

9. Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε τα σύμπλοκα ιόντα και τις ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης) που σχηματίζουν, τη δομή και την ονοματολογία των ενώσεων σύνταξης, τα διάφορα είδη ισομέρειας που εμφανίζουν, τις θεωρίες που ερμηνεύουν τους δεσμούς, τις δομές, τις μαγνητικές ιδιότητες και τα χρώματα των συμπλόκων, καθώς και κάποιες σημαντικές εφαρμογές αυτών σε άλλους κλάδους της επιστήμης αλλά και στην καθημερινή μας ζωή.

9. Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖ Εξηγείτε τους όρους σύμπλοκο ιόν, ένωση σύνταξης, κεντρικό μεταλλοϊόν, αριθμός σύνταξης.
- ❖ Αναγράφετε το όνομα IUPAC όταν δίνεται ο συντακτικός τύπος μιας ένωσης σύνταξης και αντίστροφα.
- ❖ Να διακρίνετε αν ένα μόριο μπορεί να δράσει ως μονοδοντικός, διδοντικός ή πολυδοντικός υποκαταστάτης.
- ❖ Περιγράφετε τα διάφορα είδη ισομέρειας.
- ❖ Προβλέπετε τη δυνατότητα ύπαρξης ισομερών, καθώς και τον αριθμό των πιθανών ισομερών.
- ❖ Περιγράφετε τους δεσμούς σε ένα σύμπλοκο εφαρμόζοντας τη θεωρία του δεσμού σθένους.

9. Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)

- ❖ Περιγράφετε τους δεσμούς σε ένα σύμπλοκο εφαρμόζοντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.
- ❖ Σχεδιάζετε τα ενεργειακά διαγράμματα των d τροχιακών του κεντρικού μεταλλοϊόντος ενός συμπλόκου για διάφορες γεωμετρίες του συμπλόκου.
- ❖ Προβλέπετε τις μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων ιόντων.
- ❖ Υπολογίζετε την ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου από φάσματα απορρόφησης απλών ενώσεων σύνταξης.
- ❖ Διακρίνετε τους υποκαταστάτες σε υποκαταστάτες ισχυρής ή ασθενούς σύνδεσης βάσει της φασματοχημικής σειράς.
- ❖ Προβλέπετε τη μεταβολή του χρώματος ενός συμπλόκου ιόντος όταν αλλάζουν οι υποκαταστάτες.
- ❖ Αναφέρετε μερικές εφαρμογές των ενώσεων σύνταξης σε άλλους κλάδους της επιστήμης και στην καθημερινή μας ζωή.

9. Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Αριθμός σύνταξης
- ❖ Αριστερόστροφη ένωση
- ❖ Γεωμετρική ισομέρεια
- ❖ Δεξιόστροφη ένωση
- ❖ Διαχωρισμός κρυσταλλικού πεδίου (Δ)
- ❖ Διδοντικός υποκαταστάτης
- ❖ Δομική ισομέρεια
- ❖ Εναντιομερή
- ❖ Ενέργεια σύζευξης
- ❖ Ένωση σύνταξης (ή ένταξης)
- ❖ Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου
- ❖ Μονοδοντικός υποκαταστάτης
- ❖ Οπτική ισομέρεια
- ❖ Οπτικώς ενεργά εναντιομερή

9. Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Πολυδοντικός υποκαταστάτης
- ❖ Ρακεμικό μίγμα
- ❖ Στερεοϊσομέρεια
- ❖ Σύμπλοκο ιόν
- ❖ Σύμπλοκο υψηλού spin
- ❖ Σύμπλοκο χαμηλού spin
- ❖ Υποκαταστάτης
- ❖ Υποκαταστάτης ισχυρής ή ασθενούς σύνδεσης
- ❖ Φασματοχημική σειρά
- ❖ Χειρόμορφο ή χειρικό μόριο
- ❖ Χηλικό σύμπλοκο

9. Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)

Ebbing: Ενότητες 23.3 – 23.7

- 9.1 Γενικά για τις ενώσεις σύνταξης
- 9.2 Η θεωρία του Werner
- 9.3 Υποκαταστάτες
- 9.4 Ονοματολογία των ενώσεων σύνταξης
- 9.5 Ισομέρεια των ενώσεων σύνταξης (στερεοϊσομέρεια και δομική ισομέρεια)
- 9.6 Ο δεσμός στις ενώσεις σύνταξης (η θεωρία του δεσμού σθένους και η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου)
- 9.7 Ο ρόλος των ενώσεων σύνταξης

Alfred Werner και η θεωρία του για τις σύμπλοκες ενώσεις (ή ενώσεις σύνταξης)



Alfred Werner
(1866-1919)
Ελβετός Χημικός
Βραβείο Νομπέλ
Χημείας 1913

Πριν από τις εργασίες του Werner:

Σύμπλοκες ενώσεις:



Διπλό άλας:



Σε τι διαφέρει το διάλυμα ενός διπλού
άλατος από το διάλυμα ενός συμπλόκου;

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Ένα υδατικό διάλυμα $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (διπλό άλας) δείχνει ακριβώς τις ίδιες ιδιότητες που δείχνει ένα ισομοριακό μίγμα των επιμέρους συστατικών του, δηλαδή του FeSO_4 και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ένα υδατικό διάλυμα $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ (σύμπλοκο άλας) δεν δείχνει ούτε τις ιδιότητες του AgCl (πολύ δυσδιάλυτη ένωση), ούτε τις ιδιότητες της αμμωνίας (βασικό διάλυμα).

Οι τελείες στα σύμπλοκα ονομάσθηκαν «τελείες της άγνοιας» ακριβώς διότι ο τύπος των δεσμών στις ενώσεις αυτές ήταν άγνωστος.

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Με τι είδους πειράματα κατόρθωσε ο Werner να ερμηνεύσει τους δεσμούς στα σύμπλοκα και να θέσει τα θεμέλια της σύγχρονης θεωρίας σύνταξης;

Ο Werner συνδύασε

- (α) πειράματα σταθμικής ανάλυσης (καταβύθισης δυσδιάλυτων αλάτων και ζύγισης προϊόντος) και
- (β) πειράματα μετρήσεων αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα, δηλαδή η ικανότητα ενός διαλύματος να άγει τον ηλεκτρισμό, σχετίζεται με τον αριθμό και το φορτίο των ιόντων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, πώς ο Werner διευκρίνισε τη δομή των συμπλόκων του PtCl_4 με NH_3 ;

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Παλαιός τύπος	<i>m</i>	<i>n</i>	Τύπος Werner	Ιόντα
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	4	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ 4 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	3	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ 3 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	2	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 2 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	1	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$ 1 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	δεν δίνει ιόντα

m = moles AgCl που καθιζάνουν ανά mole ενώσεως, μετά από προσθήκη περίσσειας $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ (από σταθμική ανάλυση)

n = αριθμός ιόντων ανά τυπική μονάδα ενώσεως (από μετρήσεις αγωγιμότητας)

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Ποια είναι τα βασικά σημεία της θεωρίας του Werner;

(α) Στο σύμπλοκο (ένωση σύνταξης), το κεντρικό μέταλλο συνδέεται ομοιοπολικά με ένα σταθερό αριθμό μορίων ή / και ανιόντων.

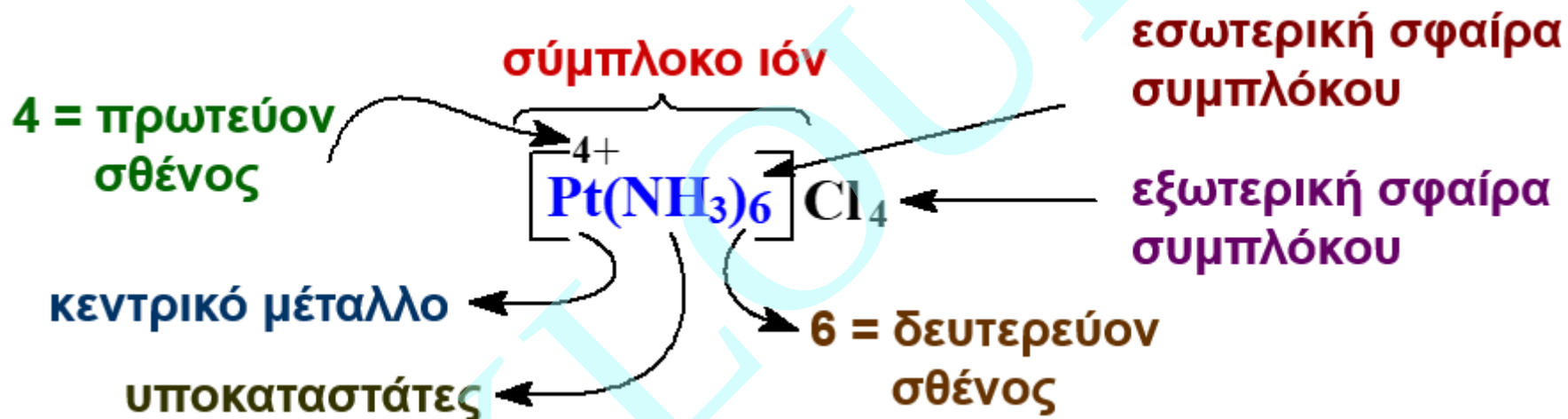
(β) Το σύμπλοκο μπορεί να είναι ουδέτερο ή να φέρει φορτίο (θετικό ή αρνητικό) ίσο με το άθροισμα των φορτίων των συστατικών του.

(γ) Υπάρχουν δύο είδη σθένους: το πρωτεύον σθένος (σήμερα αριθμός οξείδωσης) και το δευτερεύον σθένος (σήμερα αριθμός σύνταξης ή ένταξης) που είναι ο αριθμός των ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζει το μέταλλο.

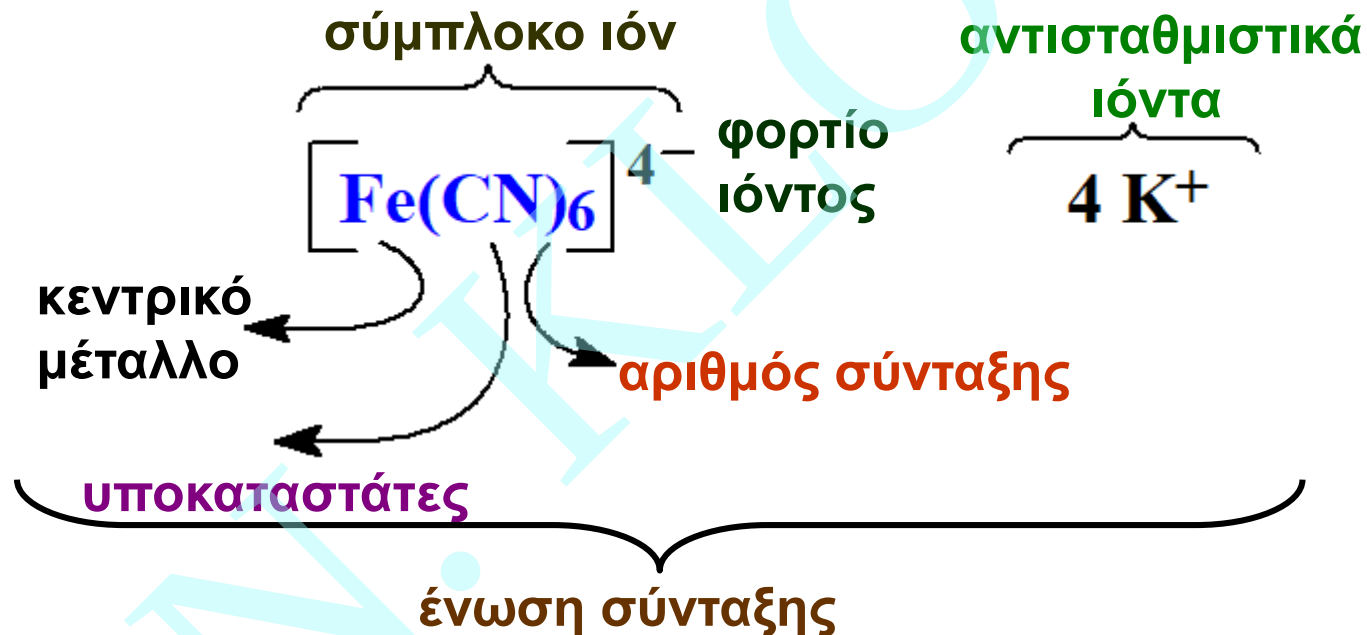
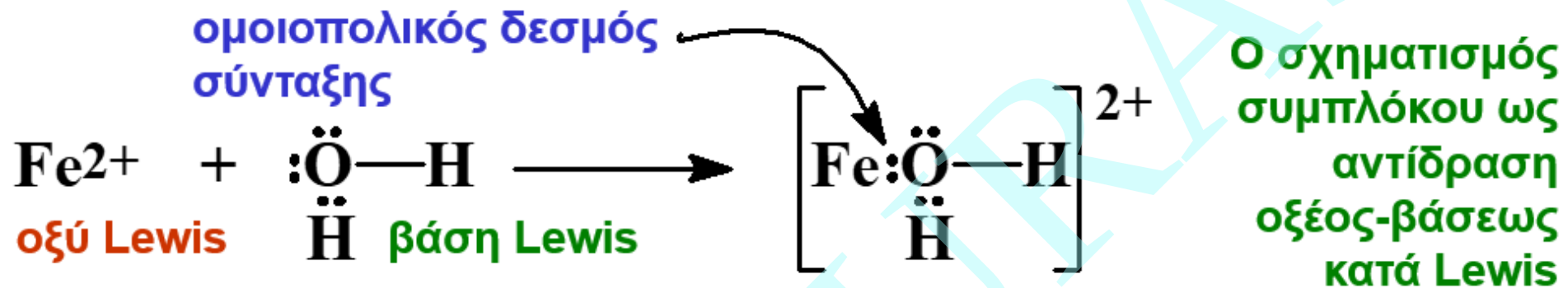
Ό,τι γράφουμε μέσα στην αγκύλη αποτελεί την εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου και ό,τι είναι έξω από την αγκύλη αποτελεί την εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου.

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Αποσαφήνιση των βασικών όρων της θεωρίας του Werner στο παράδειγμα του συμπλόκου $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$



Σχηματισμός και δομή συμπλόκων



Βασικοί ορισμοί
στο παράδειγμα
του συμπλόκου
ανιόντος
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Βασικοί ορισμοί

Σύμπλοκο ιόν είναι ένα μεταλλικό ιόν συνδεδεμένο με βάσεις Lewis μέσω ομοιοπολικών δεσμών σύνταξης.

Ένωση σύνταξης είναι μια ένωση αποτελούμενη συνήθως από σύμπλοκα ιόντα και άλλα ιόντα αντιθέτου φορτίου.

Υποκαταστάτες (Ligands) είναι οι βάσεις Lewis που συνδέονται με το μεταλλικό άτομο σε ένα σύμπλοκο.

Αριθμός σύνταξης ενός μεταλλικού ατόμου σε ένα σύμπλοκο είναι ο ολικός αριθμός δεσμών που σχηματίζει το μεταλλικό άτομο με τους υποκαταστάτες.

Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Παραδείγματα συμπλόκων διαφόρων αριθμών σύνταξης

Σύμπλοκο

Αριθμός σύνταξης



2



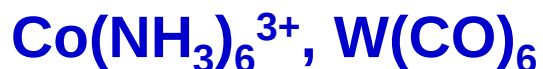
3



4



5



6



7



8

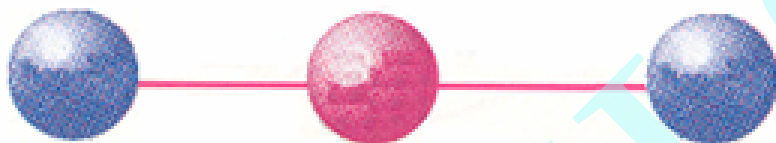
Συνηθισμένοι αριθμοί σύνταξης: 2, 4, 6

Συνηθέστερος α.σ. το 6

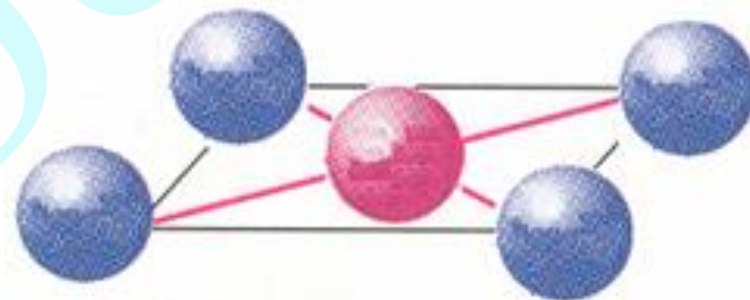
Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Οι συνηθέστερες δομές των συμπλόκων

Η γεωμετρία ενός συμπλόκου εξαρτάται από τον αριθμό σύνταξης και τη φύση του κεντρικού μεταλλικού ιόντος.



