

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

ή

ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

Χρήστος Παππάς

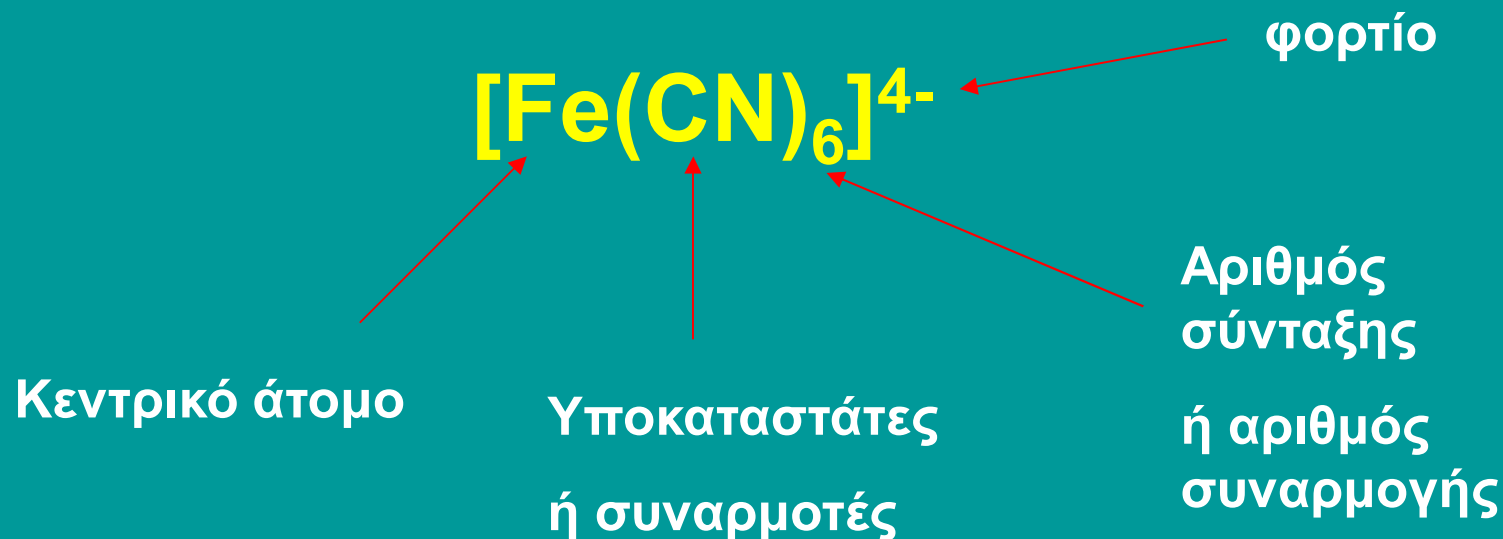
Καθηγητής

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Πότε μια ένωση χαρακτηρίζεται ως σύμπλοκο ή ένωση συναρμογής;

Σύμπλοκο ή ένωση συναρμογής ή σύμπλοκη ένωση ή ένωση σύνταξης ή ένωση ένταξης είναι ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο, συνήθως μεταλλικό ιόν, το οποίο ενώνεται με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδετέρων μορίων (υποκαταστάτες ή συναρμοτές). Ο αριθμός των υποκαταστατών λέγεται αριθμός σύνταξης ή αριθμός συναρμογής.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ



Το φορτίο του συμπλόκου ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων των συστατικών του.

$$1 \times 2 (Fe) + 6 \times (-1)(CN) = -4$$

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Παραδείγματα συμπλόκων

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

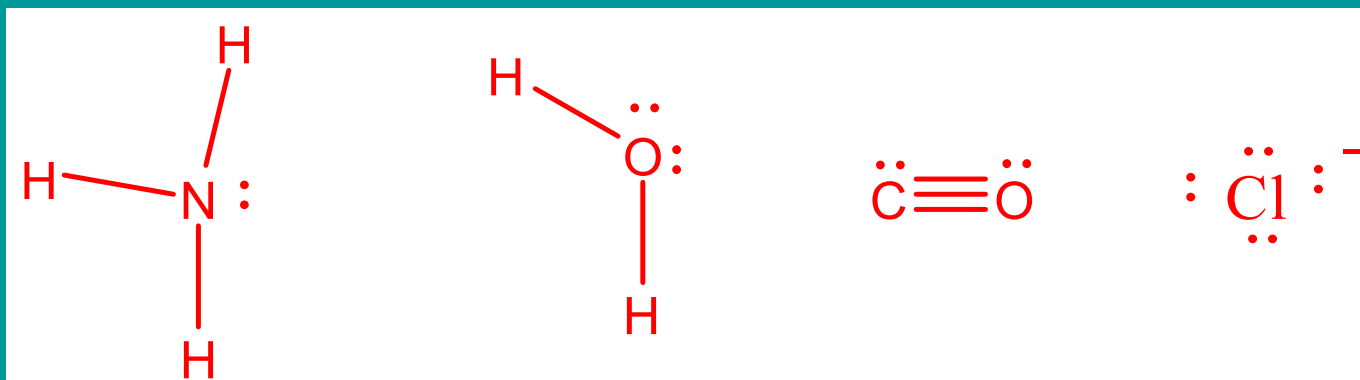
Ανιόντα $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$

Ουδέτερες ενώσεις $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ποιες ουσίες δρουν ως ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ή συναρμοτές;

Μια ουσία για να δράσει ως υποκαταστάτης πρέπει, σε ελεύθερη κατάσταση, να διαθέτει ένα τουλάχιστον μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

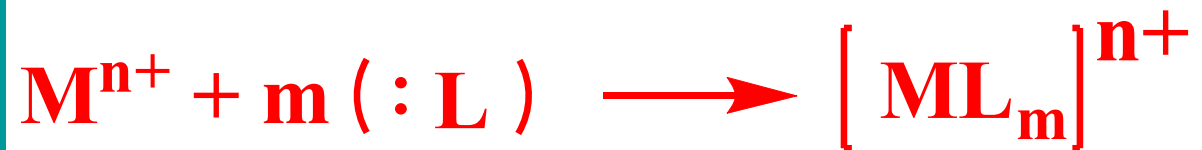


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ποιες ουσίες δρουν ως ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ή ΣΥΝΑΡΜΟΤΕΣ;

Ο υποκαταστάτης (:L) προσφέρει το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (βάση κατά Lewis) στο κεντρικό άτομο (M^{n+}) (οξύ κατά Lewis).

Ο δεσμός που σχηματίζεται λέγεται **δοτικός ομοιοπολικός δεσμός** ή **ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης**.

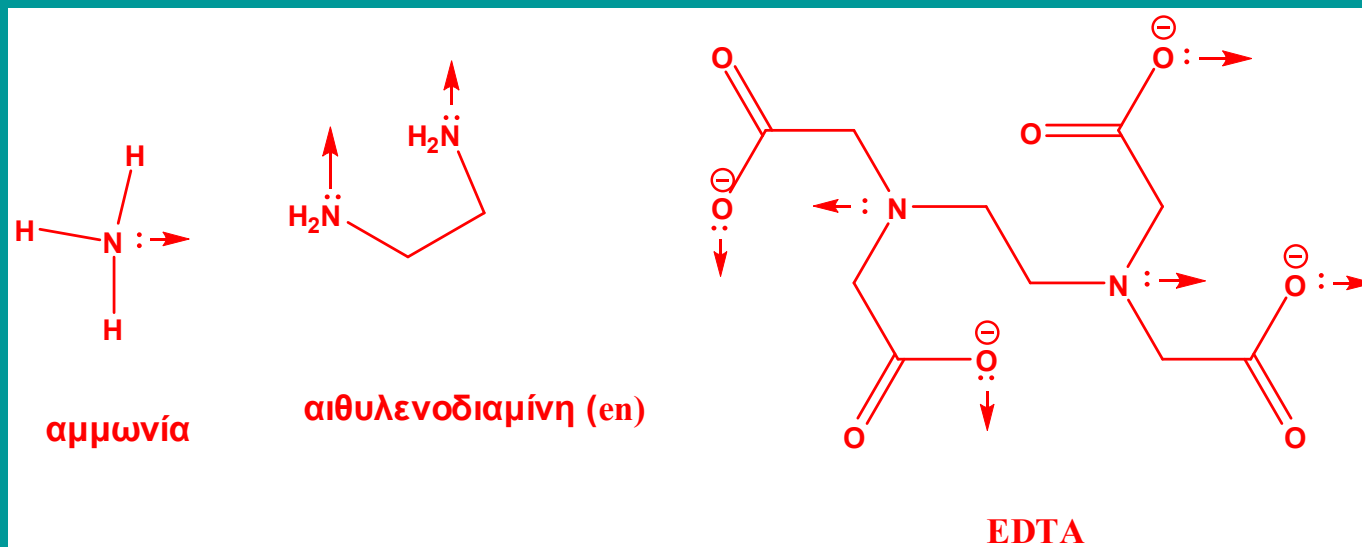


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Μονοδοντικοί – πολυδοντικοί ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Όταν ένας υποκαταστάτης συνδέεται με το κεντρικό άτομο με ένα δεσμό (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης), τότε λέγεται **μονοδοντικός** ή **μονοσχιδής**.

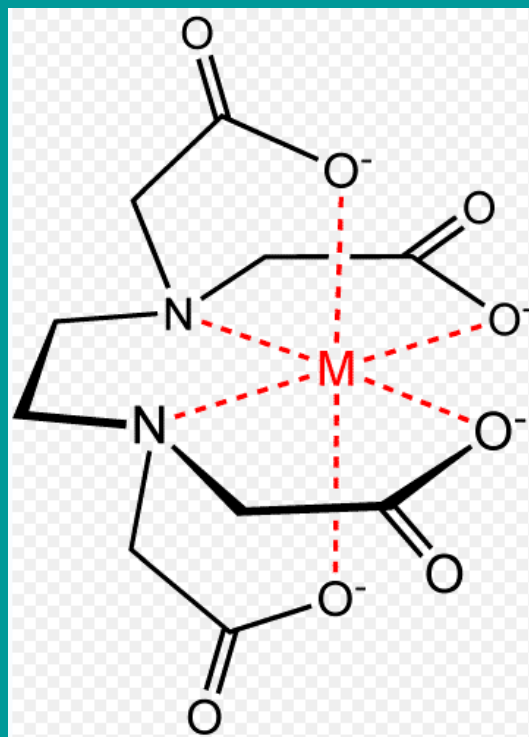
Όταν όμως καταλαμβάνει περισσότερες από μια θέσεις σύνταξης ονομάζεται **πολυδοντικός** ή **πολυσχιδής**.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ποια σύμπλοκα ονομάζονται χηλικά;

Όταν η σύνταξη πολυδοντικών υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό ιόν οδηγεί σε σχηματισμό δακτυλίου, το σύμπλοκο ονομάζεται **χηλικό**.



