

Μέρος 1

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Κεφάλαιο 1

ΜΕΡΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΓΕΝΙΚΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ

1-1 Πεδίο εφαρμογής και σκοπός

Όπως εξηγείται στον πρόλογο, η οργάνωση αυτής της έκτης έκδοσης δεν περιλαμβάνει κεφάλαια για μεγάλες κατηγορίες ενώσεων (π.χ., οργανομεταλλικών ενώσεων), ούτε ευρέα αντικείμενα (π.χ., Βιοανόργανη Χημεία). Το περισσότερο υλικό που στις προηγούμενες εκδόσεις υπήρχε σε τέτοια κεφάλαια κατανέμεται τώρα στα παρόντα κεφάλαια στη χημεία των επί μέρους στοιχείων ή ομάδων στοιχείων. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν έννοιες που αντιμετωπίζονται καλύτερα γενικά. Αυτό θα γίνει εν μέρει σε αυτό το κεφάλαιο, αλλά και για μερικά θέματα που κατά κύριο λόγο σχετίζονται με τη χημεία των μετάλλων μετάπτωσης, στο Κεφάλαιο 16.

1-2 Πολύεδρα σε ενώσεις ένταξης και πλειάδες

Ένας τρόπος για να περιγράψει κανείς τη δομή ενός συμπλόκου, ή οποιουδήποτε μορίου, AB_n , όπου ένα κεντρικό άτομο A συνδέεται με n περιφερειακά άτομα, B, είναι να ορίσει το πολύεδρο οι κορυφές του οποίου αντιστοιχούν στις θέσεις των ατόμων B. Έτσι, περιγράφουμε το $TiCl_4$ ως τετραεδρικό και το PF_5 ως τριγωνικό διπυραμидικό. Για πλειάδες, με ή χωρίς κεντρικό άτομο, είναι προφανές ότι το πολύεδρο που ορίζεται από τα άτομα της πλειάδας είναι πολύ χρήσιμο στην περιγραφή της δομής. Σε αυτήν την ενότητα θα εξεταστούν τα κυριότερα πολύεδρα που εμφανίζονται στις ενώσεις ένταξης και στις πλειάδες.

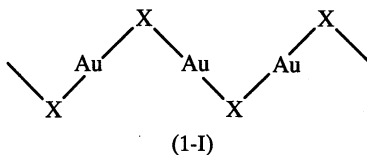
ΔΟΜΕΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

Αριθμός ένταξης 2

Υπάρχουν δύο γεωμετρικές δυνατότητες, η γραμμική και η κεκαμμένη. Εάν οι δύο υποκαταστάτες είναι ίδιοι, οι γενικοί τύποι δομών και οι συμμετρίες τους είναι γραμμικά, $L-M-L$, D_{∞}^h , ή κεκαμμένα, $L-M-L$, C_{2v} . Αυτός ο αριθμός ένταξης, φυσικά, έχει βρεθεί σε πολυάριθμες μοριακές ενώσεις δισθενών στοιχείων, αλλά είναι σχετικά σπάνιος. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η στοιχειομετρία υποδεικνύει αριθμό ένταξης 2, αλλά στην πραγματικότητα αυτός είναι μεγαλύτερος επειδή ορισμένοι υποκαταστάτες σχηματίζουν «γέφυρες» μεταξύ δύο κεντρικών ατόμων. Όσον αφορά στους περισσότερο συμβατικούς τύπους ενώσεων ένταξης –εκείνων, δηλαδή, με ένα μεταλλικό στοιχείο στο κέντρο τους–, περιορίζεται κυρίως σε ορισμένα σύμπλοκα των Cu^I , Ag^I , Au^I και Hg^{II} . Τέτοια σύμπλοκα έχουν συνήθως γραμμική διευθέτηση του μεταλλικού ιόντος και των δύο ατόμων των υποκαταστατών, και τυπικά παραδείγματα αποτελούν τα σύμπλοκα $[Cl-CuCl]^-$, $[H_3NAgNH_3]^+$ και $NCHgCN$. Τα αλογονίδια του χρυσού(I) αποτελούν χαρακτηριστικά

4 Κεφάλαιο 1 / Μερικά θέματα γενικού ενδιαφέροντος

παραδείγματα διπλής γραμμικής ένταξης· αυτά αποτελούνται από ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες του τύπου (1-Ι). Τα άτομα μετάλλου σε κατιόντα όπως τα $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_2]^+$ και $[\text{PuO}_2]^{2+}$, τα οποία είναι γραμμικά, μπορεί επίσης να λεχθεί ότι έχουν αριθμό ένταξης 2, αλλά αυτά τα οξο- κατιόντα αλληλεπιδρούν αρκετά ισχυρά με επιπλέον υποκαταστάτες και οι πραγματικοί αριθμοί ένταξής τους είναι πολύ υψηλότεροι. Εν τούτοις, είναι γεγονός ότι τα κεντρικά άτομα έχουν μια ιδιαίτερα ισχυρή συγγένεια με τα δύο άτομα οξυγόνου. Η γραμμική γεωμετρία ένταξης εμφανίζεται επίσης σε διάφορα ιόντα τριαλογονιδίων, όπως τα I_3^- και ClBrCl^- .



