ΑΡΧΕΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

23. Τα μεταβατικά Στοιχεία και Ενώσεις Σύνταξης

Απόστολος Κ. Ρίζος

Καθηγητής Φυσικοχημείας
Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Κρήτης

e-mail: rizos@chemistry.uoc.gr, rizos@iesl.forth.gr

Web: http://www.chemistry.uoc.gr/biopolymers/ax.htm

Γραφείο: Γ206

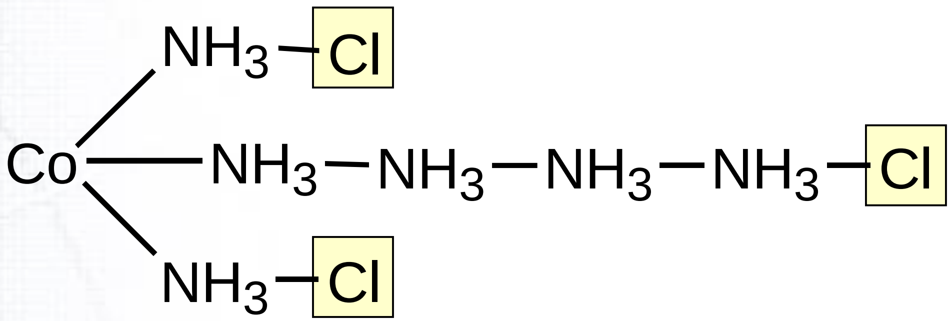
Ενώσεις σύνταξης
(Coordination Complexes)

Alfred Werner* (1866-1919)

- 1893, 26 ετών: βασική ερμηνεία για τη δομή των συμπλόκων
- Βραβείο Nobel στη Χημεία, 1913
  - "in recognition of his work on the linkage of atoms in molecules by which he has thrown new light on earlier investigations and opened up new fields of research especially in inorganic chemistry"
- Προσθήκη NH_3 σε $CoCl_3(aq)$
  - $CoCl_3 + NH_3$.
    - $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$
    - $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, $CoCl_3 \cdot 3NH_3$
    - Διαφορετική δραστικότητα με $AgNO_3$

*http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1913/werner-lecture.html

Werner - Θεωρία συναρμογής
(Coordination Theory)



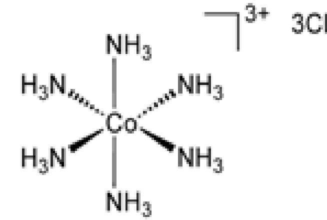
Ένωση	Moles ιόντων	Moles AgCl(s)
“$CoCl_3{\cdot}6NH_3$”	4	$\boxed{3}$
“$CoCl_3{\cdot}5NH_3$”	3	2
“$CoCl_3{\cdot}4NH_3$”	2	1
“$CoCl_3{\cdot}3NH_3$”	0	0

Werner - Θεωρία συναρμογής
(Coordination Theory)

- Έδειξε ότι οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες των διαλυμάτων των συμπλόκων συμφωνούσαν με τις αναμενόμενες βάσει του αριθμού ιόντων που προέβλεπε η θεωρία του.
- Πρότεινε ότι τα σύμπλοκα αυτά κατά τη διάλυση τους στο νερό πρέπει να δίνουν διαφορετικό αριθμό ιόντων ανά τυπική μονάδα.

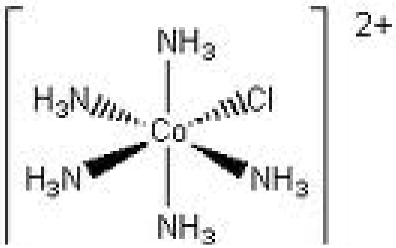
Ένωση	Moles ιόντων	Moles AgCl(s)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	4	3
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	3	2
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	2	1
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	0	0

$\overset{+3}{[Co}(\overset{0}{NH_3})_6]\overset{-3}{Cl_3}$

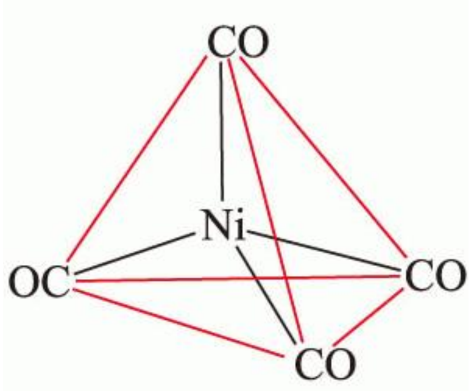


The basic postulates of Werner's theory

- Metal possess two types of valency:
  - The primary or principal valency - corresponds to the oxidation state.; this is the ionizable valency.
  - e.g. In $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, Co has primary valency +3
  - and in $[Ni(CO)_4]$, Ni has primary valency 0.



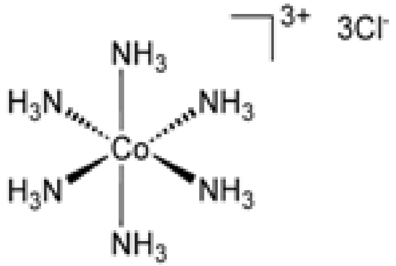
- A secondary nonionizable valency - Werner's secondary valence is always called coordination number.
  - e . g . In In $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, Co has secondary valence equal to 6
  - and in $[Ni(CO)_4]$, Ni has secondary valence equal to 4.

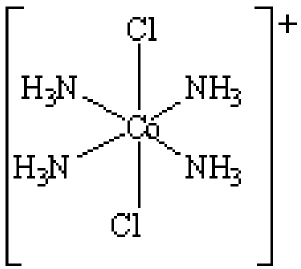


Οι βασικές παραδοχές της θεωρίας του Werner

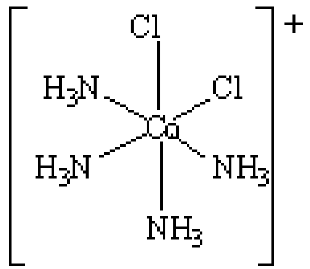
The basic postulates of Werner's theory

- Primary valences are satisfied by negative ions whereas the secondary valences are satisfied by negative ions as well as neutral molecule or cations.