← [Co(EDTA)]⁻

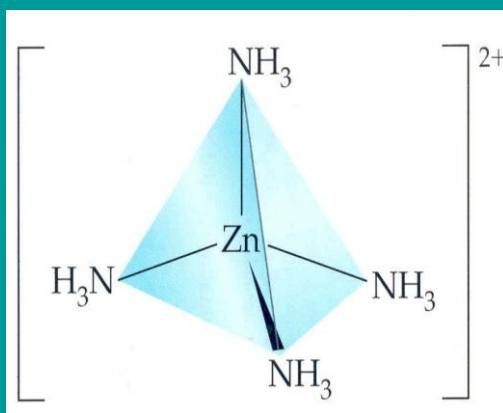
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Γεωμετρικές δομές

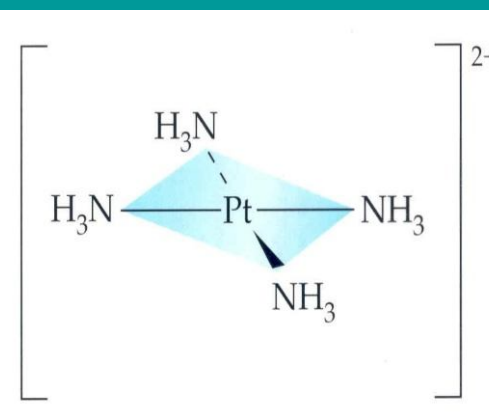
Η γεωμετρία των συμπλόκων μπορεί να προβλεφθεί με βάση τη θεωρία VSEPR καθώς και με τη θεωρία του υβριδισμού.



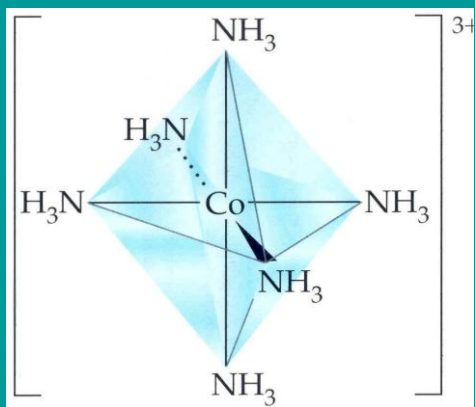
(Γραμμική)



τετραεδρική



τετραγωνική



οκταεδρική

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ονοματολογία Συμπλόκων ενώσεων

1. Στους τύπους των συμπλόκων ενώσεων γράφεται πρώτα το **κατιόν** και μετά το **ανιόν**.



2. Τα ονόματα των υποκαταστατών πρώτα και κατά αλφαβητική σειρά (σύμφωνα με το λατινικό αλφάβητο) και μετά ακολουθεί το όνομα του κεντρικού μετάλλου.

Όταν ο υποκαταστάτης είναι απλός, ο αριθμός των υποκαταστατών δίνεται με τα προθέματα **μονο, δι, τρι, τετρα, κοκ** ενώ όταν είναι πολύπλοκος με τα προθέματα **δισ, τρις, τετράκις, κοκ**. Τα προθέματα δεν λαμβάνονται υπόψη στην αλφαβητική σειρά.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ονοματολογία Συμπλόκων Ενώσεων

3. Όσοι υποκαταστάτες είναι ανιόντα λήγουν σε **-ο** (π.χ. OH^- = υδροξο, SO_4^{2-} = σουλφατο-)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ = εξα**κυανο**σιδηρικό (II) κάλιο

4. Τα ονόματα των ουδετέρων υποκαταστατών παραμένουν συνήθως αμετάβλητα.

ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ

α. H_2O = υδατο

β. NH_3 = αμμινο

γ. CO = καρβονυλο

δ. NO = νιτροσυλο

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ = χλωρίδιο του εξα**υδατο**χρωμίου (III)

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ = πεντακυανο**νιτρο**συλοσιδηρικό(III) νάτριο

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ονοματολογία Συμπλόκων Ενώσεων

5. Αν το σύμπλοκο είναι ανιόν, παίρνει την κατάληξη **-ικός**, ενώ αν είναι κατιόν ή ουδέτερο χρησιμοποιείται αυτούσιο το όνομα του μετάλλου.

$\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ = τετραχλωρολευκοχρυσικό (II) νάτριο

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ = χλωρίδιο του διαμμινοαργύρου (I)

$[\text{V}(\text{CO})_6]$ = εξακαρβονυλοβανάδιο (0)

6. Ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού ατόμου δείχνεται με λατινικό αριθμό, σε παρένθεση, μετά το όνομα του μετάλλου.

$\text{K}[\text{AgF}_4]$ = τετραφθοροαργυρικό (III) κάλιο

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Ισομερείς λέγονται δύο ή περισσότερες ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά διαφορετική διάταξη ατόμων και διαφορετικές ιδιότητες.

Στις σύμπλοκες ενώσεις εμφανίζονται δύο είδη ισομέρειας: Η **ισομέρεια δομής** και η **στερεοϊσομέρεια**.

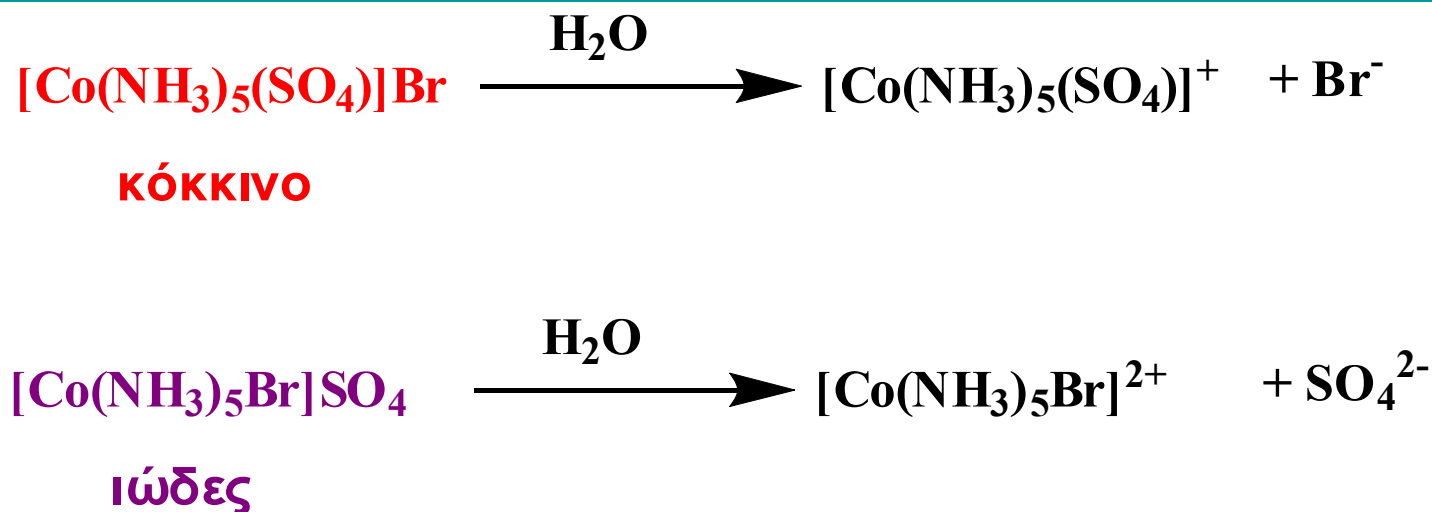
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Ισομέρεια δομής

1. Ισομέρεια ιοντισμού

Εμφανίζεται όταν οι ισομερείς μορφές, ιοντιζόμενες στο νερό παρέχουν διαφορετικά ιόντα.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Ισομέρεια δομής

2. Ισομέρεια σύνταξης

Εμφανίζεται όταν τόσο το κατιόν όσο και το ανιόν είναι σύμπλοκα.

Η ισομέρεια δημιουργείται από την ανταλλαγή των υποκαταστατών των δύο μετάλλων.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Ισομέρεια δομής

3. Ισομέρεια σύνδεσης

Εμφανίζεται όταν κάποιος υποκαταστάτης έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με το κεντρικό άτομο κατά δύο διαφορετικούς τρόπους.

Το NO_2^- μπορεί να συνδεθεί μέσω οξυγόνου (-ONO, νιτριτομάδα)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ χλωρίδιο του πενταμμινο**νιτριτο**κοβαλτίου (III)

ή

μέσω του αζώτου (-NO₂, νιτρομάδα)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ χλωρίδιο του πενταμμινο**νιτρο**κοβαλτίου (III)

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Ισομέρεια δομής

3. Ισομέρεια σύνδεσης

Όπως το ιόν NO_2^- δρουν και τα ιόντα :

• CN^- { $-\text{CN}$ (κυανο) , $-\text{NC}$ (ισοκυανο)}

• SCN^- { $-\text{SCN}$ (θειοκυανατο), $-\text{NCS}$ (ισοθειοκυανατο)}

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

1. Γεωμετρική ισομέρεια

Εμφανίζεται όταν οι σχετικές θέσεις στη σφαίρα σύνταξης δεν είναι όλες ισοδύναμες μεταξύ τους και δύο τουλάχιστον υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί μεταξύ τους.

Όταν οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις, το ισομερές λέγεται **cis**, ενώ όταν βρίσκονται σε διαμετρικά αντίθετες θέσεις χαρακτηρίζεται ως **trans**.

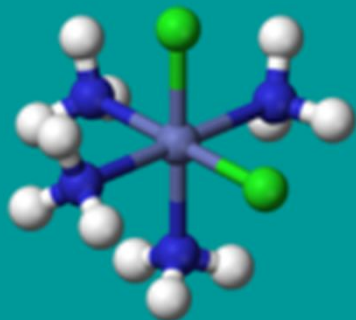
Εμφανίζεται στα τετραγωνικά και τα οκταεδρικά σύμπλοκα.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

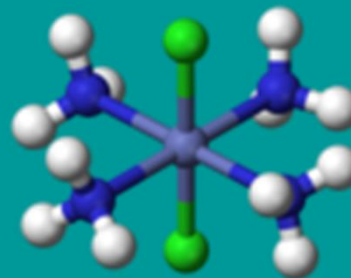
Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

1. Γεωμετρική ισομέρεια



cis-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



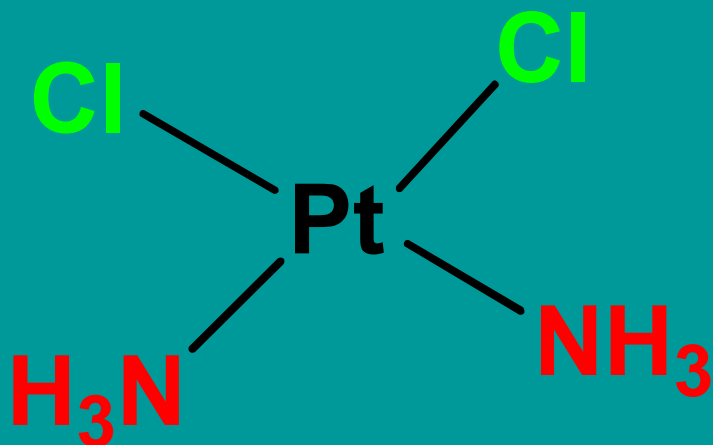
trans-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

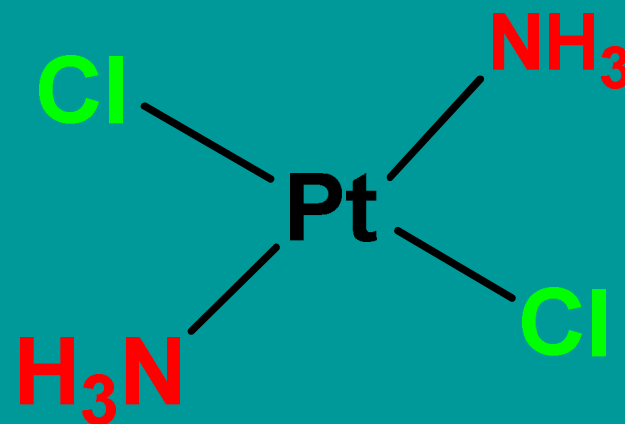
Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

1. Γεωμετρική ισομέρεια



cis-[PtCl₂(NH₃)₂]



trans-[PtCl₂(NH₃)₂]

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

2. Οπτική ισομέρεια

Εμφανίζεται όταν μια ένωση στερείται επιπέδου και κέντρου συμμετρίας.

