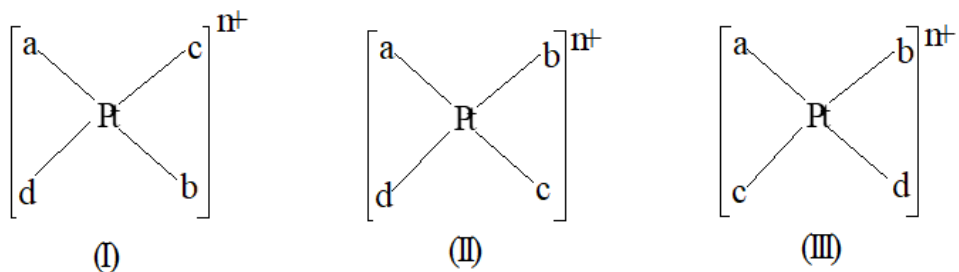


#### 1γ. Σύμπλοκα του τύπου $[Mabcd]^{n\pm}$

(a, b, c, d = μονοδοντικοί υποκαταστάτες)

Σύμπλοκα αυτού του τύπου υπάρχουν σε τρεις ισομερείς μορφές, όπως φαίνεται παρακάτω.

Για να τα σχεδιάσουμε, αρκεί να τοποθετήσουμε στο κέντρο του τετραγώνου το μέταλλο, να κρατήσουμε σταθερή τη θέση του ενός υποκαταστάτη (π.χ. του a) και να τοποθετήσουμε διαδοχικά τους άλλους υποκαταστάτες σε *trans* θέση ως προς το a.



Παραδείγματα:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{ClBr}]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{pyClBr}]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{py}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})]^+$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)\text{ClBr}]$

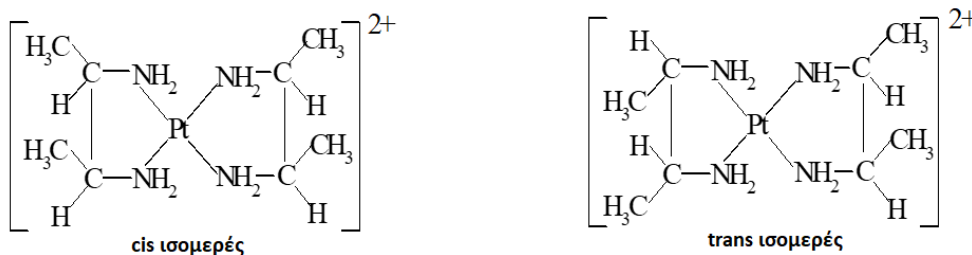
### 2. Σύμπλοκα του τύπου $[\text{M}(\text{AB})_2]^{n\pm}$

(Τα A και B είναι τα δύο διαφορετικά άκρα του μη συμμετρικού διδοντικού χηλικού υποκαταστάτη AB)  
 Παράδειγμα: Το σύμπλοκο  $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$ , όπου gly το ιόν της γλυκίνης  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ , υπάρχει σε cis και trans μορφή.



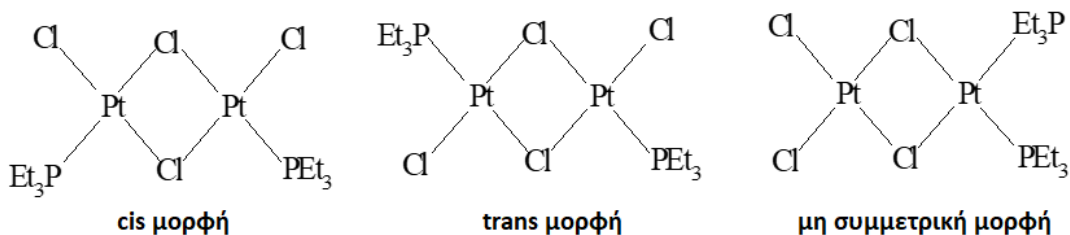
### 3. Σύμπλοκα του τύπου $[\text{M}(\text{AA})_2]^{n\pm}$

(Το AA είναι ένας συμμετρικός διδοντικός υποκαταστάτης)  
 Παράδειγμα:  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2)_2]^{2+}$



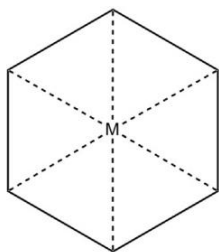
### 4. Σύμπλοκα του τύπου $[\text{M}_2\text{a}_2\text{b}_4]$

(Γεφυρωμένα διπυρηνικά επίπεδα σύμπλοκα. a, b = μονοδοντικοί υποκαταστάτες)  
 Σε αυτόν τον τύπο συμπλόκων, εκτός από τα cis και trans ισομερή, υπάρχει και μια μη συμμετρική μορφή, όπως φαίνεται στο παράδειγμα του διπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{Cl}_2]_2$

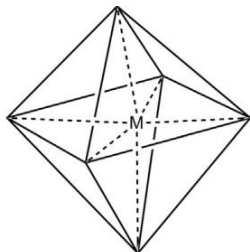


## 6-Συντεταγμένα σύμπλοκα

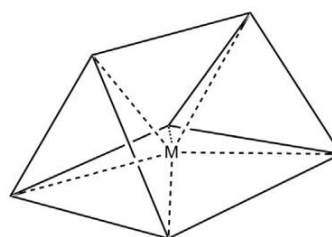
Υπάρχουν τρεις πιθανές διευθετήσεις έξι υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν, ήτοι: η επίπεδη εξαγωνική, η οκταεδρική και η τριγωνική πρισματική.



Επίπεδη εξαγωνική



Οκταεδρική

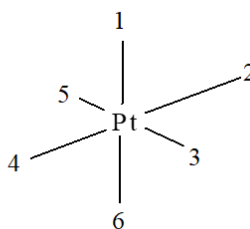
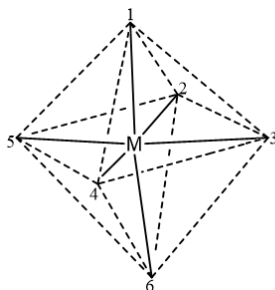


Τριγωνική πρισματική

Οι φυσικές και χημικές μελέτες, ειδικά οι βασισμένες στην ισομέρεια, έχουν δείξει ότι η προτιμώμενη διευθέτηση έξι υποκαταστατών σε ένα 6-συντεταγμένο σύμπλοκο είναι σχεδόν πάντοτε οκταεδρική με τις έξι θέσεις απόλυτα ισοδύναμες.

