



# Χημεία Ενώσεων Συναρμογής

Ενότητα 1: Εισαγωγή  
Περικλής Ακρίβος  
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





# Χημεία Ενώσεων Συναρμογής

## Εισαγωγή



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Περιεχόμενα ενότητας

1. Εισαγωγικές Έννοιες
2. Κατηγορίες Ενώσεων Συναρμογής
3. Παραδείγματα Συναρμογής
4. Δεσμοί στις ενώσεις συναρμογής



# Σκοποί ενότητας

- Τι είναι οι Σύμπλοκες Ενώσεις
- Πως σχηματίζονται και πως τις κατατάσσουμε





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

Εισαγωγή

# Χημεία Ενώσεων Συναρμογής

# Χημεία Ενώσεων Συναρμογής

- **Αντικείμενο:** Οι ενώσεις συναρμογής
- **Ιδιότητα:** Η συναρμογή
- **Παρατήρηση:** Δεν υπάρχει IUPAC στην Ελλάδα. Αντιθέτως υπάρχει τάση ονοματοθεσίας.
- Ενώσεις συναρμογής, ενώσεις εντάξεως (που;), ενώσεις συντάξεως (με ποιόν;)
- Σύμπλοκες ενώσεις (κοινός τόπος)
- Συντομογραφικά «ΣΥΜΠΛΟΚΑ»





# Σύμπλοκο (complex)

- **complex**

**Επίθ.** (πολυ)σύνθετος, πολυμερής, πολυσχιδής: complex network, σύνθετο δίκτυο# περίπλοκος, δυσεπίλυτος: complex problem, περίπλοκο πρόβλημα#

**Ουσ.** πλέγμα, σύμπλεγμα: complex of islands, σύμπλεγμα νησιών# συγκρότημα: industrial complex, βιομηχανικό συγκρότημα.

Οι ενώσεις συναρμογής ήταν όντως «περίπλοκες» στην εξήγησή τους κατά τα πρώτα χρόνια της ανακάλυψής τους (δεκαετίες του 1860-1870) επειδή δεν ικανοποιούσαν την τυπική στοιχειομετρία των «απλών» αλάτων.



# CoCl<sub>2</sub> και CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

- **CoCl<sub>2</sub> κατανοητό:** (Co δισθενές, Cl<sup>-1</sup>), **CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> «περίπλοκο»**
- **Αρχική λύση στο πρόβλημα:** Ύπαρξη πρωτεύοντος και δευτερεύοντος σθένους του μετάλλου.
- Άρα τα ιόντα Cl «καλύπτουν» το πρωτεύον σθένος του Co (+2) ενώ τα μόρια αμμωνίας το δευτερεύον.
- **Διάταξή τους ως εξής:** Τα μόρια αμμωνίας κοντά στο μέταλλο (εσωτερική σφαίρα συναρμογής) και τα ιόντα χλωρίου μακρύτερα (εξωτερική σφαίρα συναρμογής).
- **Συστατικά των ενώσεων συναρμογής:** μέταλλο και ligands
- **Ligand.** ligare (Λατινικό), ligandus (γερούνδιο). Δένομαι, συνδέομαι, δεσμεύομαι σε κάτι.
- Ορολογία: **ligand** (ασφαλέστερη), **υποκαταστάτης** (απορριπτέα), **συναρμοτής** (όχι ακριβής), **δότης** (γενικότερη).

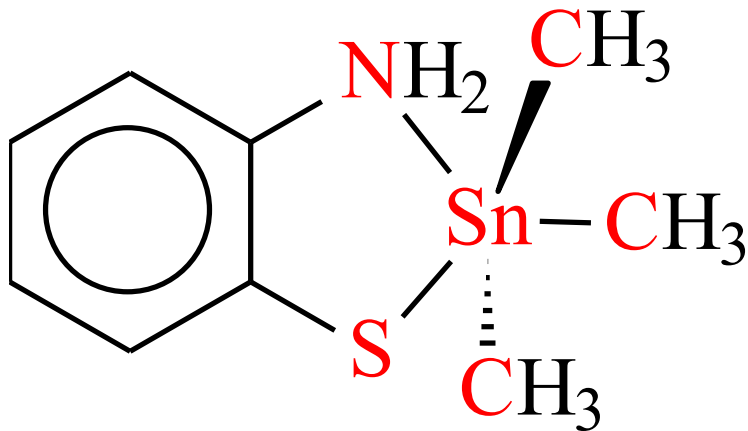


# Μέταλλο

- **Όλα τα μέταλλα.** Το ενδιαφέρον μας εντοπίζεται κυρίως στα μέταλλα του τομέα d του πίνακα περιοδικότητας.
- Γιατί; Γιατί οι ενώσεις τους είναι κατά κανόνα έγχρωμες άρα και παρατηρήσιμες και οπτικά ενδιαφέρουσες.
- Αυτά τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως **transition metals (μεταβατικά μέταλλα ή μέταλλα μεταπτώσεως)**, επειδή το χρώμα των ενώσεών τους οφείλεται σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις ή μεταπτώσεις στις εξωτερικές τροχιές.
- **Σήμερα:**  
Κρατούμε την **σφαίρα συναρμογής** αλλά αναφερόμαστε στο περιβάλλον γύρω από το μέταλλο. Το σύνολο του μετάλλου και των αμέσων γειτόνων του χαρακτηρίζεται ως **χρωμοφόρο**, επειδή σ' αυτό αποδίδεται η εμφάνιση του χρώματος.