Αριθμός ένταξης 3

Οι δύο πιο συμμετρικές διατάξεις είναι η επίπεδη και η πυραμιδική με συμμετρία D_{3h} και C_{3v} , αντιστοίχως. Και οι δύο αυτές διευθετήσεις εμφανίζονται συχνά μεταξύ μορίων που σχηματίζονται από τρισθενή κεντρικά άτομα. Στη χημεία των μεταλλικών συμπλόκων, όμως, πρόκειται για σπάνιο αριθμό ένταξης. Σχεδόν όλες οι ενώσεις ή τα σύμπλοκα μεταλλικών κατιόντων με στοιχειομετρία MX_3 έχουν δομές στις οποίες η κατανομή των υποκαταστατών οδηγεί σε έναν αριθμό ένταξης για το Μ που ξεπερνά το 3. Υπάρχουν, ωστόσο, μερικές εξαιρέσεις, όπως το επίπεδο ιόν Hg I_3^- που εμφανίζεται στο $[(\text{CH}_3)_3\text{S}^+][\text{Hg I}_3^-]$, οι ομάδες MN_3 που εμφανίζονται στις ενώσεις $\text{Cr}(\text{NR}_2)_3$ και $\text{Fe}(\text{NR}_2)_3$, όπου $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, και σε διάφορα σύμπλοκα χρυσού(I).

Σε μερικές περιπτώσεις (π.χ., ClF_3 και BrF_3), ο αριθμός ένταξης 3 εμφανίζεται με τη μορφή σχήματος T (συμμετρία C_{2v}).

Αριθμός ένταξης 4

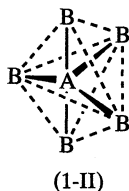
Αυτός είναι ένας εξαιρετικά σημαντικός αριθμός ένταξης, ο οποίος απαντάται σε εκατοντάδες χιλιάδες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων, μεταξύ άλλων, των περισσότερων από εκείνες που σχηματίζονται από τον άνθρακα, ουσιαστικά όλες εκείνες που σχηματίζονται από το πυρίτιο, το γερμάνιο και τον κασσίτερο και πολλές ενώσεις και σύμπλοκα άλλων στοιχείων. Υπάρχουν τρεις κύριες γεωμετρίες. Με μεγάλη διαφορά κυριαρχεί η τετραεδρική γεωμετρία, η οποία έχει συμμετρία T_d όταν είναι ιδανική. Τα τετραεδρικά σύμπλοκα ή μόρια είναι σχεδόν το μοναδικό είδος 4-ενταγμένων σωματιδίων που σχηματίζονται από στοιχεία που δεν ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης. Όταν το κεντρικό άτομο δεν έχει άλλα ηλεκτρόνια στα τροχιακά σθένους του εκτός από τα τέσσερα ζεύγη που σχηματίζουν τους δεσμούς σ με τους υποκαταστάτες, αυτοί οι δεσμοί είναι τοποθετημένοι με τετραεδρικό τρόπο. Σε πολλά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία εμφανίζεται εξαιτίας της παρουσίας επιπρόσθετων ηλεκτρονίων στα τροχιακά της στιβάδας σθένους (δηλαδή, μερικώς συμπληρωμένα d τροχιακά), αν και υπάρχουν επίσης πολλά τετραεδρικά σύμπλοκα που σχηματίζονται από τα μέταλλα μετάπτωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ., με Ni^{II} , Co^{II} και ιδιαίτερος με Cu^{II}), υπάρχει μόνο μικρή διαφορά στη σταθερότητα μεταξύ της τετραεδρικής και της τετραγωνικής διάταξης και μπορεί να εμφανιστούν ταχείες αλληλομετατροπές.