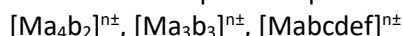
## Οκταεδρικά σύμπλοκα

Το οκτάεδρο έχει οκτώ έδρες και έξι κορυφές. Η διευθέτηση και αρίθμηση των έξι υποκαταστατών σε ένα κανονικό οκτάεδρο γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν απεικονίζεται ως εξής:

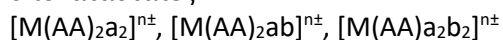


## Τύποι οκταεδρικών συμπλόκων

1. Τύποι οκταεδρικών συμπλόκων που περιέχουν μονοδοντικούς υποκαταστάτες:



2. Τύποι οκταεδρικών συμπλόκων που περιέχουν μονοδοντικούς και συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες:



3. Τύπος οκταεδρικών συμπλόκων που περιέχει μη συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες:

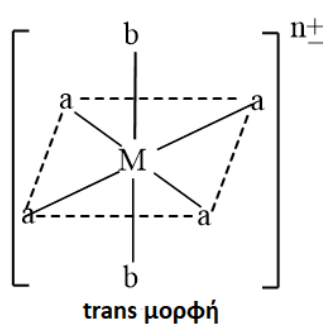
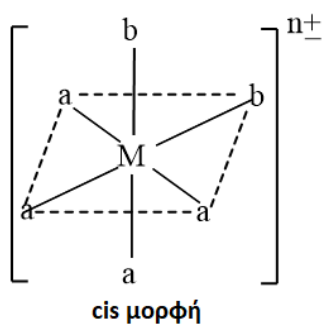


## 1. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν μονοδοντικούς υποκαταστάτες

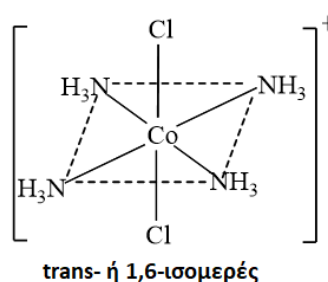
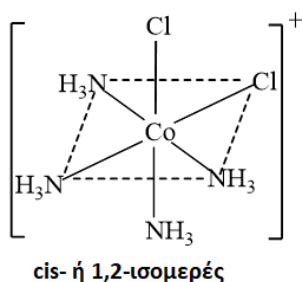
Οι τύποι των οκταεδρικών συμπλόκων  $[Ma_6]^{n\pm}$ ,  $[Ma_5b]^{n\pm}$  και  $Ma_5b]^{n\pm}$  δεν δείχνουν γεωμετρική ισομέρεια. Αντίθετα, γεωμετρική ισομέρεια εμφανίζουν οι τύποι  $[Ma_4b_2]^{n\pm}$ ,  $[Ma_3b_3]^{n\pm}$  και  $[Mabcdef]^{n\pm}$

### (α) Σύμπλοκα του τύπου $[Ma_4b_2]^{n\pm}$

Οι δύο υποκαταστάτες b κατέχουν γειτονικές θέσεις στα cis ισομερή και αντιδιαμετρικές στα trans ισομερή, δηλαδή βρίσκονται στα άκρα μιας από τις τρεις ευθείες που διέρχονται από το κέντρο του οκταέδρου, όπου βρίσκεται το μεταλλικό ιόν.

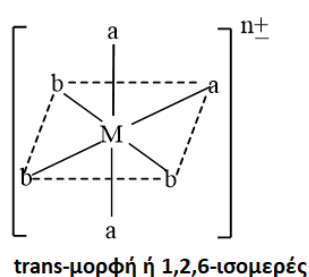
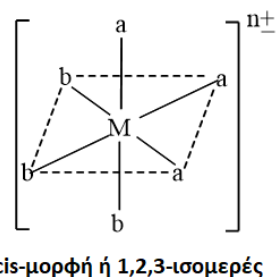


Παράδειγμα:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

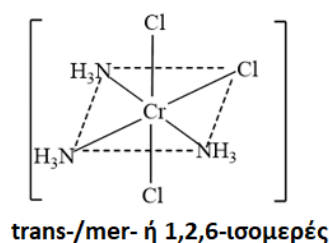
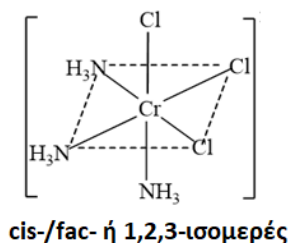


(β) Σύμπλοκα του τύπου  $[\text{Ma}_3\text{b}_3]^{n\pm}$

Στο cis ισομερές, οι τρεις υποκαταστάτες a καταλαμβάνουν τις θέσεις 1, 2 και 3, ενώ στο trans ισομερές τις θέσεις 1, 2 και 6.



Παράδειγματα:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$



Στο cis ισομερές, τρεις όμοιοι υποκαταστάτες (π.χ. τα τρία ιόντα  $\text{Cl}^-$ ) καταλαμβάνουν μία τριγωνική έδρα του οκταέδρου. Ομοίως, οι άλλοι τρεις όμοιοι υποκαταστάτες (τα τρία μόρια  $\text{NH}_3$ ) καταλαμβάνουν μια απέναντι τριγωνική έδρα του οκταέδρου. Γι' αυτό, το cis ισομερές ονομάζεται ειδικότερα *facial* ισομερές (*fac*).

Στο trans ισομερές, κάθε σεν των τριών όμοιων υποκαταστατών βρίσκεται πάνω σε ένα επίπεδο που διέρχεται από το μεταλλοϊόν. Αυτό το ισομερές ονομάζεται *meridional* ισομερές (*mer*).

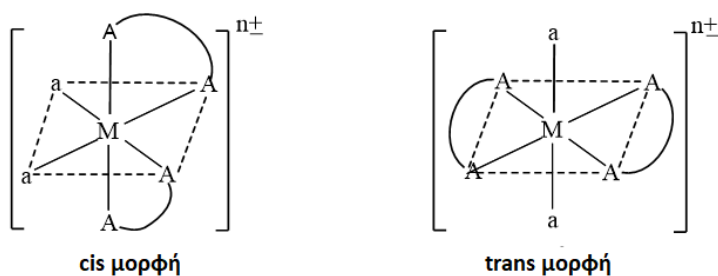
(γ) Σύμπλοκα του τύπου  $[Mabcdef]^{n\pm}$

Γ' αυτόν τον τύπο οκταεδρικών συμπλόκων προβλέπονται 720 διευθετήσεις των έξι υποκαταστατών οι οποίοι όμως οδηγούν σε 15 διαφορετικά γεωμετρικά ισομερή, καθένα από τα οποία εμφανίζει και οπτική ισομέρεια. Μόνο μια ένωση αυτού του τύπου είναι γνωστή. Πρόκειται για το σύμπλοκο  $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$ , για το οποίο έχουν ληφθεί τρεις ισομερείς μορφές από τις 15 που αναμένονται συνολικά.

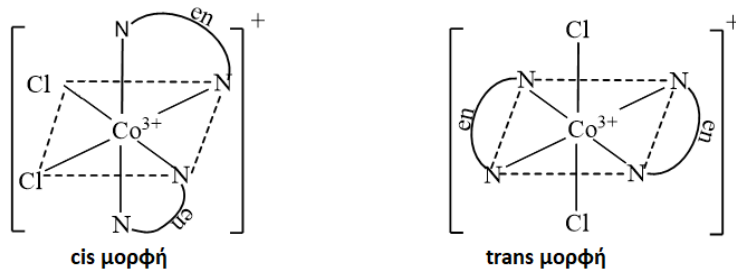
2. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν μονοδοντικούς και συμμετρικούς διδοντικούς υποκαταστάτες

(α) Σύμπλοκα του τύπου  $[M(AA)_2a_2]^{n\pm}$

Στη cis μορφή, οι υποκαταστάτες a κατέχουν θέσεις cis και στην trans μορφή κατέχουν θέσεις trans.

