

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙΙ**  
**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΔΙΑΛΕΞΕΩΝ**

2011 – 2012

**ΙΩΑΝΝΗΣ Χ. ΠΛΑΚΑΤΟΥΡΑΣ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

## ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ

### ΑΡΙΘΜΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ

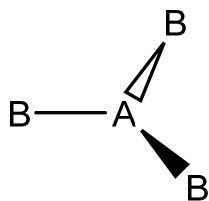
#### Αριθμός ένταξης 2.

Είναι δυνατές δύο διευθετήσεις των υποκαταστατών γύρω από ένα κεντρικό άτομο: **γραμμική** L – M – L με συμμετρία  $D_{\infty h}$ , και **κεκαμμένη** L – M – L με συμμετρία  $C_{2v}$ .

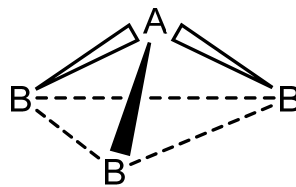
Οι κεκαμμένες γεωμετρίες με  $AE=2$  είναι γενικά σπάνιες και εμφανίζονται σε ενώσεις δισθενών αμετάλλων (πχ.  $H_2O$  κλπ). Οι γραμμικές γεωμετρίες εμφανίζονται στη χημεία ένταξης, αλλά περιορίζονται στα σύμπλοκα των  $Cu^I$ ,  $Ag^I$ ,  $Au^I$  και  $Hg^{II}$ . Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα σύμπλοκα:  $[ClCuCl]^-$ ,  $[(NH_3)Ag(NH_3)]^+$ ,  $[ClAuCl]^-$  και  $[(NC)Hg(CN)]$ . Σε πολλά ανόργανα άλατα ο χημικός τύπος  $MX_2$  μπορεί να υπονοεί  $AE = 2$ , αλλά στην πραγματικότητα πρόκειται για ολιγομερή ή πολυμερή σύμπλοκα με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες  $X^-$  και  $AE > 2$ . Γραμμική ένταξη εμφανίζεται και σε πολλά ιόντα τριαλογονιδίων όπως π.χ.  $I_3^-$  και  $ClBrCl^-$ .

#### Αριθμός ένταξης 3.

Οι πιο συμμετρικές διευθετήσεις είναι η **επίπεδη τριγωνική** (1) με συμμετρία  $D_{3h}$ , και η **τριγωνική πυραμιδική** (2) με συμμετρία  $C_{3v}$ .

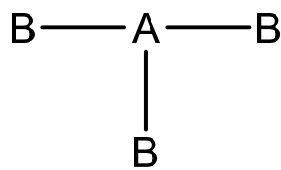


(1)



(2)

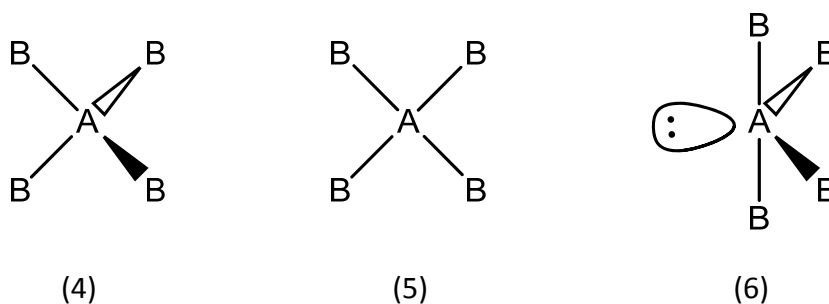
Ο  $AE = 3$  είναι πολύ σπάνιος στις σύμπλοκες ενώσεις, και όπως και στην περίπτωση του  $AE = 2$ , οι ενώσεις με τύπο  $MX_3$  έχουν μεγαλύτερους  $AE$  λόγω γεφυρωτικών υποκαταστατών. Βέβαια υπάρχουν μερικές εξαιρέσεις, όπως το ιόν  $[HgI_3]^-$  που υπάρχει στο σύμπλοκο άλας  $[(CH_3)_3S][HgI_3]$ , οι ομάδες  $MN_3$  που υπάρχουν στα αμίδια  $[Cr(NR_2)_3]$  και  $[Fe(NR_2)_3]$  όπου  $R = -Si(CH_3)_3$ , και η ομάδα  $CuS_3$  που βρίσκεται στο σύμπλοκο  $[Cu(tu)_3]Cl$  ( $tu =$  θειουρία). Σε μερικές περιπτώσεις (πχ.  $ClF_3$ ,  $BrF_3$ ) εμφανίζεται **γεωμετρία σχήματος T** (3) συμμετρίας  $C_{2v}$ .