# Ένωση Συναρμογής Κασσιτέρου



- Ένωση συναρμογής του κασσιτέρου. Γύρω από τον κασσίτερο υπάρχουν σε διάταξη τρεις ομάδες  $\text{CH}_3$  με άτομο-δότη C και το ανιόν της ο-αμινοθειοφαινόλης που συναρμόζεται προς το μεταλλικό κέντρο μέσω των ατόμων N και S. Το χρωμοφόρο αποτελείται από τα άτομα C,C,C,N,S ή συντομογραφικά  $\text{C}_3\text{NS}$ .



# Σχηματισμός ενός Συμπλόκου

- Τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλές ενέργειες ιονισμού, άρα εύκολα μετατρέπονται σε θετικά ιόντα. Η διαδικασία σχηματισμού ενός συμπλόκου μπορεί να θεωρηθεί ότι εμπίπτει στην γενική κατηγορία της εξουδετέρωσης με βάση την παρακάτω αναλογία.
- **ΟΞΥ + ΒΑΣΗ = ΑΛΑΣ**
- Οξύ κατά Lewis + Βάση κατά Lewis = Σύμπλοκο, δηλαδή
- **Μεταλλικό ιόν + Δότης = Σύμπλοκο**
- Προφανώς σε ένα τυπικό άλας το κομμάτι της βάσης που συμμετέχει δεν εμφανίζει πια τις βασικές ιδιότητες όπως και στην σύμπλοκη ένωση ο δότης δεν έχει την δραστηριότητα που είχε ως ελεύθερο μόριο





Ταξινόμηση

# Κατηγορίες Ενώσεων Συναρμογής

# Ταξινόμηση

- **Ανθρώπινη προδιάθεση:** Η ταξινόμηση, η ομαδοποίηση.
- Σε ποιες κατηγορίες μπορεί να ταξινομηθούν οι ενώσεις συναρμογής;
- Πρακτικά σε όποιες θέλουμε, αλλά πρέπει να έχουν και κάποια βάση, κάποια χρησιμότητα.
- Οι ενώσεις συναρμογής μπορεί να ταξινομηθούν κατά φυσική κατάσταση, χρώμα, ή οποιαδήποτε άλλη φυσική ιδιότητα.
- Θα μπορούσαν ακόμη να ταξινομηθούν κατά μέταλλο (π.χ. ενώσεις του V, του Ti κλπ) ή ανά δότη (π.χ. ενώσεις της αμμωνίας ή της αμινοθειοφαινόλης).



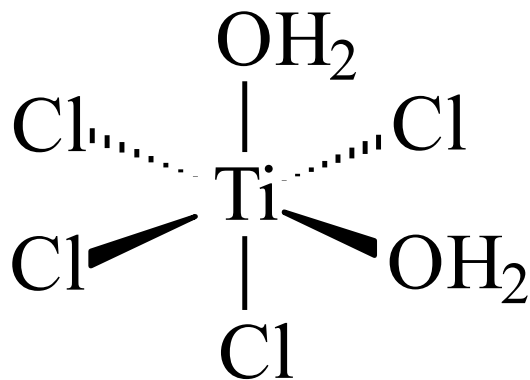
# Μέταλλα-Δότες

- Παρατηρήσεις έδειξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην γενικότερη συμπεριφορά ενώσεων του ίδιου δότη με διάφορα μέταλλα ή του ίδιου μετάλλου με διάφορους δότες. Ωστόσο κάποιοι συνδυασμοί μετάλλων-δοτών, αν και δεν ήταν από πρώτη ματιά «ανάλογοι» έδειξαν εντελώς αναμενόμενη και εξηγήσιμη και κατά συνέπεια κατανοήσιμη συμπεριφορά. Οι ενώσεις αυτές είχαν ως κοινό στοιχείο την γεωμετρική διάταξη του χρωμοφόρου και για τον λόγο αυτό συνήθως οι ενώσεις συναρμογής κατατάσσονται σύμφωνα με το κριτήριο αυτό.
- Για να προχωρήσουμε όμως, πρέπει να δοθούν κάποιοι ορισμοί και να γίνουν κατανοητοί. Αυτοί αναφέρονται στα καίρια στοιχεία μιας ένωσης συναρμογής.





