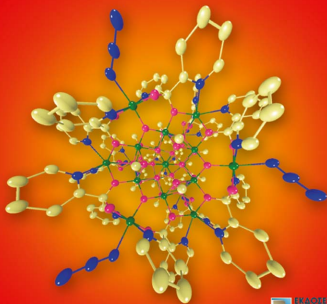


Δημήτρης Κεσίσογλου

Περικλής Ακρίβος

Βιοσυναρμοστική Χημεία

ΤΟΜΟΣ Ι: ΘΕΩΡΙΑ



Πρόλογος

Ο σκοπός αυτού του βιβλίου είναι να δώσει στον αναγνώστη μια αρκετά αναλυτική γνώση για τη Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και το ρόλο της στην κατανόηση της λειτουργίας των βιολογικών συστημάτων. Στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται τα στάδια εξέλιξης της ζωής πάνω στο πλανήτη μας με αρκετά απλουστευμένο τρόπο, ούτως ώστε ο αναγνώστης να αντιληφθεί τη σπουδαιότητα και το ρόλο των ενώσεων συναρμογής, ελπίζοντας ότι θα του δημιουργηθεί η περιέργεια να γνωρίσει το αντικείμενο αυτό σε βάθος στα επόμενα κεφάλαια. Επίσης σ' αυτό το εισαγωγικό κεφάλαιο θα παρουσιαστεί μια γενική εικόνα της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής, καθώς και τα πρώτα βήματα στην ανάπτυξη αυτού του κλάδου της Ανόργανης Χημείας. Στο δεύτερο κεφάλαιο θα δοθούν λεπτομερώς η ονοματολογία και οι ισομέρειες που απαντώνται στις Ενώσεις Συναρμογής, όπως έχουν καθοριστεί από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), με σκοπό ο φοιτητής να έλθει σε επαφή με την αγγλική ορολογία η οποία αποτελεί το σύγχρονο τρόπο συνεννόησης των χημικών σε παγκόσμιο επίπεδο. Στο τρίτο κεφάλαιο θα δοθεί μια γενική κατάταξη των ενώσεων συναρμογής με βάση το ligand. Ο αναγνώστης πρέπει να γνωρίζει ότι υπάρχουν πολλές δυνατότητες κατάταξης, π.χ. με βάση το κεντρικό άτομο, το ligand, τη γεωμετρία κλπ. Η κατάταξη με βάση το ligand ελπίζουμε ότι βοηθάει περισσότερο στο να κατανοήσει ο φοιτητής την έννοια της Ένωσης Συναρμογής. Στα κεφάλαια τέσσερα και πέντε εξετάζονται οι Ενώσεις Συναρμογής, με βάση τις θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί για την ερμηνεία της φασματοσκοπικής και χημικής τους συμπεριφοράς. Ορισμένες γνώσεις που θεωρούνται προαπαιτούμενες για την κατανόηση των θεωριών που αναπτύχθηκαν, δίνονται με όσο το δυνατό πιο απλό τρόπο, ώστε να συμβάλουν στην καλύτερη κατανόηση την συμπεριφοράς των Ενώσεων Συναρμογής. Στα κεφάλαια 6 και 7 επιχειρείται να δοθεί μια στοιχειώδης ομαδοποίηση των αντιδράσεων σύνθεσης των ενώσεων συναρμογής και της χημικής τους συμπεριφοράς. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι οι μέθοδοι αυτοί δεν έχουν καθολική εφαρμογή για όλα τα μεταλλικά ιόντα. Τέλος στα κεφάλαια 8 και 9 επιχειρείται η

σύνδεση και η ανάδειξη του ρόλου της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής στην ερμηνεία της δομής και της δράσης των βιολογικών συστημάτων. Δίνονται ακόμη ορισμένες εφαρμογές, χωρίς να καλύπτουν πλήρως όλες τις δυνατότητες των ενώσεων συναρμογής στις εφαρμοσμένες επιστήμες.

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2006

Οι συγγραφείς

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στη Βιοσυναρμοστική Χημεία

1.1	Εξέλιξη της Ζωής πάνω στον Πλανήτη μας.....	15
1.1.1	Στάδιο Εξέλιξης και Ομοιόστασης	18
1.1.2	Η Δημιουργία Σύγχρονων Βιολογικών Συστημάτων	19
1.1.3	Η Παρουσία των Χημικών Στοιχείων στα Βιολογικά Συστήματα	21
1.1.4	Ο Ρόλος του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής	24
1.1.5	Παράγοντες που επηρεάζουν τα Δυναμικά Οξειδοαναγωγής στα Σύμπλοκα.....	26
	(α) Αρνητικό Φορτίο στο Ligand	26
	(β) Ισχύς του Ligand ως σ-δότη.....	26
	(γ) Ισχύς του Ligand ως π-δέκτη.....	26
	(δ) Μεταβολή της Κατάστασης του Σπιν	26
	(ε) Στερεοχημικοί Παράγοντες.....	29
1.1.6	Ο Ρόλος των Στοιχείων και των Ενώσεών τους	29
1.2	Γενική Εικόνα της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής.....	29
1.2.1	Συστατικά των Συμπλόκων.....	30
1.2.2	Στερεοχημεία των Συμπλόκων Ενώσεων.....	32
	Αριθμός Συναρμογής 1	32
	Αριθμός Συναρμογής 2	32
	Αριθμός Συναρμογής 3	33
	Αριθμός Συναρμογής 4	34
	Αριθμός Συναρμογής 5	35
	Αριθμός Συναρμογής 6	36
	Πολύεδρα Αριθμών Συναρμογής 5-8	37
1.2.3	Διάκριση των Ligands	39

Κεφάλαιο 2

Ονοματολογία Ενώσεων Συναρμογής

2.1	Γενικοί Κανόνες Ονοματολογίας Συμπλόκων Ενώσεων	43
2.1.1	Τα Κεντρικά Άτομα	43
2.1.2	Η Ένδειξη του Βαθμού Οξειδωσης και της Αναλογίας	44
2.1.3	Προθέματα Δομής	45
2.1.4	Καταλήξεις	46
2.1.5	Σειρά Παραθέσεως των Ligands	46
2.1.6	Ονοματολογία των Ligands	46
	Κατιονικά και Ουδέτερα Ligands	50
2.1.7	Διάκριση Τρόπου Συναρμογής των Ligands	52
2.1.8	Χρήση Συντμήσεων	54
2.2	Ειδικές Περιπτώσεις Ονοματολογίας	56
2.2.1	Σύμπλοκα με Ακόρεστα Μόρια ή Ομάδες	56
2.2.2	Προσδιορισμός της Στοιχειομετρίας	56
2.2.3	Προσδιορισμός Δομής	57
2.2.4	Μεταλλοκένια (metallocenes)	59
2.2.5	Παράγωγα του Φερροκενίου (ferrocenes)	60
2.2.6	Ρίζες Ferrocenyl	61
2.3	Ισομέρεια των Ενώσεων Συναρμογής	63
2.3.1	Ισομέρεια Δομής	63
	α) Ισομέρεια Σύνδεσης	63
	β) Ισομέρεια Ιονισμού	64
	γ) Ισομέρεια Συναρμογής	64
	δ) Ισομέρεια Πολυμερισμού	65
2.3.2	Ισομέρεια Σπιν	65
2.3.3	Ισομέρεια των Ligands	65
2.3.4	Οπτική Ισομέρεια	65
	α) Εναντιοϊσομέρεια	65
	β) Οπτική Ισομέρεια λόγω Τετρασθένειας του Άνθρακα	67
2.3.5	Γεωμετρική Ισομέρεια	67
2.4	Δι- και Πολυπυρηνικές Ενώσεις Συναρμογής	74
2.4.1	Δι- και Πολυπυρηνικά Σύμπλοκα με Ομάδες Γέφυρες	74
2.4.2	Εκτεταμένες Δομές	76

2.4.3 Δι- και Πολυπυρηνικές Ενώσεις χωρίς Ligands-Γέφυρες.....	76
--	----

Κεφάλαιο 3

Τάξεις Ενώσεων Συναρμογής

3.1 Ενώσεις Συναρμογής με Αλογόνα και Ψευδαλογόνα	79
3.2 Το Νερό ως Ligand	83
3.3 Υδροξο- και Οξο- Σύμπλοκα.....	84
3.4 Υδριδο - Ενώσεις Συναρμογής.....	86
3.5 Ενώσεις Συναρμογής του Διοξυγόνου (O_2) και του Διαζώτου (N_2).....	88
3.6 Ενώσεις Συναρμογής με Ligands που έχουν Δότες Άτομα N	89
3.7 Ενώσεις Συναρμογής με Ligands που έχουν Δότες Άτομα O	91
3.8 Καρβονυλικές Ενώσεις Συναρμογής.....	93
3.9 Νιτροζυλο - Ενώσεις Συναρμογής.....	98
3.10 Οργανομεταλλικές Ενώσεις Συναρμογής	99
3.11 Ενώσεις Συναρμογής του Κυκλοπενταδιενίου	101
3.12 Καρβено- και Καρβινο- Ενώσεις Συναρμογής	103
3.13 Άλλες κατηγορίες Ενώσεων Συναρμογής	105

Κεφάλαιο 4

Συμμετρία και Κρυσταλλογραφικά Συστήματα

4.1 Συμμετρία.....	109
4.1.1 Διεργασίες Συμμετρίας.....	110
4.1.2 Στοιχεία Συμμετρίας.....	110
(1) Η Ταυτότητα	110
(2) Το Κέντρο Συμμετρίας ή Αναστροφής.....	110
(3) Άξονας Περιστροφής	111
(4) Επίπεδο Κατοπτρισμού ή Επίπεδο Συμμετρίας.....	113
(5) Άξονας Στροφοκατοπτρισμού.....	114
4.1.3 Ομάδα Σημείου.....	115
Ομάδες Σημείου C	115
Ομάδες Σημείου D	116

Κυβικές Ομάδες Σημείου T και O.....	116
4.1.4 Διαδικασία Προσδιορισμού της Ομάδας Σημείου ενός Μορίου.....	116
4.2 Κρυσταλλογραφικά Συστήματα	118
4.2.1 Μοναδιαία Κυψελίδα (unit cell)	118
4.2.2 Ομάδα Χώρου (space group)	119
4.3 Πίνακες Χαρακτήρων και Συμβολισμοί.....	123
4.4 Πίνακες Χαρακτήρων των σπουδαιοτέρων για τη Χημεία Ομάδων Συμμετρίας	128
4.4.1 Ομάδες χωρίς Άξονα Συμμετρίας.....	128
4.4.2 Ομάδες μόνο με Άξονες Συμμετρίας.....	129
4.4.3 Ομάδες C_{nv}	130
4.4.4 Ομάδες C_{nh}	132
4.4.5 Ομάδες D_n	134
4.4.6 Ομάδες D_{nh}	134
4.4.7 Ομάδες D_{nd}	137
4.4.8 Κυβικές Ομάδες Σημείου T_d και O_h	139

Κεφάλαιο 5

Θεωρίες για το Δεσμό στις Ενώσεις Συναρμογής

5.1 Ιστορικά Στοιχεία.....	141
5.2 Θεωρία του Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory).....	145
5.3 Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory).....	154
5.4 Η Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (crystal field theory)	160
5.4.1 Ηλεκτρονική Κατάσταση του Ελευθέρου Ιόντος.....	160
5.4.1 Η Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFT).....	164
5.4.3 Η Ενέργεια Σταθεροποίησης του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFSE) ή Ενέργεια Σταθεροποίησης του Πεδίου των Ligands (LFSE)	170
5.4.4 Ο π-Δεσμός στις Ενώσεις Συναρμογής	173
5.4.5 Ηλεκτρονική Δομή των Ενώσεων Συναρμογής.....	176
α) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ασθενούς Πεδίου	176
β) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ισχυρού Πεδίου	181