(3)

#### Αριθμός ένταξης 4.

Ο  $AE = 4$  είναι από τους σημαντικότερους ΑΕ, και βρίσκεται σε εκατοντάδες χιλιάδες ενώσεις συμπεριλαμβανομένων των περισσότερων που σχηματίζονται από τον άνθρακα, αυτών που σχηματίζονται από το πυρίτιο, το γερμάνιο και τον κασσίτερο και πολλές ενώσεις και σύμπλοκα άλλων στοιχείων. Υπάρχουν τρεις κύριες γεωμετρίες. Η πιο σπουδαία είναι η **τετραεδρική**, (4) που όταν είναι ιδανική έχει συμμετρία  $T_d$ . Τα τετραεδρικά σύμπλοκα ή μόρια είναι τα μοναδικά που σχηματί-

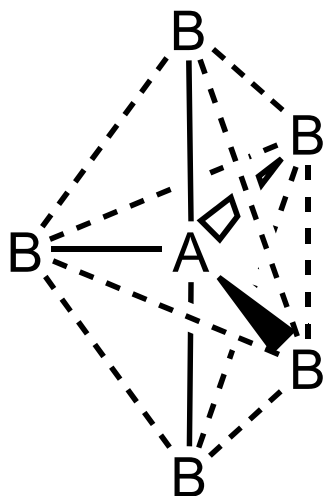


ζονται από τα στοιχεία που δεν ανήκουν στα μέταλλα μετάπτωσης και έχουν  $AE = 4$ . Όταν το κεντρικό άτομο δεν έχει ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, τότε τα τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων που σχηματίζουν δεσμούς με τους υποκαταστάτες διευθετούνται αποκλειστικά σε τετραεδρική γεωμετρία γύρω από το μεταλλοϊόν. Σε αρκετές από τις ενώσεις των μετάλλων μετάπτωσης υπάρχει και η **επίπεδη τετραγωνική** γεωμετρία (5) που οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων ηλεκτρονίων σθένους και ημισυμπληρωμένων d τροχιακών, εν τούτοις υπάρχουν πάρα πολλά τετραεδρικά σύμπλοκα. Σε μερικές περιπτώσεις (κυρίως με τα  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$  και  $Cu^{II}$ ) είναι δυνατόν να υπάρχει πολύ μικρή ενεργειακή διαφορά στη σταθερότητα μεταξύ τετραεδρικής και επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας και να συμβαίνουν ταχύτατες αλλαγές από τη μία στην άλλη. Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα σχηματίζονται και από στοιχεία που δεν είναι μέταλλα μετάπτωσης. Αυτό οφείλεται σε δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη στοιβάδα σθένους και δεν συμμετέχουν στους τέσσερις δεσμούς. Παραδείγματα αποτελούν τα  $XeF_4$  και  $(ICl_3)_2$ . Παρομοίως, όταν υπάρχει μόνο ένα παραπάνω ζεύγος ηλεκτρονίων, όπως στο  $SF_4$  τότε σχηματίζεται η ασυνήθιστη **δομή τύπου σαμαριού** (6) συμμετρίας  $C_{2v}$ .

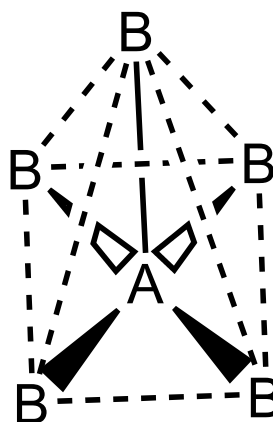
#### Αριθμός ένταξης 5.

Αν και εμφανίζεται με μικρότερη συχνότητα από τους ΑΕ 4 και 6 είναι επίσης σημαντικός ΑΕ. Δύο είναι οι κύριες γεωμετρίες που περιγράφουν τη διάταξη των υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν: η **τριγωνική διπυραμίδα** (tbp) (7) με συμμετρία  $D_{3h}$  και η **τετραγωνική πυραμίδα** (sp) (8) με συμμετρία  $C_{4v}$ . Βέβαια, υπάρχει σημαντικός αριθμός συμπλόκων ενώσεων με  $AE = 5$  των οποίων η γεωμετρία είναι ενδιάμεση, μεταξύ tbp και sp. Υπάρχει ένα γεωμετρικό κριτήριο, που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον J. Reedijk, και μας επιτρέπει να

αποφανθούμε για ντο είδος της γεωμετρίας γύρω από ένα μεταλλικό κέντρο με  $AE = 5$ . Σύμφωνα με αυτό, αν το πηλίκο  $\sigma = (\alpha - \beta)/60$ , όπου  $\alpha$  και  $\beta$  οι δύο μεγαλύτερες



(7)



(8)

γωνίες της σφαίρας ένταξης, είναι περίπου ίσο με 0, τότε η γεωμετρία μπορεί να θεωρηθεί τετραγωνική πυραμιδική· αν το πηλίκο είναι περίπου ίσο με 1, τότε η γεωμετρία είναι τριγωνική διπυραμιδική.