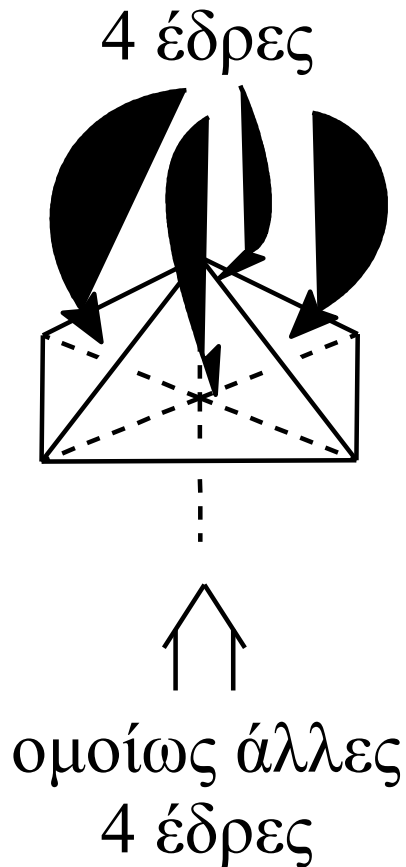
# Πότε μπορούμε να πούμε ότι γνωρίζουμε μια ένωση συναρμογής;



- Εδώ έχουμε μια ένωση με **κεντρικό μέταλλο** το τιτάνιο. Οι **δότες** είναι **έξι**, δύο μόρια νερού και τέσσερα ιόντα χλωρίου.
- Προφανώς, αν θεωρηθεί ότι το κάθε ιόν χλωρίου έχει φορτίο  $-1$  προκύπτει ότι η **βαθμίδα οξειδωσης** του μετάλλου είναι **+4**.
- Προφανώς επίσης έχουν σχηματιστεί **έξι δεσμοί** μεταξύ του μετάλλου και των δοτών. Λέγεται ότι ο **αριθμός συναρμογής** της ένωσης αυτής είναι **έξι**



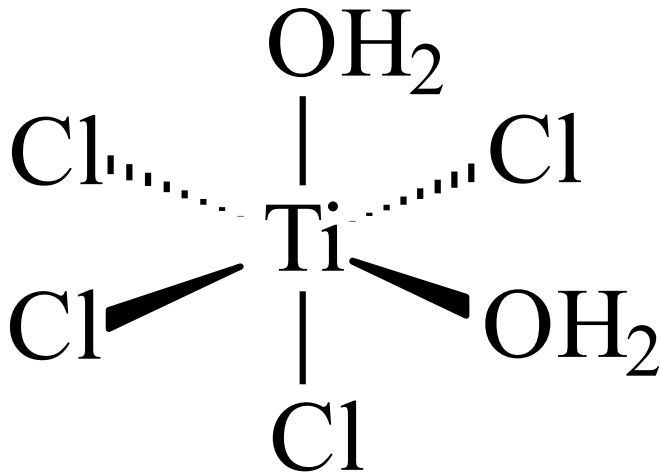
# Οκτάεδρο Σύμπλοκο Συναρμογής



- Στο ίδιο σχήμα με το προηγούμενο, αφαιρώντας τα άτομα και κρατώντας τα βασικά στοιχεία συμμετρίας (σημεία, άξονες, επίπεδα) παρατηρούμε ότι σχηματίζεται ένα στερεό σώμα με οκτώ έδρες, τέσσερις επάνω και τέσσερις κάτω από το επίπεδο που ορίζουν το κεντρικό μέταλλο και οι τέσσερις δότες που βρίσκονται στο «οριζόντιο» επίπεδο.
- Το σχήμα του συμπλόκου αυτού ονομάζεται, ως εκ τούτου, **οκτάεδρο**



# Σύμπλοκο Τιτανίου



- Τώρα μπορούμε να πούμε πως γνωρίζουμε πράγματι τα στοιχεία του συμπλόκου του προηγούμενου παραδείγματος.
- Πρόκειται για σύμπλοκο του τιτανίου, όπου το μέταλλο έχει βαθμίδα οξείδωσης +4 και αριθμό συναρμογής 6. Ως εκ τούτου έχει τοπική γεωμετρία γύρω από το μέταλλο οκταεδρική.



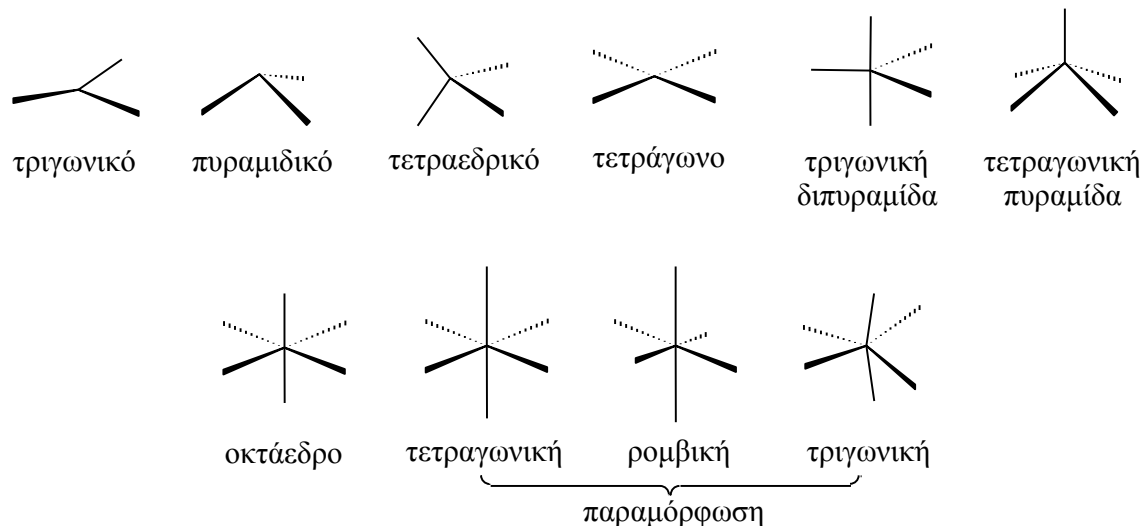
# Κύριος τρόπος ομαδοποίησης των ενώσεων συναρμογής