γ) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ενδιαμέσου Πεδίου	185
5.4.6 Η Διαφοροποίηση των d-Τροχιακών σε άλλες Γεωμετρίες	186
α) Ενώσεις Συναρμογής Τετραεδρικής Γεωμετρίας Ασθενούς Πεδίου	186
β) Η Ενέργεια Σταθεροποίησης του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFSE) στο Τετράεδρο	187
γ) Ενώσεις Συναρμογής Τετραγωνικής Πυραμίδας και Τριγωνικής Διπυραμίδας	189
5.4.7 Η Συμμετρία των d-Τροχιακών λόγω Επίδρασης του Πεδίου των Ligands	192
Η Εύρεση των Φασματοσκοπικών Όρων και της Πολλαπλότητας σε Πολυηλεκτρονικά Συστήματα	197
5.5 Αλληλεπίδραση Τροχιάς - Σπιν στα Σύμπλοκα	205
5.6 Διαγράμματα Tanabe-Sugano και Orgel	207
5.6.1 Υπολογισμός του 10Dq και του β για Οκταεδρικά O_h Σύμπλοκα	212
5.6.2 Υπολογισμός του 10Dq και του β για το Οκταεδρικό O_h Σύμπλοκο $Ni[(CH_3)_2SO]_6(ClO_4)_2$	213
5.6.3 Υπολογισμός του 10Dq και του β για το Οκταεδρικό O_h σύμπλοκο $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	216
5.6.4 Υπολογισμός του 10Dq και του β για το Τετραεδρικό T_d Σύμπλοκο $[Co(tetramethylguanidine)_4]^{2+}$	216
5.6.5 Υπολογισμός Παραμέτρων Racah B και Racah C για το Ιόν V(III)	219
5.6.6 Διαγράμματα Tanabe-Sugano για Οκταεδρικό Πεδίο	220

Κεφάλαιο 6

Σύνθεση Ενώσεων Συναρμογής

6.1 Αντιδράσεις Προσθήκης	225
6.2 Αντιδράσεις Διάσπασης	227
6.3 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής	229
6.4 Αντιδράσεις Αντικατάστασης	230
6.5 Σταθερότητα των Ενώσεων Συναρμογής	231

Κεφάλαιο 7

Αντιδράσεις των Ενώσεων Συναρμογής

7.1	Αντιδράσεις στο Μεταλλικό Κέντρο	246
7.1.1	Οξειδωση – Αναγωγή Εξωτερικής Σφαίρας	246
7.1.2	Μεταβολή του Αριθμού Συναρμογής Χωρίς Οξειδοαναγωγή.....	247
7.1.3	Οξειδωτική Προσθήκη και Αναγωγική Απόσπαση	249
7.2	Αντιδράσεις στα Συναρμοσμένα Ligands.....	252
7.2.1	Αντιδράσεις Υδρόλυσης	252
7.2.2	Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης – Ηλεκτρονιόφιλης Προσβολής	253
	Πυρηνόφιλη Συμπεριφορά του Ligand.....	254
	Ηλεκτρονιόφιλη Συμπεριφορά του Ligand	255
7.2.3	Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις	257
7.2.4	Αντιδράσεις Υποκατάστασης στο Συναρμοσμένο Ligand	258
7.3	Αντιδράσεις στο Σύμπλοκο	262
7.3.1	Αντιδράσεις Μεταβολής Στερεοχημείας.....	262
	Παρεμβολή του εισερχόμενου Ligand	265
7.3.2	Αντιδράσεις Αντικατάστασης των Ligands.....	265
7.3.3	Τα Σύμπλοκα ως Ligands	272

Κεφάλαιο 8

Εκλεκτική Δέσμευση και Ανταγωνιστική Δράση Μεταλλοϊόντων

8.1	Τα Μεταλλοένζυμα.....	273
8.2	Εκλεκτική Δέσμευση Ιχνοστοιχείων	277
8.2.1	Ανταγωνιστική Δράση Mo–Cu	280
8.3	Ενεργή Σταθερά Σταθερότητας.....	281
8.4	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Σθένος του Μετάλλου.....	283
8.5	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση τη Γεωμετρία Συναρμογής.....	284
8.6	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Άτομο Συναρμογής.....	285
8.7	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση τη Σταθεροποίηση της Κατάστασης του Σπιν	286
8.8	Εκλεκτική Δέσμευση με σχηματισμό Πολυπυρηνικών Ενώσεων (clusters)	287

8.9	Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Μέγεθος του Μεταλλοϊόντος	288
8.9.1	Κορονοειδείς Ενώσεις	288

Κεφάλαιο 9

Ενώσεις Συναρμογής και Διάφορες Εφαρμογές

9.1	Το Φωτοσύστημα.....	291
9.2	Τεχνητή Φωτοσύνθεση	297
9.2.1	Αγωγοί και Μονωτές.....	297
9.2.2	Μοριακοί Ευαισθητοποιητές.....	301
9.2.3	Οι Ημιαγωγοί	302
9.3	Μαγνητικά Υλικά.....	305
9.4	Καταλύτες και Οργανική Σύνθεση.....	308
9.5	Φαρμακευτική.....	316

Βιβλιογραφία.....	321
-------------------	-----

Παράρτημα: Κατάλογος ονομάτων και σύντομα βιογραφικά στοιχεία	323
--	------------

Ευρετήριο Όρων.....	329
---------------------	-----

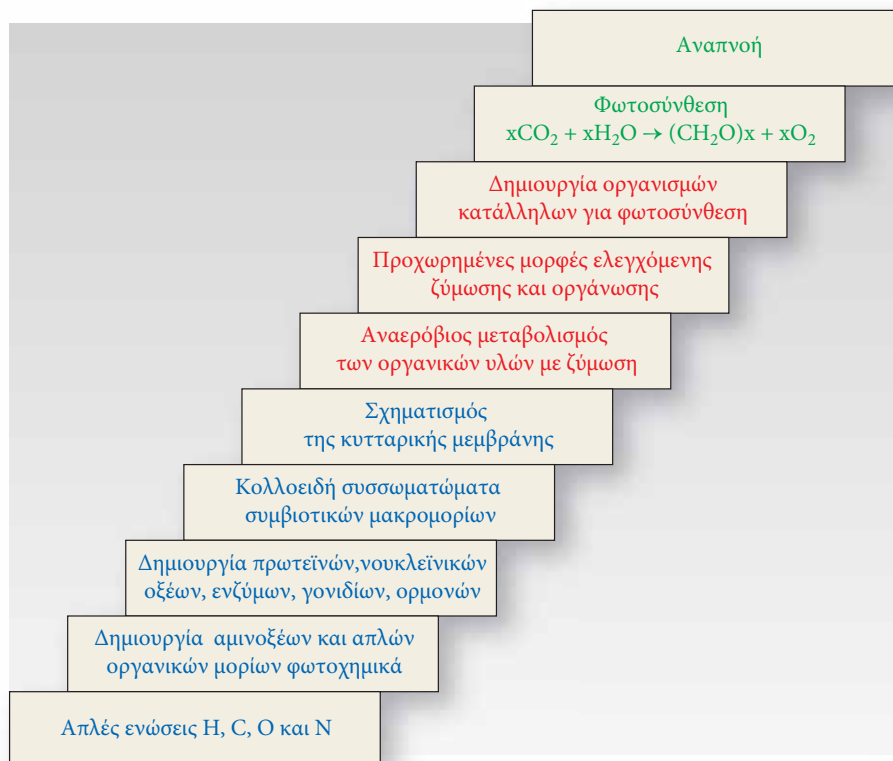
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΝΑΡΜΟΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**1.1 Εξέλιξη της Ζωής πάνω στον Πλανήτη μας**

Η διαρκής αναζήτηση του ερευνητή προκάλεσε κυρίως στον αιώνα μας την ανατροπή πολλών θεωριών - δοξασιών, μεταξύ των οποίων και αυτή που έχει σχέση με τον ορισμό της Ανόργανης και της Οργανικής Χημείας. Η ανατροπή της ίδιας της έννοιας “Ανόργανο” και “Οργανικό” αποτελεί σήμερα πλέον κοινό τόπο.

Για να γίνει περισσότερο κατανοητό γιατί με τους κλασσικούς ορισμούς της Ανόργανης Χημείας, “Η Ανόργανη Χημεία ασχολείται με αντιδράσεις και ενώσεις που δεν έχουν σχέση με την ζωή” και της Οργανικής Χημείας, “Η Οργανική Χημεία ασχολείται κυρίως με τις ενώσεις του άνθρακα και έχει σχέση με την ύπαρξη της ζωής” δε μπορούμε πλέον να απαντήσουμε στα σημερινά ερωτήματα της επιστήμης για την ύπαρξη και λειτουργία των βιολογικών συστημάτων, καλό είναι να δούμε σε γενικές γραμμές τα στάδια εξέλιξης της ζωής στον πλανήτη μας. Ήδη από το πρώτο στάδιο εξέλιξης θα διαπιστώσουμε, ότι η συμμετοχή ανόργανων ενώσεων στο σχηματισμό των πρώτων οργανικών ενώσεων είναι καθοριστική.

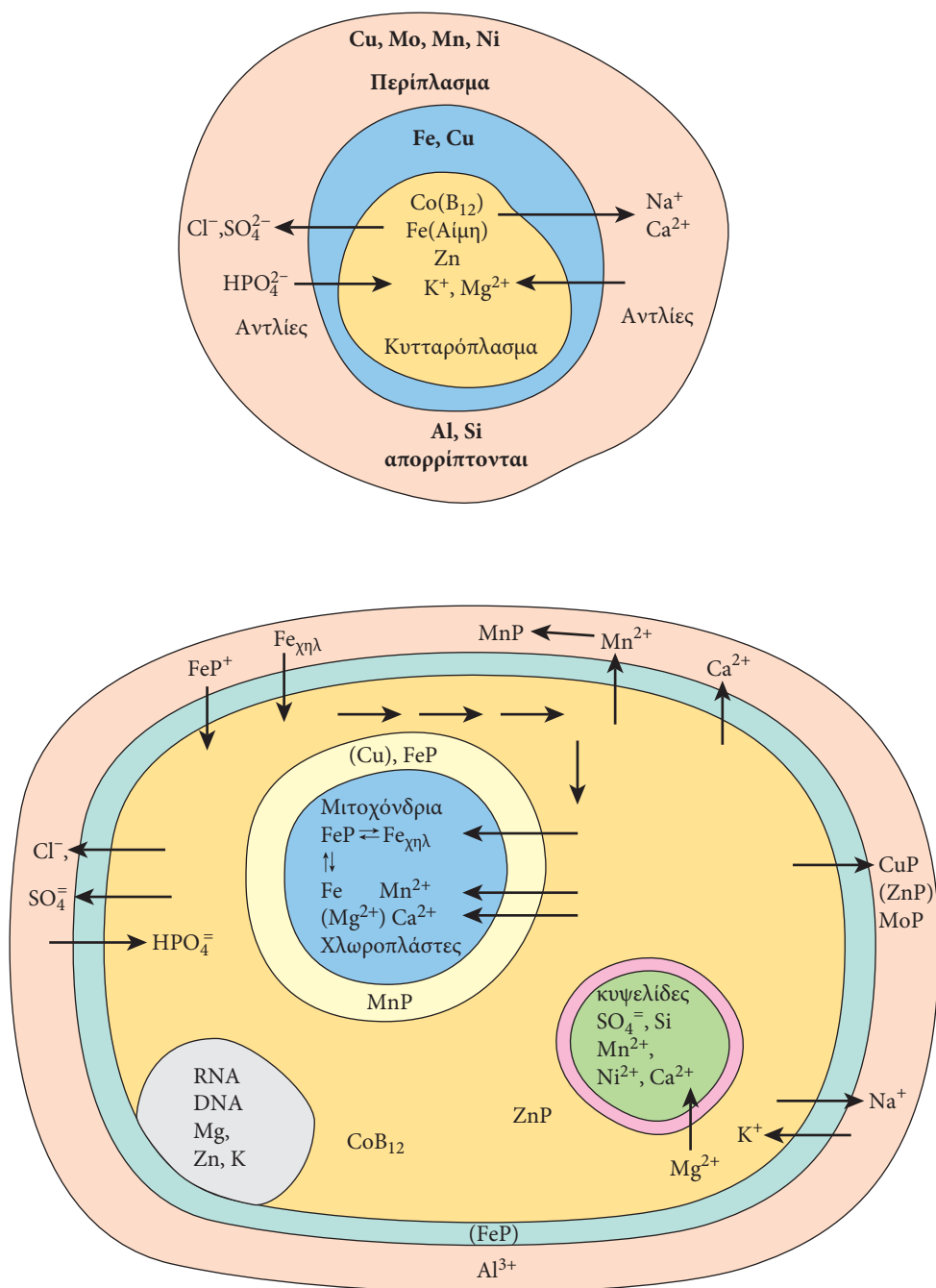
Ο πλανήτης μας, που έχει ηλικία περίπου 4×10^9 ετών, αρχικά περιεβόλετο κυρίως από H_2O , ενώ στην ατμόσφαιρα υπήρχαν μικρές ποσότητες CO_2 , H_2S και άλλων ενώσεων ενώ πρέπει να σημειωθεί η απουσία O_2 . Τα αέρια αυτά εκλύοντο κατά τη διάρκεια γεωλογικών μεταβολών και κυρίως κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Στο πρώτο στάδιο εξέλιξης έχουμε τη δημιουργία απλών ενώσεων των στοιχείων C, H, N, O και S, όπως CO , NH_3 , H_2S , CO_2 κλπ. Στο δεύτερο