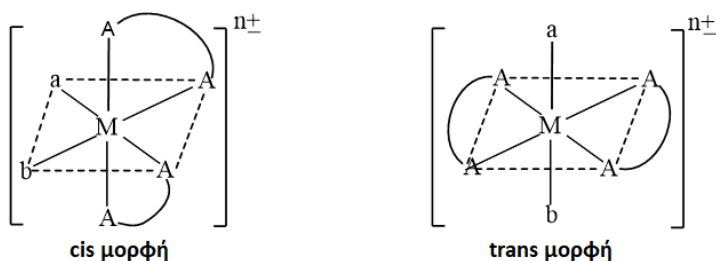


Παραδείγματα:  $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ ,  $[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ ,  $[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ ,  $[Co(en)_2Cl_2]^+$ ,  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$

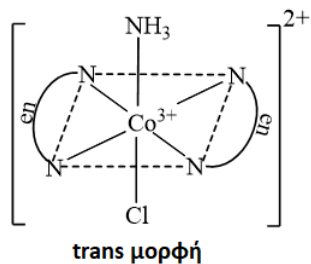
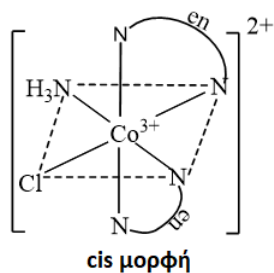


Στο πρώτο σύμπλοκο, τα δύο ιόντα  $Cl^-$  κατέχουν θέσεις cis μεταξύ τους, ενώ στο δεύτερο θέσεις trans.

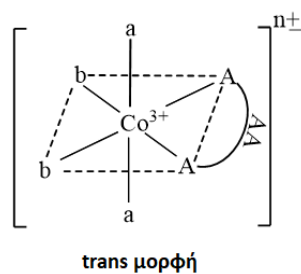
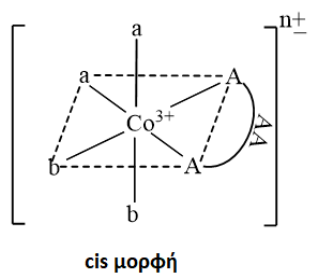
(β) Σύμπλοκα του τύπου  $[M(AA)_2ab]^{n\pm}$



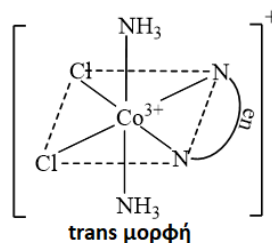
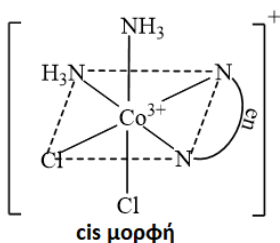
Παράδειγμα:  $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$



(γ) Σύμπλοκα  $[M(AA)_2b_2]^{n\pm}$



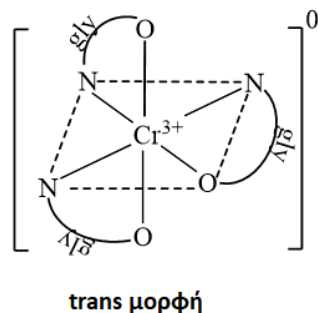
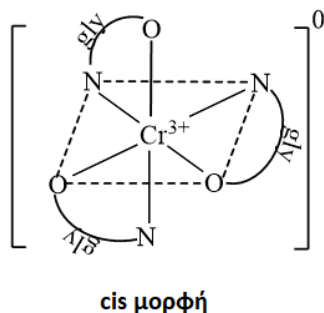
Παράδειγμα:  $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^{2+}$



**3. Τύπος οκταεδρικών συμπλόκων που περιέχει μη συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες**

Σύμπλοκα του τύπου  $[M(AB)_3]^{n\pm}$

Παράδειγμα:  $[Cr(gly)_3]$



Ο μέγιστος αριθμός γεωμετρικών ισομερών για τους διάφορους τύπους συμπλόκων δίνεται στον ακόλουθο πίνακα:



	Γενικός τύπος	Γεωμετρία	Μέγιστος αριθμός ισομερών
1.	Ma <sub>4</sub>	Τετραεδρικά	1
	Mabcd		1
2.	Ma <sub>4</sub>	Επίπεδα τετραγωνικά	1
	Ma <sub>3</sub> b		1
	Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub>		2
	Ma <sub>2</sub> bc		2
	Mabcd		3
	M(AA) <sub>2</sub>		2
	M(AB) <sub>2</sub>		2
	M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> B <sub>4</sub>		3
	3.		Ma <sub>6</sub>
Ma <sub>5</sub> b		1	
Ma <sub>4</sub> b <sub>2</sub>		2	
Ma <sub>3</sub> b <sub>3</sub>		2	
Ma <sub>4</sub> bc		2	
Ma <sub>3</sub> bcd		5	
Ma <sub>2</sub> bcde		15	
Mabcdef		30	
Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub> c <sub>2</sub>		6	
Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub> cd		8	
Ma <sub>3</sub> b <sub>2</sub> c		3	
M(AA) <sub>2</sub> a <sub>2</sub>		2	
M(AA) <sub>2</sub> ab		2	
M(AA)a <sub>2</sub> b <sub>2</sub>		2	
M(AA)(BC)de		10	
M(AB)(AB)cd		11	
M(AB)(CD)ef		20	
M(AB) <sub>3</sub>		2	
M(ABA)cde		9	
M(ABC) <sub>2</sub>		11	
M(ABBA)cd		7	
M(ABCBA)d	7		

### ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΚΡΙΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ CIS ΚΑΙ TRANS ΙΣΟΜΕΡΩΝ

1. Διπολική ροπή
2. Κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες X
3. Τεχνική IR
4. Μέθοδος Grinberg
5. Μέθοδος Kurnakov

#### 1. Διπολική ροπή

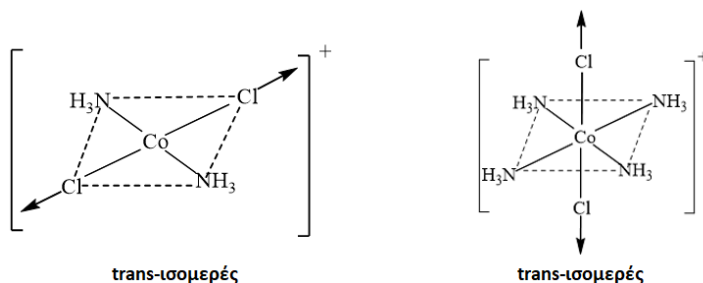
Ο Jensen απέδειξε ότι τα σύμπλοκα του Pt(II) του τύπου [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (όπου A = υποκατεστημένη φωσφίνη ή αρσίνη και X = αλογόνο) έχουν διπολική ροπή ίση με μηδέν ή 8 – 12 μονάδες Debye. Όταν η διπολική ροπή είναι μηδενική, τότε οι επιμέρους διπολικές ροπές έχουν αλληλοεξουδετερωθεί και το ισομερές είναι trans. Όταν μ ≠ 0 (δηλαδή 8 – 12 D), τότε πρόκειται για το cis ισομερές.