- Ο κύριος τρόπος ομαδοποίησης των ενώσεων συναρμογής είναι σύμφωνα με τον αριθμό συναρμογής του κεντρικού μετάλλου. Αυτό συμβαίνει να είναι χρήσιμο επειδή ο αριθμός συναρμογής σχετίζεται άμεσα με την τοπική γεωμετρία του μεταλλικού κέντρου,

δηλαδή με την γεωμετρική διάταξη του χρωμοφόρου, δηλαδή με τον τρόπο προσέγγισης των δοτών προς το μέταλλο και κατά συνέπεια με το είδος των υβριδισμένων τροχιακών που το μέταλλο θα χρησιμοποιήσει για να σχηματίσει τους δεσμούς του με τα άτομα των δοτών.



# Σχηματική παράσταση των πιο συνηθών αριθμών συναρμογής



Το μεταλλικό ιόν εντοπίζεται στο κέντρο του κάθε σχήματος ενώ τα άτομα-δότες στις άκρες των ευθειών που εκκινούν από το μεταλλικό ιόν.



# Συνήθεις Αριθμοί Συναρμογής

- Συνηθέστατος είναι ο αριθμός συναρμογής 6 ενώ ο δεύτερος πιο κοινός είναι ο 4. Αριθμοί συναρμογής 5 και 3 απαντώνται κυρίως σε περιπτώσεις κατά τις οποίες ένας ή περισσότεροι δότες είναι ογκώδεις οπότε καλύπτουν τον χώρο γύρω από το μεταλλικό κέντρο και δεν επιτρέπουν στον 6ο ή τον 4ο δότη αντίστοιχα να προσεγγίσει και να πραγματοποιήσει συναρμογή.



# Δότες ανάλογα με των αριθμό e

- I. Δότες 1 e H, R, RCO, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>- (σ-αλλύλιο), NO
- II. Δότες 2 e X<sup>-</sup>, CO, CHR=CHR, OH<sub>2</sub>, OR<sub>2</sub>, SR<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>
- III. Δότες 3 e NO, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>- (π-αλλύλιο)
- IV. Δότες 4 e διάφορα διένια και κυκλοδιένια π.χ. βουταδιένιο, κυκλοβουταδιένιο, κυκλοοκταδιένιο
- V. Δότες 5 e κυκλοπενταδιενύλιο
- VI. Δότες 6 e βενζόλιο (τυπικώς βενζένιο) και διάφορα αρένια
- VII. Δότες 8 e κυκλοοκτατετραένιο

Αυτός είναι ένας δεύτερος χρήσιμος τρόπος κατάταξης των ενώσεων συναρμογής. Είναι χρήσιμος επειδή βοηθάει στον υπολογισμό των ηλεκτρονίων της εξωτερικής τροχιάς του μετάλλου. Στον αριθμό αυτό συμμετέχουν τα ηλεκτρόνια που έχει το μεταλλικό ιόν στην εξωτερική του τροχιά, καθώς και αυτά που προέρχονται από τους δότες.



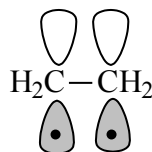
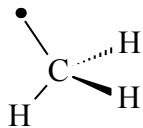
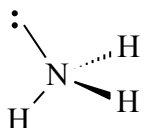
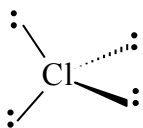
# Εξωτερική Τροχιά

- Εξωτερική τροχιά είναι το σύνολο των **ns (n-1)d np** ηλεκτρονίων.
- Προσοχή στο σημείο αυτό, το σύνολο των ηλεκτρονίων για να συμπληρωθεί μια τροχιά δεν είναι το γνωστό 8 (κανόνας Lewis) αλλά **18. Κανόνας των 18 ηλεκτρονίων.**





# Τελικά ποιος μπορεί να προσφέρει και πόσα ηλεκτρόνια σε ένα μέταλλο;

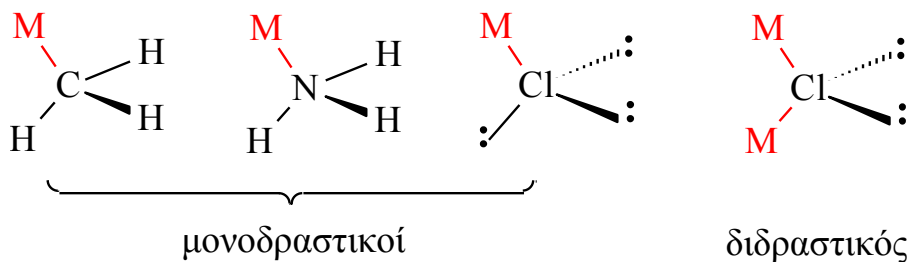


- Οποιοδήποτε άτομο που βρίσκεται μόνο του, ή σε ένα μόριο ή ιόν ή ρίζα και έχει ένα τουλάχιστον ηλεκτρόνιο σε αδεσμικό τροχιακό.
- Έχουμε λοιπόν πιθανή συναρμογή μέσω ενός υβριδισμένου τροχιακού που φέρει 1 ή 2 ηλεκτρόνια ή μέσω ενός π- τροχιακού που φέρει 2 ηλεκτρόνια.