- ▶ Σημαντικές ποσότητες ενώσεων που υφίστανται απουσία O_2 : Ύπαρξη $O_2 < 0.001\%$ (UV 1200–3000 Å στα 0-10 km υψόμετρο εξαρτώμενη από την ατμόσφαιρα ατμών H_2O)
- ▶ Απελευθέρωση CO_2
Απελευθέρωση H_2
- ▶ Δημιουργία ατμόσφαιρας οξυγόνου
UV 2100-3000 Å φθάνει στην επιφάνεια της γης



Σχήμα 1.1.1. Τα κυριότερα στάδια εξέλιξης της ζωής στον πλανήτη μας

στάδιο εξέλιξης συμμετέχουν και τα στοιχεία Fe, Mo και S με τη μορφή θειούχων ενώσεων του σιδήρου και του μολυβδαινίου. Οι ενώσεις αυτές δρουν ως καταλύτες για να σχηματιστούν με φωτοχημικές αντιδράσεις αμινοξέα και απλά οργανικά μόρια. Στο τρίτο στάδιο εξέλιξης συμμετέχουν ως δομικά υλικά τα στοιχεία P, S, Fe, για τη δημιουργία πρωτεϊνών, νουκλεϊνικών οξέων, ενζύμων και ορμονών,



Σχήμα 1.1.2. Σύγχρονο προκαρυωτικό και ευκαριωτικό κύτταρο

ενώσεις οι οποίες δρουν και υπάρχουν ως αυτόνομες μονάδες. Στο επόμενο στάδιο σχηματίζονται κολλοειδή συσσωματώματα μακρομορίων με τη συμμετοχή και ανιόντων Cl^- . Στο πέμπτο στάδιο έχουμε πλέον τη δημιουργία του πρώτου οργανωμένου συστήματος συνύπαρξης και λειτουργίας βιολογικής σημασίας ενώσεων, με το σχηματισμό της κυτταρικής μεμβράνης. Στο στάδιο αυτό συμμετέχουν και τα στοιχεία Na, K, Ca, Mg. Στο έκτο στάδιο το κύτταρο πλέον οργανώνει τη βιοχημική του δραστηριότητα με κύριο στόχο να αποκτήσει, να αποθηκεύσει και να διαχειριστεί την ενέργεια που έχει ανάγκη για να ζήσει. Έτσι αρχίζει ο αναερόβιος μεταβολισμός των οργανικών υλών με ζύμωση, που έχει ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση των οργανικών υλών κυρίως σε CO_2 και H_2 . Αρχίζει πλέον η ατμόσφαιρα να μετατρέπεται σε αναγωγική και να εμπλουτίζεται σε CO_2 και H_2 . Στο επόμενο στάδιο συνεχίζεται ο εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας σε CO_2 και H_2 , αλλά με προχωρημένες μορφές ελεγχόμενης ζύμωσης και οργάνωσης. Το όγδοο στάδιο πιστεύεται ότι ξεκίνησε πριν από περίπου 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια στα βάθη των θαλασσών, οπότε και έχουμε τη δημιουργία του πρώτου βιολογικού συστήματος, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει φωτοσυνθετικά. Με τη συμμετοχή και του Mn σχηματίζεται στα βάθη των ωκεανών η πράσινη άλγα ή πράσινα βακτήρια. Η πράσινη άλγα, με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας, άρχισε μέσω της φωτοσύνθεσης να διασπά το H_2O και να απελευθερώνει στην ατμόσφαιρα O_2 .

Στο στάδιο αυτό αρχίζει πλέον η ατμόσφαιρα από αναγωγική να μετατρέπεται σε οξειδωτική. Το επόμενο στάδιο εξέλιξης συνδέεται με τη συμμετοχή του Zn και του Cu στη δημιουργία ανωτέρων βιολογικών συστημάτων, τα οποία έχουν το χαρακτηριστικό της αναπνοής: τη χρησιμοποίηση δηλαδή του οξυγόνου στην παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης των τροφών.

Πολύ πρόσφατα εμφανίστηκαν τα ζώα και ο άνθρωπος, που θεωρούνται τα πλέον εξελιγμένα βιολογικά συστήματα. Στα ζώα και στον άνθρωπο συμμετέχουν πλέον το Si ως δομικό στοιχείο, καθώς και τα στοιχεία V, Cr, F, I, As, Br και Sn, για τα οποία δεν είναι απόλυτα γνωστός ο ρόλος τους.

1.1.1 Στάδιο Εξέλιξης και Ομοιόστασης

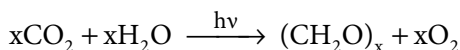
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να δώσουμε τον ορισμό του τι σημαίνει στάδιο εξέλιξης. Ως στάδιο εξέλιξης θεωρείται το σύνολο των συστημάτων και δράσεων, που υπάρχουν κάτω από ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Πρέπει να τονίσουμε, ότι η ύπαρξη διαφορετικών περιβαλλοντολογικών συνθηκών παλαιότερα δεν

εμπόδισε την εξέλιξη της ζωής. Αυτό είναι και το χαρακτηριστικό της εξέλιξης. Οι ζώντες οργανισμοί προσαρμόζονται στις μεταβολές του περιβάλλοντος αναπτύσσοντας αμυντικούς μηχανισμούς και συγχρόνως δημιουργούν νέα είδη ανθεκτικά στο εκάστοτε περιβάλλον. Με την έννοια ομοιόστασης εννοούμε τις αντιδράσεις συντήρησης που κάνουν τα βιολογικά συστήματα, προκειμένου να εξουδετερώσουν τις εξωτερικές μεταβολές του περιβάλλοντος. Π.χ. η θερμοκρασία του σώματός μας δεν πρέπει να είναι κάτω από 35° και πάνω από 42 °C. Εάν οι εξωτερικές συνθήκες είναι διαφορετικές και υπάρχει κίνδυνος να προκαλέσουν βλάβη, τότε αναπτύσσονται μηχανισμοί διόρθωσης, όπως ρίγος για να ανέβει η θερμοκρασία ή ιδρώτας για να κατέβει. Άλλα ζώα αναπτύσσουν ανάλογους μηχανισμούς, όπως στρώμα λίπους ή γούνα σε ψυχρά κλίματα ή μεγάλες επιφάνειες αερισμού, όπως τα αφτιά των ελεφάντων σε θερμά κλίματα. Το ίδιο συμβαίνει και με τη χημική σύσταση των βιολογικών υγρών. Π.χ. απόκλιση του NaCl από τις φυσιολογικές τιμές στο αίμα σημαίνει ότι ο οργανισμός είναι άρρωστος και αν δεν γίνουν ενέργειες διόρθωσης μπορεί να μπει σε κίνδυνο η ζωή μας.

Τα περισσότερα στάδια εξέλιξης άρχισαν στα βάθη των θαλασσών, όπου οι συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης των διαφόρων στοιχείων θεωρούνται σταθερές. Οι επικρατούσες συνθήκες πάνω στον πλανήτη παρόλο ότι είναι εξαιρετικά ειδικές, θερμοκρασία 0 έως 40 °C, πίεση 1 atm, περιεκτικότητα των ζώντων οργανισμών σε άλατα μέχρι 4%, pH από 4 έως 9, δυναμικά οξειδοαναγωγής από -0,4 V έως +0,8 V σε pH = 7, δηλαδή περιοχή δυναμικών στην οποία παραμένει σταθερό το H₂O, δε θεωρούνται αρκετά σταθερές για τη δημιουργία νέων βιολογικών συστημάτων. Η εξέλιξη συνεχίζεται και ποιο θα είναι το επόμενο στάδιο εξέλιξης αφήνεται στην φαντασία του καθενός από εμάς.

1.1.2 Η Δημιουργία Σύγχρονων Βιολογικών Συστημάτων

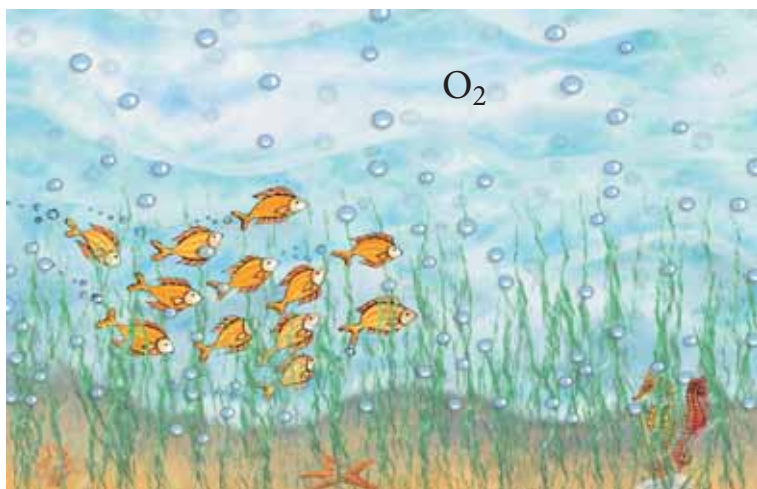
Ας δούμε με περισσότερες λεπτομέρειες τις διαδικασίες λειτουργίας ενός σύγχρονου βιολογικού συστήματος. Στα ανώτερα φυτά έχουμε την ανάπτυξη δύο βασικών διεργασιών, τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή. Η φωτοσύνθεση γίνεται μέσω των χλωροπλαστών, ενώ η αναπνοή μέσω των μιτοχονδρίων. Κατά τη φωτοσύνθεση έχουμε διάσπαση του ύδατος προς O₂ και H⁺. Το O₂ απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ τα πρωτόνια συμμετέχουν στη διαδικασία ανάπτυξης του φυτού σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή άρχισε πριν από $2,7 \times 10^9$ χρόνια στο θαλάσσιο περιβάλλον από την πράσινη άλγα.