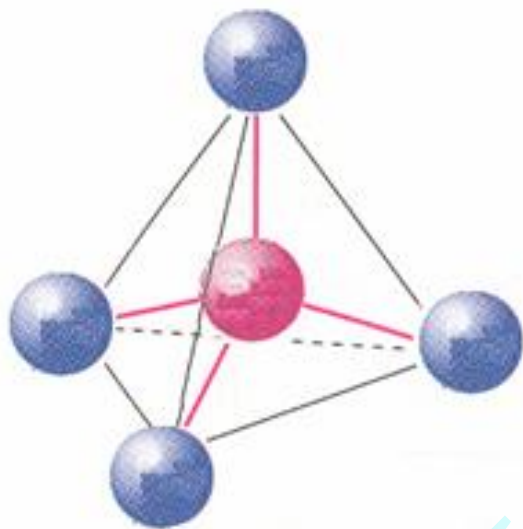
α.σ. = 2 $\Rightarrow$ γραμμική
 $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,
 $[\text{AuCl}_2]^-$



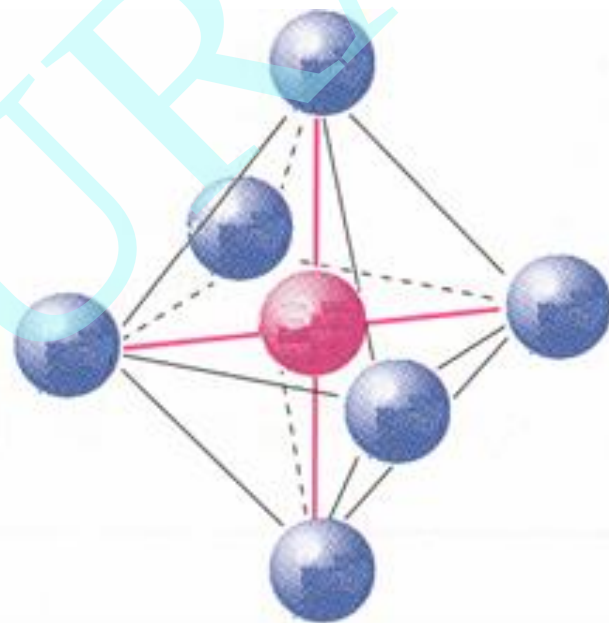
α.σ. 4 $\Rightarrow$ επίπεδη τετραγωνική
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Οι συνηθέστερες δομές των συμπλόκων



α.σ. = 4 $\Rightarrow$ τετραεδρική
 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$



α.σ. 6 $\Rightarrow$ οκταεδρική
 $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Υποκαταστάτες

Μονοδοντικοί και πολυδοντικοί υποκαταστάτες

Μονοδοντικοί υποκαταστάτες (L)

Ουδέτερα μόρια
ή άτομα

CO

NH₃, RNH₂

H₂O, ROH

R₂S

F, Cl, Br, I

Ανιόντα

CN⁻

NO₂⁻, NCS⁻

OH⁻, CO₃²⁻, CH₃COO⁻

SCN⁻

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻

Άτομο δότης

C

N

O

S

F, Cl, Br, I

Παραδείγματα

[Fe(CO)₅], [V(CN)₆]³⁻, [Cr(NO₂)₆]³⁻, [Co(SCN)₄]²⁻, [Ni(NH₃)₆]²⁺,

[Fe(H₂O)₅OH]²⁺, [AuF₄]⁻, [MnCl₄]²⁻, HgI₄²⁻

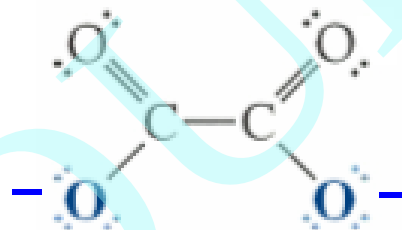
Υποκαταστάτες

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

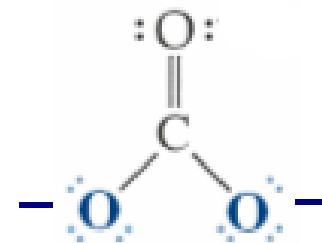
Διδοντικοί υποκαταστάτες



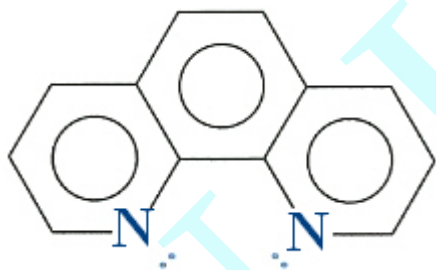
Αιθυλενοδιαμίνη (en)



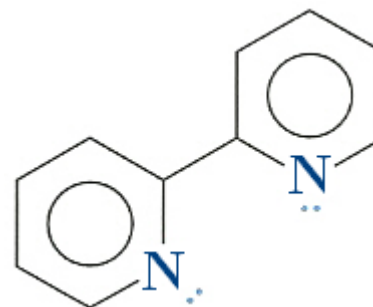
Οξαλικό ιόν (ox)



Ανθρακικό ιόν



ο-Φαινανθρολίνη

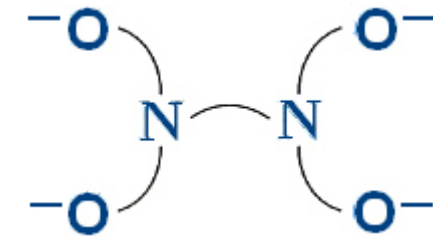
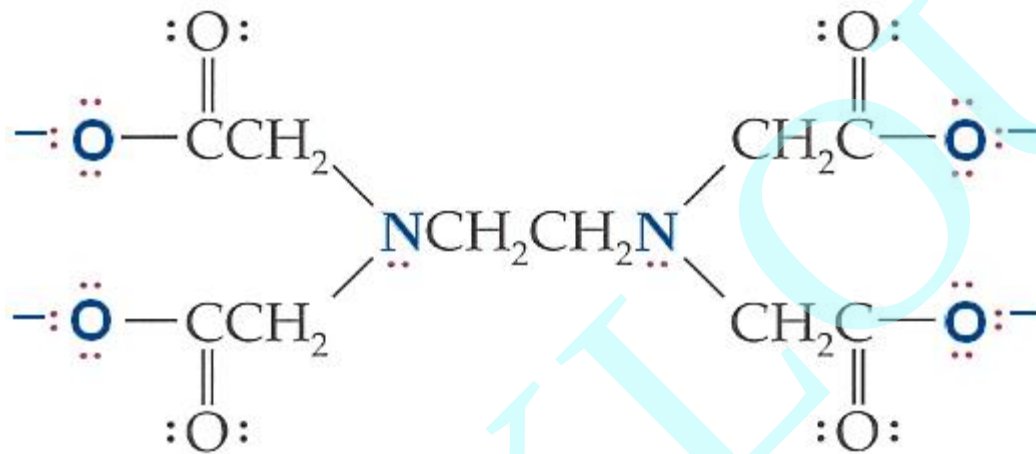


Διπυριδίνη

Υποκαταστάτες

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό ανιόν, EDTA⁴⁻
ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης

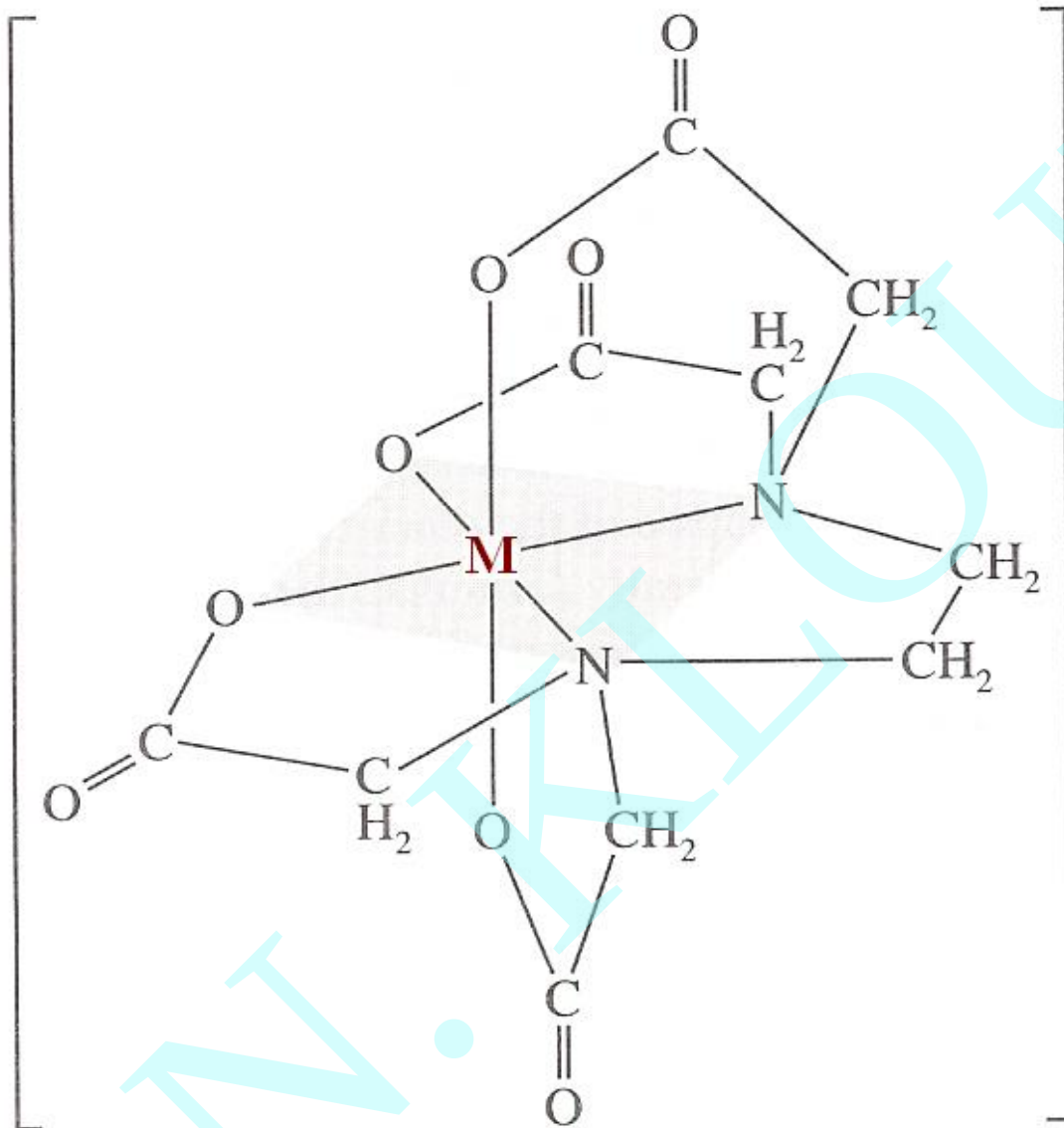


EDTA⁴⁻ συμβολικά

Χηλικό σύμπλοκο: ένα σύμπλοκο που σχηματίζεται από πολυδοντικούς υποκαταστάτες.

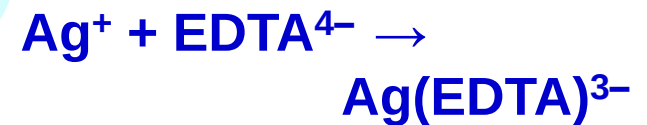
Τα χηλικά σύμπλοκα είναι συνήθως πολύ σταθερά.

Δομή χηλικού συμπλόκου μετάλλου – EDTA



Σύμπλοκα EDTA– M

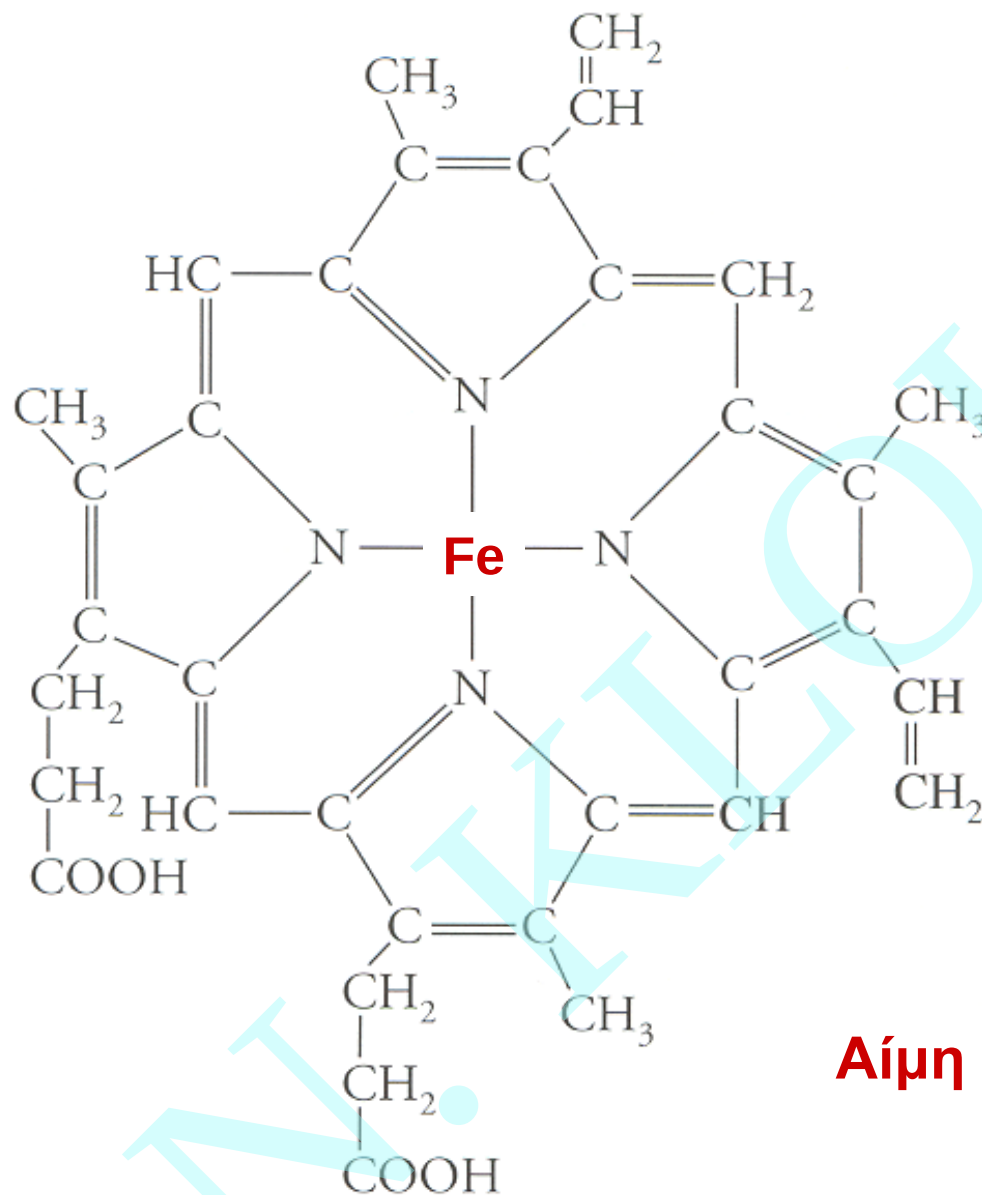
**Αναλογία 1 : 1
ανεξάρτητα από το
φορτίο του M:**



**Κονσερβοποιημένα
τρόφιμα $\Rightarrow$ δέσμευση
ιόντων**

**Αντίδοτο σε
δηλητηριάσεις από Pb^{2+}**

Η δομή της αίμης

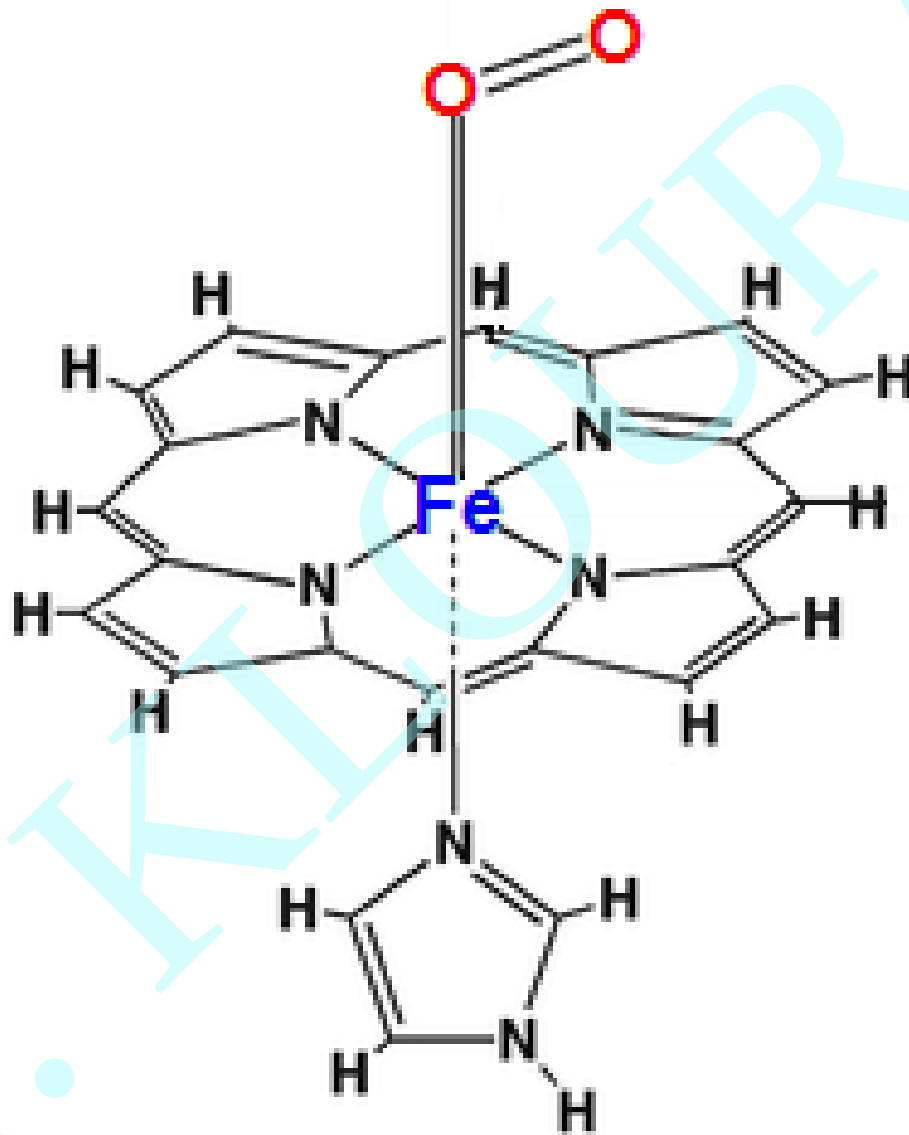


Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από την πρωτεΐνη σφαιρίνη χημικά ενωμένη με 4 μόρια αίμης

Αίμη: επίπεδο χηλικό σύμπλοκο του Fe²⁺ με πορφυρίνη (τετραδοντικός υποκαταστάτης)

Αίμη

Το σύμπλοκο Fe – O₂ στην αίμη



Άσκηση 9.1

Εύρεση του αριθμού οξείδωσης και του αριθμού σύνταξης του κεντρικού ιόντος ενός συμπλόκου

Βρείτε τον αριθμό οξείδωσης και τον αριθμό σύνταξης του κεντρικού μεταλλικού ιόντος στα σύμπλοκα ιόντα

(α) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+$ (β) $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{4-}$

Άσκηση 9.1

(α) Το κεντρικό ιόν συνδέεται με 4 μόρια NH_3 που είναι ουδέτεροι υποκαταστάτες και 2 ιόντα Br^- .

Το σύμπλοκο έχει φορτίο +1.