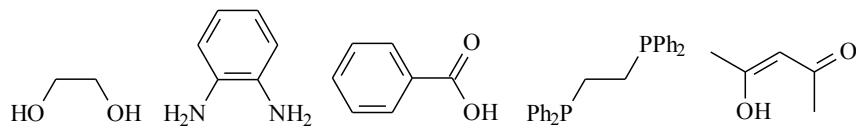


# Περίπτωση του ιόντος $\text{Cl}^{-1}$

- Η περίπτωση του ιόντος  $\text{Cl}^{-1}$  είναι ιδιαίτερη. Αυτό μπορεί πολύ εύκολα να σχηματίσει δύο δεσμούς προς δύο γειτονικά μεταλλικά κέντρα παίζοντας τον ρόλο της **γέφυρας** μεταξύ τους. Είναι ένας δότης (ligand) **διδραστικός**. Οι άλλοι δότες του παραδείγματος είναι μονοδραστικοί.



# Χηλικός Δότης και Χηλική Ένωση

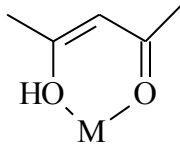
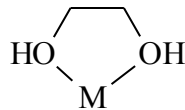
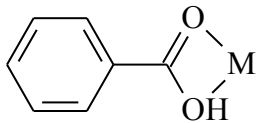


- Ένας διδραστικός (ή πολυδραστικός) δότης μπορεί να μην είναι γέφυρα μεταξύ δύο γειτονικών μεταλλικών κέντρων αλλά να συναρμόζεται μέσω δύο διαφορετικών περιοχών του με το ίδιο κέντρο, σχηματίζοντας έναν χηλικό δακτύλιο (χηλή, η οπλή των ζώων που έχουν τέτοιο άκρο). Ο δότης αυτός χαρακτηρίζεται ως **χηλικός** και η ένωση αντίστοιχα ως **χηλική ένωση**.



# Χηλικοί Δακτύλιοι

- Τετραμελής, πενταμελής και εξαμελής χηλικός δακτύλιος. Ο **πενταμελής είναι μακράν ο σταθερότερος, ακολουθούμενος από τον εξαμελή.**

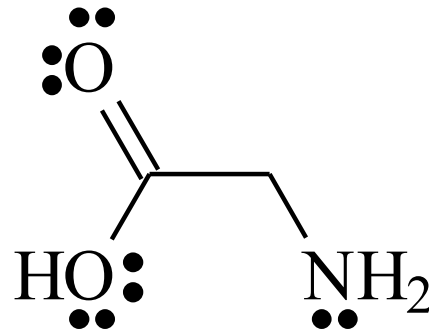
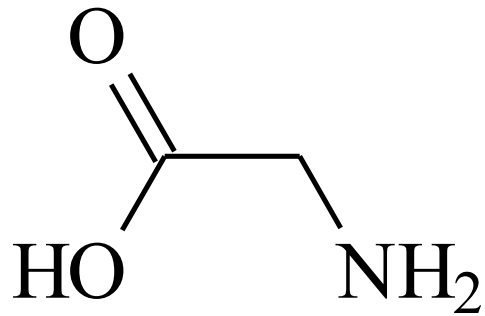




Παραδείγματα

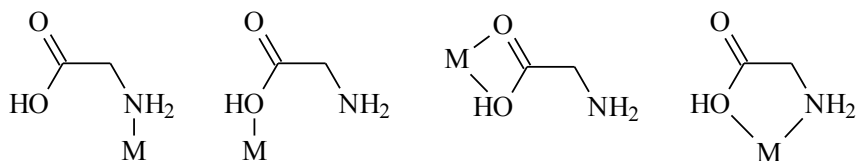
# Σύμπλοκες Ενώσεις

# Γλυκίνη

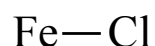
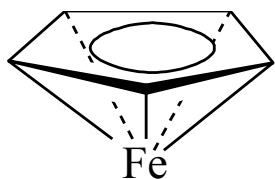


# Πως συναρμόζεται η γλυκίνη σε ένα μέταλλο;

- Δεν ξεχνούμε να σημειώσουμε όλα τα άτομα που έχουν τουλάχιστον ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Είναι σημαντικό.
- Έτσι, η γλυκίνη εμφανίζει τρεις περιοχές (άτομα-δότες) πιθανής συναρμογής προς ένα μεταλλικό κέντρο.
- Προφανώς το μόριο μπορεί να δράσει, αναλόγως των συνθηκών ως μονοδραστικό ή διδραστικό.