Στη περίπτωση αυτή η ένωση δεν ταυτίζεται με το κατοπτρικό είδωλό της, δηλαδή έχουν σχέση δεξιού – αριστερού χεριού.

Τα μόρια αυτά ονομάζονται **εναντιομερή** ή **εναντιόμορφα** και το φαινόμενο **εναντιομορφία** ή **χειρομορφία**.

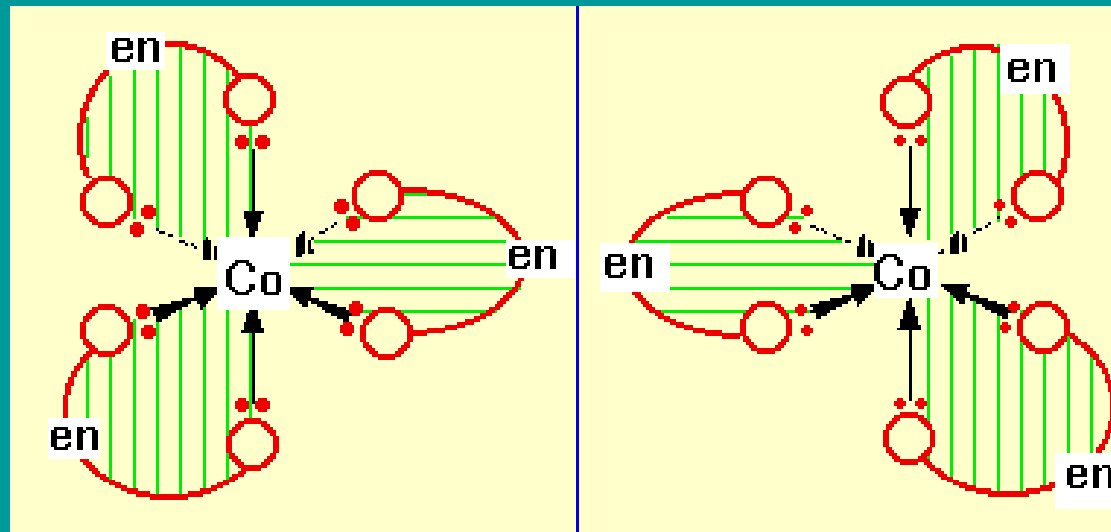
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

2. Οπτική ισομέρεια

τρिस(αιθυλενοδιαμίνη)κοβαλτίου (III)



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

2. Οπτική ισομέρεια

Τα εναντιομερή είναι **οπτικώς ενεργά**, στρέφουν δηλαδή το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός.

Για το λόγο αυτό τα χαρακτηρίζουμε ως **οπτικά ισομερή**.

Τα εναντιομερή έχουν βασικά τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με εξαίρεση τη γωνία στροφής του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός.

Το ένα εναντιομερές, σε καθαρή μορφή ή ως διάλυμα, στρέφει το επίπεδο αυτό **δεξιά** (**δεξιόστροφο** ή **dextro**) και το άλλο κατά **ίση γωνία αριστερά** (**αριστερόστροφο** ή **levo**).

Ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών είναι **οπτικά ανενεργό** (**ρακεμικό μίγμα**).

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

2. Οπτική ισομέρεια

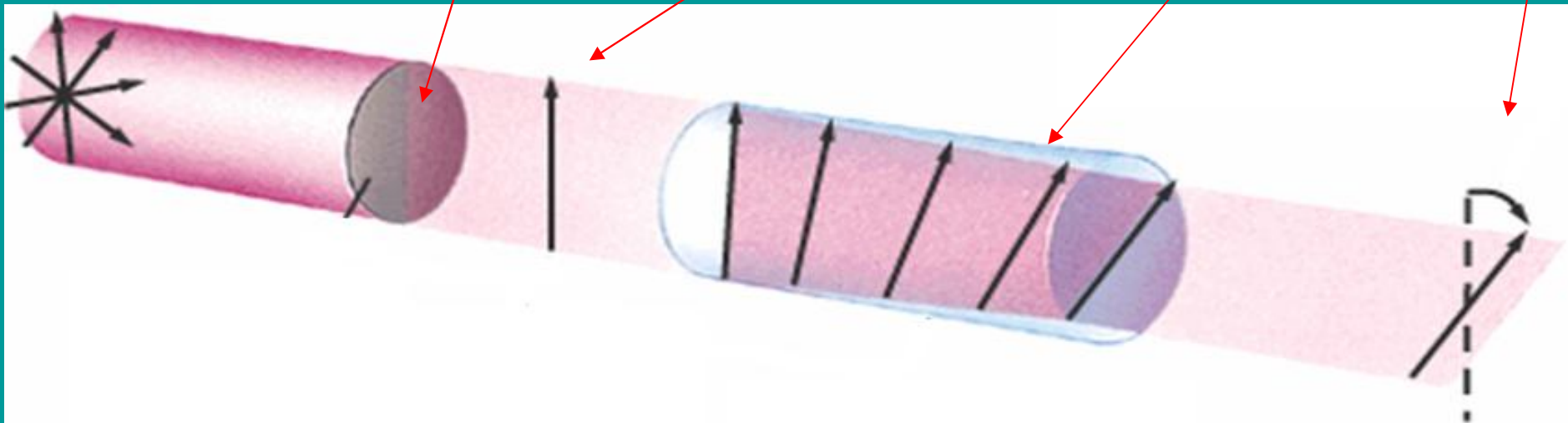
Στροφή
πολωμένου
φωτός

Μη πολωμένο
φως

Φίλτρο
πόλωσης

Πολωμένο
φως

Οπτικά
ενεργός
ουσία



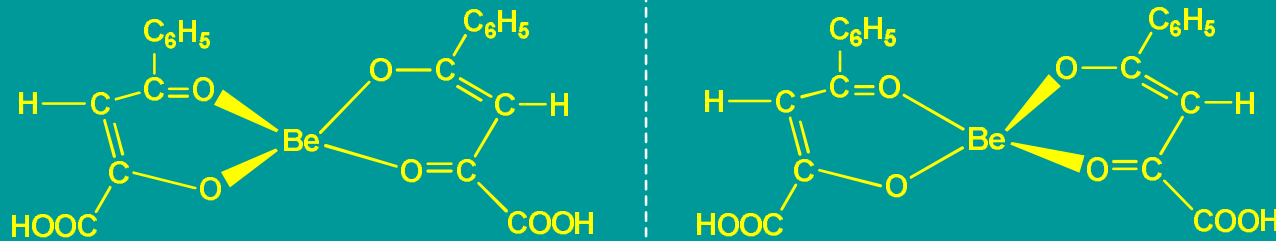
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

2. Οπτική ισομέρεια

- Στα τετραγωνικά σύμπλοκα δεν εμφανίζεται οπτική ισομέρεια, επειδή έχουν επίπεδο συμμετρίας.
- Εμφανίζεται στα τετραεδρικά σύμπλοκα, όταν το κεντρικό μέταλλο συνδέεται με ασύμμετρους χηλικούς υποκαταστάτες.



Δις-(βενζοϋλοπυρουβάτο) βηρύλλιο (II)

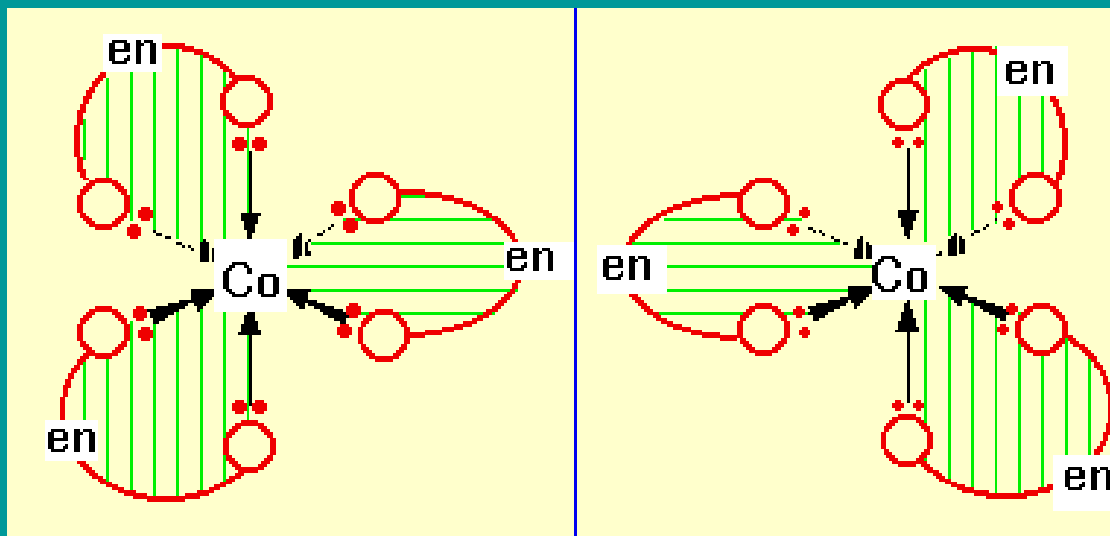
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

2. Οπτική ισομέρεια

Τα οκταεδρικά *cis* δις- και τρις- χηλικά σύμπλοκα εμφανίζουν επίσης οπτική ισομέρεια.