Αν x ο α.ο. του χρωμίου, θα ισχύει $x + 4(0) + 2(-1) = +1$

$$\Rightarrow x = +3$$

Το κεντρικό ιόν Cr^{3+} σχηματίζει 6 δεσμούς με τους 6 υποκαταστάτες

$$\Rightarrow \text{α.σ. Cr}^{3+} = 6$$

(β) Το κεντρικό ιόν συνδέεται με 3 οξαλικά ιόντα, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Το σύμπλοκο έχει φορτίο -4.

Αν x ο α.ο. του κοβαλτίου, θα ισχύει $x + 3(-2) = -4 \Rightarrow x = +2$

Ο υποκαταστάτης οχ είναι διδοντικός $\Rightarrow$ το κεντρικό ιόν Co^{2+} σχηματίζει 6 δεσμούς με τους 3 υποκαταστάτες

$$\Rightarrow \text{α.σ. Co}^{2+} = 6$$

Ονοματολογία ενώσεων σύνταξης

1. Σε άλατα, το όνομα του ανιόντος πριν από το όνομα του κατιόντος
 $K_4[Fe(CN)_6]$ = εξακυανοσιδηρικό(II) κάλιο
2. Για το σύμπλοκο ιόν, πρώτα οι L και μετά το μέταλλο
 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ = εξακυανοσιδηρικό(II) ιόν
(L = υποκαταστάτης)
3. (α) Οι ανιοντικοί L έχουν κατάληξη -ο:
βρωμίδιο, $Br^- \Rightarrow$ **βρώμο-** οξαλικό, $C_2O_4^{2-} \Rightarrow$ **οξαλάτο**
υδροξείδιο, $OH^- \Rightarrow$ **υδροξο**, θειικό, $SO_4^{2-} \Rightarrow$ **σουλφάτο**
(β) Οι ουδέτεροι L διατηρούν το όνομά τους (εξαιρέσεις):
αμμωνία, $NH_3 \Rightarrow$ **άμμινο**, νερό, $H_2O \Rightarrow$ **ύδατο**, $CO \Rightarrow$ **καρβόνυλο**
(γ) Προθέματα για τον αριθμό των L
μονο-, δι-, τετρα-, πεντα-, εξα-, ...
(δ) Προθέματα **δισ, τρις, τετράκις, ...** για L με αριθμητικό
 $[Co(en)_3]Cl_3$ χλωρίδιο του τρις(αιθυλενοδιαμίνη)κοβαλτίου(III)
4. Για σύμπλοκο ανιόν, το μέταλλο παίρνει την κατάληξη -**ικο(ς)**

Ονοματολογία ενώσεων σύνταξης

Όταν σε ένα σύμπλοκο υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διαφορετικοί υποκαταστάτες, τότε με ποια σειρά γράφονται στο σύμπλοκο;

Όνομα ανιόντος

Ανθρακικό, CO_3^{2-}

Βρωμίδιο, Br^-

Θειικό, SO_4^{2-}

Κυανίδιο, CN^-

Οξαλικό, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Οξείδιο, O^{2-}

Υδροξείδιο, OH^-

Φθορίδιο, F^-

Χλωρίδιο, Cl^-

Όνομα υποκαταστάτη

Καρβονάτο (carbonato)

Βρώμο (bromo)

Σουλφάτο (sulfato)

Κυάνο (cyano)

Οξαλάτο (oxalato)

Όξο (oxo)

Υδρόξο (hydroxo)

Φθόρο (fluoro)

Χλώρο (chloro)

Μόριο

Αμμωνία, NH_3

Μονοξείδιο του άνθρακα, CO

Νερό, H_2O

Όνομα υποκαταστάτη

Άμμινο (ammine)

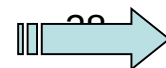
Καρβόνυλο (carbonyl)

Ύδατο (aqua)

Άσκηση 9.2

Αναγραφή του ονόματος IUPAC μιας ένωσης σύνταξης όταν δίνεται ο συντακτικός της τύπος

Δώστε το όνομα IUPAC καθεμιάς από τις ακόλουθες ενώσεις σύνταξης:



Άσκηση 9.2

(α) Ανιόν είναι το ιόν χλωριδίου. Το κατιόν είναι σύμπλοκο. Κεντρικό ιόν είναι το Co^{3+} .

Υποκαταστάτες: 4 μόρια αμμωνίας και 2 ιόντα χλωριδίου.

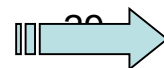
Για την αμμωνία: το όνομα είναι *αμμινο* και επειδή είναι 4 μόρια, θα έχουμε το πρόθεμα *τετρα*.

Για το χλωρίδιο: το όνομα είναι *χλωρο* και επειδή είναι 2 ιόντα, θα έχουμε το πρόθεμα *δι*.

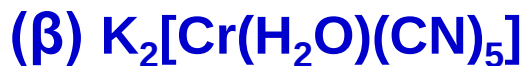
Το *αμμινο* προηγείται αλφαβητικά του *χλωρο* $\Rightarrow$ το όνομα του κατιόντος θα είναι, ιόν του τετρααμμινοδιχλωροκοβαλτίου(III).

Η ένωση $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ονομάζεται

Χλωρίδιο του τετρααμμινοδιχλωροκοβαλτίου(III)



Άσκηση 9.2



Το ανιόν είναι σύμπλοκο και κατιόν είναι το κατιόν του καλίου.

Κεντρικό ιόν είναι το Cr^{3+} .

Οι υποκαταστάτες είναι 1 μόριο νερού και 5 ιόντα κυανιδίου. Για το νερό: το όνομα είναι *υδατο*.

Για το κυανίδιο: το όνομα είναι *κυανο* και επειδή είναι 5 ιόντα, θα έχουμε το πρόθεμα *πεντα*.

Το *υδατο* προηγείται αλφαβητικά (στην αγγλική ονομασία) του *κυανο*.

Επειδή το σύμπλοκο είναι ανιόν, το μέταλλο θα πάρει την κατάληξη *-ικο(ς)*.

⇒ το όνομα του συμπλόκου ανιόντος θα είναι, *υδατοπεντακυανοχρωμικό(III) ιόν*.

⇒ η ένωση $K_2[Cr(H_2O)(CN)_5]$ ονομάζεται *υδατοπεντακυανοχρωμικό(III) κάλιο*

Άσκηση 9.3

Αναγραφή του συντακτικού τύπου μιας ένωσης σύνταξης όταν δίνεται το όνομα IUPAC

Γράψτε τον συντακτικό τύπο για καθένα από τα παρακάτω:

(α) εξακυανοσιδηρικό(II) αμμόνιο

(β) χλωρίδιο του πεντααμμινονιτροκοβαλτίου(III)

Άσκηση 9.3

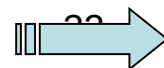
(α) Η κατάληξη **-ικο** σημαίνει ότι το σύμπλοκο είναι ανιόν και στον τύπο θα γραφεί μετά το κατιόν.

Το λατινικό **(II)** μετά το όνομα του σιδήρου σημαίνει ότι ο σίδηρος έχει αριθμό οξείδωσης **+2**.

Το **εξακυανο** σημαίνει 6 υποκαταστάτες κυανιδίου. Επειδή ο καθένας από αυτούς έχει φορτίο **-1**, το φορτίο του συμπλόκου ανιόντος είναι $+2 + 6(-1) = -4$.

Επειδή το ιόν αμμωνίου έχει φορτίο **+1**, χρειαζόμαστε 4 ιόντα αμμωνίου, για να είναι η ένωση ουδέτερη.

Έτσι, ο συντακτικός τύπος της ένωσης είναι $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Άσκηση 9.3

(β) χλωρίδιο του πεντααμμινονιτροκοβαλτίου(III)

Σε αυτή την ένωση έχουμε ανιόν χλωριδίου και κατιόν σύμπλοκο, το οποίο θα γραφεί πρώτο στον τύπο.

Οι υποκαταστάτες είναι 5 μόρια αμμωνίας και ένα νιτρώδες ανιόν με φορτίο -1 .

Ο αριθμός οξείδωσης του κοβαλτίου είναι $+3$, όπως δηλώνει το όνομα της ένωσης.

Έτσι το φορτίο του συμπλόκου κατιόντος πρέπει να είναι $+3 - 1 = +2$ και για να αντισταθμιστεί, χρειαζόμαστε 2 ανιόντα χλωριδίου στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου.

Το αμμινο προηγείται του νιτρο και έτσι, μετά το σύμβολο του κοβαλτίου, θα ακολουθήσουν τα 5 μόρια NH_3 και μετά η ομάδα NO_2 .

Έξω από την αγκύλη θα υπάρχουν δύο ιόντα χλωριδίου, δηλαδή θα έχουμε τον τύπο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Ποιες είναι οι τρεις σημαντικές ιδιότητες των συμπλόκων που σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή και τη φύση του δεσμού στα σύμπλοκα;

1. Ισομέρεια

Ισομερή: ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά με διαφορετικές διευθετήσεις ατόμων και συνεπώς διαφορετικές ιδιότητες.
(Ενώσεις σύνταξης $\Rightarrow$ πολλές δυνατότητες ισομέρειας)

2. Παραμαγνητισμός

(πολλές ενώσεις σύνταξης είναι παραμαγνητικές)

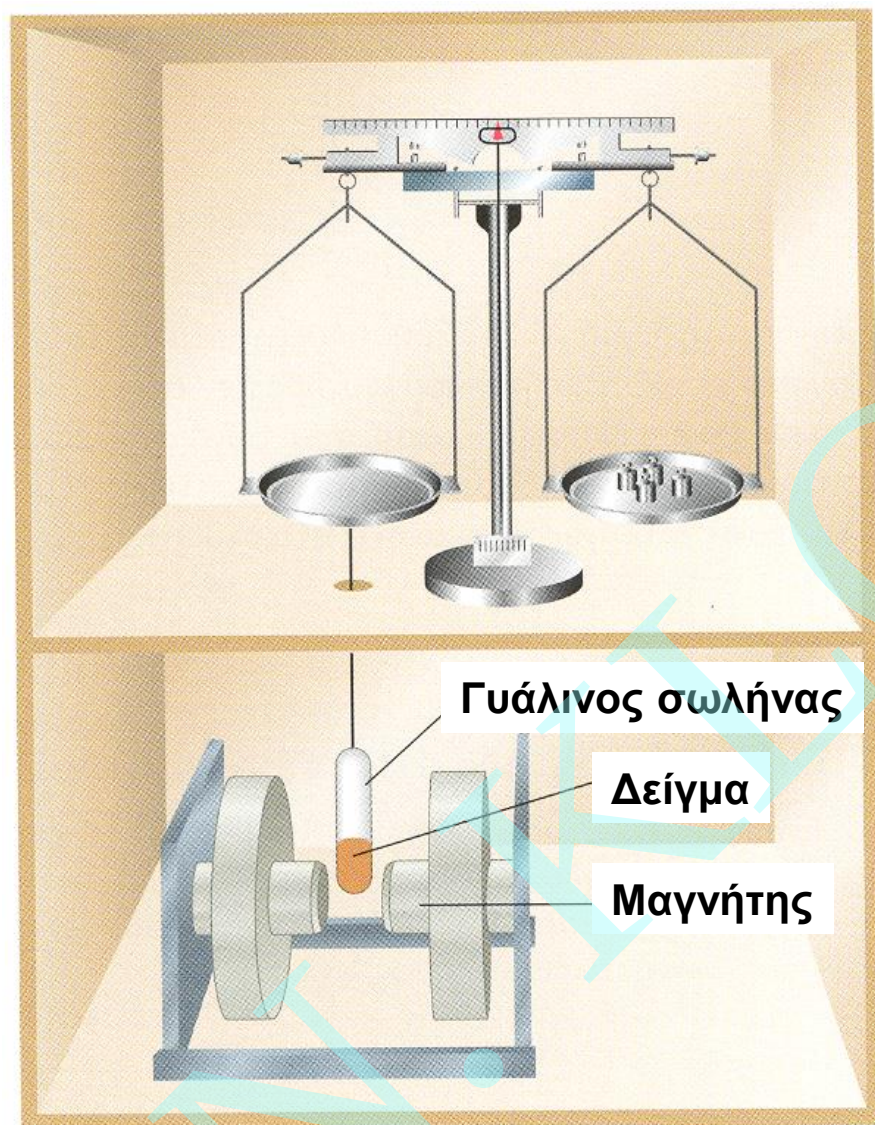
Μέτρηση παραμαγνητισμού (ζυγός Gouy) $\Rightarrow$ πληροφορίες για τους δεσμούς

3. Χρώμα

(πολλές ενώσεις σύνταξης είναι έγχρωμες)

Απορρόφηση φωτός (ηλεκτρονικές μεταπτώσεις) $\Rightarrow$ ηλεκτρονική δομή

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης



Ζυγός Gouy για τη μέτρηση του παραμαγνητισμού μιας ουσίας

Αν το δείγμα έλκεται εντός του πεδίου του μαγνήτη, τότε πάνω στον αριστερό δίσκο του ζυγού θα ασκηθεί μια δύναμη με φορά προς τα κάτω.

Η δύναμη αυτή αντισταθμίζεται με σταθμά που τοποθετούνται στο δεξιό δίσκο.

Τα σταθμά είναι ανάλογα προς τον παραμαγνητισμό της ουσίας.

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Τα κύρια είδη ισομέρειας:

Δομική ισομέρεια και στερεοϊσομέρεια

Ποια είναι τα είδη της δομικής ισομέρειας;

(α) Ισομέρεια ιοντισμού

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ (κόκκινο) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (βιολετί)

Ισομέρεια ενυδάτωσης

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (ιώδες) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (κυανοπράσινο)

(β) Ισομέρεια σύνταξης

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$

(γ) Ισομέρεια σύνδεσης

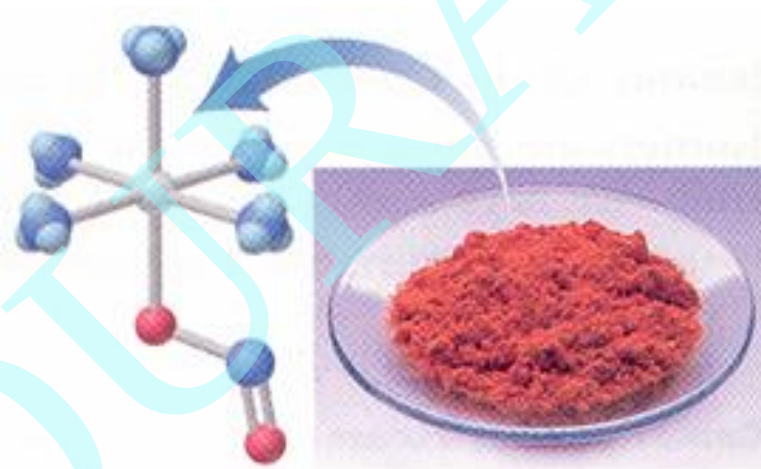
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$: δύο ισομερή σύνδεσης



1ο ισομερές
χλωρίδιο του πεντααμμινο-
νιτροκοβαλτίου(III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$



2ο ισομερές
χλωρίδιο του πεντααμμινο-
νιτритоκοβαλτίου(III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

Υποκαταστάτες ικανοί για ισομερή σύνδεσης:

NO_2^-	– NO_2 (νιτρο),	– ONO (νιτрито)
CN^-	– CN (κυανο),	– NC (ισοκυανο)
SCN^-	– SCN (θειοκυανατο),	– NCS (ισοθειοκυανατο)

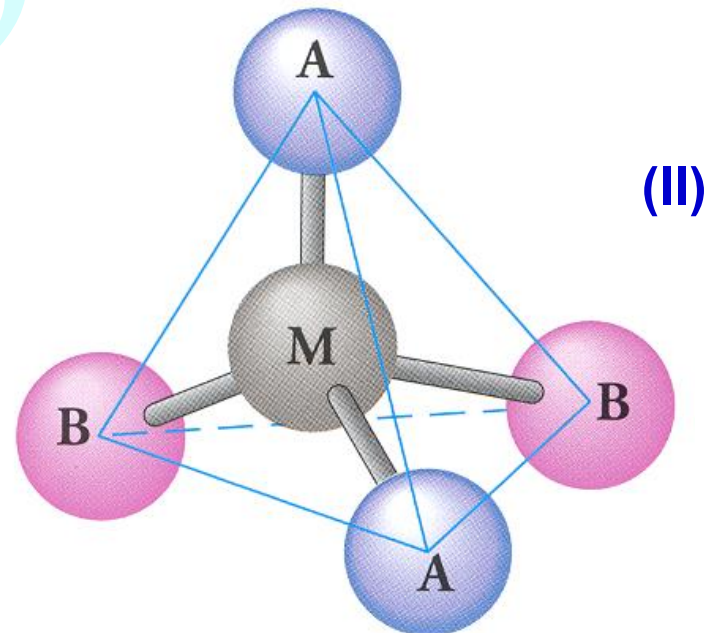
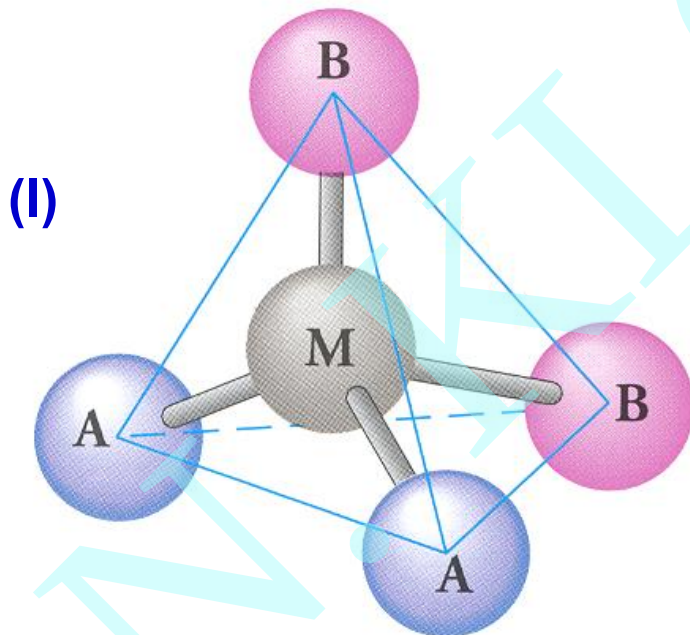
Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Στερεοϊσομέρεια

Γεωμετρική ισομέρεια και οπτική ισομέρεια

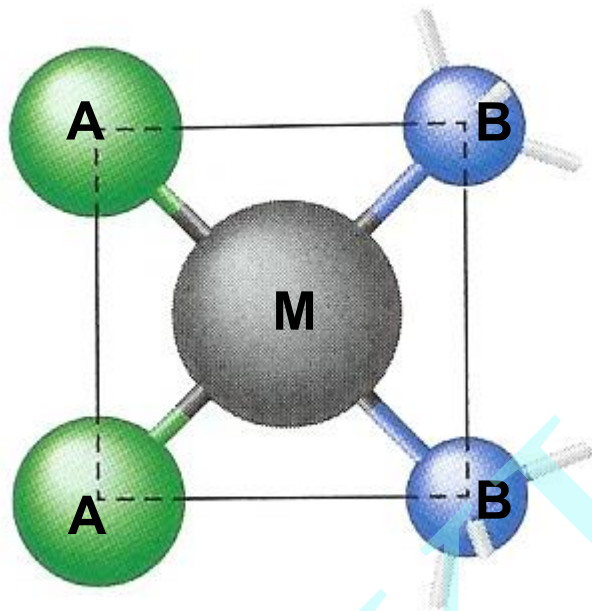
Για σύμπλοκα με α.σ. 4 και γενικό τύπο MA_2B_2 υπάρχουν δύο συμμετρικές γεωμετρίες, η **τετραεδρική** και η **επίπεδη τετραγωνική**.