Trans - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



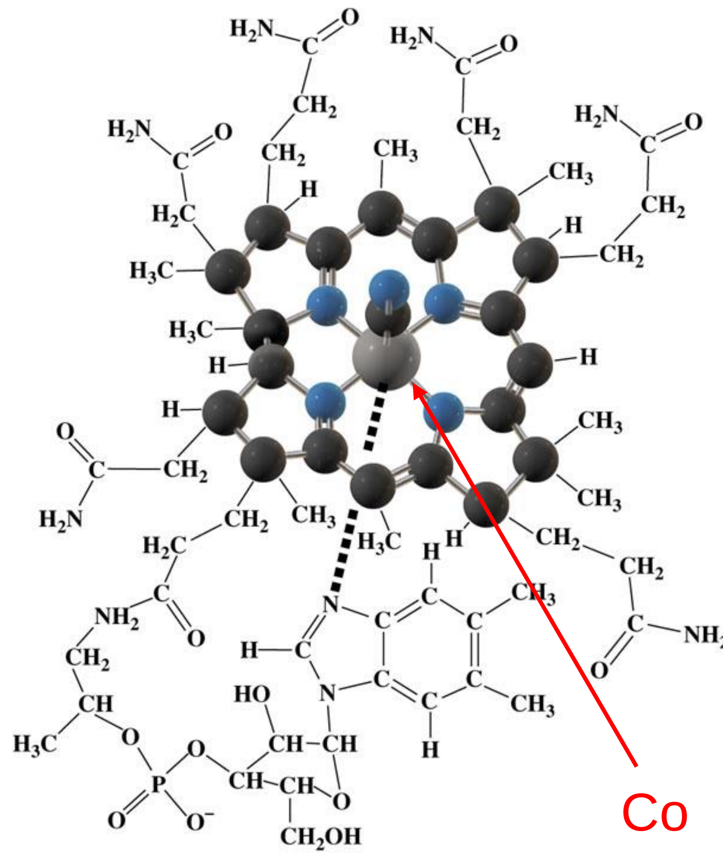
Cis - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

- The secondary valences are directed in space around the central metal ion in definite geometrical disposition.

Ενώσεις σύνταξης (συναρμογής)
(Coordination Complexes)

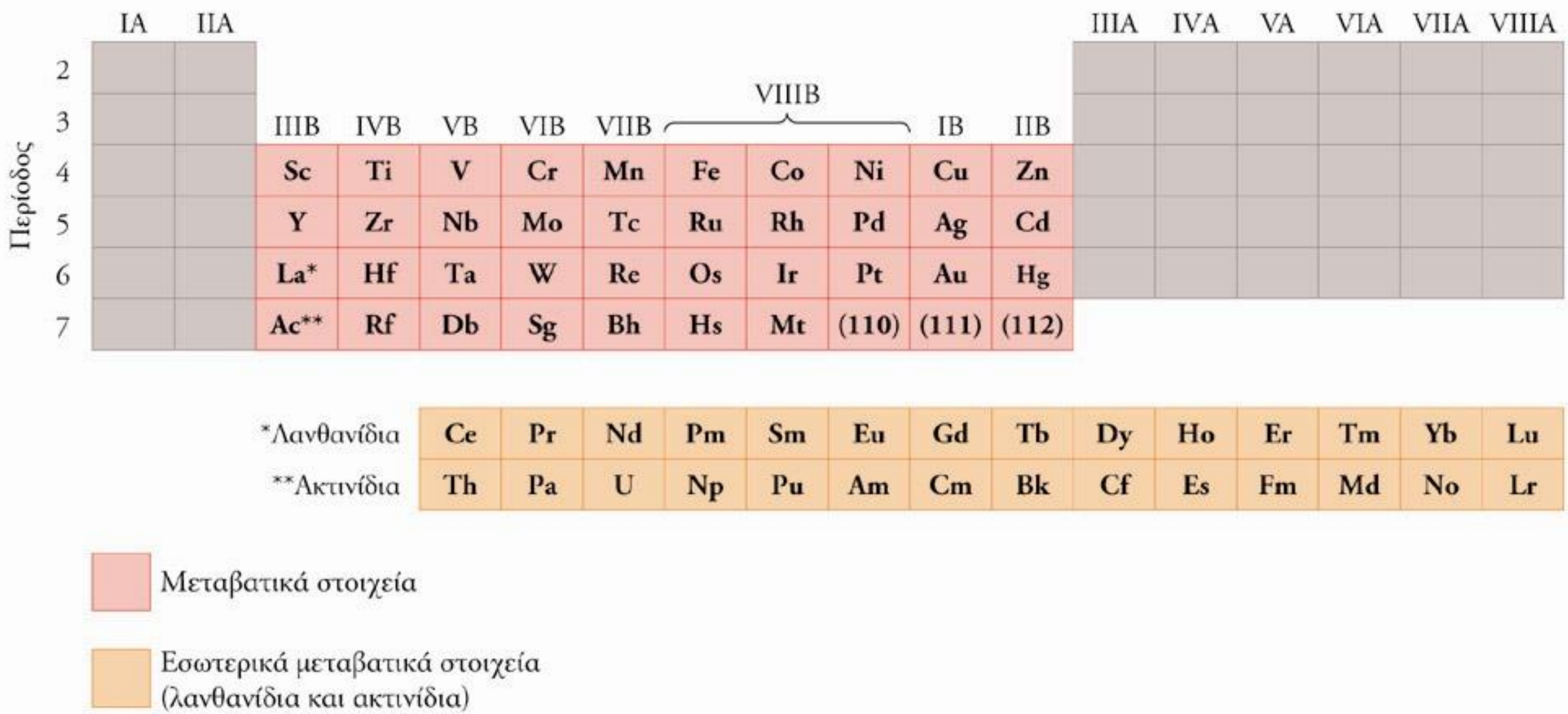
Το 1957 η **Dorothy Crowfoot Hodgkin** (1910–1994) προσδιόρισε τη μοριακή δομή της βιταμίνης B12 με X-ray crystallography.

(Nobel Prize in Chemistry 1964)