## 2. Κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες Χ

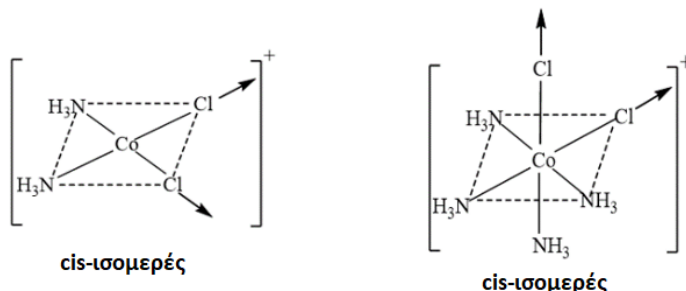
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες Χ αρκετών συμπλόκων του Pt(II) πιστοποίησε την επίπεδη τετραγωνική διάταξη των δεσμών γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν. Η ίδια διάταξη βρέθηκε και για σύμπλοκα των Pd(II), Cu(II) και Au(III).

## 3. Τεχνική IR

Οι ταινίες στα φάσματα IR των συμπλόκων αντικατοπτρίζουν τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου. Οι δονήσεις που δεν προκαλούν καμία μεταβολή της διπολικής ροπής δεν εμφανίζουν ταινίες στα φάσματα IR. Στα trans-ισομερή, όπως π.χ. τα trans-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> και trans-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, η Cl-M-Cl συμμετρική δόνηση τάσεως δεν προκαλεί καμία μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου. Έτσι, στα φάσματα IR δεν παρατηρείται καμία ταινία που να αντιστοιχεί σε αυτή τη δόνηση.



Όμως, στις cis μορφές, τόσο η συμμετρική όσο και η ασύμμετρη δόνηση τάσεως προκαλούν μεταβολή της διπολικής ροπής με αποτέλεσμα τα cis ισομερή να εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ταινιών οφειλόμενων στη δόνηση Cl-M-Cl. Έτσι, ένα φάσμα IR είναι χρήσιμο εργαλείο στη διάκριση γεωμετρικών ισομερών των συμπλόκων.

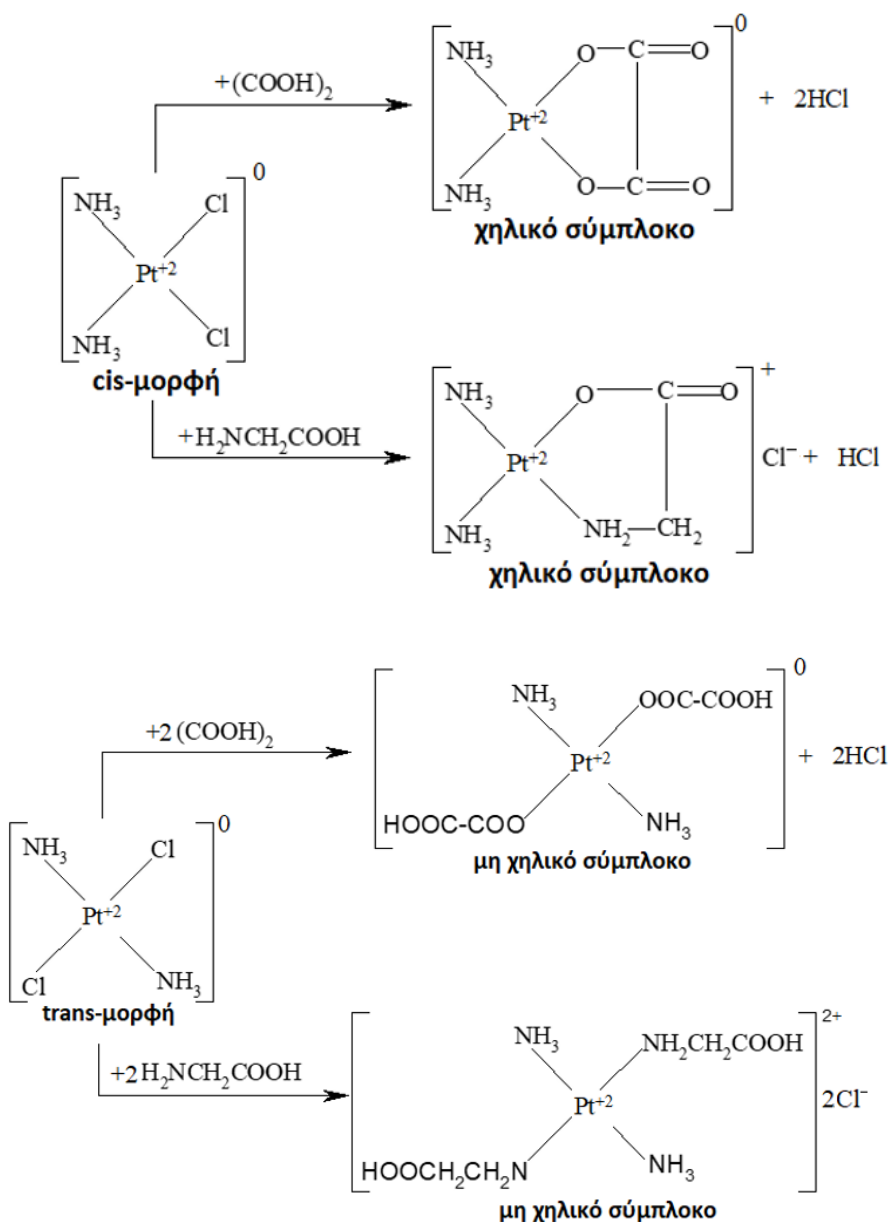


## 4. Μέθοδος Grinberg

Πρόκειται για μια χημική μέθοδο κατά την οποία ένας χηλικός υποκαταστάτης με δύο άτομα δότες αντιδρά με το cis και trans ισομερές ενός συμπλόκου. Στην περίπτωση του cis ισομερούς, τα δύο άτομα δότες του χηλικού υποκαταστάτη συντάσσονται στο κεντρικό άτομο σε δύο θέσεις cis και σχηματίζουν έναν χηλικό πενταμελή ή εξαμελή δακτύλιο, ενώ στο trans ισομερές, ο χηλικός υποκαταστάτης συντάσσεται με ένα από τα δύο άτομα δότες ως μονοδοντικός υποκαταστάτης, δηλαδή με το trans ισομερές δεν σχηματίζονται δακτύλιοι.