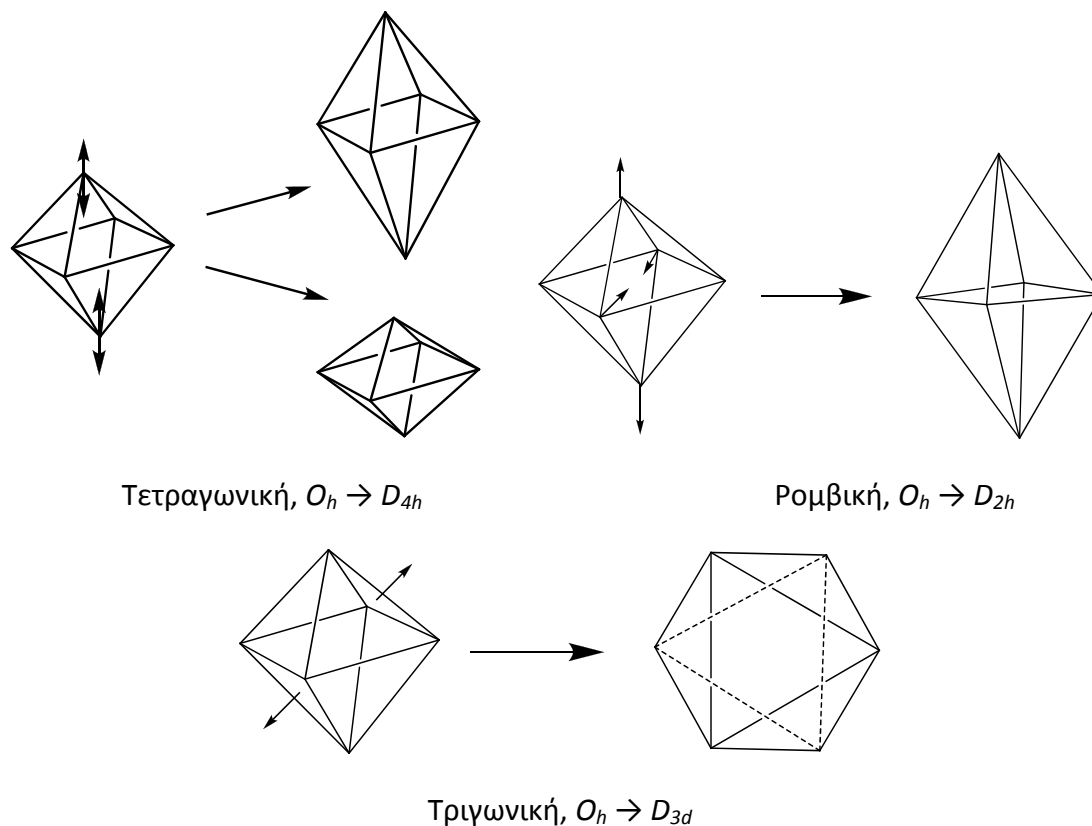
Συνολικά η τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία φαίνεται να υπερισχύει της τετραγωνικής πυραμιδικής, χωρίς όμως να υπάρχει γενικός κανόνας πρόβλεψης. Έτσι τα ανιόντα  $[MCl_5]^{3-}$  ( $M = Cu, Cd, Hg$ ) είναι tbr, ενώ τα  $[MCl_5]^{2-}$  ( $M = In, Tl$ ) είναι sr, και υπάρχει και μια ένωση η οποία περιέχει στον κρύσταλλο και tbr και sr ανιόντα  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  στον ίδιο κρύσταλλο.

Υπάρχει μόνο μια περίπτωση στη βιβλιογραφία με επίπεδη πενταγωνική γεωμετρία, στο ιόν  $[Te(S_2COEt)_3]^-$ , όπου οι δύο υποκαταστάτες είναι διδοντικοί χηλικοί και ο ένας μονοδοντικός, αλλά αυτό οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη δύο στερεοχημικά ενεργών μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων.

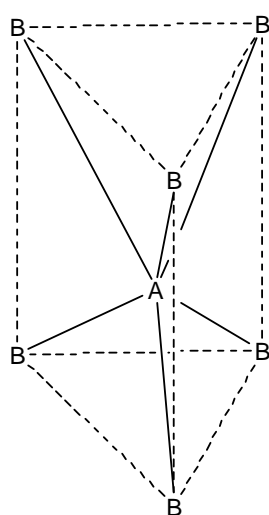
### Αριθμός ένταξης 6.

Είναι ο πιο κοινός ΑΕ και εμφανίζει μια από τις πιο συμμετρικές γεωμετρίες ( $O_h$ ) που εμφανίζονται στη χημεία ένταξης, την **οκταεδρική**. Η υψηλή συμμετρία είναι επιδεικτική σε αρκετών ειδών παραμορφώσεις που οφείλονται είτε σε ηλεκτρονικούς είτε σε στερικούς λόγους. Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται τα τρία κυριότερα είδη παραμορφώσεων που εμφανίζονται σε οκταεδρικά σύμπλοκα. Η τριγωνική παραμόρφωση οδηγεί στον σχηματισμό ενός **τριγωνικού αντιπρίσματος**. Ένας σπανιότερος τύπος εξαενταγμένης γεωμετρίας είναι αυτός του **τριγωνικού πρίσματος** (9), με ιδανική συμμετρία την  $D_{3h}$ . Ενώ η συγκεκριμένη γεωμετρία δεν εμφανίζεται σε σύμπλοκα με μονοδοντικούς υποκαταστάτες και γενικό τύπο  $ML_6$ , μπορούμε να τη βρούμε σε χηλικές ενώσεις και σε μερικά σουλφίδια, π.χ.  $MoS_2$  και