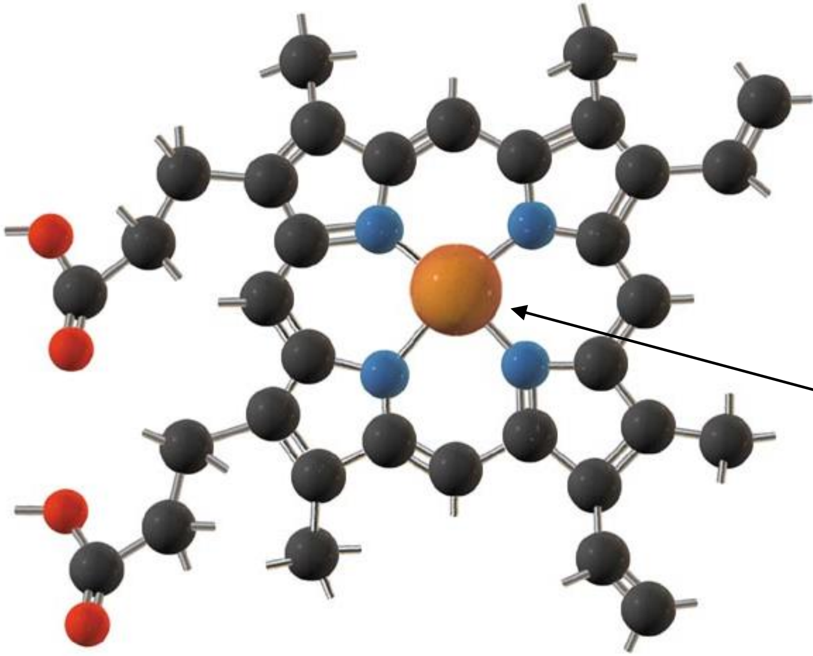
Co

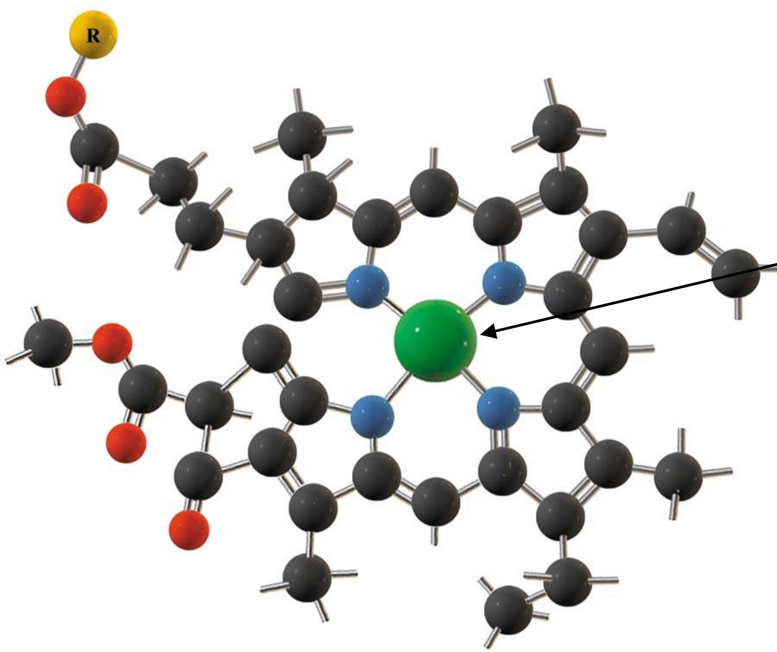
Vitamin B_{12}



Μεταβατικά μέταλλα απαραίτητα στη διατροφή του ανθρώπου

Στοιχείο	Μερικές βιοχημικές ουσίες	Λειτουργία
Χρώμιο	Παράγοντας ανοχής γλυκόζης	Χρησιμοποίηση γλυκόζης
Μαγγάνιο	Ισοκιτρική αφυδρογονάση	Ενεργητική κυττάρου
Σίδηρος	Αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη	Μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου
	Κυτόχρωμα *c*	Ενεργητική κυττάρου
	Καταλάση	Διάσπαση υπεροξειδίου του υδρογόνου
Κοβάλτιο	Κοβαλαμίνη (βιταμίνη B_{12})	Ανάπτυξη ερυθρών αιμοκυττάρων
Χαλκός	Χαλκοπλασμίνη	Σύνθεση αιμοσφαιρίνης
	Κυτοχρωμική οξειδάση	Ενεργητική κυττάρου
Ψευδάργυρος	Καρβοανυδράση	Απόσπαση διοξειδίου του άνθρακα
	Καρβοξυπεπτιδάση Α (παγκρεατικό υγρό)	Πέψη πρωτεϊνών
	Αλκοολική αφυδρογονάση	Οξείδωση αιθανόλης


Αίμη (Heme)
Fe (II)


R
Mg
Χλωροφύλλη a

Ενώσεις σύνταξης (συναρμογής)
(Coordination Complexes)

Βιολογικά σύμπλοκα - αίμη

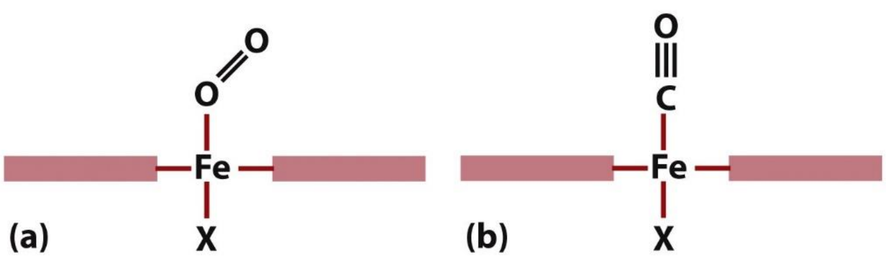


Figure 5-5ab
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

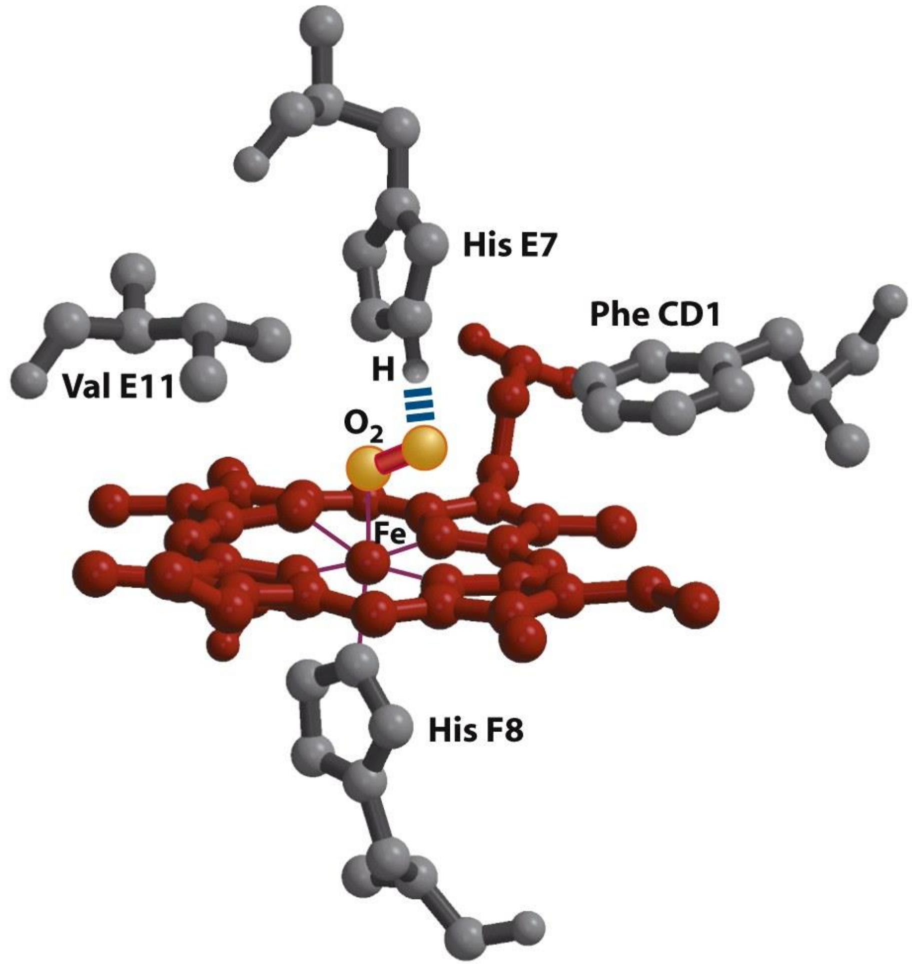


Figure 5-5c
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

Ενώσεις μεταβατικών στοιχείων – Σύμπλοκα συναρμογής

$$Fe^{3+}(aq) \;+\; 6CN^{-}(aq) \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}(aq)$$