Ας προσεγγίσουμε την αντίδραση αυτή από μια άλλη οπτική γωνία. Η πράσινη άλγα δεσμεύει το ύδωρ, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί τροφή (πηγή ενέργειας). Μέσω της φωτοσύνθεσης γίνεται διάσπαση του ύδατος – αποικοδόμηση του μορίου του ύδατος, ανάλογη με την αποικοδόμηση των τροφών – το φυτό χρησιμοποιεί τα πρωτόνια για την ανάπτυξή του και απορρίπτει το οξυγόνο ως άχρηστο (απορρίμματα).

Αρχίζουν λοιπόν τα προκαρυωτικά φυτά να ρυπαίνουν το περιβάλλον με οξειδωτικό συστατικό. Το αναγωγικό περιβάλλον καταστρέφεται και μετατρέπεται σταδιακά σε οξειδωτικό. Η ρύπανση αυτή συνετέλεσε στη δημιουργία βιολογικών συστημάτων ανθεκτικών στο νέο περιβάλλον. Προϊόν αυτής της μόλυνσης του περιβάλλοντος αποτελούμε και εμείς οι άνθρωποι. Οφείλουμε δηλαδή την ύπαρξή μας, στην αλόγιστη συμπεριφορά ορισμένων προκαρυωτικών φυτών έναντι του περιβάλλοντος. Αβίαστα βγαίνει το συμπέρασμα, ότι αν θέλουμε να επιβιώσουμε ως ανθρώπινο είδος, θα πρέπει να διατηρήσουμε τις παρούσες περιβαλλοντολογικές συνθήκες. Η αλλαγή αυτών των συνθηκών θα οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων



Σχήμα 1.1.3 Μία μεταφορική σχηματική παράσταση της φωτοσυνθετικής αντίδρασης
 $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

μορφών ζωής προσαρμοσμένων στο περιβάλλον που εμείς θα έχουμε μεταβάλει (ρυπάνει).

1.1.3 Η Παρουσία των Χημικών Στοιχείων στα Βιολογικά Συστήματα

Αυτή τη στιγμή υπάρχουν στον πλανήτη μας περίπου 500.000 είδη φυτών και περίπου 1.200.000 είδη ζώων. Αναλύσεις, που έχουν γίνει σε ποσοστό 4-5% των βιολογικών αυτών συστημάτων, έδειξαν ότι μόνο 11 στοιχεία εμφανίζονται σε όλα τα βιολογικά συστήματα. Αυτά είναι τα στοιχεία H, O, C, N, Na, K, Ca, Mg, P, S και Cl και θεωρούνται απολύτως απαραίτητα, ενώ 17 ακόμη στοιχεία έχουν βρεθεί σε βιολογικά συστήματα, εκ των οποίων τα 10 θεωρούνται απαραίτητα σε ορισμένα φυτά ή ζώα, αλλά όχι σε όλα. Αυτά είναι: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, B, Si και Se. Τα υπόλοιπα 7 στοιχεία V, Cr, F, I, As, Br και Sn απαντούν σε ορισμένα ζώα ή φυτά, χωρίς όμως να θεωρείται απαραίτητη η παρουσία τους.

Όσον αφορά την οξειδωτική κατάσταση ή τη μορφή με την οποία τα στοιχεία συμμετέχουν σε ένα βιολογικό σύστημα, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί, προκειμένου να γίνουν αποδεκτά από αυτό. Ο βασικός περιορισμός είναι ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους πρέπει να βρίσκεται μεταξύ $-0,4\text{ V}$ και $+0,8\text{ V}$ σε

Πίνακας 1.1.1. Περιοδικός πίνακας των στοιχείων όπου επισημαίνονται οι διάφορες ομάδες των ιχνοστοιχείων βιολογικού ενδιαφέροντος

H																	He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt													
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

- Απαραίτητα σε ορισμένα βιολογικά συστήματα
- Απολύτως απαραίτητα σε όλα τα βιολογικά συστήματα
- Μη απαραίτητα σε ορισμένα βιολογικά συστήματα
- Λανθανίδες
- Ακτινίδες

Τα μεταλλικά ιόντα στη γαλάζια ζώνη είναι ισχυρά οξειδωτικά και μπορούν να προκαλέσουν καταστροφές στο βιολογικό σύστημα, ενώ αυτά στην κίτρινη ζώνη σταθεροποιούνται σε αρνητικά δυναμικά. Τα μεταλλοϊόντα στην πράσινη ζώνη είναι αυτά, τα οποία μπορούν να δράσουν οξειδοαναγωγικά σε υδατικό περιβάλλον.

Πίνακας 1.1.2. Δυναμικά οξειδοαναγωγής των κυριότερων μεταλλικών ιχνοστοιχείων για σχηματισμό των αντίστοιχων υδροξειδίων σε pH=7

[illegible]

Αντίθετα τα αμέταλλα στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων. Π.χ. το S από -2 έως $+6$ και ο C από -4 έως $+4$. Πρέπει επίσης να παρατηρήσουμε ότι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες απαντούν μόνο με ένα σθένος $1+$ και $2+$ αντίστοιχα και τα αμέταλλα B, Si, P μόνο με το υψηλότερο σθένος τους $3+$, $4+$ και $5+$ ως βορικά, πυριτικά και φωσφορικά ανιόντα (Πίνακας 1.1.3). Πρέπει όμως να τονισθεί, ότι τα δυναμικά οξειδοαναγωγής, που δίνονται στους πίνακες 1.1.2 και 1.1.3, μπορούν να μεταβληθούν με τη χρήση καταλλήλων ligands, τα οποία δίνουν σύμπλοκες ενώσεις, των οποίων το δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορεί να διαφέρει από ένωση σε ένωση. Μ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται

Πίνακας 1.1.3. Δυναμικά οξειδοαναγωγής των κυριότερων αμετάλλων ιόντων, για αντιδράσεις πρωτονίωσης σε $pH=7$.

Volt									
+7	ClO_3^-								
+6					NO_3^-				
+5		IO_3^-							
+4	ClO_2^-				NO_2^-	$\text{SeO}_4^{=}$			
+3					$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	HSeO_3^-			
+2	HClO	HIO							
+1			HSO_3^- $\text{SO}_4^{=}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$			HSe^-			HCHO HCOO^- CH_3OH HCO_3^-
0	Cl	I	S	P	N	Se	B	Si	C
-1		I^-	H_2S	PH_3 H_2PO_2^-	NH_4^+				CH_4
-2	Cl^-			H_2PO_3^-					
-3				H_2PO_4^-			H_3BO_3		
-4								H_2SiO_3	

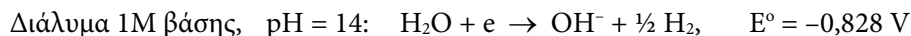
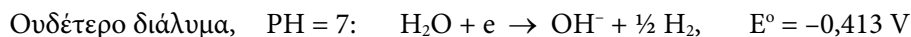
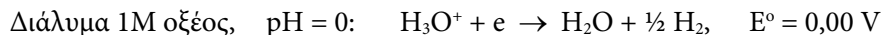
η συμμετοχή ιχνοστοιχείων ή οξειδωτικών καταστάσεων, που βρίσκονται έξω από τα όρια που ορίζονται στους πίνακες 1.1.2. και 1.1.3. Ο σχηματισμός των ενώσεων συναρμογής των ιχνοστοιχείων είναι πολύ σημαντική διαδικασία ελεγχόμενης αποικοδόμησης των τροφών και θα εξεταστεί αναλυτικότερα παρακάτω.

Τα ιόντα στη γαλάζια ζώνη είναι ισχυρά οξειδωτικά και μπορούν να προκαλέσουν καταστροφές στο βιολογικό σύστημα, ενώ αυτά στην κίτρινη ζώνη σταθεροποιούνται σε αρνητικά δυναμικά. Τα αμέταλλα ιόντα στην πράσινη ζώνη είναι αυτά, τα οποία μπορούν να δράσουν οξειδοαναγωγικά σε υδατικό περιβάλλον.

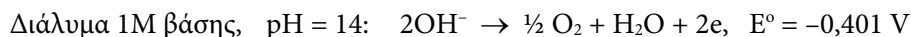
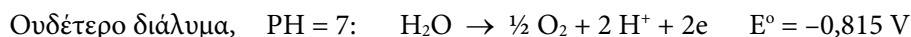
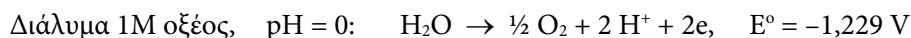
1.1.4 Ο Ρόλος του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής

Γενικά όλα τα μεταλλοένζυμα στα βιολογικά συστήματα έχουν δυναμικά οξειδοαναγωγής μεταξύ του δυναμικού αναγωγής του ηλεκτροδίου υδρογόνου και του δυναμικού οξείδωσης του οξυγόνου.

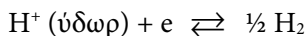
Οι αντιδράσεις που έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα βιολογικά συστήματα είναι αυτές της αναγωγής του ύδατος προς υδρογόνο και αυτής των κατιόντων υδρογόνου προς υδρογόνο, δηλαδή,



Καθώς και η οξείδωση του ύδατος ή των ιόντων υδροξειδίου προς οξυγόνο,



Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτροδίου υδρογόνου εξ ορισμού είναι $E_0 = 0$. Αυτή η τιμή ισχύει για $\text{pH} = 0$ και πρέπει να διορθωθεί για $\text{pH} = 7$ για την αντίδραση:



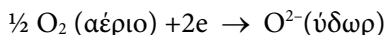
Το δυναμικό του υδρογόνου για $\text{pH} = 7$ υπολογίζεται από τις σχέσεις:

$$E^{\circ'} = E^\circ - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (25^\circ \text{C})$$

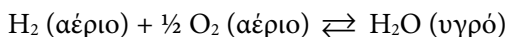
$$E^{\circ'} = E^\circ - 0,061 \cdot \text{pH} \quad (37^\circ \text{C})$$

Ήτοι στους 25 °C έχουμε $E^0 = -0,413 \text{ V}$ και στους 37 °C, $E^0 = -0,427 \text{ V}$.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του οξυγόνου δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθεί απ' ευθείας καθώς η αντίδραση,



δεν είναι αντιστρεπτή. Για την αντίδραση

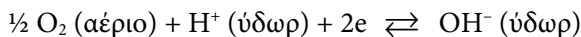


η $\Delta G^0 = -236,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ στους 25 °C. Επειδή $\Delta G^0 = -n F E^0$

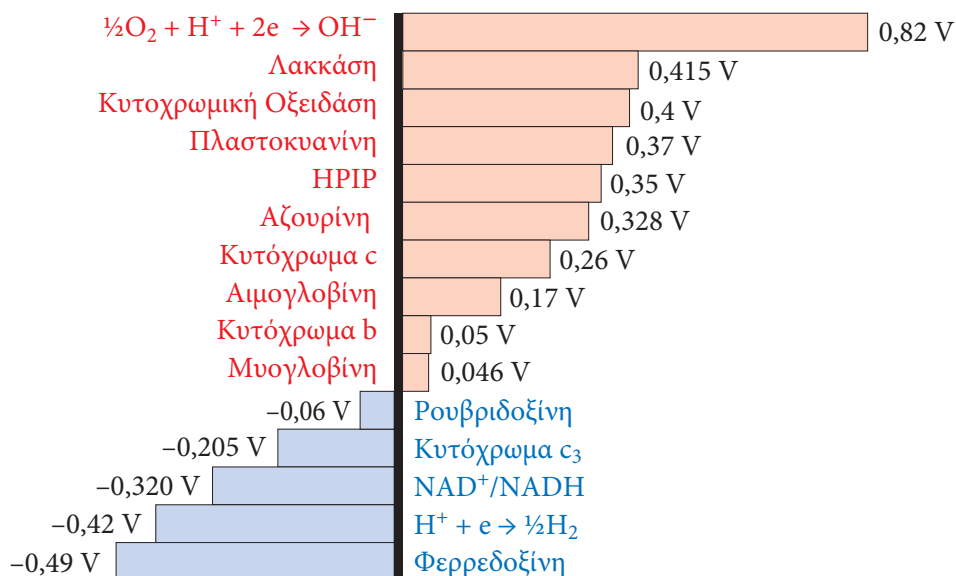
$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{236,6 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1,23 \text{ V}$$

Στην αντίδραση αυτή συμμετέχουν 2 ηλεκτρόνια. Η τιμή 1,23 V είναι για pH=0 και διορθωμένη για pH=7 είναι $E_0 = 0,82 \text{ V}$.