Η τετραεδρική γεωμετρία επιτρέπει μία μόνο διευθέτηση των υποκαταστατών, αφού το μόριο (I) μπορεί να περιστραφεί και να ταυτισθεί απόλυτα με το μόριο (II).

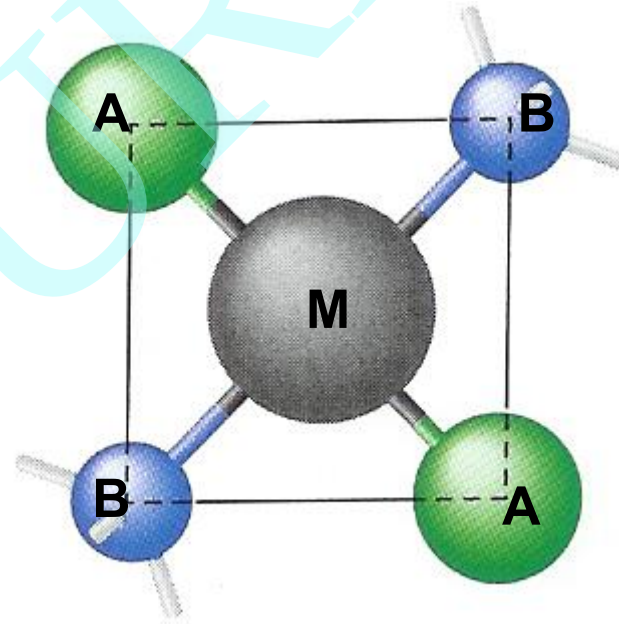


Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Για σύμπλοκα του γενικού τύπου MA_2B_2 με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία υπάρχουν δύο δυνατές διευθετήσεις, η *cis* και η *trans*.



Γεωμετρικά
ισομερή

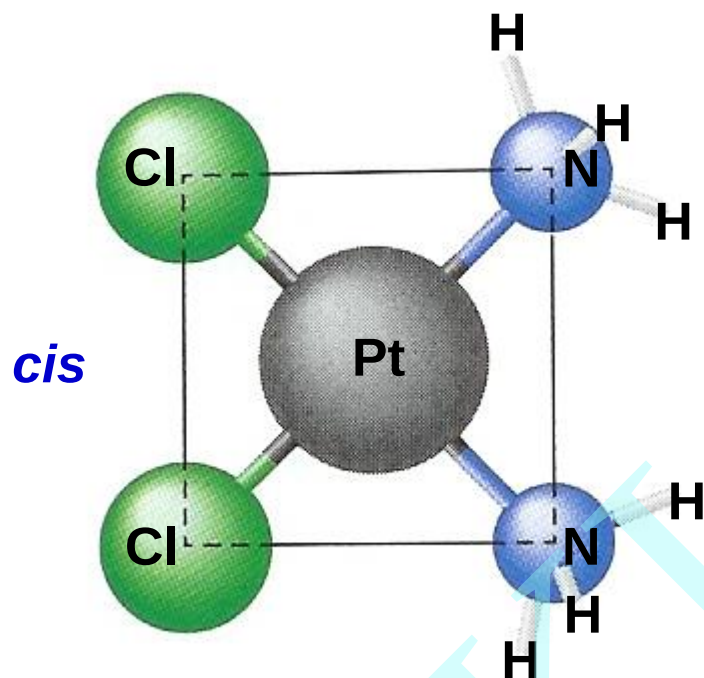


Η *cis* διευθέτηση έχει τους δύο υποκαταστάτες A στη μία πλευρά του τετραγώνου και τους δύο υποκαταστάτες B στην απέναντι πλευρά.

Η *trans* διευθέτηση έχει τους υποκαταστάτες A και B σε διαγώνιες θέσεις.

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Τα δύο γεωμετρικά ισομερή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου διαμμινοδιχλωρολευκόχρυσος(II)

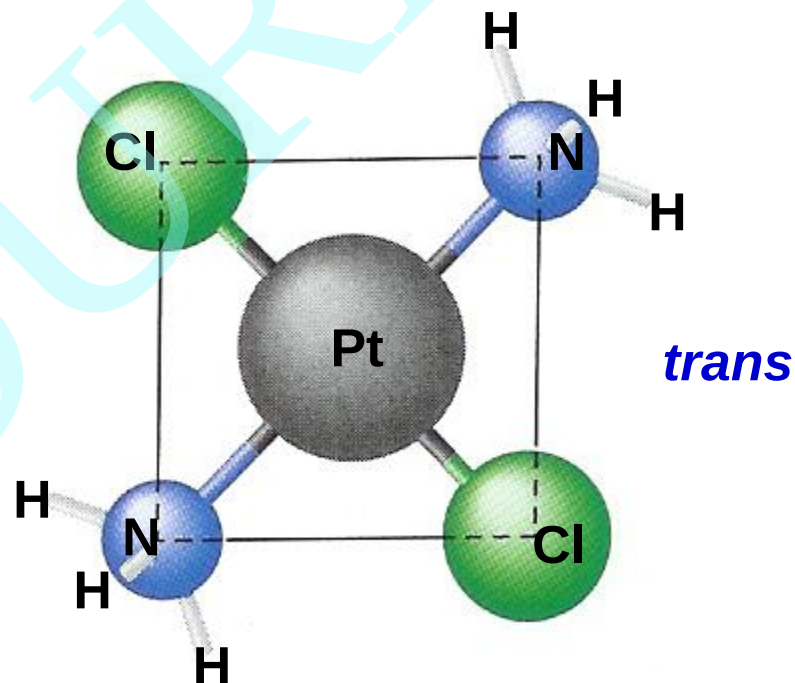


Χρώμα: Πορτοκαλοκίτρινο

Διαλυτότητα: 0,252 g / 100 g H₂O

Διπολική ροπή: $\mu \neq 0$

Αντικαρκινικό: Ναι



Ωχροκίτρινο

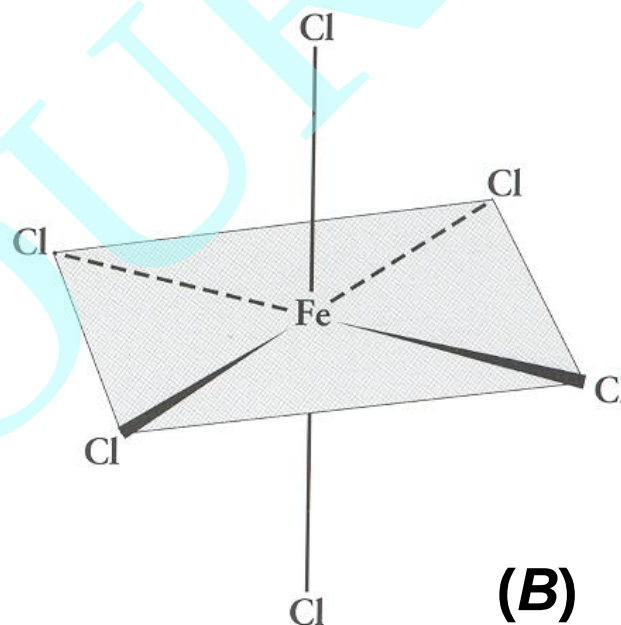
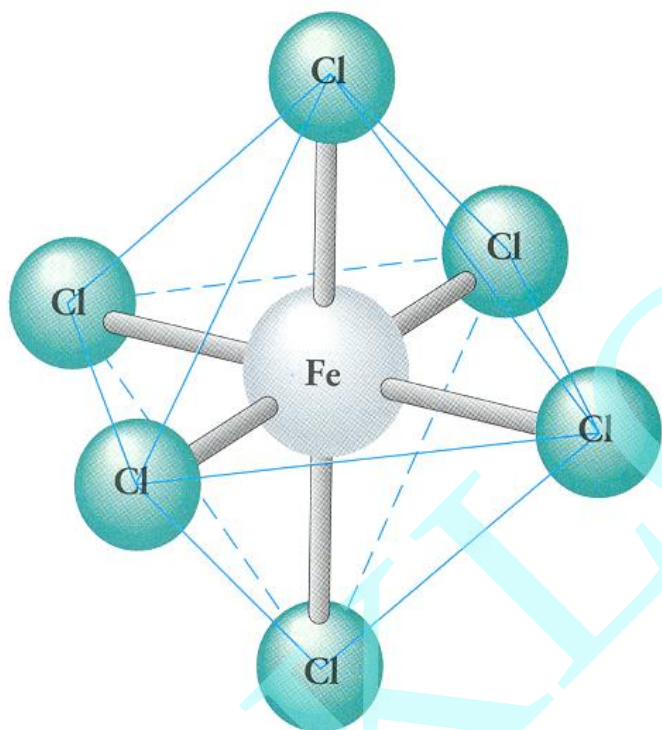
0,037 g / 100 g H₂O

$\mu = 0$

Όχι

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Σύμπλοκα με α.σ. 6 έχουν μία μόνο συμμετρική γεωμετρία, την οκταεδρική, π.χ. το σύμπλοκο $[\text{FeCl}_6]^{4-}$



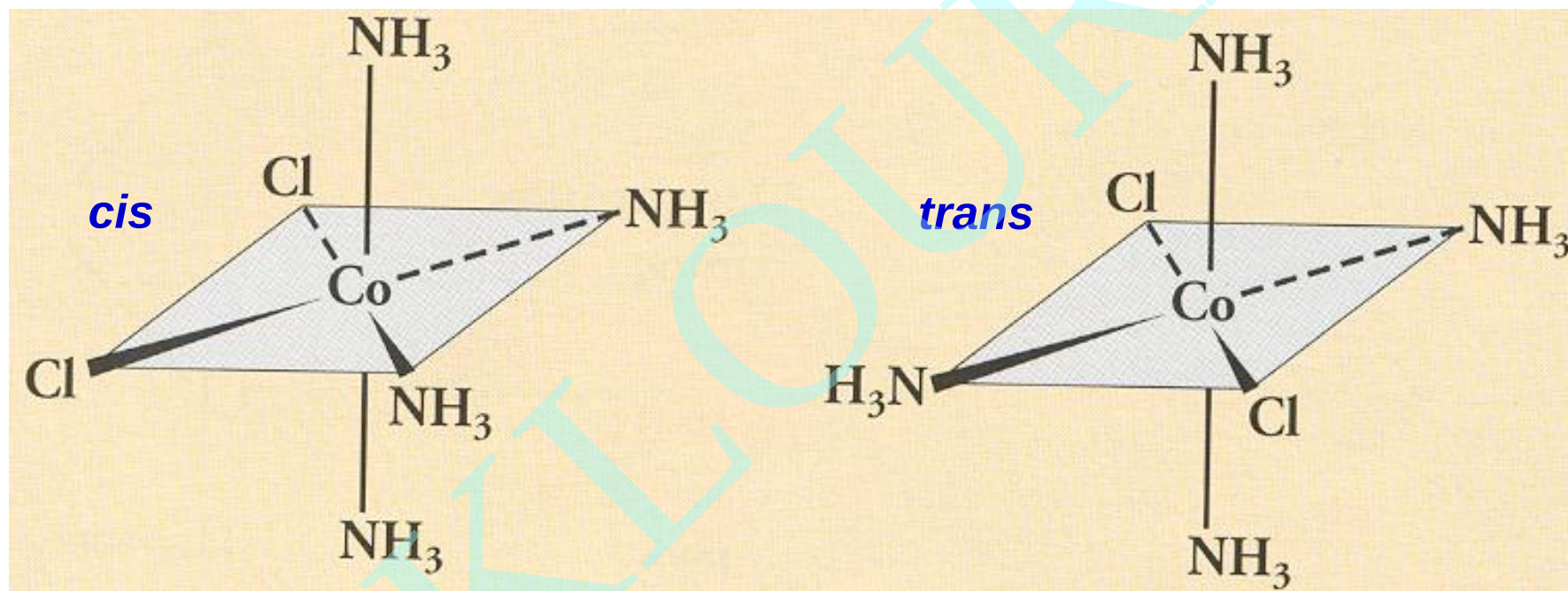
Οκταεδρική γεωμετρία

(A) Και οι έξι θέσεις σε αυτή τη γεωμετρία είναι ισοδύναμες.

(B) Συνηθισμένος τρόπος απεικόνισης της οκταεδρικής γεωμετρίας⁴¹

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Ποια είναι τα γεωμετρικά ισομερή για τα οκταεδρικά σύμπλοκα με το γενικό τύπο MA_4B_2 ;



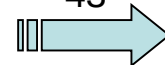
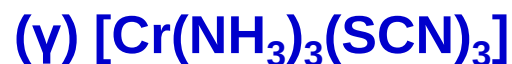
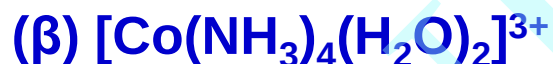
Πορφυρό

Πράσινο

Γεωμετρικά ισομερή του ιόντος
τετρααμμινodιχλωροκοβαλτίου(III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

Άσκηση 9.4

Πρόβλεψη για τη δυνατότητα ύπαρξης γεωμετρικών ισομερών
Υπάρχει κάποιο από τα παρακάτω σταθερά οκταεδρικά σύμπλοκα
που να έχει γεωμετρικά ισομερή; Αν ναι, σχεδιάστε τα.



Άσκηση 9.4

Γεωμετρικά ισομερή: Όταν στο σύμπλοκο υπάρχουν τουλάχιστον δύο L που να διαφέρουν από τους υπόλοιπους.

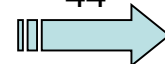
Σύμπλοκα με το γενικό τύπο MA_6 , όπως το (δ), καθώς και σύμπλοκα με το γενικό τύπο MA_5B , όπως το (α), δεν μπορούν να εμφανίσουν γεωμετρική ισομέρεια.

Σύμπλοκα με το γενικό τύπο MA_4B_2 και MA_3B_3 , όπως τα (β) και (γ), αντίστοιχα, μπορούν να έχουν γεωμετρικά ισομερή.

Εύρεση γεωμετρικών ισομερών:

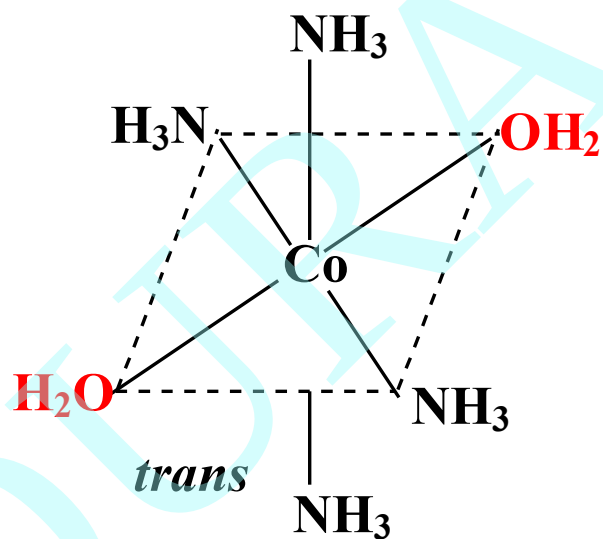
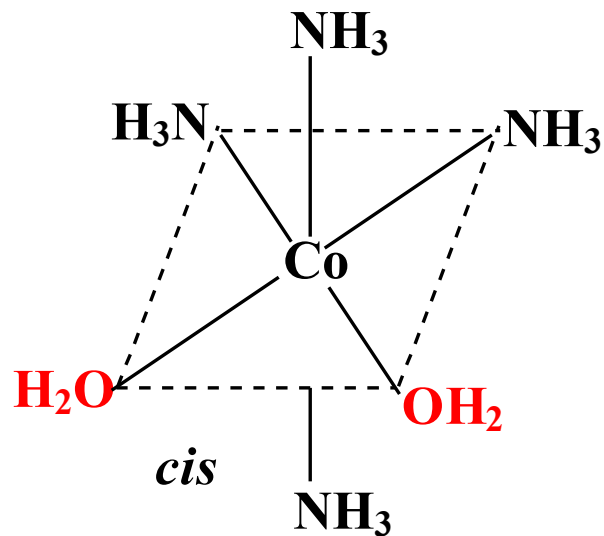
MA_4B_2 (όπως στην επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία).

MA_3B_3 (τοποθετούμε ένα A αντιδιαμετρικά προς ένα B, οπότε οι άλλοι L υποχρεωτικά θα είναι *cis* ή *trans* πάνω στο επίπεδο που είναι κάθετο στον άξονα των αρχικών υποκαταστατών A και B).