WS<sub>2</sub>. Οι χηλικές ε ενώσεις που αντιπροσωπεύουν καλύτερα αυτή τη γεωμετρία ένταξης είναι τα σύμπλοκα διθειολενικών και δισεληνολενικών υποκαταστατών με



**Σχήμα 1.** Οι τρεις κυριότερες μορφές παραμόρφωσης που παρατηρούνται στα πραγματικά οκταεδρικά σύμπλοκα.

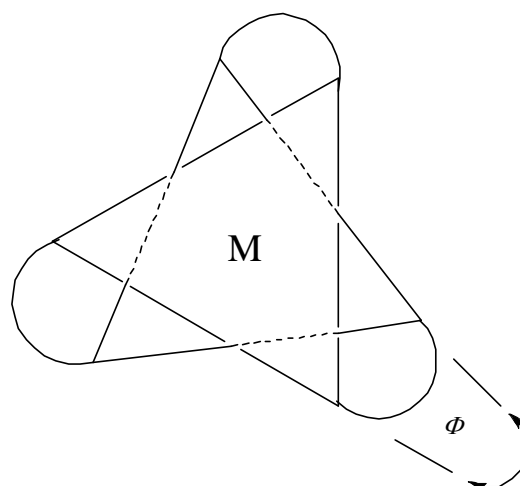


(9)

γενικούς τύπους  $RC(S)-C(S)R$  και  $RC(Se)-C(Se)R$ .

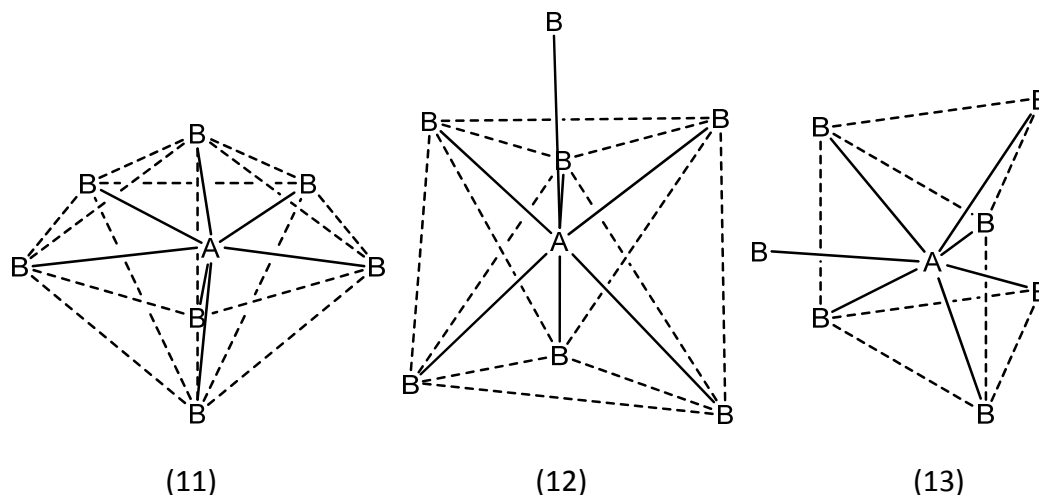
Είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσουμε ότι υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός δομών μεταξύ του τριγωνικού πρίσματος και του τριγωνικού αντιπρίσματος. Αυτό οφείλεται στον πρακτικά πολύ μεγάλο αριθμό γωνιών  $\Phi$  που μπορούν να υπάρξουν όταν βλέπουμε το αντίπρισμα κατά τον τριπλό άξονα. Έτσι όταν έχουμε τριγωνικό πρίσμα η γωνία  $\Phi$  είναι  $0^\circ$ , ενώ όταν έχουμε τριγωνικό αντίπρισμα είναι  $60^\circ$ .

(10)



### Αριθμός ένταξης 7.

Για τον  $AE = 7$  υπάρχουν τρεις σημαντικές διευθετήσεις των υποκαταστατών γύρω από ένα μεταλλικό ιόν. Η **πενταγωνική διπυραμίδα** (11), το **επιστεγασμένο τριγωνικό**