Χάριν ευκολίας θεωρούμε ότι αυτή η τιμή είναι για την αντίδραση



Στο σχήμα 1.1.4 δίνεται μια κατάταξη μεταλλοπρωτεϊνών με βάση το δυναμι-



Σχήμα 1.1.4. Δυναμικά οξειδοαναγωγής (V) ορισμένων μεταλλοενζύμων στους 25 °C.

κό οξειδοαναγωγής τους, στην οποία περιλαμβάνονται σιδηροπρωτεΐνες και χαλκοπρωτεΐνες.

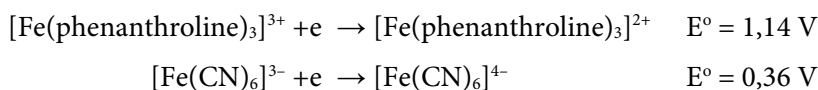
Κάθε οξειδοαναγωγικό σύστημα αντιδρά μόνο με τα περισσότερα γειτονικά συστήματα στην κλίμακα δυναμικών, ούτως ώστε κατά την οξείδωση του ενός από το άλλο η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για την αντίδραση να μην είναι τόσο μεγάλη, ώστε να καταστήσει την αντίδραση μη αντιστρεπτή.

1.1.5 Παράγοντες που Επηρεάζουν τα Δυναμικά Οξειδοαναγωγής στα Σύμπλοκα

Οι κυριότεροι παράγοντες, που μπορούν να επηρεάσουν τα δυναμικά οξειδοαναγωγής στα σύμπλοκα και κατ' επέκταση και των ενεργών κέντρων των μεταλλοενζύμων, μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

(α) Αρνητικό φορτίο στο ligand

Αρνητικό φορτίο στο ligand ευνοεί την υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση του μεταλλοϊόντος. Όσο μεγαλύτερο είναι το αρνητικό φορτίο τόσο χαμηλότερο είναι το δυναμικό αναγωγής π.χ.



(β) Ισχύς του ligand ως σ-δότη

Όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του ligand ως σ-δότη, τόσο χαμηλότερο είναι το δυναμικό αναγωγής. Ισχυροί σ-δότες ευνοούν υψηλές βαθμίδες οξείδωσης.

(γ) Ισχύς του ligand ως π-δέκτη

Όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του ligand ως π-δέκτη τόσο υψηλότερο είναι το δυναμικό αναγωγής, ευνοούνται δηλαδή χαμηλές βαθμίδες οξείδωσης.

(δ) Μεταβολή της κατάστασης του σπιν

Η μεταβολή της κατάστασης του σπιν μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την επίδραση των παραγόντων (β) και (γ). Για παράδειγμα το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ είναι υψηλού σπιν με ηλεκτρονική διαμόρφωση $t_{2g}^3 e_g^2$, ενώ το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ είναι χαμηλού σπιν με ηλεκτρονική διαμόρφωση $t_{2g}^5 e_g^0$. Το σύμπλοκο

Πίνακας 1.1.4. Ο βιολογικός ρόλος των στοιχείων και των ενώσεων τους

Φυσιοχημική δράση	Στοιχείο ή Ένωση	Βιολογική Δράση
Ηλεκτροχημικές δράσεις	Na, K, H, Mg, Ca, HPO_4^{2-}	Μεταφορά και αποθήκευση πληροφοριών και ενέργειας
Μηχανικές κινήσεις	Mg, Ca, HPO_4^{2-}	Σύσπαση μυών, λύση κυστιδίων
Όξινη και βασική κατάλυση	Zn, Ni, Fe, Mn	π.χ. Zn Αποικοδόμηση τροφών Ni Υδρόλυση ουρίας Fe, Mn Απομάκρυνση φωσφορικών σε όξινο περιβάλλον
Οξειδοαναγωγική κατάλυση	Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Co, V, Ni	π.χ. Cu, Fe σε αντιδράσεις με O_2 Mn στη δημιουργία οξυγόνου κατά την φωτοσύνθεση Mo στη δέσμευση του N_2 Se στην παρεμπόδιση υπεροξειδωσής των λιπιδίων Co στην αναγωγή των νουκλεοτιδίων Ni σε αντιδράσεις με H_2 V στη δράση της βρωμοπεροξειδάσης
Δομικός ρόλος	H, C, O, N, Si, B, P, S, Ca, Mg, (Zn)	Σχηματισμός νεύρων, μεμβρανών, σκελετού, δοντιών, κελύφων, εσωτερικής δομής
Ειδικές δράσεις	Mg, Ca, Fe, Si, Fe, Cu, I, O_2 , N_2 , CO_2	Mg (χλωροφύλλη): Δέσμευση του ηλιακού φωτός κατά τη φωτοσύνθεση Ca, Fe, Si (Ορυκτές ενώσεις): Ευαισθητοποιητές (Βαρύτητας και Μαγνητικοί) Fe, Cu (πρωτεΐνες): Μεταφορά οξυγόνου I Ορμονική δράση O₂, N₂, CO₂ Επίπλευση (ψάρια)

Πίνακας 1.1.5. Οι Κυριότερες Ανόργανες Ενώσεις στα Βιολογικά Συστήματα

Τύπος	Κρυστάλλωση	Υπαρξη	Δράση
CaCO_3	Ασβεστίτης	Ζώα, φυτά	Εξωσκελετικοί αισθητήρες βαρύτητας, αποθήκευση Ca, φακοί ματιών
CaCO_3	Αραγωνίτης	Ζώα, φυτά	
CaCO_3	Βατερίτης	Ζώα, φυτά	
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Υδροξυαπατίτης	Όστρακα, οστά, δόντια	Σκελετικό υλικό, αποθήκευση Ca
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(Whewellite) Γουλίτης	Αυγά εντόμων, σπόνδυλοι, φυτά	Παρεμποδιστές κυτταρικού σκελετού, αποθήκευση Ca
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(Weddellite) Γουεντελίτης		
CaSO_4	Γύψος	Στατοκύστες ισορροπίας ασπόνδυλων, φυτά	Αισθητήρες βαρύτητας, αποθήκευση S, αποθήκευση Ca
Fe_3O_4	Μαγνητίτης (Magnetite)	Βακτήρια, ζώα, δόντια	Μαγνητικά όργανα
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Φερριτίνη		Αποθήκευση Fe
SiO_2	Άμορφη σίλικα (οπαλίνα)	Σπόγγοι, πρωτόζωα, φυτά	
$\text{SiO}_n(\text{OH})_{4-2n}$			Παρεμποδιστές σκελετού
MgCO_3	Μαγνησίτης	Αποικίες κοραλλίων	Σκελετικό υλικό

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ εμφανίζει δυναμικό αναγωγής 0,71 V, ενώ το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ εμφανίζει δυναμικό αναγωγής 0,71 V.

(ε) Στερεοχημικοί παράγοντες

Επιλογή στερεοχημικών παραγόντων που ευνοούν τη μια ή την άλλη οξειδωτική ή ηλεκτρονική κατάσταση χρησιμοποιούνται για να παρακαμφθούν οι παράγοντες (β), (γ) και (δ). π.χ. Στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{PPh})_3]^{2+}$ η τριφαινυλοφωσφίνη ευνοεί τετραεδρική συναρμογή και ηλεκτρονική διαμόρφωση υψηλού σπιν, ενώ αντιθέτως στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ τα κυανιούχα ιόντα ευνοούν επίπεδη τετραγωνική συναρμογή και ηλεκτρονική διαμόρφωση χαμηλού σπιν.

1.1.6 Ο Ρόλος των Στοιχείων και των Ενώσεών τους

Ο ρόλος των στοιχείων και των ενώσεών τους είναι ποικίλος και καθορίζεται κυρίως από τις χημικές ιδιότητες αυτών, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1.4. Οι βασικότερες φυσικοχημικές δράσεις που παρατηρούνται στα βιολογικά συστήματα είναι: ηλεκτροχημικές, μηχανικές κινήσεις, όξινη και βασική κατάλυση, οξειδοαναγωγική κατάλυση, δομικός ρόλος και ειδικές δράσεις.

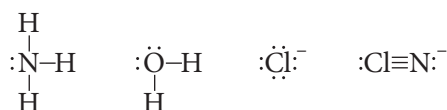
1.2 Γενική Εικόνα της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής

Ας ξεκινήσουμε με ένα εξωτερικό ερέθισμα που κάνει όμορφη τη φύση. Το χρώμα. Τα χρώματα ή άλλως ειπείν οι έγχρωμες ενώσεις που έχουν σχέση με τη χημεία, δεν προσδίδουν μόνο ομορφιά στα αντικείμενα αλλά συγχρόνως μας δίνουν και πληροφορίες, βοηθώντας στην κατανόηση της δομής και της φύσης της ύλης. Μια σημαντική ομάδα έγχρωμων ενώσεων είναι και αυτή των ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων. Μερικές από αυτές χρησιμοποιούνται ως χρώματα ζωγραφικής ή συντελούν στο χρώμα του γυαλιού και των πολύτιμων λίθων. Γιατί όμως αυτές οι ενώσεις είναι έγχρωμες και γιατί τα χρώματά τους μεταβάλλονται, αν αλλάξουν τα ιόντα ή τα μόρια που είναι ενωμένα με το μεταβατικό μέταλλο; Η Χημεία Ενώσεων Συναρμογής θα μας βοηθήσει στα επόμενα κεφάλαια να απαντήσουμε σε αυτά τα ερωτήματα.

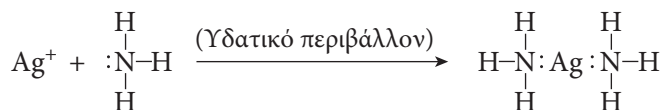
Ακόμη τα ιόντα των μετάλλων μπορούν να δράσουν ως οξέα κατά Lewis, δηλαδή δέκτες ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας δεσμούς με μεγάλη ποικιλία ιόντων ή μορίων, που μπορούν να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis, δηλαδή δότες ηλεκτρονίων. Τέτοιες ενώσεις είναι π.χ. οι ενώσεις $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Η αιμοσφαιρίνη και η αιμογλοβίνη, που έχουν σχέση με την ικανότητα μεταφοράς του οξυγόνου από το αίμα, είναι ενώσεις του σιδήρου με πορφυρίνες. Η χημεία που έχει σχέση με τέτοιου είδους ενώσεις ονομάζεται Χημεία Ενώσεων Συναρμογής ή Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων και σε σημαντικό βαθμό έχει σχέση με τη χημεία των μεταβατικών μετάλλων.