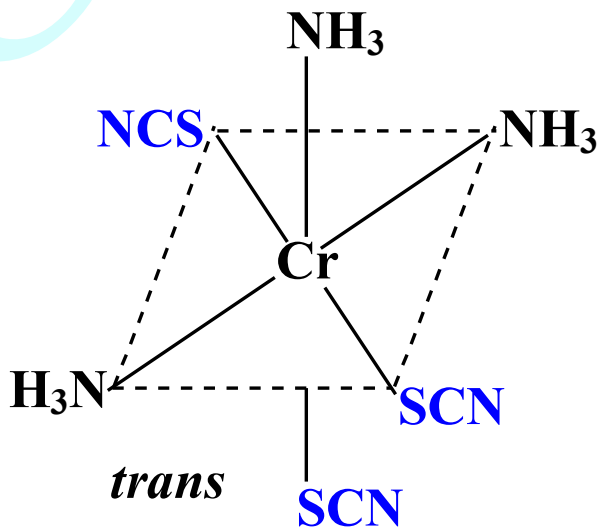
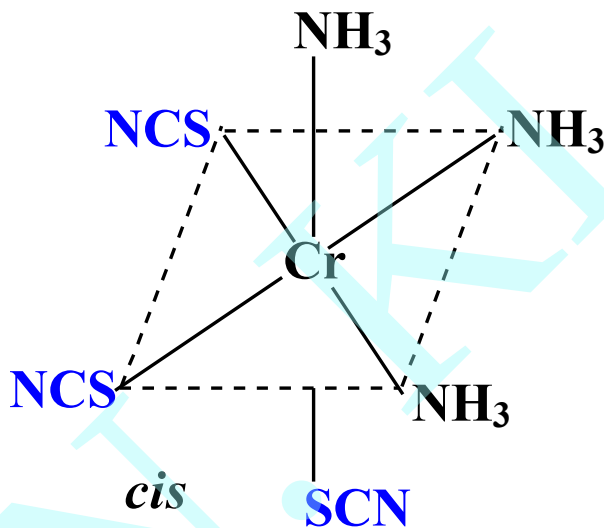


Άσκηση 9.4

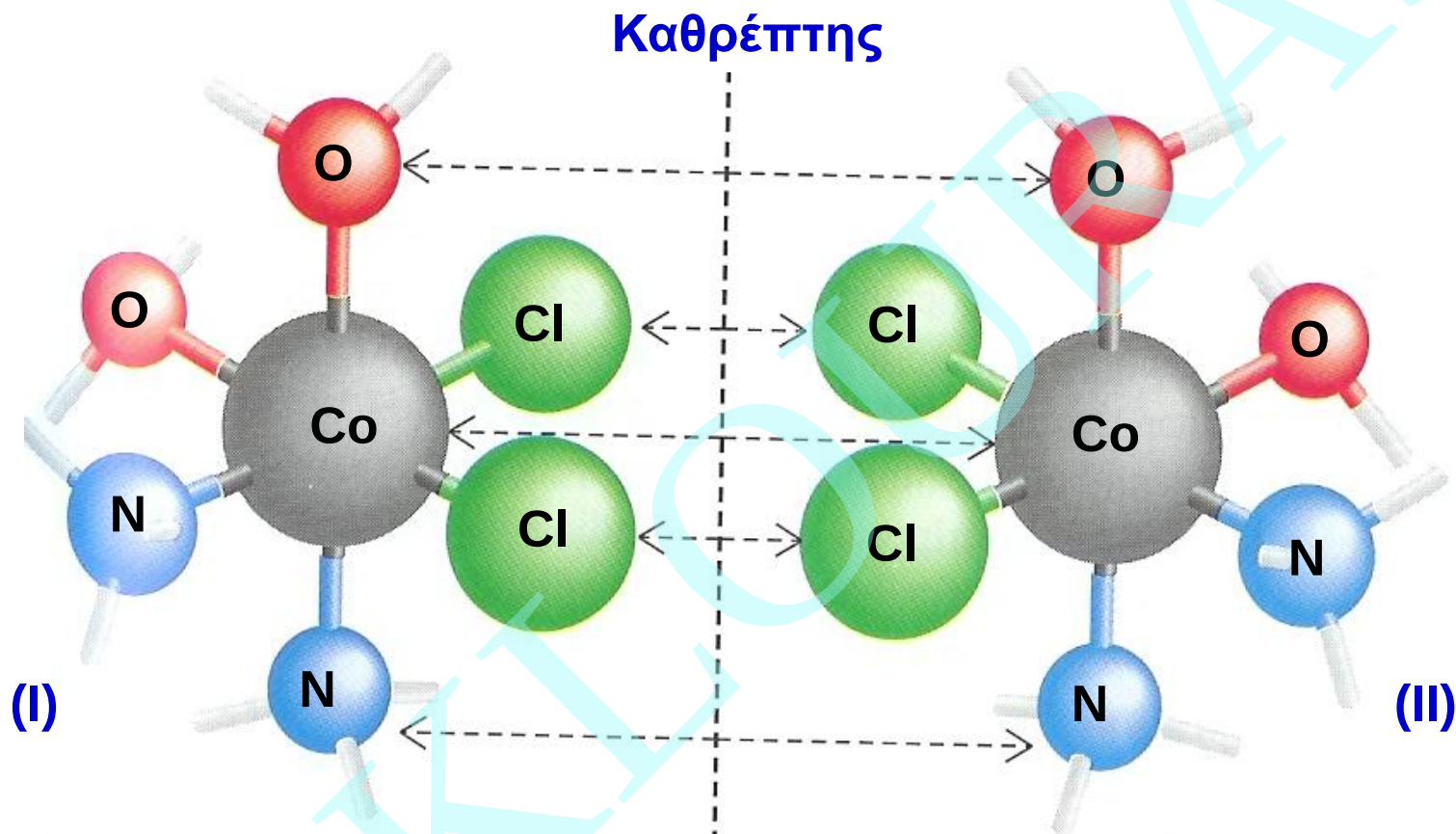
(β)



(γ)

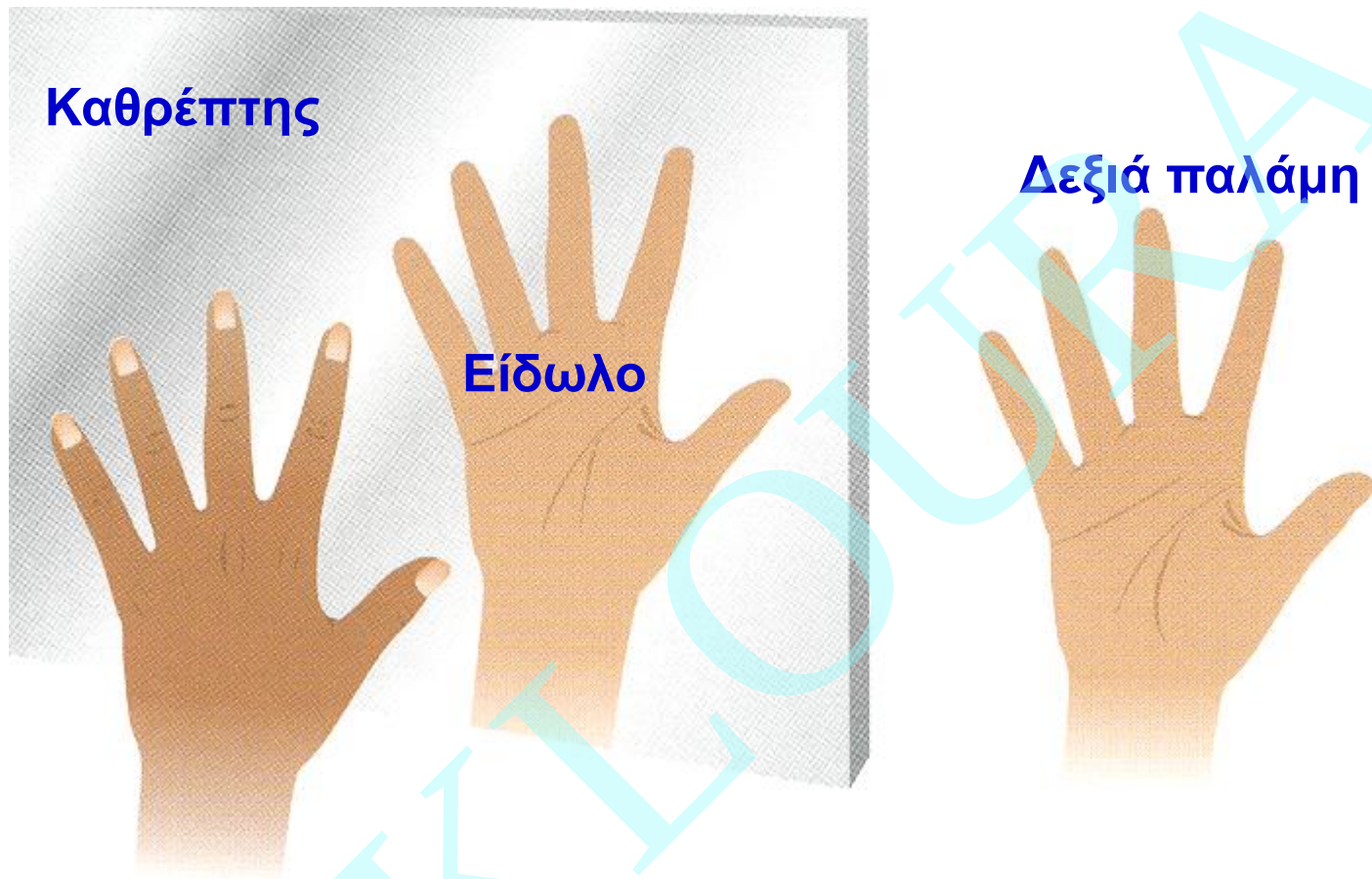


Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης



Το σύμπλοκο ιόν $\text{all-cis-[Co(NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ είναι **χειρικό** (ή **χειρόμορφο**), επειδή οι δύο δομές δεν μπορούν να ταυτισθούν με υπέρθεση ή περιστροφή κατά 180° .

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης



Μη ταυτιζόμενα με υπέρθεση κατοπτρικά είδωλα

Το κατοπτρικό είδωλο της αριστερής παλάμης δείχνει το ίδιο με τη δεξιά παλάμη, όμως η ίδια η αριστερή παλάμη δεν μπορεί με υπέρθεση να ταυτισθεί με τη δεξιά παλάμη, όπως το γάντι του αριστερού χεριού δεν ταιριάζει στο δεξί χέρι.

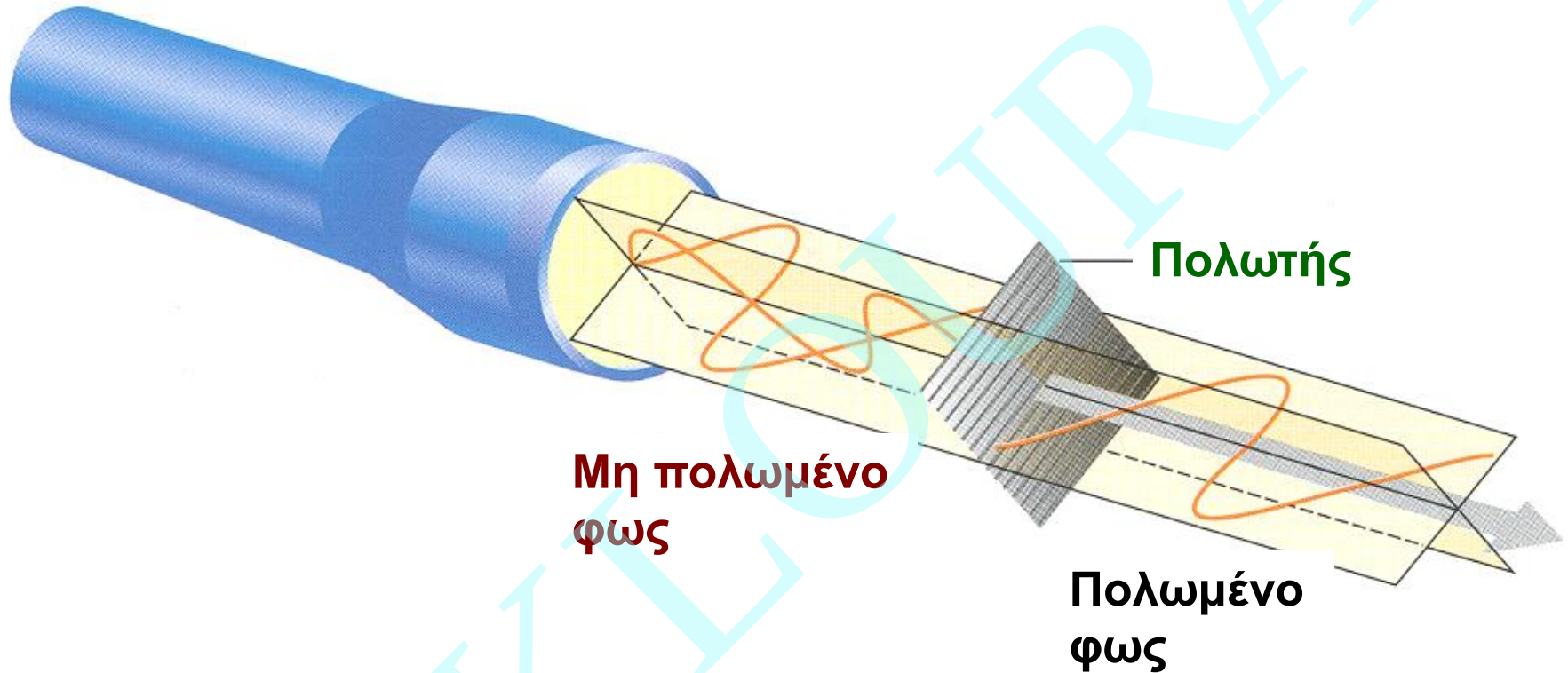
Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης



Και η φύση «κατασκευάζει» εναντιομερή, όπως αυτά τα δύο κοχύλια

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

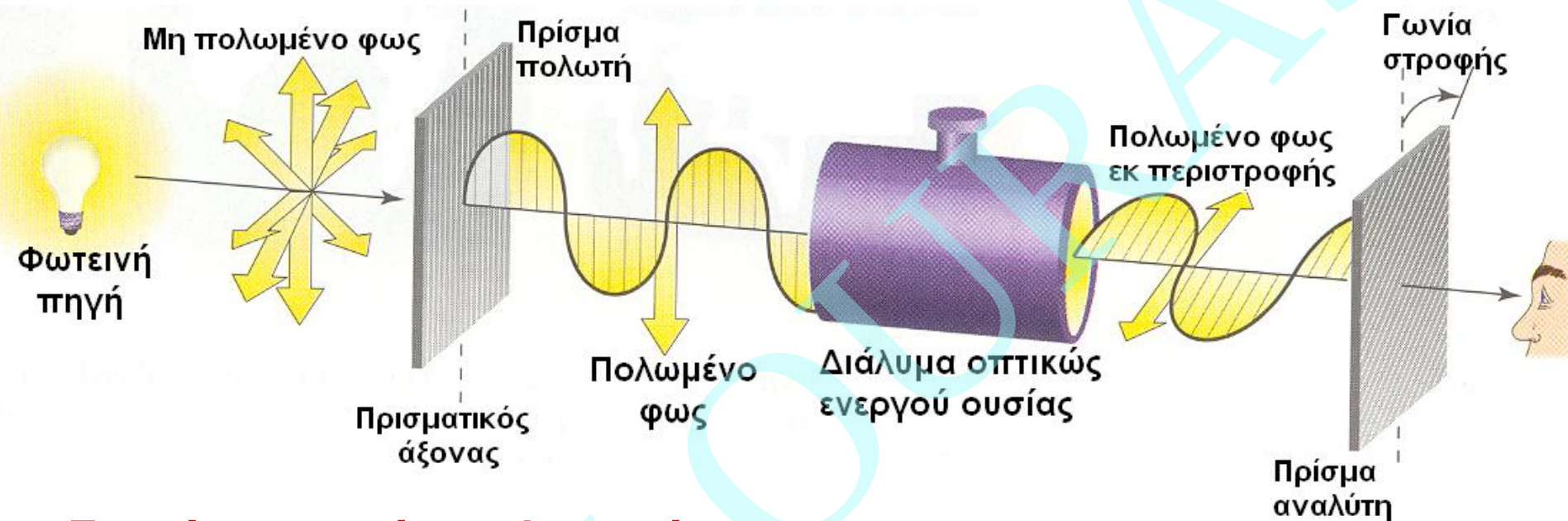
Σε τι μοιάζουν και σε τι διαφέρουν δύο εναντιομερή;



Πόλωση φωτός

Το φως της φωτεινής πηγής αποτελείται από κύματα που ταλαντώνονται σε διάφορα επίπεδα κατά μήκος ενός οποιουδήποτε άξονα. Ο πολωτής φιλτράρει όλα τα κύματα εκτός από εκείνα που ταλαντώνονται σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο.

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης



Σκαρίφημα ενός πολωσιμέτρου

Όταν το επίπεδα πολωμένο φως διέλθει μέσω διαλύματος που περιέχει ένα εναντιομερές, το επίπεδο του πολωμένου φωτός στρέφεται δεξιά ή αριστερά.

Το ένα από τα δύο εναντιομερή στρέφει το επίπεδο προς τα δεξιά και το άλλο **κατά την ίδια** γωνία προς τα αριστερά.

Η γωνία στροφής εξαρτάται από την ένωση και τη συγκέντρωσή της.⁵⁰

Δομή και ισομέρεια ενώσεων σύνταξης

Δεξιόστροφη (*d*): η ένωση της οποίας το διάλυμα στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός δεξιά.

Αριστερόστροφη (*ℓ*): η ένωση της οποίας το διάλυμα στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός αριστερά.

Ρακεμικό μίγμα: ένα μίγμα οπτικών ισομερών σε ίσες ποσότητες.

Πώς διαχωρίζουμε ένα ρακεμικό μίγμα στα ισομερή του *d* και *ℓ* ;

d-τρυγικό οξύ + *d,ℓ*- *cis*-[Co(NH₃)₂(H₂O)₂Cl₂]⁺ (ρακεμικό μίγμα) ⇒

Μίγμα από τα άλατα:

d-τρυγικό οξύ + *d*- *cis*-[Co(NH₃)₂(H₂O)₂Cl₂]⁺ και

d-τρυγικό οξύ + *ℓ*- *cis*-[Co(NH₃)₂(H₂O)₂Cl₂]⁺

⇒ τα δύο άλατα δεν είναι οπτικά ισομερή και μπορούν να διαχωρισθούν επειδή έχουν διαφορετικές διαλυτότητες!

Άσκηση 9.5

Πρόβλεψη για τη δυνατότητα ύπαρξης οπτικών ισομερών

Υπάρχει κάποιο από τα παρακάτω που να έχει οπτικά ισομερή;
Αν ναι, σχεδιάστε τα.