Οι χηλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται εν προκειμένω είναι το οξαλικό οξύ, (COOH)<sub>2</sub>, η γλυκίνη (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH) και η αιθυλενοδιαμίνη (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).

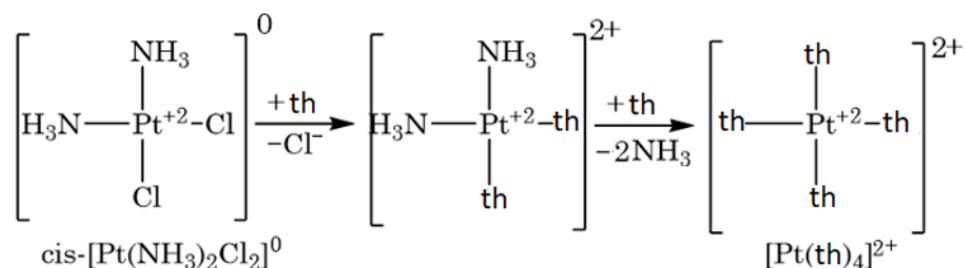
Παρακάτω δίνονται παραδείγματα με υποκαταστάτες το οξαλικό οξύ και τη γλυκίνη και με σύμπλοκο το [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].



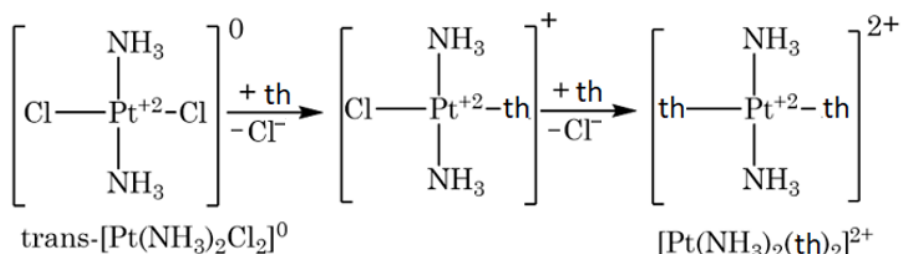
### 5. Μέθοδος Kurnakov

Ο Kurnakov χρησιμοποίησε την trans κατευθυντική ικανότητα, το λεγόμενο trans φαινόμενο, για τη διάκριση των cis και trans ισομερών των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων του τύπου  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$  κατεργαζόμενος αυτά με θειουρία (th). Εδώ, ο δεσμός Pt-N είναι ισχυρότερος από τον δεσμό Pt-Cl και η trans κατευθυντική ικανότητα της th είναι μεγαλύτερη από αυτή της  $\text{NH}_3$ .

Έτσι, όταν το  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  αντιδρά με th, τα δύο ασθενώς ενωμένα ιόντα  $\text{Cl}^-$  αντικαθίστανται από th στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Στο επόμενο στάδιο, επειδή η th έχει ισχυρότερη trans κατευθυντική ικανότητα από την  $\text{NH}_3$ , οδηγεί δύο επιπλέον μόρια th να καταλάβουν trans θέσεις αναφορικά με τα ήδη συνδεδεμένα μόρια th από το πρώτο στάδιο. Τελικά, και οι 4 υποκαταστάτες του αρχικού συμπλόκου αντικαθίστανται από μόρια th, παρέχοντας το σύμπλοκο  $[\text{Pt}(\text{th})_4]^{2+}$ .



Στην περίπτωση του  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , τα δύο ασθενώς ενωμένα ιόντα  $\text{Cl}^-$  αντικαθίστανται από  $\text{th}$  στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Όμως, στο επόμενο στάδιο, το ισχυρότερο  $\text{trans}$  φαινόμενο της  $\text{th}$  δεν επιτρέπει στους υποκαταστάτες  $\text{NH}_3$  να είναι αρκετά δραστικοί ώστε να αντικατασταθούν από μόρια  $\text{th}$ . Δηλαδή, το  $\text{trans}$ -ισομερές δεν επιτρέπει πλήρη αντικατάσταση από μόρια  $\text{th}$  δίνοντας τελικά  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{th})_2]$ .



Στη θέση της θειουρίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί το θειοθειικό ιόν ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

### (β) Οπτική ισομέρεια

Εμφανίζεται όταν μια ένωση στερείται επιπέδου ή κέντρου συμμετρίας. Στην περίπτωση αυτή, η ένωση δεν ταυτίζεται με το κατοπτρικό της είδωλο, όπως ακριβώς δεν ταυτίζεται η δεξιά με την αριστερή παλάμη. Τέτοια μόρια ονομάζονται εναντιόμορφα, εναντιομερή ή χειρικά (*chiral*) ή χειρόμορφα ή οπτικοί αντίποδες. Δύο εναντιομερή έχουν βασικά τις ίδιες χημικές και φυσικές ιδιότητες, με εξαίρεση τη γωνία στροφής του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός: το ένα εναντιομερές, σε καθαρή μορφή ή σε διάλυμα, στρέφει το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός δεξιά (κατά τη φορά κινήσεως των δεικτών του ρολογιού), ονομάζεται δεξιόστροφο (*dexro* ή *d*-μορφή) και συμβολίζεται με (+). Το άλλο εναντιομερές στρέφει το επίπεδο κατά *ίση* γωνία αριστερά, ονομάζεται αριστερόστροφο (*levo*, ή *l*-μορφή) και συμβολίζεται με (-). Εξαιτίας αυτής της ικανότητάς τους, λέμε ότι τα εναντιομερή είναι οπτικώς ενεργά και τα χαρακτηρίζουμε ως οπτικά ισομερή. Ένα ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν στρέφει το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα, συμβολιζόμενο ως *dl*- ή ( $\pm$ )μορφή.

### Οπτική ισομέρεια σε 4-συντεταγμένα σύμπλοκα

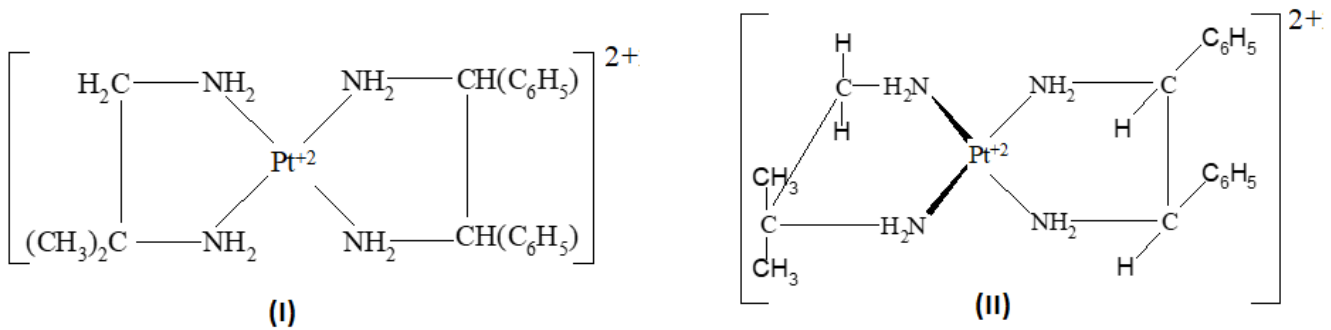
#### Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα

Οπτική ισομέρεια δεν εμφανίζεται σε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα, ακόμα και αν όλοι οι υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί, επειδή έχουν επίπεδο συμμετρίας.