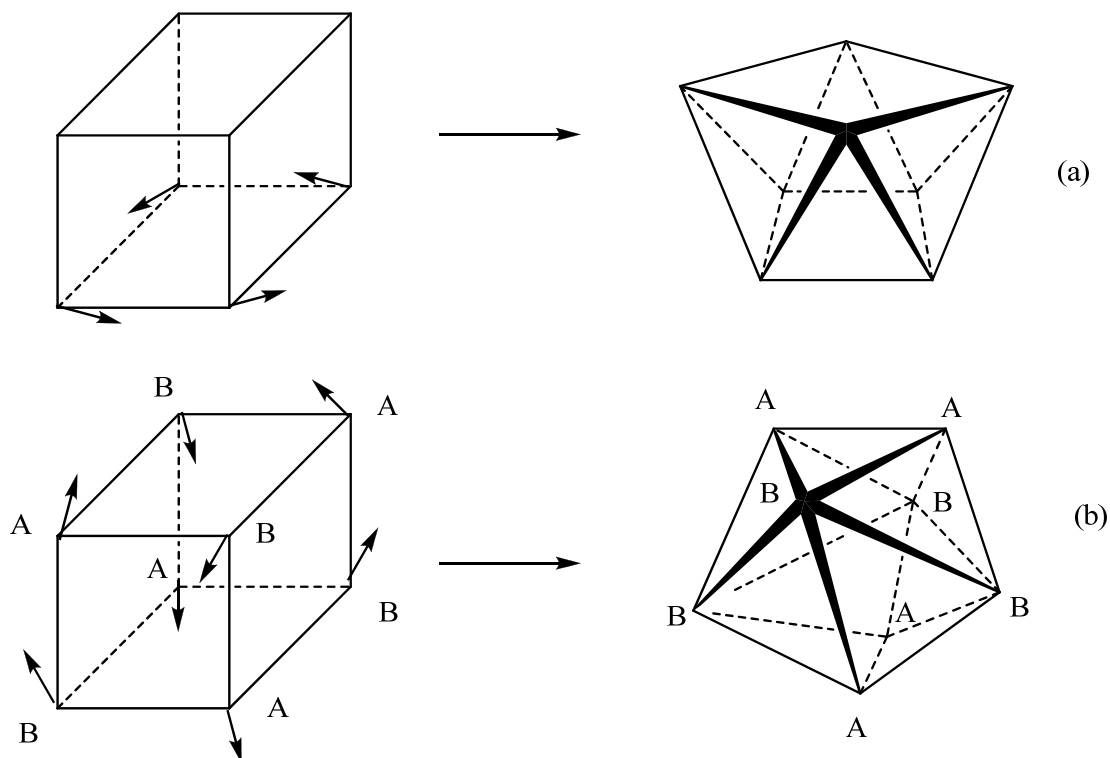


**νικό αντίπρισμα** (12) και το **επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα** (13) με συμμετρίες αντίστοιχα  $D_{5h}$ ,  $C_{3v}$  και  $C_{2v}$ . Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα μας δείχνουν ότι η φύση δεν ευνοεί περισσότερο κάποια από τις παραπάνω γεωμετρίες, και η θεωρία προβλέπει ότι και οι τρεις έχουν παρόμοια σταθερότητα.

### Αριθμός ένταξης 8.

Ο  $AE = 8$  εμφανίζεται όπως και όλοι οι  $AE > 6$  σε σύμπλοκα ιόντων με μεγάλη ιονική ακτίνα και σε σύμπλοκα των οποίων οι αλληλεπιδράσεις του κεντρικού μεταλλοϊόντος με τους υποκαταστάτες αρχίζουν να έχουν περισσότερο ηλεκτροστατικό χαρακτήρα και λιγότερο ομοιοπολικό. Είναι χρήσιμο να αρχίσουμε την περιγραφή των γεωμετριών με  $AE = 8$  από την πιο συμμετρική, που είναι η **κυβική**. Εμφανίζεται πολύ σπάνια σε μονοπηρυνικά σύμπλοκα, και κυρίως σε σύμπλοκα του ουρανίου και άλλων ακτινιδίων. Στα στερεά κατάσταση εμφανίζεται σε σύμπλοκα άλατα που υιοθετούν τη δομή του CsCl. Δύο είναι οι κυριότεροι τρόποι παραμόρφωσης που οδηγούν σε διαφορετικά πολύεδρα ένταξης όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Στην πρώτη περίπτωση, περιστρέφοντας μια από τις έδρες του κύβου κατά  $45^\circ$  οδηγούμαστε στη **τετραγωνική αντιπρισματική** γεωμετρία (συμμετρία  $D_{4d}$ ). Το τετραγωνικό αντίπρισμα έχει δύο τετραγωνικές έδρες (βάσεις) και οκτώ ισόπλευρες τριγωνικές έδρες γύρω από τις βάσεις. Τη δεύτερη παραμόρφωση μπορούμε να την αντιληφθούμε αν θεωρήσουμε ότι ο κύβος αποτελείται από δύο αλληλοδιεισδύοντα τετράεδρα. Η παραμόρφωση προκύπτει όταν συμπιέζονται τα δύο τετράεδρα, και το πολύεδρο που προκύπτει ονομάζεται τριγωνικό (για να διαφοροποιείται από άλλα δωδεκάεδρα, όπως το πενταγωνικό)

**δωδεκάεδρο.** Θεωρητικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του δωδεκαέδρου και του τετραγωνικού αντιπρίσματος είναι πολύ μικρή και αν δεν υπάρχουν άλλοι λόγοι (όπως χηλικοί δακτύλιοι, ιδιαίτερες ευκαιρίες για υβριδισμό και μερικώς συμπληρωμένες εσωτερικές υποστοιβάδες ηλεκτρονίων) τότε οι παράγοντες που



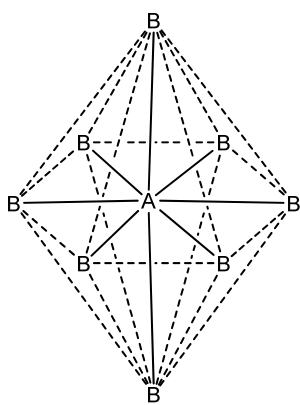
**Σχήμα 2.** Οι δύο σημαντικότεροι τρόποι παραμόρφωσης της κυβικής γεωμετρίας που οδηγούν σε τετραγωνικό αντίπρισμα και σε δωδεκαεδρο.