# Πως περιγράφεται η μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή του $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})\text{Cl}$



- Το Cp αποτελεί συντομογραφία για την ρίζα «κυκλοπενταδιενύλιο»,  $\text{C}_5\text{H}_5$ .
- Για την ένωση καταρχήν πρέπει να κάνουμε την «λογιστική» μας, δηλαδή να μετρήσουμε τα ηλεκτρόνια στην εξωτερική τροχιά του σιδήρου. Η τροχιά αυτή αποτελείται από τα  $4s$  και  $3d$  ηλεκτρόνια. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για τον σίδηρο είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . Άρα στην εξωτερική του τροχιά έχει  $2 + 6 = 8$  ηλεκτρόνια.





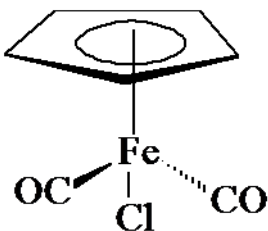
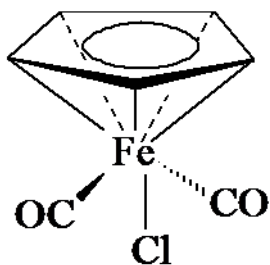
# Πως περιγράφεται η μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή του $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})\text{Cl}$

- Η προσέγγιση που μπορούμε να ακολουθήσουμε είναι να θεωρήσουμε το Cp ως φορέα ενός ηλεκτρονίου (αυτού που το κάνει ρίζα) και κατά συνέπεια δότη 1, 3 ή 5 ηλεκτρονίων που προέρχονται από το π- σύστημά του. Κατά συνέπεια θα θεωρήσουμε και το Cl ως ουδέτερο άτομο άρα δότη του μονήρους ηλεκτρονίου που φέρει σε ένα p τροχιακό του. Επειδή το σύστημα είναι ουδέτερο, θα θεωρήσουμε και τον σίδηρο ως μηδενοσθενή. Η καταμέτρηση δίνει
- $\text{Fe} = 8$
- $2 \times \text{CO} = 2 \times 2 = 4$
- $\text{Cl} = 1$
- $\text{Cp} = x$

Για να έχει η ένωση την απαιτούμενη σταθερότητα πρέπει να ικανοποιεί τον «κανόνα των 18 ηλεκτρονίων», δηλαδή  $x = 5$ , κάτι που λίγο-πολύ αναμέναμε.



# Τετραεδρική Διάταξη του $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})\text{Cl}$



- Η ένωση έχει τετραεδρική διάταξη γύρω από το μεταλλικό ιόν, εφόσον υποτεθεί ότι το κυκλοπενταδιενύλιο θεωρηθεί ότι κατέχει μία θέση συναρμογής. Ο τρόπος συναρμογής του κυκλοπενταδιενυλίου, επειδή χρησιμοποιούνται και τα 5 άτομα του δακτυλίου για να «αδράξουν» το μέταλλο, συμβολίζεται με την ένδειξη **άπτο-5** ως  $\eta^5$ .



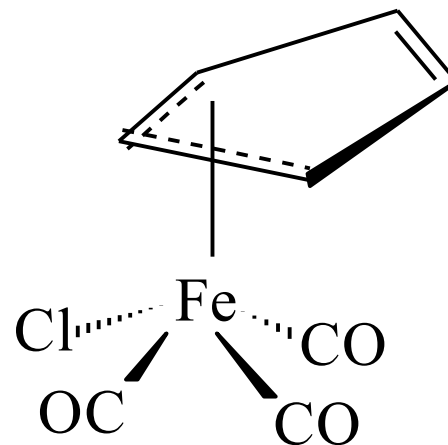
# Αποτελεσματικός ατομικός αριθμός (effective atomic number, E.A.N.)

- Παρατήρηση: Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων εφαρμόζεται κυρίως σε οργανομεταλλικές ενώσεις όπως αυτή, όπως και σε αλογονούχες και υδατο- ενώσεις συναρμογής. Σε άλλες περιπτώσεις υπάρχουν αποκλίσεις κι έτσι μπορεί να έχουν ύπαρξη και σταθερότητα ενώσεις με συνολικό αριθμό 16 ή 17 ηλεκτρονίων στην εξωτερική τροχιά του μετάλλου.
- Ο κανόνας αυτός είναι γνωστός και με τον όρο **αποτελεσματικός ατομικός αριθμός** (effective atomic number, E.A.N.)



# Σχεδίαση $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Cp})\text{Cl}$

- Προφανώς, αν υπήρχε η ένωση με μοριακό τύπο  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Cp})\text{Cl}$ , η εφαρμογή του κανόνα E.A.N. θα έδινε για το Cp συμμετοχή 3 ηλεκτρονίων. Αυτό χαρακτηρίζεται ως **απτο-3** ή  $\eta^3$  και σχεδιάζεται ως εξής:





Δεσμός Μετάλλου-Δότη

# Δεσμοί στις ενώσεις συναρμογής

# Δεσμός μετάλλου-δότη στις ενώσεις συναρμογής

- Προφανώς με τον τρόπο που περιγράφεται και ο δεσμός C-H στο μεθάνιο ή τους άλλους υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις συναρμογής είναι χημικές ενώσεις όπως και οι τυπικές οργανικές ενώσεις και δεν μπορεί παρά να αντιμετωπίζονται με τον ίδιο τρόπο. Μόνο που εδώ έχουμε και την ύπαρξη των d ατομικών τροχιακών για τα μεταβατικά στοιχεία. Για τα μέταλλα του τομέα P του πίνακα περιοδικότητας δεν χρειάζεται τίποτε παραπάνω από την γνωστή «επέκταση της οκτάδας» που απαιτείται και για την ακριβέστερη περιγραφή των ενώσεων του P ή του Cl.
- Υπάρχει συνεπώς μια θεωρία παρόμοια με την **θεωρία του δεσμού σθένους** (valence bond) και μια **θεωρία μοριακών τροχιακών** (molecular orbital).