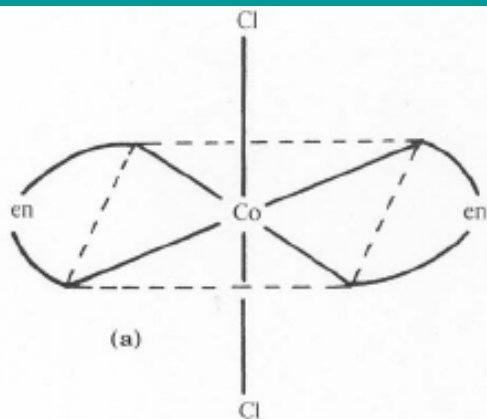
Τρις-(αιθυλενοδιαμίνη) κοβάλτιο (III)

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

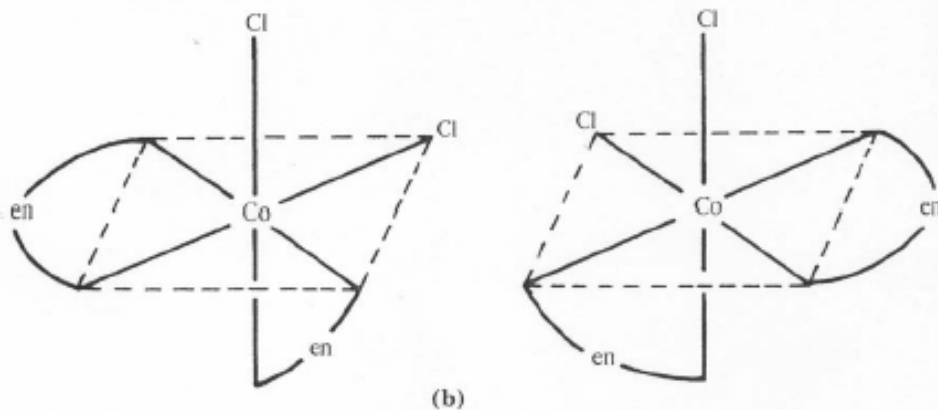
Ισομέρειες συμπλόκων

Στερεοϊσομέρεια

Διχλωροδισ(αιθυλενοδιαμίνη) κοβάλτιο (III)



trans (οπτικά ανενεργό)



cis (οπτικά ενεργό)

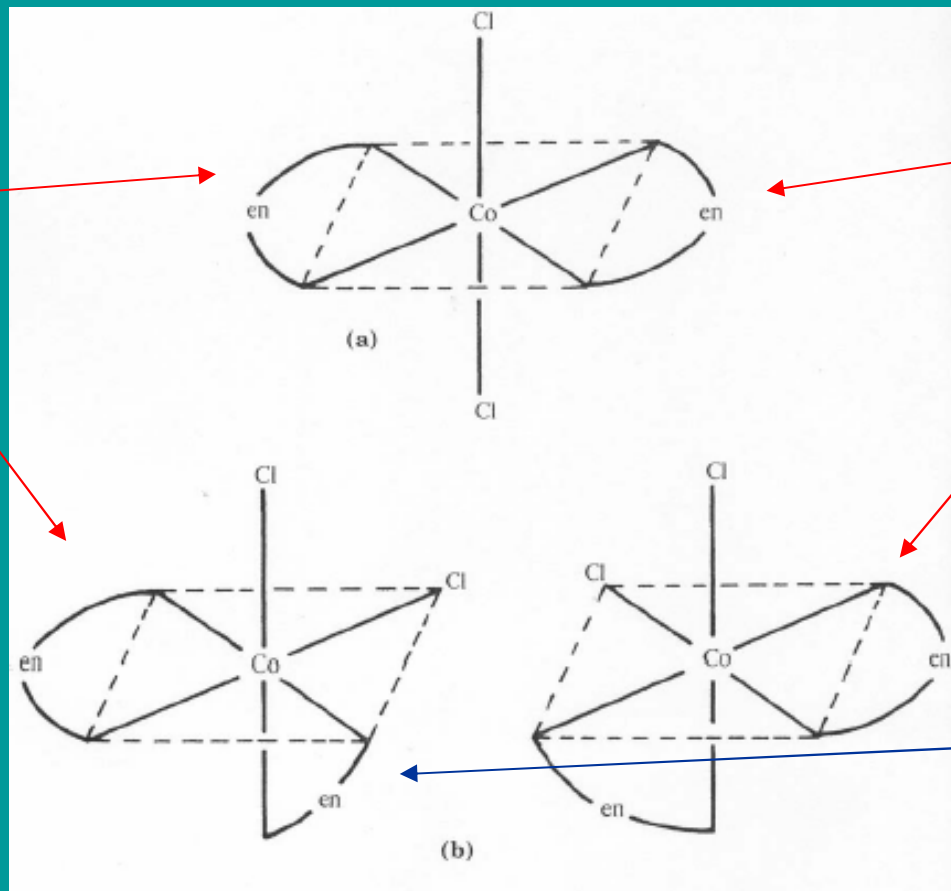
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ισομέρειες συμπλόκων

Διαστερομερία

Διχλωροδισ(αιθυλενοδιαμίνη) κοβάλτιο (III)

Διαστερομερή



Διαστερομερή

Εναντιομερή

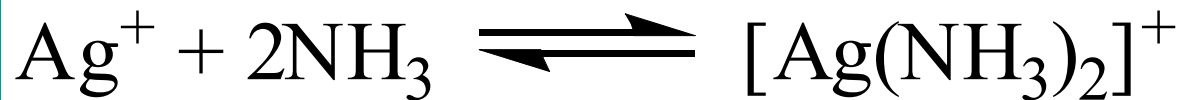
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Σταθερότητα συμπλόκων



$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

K_{inst} = σταθερά αστάθειας



$$K_{\text{f}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

K_{f} = σταθερά σχηματισμού ή σταθερότητας

Όσο μικρότερη είναι η σταθερά αστάθειας ή μεγαλύτερη η σταθερά σχηματισμού τόσο σταθερότερο είναι το σύμπλοκο.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Σταθερότητα συμπλόκων

1. Κατά το σχηματισμό ενός συμπλόκου ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ως βάση (δότης ηλεκτρονίων) ενώ το κεντρικό άτομο ως οξύ (δέκτης ηλεκτρονίων).

Ο Pearson εισήγαγε τους όρους **σκληρό** και **μαλακό** για τα οξέα και τις βάσεις.

Ως **σκληρά** χαρακτηρίζονται τα οξέα και οι βάσεις τα οποία έχουν μικρό μέγεθος, υψηλό φορτίο και μικρή πολωσιμότητα. Τα υπόλοιπα οξέα και βάσεις χαρακτηρίζονται ως **μαλακά**.

Σταθερότερα είναι τα σύμπλοκα σκληρού – σκληρού και μαλακού – μαλακού.

2. Όσο περισσότεροι χηλικοί δακτύλιοι σχηματίζονται τόσο σταθερότερο είναι το σύμπλοκο (**φαινόμενο χηλίωσης**).

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Σταθερότητα συμπλόκων

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ



Φορτίο Fe = +3



Φορτίο Fe = +2

Οι υποκαταστάτες και στα δύο σύμπλοκα είναι κοινοί.

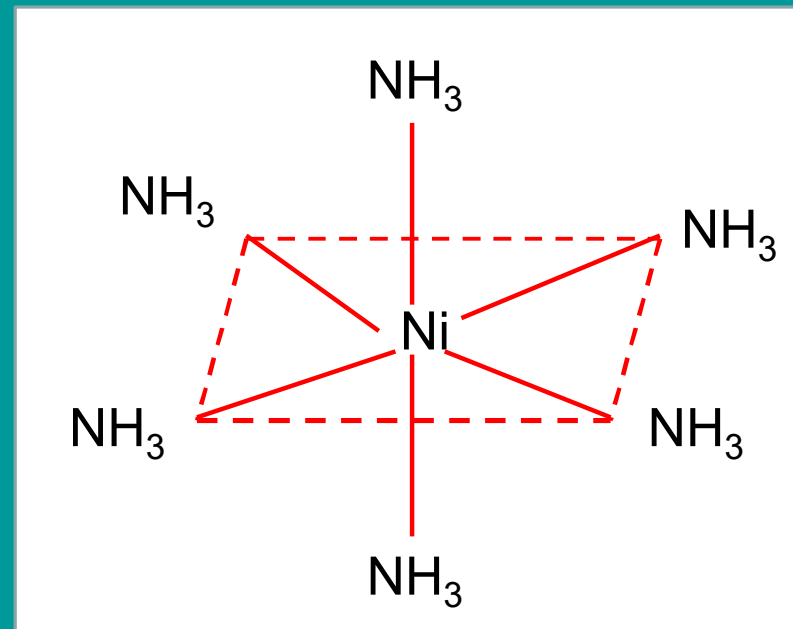
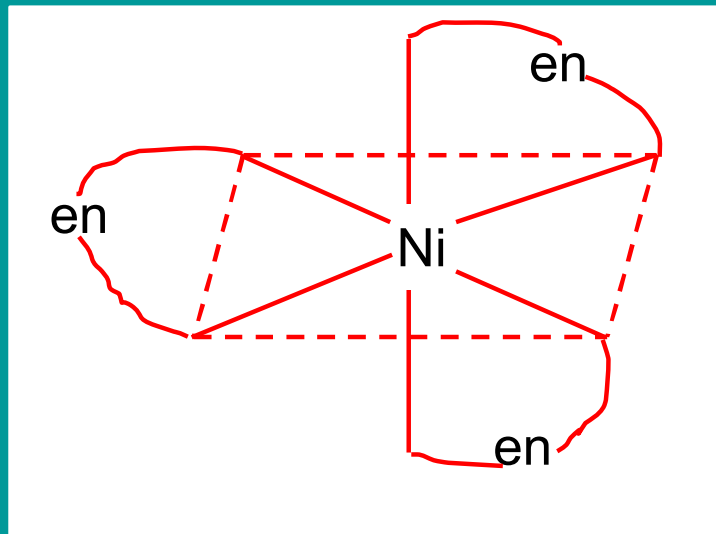
Στο σύμπλοκο Fe(CN)_6^{3-} το κεντρικό άτομο (Fe) έχει μεγαλύτερο φορτίο και μικρότερο μέγεθος (κάνουμε την ηλεκτρονιακή δομή).

Επομένως το πρώτο σύμπλοκο είναι σταθερότερο.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Σταθερότητα συμπλόκων

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ



Το Ni(en)_3^{2+} είναι χηλικό σύμπλοκο και επομένως πιο σταθερό.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία δεσμού σθένους

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους για το σχηματισμό των δεσμών σύνταξης στα σύμπλοκα, το κεντρικό μεταλλοϊόν διαθέτει τα τροχιακά και οι υποκαταστάτες τα ηλεκτρόνια.

Η θεωρία αυτή δίνει έμφαση στον ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών μεταλλοϊόντος – υποκαταστατών.

Η θεωρία δεσμού σθένους μπορεί να εξηγήσει τους παρατηρούμενους αριθμούς σύνταξης και τη γεωμετρία των συμπλόκων.

Δεν μπορεί να εξηγήσει τις μαγνητικές ιδιότητες και το χρώμα των συμπλόκων.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία δεσμού σθένους

Έστω το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ και είναι διαμαγνητικό.

Το Co έχει φορτίο +3.

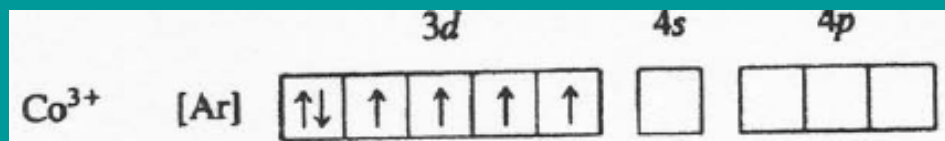
Το σύμπλοκο έχει αριθμό σύνταξης 6 και επομένως είναι οκταεδρικό.

Το Co έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^74s^2$.

Επομένως το Co^{3+} έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^6$.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία δεσμού σθένους

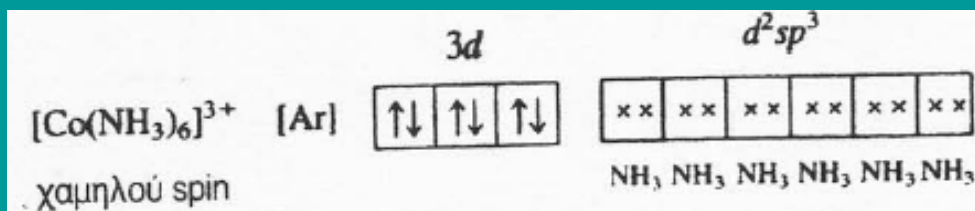


Επειδή το σύμπλοκο είναι διαμαγνητικό πρέπει τα ηλεκτρόνια του Co^{3+} να είναι συζευγμένα.

Επειδή το σύμπλοκο έχει αριθμό σύνταξης 6 πρέπει να διαθέτει 6 όμοια τροχιακά.