Επίπεδες τετραγωνικές ενώσεις εμφανίζονται επίσης όταν στο κεντρικό άτομο, το οποίο δεν είναι στοιχείο μετάπτωσης, υπάρχουν δύο ζεύγη ηλεκτρονίων πέρα από τα τέσσερα που χρησιμοποιούνται στον σχηματισμό δεσμών. Αυτά τα δύο ζευγάρια βρίσκονται πάνω και κάτω

από το επίπεδο του μορίου. Παραδείγματα είναι τα XeF_4 και $(\text{ICl}_3)_2$. Ομοίως, όταν υπάρχει ένα επιπλέον ζεύγος ηλεκτρονίων, όπως στο SF_4 , υιοθετείται μια ακανόνιστη διάταξη, συμμετρίας C_{2v} . Αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από μια τριγωνική διπυραμίδα (π.χ., PF_5), στην οποία ένα ισημερινό άτομο αντικαθίσταται από ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων.

Αριθμός ένταξης 5

Αν και είναι λιγότερο κοινός από τους αριθμούς 4 και 6, ο αριθμός ένταξης 5 εξακολουθεί να είναι πολύ σημαντικός. Υπάρχουν δύο κύριες γεωμετρίες που μπορούν να γίνουν εύκολα αντιληπτές τοποθετώντας το σύνολο των υποκαταστατών στις κορυφές του αντίστοιχου πολύεδρου. Στη μία περίπτωση τα άτομα των υποκαταστατών βρίσκονται στις κορυφές μιας τριγωνικής διπυραμίδας (*tbp*) (1-II), ενώ στην άλλη στις κορυφές μιας τετραγωνικής πυραμίδας (*sp*) (1-III). Η *tbp* ανήκει στην ομάδα συμμετρίας D_{3h} και η *sp* ανήκει στην ομάδα C_{4v} . Είναι ενδιαφέρον και πολύ σημαντικό ότι αυτές οι δύο δομές είναι αρκετά παρόμοιες ώστε να αλληλομετατρέπονται η μία στην άλλη χωρίς ιδιαίτερες δυσκολίες. Επιπλέον, πολλά σύμπλοκα με 5-ενταγμένη γεωμετρία έχουν δομές που είναι ενδιάμεσες μεταξύ αυτών των δύο πρωτότυπων δομών. Αυτή η δυνατότητα παραμόρφωσης και αλληλομετατροπής δημιουργεί έναν από τους σημαντικότερους τύπους ευελιξίας (Ενότητα 1-3).



Ενώ η *tbp* φαίνεται να είναι κάπως πιο κοινή από την *sp*, δεν υπάρχει γενικός κανόνας πρόβλεψης. Για παράδειγμα, τα ιόντα $[\text{MCl}_5]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Hg}$) είναι *tbp*, αλλά τα $[\text{InCl}_5]^{2-}$ και $[\text{TlCl}_5]^{2-}$ είναι *sp* και υπάρχουν ενώσεις που περιέχουν ιόντα τόσο *tbp* όσο και *sp* στον ίδιο κρύσταλλο (π.χ., $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$).

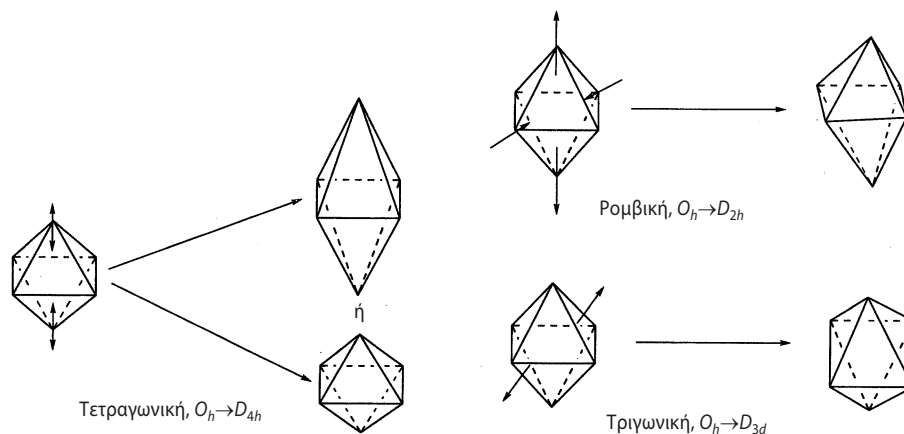
Η επίπεδη πενταγωνική γεωμετρία ένταξης, όπως στο $[\text{Te}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$, όπου δύο υποκαταστάτες είναι διδοντικοί και ένας μονοδοντικός, είναι γενικά πολύ σπάνια. Φαίνεται ότι οφείλεται στην παρουσία δύο στερεοχημικώς ενεργών μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων.

Αριθμός ένταξης 6

Αυτός είναι ίσως ο πιο συνηθισμένος αριθμός ένταξης και οι έξι υποκαταστάτες συνήθως βρίσκονται στις κορυφές ενός οκταέδρου ή ενός παραμορφωμένου οκταέδρου.