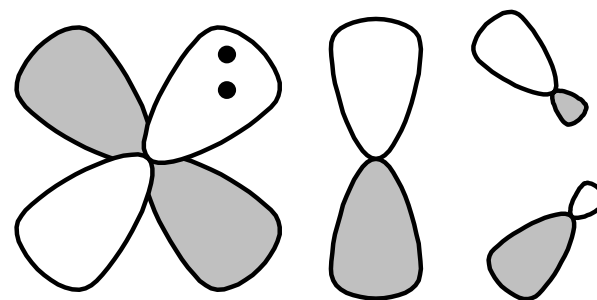
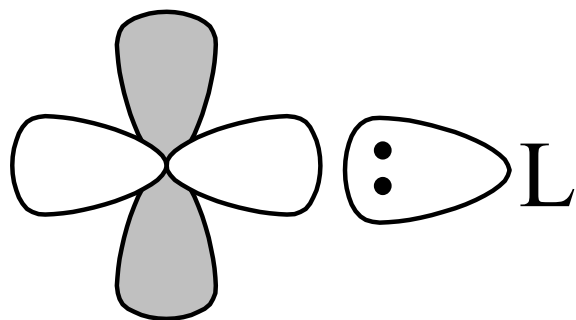


# Δεσμός μετάλλου-δότη στις ενώσεις συναρμογής

- Προφανώς επίσης ο σχηματισμός δεσμού προϋποθέτει την ύπαρξη ενός σ- τύπου δεσμού μεταξύ ενός κενού τροχιακού του μετάλλου και ενός κατεχόμενου τροχιακού του δότη. Αυτός ονομάζεται **σ-δοτικός δεσμός**.
- Εφόσον υπάρχει ανάγκη για κάτι τέτοιο, μπορεί να υπάρξει και π- δεσμός. Αυτός συνήθως σχηματίζεται μεταξύ ενός κατεχόμενου τροχιακού του μετάλλου και ενός κενού (αντιδεσμικού) τροχιακού του δότη. Αυτός συνήθως έχει σχέση με την τάση για απομάκρυνση ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το μέταλλο προς τους δότες και χαρακτηρίζεται ως **δεσμός π-επαναφοράς**.



# σ-δοτικός και π-επαναφοράς δεσμός



p

π\*

π-επαναφοράς



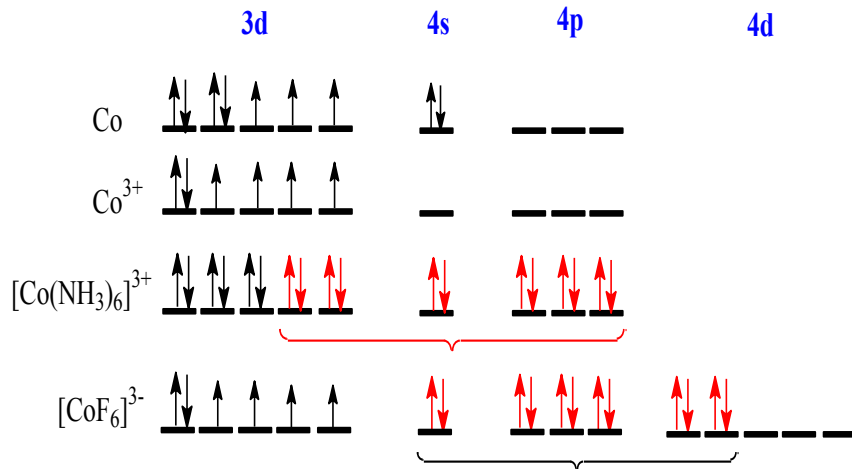


# Θεωρία του δεσμού σθένους

- Η θεωρία του δεσμού σθένους. Έχει δυνατότητες κι αδυναμίες.
- Προβλέπονται δύο τύποι συμπλόκων, ομοιοπολικά και ιοντικά. Υβριδισμός τροχιακών του μετάλλου για να σχηματίσει τους δεσμούς με τα ligands. Αν τα υβριδισμένα τροχιακά έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται ως ομοιοπολικό. Ο αριθμός των σ- δεσμών μετάλλου-δοτών είναι ίσος με τον αριθμό συναρμογής του μετάλλου.