Άσκηση 9.5

Για να προβλέψουμε την ύπαρξη ή μη οπτικών ισομερών, θα πρέπει να σχεδιάσουμε τη στερεοχημική δομή καθενός συμπλόκου, καθώς και το κατοπτρικό του είδωλο και να ελέγξουμε αν οι δύο δομές ταυτίζονται.

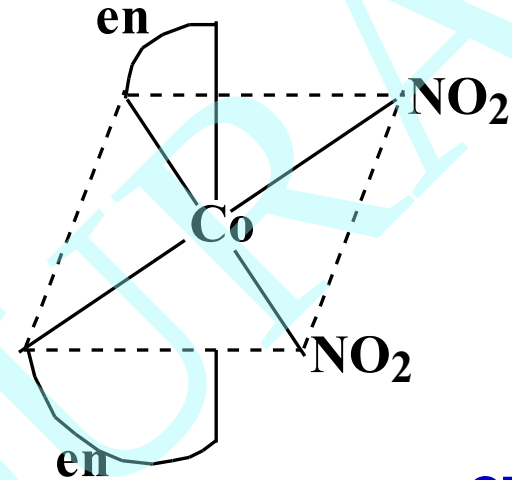
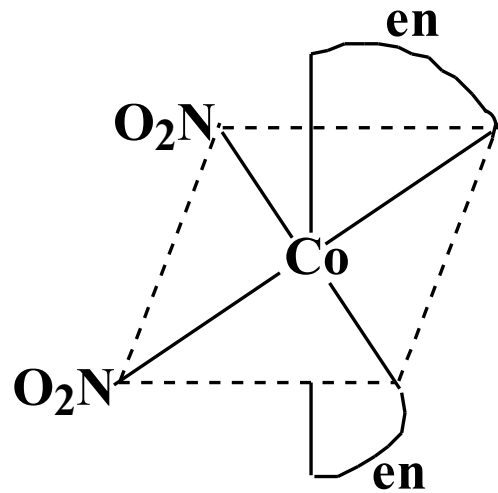
Ο τρόπος αυτός αναπτύχθηκε λίγο πριν στο παράδειγμα του $cis-[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$.

Αν οι δύο δομές ταυτίζονται, τότε δεν μπορούμε να έχουμε οπτικά ισομερή.

Αν δεν ταυτίζονται, τότε είναι εφικτή η ύπαρξη οπτικών ισομερών.

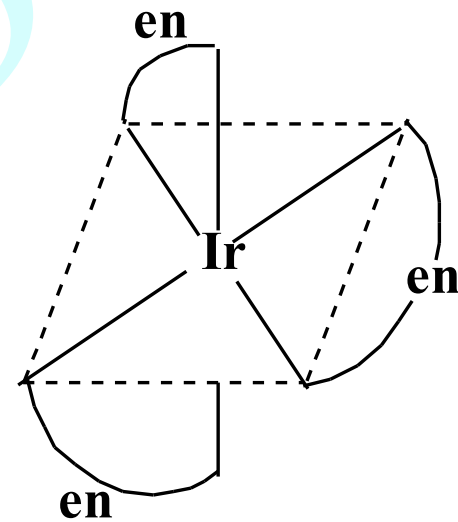
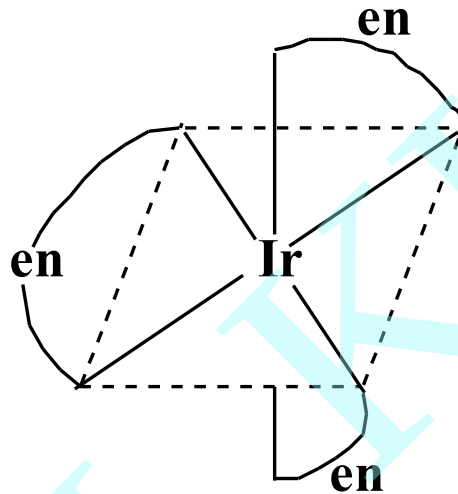
Άσκηση 9.5

(β)



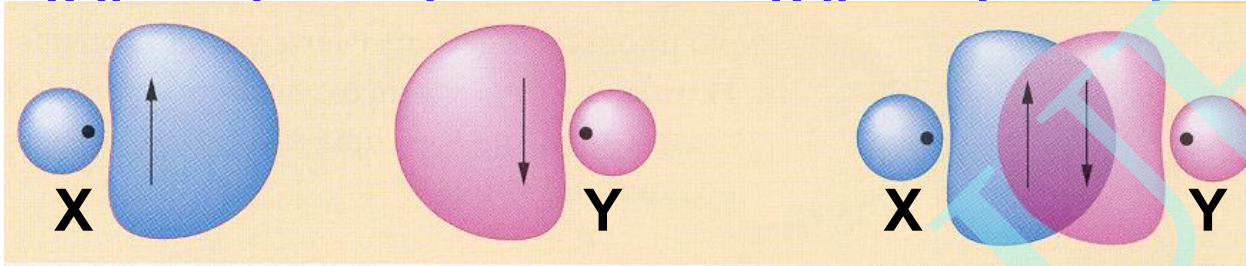
ΟΠΤΙΚΑ
ΙΣΟΜΕΡΗ

(γ)

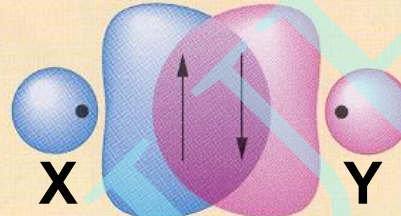


Η θεωρία του δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

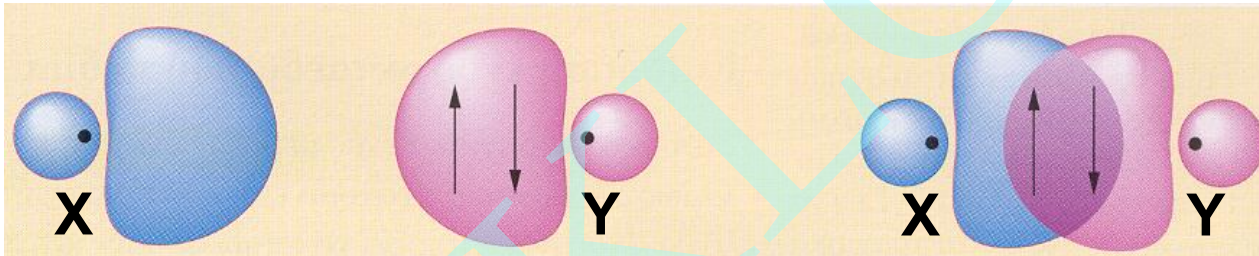
Πριν από το
σχηματισμό δεσμού



Μετά από το
σχηματισμό δεσμού



Στη συνηθισμένη περίπτωση, κάθε τροχιακό που επικαλύπτεται, περιέχει ένα ηλεκτρόνιο.



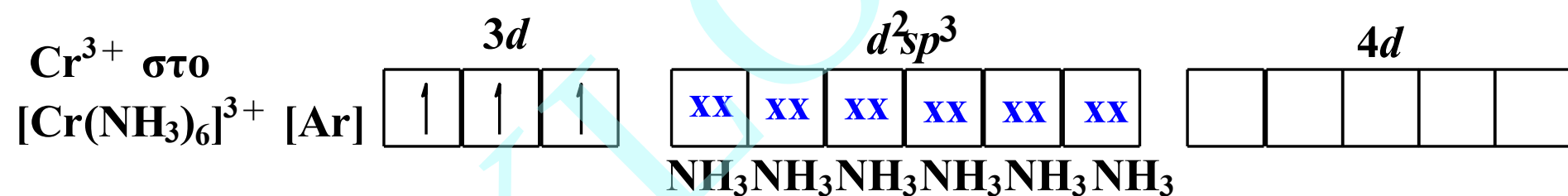
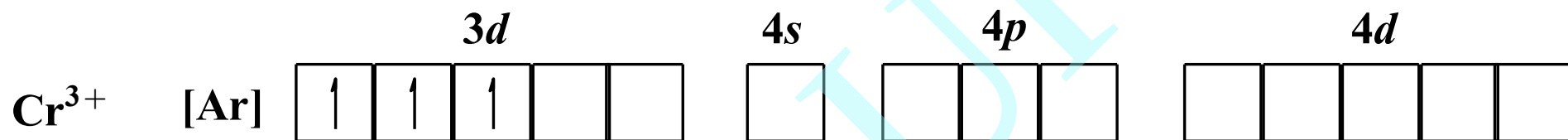
Σχηματισμός
ομοιοπολικού
δεσμού μεταξύ
των ατόμων X
και Y

Όταν σχηματίζεται ένας ομοιοπολικός **δεσμός σύνταξης**, ένα τροχιακό που περιέχει μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, επικαλύπτεται με ένα κενό τροχιακό.

Η θεωρία του δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

Πώς σχηματίζεται το σύμπλοκο $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ κατά τη θεωρία VB;

Ποιες είναι οι μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου;



ομοιοπολικοί δεσμοί σύνταξης
με τα έξι μόρια NH_3

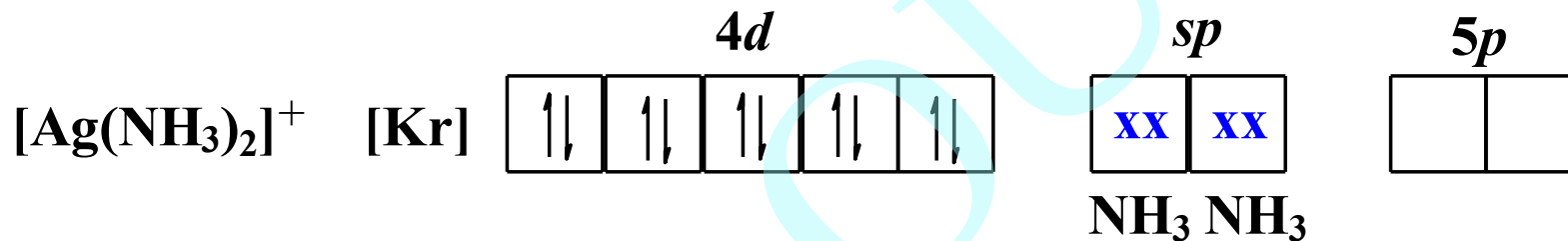
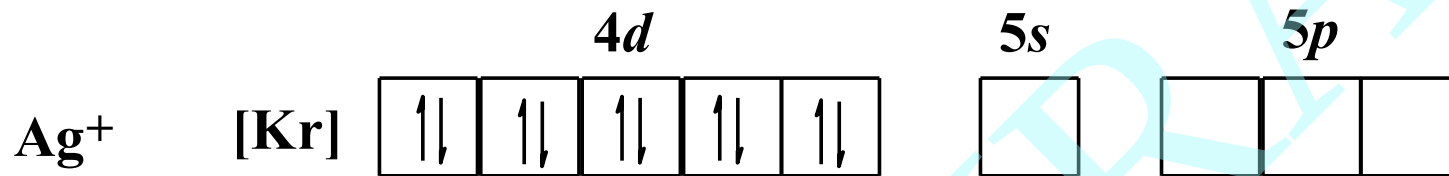
Άσκηση 9.6

Εφαρμογή της θεωρίας VB στην εύρεση της γεωμετρίας ενός συμπλόκου

Με βάση τη θεωρία VB, εξηγήστε διαγραμματικά το σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ και βρείτε τη γεωμετρία του.

Είναι το σύμπλοκο αυτό διαμαγνητικό ή παραμαγνητικό;

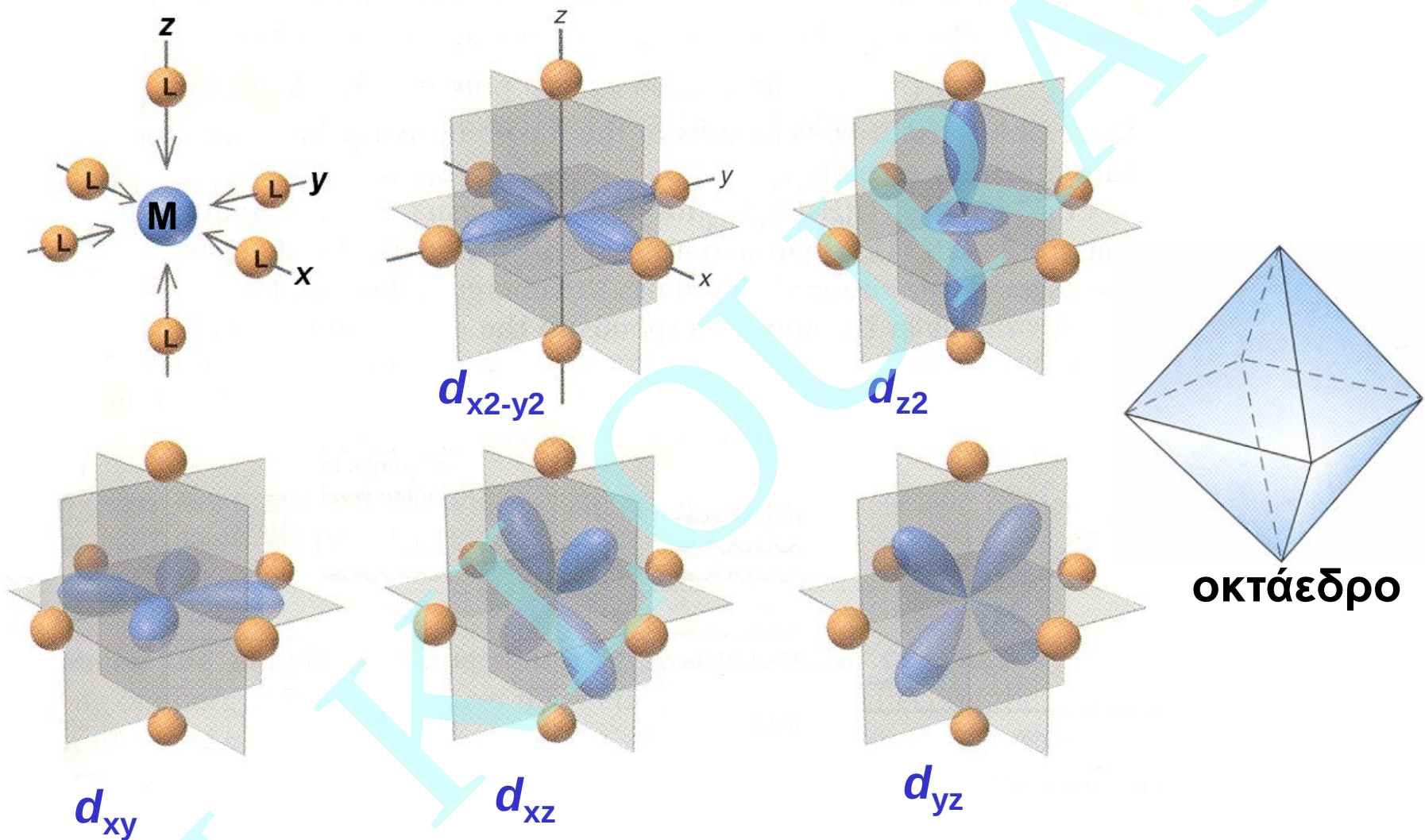
Άσκηση 9.6



γραμμικό
διαμαγνητικό

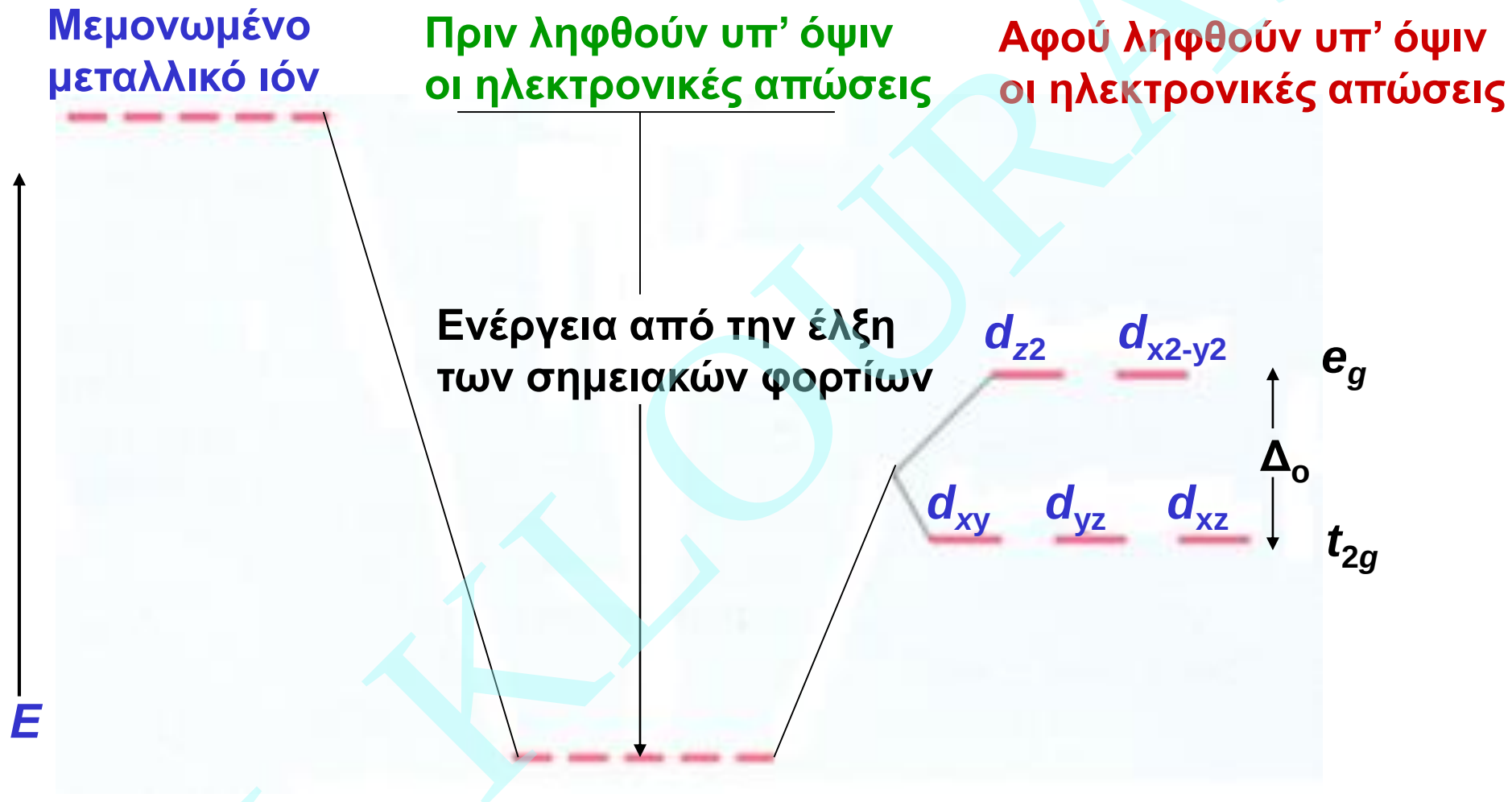
ομοιοπολικοί δεσμοί
σύνταξης με τα 2 μόρια NH_3

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου



Τα πέντε d τροχιακά εντός οκταεδρικού πεδίου υποκαταστατών.
Το μεταλλικό άτομο (ή ιόν) βρίσκεται στο κέντρο του οκταέδρου.