αποφασίζουν τη δομική διαμόρφωση είναι ανεξέλεγκτοι. Για παράδειγμα η δομή των ανιόντων  $[M(CN)_8]^{n-}$  ( $M = Mo, W, n = 3, 4$ ) είναι διαφορετική στη στερεά κατάσταση και εξαρτάται από το αντισταθμιστικό κατιόν. Μια μορφή του δωδεκαέδρου εμφανίζεται σε σύμπλοκα που περιέχουν υποκαταστάτες με μικρή γωνία χήλισης όπως οι υπερόξο και νιτράτο υποκαταστάτες, που δίνουν πολύεδρα ένταξης με δύο ειδών ακμές. Παραδείγματα αποτελούν τα σύμπλοκα  $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ ,  $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ , και  $[Ti(NO_3)_4]$ .

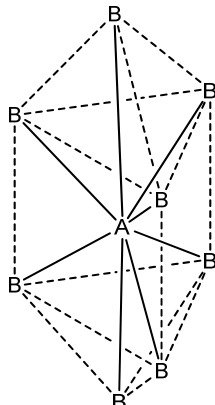
Υπάρχουν τρεις ακόμα γεωμετρίες για τον  $AE = 8$ , οι οποίες όμως είναι αρκετά σπανιότερες και εμφανίζονται μόνο σε σύμπλοκα των λανθανιδίων και των ακτινιδίων. Είναι η **εξαγωνική διπυραμίδα** (14) με συμμετρία  $D_{6h}$ , το **διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα** (15) με συμμετρία  $D_{3h}$ , και το **διεπιστεγασμένο τριγωνικό αντίπρισμα** (16) με συμμετρία  $D_{3d}$ .

### Αριθμός ένταξης 9.

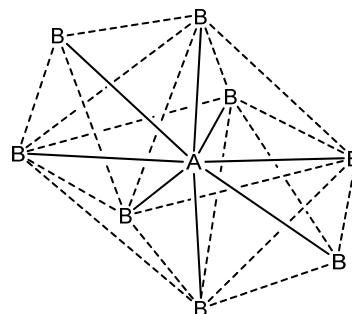
Δύο είναι οι γεωμετρίες που παρουσιάζει ο  $AE = 9$ , η **τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική** (17) και η **επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική** (18). Και οι δύο



(14)

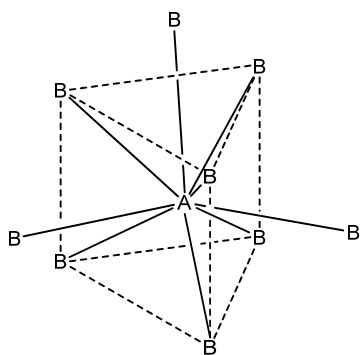


(15)

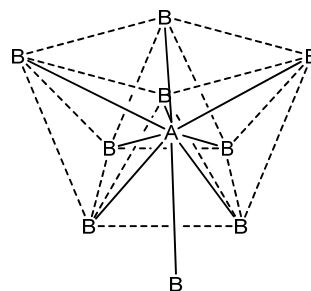


(16)

είναι αρκετά σπάνιες και εμφανίζονται στις ενώσεις των λανθανιδίων και των ακτινιδίων.



(17)



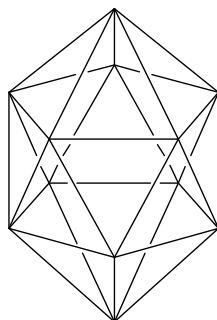
(18)

Μοναδικό παράδειγμα  $AE = 9$  από τη χημεία των μετάλλων μετάπτωσης είναι το υδρίδιο ανιόν  $[ReH_9]^{2-}$  με τη δομή (17). Η πρώτη γεωμετρία είναι πιο συνηθισμένη στα σύμπλοκα των λανθανιδίων με τα περισσότερα από τα σύμπλοκα εφυδατωμένα κατιόντα με τύπο  $[M(H_2O)_9]^{3+}$  να την υιοθετούν, ενώ η δεύτερη εμφανίζεται πολύ σπάνια με κυριότερο παράδειγμα το χλώρο γεφυρωμένο σύμπλοκο  $[La_2Cl_2(H_2O)_{14}]^{4+}$ .



### Μεγαλύτεροι αριθμοί ένταξης.

Είναι σπανιότεροι από όλους και εμφανίζονται (πχ για ΑΕ = 12) κυρίως στα σύμπλοκα των λανθανιδίων και των ακτινιδίων με τύπους  $[M(NO_3)_6]^{n-}$  με κυρίαρχη γεωμετρία αυτή του εικοσαέδρου. (19)

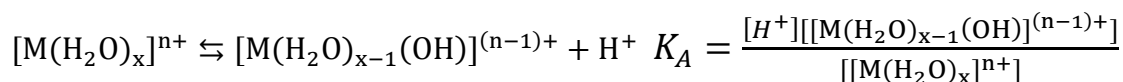


(19)

### ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

α) Σύμπλοκα εφυδατωμένα κατιόντα.