1.2.1 Συστατικά των Συμπλόκων

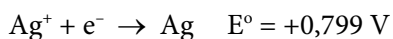
Ενώσεις, όπως $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, που αποτελούνται από ένα κεντρικό ιόν μετάλλου συναρμοσμένο με μια ομάδα ιόντων ή μορίων που το περιβάλλουν, ονομάζονται σύμπλοκα μετάλλων ή απλώς σύμπλοκα. Αν το σύμπλοκο φέρει ηλεκτρικό φορτίο ονομάζεται σύμπλοκο ιόν. Χημικές ενώσεις, μέρος των οποίων είναι σύμπλοκο ή ολόκληρη η ένωση είναι σύμπλοκο, είναι γνωστές ως ενώσεις συναρμογής. Πολλές φορές αυτές οι δύο έννοιες χρησιμοποιούνται αδιακρίτως, αν και με τη στενή έννοια η ονομασία σύμπλοκο είναι πιο περιορισμένη. Τα μεταβατικά μέταλλα είναι κυρίως τα μέταλλα που σχηματίζουν ενώσεις συναρμογής, ωστόσο υπάρχουν και άλλα μέταλλα ή και αμέταλλα στοιχεία που σχηματίζουν ανάλογες ενώσεις συναρμογής. Τα ιόντα ή τα μόρια που περιβάλλουν το ιόν του μετάλλου σε ένα σύμπλοκο, ονομάζονται ligands – από τη λατινική λέξη *ligare* – και στην ελληνική βιβλιογραφία αποδίδεται με τους όρους, υποκαταστάτες ή συναρμοστές ή ενώσεις ένταξης. Σε αυτό το βιβλίο θα χρησιμοποιηθεί η λέξη ligand αν και πολλές φορές μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κάποιος ελληνικός όρος. Έτσι για το σύμπλοκο του κοβαλτίου, που δίνεται ανωτέρω, έχουμε 6 ligands H_2O συναρμοσμένα με το ιόν Co^{3+} . Τα ligands είναι είτε ανιόντα είτε πολωμένα ουδέτερα μόρια. Επιπλέον έχουν τουλάχιστον ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων σθένους, όπως φαίνεται και στα παρακάτω παραδείγματα:



Επειδή τα ιόντα των μετάλλων έχουν κενά τροχιακά σθένους, μπορούν να δράσουν ως οξέα κατά Lewis, και τα ligands ως βάσεις κατά Lewis – δότες ζεύγους ηλεκτρονίων-. Μπορούμε να περιγράψουμε το δεσμό μεταξύ του ιόντος του μετάλλου και του ligand ως αποτέλεσμα της συμμετοχής αυτού του ζεύγους ηλεκτρονίων των ligands ως κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων. π.χ.



Κατά το σχηματισμό ενός συμπλόκου λέμε ότι τα ligands συμπλέκονται ή συναρμολογούνται με το μέταλλο. Το κεντρικό μέταλλο και τα συναρμολοσμένα ligands αποτελούν τη σφαίρα συναρμογής του συμπλόκου. Γράφοντας το χημικό τύπο για μια ένωση συναρμογής, χρησιμοποιούμε αγκύλες για να ξεχωρίσουμε το τμήμα που αποτελεί το κεντρικό μέταλλο και τα συναρμολοσμένα ligands, από άλλα τμήματα της ένωσης (π.χ. ανιόντα, κατιόντα). Π.χ. ο χημικός τύπος $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ αντιπροσωπεύει μια ένωση που περιέχει το κατιόν $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ και το ανιόν SO_4^{2-} . Τα τέσσερα ligands είναι συναρμολοσμένα απ' ευθείας με το ιόν του χαλκού και βρίσκονται στη σφαίρα συναρμογής του χαλκού. Μια ένωση συναρμογής αποτελεί μια διακριτή χημική μονάδα με τις δικές της χημικές και φυσικές ιδιότητες και έχει διαφορετικές ιδιότητες τόσο από το μεταλλικό ιόν όσο και από τα ligands από τα οποία σχηματίζεται. Έτσι οι ενώσεις συναρμογής μπορεί να έχουν χρώματα, που διαφέρουν σημαντικά από τα συστατικά τους, ιόντα μετάλλων και ligands. Π.χ. η ένωση συναρμογής $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ έχει σκούρο κόκκινο χρώμα, ενώ τα υδατικά διαλύματα των ιόντων Fe^{3+} και SCN^- απ' την ανάμιξη των οποίων προκύπτει είναι υποκίτρινο και άχρωμο αντίστοιχα. Επίσης ο σχηματισμός συμπλόκου μπορεί να αλλάξει δραματικά άλλες ιδιότητες των μεταλλικών ιόντων, όπως την ικανότητα οξειδωσης ή αναγωγής. Π.χ. ο Ag^+ ανάγεται εύκολα σε υδατικό περιβάλλον σε μεταλλικό άργυρο.



Σε αντίθεση το ιόν $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ δεν ανάγεται εύκολα, γιατί η συναρμογή των κυανιούχων ligands σταθεροποιεί τον άργυρο στην οξειδωτική κατάσταση 1^+ :



1.2.2 Στερεοχημεία των Συμπλόκων Ενώσεων

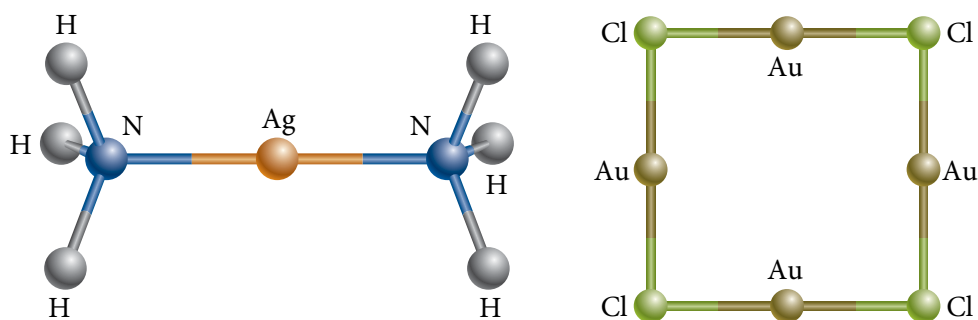
Η στερεοχημεία των συμπλόκων ενώσεων προσδιορίζεται από τον αριθμό συναρμογής του κεντρικού ατόμου. Για μονοπυρηνικά σύμπλοκα, δηλαδή σύμπλοκα με μόνον ένα κεντρικό μέταλλο, οι αριθμοί συναρμογής κυμαίνονται από 1-12 με πιο κοινούς τους αριθμούς από 3-6.

Αριθμός Συναρμογής 1

Στην κατηγορία αυτή μπορούν να ενταχθούν με την γενικότερη έννοια όλες οι ενώσεις, που αποτελούνται από ζεύγη ιόντων στην αέρια φάση. Π.χ. Na^+Cl^- ή K^+Br^- και πολλά απλά οξείδια όπως MgO , CaO ή VO^{2+} . Επισημαίνουμε την αέρια φάση διότι σ' αυτήν έχουμε απλά ζεύγη, ενώ στη στερεή και στην υγρή φάση ο αριθμός συναρμογής είναι πολύ μεγαλύτερος εξαρτώμενος είτε από το σύστημα κρυστάλλωσης του στερεού είτε από την αλληλεπίδραση των μορίων στο τήγμα. Βεβαίως οι ενώσεις αυτές δε μπορούν να χαρακτηριστούν ενώσεις συναρμογής με την αυστηρή έννοια του όρου, πλην όμως με τη γενικότερη έννοια του οξέος και βάσεως κατά Lewis μια τέτοια προσέγγιση είναι αποδεκτή.

Αριθμός Συναρμογής 2

Οι ενώσεις με αριθμό συναρμογής 2 είναι γραμμικές με ελάχιστες εξαιρέσεις κεκαμμένων συμπλόκων. Στην περίπτωση ίδιων ligands $\text{L}-\text{M}-\text{L}$ η συμμετρία των γραμμικών συμπλόκων είναι $\text{D}_{\infty\text{h}}$, ενώ η συμμετρία των κεκαμμένων μορίων είναι



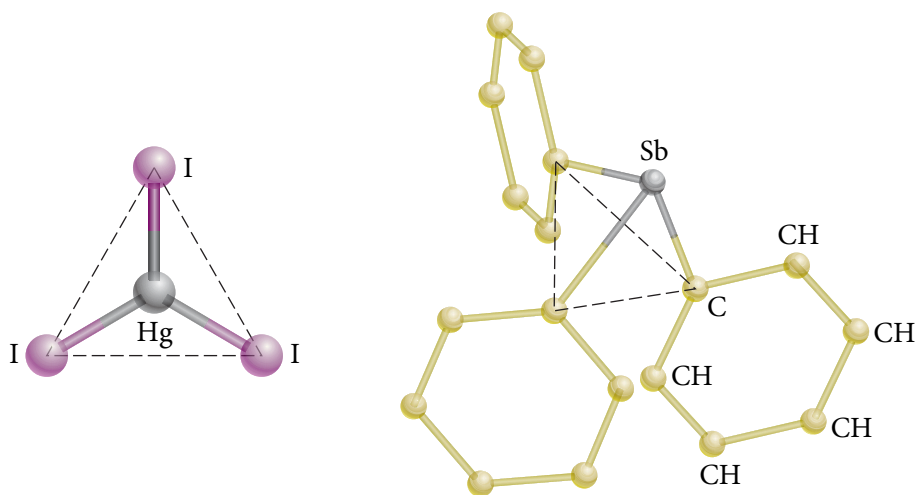
Σχήμα 1.2.1. Γραμμική δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ και του τετραπυρηνικού συμπλόκου $[\text{AuCl}_4]^-$

C_{2v} Στην κατηγορία των γραμμικών συμπλόκων ανήκουν σύμπλοκα των d^{10} μεταλλοϊόντων Cu^{1+} , Ag^{1+} , Au^{1+} και Hg^{2+} , $[Cl-Cu-Cl]^-$, $[H_3N-Ag-NH_3]^+$, $[N\equiv C-Hg-C\equiv N]$. Ο χρυσός επίσης δίνει γραμμικά σύμπλοκα σε πολυμερείς ή πολυπυρηνικές ενώσεις του (Σχήμα 1.2.1)

Σχετικώς εύκολα μετατρέπονται σε αντίστοιχα σύμπλοκα με αριθμούς συναρμογής 3 ή 4. Έτσι, σε υδατικό διάλυμα κυανιούχου άλατος, το $[Cu(CN)_2]^-$ δίνει σύμπλοκα του τύπου $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ή $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

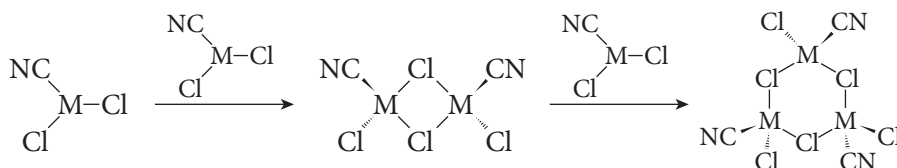
Αριθμός Συναρμογής 3

Η συνηθέστερη γεωμετρία είναι η επίπεδη τριγωνική, ενώ μερικές φορές απαντάται και η τριγωνική πυραμιδική, π.χ. (Σχήμα 1.2.2)



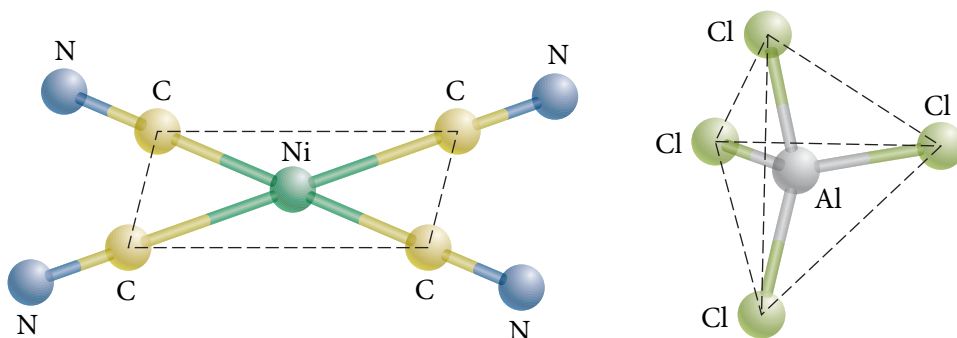
Σχήμα 1.2.2. Επίπεδη τριγωνική δομή του συμπλόκου ιόντος $[HgI_3]^-$ και τριγωνική πυραμιδική δομή του συμπλόκου $[Sb(C_6H_5)_3]$

Σε ορισμένες περιπτώσεις ενώ ο εμπειρικός τύπος δείχνει ότι υπάρχει αριθμός συναρμογής 3, π.χ. $AlCl_3$, $FeCl_3$ και $PtCl_2(PR_3)$, στην πραγματικότητα σχηματίζονται διπυρηνικά μόρια (π.χ. Al_2Cl_6 , $Pt_2(PR_3)_2Cl_4$). Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται κυρίως στις περιπτώσεις όπου τα ligands έχουν διαθέσιμο επιπλέον ζεύγος ηλεκτρονίων και δημιουργούν δεσμό και με δεύτερο μεταλλικό κέντρο, π.χ.