Lewis οξύ — Lewis βάση — Σύμπλοκο ιόν

$$Ni^{2+}(aq) \;+\; 6NH_3(aq) \rightarrow Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$$

Lewis οξύ — Lewis βάση — Σύμπλοκο ιόν

Αλληλεπίδραση Lewis οξέος / βάσης

Ligand → L : M ← θετικό κέντρο (κεντρικού μετάλλου)

Lewis βάση (δότης e-ζεύγους) — **Lewis οξύ (δέκτης e-ζεύγους)**

Το e^{-} ζεύγος μόνο από το ligand

Λιγότερο ισχυρός δεσμός – το σύμπλοκο σπάει στα επί μέρους κομμάτια του

π.χ., $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2] \rightarrow Pt^{2+} + 2NH_3 + 2Cl^{-}$

Π.χ., $Pt(NH_3)_2(Cl)_2$, $[Cr(CO_3)\ _3^{3-}]$, $Ni(CO)_4$

Οξειδωτικές καταστάσεις μεταβατικών στοιχείων

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							+1	+1	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{2+}

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{2+}

$$Fe - 2e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{2+}

$$Fe - 2e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

$[Ar]3d^{6}4s^{2}$

τα ns e^{-} απομακρύνονται πρώτα

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{2+}

$$\underset{[Ar]3d^6 4s^2}{Fe} - 2e^- \rightarrow \underset{[Ar]3d^6}{Fe^{2+}}$$

τα ns e^- απομακρύνονται πρώτα

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{3+}

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{3+}

$$Fe - 3e^{-} \rightarrow Fe^{3+}$$

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{3+}

$$Fe - 3e^{-} \rightarrow Fe^{3+}$$

$[Ar]3d^{6}4s^{2}$

τα ns e^{-} απομακρύνονται πρώτα, και μετά τα (n-1)d e^{-}

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Fe^{3+}

$$\underset{[Ar]3d^6 4s^2}{Fe} - 3e^- \rightarrow \underset{[Ar]3d^5}{Fe^{3+}}$$

τα ns e^- απομακρύνονται
πρώτα, και μετά τα (n-1)d e^-

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Co^{3+}

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Co^{3+}

$$Co - 3e^{-} \rightarrow Co^{3+}$$

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Co^{3+}

$$Co - 3e^- \rightarrow Co^{3+}$$

$[Ar]3d^7 4s^2$

τα ns e^- απομακρύνονται
πρώτα, και μετά τα (n-1)d e^-

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Co^{3+}

$$\mathrm{Co} - 3e^{-} \rightarrow \mathrm{Co}^{3+}$$

$[Ar]3d^7 4s^2$ $\qquad$ $[Ar]3d^6$

τα ns e^- απομακρύνονται πρώτα, και μετά τα (n-1)d e^-

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Mn^{4+}

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Mn^{4+}

$$Mn - 4e^{-} \rightarrow Mn^{4+}$$

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Mn^{4+}

$$Mn - 4e^- \rightarrow Mn^{4+}$$

$[Ar]3d^5 4s^2$

τα ns e^- απομακρύνονται πρώτα, και μετά τα (n-1) d e^-

Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις ιόντων μεταβατικών στοιχείων

- Ηλεκτρονική διαμόρφωση Mn^{4+}

$$Mn - 4e^- \rightarrow Mn^{4+}$$

$[Ar]3d^5 4s^2$ $[Ar]3d^3$

τα ns e^- απομακρύνονται πρώτα, και μετά τα (n-1) d e^-

Τα μεταβατικά στοιχεία
έχουν διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις
στις ενώσεις συναρμογής

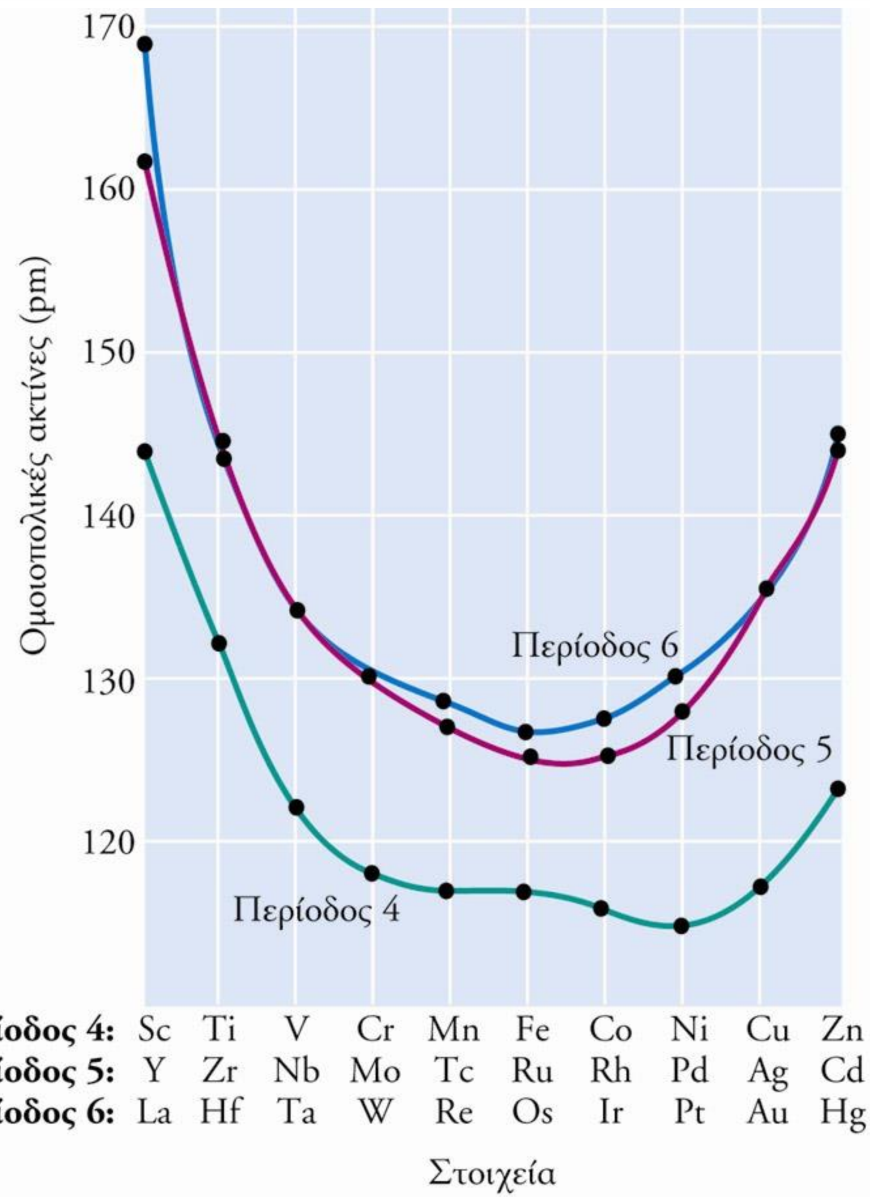
Θυμηθείτε ! ! ! E(3d) < E(4s) για τα ιόντα των μεταβατικών στοιχείων