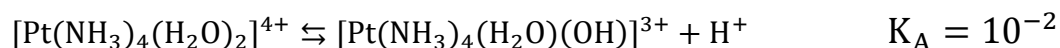
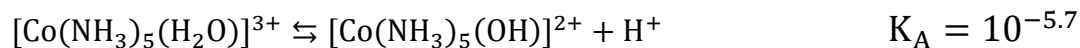
Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι, λιγότερο ή περισσότερο, υδρολύονται όλα.



Οι οξύτητές τους κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος τιμών, όπως φαίνεται για παράδειγμα, από τον παρακάτω πίνακα:

M στο $[M(H_2O)_6]^{n+}$	$K_A$
Al(III)	$1,12 \times 10^{-5}$
Cr(III)	$1,26 \times 10^{-4}$
Fe(III)	$6,3 \times 10^{-3}$

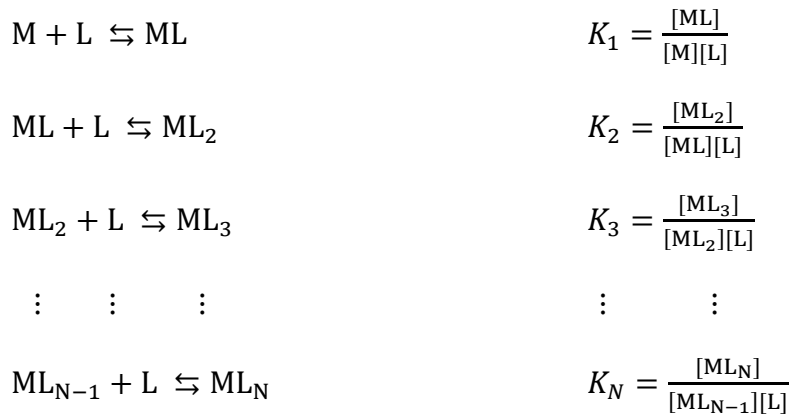
Παρόμοιες αντιδράσεις υδρόλυσης συμβαίνουν και σε άλλα σύμπλοκα που περιέχουν υποκαταστάτες μόρια νερού:



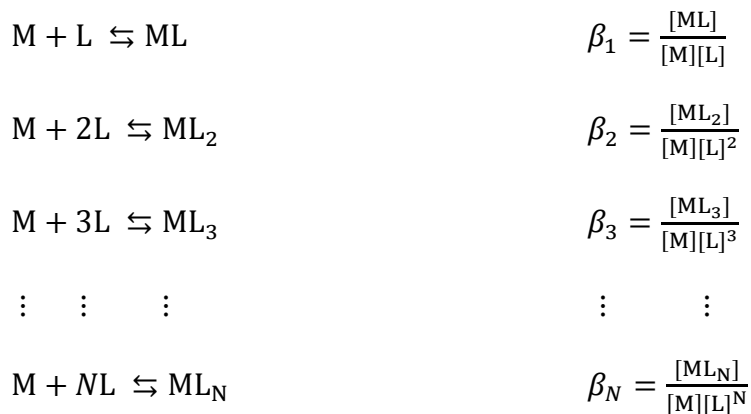
β) Διαδοχικές σταθερές σχηματισμού

Είναι το μέτρο σταθερότητας των συμπλόκων.

Είναι:



Ένας άλλος τρόπος για να γράψουμε τις σταθερές χημικής ισορροπίας είναι:



Έτσι έχουμε για παράδειγμα:

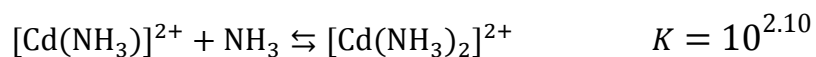
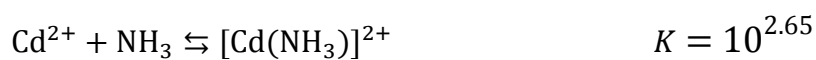
$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML] \cdot [ML_2]}{[ML] \cdot [ML_2]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

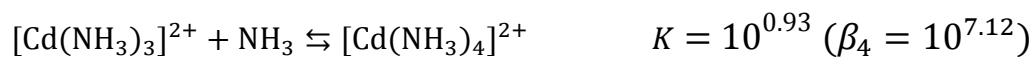
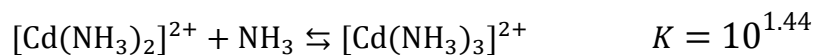
και αποδεικνύεται εύκολα ότι:

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \cdots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

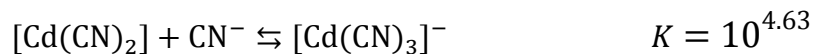
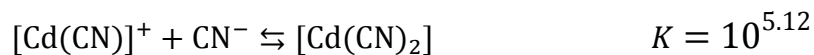
Οι σταθερές  $K_i$  ονομάζονται *διαδοχικές σταθερές σχηματισμού*, ενώ οι σταθερές  $\beta_i$  ονομάζονται *συνολικές σταθερές σχηματισμού*.

Οι διαδοχικές σταθερές σχηματισμού μειώνονται συστηματικά με ελάχιστες μόνο εξαιρέσεις. π.χ.