Εντούτοις, το 1935 οι Mills και Quibell κατόρθωσαν να διαχωρίσουν το σύμπλοκο χλωρίδιο του ισοβουτυλενοδιαμινη-μεσοστιλβενωδιαμινηλευκοχρύσου(II),

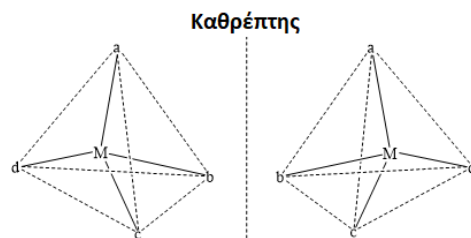
$[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)]\text{Cl}_2$ , σε δύο πολύ σταθερά οπτικώς ενεργά εναντιομερή.

Αυτό αποτέλεσε μια ωραία απόδειξη της επίπεδης διάταξης (I) των τεσσάρων δεσμών του  $\text{Pt}(\text{II})$ . Αν η δομή ήταν τετραεδρική (II), θα διέθετε επίπεδο συμμετρίας και δεν θα ήταν οπτικά ενεργή.

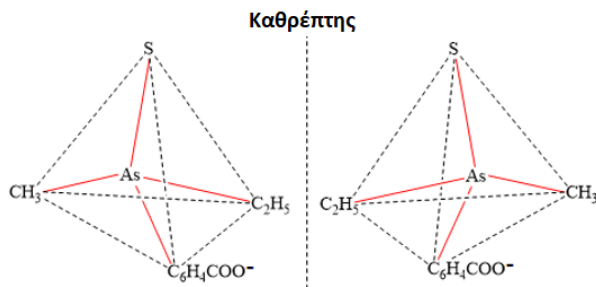


### Τετραεδρικά σύμπλοκα

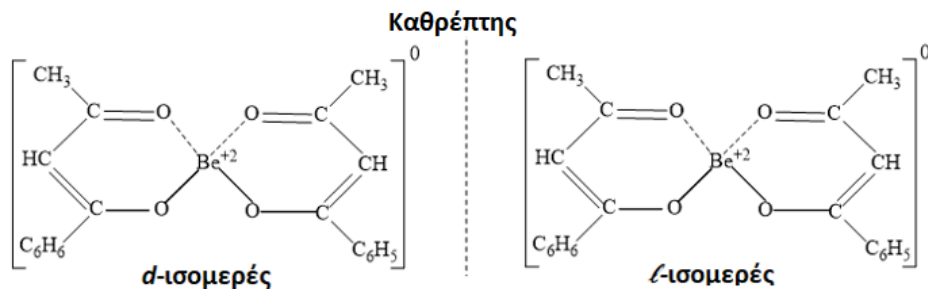
Για τετραεδρικά σύμπλοκα των τύπων  $[Ma_4]$ ,  $[Ma_3b]$  και  $[Mab_3]$  δεν είναι δυνατή η εμφάνιση οπτικής ισομέρειας. Γενικά, μη συμμετρικά τετραεδρικά μόρια του τύπου  $[Mabcd]$ , με όλους τους υποκαταστάτες διαφορετικούς, δεν διαθέτουν επίπεδο συμμετρίας και έτσι εμφανίζουν οπτική ισομέρεια.



Παράδειγμα:  $[As(CH_3)(C_2H_5)S(C_6H_4COO)]^{2+}$



Οπτικά ισομερή είναι γνωστά για σύμπλοκα των Be(II), Zn(II) και B(III) με ασύμμετρους διδοντικούς υποκαταστάτες, όπως π.χ. το δις(βενζοϋλοακετονατο)βηρύλλιο,  $[Be(C_6H_5COCHCOCH_3)_2]$



Στο σύμπλοκο αυτό δεν υπάρχει κέντρο ή επίπεδο συμμετρίας και το κατοπτρικό είδωλο δεν ταυτίζεται με υπέρθεση με το αρχικό μόριο. Έτσι, έχουμε *d*- και *l*-ισομερή

### Οπτική ισομέρεια σε 6-συντεταγμένα σύμπλοκα

Διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες οκταεδρικών συμπλόκων:

1. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν μόνο μονοδοντικούς υποκαταστάτες

(α) Τύπος  $[Ma_2b_2c_2]^{n\pm}$

(β) Τύπος  $[Mabcdef]^{n\pm}$

2. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν μόνο συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες του τύπου  $[M(AA)_3]^{n\pm}$

3. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν μονοδοντικούς και συμμετρικούς διδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες

(α) Τύπος  $[M(AA)_2a_2]^{n\pm}$

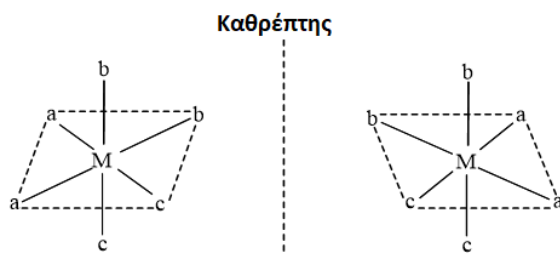
(β) Τύπος  $[M(AA)_2ab]^{n\pm}$

(γ) Τύπος  $[M(AA)a_2b_2]^{n\pm}$

4. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν οπτικά ενεργό υποκαταστάτη

5. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν πολυδοντικό υποκαταστάτη

#### 1. (α) Τύπος $[Ma_2b_2c_2]^{n\pm}$

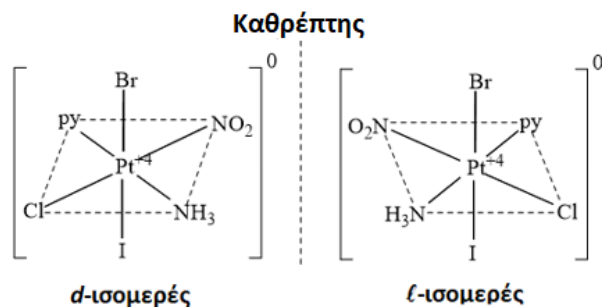


Παράδειγμα:  $[Co(NH_3)_2Cl_2(NO_2)_2]^-$

#### 1. (β) Τύπος $[Mabcdef]^{n\pm}$

Έχουν παρασκευαστεί μόνο σύμπλοκα του Pt(IV). Υπάρχουν 15 γεωμετρικά ισομερή, καθένα από τα οποία θα μπορούσε να εμφανιστεί σε *d*- και *l*-μορφή. Έτσι, τα δυνατά ισομερή ανέρχονται συνολικά σε 30.