Selected Properties of the First-Row Transition Metals

Property	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc
Atomic number	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Electron configuration*	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$	$4s^23d^{10}$
Atomic radius† (pm)	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Ionization energies (eV/atom)										
First	6.54	6.82	6.74	6.77	7.44	7.87	7.86	7.64	7.73	9.39
Second	12.80	13.58	14.65	16.50	15.64	16.18	17.06	18.17	20.29	17.96
Third	24.76	27.49	29.31	30.96	33.67	30.65	33.50	35.17	36.83	39.72
	2.08	−1.63	−1.2	−0.91	−1.18	−0.44	−0.28	−0.23	+0.34	−0.76
Common oxidation states	+3	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +6	+2, +3, +4, +7	+2, +3	+2, +3	+2	+1, +2	+2

$IE_1(H) = 13.6$ eV

Μεταβατικά στοιχεία



Ιδιότητες μεταβατικών στοιχείων

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.1
Ιδιότητες των μεταβατικών στοιχείων της τέταρτης περιόδου

Ιδιότητα	Σκάνδιο	Τιτάνιο	Βανάδιο	Χρώμιο	Μαγγάνιο
Ηλεκτρονική δομή	$[Ar]3d^1 4s^2$	$[Ar]3d^2 4s^2$	$[Ar]3d^3 4s^2$	$[Ar]3d^5 4s^1$	$[Ar]3d^5 4s^2$
Σημείο τήξεως, °C	1541	1660	1890	1857	1244
Σημείο ζέσεως, °C	2831	3287	3380	2672	1962
Πυκνότητα, g/cm^3	3,0	4,5	6,0	7,2	7,2
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5
Ομοιοπολική ακτίνα, pm	144	132	122	118	117
Ιοντική ακτίνα (για M^{2+}), pm	—	100	93	87	81

Ιδιότητα	Σίδηρος	Κοβάλτιο	Νικέλιο	Χαλκός	Ψευδάργυρος
Ηλεκτρονική δομή	$[Ar]3d^6 4s^2$	$[Ar]3d^7 4s^2$	$[Ar]3d^8 4s^2$	$[Ar]3d^{10} 4s^1$	$[Ar]3d^{10} 4s^2$
Σημείο τήξεως, °C	1535	1495	1453	1083	420
Σημείο ζέσεως, °C	2750	2870	2732	2567	907
Πυκνότητα, g/cm^3	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6
Ομοιοπολική ακτίνα, pm	117	116	115	117	125
Ιοντική ακτίνα (για M^{2+}), pm	75	79	83	87	88

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.2

Οι ενέργειες πρώτου ιοντισμού των μεταβατικών στοιχείων (kJ/mol)

Περίοδος	**IIIB**	**IVB**	**VB**	**VIB**	**VIIB**		**VIIIB**		**IB**	**IIB**
Τέταρτη	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 652	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 745	Zn 906
Πέμπτη	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868
Έκτη	La 538	Hf 680	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.3

Οξειδωτικές καταστάσεις των μεταβατικών στοιχείων της τέταρτης περιόδου

IIIB	**IVB**	**VB**	**VIB**	**VIIB**		**VIIIB**		**IB**	**IIB**
Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
							+1	**+1**	
	+2	+2	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**
+3	+3	**+3**	**+3**	+3	**+3**	**+3**	+3	+3	
	+4	**+4**	+4	**+4**	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

Επεξήγηση: Οι συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις είναι τυπωμένες έντονα. Επιπλέον οξειδωτικές καταστάσεις, ιδιαίτερα η μηδενική, καθώς και αρνητικές τιμές, μπορούν να παρατηρηθούν σε σύμπλοκα με CO και με οργανικές ενώσεις.

Αριθμός σύνταξης

Αριθμός σύνταξης (συναρμογής) (Α.Σ.): # των δεσμών (bonding sites) των υποκαταστατών με το κεντρικό άτομο του μετάλλου.

Typical Coordination Numbers for Some Common Metal Ions

M^{+}	Coordination Numbers	M^{2+}	Coordination Numbers	M^{3+}	Coordination Numbers
Cu^{+}	2, 4	Mn^{2+}	4, 6	Sc^{3+}	6
Ag^{+}	2	Fe^{2+}	6	Cr^{3+}	6
Au^{+}	2, 4	Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
		Ni^{2+}	4, 6		
		Cu^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
		Zn^{2+}	4, 6		

Υποκαταστάτες (Ligands)

Μονοδοντικά

(Monodentate or unidentate)

TABLE 19–1	Common Monodentate Ligands and Their Names	
Ligand	**Formula**	**Name**
Fluoride ion	$:F^-$	Fluoro
Chloride ion	$:Cl^-$	Chloro
Nitrite ion	$:NO_2^-$	Nitro
	$:ONO^-$	Nitrito
Carbonate ion	$:OCO_2^{2-}$	Carbonato
Cyanide ion	$:CN^-$	Cyano
Thiocyanate ion	$:SCN^-$	Thiocyanato
	$:NCS^-$	Isothiocyanato
Hydride ion	$:H^-$	Hydrido
Oxide ion	$:O^{2-}$	Oxido
Hydroxide ion	$:OH^-$	Hydroxo
Water	$:OH_2$	Aqua
Ammonia	$:NH_3$	Ammine
Carbon monoxide	$:CO$	Carbonyl
Nitrogen monoxide	$:NO$	Nitrosyl

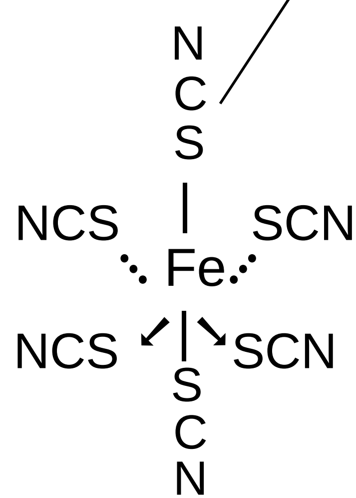
The ligating atom is indicated by a pair of red dots representing a lone pair of electrons. In the CO_3^{2-} ligand, either one or two of the oxygen atoms can donate a lone pair to the metal.