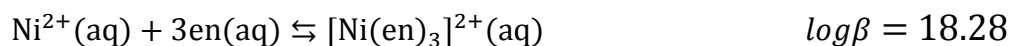
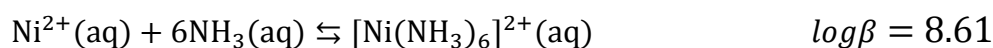
και



Υπάρχουν αρκετοί λόγοι εξηγούν την συστηματική μείωση των διαδοχικών σταθερών σχηματισμού. Ανάμεσα σ' αυτούς είναι: α) στατιστικοί παράγοντες, β) αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση καθώς αυξάνει ο αριθμός των υποκαταστατών, και γ) κολουμπικοί παράγοντες, κυρίως στα σύμπλοκα με ανιονικούς υποκαταστάτες.

γ) Το χηλικό φαινόμενο

Ο όρος αναφέρεται στην αυξημένη σταθερότητα ενός συμπλόκου που περιέχει χηλικούς υποκαταστάτες σε σύγκριση με ένα σύμπλοκο που περιέχει παρόμοιους μονοδοντικούς υποκαταστάτες. π.χ. μπορούμε να συγκρίνουμε τις σταθερές σχηματισμού για τις παρακάτω αντιδράσεις:



Πρακτικά, το σύμπλοκο της αιθυλενοδιαμίνης είναι δέκα δισεκατομμύρια φορές σταθερότερο από το σύμπλοκο της αμμωνίας.

Το φαινόμενο γίνεται ευκολότερα κατανοητό αν λάβουμε υπόψη μας τις παρακάτω σχέσεις από τη θερμοδυναμική:

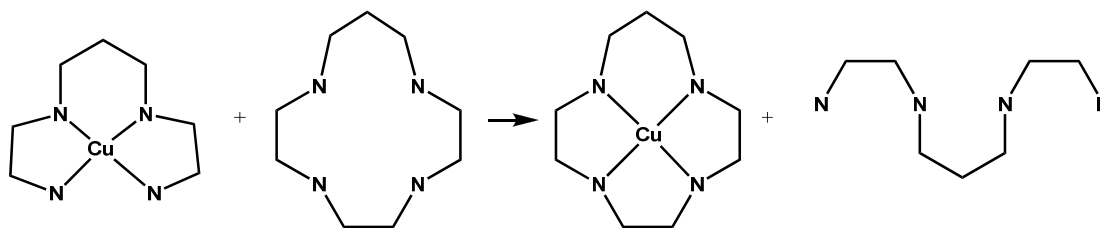
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta \quad \text{και} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Σε μια αντίδραση το  $\beta$  αυξάνεται καθώς το  $\Delta G^\circ$  γίνεται περισσότερο αρνητικό. Περισσότερο αρνητικό  $\Delta G^\circ$  μπορεί να προέλθει είτε κάνοντας το  $\Delta H^\circ$  περισσότερο αρνητικό, είτε κάνοντας το  $\Delta S^\circ$  περισσότερο θετικό. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται που επηρεάζουν την σταθερότητα των συμπλόκων σε διάλυμα.

Φαινόμενα Ενθαλπίας	Φαινόμενα Εντροπίας
Μεταβολές στην ισχύ των δεσμών με τις ηλεκτραρνητικότητες του μεταλλοϊόντος και του ατόμου δότη του υποκαταστάτη	Ο αριθμός των χηλικών δακτυλίων
Φαινόμενα του πεδίου των υποκαταστατών	Το μέγεθος των χηλικών δακτυλίων
Στεरिकές παρεμποδίσεις και ηλεκτροστατικές απώσεις των υποκαταστατών στο ίδιο σύμπλοκο	Αλλαγές στην διαλύτωση κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου
Φαινόμενα ενθαλπίας που σχετίζονται με τη διαμόρφωση των μη συμπλοκοποιημένων υποκαταστατών	Τακτοποίηση των χηλικών δακτυλίων
Κουλομπικές δυνάμεις που ενέχονται στον σχηματισμό χημικών δακτυλίων	Μεταβολές στην εντροπία των μη συμπλοκοποιημένων υποκαταστατών
Η ενθαλπία διάλυσης των υποκαταστατών	Η εντροπία διάλυσης των υποκαταστατών
Η αλλαγή στην ισχύ των δεσμών όταν ένας υποκαταστάτης είναι φορτισμένος	Η εντροπία διάλυσης των μεταλλοϊόντων

δ) Το μακροκυκλικό φαινόμενο

Είναι αντίστοιχο με το χηλικό φαινόμενο, και βασίζεται στα ίδια ενθαλπικά και εντροπικά φαινόμενα. Σύμφωνα με αυτό ένας μακροκυκλικός υποκαταστάτης σχηματίζει σταθερότερα σύμπλοκα από έναν παρόμοιο υποκαταστάτη ανοιχτής αλυσίδας. Για παράδειγμα, η παρακάτω αντίδραση προχωρά αυθόρμητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχοντας  $\Delta G^\circ = -30\text{kJmol}^{-1}$  και  $\log K = 5,2$ .



**ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**