Υπάρχουν τρεις κύριες μορφές παραμόρφωσης του οκταέδρου. Η πρώτη είναι η τετραγωνική παραμόρφωση, που είναι επιμήκυνση ή συστολή κατά μήκος ενός μόνο άξονα C_4 . Η συμμετρία που προκύπτει είναι η D_{4h} . Η επόμενη είναι η ρομβική, όπου συμβαίνουν αλλαγές στα μήκη των δύο από τους τρεις άξονες C_4 , έτσι ώστε να μην υπάρχουν δύο ίσοι. Η συμμετρία τότε ελαττώνεται περισσότερο σε D_{2h} . Η τρίτη είναι η τριγωνική παραμόρφωση, που συνίσταται σε επιμήκυνση ή συστολή κατά μήκος ενός από τους άξονες C_3 , έτσι ώστε η συμμετρία να μειωθεί σε D_{3d} . Αυτές οι τρεις παραμορφώσεις απεικονίζονται στην Εικόνα 1-1.

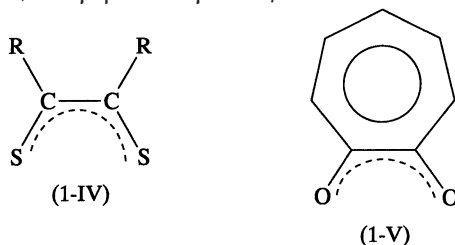
Η τετραγωνική παραμόρφωση συνήθεστερα συνεπάγεται επιμήκυνση ενός άξονα C_4 και, στο όριο, οι δύο υποκαταστάτες απομακρύνονται πλήρως, αφήνοντας ένα 4-ενταγμένο τετραγωνικό σύμπλοκο. Η τριγωνική παραμόρφωση μετατρέπει το οκτάεδρο σε ένα τριγωνικό αντίπρισμα.



Εικόνα 1–1 Οι τρεις βασικοί τύποι των παραμορφώσεων που εμφανίζονται σε πραγματικά οκταεδρικά σύμπλοκα.

Ένας άλλος τύπος 6-ενταγμένης γεωμετρίας, πολύ πιο σπάνιος αλλά σημαντικός, είναι εκείνος στον οποίο οι υποκαταστάτες βρίσκονται στις κορυφές ενός τριγωνικού πρίσματος – η ιδανική συμμετρία είναι D_{3h} . Αυτή η διάταξη παρατηρείται συχνά σε χηλικά σύμπλοκα και σε μερικά μεταλλικά σουλφίδια, πιο συγκεκριμένα στα MoS_2 και WS_2 , όπου και παρουσιάστηκε για πρώτη φορά πριν από πολλά χρόνια. Πιο πρόσφατα εμφανίστηκε σε ενώσεις του τύπου $\text{MM}'_3\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, M}' = \text{Nb, Ta}$). Τα χηλικά σύμπλοκα που εμφανίζουν καλύτερα αυτόν τον τύπο ένταξης περιέχουν υποκαταστάτες τύπου 1,2-διθειολενίου ή 1,2-δισελενολενίου, $\text{RC(S)}\text{--C(S)R}$, $\text{RC(Se)}\text{--C(Se)R}$.

Οι δομές που βρίσκονται μεταξύ των ακραίων περιπτώσεων του τριγωνικού πρίσματος και αντιπρίσματος εντοπίζονται αρκετές φορές. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1–2, μπορούμε να ορίσουμε το εύρος των δομών σύμφωνα με μια γωνία συστροφής φ , η οποία είναι 0° για το πρίσμα και 60° για το αντίπρισμα. Οι υποκαταστάτες, όπως τα διθειολενία (1-IV) και το τροπολονάτο ανιόν (1-V), οι οποίοι είναι κάπως άκαμπτοι και έχουν πολύ μικρό «δάγκωμα» (την απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων που συνδέονται με το άτομο μετάλλου) μεταξύ των κορυφών ενός οκταέδρου, μερικές φορές υπαγορεύουν γωνία $\varphi < 60^\circ$.



Πιο πρόσφατα έχει βρεθεί ότι το τριγωνικό πρίσμα μπορεί να εμφανιστεί σε μερικά διακριτά είδη συμπλόκων ML_6 . Τα πρώτα παραδείγματα ήταν τα ZrMe_6^{2-} και HfMe_6^{2-} , τα οποία συζητούνται με τη χημεία αυτών των στοιχείων.

Αριθμός ένταξης 7

Υπάρχουν τρεις σημαντικές γεωμετρικές διατάξεις, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1–3. Τόσο τα πειραματικά δεδομένα όσο και η θεωρία δείχνουν ότι, εκτός από την περίπτωση όπου μια