$6\ SCN^-_{(aq)} + Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow Fe(SCN)_6^{3-}{}_{(aq)}$

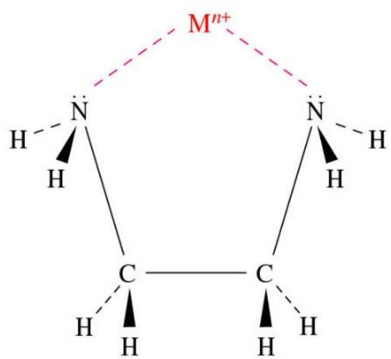
$:N{\equiv}C{-}S{:}\ Fe$

εξαθειοκυανατοσίδηρος(ΙΙΙ)

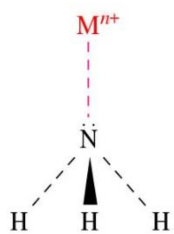
Δομή Οκταεδρική



Πολυδοντικοί υποκαταστάτες (Polydentate Ligands)



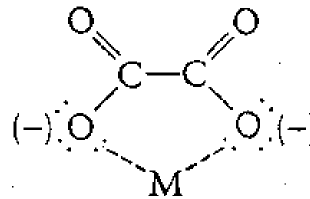
(a)



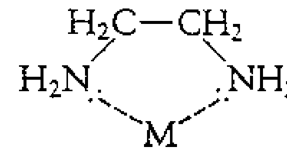
(b)

Διδοντικοί υποκαταστάτες

Οξαλικό ιόν

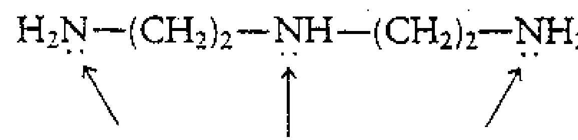


Αιθυλενοδιαμίνη
(en)



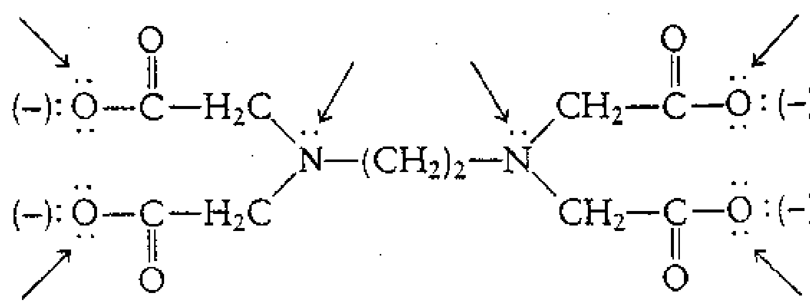
Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

Διαιθυλενοτριαμίνη
(dien)



Three coordinating atoms

Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό ιόν
(EDTA)

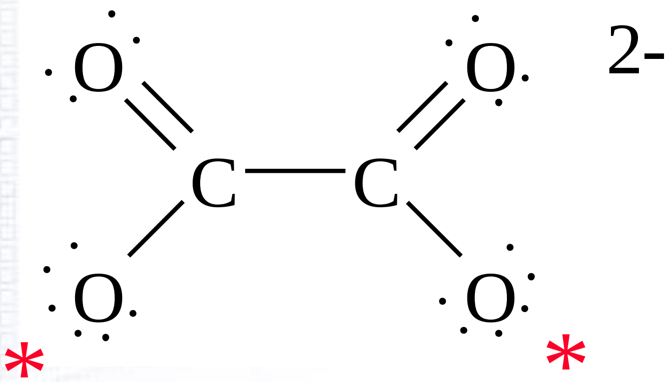


Six coordinating atoms

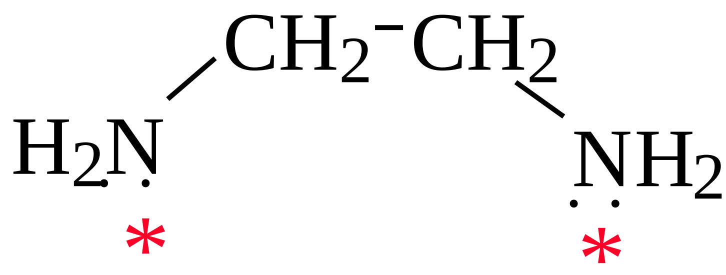
Ονομάζονται και χηλικοί υποκαταστάτες (Chelates)

Υποκαταστάτες (Ligands)

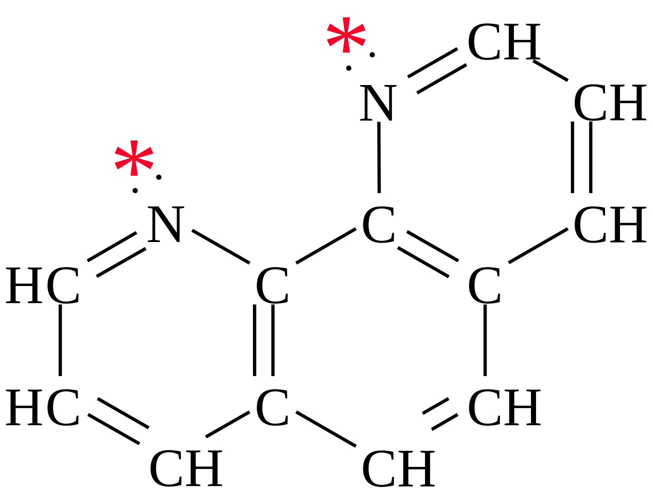
Οξαλικό ανιόν



αιθυλενοδιαμίνη

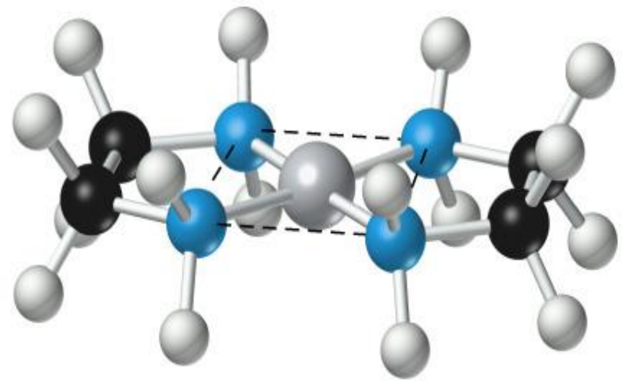


Ορθο-φαινανθρολίνη

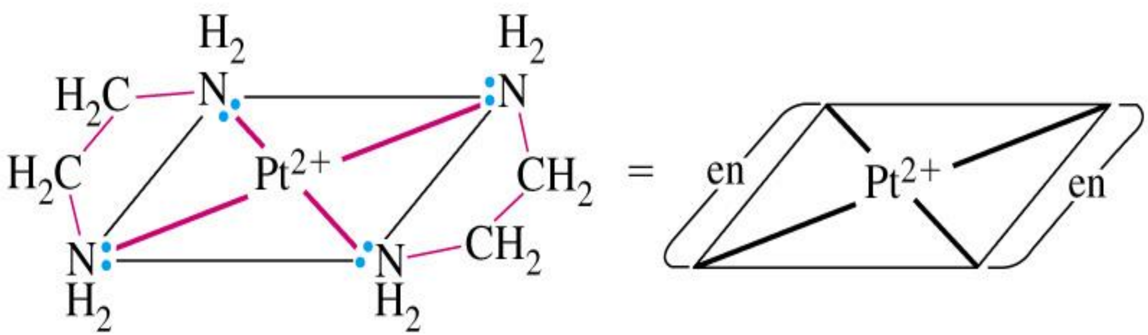


* Δότες e

Αιθυλενοδιαμίνη (en)