Για τους λόγους αυτούς δύο τροχιακά $3d$, το τροχιακό $4s$ και τα τροχιακά $4p$ υβριδίζονται και σχηματίζονται 6 υβριδικά τροχιακά d^2sp^3 .

Κάθε υποκαταστάτης (NH_3) διαθέτοντας ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων συμπληρώνει κάθε υβριδικό τροχιακό.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία δεσμού σθένους

Το σύμπλοκο $[\text{CoF}_6]^{3-}$ και είναι παραμαγνητικό.

Το Co έχει φορτίο +3.

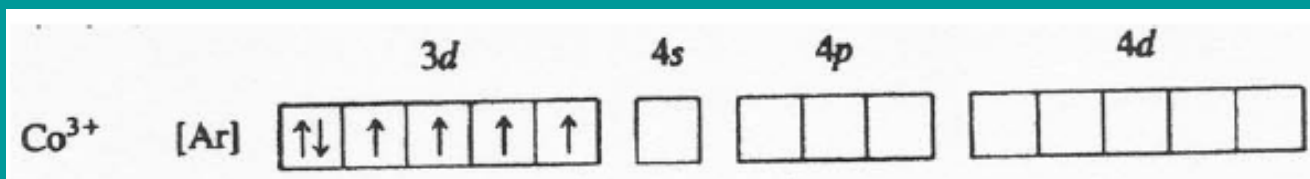
Το σύμπλοκο έχει αριθμό σύνταξης 6 και επομένως είναι οκταεδρικό.

Το Co έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^74s^2$.

Επομένως το Co^{3+} έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^6$.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία δεσμού σθένους

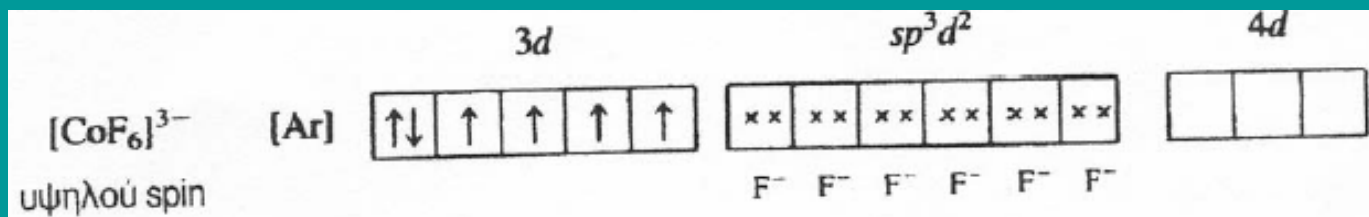


Επειδή το σύμπλοκο είναι παραμαγνητικό πρέπει το Co^{3+} να διαθέτει ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

Επειδή το σύμπλοκο έχει αριθμό σύνταξης 6 πρέπει να διαθέτει 6 όμοια τροχιακά.

Για τους λόγους αυτούς το τροχιακό $4s$, τα τροχιακά $4p$ και δύο τροχιακά $4d$ υβριδίζονται και σχηματίζονται 6 υβριδικά τροχιακά sp^3d^2 .

Κάθε υποκαταστάτης (F^-) διαθέτοντας ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων συμπληρώνει κάθε υβριδικό τροχιακό.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία δεσμού σθένους

Στο σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ για τον υβριδισμό των τροχιακών του Co^{3+} χρησιμοποιήθηκαν 3d τροχιακά , δηλαδή τροχιακά εσωτερικής στιβάδας.

Για το λόγο αυτό το σύμπλοκο αυτό ονομάζεται **σύμπλοκο εσωτερικών τροχιακών**.

Τέτοιου είδους σύμπλοκα είναι **χαμηλού spin**.

Όμως στο σύμπλοκο $[\text{CoF}_6]^{3-}$ για τον υβριδισμό των τροχιακών του Co^{3+} χρησιμοποιήθηκαν 4d τροχιακά , δηλαδή τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας.

Το σύμπλοκο αυτό ονομάζεται **σύμπλοκο εξωτερικών τροχιακών**, και είναι **υψηλού spin**.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή ο δεσμός σύνταξης δημιουργείται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικά φορτισμένου μεταλλοϊόντος και των ηλεκτρονίων των υποκαταστατών. Δίνεται δηλαδή έμφαση στον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού σύνταξης.

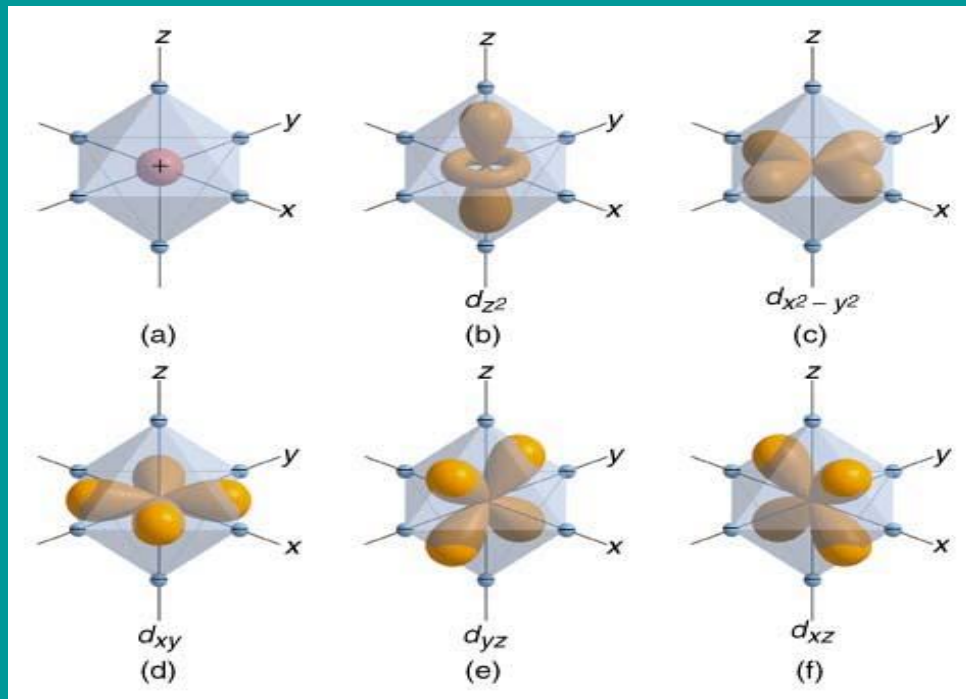
Ταυτόχρονα όμως υπάρχουν απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων των υποκαταστατών και του κεντρικού μετάλλου.

Σε αυτές τις απώσεις στηρίζεται η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα



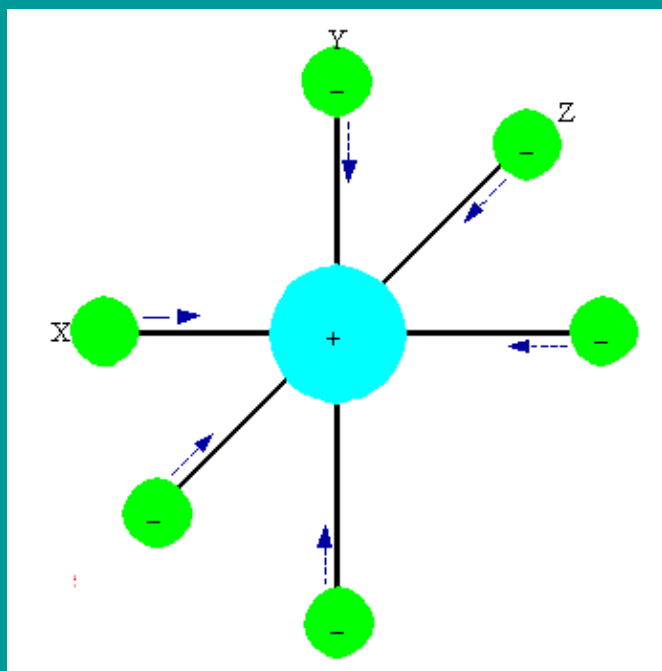
Ένα μεταλλοϊόν σε ένα οκτάεδρο βρίσκεται στο κέντρο του (a). Τα d τροχιακά του μεταλλοϊόντος προσανατολίζονται όπως φαίνονται στις εικόνες (b, c, d, e, f).

Τα τροχιακά αυτά είναι εκφυλισμένα.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα



Όταν 6 υποκαταστάτες πλησιάσουν το κεντρικό μεταλλοϊόν κατά μήκος των αξόνων X, Y, Z η προσέγγιση αυτή οδηγεί:

1. Στο σχηματισμό οκταεδρικού συμπλόκου.
2. Στη σχάση του επιπέδου ενέργειας των d τροχιακών, λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης των ηλεκτρονίων του μεταλλοϊόντος και των υποκαταστατών, σε δύο ομάδες (t_{2g} , e_g).

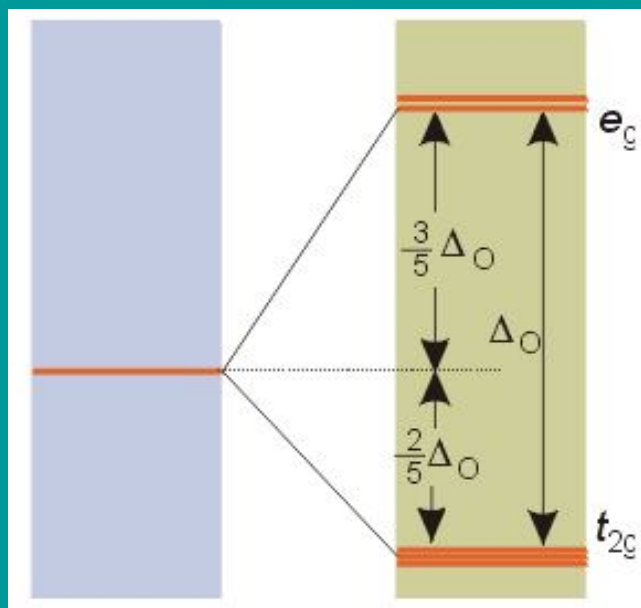
Τα τροχιακά d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} επειδή βρίσκονται μεταξύ των αξόνων X, Y, Z επηρεάζονται λιγότερο. Άρα έχουν μικρότερη ενέργεια (t_{2g}) και είναι εκφυλισμένα.

Τα τροχιακά d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$ επειδή βρίσκονται πάνω στους άξονες επηρεάζονται περισσότερο και αποκτούν μεγαλύτερη ενέργεια (e_g)

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα



Η διαφορά ενέργειας των e_g και t_{2g} που οφείλεται στο κρυσταλλικό πεδίο συμβολίζεται με Δ_0 ή $10 D_q$ και ονομάζεται **ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου**.

Η ενέργεια αυτή αποτελεί το μέτρο της ισχύος του πεδίου.

Κάθε ηλεκτρόνιο που τοποθετείται στην ομάδα t_{2g} σταθεροποιεί το σύστημα κατά $-2/5\Delta_0$ ή $-4D_q$ ενώ κάθε ηλεκτρόνιο που τοποθετείται στην ομάδα e_g αποσταθεροποιεί το σύστημα κατά $+3/5\Delta_0$ ή $6D_q$.