# $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



- Πρόκειται για οκταεδρική ένωση (αρ. συναρμογής 6) του τρισθενούς κοβαλτίου. Οι μαγνητικές μετρήσεις έδειξαν ότι η ένωση είναι διαμαγνητική
- Υποθέτουμε ότι η επίδραση των μορίων της αμμωνίας είναι τέτοια ώστε τα μονήρη ηλεκτρόνια να σχηματίσουν ζεύγη. **Λέμε ότι η αμμωνία εισάγει ισχυρό πεδίο.**



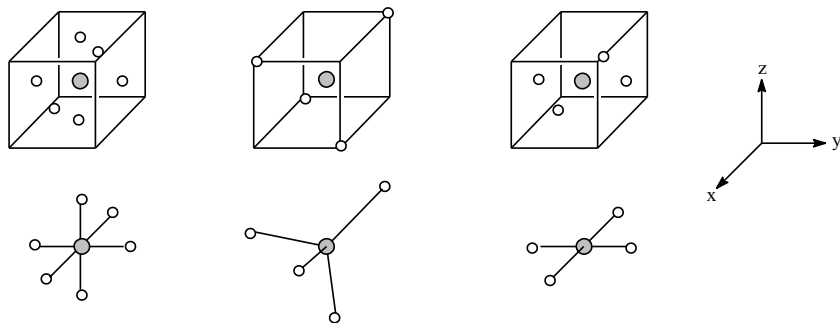
# Τι γίνεται με την παραμαγνητική ένωση $[\text{CoF}_6]^{3-}$

- Προφανώς το  $\text{F}^-$  εισάγει **ασθενές πεδίο**. Έτσι και οι δύο ενώσεις έχουν υβριδισμό  $d^2sp^3$  που αντιστοιχεί σε οκταεδρική γεωμετρία, αλλά το φθοριούχο σύμπλοκο θεωρείται ιοντικό.
- Υπάρχει μια σειρά κατάταξης των κυριότερων δοτών, ανάλογα με το πεδίο που εισάγουν στα σύμπλοκα. Η σειρά αυτή ονομάζεται **φασματοχημική σειρά** και σε γενικές γραμμές έχει την εξής μορφή:
- $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{NCS}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < -\text{OH} < \text{ox}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{SCN}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$
- Στην θεωρία δεσμού σθένους δεν υπάρχει διαφοροποίηση στην ενέργεια των τροχιακών του μετάλλου, αυτά απλώς τοποθετούνται στην σειρά όπως αυτή προκύπτει από τις απλές θεωρήσεις περί των ατομικών τροχιακών.

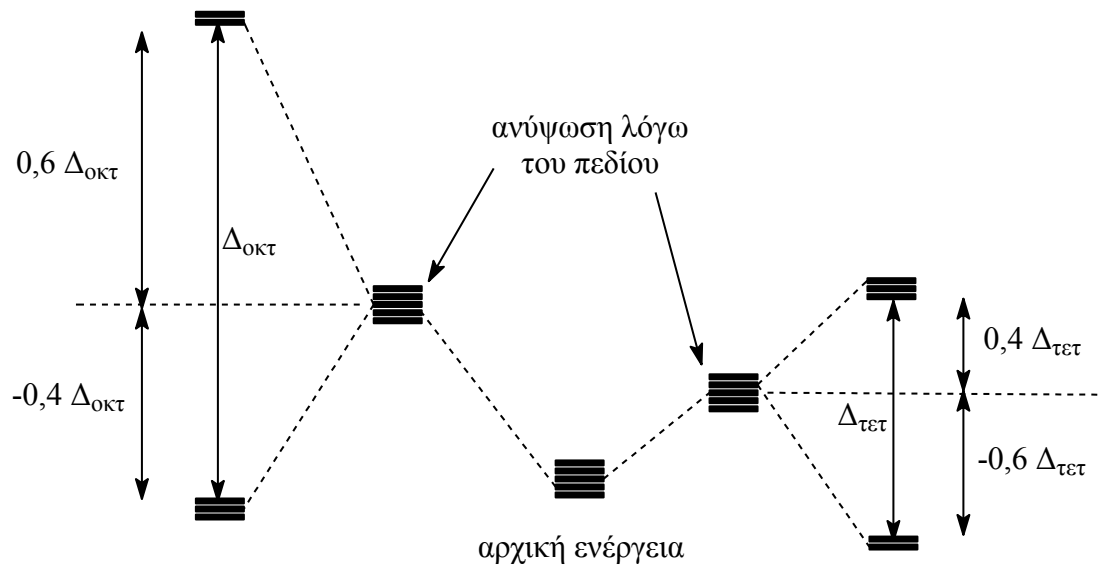


# Θεώρηση του κρυσταλλικού πεδίου

- Μια πιο ακριβής αντιμετώπιση συνίσταται από την θεώρηση του **κρυσταλλικού πεδίου** (crystal field). Η θεωρία προτάθηκε για την περιγραφή των ιόντων σε κρυσταλλικά πλέγματα αλλά επεκτάθηκε στις ενώσεις συναρμογής για προφανείς λόγους αντιστοιχίας.



# Οκταεδρικό και τετραεδρικό σύμπλοκο



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>





# Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: <Άννα Μάντη>  
Θεσσαλονίκη, <Δεκέμβριος 2014>



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Σημειώματα



# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