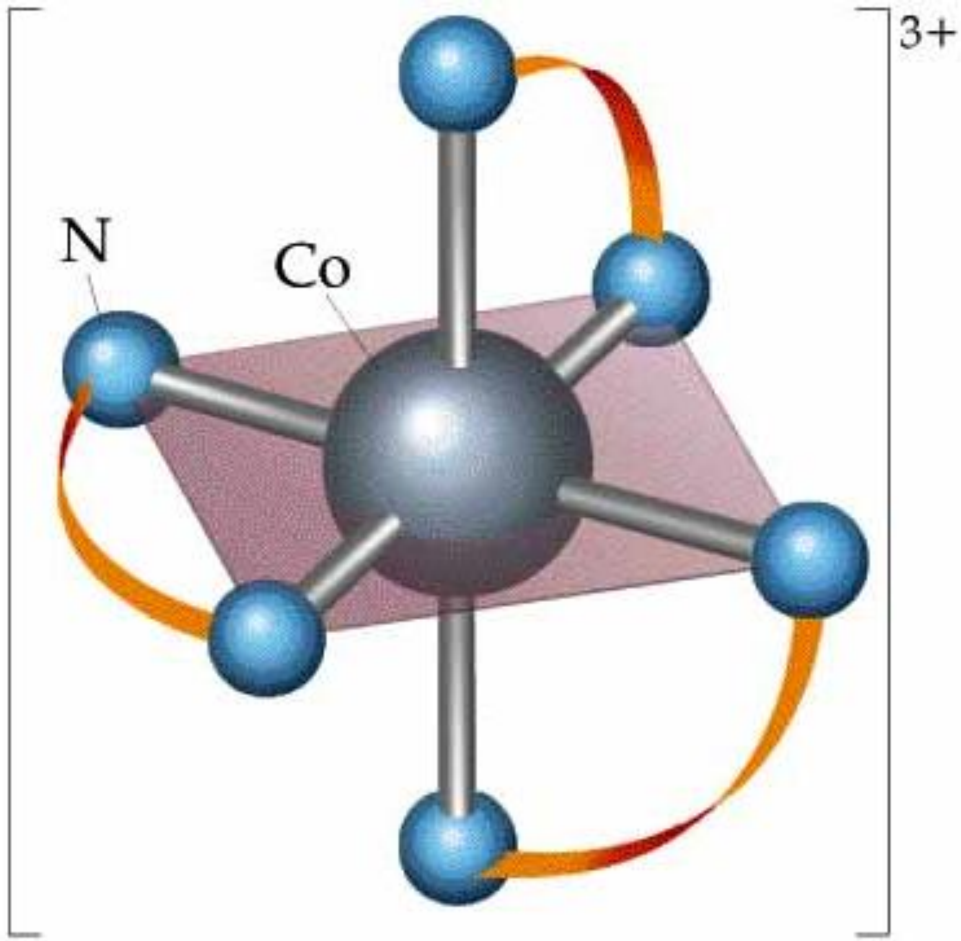


(a)



(b)

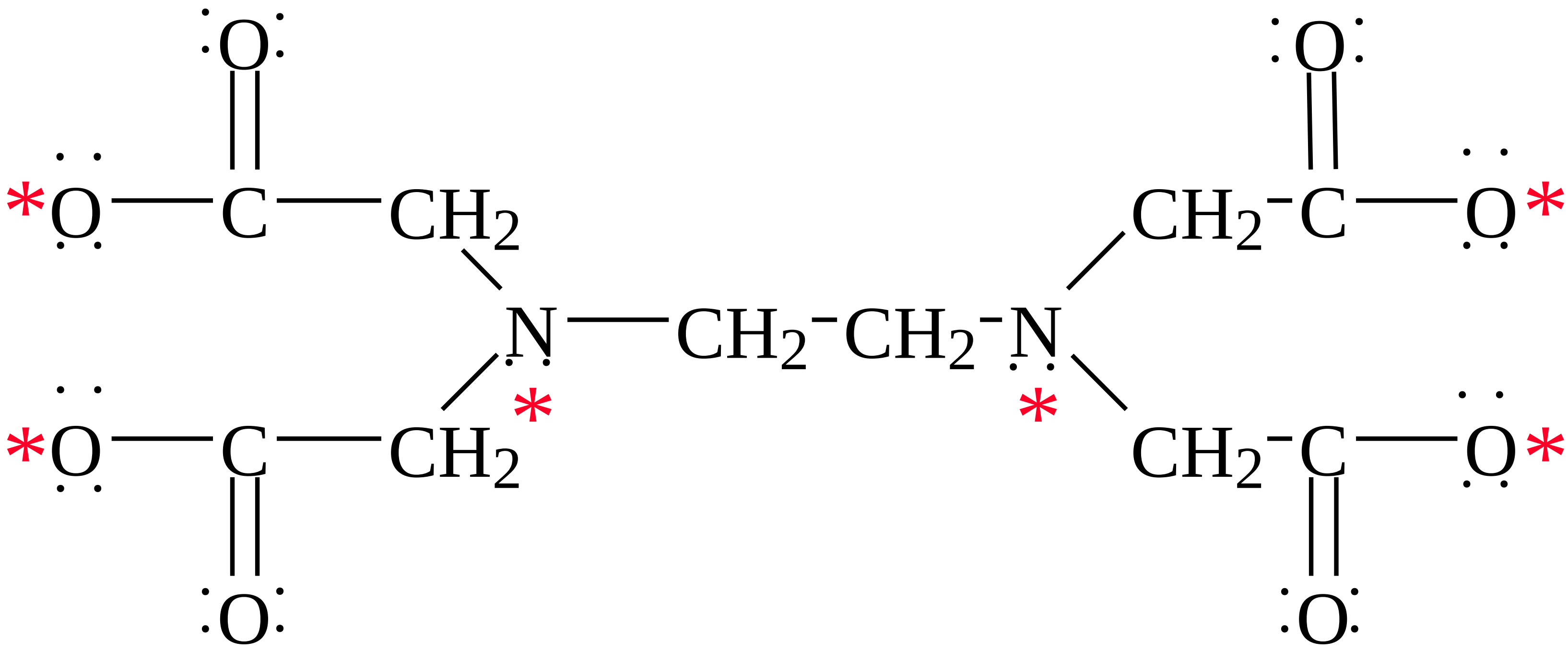
Υποκαταστάτες (Ligands)