Το συνολικό ποσό ενέργειας με το οποίο σταθεροποιείται το σύστημα ονομάζεται **ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (ΕΣΚΠ)**.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα

Η ενέργεια Δ_0 εξαρτάται από:

- τη φύση του μετάλλου
- τη κατάσταση οξειδωσής του
- τη φύση των υποκαταστατών

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα

Οι υποκαταστάτες διατάσσονται ανάλογα με το αν αυξάνουν τη Δ_0 ή τη μειώνουν.

Όσοι δημιουργούν μεγάλο Δ_0 ονομάζονται υποκαταστάτες **ισχυρού πεδίου** ενώ όσοι δημιουργούν μικρό Δ_0 ονομάζονται υποκαταστάτες **ασθενούς πεδίου**.

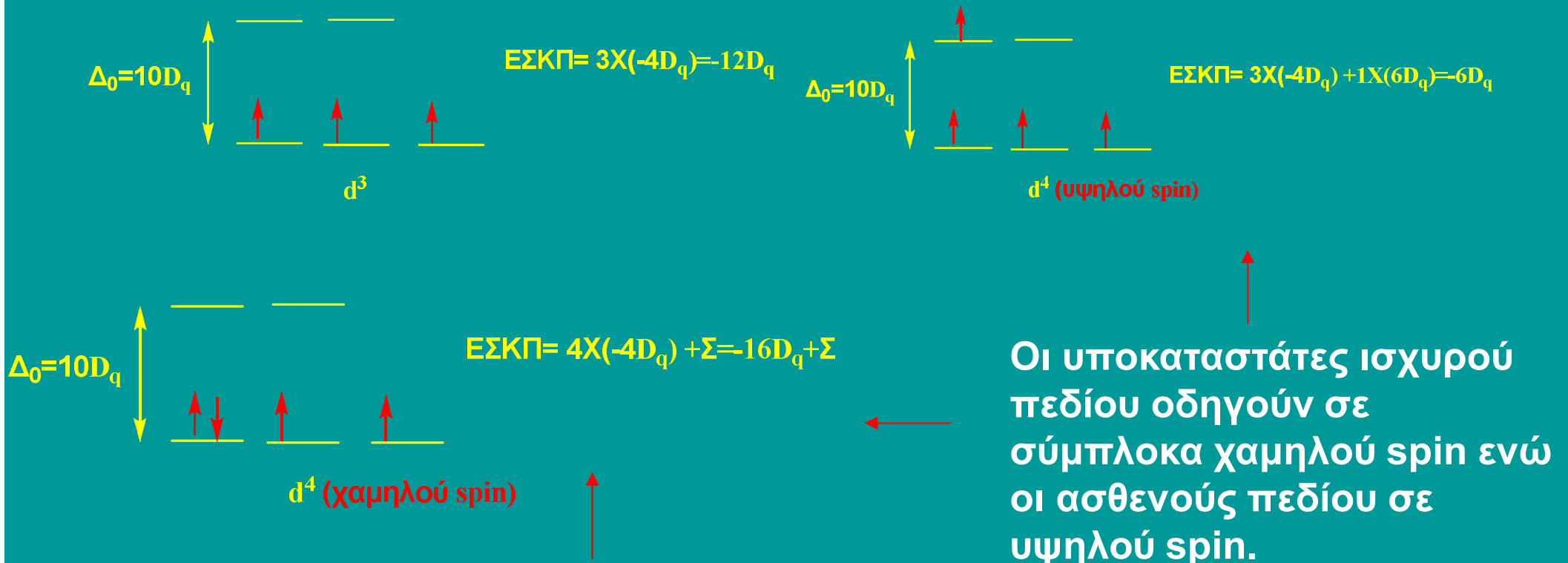
Η σειρά διάταξης των υποκαταστατών με βάση το παραπάνω κριτήριο ονομάζεται φασματοχημική σειρά.

CN⁻ > **NO₂⁻** > **en** > **NH₃** > **SCN⁻** > **H₂O** > **C₂O₄²⁻** > **OH⁻** > **F⁻** > **Cl⁻** > **Br⁻** > **I⁻**

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα

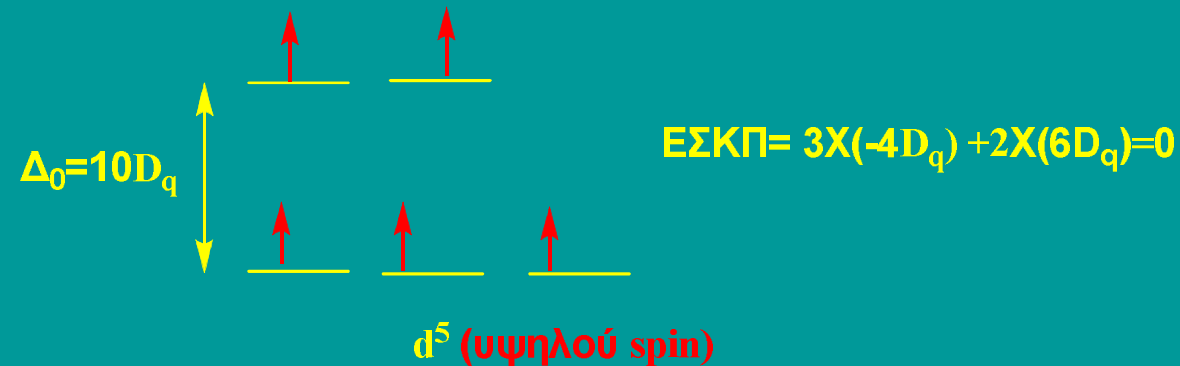


Όταν ένα ηλεκτρόνιο συζεύγνυται, τότε απαιτείται ένα επιπλέον ποσό ενέργειας (ενέργεια σύζευξης, Σ ή P).

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Οκταεδρικά σύμπλοκα

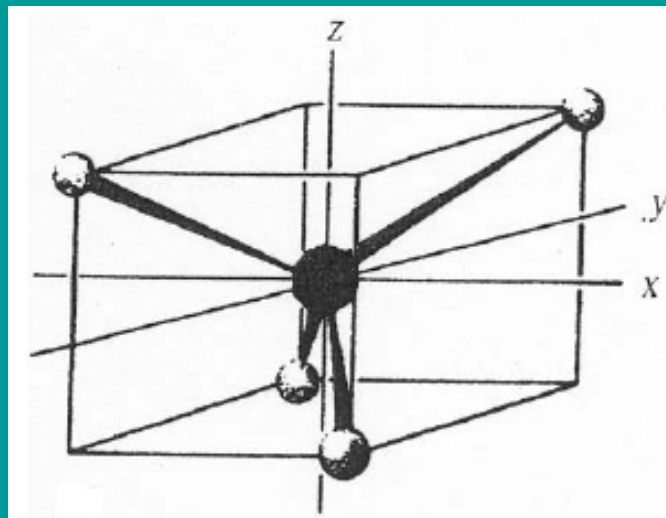


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τετραεδρικά σύμπλοκα

Όταν 4 υποκαταστάτες πλησιάσουν ένα μεταλλοϊόν τότε αλληλεπιδρούν με τους υποκαταστάτες περισσότερο τα τροχιακά d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} διότι βρίσκονται μεταξύ των αξόνων X, Y, Z.

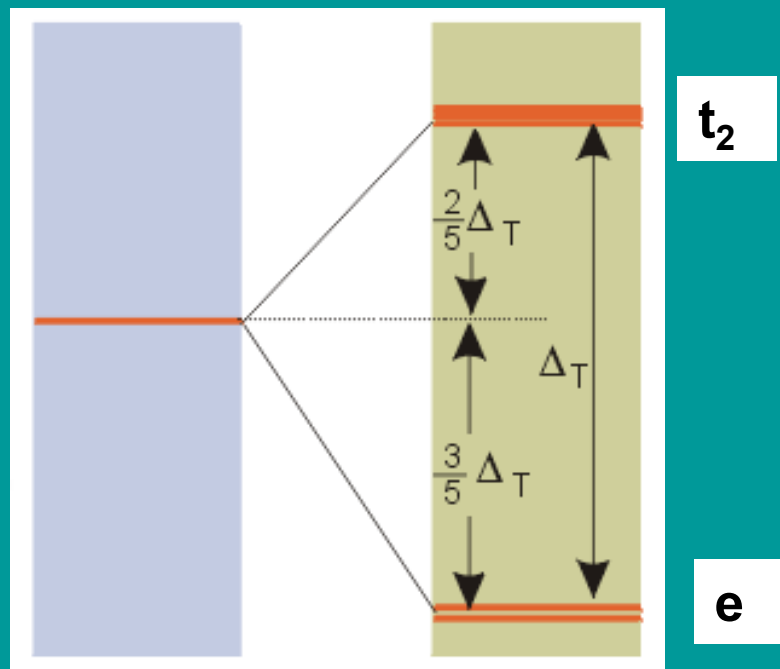


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τετραεδρικά σύμπλοκα

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αντιστροφή των ενεργειών t_{2g} (τώρα καλούνται t_2) και των e_g (τώρα καλούνται e).

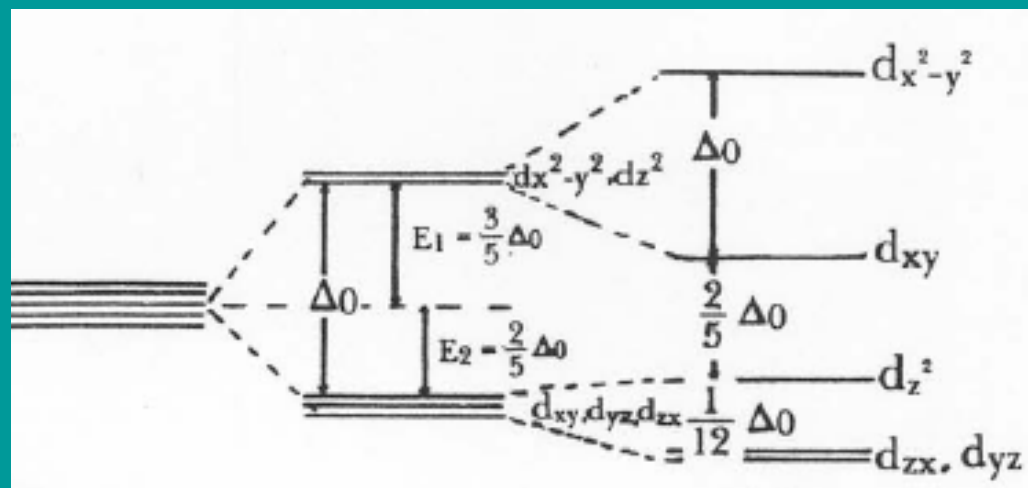


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Τετραγωνικά σύμπλοκα

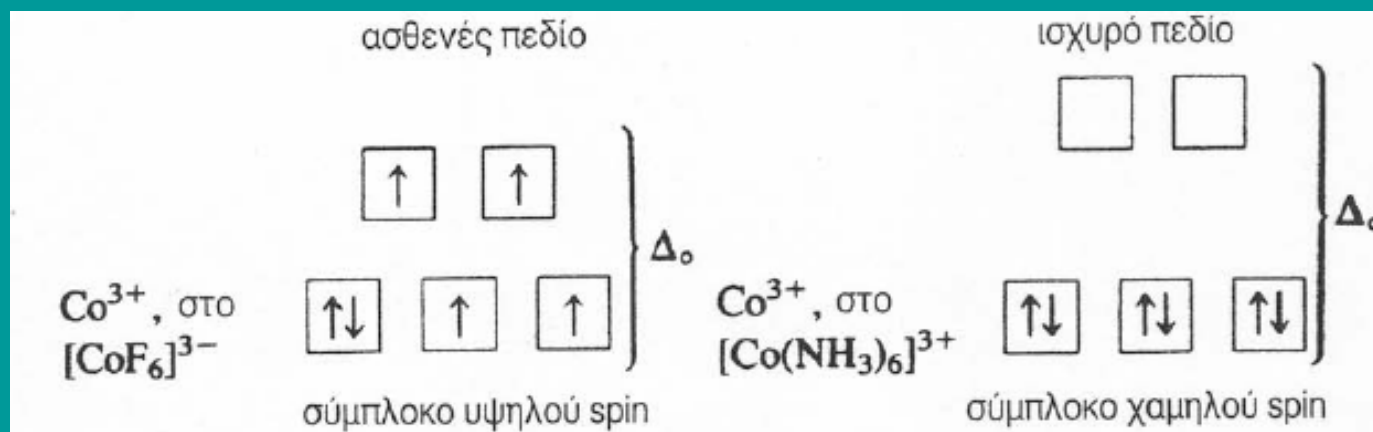
Ένα τετραγωνικό σύμπλοκο μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από ένα οκταεδρικό με πλήρη απομάκρυνση των υποκαταστατών από τον άξονα Z.