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

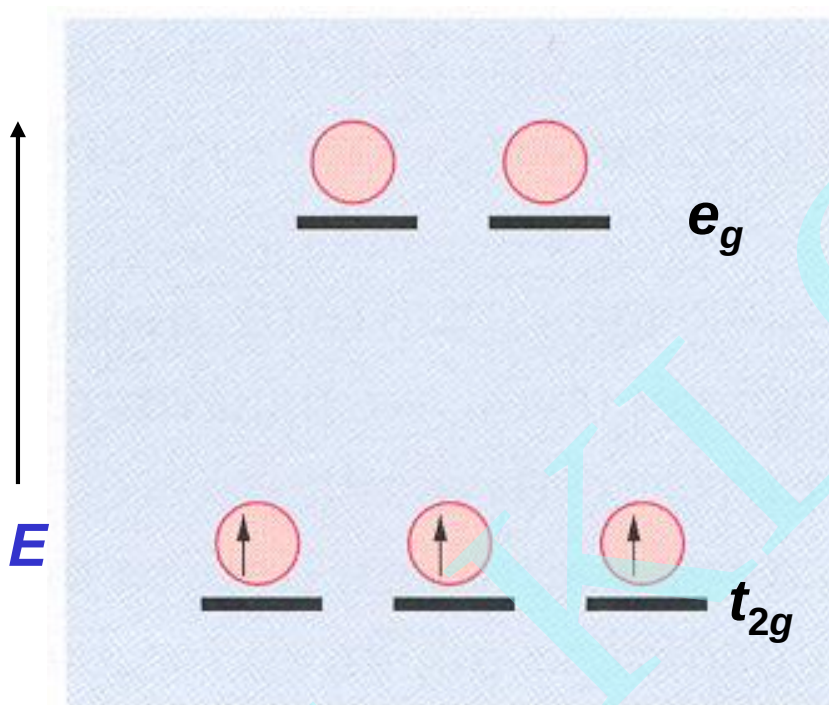


Ενεργειακά επίπεδα των d τροχιακών σε ένα οκταεδρικό πεδίο
 Δ_o = η ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πώς καταλαμβάνονται τα d τροχιακά από e σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο;

Έστω το σύμπλοκο $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} = \text{Cr}^{3+}: [\text{Ar}]3d^3 + 6 \text{NH}_3$



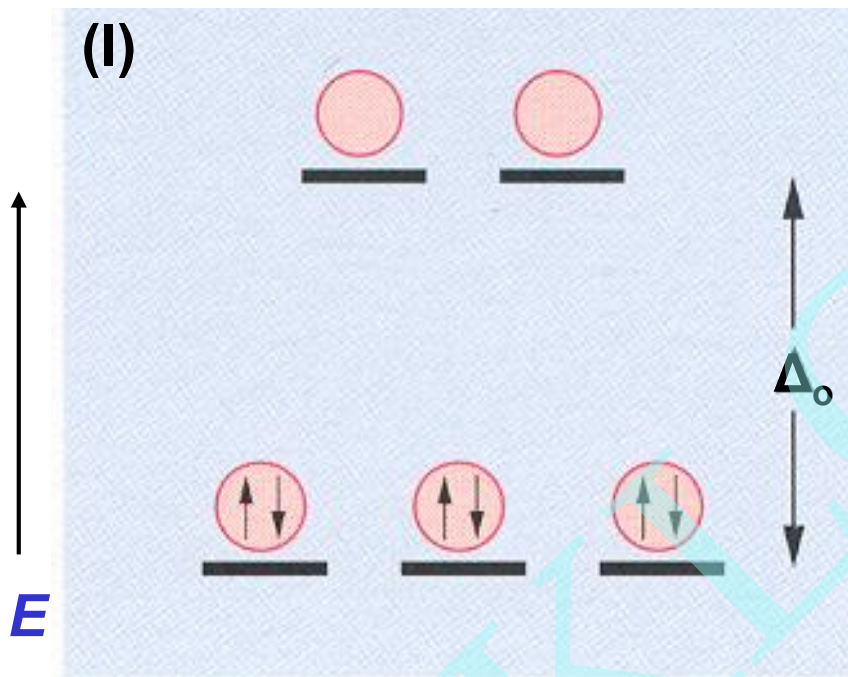
Κατάληψη των $3d$ τροχιακών σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Cr^{3+}

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν ανά ένα τα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας με τα spin τους παράλληλα (κανόνας του Hund).

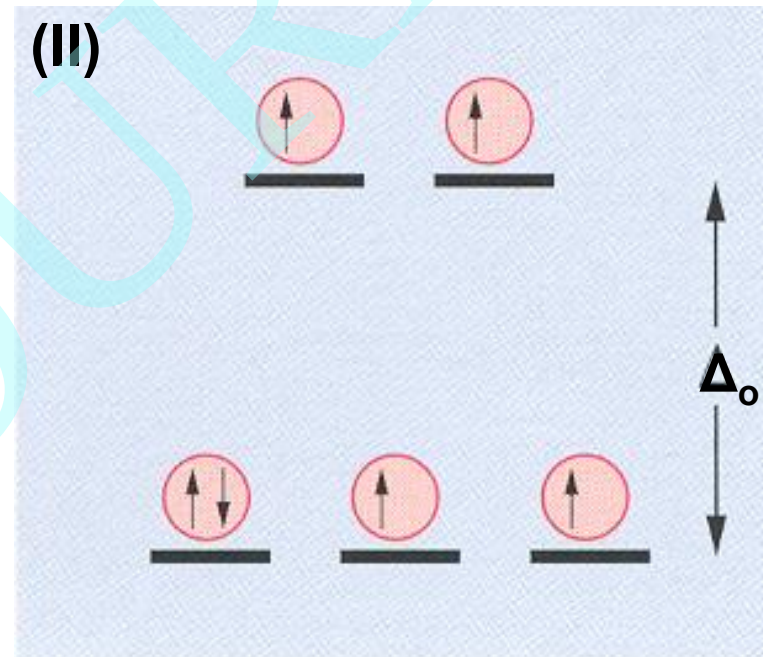
Το σύμπλοκο έχει 3 ασύζευκτα e
 $\Rightarrow$ παραμαγνητικό

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Ποιες δυνατότητες σχηματισμού δεσμών έχουν τα ιόντα των ΜΜ με δομή d^4 , d^5 , d^6 ή d^7 ; π.χ. το σύμπλοκο $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$



Όταν $P < \Delta_o \Rightarrow$ σύμπλοκο χαμηλού spin



Όταν $P > \Delta_o \Rightarrow$ σύμπλοκο υψηλού spin

Δ_o = διαχωρισμός κρυσταλλικού πεδίου (από το φάσμα)
 P = ενέργεια σύζευξης (από θεωρητικούς υπολογισμούς)

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τι είναι η φασματοχημική σειρά και πού χρησιμεύει;

L ασθενούς
σύνδεσης

L ισχυρής
σύνδεσης



μικρότερες τιμές Δ

μεγαλύτερες τιμές Δ

Σε αυτή τη σειρά βλέπουμε ότι το ιόν CN^- συνδέεται ισχυρότερα από ό,τι το H_2O , γεγονός που εξηγεί γιατί π.χ. το ιόν $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ είναι σύμπλοκο χαμηλού spin, ενώ το $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ είναι σύμπλοκο υψηλού spin.

Γιατί το μονοξείδιο του άνθρακα είναι τοξικό αέριο;

Άσκηση 9.7

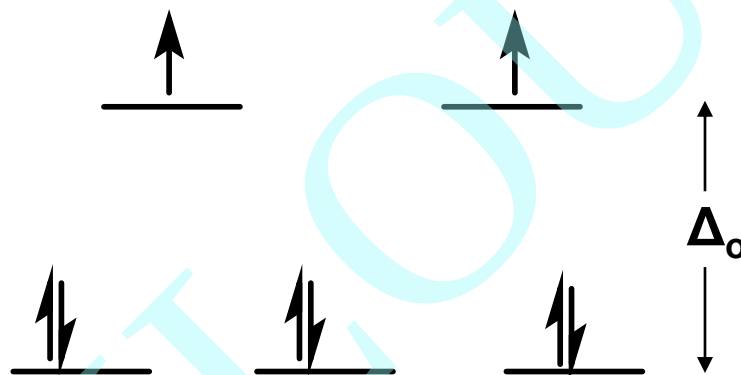
Περιγραφή της κατανομής των d ηλεκτρονίων σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο ιόν βάσει της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου

Περιγράψτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στο $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.
Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπάρχουν σε αυτό το ιόν;

Άσκηση 9.7

Η ηλεκτρονική δομή του Ni^{2+} είναι $[\text{Ar}]3d^8$.

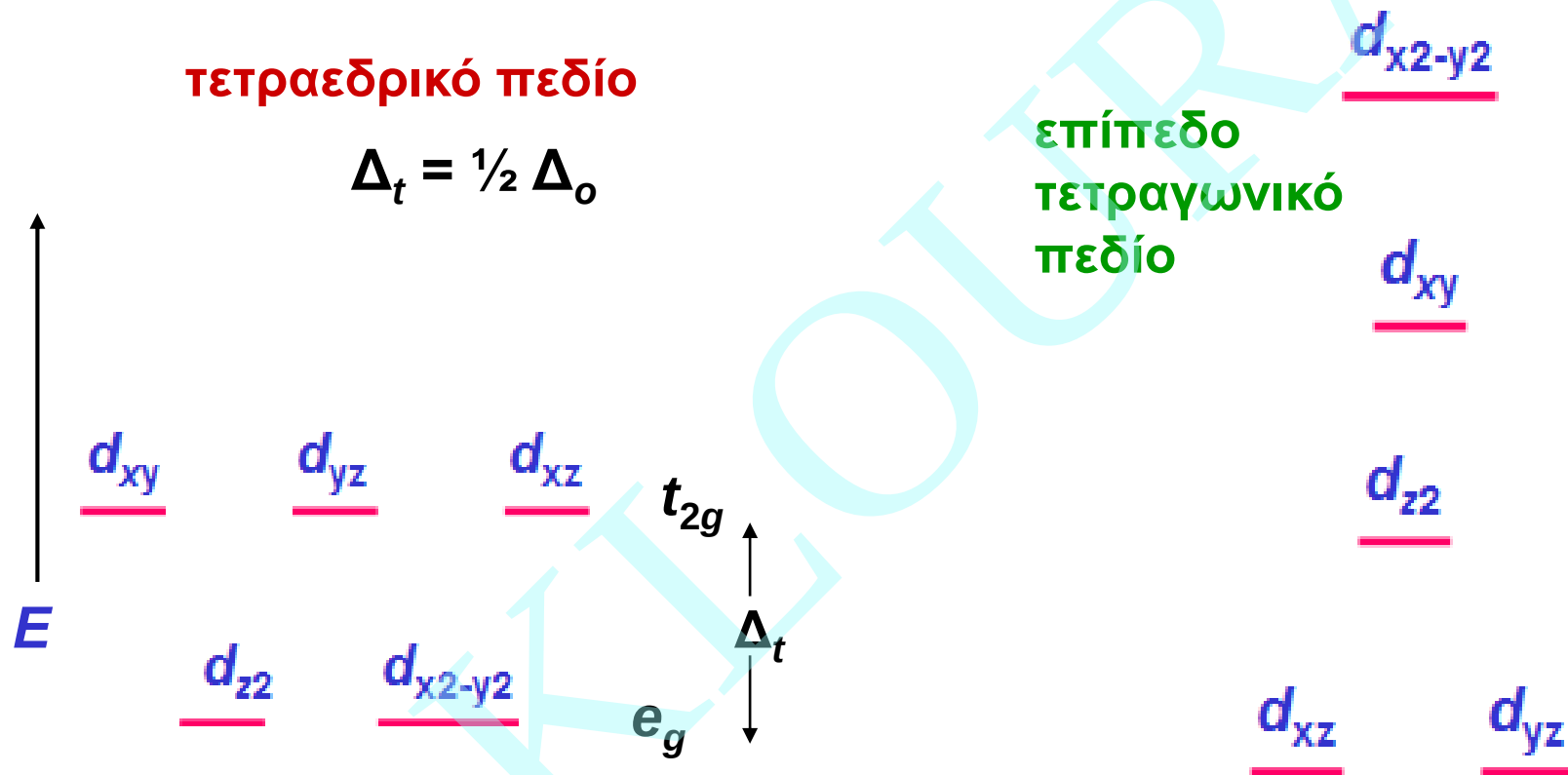
Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά του Ni στο σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ είναι η ακόλουθη



Παρατηρούμε ότι υπάρχει **μία** μόνο δυνατή κατανομή των d ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, δηλαδή δεν υπάρχει διάταξη υψηλού και χαμηλού spin.

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πώς διαχωρίζονται τα d του μεταλλικού ιόντος σε
τετραεδρικό ή **επίπεδο τετραγωνικό** πεδίο υποκαταστατών;

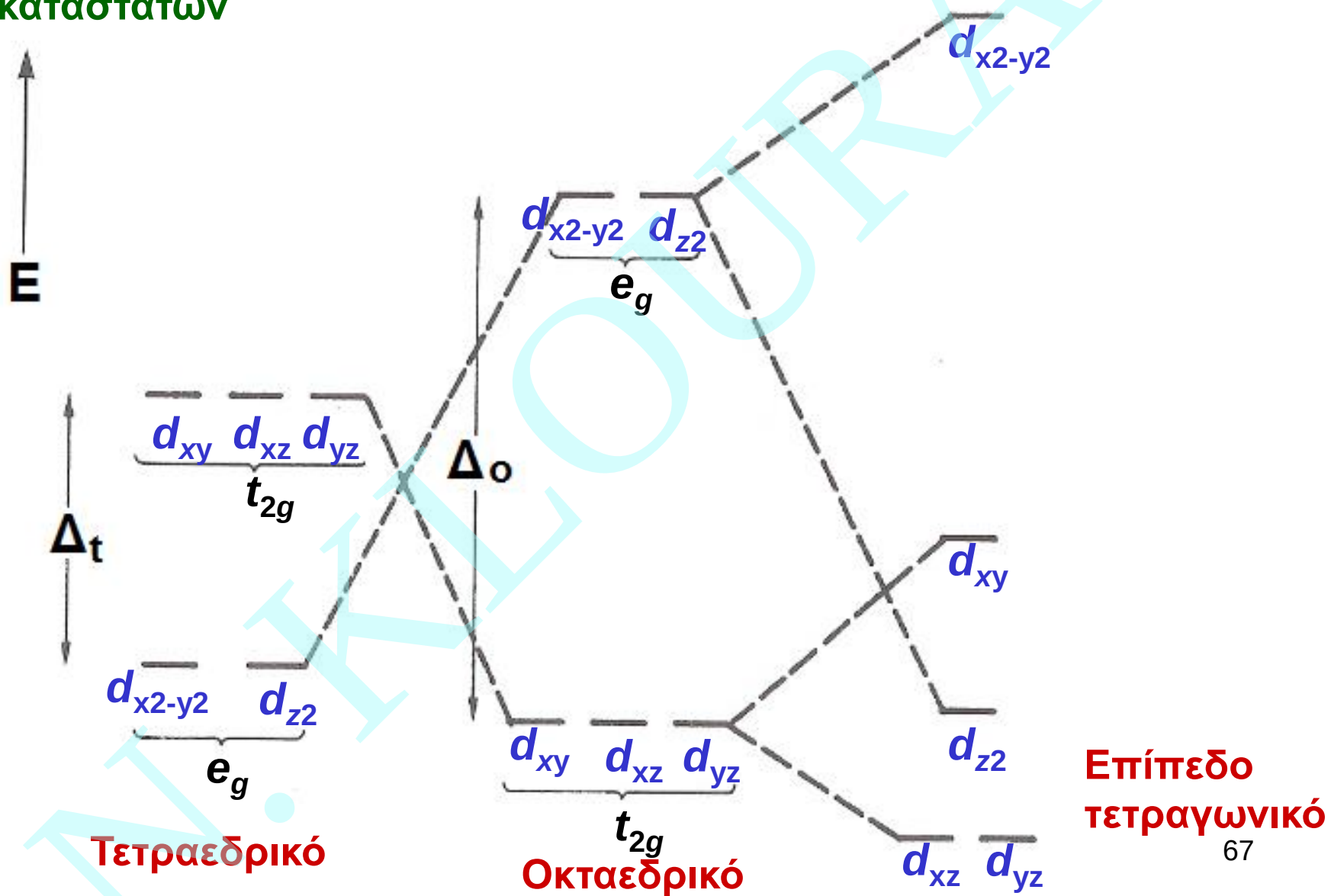


**!! Υψηλού spin
σύμπλοκα, επειδή
σχεδόν πάντοτε $\Delta_t < P$**

**!! Μεγάλος διαχωρισμός
 $\Rightarrow$ μόνο χαμηλού spin
σύμπλοκα**

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Ο διαχωρισμός των d ενεργειακών επιπέδων σε διάφορα πεδία υποκαταστάτων



Άσκηση 9.8

Περιγραφή κατανομής των d ηλεκτρονίων σε ένα τετρασυντεταγμένο σύμπλοκο ιόν βάσει της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου

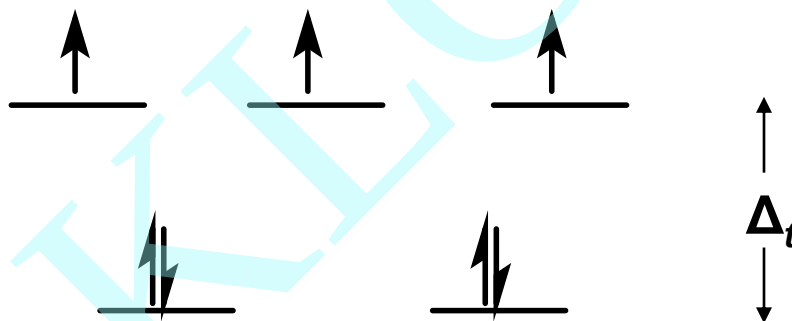
Περιγράψτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στο ιόν $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Υποθέστε ότι το σύμπλοκο είναι υψηλού spin.