Αριθμός Συναρμολής 4

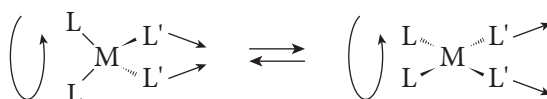
Οι δύο κύριες γεωμετρίες είναι η τετραεδρική και η τετραγωνική. Τετραεδρικά σύμπλοκα, τα οποία είναι τα πιο συνήθη, σχηματίζουν σχεδόν αποκλειστικά τα μη μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα, ενώ τα μεταβατικά ιόντα δίνουν σύμπλοκα και στις δυο γεωμετρίες (Σχήμα 1.2.3).



Σχήμα 1.2.3. Επίπεδη τετραγωνική δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ και τετραεδρική δομή του συμπλόκου $[\text{AlCl}_4]^-$

Η επίπεδη τετραγωνική δομή εμφανίζεται, π.χ., για την ηλεκτρονική διαμόρφωση d^8 των μεταλλικών ιόντων Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ και Ir^+ καθώς και για τη διαμόρφωση d^9 του Cu^{2+} .

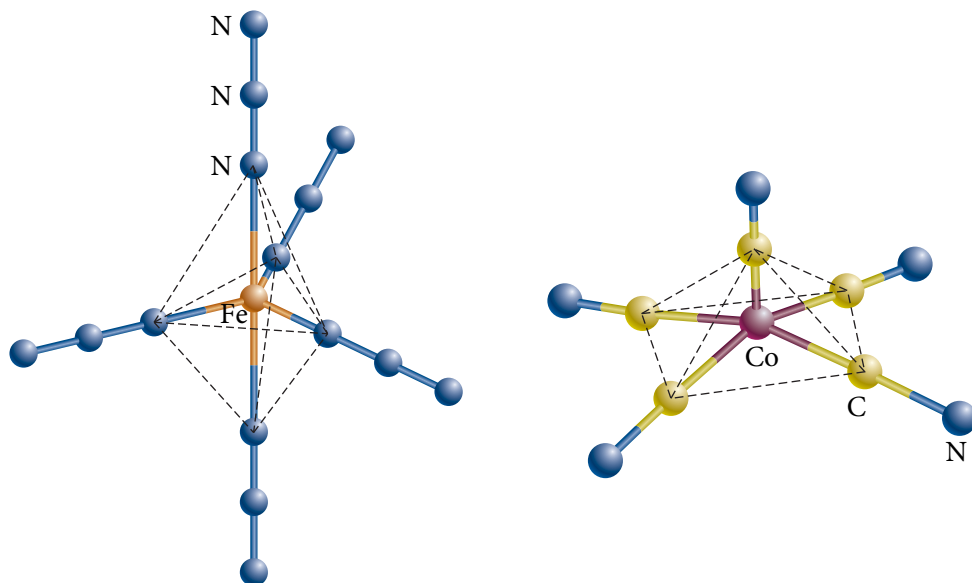
Σε ορισμένες περιπτώσεις, ιδιαίτερα στα σύμπλοκα των Ni , Co και Cu , μπορεί να υπάρχει μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ της τετραεδρικής και της επίπεδης τετραγωνικής δομής. Η αλληλομετατροπή των δύο δομών οδηγεί είτε σε συστήματα ισορροπίας μεταξύ των δύο είτε σε παραμορφωμένες ενδιάμεσες δομές.



Η διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί ως μια περιστροφή κατά 90 μοίρες δύο ligands περί τον άξονα ο οποίος διχοτομεί τη γωνία, που σχηματίζουν με κορυφή το μεταλλικό κέντρο. Κατά τη μετατροπή του τετραέδρου σε τετράγωνο θεωρείται ότι τα άλλα δύο ligands προσεγγίζουν μεταξύ τους, ενώ κατά την αντίστροφη πορεία θεωρείται ότι απομακρύνονται, ώστε να υιοθετήσουν τις γωνίες τις οποίες προβλέπει η γεωμετρία του μορίου.

Αριθμός Συναρμογής 5

Ο αριθμός συναρμογής 5 απαντάται με μικρότερη συχνότητα σε σχέση με τους αριθμούς συναρμογής 4 και 6 και πολλές φορές προκύπτει ως δομή ενδιάμεσων προϊόντων, σε αντιδράσεις όπου σύμπλοκα μεταβάλλουν τον αριθμό συναρμογής τους (Σχήμα 1.2.4). Επίσης μπορεί να προκύψει σε περιπτώσεις όπου ο όγκος των ligands αποκλείει το σχηματισμό ενώσεων με αριθμό συναρμογής 6. Στον αριθμό συναρμογής 5 αντιστοιχούν δύο συμμετρικές γεωμετρικές διατάξεις, η τριγωνική διπυραμίδα και η τετραγωνική πυραμίδα. Οι δύο διαμορφώσεις είναι θερμοδυνα-

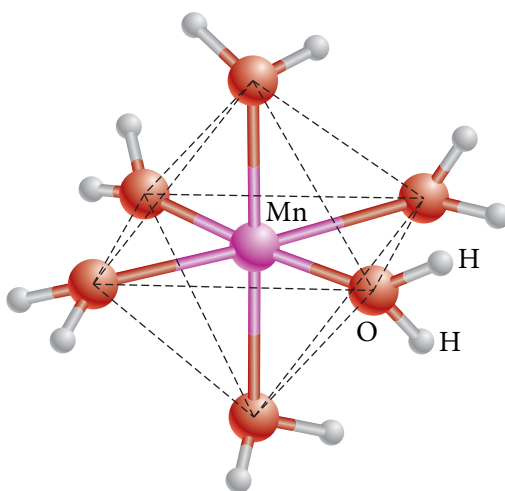


Σχήμα 1.2.4. Τριγωνική διπυραμидική δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Fe}(\text{NNN})_5]^{2-}$ και τετραγωνική πυραμидική δομή του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$

να εμφανίζουν κάποια ενδιάμεση παραμορφωμένη δομή. Δεν υπάρχουν κανόνες μικώς περίπου ισοδύναμες και εύκολα αλληλομετατρέπονται, ώστε τα σύμπλοκα με βάση τους οποίους μπορεί να προβλεφτεί η τριγωνική διπυραμιδική ή η τετραγωνική πυραμιδική δομή. Π.χ. τα σύμπλοκα $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, $[\text{HgCl}_5]^{3-}$ εμφανίζουν τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία, ενώ τα σύμπλοκα $[\text{InCl}_5]^{3-}$, $[\text{TlCl}_5]^{3-}$ τετραγωνική πυραμιδική.

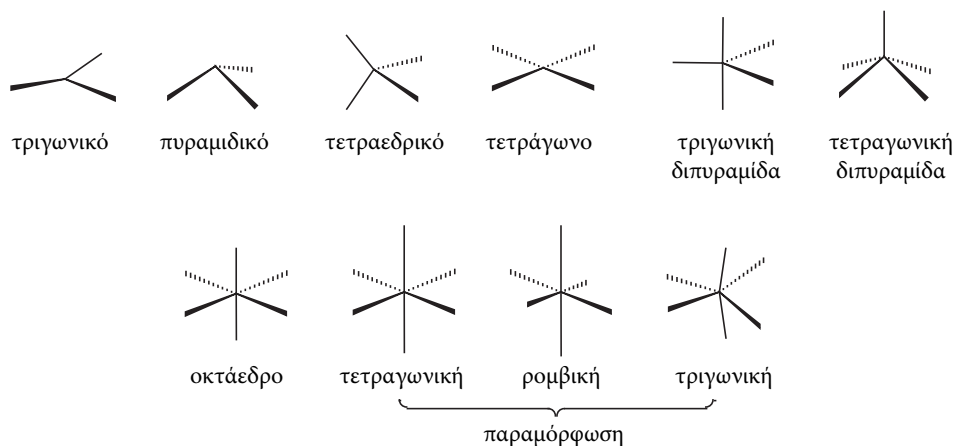
Αριθμός Συναρμογής 6

Είναι ο πιο σημαντικός και ο πιο συχνός αριθμός συναρμογής. Ακόμα και σε περιπτώσεις όπου τα ligands είναι ίδια, τα οκταεδρικά σύμπλοκα δεν απαντώνται στην απολύτως συμμετρική διαμόρφωσή τους, εξαιτίας των ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων (Σχήμα 1.2.5).



Σχήμα 1.2.5. Οκταεδρική δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Οι πιο συνηθισμένες παραμορφωμένες δομές χαρακτηρίζονται ως τετραγωνική (συμπίεση ή επιμήκυνση δύο απέναντι δεσμών M-L), ρομβική (διαφοροποίηση των τριών ζευγών απέναντι δεσμών M-L) και τριγωνική (σύγκλιση των αξόνων τριών γειτονικών ζευγών δεσμών M-L) (σχήμα 1.2.6)



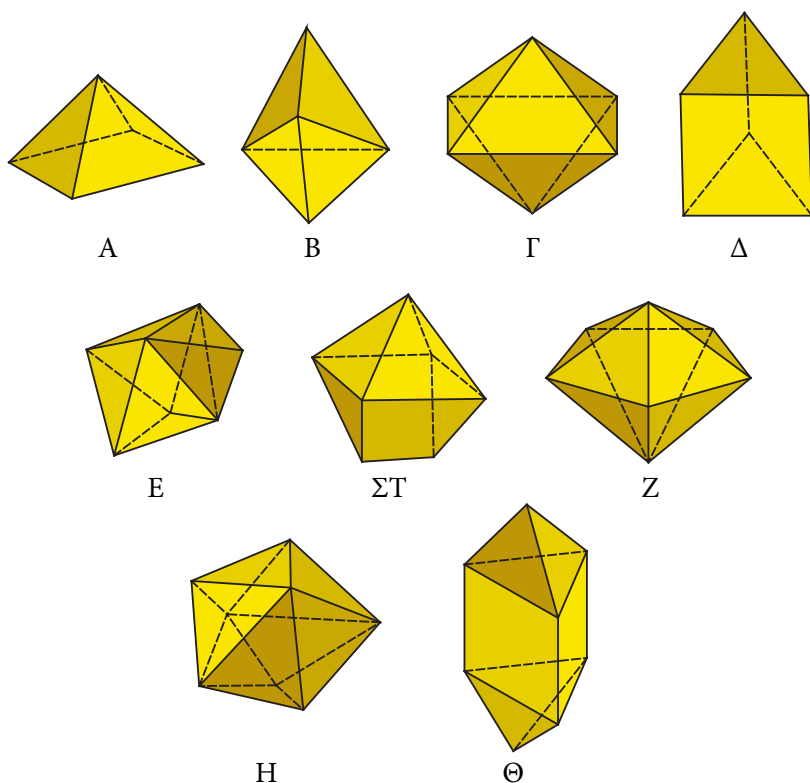
Σχήμα 1.2.6. Σχηματική παράσταση των πιο συνήθων αριθμών συναρμογής. Το μεταλλικό ιόν εντοπίζεται στο κέντρο του κάθε σχήματος, ενώ τα άτομα-ligands στις άκρες των ευθειών που εκκινούν από το μεταλλικό ιόν.