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Γιατί υπάρχουν σύμπλοκα με υψηλό και χαμηλό spin;



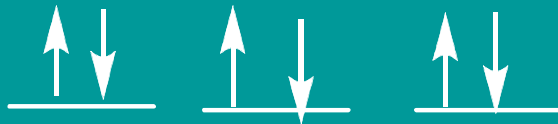
$$\Delta_o < \Sigma$$

$$\Delta_o > \Sigma$$

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Μαγνητικές ιδιότητες



Παραμαγνητικό
Ασύζευκτα ηλεκτρόνια

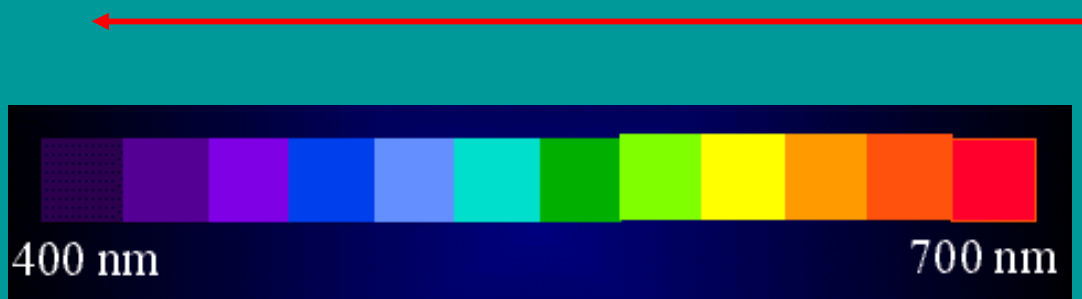
Διαμαγνητικό
Συζευγμένα ηλεκτρόνια

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

Έγχρωμα σύμπλοκα

1. Το χρώμα οφείλεται σε διεγέρσεις d-d.
2. Απαραίτητες προϋποθέσεις:
 - α. τα τροχιακά υψηλής ενέργειας να μην είναι κατειλημμένα. Αν είναι κατειλημμένα, το σύμπλοκο είναι άχρωμο.
 - β. Η απορρόφηση να λαμβάνει χώρα σε μήκος κύματος (λ) της ορατής περιοχής.



Ενέργεια

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

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

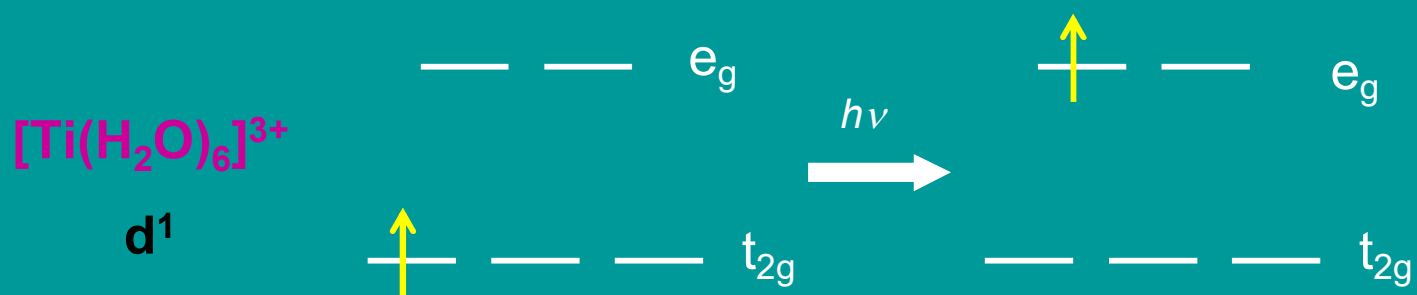
Έγχρωμα σύμπλοκα

Περιοχή απορρόφησης	Χρώμα που παρατηρείται
400 - 420 nm	Κίτρινο
420 - 440 nm	Πορτοκαλί
440 - 490 nm	Κόκκινο
490 - 570 nm	Ιώδες (μοβ)
570 - 585 nm	Βαθύ γαλάζιο (μπλε)
585 - 620 nm	Γαλάζιο
620 - 780 nm	Πράσινο

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

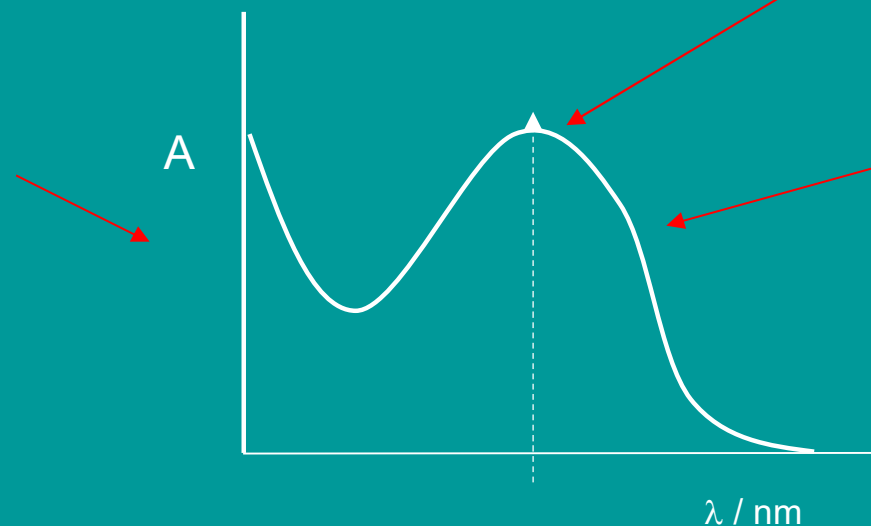
Έγχρωμα σύμπλοκα



$$\Delta_0 = 235 \text{ KJ/mol}$$

$$\lambda = 510 \text{ nm}$$

Φάσμα
απορρόφησης



Μία περιοχή
απορρόφησης

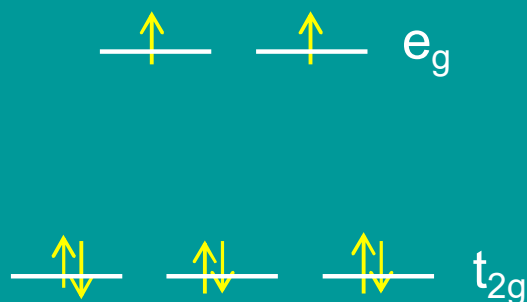
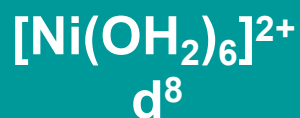
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου

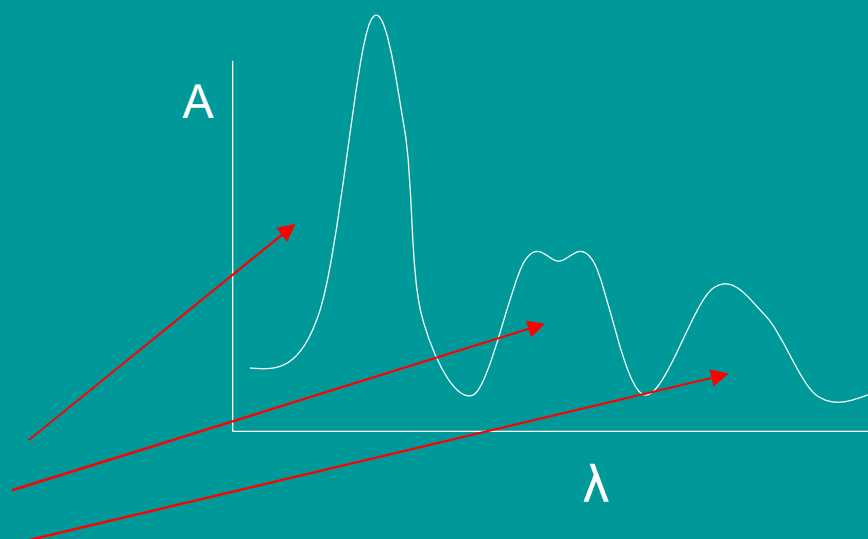
Έγχρωμα σύμπλοκα

Σύμπλοκα με περισσότερα από ένα d ηλεκτρόνια δίνουν πολυπλοκότερα φάσματα απορρόφησης, επειδή είναι πιθανές περισσότερες από δύο ηλεκτρονικές διατάξεις.

Το χρώμα που παρατηρείται τότε είναι αποτέλεσμα δύο ή περισσότερων διαφορετικών απορροφήσεων.



Τρεις περιοχές απορρόφησης



ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου θεωρεί ότι οι δεσμοί σύζευξης είναι ηλεκτροστατικής (ιοντικής) φύσης.

Είναι γνωστό ότι οι δεσμοί σύζευξης δεν είναι καθαρά ιοντικοί αλλά έχουν και μικρά ή μεγάλα ποσοστά ομοιοπολικού χαρακτήρα.

Η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών, χρησιμοποιώντας τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, προσπαθεί να δώσει πειστικότερες απαντήσεις στο πρόβλημα της φύσης των δεσμών σύζευξης.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Άσκηση

Εξηγείστε γιατί το σύμπλοκο $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ έχει χρώμα **ιώδες**.