Άσκηση 9.8

Η ηλεκτρονική δομή του Co^{2+} είναι $[\text{Ar}]3d^7$.

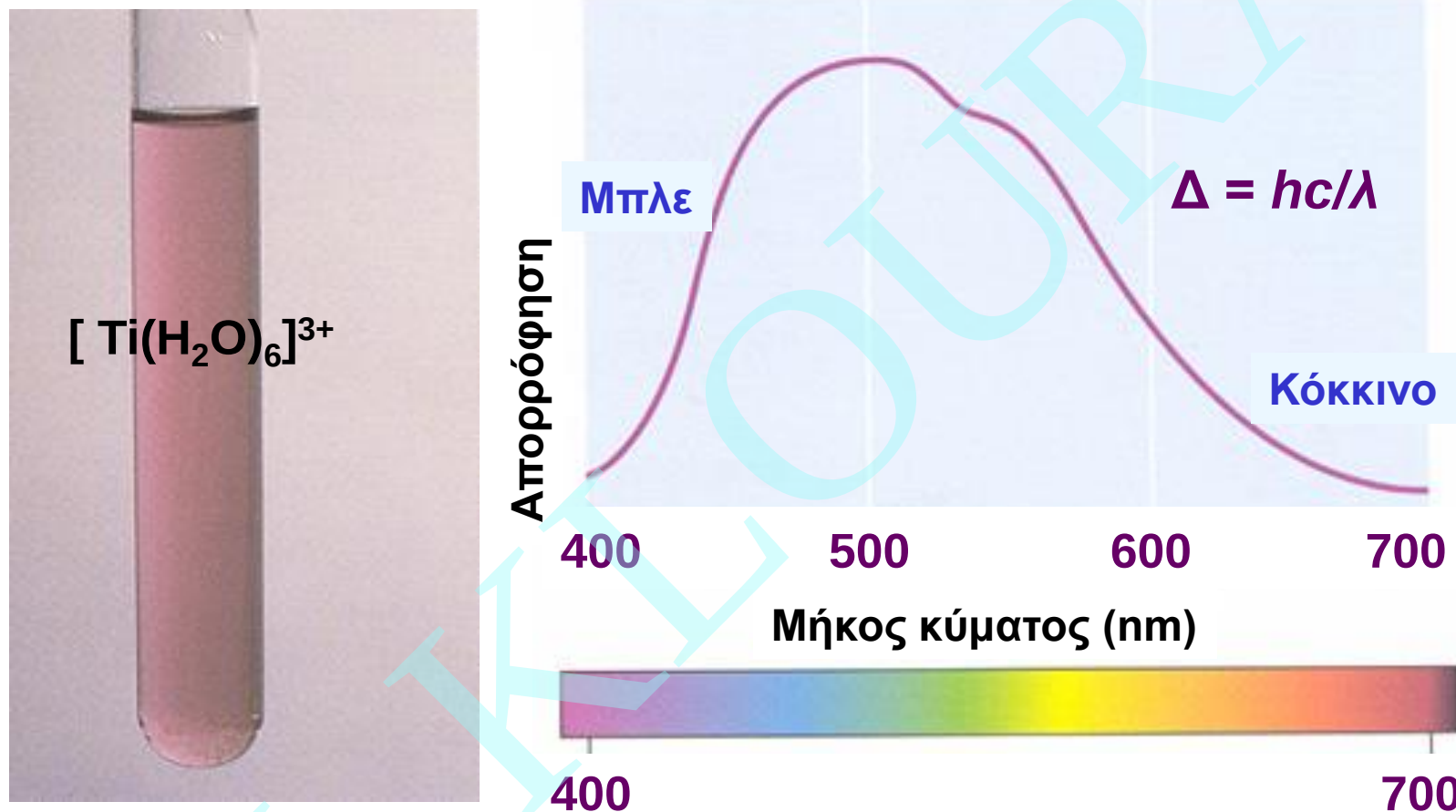
Σύμπλοκο υψηλού spin $\Rightarrow$ γεωμετρία τετραεδρική

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά του Co στο σύμπλοκο CoCl_4^{2-} είναι η ακόλουθη:



Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Πώς μπορούν να ληφθούν οι τιμές Δ από την ανάλυση του ορατού φάσματος ενός συμπλόκου;



$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: απορροφά κυανοπράσινο φως (στα 500 nm) $\Rightarrow$ εμφανίζεται κοκκινωπό (συμπληρωματικό χρώμα)

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

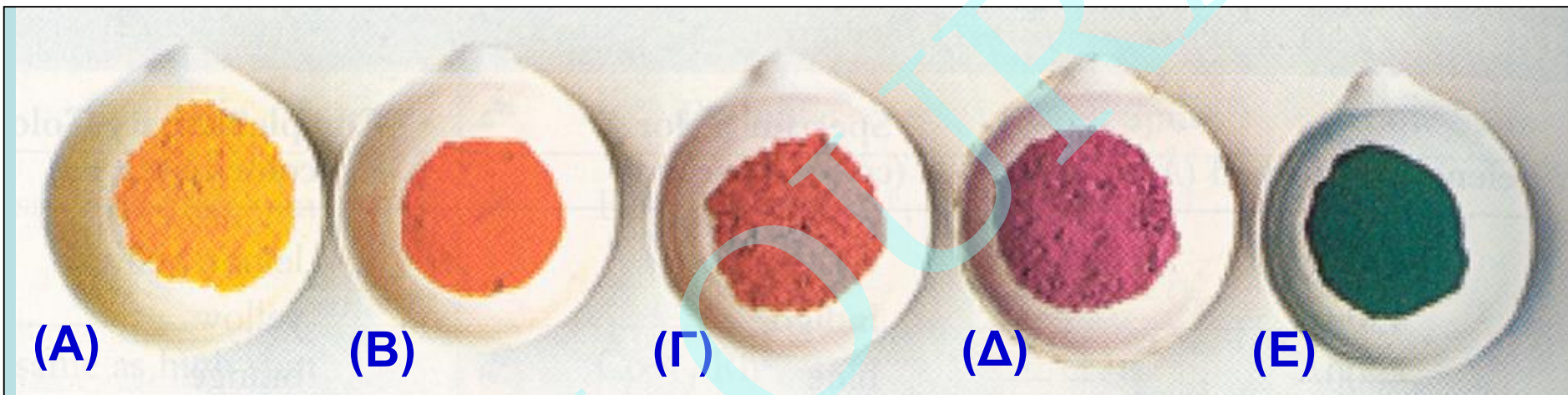
Η μετάπτωση ηλεκτρονίου που ευθύνεται για το ορατό φάσμα απορρόφησης του $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



$$\Delta = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta}$$

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τα χρώματα των συμπλόκων ενός δεδομένου μεταλλικού ιόντος εξαρτώνται από τους υποκαταστάτες.



Όταν αλλάζουν οι υποκαταστάτες, ενώ το κεντρικό μεταλλικό ιόν μένει το ίδιο, η Δ ($= hc/\lambda$) αλλάζει και συνεπώς αλλάζει και το χρώμα του συμπλόκου.

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Παρατηρούμενο χρώμα για δεδομένη απορρόφηση φωτός από ένα αντικείμενο

Απορροφούμενο
μήκος κύματος (λ)

Απορροφούμενο
χρώμα

Παρατηρούμενο χρώμα
(κατά προσέγγιση)

410

Βιολετί

Πρασινοκίτρινο

430

Βιολετί-κυανό

Κίτρινο

480

Κυανό

Πορτοκαλί

500

Κυανοπράσινο

Ερυθρό

530

Πράσινο

Πορφυρό-ερυθρό

560

Πρασινοκίτρινο

Βιολετί

580

Κίτρινο

Βιολετί-κυανό

610

Πορτοκαλί

Κυανό

680

Ερυθρό

Κυανοπράσινο

720

Πορφυρό-ερυθρό

Πράσινο

Άσκηση 9.9

Πρόβλεψη των σχετικών μηκών κύματος απορρόφησης συμπλόκων ιόντων

Το $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ έχει ένα ασθενές πορφυρό χρώμα, ενώ το $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ είναι έντονα ερυθρό. Ποια είναι κατά προσέγγιση τα μήκη κύματος της μέγιστης απορρόφησης για κάθε ιόν; Είναι η μετατόπιση του μήκους κύματος στην αναμενόμενη κατεύθυνση; Εξηγήστε.

Άσκηση 9.9

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ασθενώς πορφυρό $\Rightarrow \lambda \approx 530 \text{ nm}$ (από πίνακα)

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ερυθρό $\Rightarrow \lambda \approx 500 \text{ nm}$

Επειδή $\lambda = h c / \Delta$, το μικρότερο λ που έχουμε στο εξακυανοσιδηρικό(III) ιόν, αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη Δ .

Το CN^- ως υποκαταστάτης συνδέεται ισχυρότερα από το H_2O και αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη Δ .

Άρα, η μετατόπιση της απορρόφησης είναι στην αναμενόμενη κατεύθυνση.

Εφαρμογές των ενώσεων σύνταξης

Οι εφαρμογές των ενώσεων σύνταξης είναι πολυάριθμες και ποικίλες, εκτεινόμενες από την Αναλυτική Χημεία μέχρι τη Βιολογία.

Μέσω σχηματισμού συμπλόκων:

Στην Αναλυτική Χημεία γίνονται ανιχνεύσεις, προσδιορισμοί και διαχωρισμοί μεταλλικών κατιόντων.

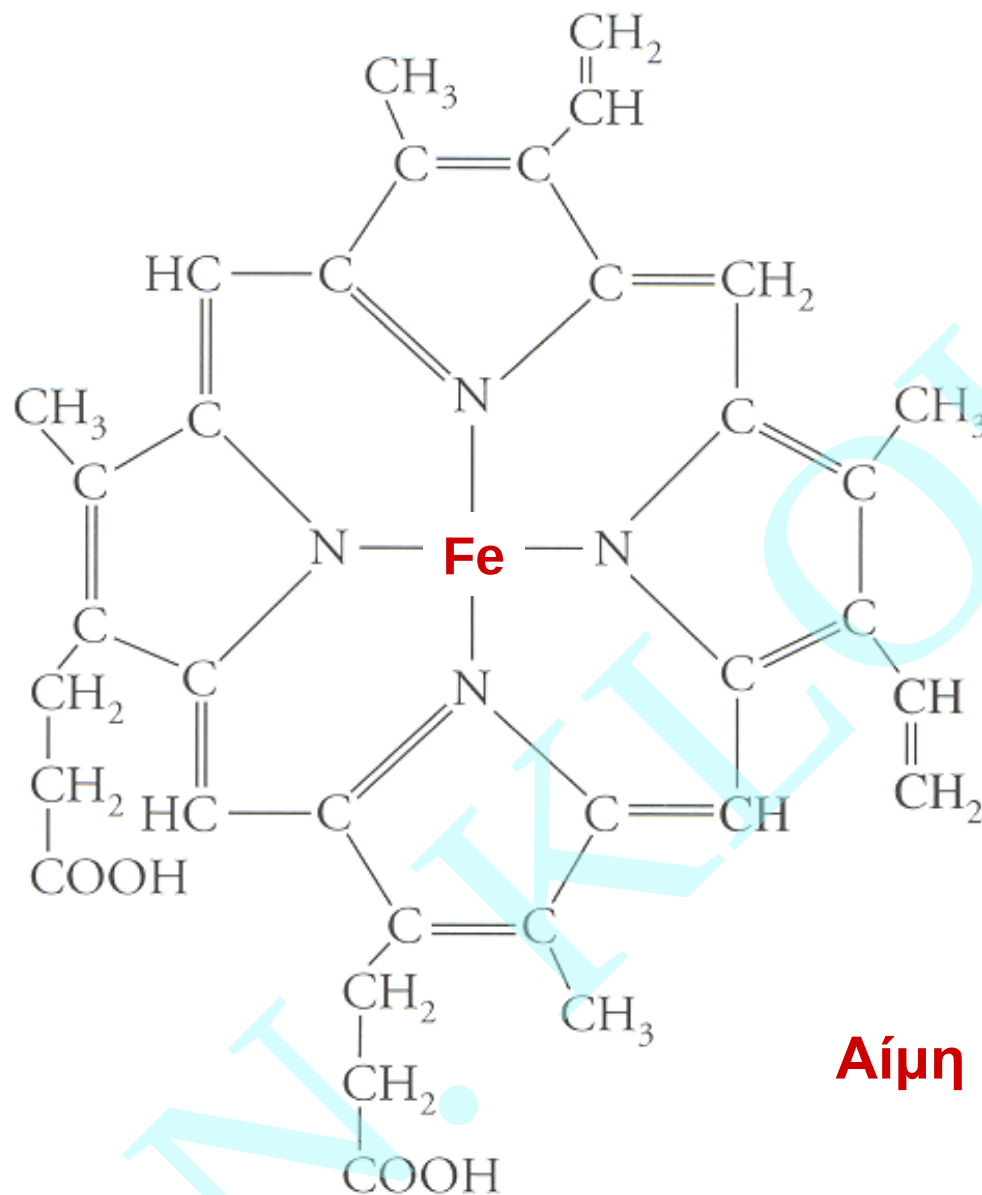
Στη Μεταλλουργία, γίνεται ανάκτηση μετάλλων ή παρασκευή πολύ καθαρών μετάλλων.

Στην Κατάλυση, πολυμερισμοί, υδρογονώσεις, οξειδώσεις ολεφινών κ.λπ.

Στη Βιολογία, η χλωροφύλλη είναι σύμπλοκο του μαγνησίου, η αίμη είναι σύμπλοκο του σιδήρου κ.λπ.

Σύμπλοκα με αντικαρκινικές ιδιότητες, όπως το *cis-platin*.

Η δομή της αίμης

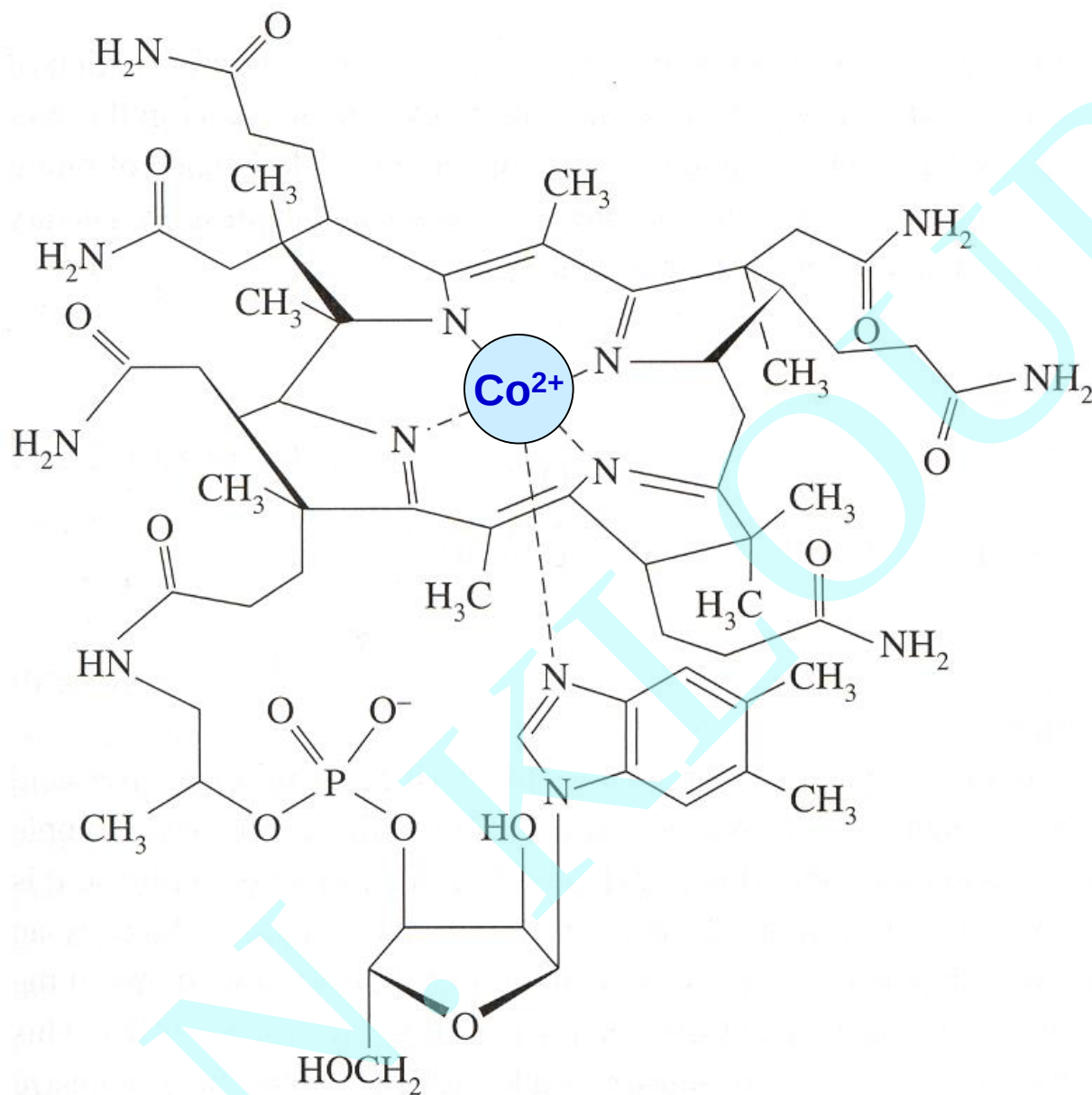


Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από την πρωτεΐνη σφαιρίνη χημικά ενωμένη με 4 μόρια αίμης

Αίμη: επίπεδο χηλικό σύμπλοκο του Fe²⁺ με πορφυρίνη (τετραδοντικός υποκαταστάτης)

Αίμη

Εφαρμογές των ενώσεων σύνταξης



Βιταμίνη B₁₂
(κυανοκοβαλαμίνη)

Χηλικό σύμπλοκο
του Co²⁺ με κορρίνη