Πολύεδρα Αριθμών Συναρμογής 5-8

Πέραν των πιθανών παραμορφώσεων, οι οποίες μπορεί να παρατηρούνται σε οποιοδήποτε από τα ανωτέρω πολύεδρα, σε περιπτώσεις μεγάλων αριθμών συναρμογής παρατηρείται ο σχηματισμός πολυεδρικών διατάξεων, που δεν εμπίπτουν στις κοινές κατηγορίες. Οι διατάξεις αυτές είναι μεν διακριτές μεταξύ τους, αλλά συμβαίνει σε αρκετές περιπτώσεις να έχουν μικρές ενεργειακές διαφορές και επιπλέον η μετάβαση μεταξύ των ακραίων δομών να εμφανίζει μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, έτσι ώστε σε κάποιες περιπτώσεις ακόμη και στον ίδιο κρύσταλλο να απαντούν και οι δύο μορφές ταυτοχρόνως. Στο σχήμα 1.2.7 δίνονται σχηματικά οι γεωμετρικές ορισμένων πολυέδρων με αριθμό συναρμογής 5-8.

Οι ονομασίες των πολυέδρων αυτών δεν είναι πάντοτε δόκιμες, με την έννοια ότι παριστάνουν μια εμπειρική προσπάθεια ορισμού τους, η οποία δε μπορεί να είναι ανεξάρτητη της προσωπικής διάθεσης του ερευνητή που παρατηρεί την δομή, ούτε της διάθεσής του να κάνει κατά το δυνατόν απλούστερο και πιο ευρέως αντιληπτό το περιεχόμενο του ορισμού που δίνει. Για το λόγο αυτό, σε κάθε περίπτωση δίνεται και η αντίστοιχη ξενόγλωσση περιγραφή, με την οποία οι πολυέδρες αυτές διατάξεις είναι γνωστές στη διεθνή βιβλιογραφία.

Έτσι για αριθμό συναρμογής πέντε, όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν η τετραγωνική πυραμίδα (square pyramid) Α και η τριγωνική διπυραμίδα (trigonal



Σχήμα 1.2.7. Πολύεδρα για αριθμούς συναρμογής 5-8. Σε κάθε περίπτωση δίνονται τα ιδανικά σχήματα, ενώ στην πραγματικότητα πολλά μόρια εμφανίζονται με παραμορφωμένες δομές. Το μέταλλο εντοπίζεται πάντοτε στο κέντρο, ενώ τα άτομα που συναρμόζονται μ' αυτό βρίσκονται στις κορυφές του πολυέδρου.

bipyramid) B. Το άτομο του μετάλλου καταλαμβάνει το κέντρο του “οριζοντίου” τετραγωνικού ή τριγωνικού επιπέδου αντίστοιχα, όπως συμβαίνει και στο οκτάεδρο (octahedron) Γ, ενώ στο πολύεδρο που αντιστοιχεί σε αριθμό συναρμογής έξι, το τριγωνικό πρίσμα (trigonal prism) Δ, το μέταλλο εντοπίζεται στο μέσον της ευθείας που συνδέει τα κέντρα των δύο τριγωνικών εδρών.

Στην περίπτωση αριθμού συναρμογής επτά υπάρχουν τρία διακριτά πολύεδρα στα οποία το μέταλλο πάντοτε καταλαμβάνει ή εντοπίζεται πολύ κοντά στο κέντρο του “οριζοντίου” τετραγωνικού ή πενταγωνικού επιπέδου. Τα σχήματα E, ΣΤ και Ζ παριστάνουν αντίστοιχα επικαλυμμένο οκτάεδρο (capped octahedron),

επικαλυμμένο τριγωνικό πρίσμα (capped trigonal prism) και πενταγωνική διπυραμίδα (pentagonal bipyramid). Η συγκεκριμένη ορολογία μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητή εξετάζοντας το οκτάεδρο και το τριγωνικό πρίσμα αντίστοιχα και παρατηρώντας ότι τα σχήματα ΣΤ και Ζ διαφέρουν από τα ανωτέρω κατά το ότι στη μία κατεύθυνση εκτός του κεντρικού επιπέδου φαίνεται να έχει μια πρόσθετη κορυφή με τη μορφή καλύμματος ή “καπακιού” ή “καπέλου”. Για τον αριθμό συναρμογής επτά παρατηρήθηκαν οι γεωμετρίες του τετραγωνικού αντιπρίσματος (square antiprism) Η και του διπλά επικαλυμμένου τριγωνικού πρίσματος (dicapped trigonal prism) Θ. Ο όρος αντίπρισμα περιγράφει την περίπου αντίθετη διεύθυνση των δύο τετραγωνικών εδρών του συστήματος. Τα πολύεδρα που αναφέρονται σε μεγαλύτερους αριθμούς συναρμογής είναι αρκετά πιο πολύπλοκα.

1.2.3 Διάκριση των Ligands

Στην ταξινόμηση αυτή λαμβάνεται κυρίως υπόψη η φύση των ατόμων ή μορίων-ligands, δηλαδή ο συνδυασμός των στέreo-ηλεκτρονικών παραγόντων, που η ύπαρξή τους συνεισφέρει στη σφαίρα συναρμογής του κεντρικού μετάλλου. Φυσικά σε μια τέτοια ταξινόμηση υπάρχουν διαφοροποιήσεις, που έχουν ως πηγή τις αντίστοιχες στέreo-ηλεκτρονικές απαιτήσεις του μετάλλου. Ειδικότερα στις περιπτώσεις κατά τις οποίες εξετάζονται μικτά σύμπλοκα, πρέπει να συνυπολογίζεται το συγκεντρωτικό αποτέλεσμα των διαφόρων ligands. Η τάση αυτή είναι εμφανής σ' όλες σχεδόν τις θεωρήσεις του χημικού δεσμού στα σύμπλοκα, όπου γίνεται προσπάθεια να προταθούν ή να υπολογισθούν ορισμένες παράμετροι τόσο για το κεντρικό μέταλλο όσο και για τα ligands, με στόχο τη χρησιμοποίησή τους, κατ' αντιστοιχία με τις προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων, για την ποιοτική ή ημιοποιοτική πρόβλεψη ιδιοτήτων νέων συμπλόκων.

Τα ligands μπορούν να διακριθούν σ' αυτά τα οποία σχηματίζουν μόνο σ- δεσμούς (π.χ. H_2O , OH^- , NH_3 , NH_2R , F^-) με το κεντρικό μεταλλικό ιόν και σ' εκείνα τα οποία έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν και π- δεσμούς (π.χ. CN^- , CO , NO_2^- , PR_3 , SR_2). Στην πρώτη περίπτωση είναι πολύ απλούστερος ο προσδιορισμός του αριθμού και η περιγραφή του είδους των δεσμών που θα σχηματισθούν καθώς και η συνακόλουθη πρόβλεψη της γεωμετρίας του συμπλόκου.

Από τις πιο χρήσιμες κατατάξεις παραμένει εκείνη στην οποία τα ligands διακρίνονται σε κατηγορίες αναλόγως του αριθμού ηλεκτρονίων τα οποία μπορούν

να συνεισφέρουν για το σχηματισμό των δεσμών στο σύμπλοκο. Σε αρκετές περιπτώσεις ο υπολογισμός του συνόλου των δεσμικών ηλεκτρονίων συνεισφέρει σημαντικά στον προσδιορισμό τόσο της δομής όσο και της δραστηριότητας των συμπλόκων ενώσεων. Αυτός ο τρόπος κατάταξης βρίσκει πλήρη εφαρμογή και έχει ουσιαστική συμβολή στη μελέτη ενώσεων με ligands, τα οποία συναρμολογούνται μέσω εκτενών π- συστημάτων.

Ligands 1 e H, R, RCO, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (σ-αλλύλιο), NO

Ligands 2 e X^- , CO, $\text{CHR}=\text{CHR}$, OH_2 , OR_2 , SR_2 , NH_3

Ligands 3 e NO, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (π-αλλύλιο)

Ligands 4 e διάφορα διένια και κυκλοδιένια π.χ. βουταδιένιο, κυκλοβουταδιένιο, κυκλοοκταδιένιο

Ligands 5 e κυκλοπενταδιενύλιο

Ligands 6 e βενζόλιο και διάφορα αρένια

Ligands 8 e κυκλοοκτατετραένιο

Φυσικά, στην κατάταξη αυτή δεν έχει νόημα να περιληφθούν όλα τα πιθανά ligands, όπως π.χ. στην περίπτωση των ligands 4 ηλεκτρονίων όλα τα ligands τα οποία σχηματίζουν δεσμό μέσω δύο αμινο ομάδων. Στην περίπτωση των οργανικών μορίων, τα οποία συναρμολογούνται μέσω του π- συστήματος, η κατάταξη δίνει μόνο το μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία μπορούν να προσφέρουν για το σχηματισμό των δεσμών. Δεν αποκλείεται όμως, τα ligands να συνεισφέρουν λιγότερα ηλεκτρόνια, όπως π.χ. το κυκλοοκτατετραένιο κάτω από ορισμένες συνθήκες συμπεριφέρεται ως δότης τεσσάρων ηλεκτρονίων.

Όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τρόποι ταξινόμησης των ενώσεων συναρμογής. Μερικοί γενικοί τρόποι, που βρίσκουν εφαρμογή από πρακτικής απόψεως, σχετίζονται με τις ιδιότητες των ενώσεων συναρμογής και έχουν ως κριτήριο κατάταξης την εμφάνιση ή όχι καθώς και την έκταση της εμφάνισης μιας συγκεκριμένης ιδιότητας. Έτσι για παράδειγμα, οι ενώσεις συναρμογής μπορεί να ταξινομηθούν αναλόγως του αν εμφανίζουν ή όχι μαγνητισμό, καθώς και αναλόγως της μαγνητικής τους συμπεριφοράς σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οπότε προκύπτουν οι κατηγορίες των διαμαγνητικών, παραμαγνητικών, σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών συμπλόκων. Μια άλλη μεγάλη διάκριση μπορεί να γίνει αναλόγως του πόσο εύκολα οι ενώσεις μπορεί να συμμετέχουν σε διαδικασίες ανταλλαγής ligands σε διάλυμα, οπότε υπάρχει η διάκριση μεταξύ δραστικών ή “ευκίνητων” και αδρανών συμπλόκων.

Ένα σημείο που πρέπει να τονισθεί, είναι το γεγονός ότι πρέπει κάποιος να είναι προσεκτικός όταν αναφέρεται σε ένωση συναρμογής και την εξετάζει σε σύγκριση με κάποια άλλη “κοινή” ένωση. Πρέπει τα πειραματικά στοιχεία να φανερώνουν ότι η συγκεκριμένη ένωση είναι ένωση συναρμογής και πρέπει επίσης να γίνεται κατανοητό, ποιο τμήμα της ένωσης είναι το σύμπλοκο. Για παράδειγμα αρκετές από τις ενώσεις του πεντασθενούς φωσφόρου, όπως π.χ. PCl_5 , αποδεικνύεται ότι στη στερεή κατάσταση αποτελούνται από ζεύγη ιόντων του τύπου $[\text{PCl}_4] [\text{PCl}_6]$, όπου οι αριθμοί συναρμογής του φωσφόρου δεν ταυτίζονται με το 3 και το 5, που είναι οι τυπικές βαθμίδες οξείδωσής του. Κατά συνέπεια εδώ μπορεί να γίνει αναφορά σε ένα άλας του οποίου και το κατιόν και το ανιόν είναι σύμπλοκα.