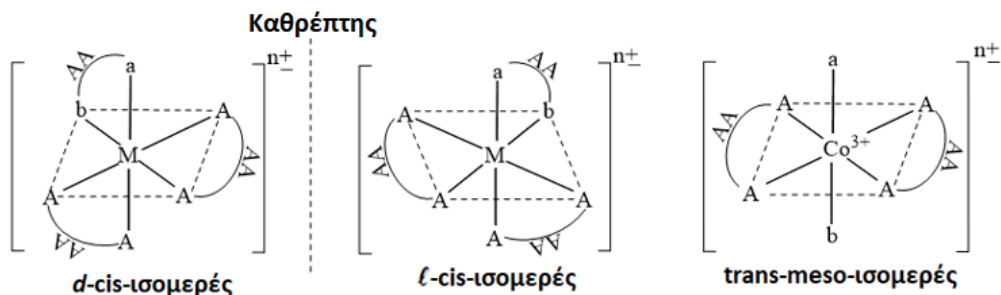
Για μια μορφή του συμπλόκου  $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$ , τα οπτικά ισομερή είναι





### 3. (β) Τύπος $[M(AA)_2ab]^{n\pm}$

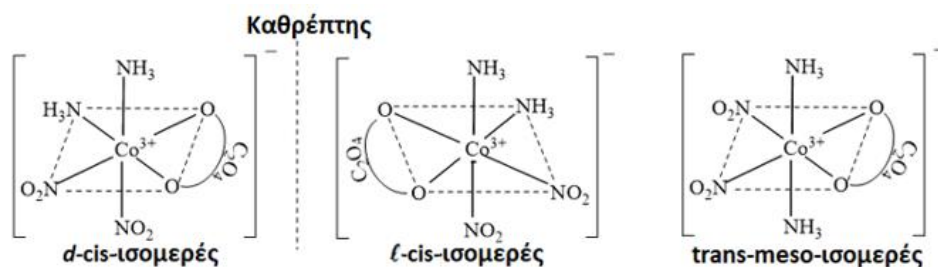
Όπως τα σύμπλοκα του τύπου  $[M(AA)_2a_2]^{n\pm}$ , έτσι και αυτά τα σύμπλοκα δίνουν cis-trans ισομερή με τη cis μορφή να εμφανίζει οπτική ισομέρεια και την trans να είναι οπτικά ανενεργή. Συνολικά, και εδώ, έχουμε τρία ισομερή. Π.χ.  $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ .



### 3. (γ) Τύπος $[M(AA)a_2b_2]^{n\pm}$

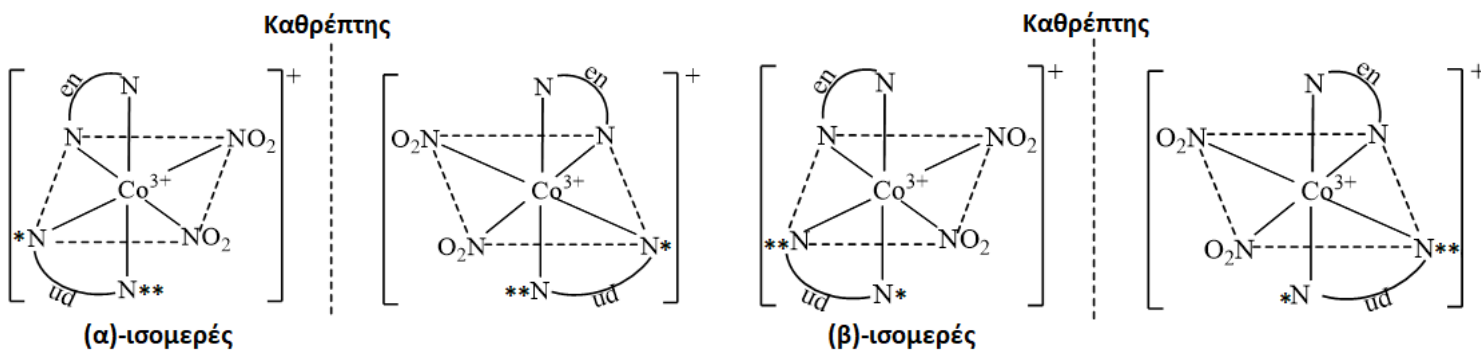
Η περίπτωση είναι ανάλογη των δύο προηγούμενων, δηλαδή συνολικά έχουμε τρία ισομερή εκ των οποίων τα δύο είναι οπτικά ενεργά και το τρίτο ανενεργό.

Παράδειγμα:  $[Co(C_2O_4)(NH_3)_2(NO_2)_2]^-$



### 4. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν οπτικά ενεργό υποκαταστάτη

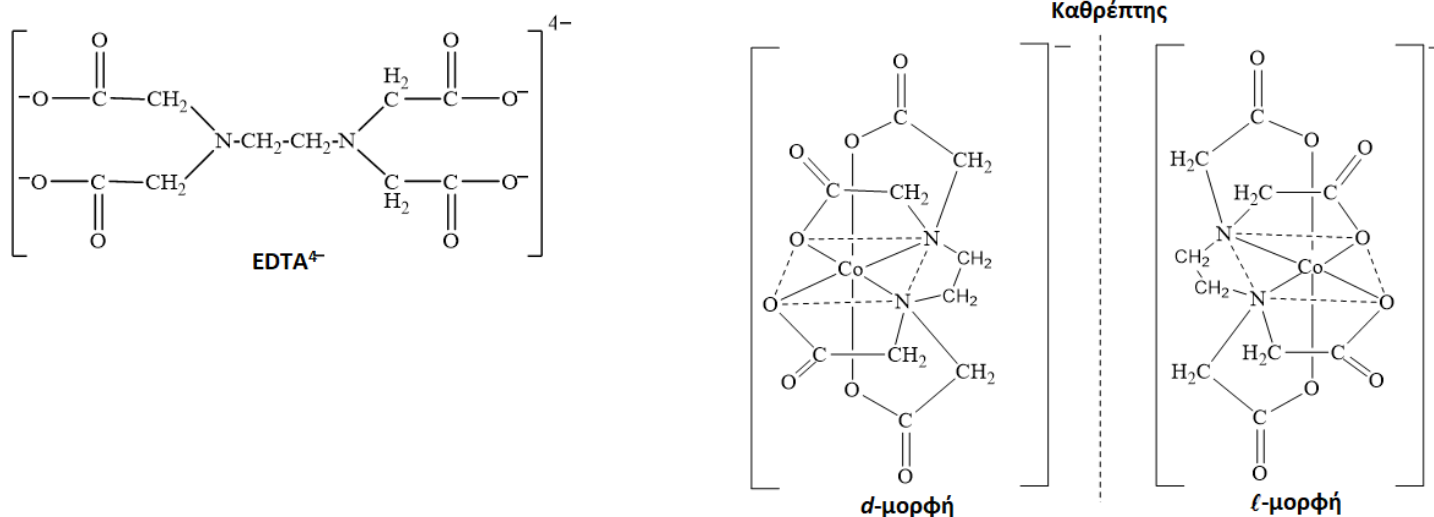
Παράδειγμα:  $[Co(en)(pn)(NO_2)_2]^+$  (pn = 1,2-διαμινoproπάνιο, ασύμμετρος διδοντικός υποκαταστάτης με οπτικώς ενεργό άτομο C). Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει δύο cis και δύο trans ισομερή. Και οι δύο cis μορφές δίνουν οπτικά ισομερή:





## 5. Οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν πολυδοντικό υποκαταστάτη

Σύμπλοκα που περιέχουν πολυδοντικό υποκαταστάτη όπως το EDTA<sup>4-</sup>, π.χ. [Co(EDTA)]<sup>-</sup> εμφανίζουν δύο οπτικά ισομερή (*d*-μορφή και *l*-μορφή), όπως φαίνεται παρακάτω:



Στο τέλος αυτής της ενότητας δίνεται σε πίνακα ο μέγιστος αριθμός εναντιομερών ζευγών για διάφορους τύπους συμπλόκων.

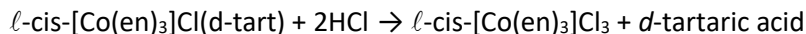
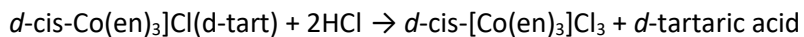
### Ανάλυση ρακεμικού μίγματος

Ο διαχωρισμός ρακεμικού μίγματος σε *d*- και *l*-οπτικούς αντίποδες ονομάζεται ανάλυση. Δεδομένου ότι η *d*- και *l*-μορφή έχουν τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, αυτές δεν μπορούν να διαχωριστούν με κλασικές μεθόδους, όπως η κλασματική κρυστάλλωση, η κλασματική απόσταξη κ.λπ. Η χρήση ενζύμων και χρωματογραφίας έχει καταστήσει εφικτό τον διαχωρισμό ορισμένων οπτικών ισομερών. Η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος διαχωρισμού οπτικών ισομερών είναι ο σχηματισμός διαστερομερών τα οποία είναι οπτικώς ενεργά ισομερή, αλλά δεν έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο (δεν είναι μεταξύ τους εναντιομερή). Επειδή τα διαστερομερή έχουν συνήθως διαφορετική διαλυτότητα στο νερό, μπορούν να διαχωριστούν με κλασματική κρυστάλλωση.

Εάν τα εναντιομερή του μίγματος *dl* είναι όξινα, θα πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία με οπτικά ενεργό βάση και αντίστροφα. Αυτή η αντίδραση δίνει δύο διαστερομερή άλατα τα οποία έχουν διαφορετική διαλυτότητα. Ως εκ τούτου, μπορούν εύκολα να διαχωριστούν με κλασματική κρυστάλλωση σε έναν δεδομένο διαλύτη. Κατόπιν, τα διαχωρισμένα άλατα υφίστανται κατεργασία με ένα οπτικώς ενεργό αντιδραστήριο, οπότε οι οπτικώς ενεργές μορφές *d* και *l* αναγεννούνται. Στο τέλος, απομακρύνεται το αντιδραστήριο διαχωρισμού.

Παράδειγμα: Η ανάλυση του ρακεμικού μίγματος *d*-*cis*-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> και *l*-*cis*-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>

Το μίγμα υφίσταται κατεργασία με οπτικά ενεργό *d*-τρυγικό οξύ (*d*-tartaric acid). Δύο ιόντα Cl<sup>-</sup> από κάθε σύμπλοκο αντικαθίστανται από το ένα *d*-τρυγικό ανιόν, (*d*-tart)<sup>2-</sup>, και προκύπτουν δύο διαστερομερή. Κατά την κρυστάλλωση, το *d*-*cis*-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl(*d*-tart) διαχωρίζεται υπό μορφή ευμεγεθών κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι του *l*-*cis*-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl(*d*-tart) σχηματίζονται πολύ αργότερα, λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητάς τους στο νερό. Μετά τον διαχωρισμό, η κατεργασία με υδροχλωρικό οξύ οδηγεί στον επανασχηματισμό των αρχικών *d*- και *l*-ισομερών.



Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά αντιδραστήρια ανάλυσης ρακεμικών μιγμάτων, μεταξύ αυτών το ιόν του τρυγικού αντιμονυλίου [*d*-antimonyl tartrate  $\text{SbO(d-tart)}^-$ ] και το ανιόν του *d*- $\alpha$ -bromo camphor-*p*-sulphionate για κατιοντικά σύμπλοκα. Οι οπτικώς ενεργές βάσεις βρυκίνη και στρυχνίνη χρησιμοποιούνται για ανιοντικά σύμπλοκα.

Ουδέτερα σύμπλοκα αναλύονται με άλλες μεθόδους (εκλεκτική προσρόφηση πάνω σε χαλαζία ή εκχύλιση με τη βοήθεια ασύμμετρων διαλυτών), επειδή δεν μπορούν να σχηματίσουν διαστερομερή με τον παραπάνω τρόπο.

	Γενικός τύπος	Γεωμετρία	Μέγιστος αριθμός ισομερών
1.	$\text{Ma}_4$	<b>Τετραεδρικά</b>	0
	$\text{Mabcd}$		1
2.	$\text{Ma}_4$	<b>Επίπεδα τετραγωνικά</b>	0
	$\text{Ma}_3\text{b}$		0
	$\text{Ma}_2\text{b}_2$		0
	$\text{Ma}_2\text{bc}$		0
	$\text{Mabcd}$		0
	$\text{M(AA)}_2$		0
	$\text{M(AB)}_2$		0
	$\text{M}_2\text{A}_2\text{B}_4$		0
3.	$\text{Ma}_6$	<b>Οκταεδρικά</b>	0
	$\text{Ma}_5\text{b}$		0
	$\text{Ma}_4\text{b}_2$		0
	$\text{Ma}_3\text{b}_3$		0
	$\text{Ma}_4\text{bc}$		0
	$\text{Ma}_3\text{bcd}$		1
	$\text{Ma}_2\text{bcde}$		6
	$\text{Mabcdef}$		15
	$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$		1
	$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{cd}$		2
	$\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$		0
	$\text{M(AA)}_2\text{a}_2$		1
	$\text{M(AA)}_2\text{ab}$		1
	$\text{M(AA)}_2\text{a}_2\text{b}_2$		1
	$\text{M(AA)(BC)de}$		5
	$\text{M(AB)(AB)cd}$		5
	$\text{M(AB)(CD)ef}$		10
	$\text{M(AB)}_3$		2
	$\text{M(ABA)cde}$		3
	$\text{M(ABC)}_2$		5
$\text{M(ABBA)cd}$	3		
$\text{M(ABCBA)d}$	3		