Δίνονται: Η τιμή της ενέργειας διαχωρισμού του κρυσταλλικού του πεδίου ή διαχωρισμός του πεδίου των συναρμοτών (Δ_0) είναι 235 KJ.mol^{-1} , η σταθερά του Plank, $h=6,626 \text{ J.s}^{-1}$, η σταθερά Avogadro, $N_A=6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c=3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Λύση

Στο σύμπλοκο $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ το Ti^{3+} έχει δομή $[\text{Ar}]3d^1$. Το ηλεκτρόνιο της 3d υποστοιβάδας είναι t_{2g} . Τα e_g είναι κενά. Επομένως το ηλεκτρόνιο μπορεί να διεγερθεί ($t_{2g} \rightarrow e_g$), (d-d διεγερση) απορροφώντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

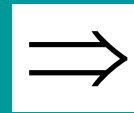
Η ενέργεια που πρέπει να απορροφήσει ένα ιόν του συμπλόκου :

$$1 \text{ mol ιόντων} = 6,022.10^{23} \text{ ιόντα} \text{ χρειάζονται } 235 \text{ KJ} = 235.10^3 \text{ J}$$

$$\text{Το 1 ιόν} \quad \text{χρειάζεται} \quad X = 3,902.10^{-19} \text{ J}$$

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\max}}$$



$$\lambda_{\max} = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{3,902 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 5,094 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 509,4 \text{ nm}$$

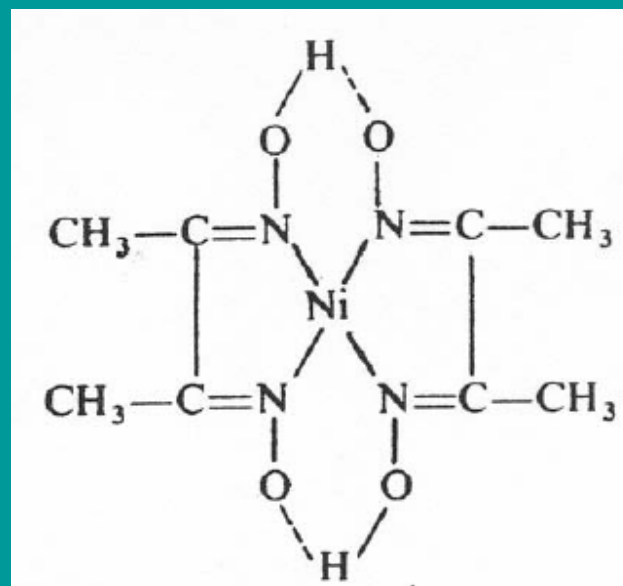
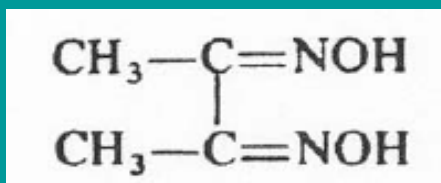
Η τιμή $\lambda_{\max} = 509,4 \text{ nm}$ αντιστοιχεί στο **ιώδες** χρώμα.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Εφαρμογές της Χημείας των συμπλόκων

Αναλυτική Χημεία

Ανίχνευση και προσδιορισμός διαφόρων μεταλλοκατιόντων με σχηματισμό δυσδιαλύτων συμπλόκων (π.χ. σταθμικός προσδιορισμός Ni^{2+} με διμεθυλογλυοξίμη).

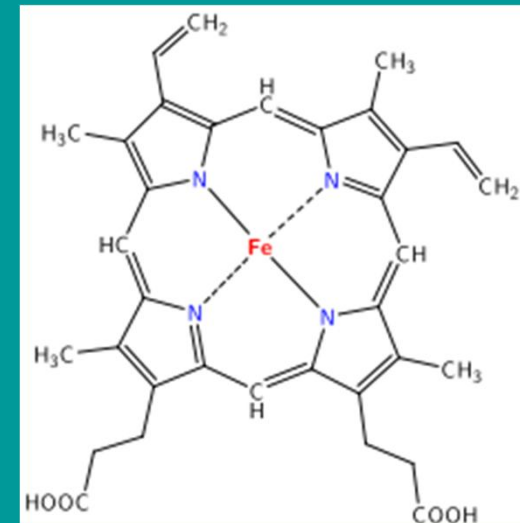


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Εφαρμογές της Χημείας των συμπλόκων

Βιοανόργανη Χημεία

Η παραλαβή του O_2 από τους πνεύμονες, σε όλο το υπόλοιπο σώμα επιτυγχάνεται μέσω αλληλεπίδρασής του με τον Fe της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης.



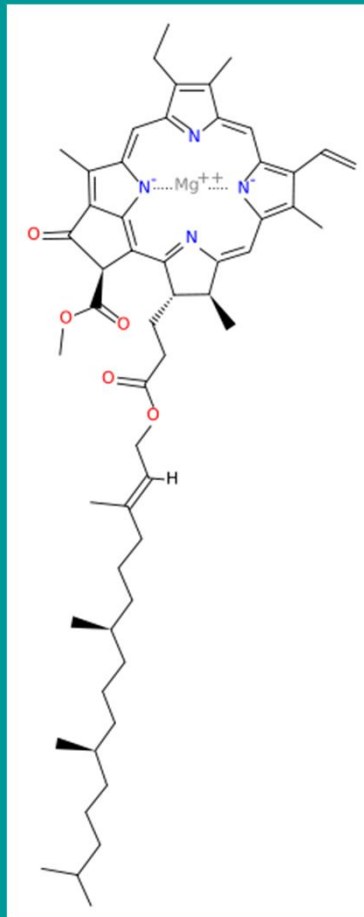
αιμοσφαιρίνη

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

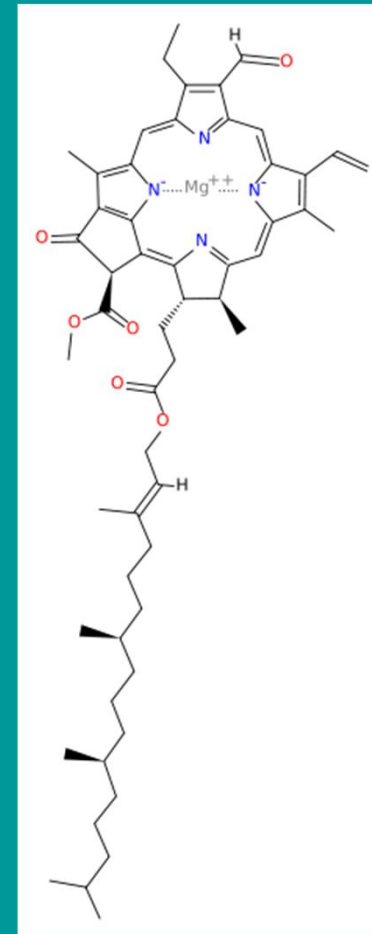
Εφαρμογές της Χημείας των συμπλόκων

Βιοανόργανη Χημεία

Η φωτοσύνθεση στα φυτά δε θα ήταν δυνατή χωρίς την παρουσία χλωροφυλλών, που είναι χηλικά σύμπλοκα του $Mg(II)$.



Χλωροφύλλη α



Χλωροφύλλη β

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Εφαρμογές της Χημείας των συμπλόκων

Σύμπλοκα φάρμακα

Τα σύμπλοκα έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στην πρόληψη και θεραπεία πολλών ασθενειών.

- Μπορούν να απομακρυνθούν από τον οργανισμό διάφορα βαρέα μέταλλα {π.χ. Hg (II), Pb(II), Cd(II)} χρησιμοποιώντας κατάλληλους χηλικούς παράγοντες οι οποίοι σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα με τα μέταλλα αυτά και στη συνέχεια τα σύμπλοκα αποβάλλονται από τον οργανισμό.
- Σύμπλοκα του Pt(II) είναι αντικαρκινικά.
- Σύμπλοκα του Au (I) χρησιμοποιούνται ως αντιαρθρτικά φάρμακα.
- Σύμπλοκα του Cu(II) είναι αντιρευματικά και αντιφλεγμονώδη.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Εφαρμογές της Χημείας των συμπλόκων

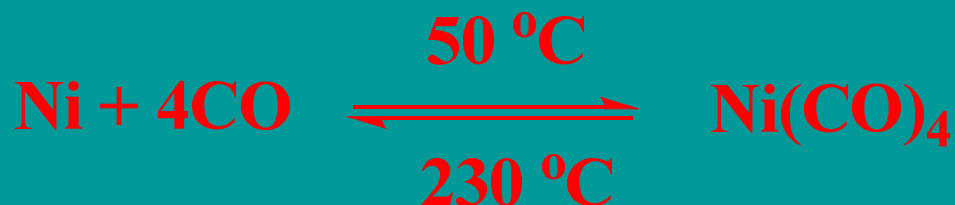
Μεταλλουργία

Η ανάκτηση των μετάλλων από τα ορυκτά τους, σε πολλές περιπτώσεις στηρίζεται στο σχηματισμό συμπλόκων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Το ορυκτό NiO ανάγεται αρχικά από μίγμα CO και H₂.

Σε ατμοσφαιρική πίεση και στους 50 °C το Ni αντιδρά με CO σχηματίζοντας το πτητικό σύμπλοκο Ni(CO)₄ το οποίο θερμαινόμενο στους 230 °C αποσυντίθεται και παρέχει Ni καθαρότητας 99,95 %.



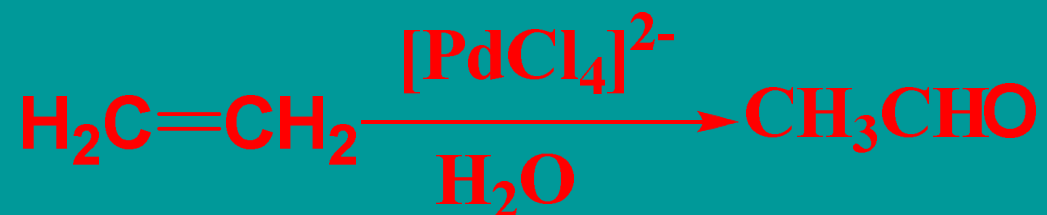
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Εφαρμογές της Χημείας των συμπλόκων

Κατάλυση

Πολλά σύμπλοκα δρουν ως καταλύτες

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να ονομαστούν οι ενώσεις: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}$
2. Ποιοι οι χημικοί τύποι των συμπλόκων:
 - α) Νιτρικό τετρααμινοδιχλωροκοβάλτιο (III),
 - β) Θειικό δισ(αιθυλενοδιαμίνη)διυδατοκοβάλτιο (III),
 - γ) τετραχλωρολευκοχρυσικό (II) νάτριο
3. Να βρεθούν τα ισομερή σύνδεσης της σύμπλοκης ένωσης: $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SCN})]$ και τα ισομερή σύνταξης της $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.
4. Να βρεθούν τα στεροϊσομερή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Br}(\text{en})_2]^{2+}$. Ποια από αυτά είναι εναντιομερή και ποια
5. Ποιο από τα παρακάτω σύμπλοκα ιόντα είναι σταθερότερο και γιατί; Το $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ή το $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

6. Εξηγείστε το είδος του υβριδισμού και τις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου ιόντος της ένωσης $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{en}]\text{Cl}_3$. Επιπλέον υπολογίστε την ενέργεια σταθεροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου (ΕΣΚΠ) του συμπλόκου ιόντος. Το σύμπλοκο είναι πιθανά έγχρωμο;
7. α) Να υπολογίσετε την ενέργεια διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου ή διαχωρισμός πεδίου συναρμοτών (σε KJ.mol^{-1}) στο σύμπλοκο $[\text{CoF}_6^-]$, το οποίο παρουσιάζει $\lambda_{\text{max}}=700 \text{ nm}$.
- β) Ποιο είναι το χρώμα του συμπλόκου;
- Δίνονται η σταθερά του Plank, $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ και η σταθερά Avogadro, $N_A=6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c=3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αρχές της Χημείας

P. Atkins - L. Jones – L. Laverman

(Μεταφρασμένο)

Εκδόσεις «Υτορία», Αθήνα 2018

ΚΕΦ. 9Γ, 9Δ

2. Βασική Ανόργανη Χημεία

N. Δ. Κλούρας

Εκδόσεις «Π.Τραυλός», Αθήνα 2002

ΚΕΦ. 18