$Co(en)_3^{3+}$

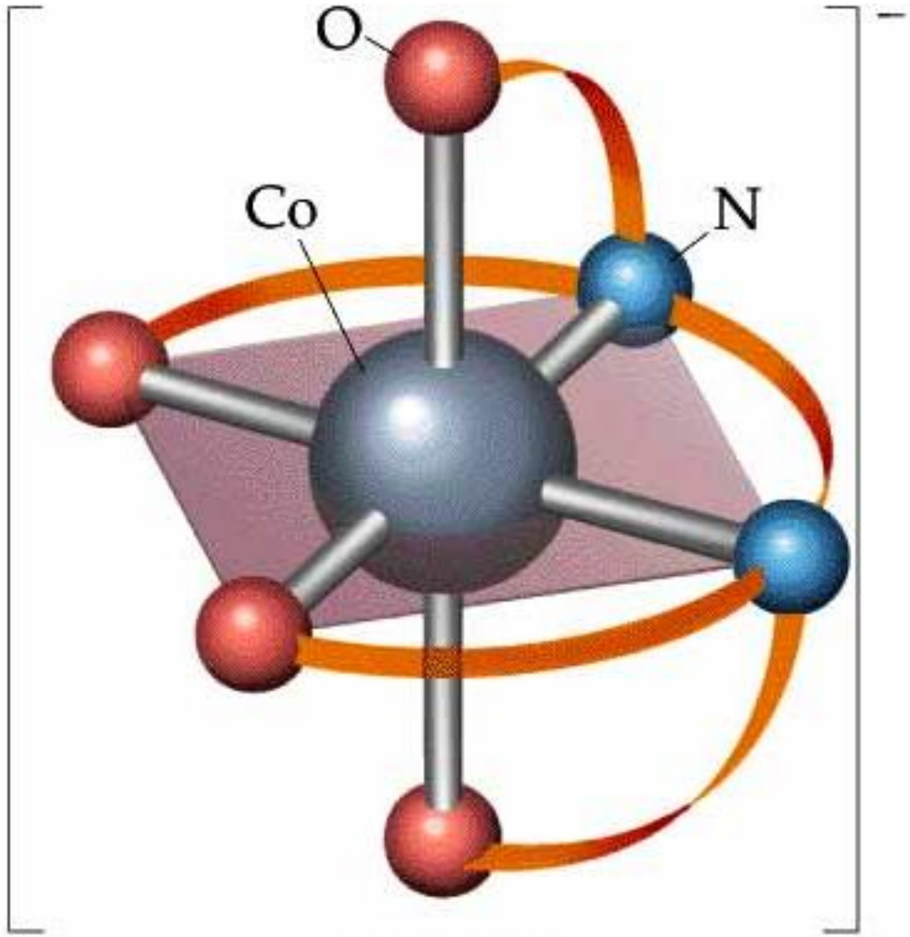
Υποκαταστάτες (Ligands)

EDTA



Υποκαταστάτες (Ligands)

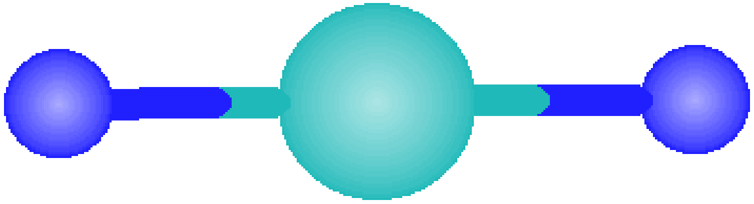
EDTA



CoEDTA^{-}

Κοινές γεωμετρίες συμπλόκων

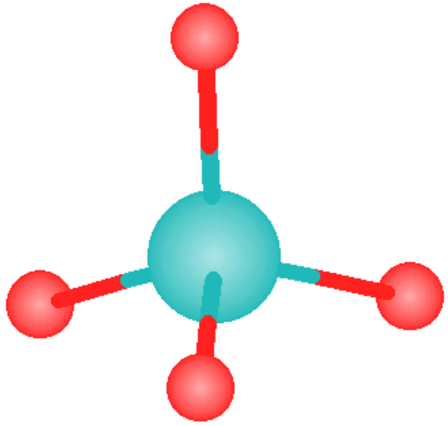
Αριθμός σύνταξης	Γεωμετρία
2	Γραμμική



Π.χ.: $[Ag(NH_3)_2]^+$

Κοινές γεωμετρίες συμπλόκων

Αριθμός σύνταξης	Γεωμετρία
4	τετραεδρική (η πιο κοινή)

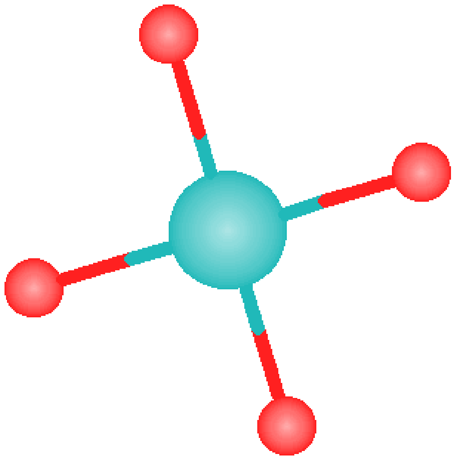


Π.χ.: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[FeCl_4]^-$

Κοινές γεωμετρίες συμπλόκων

Αριθμός σύνταξης	Γεωμετρία
4	Επίπ. τετραγωνική

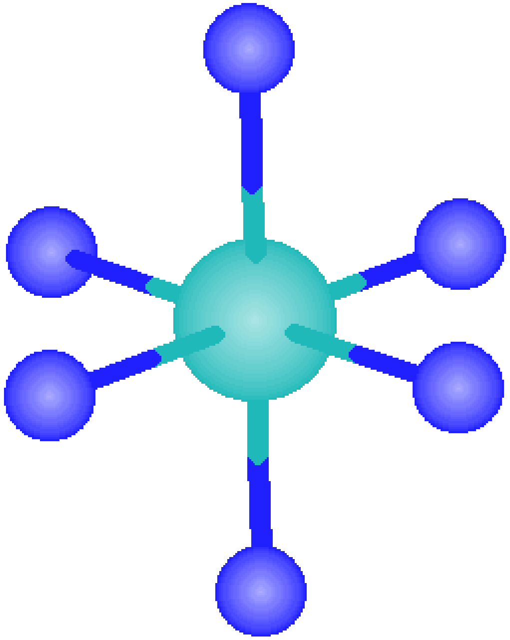
Π.χ.: $[Ni(CN)_4]^{2-}$



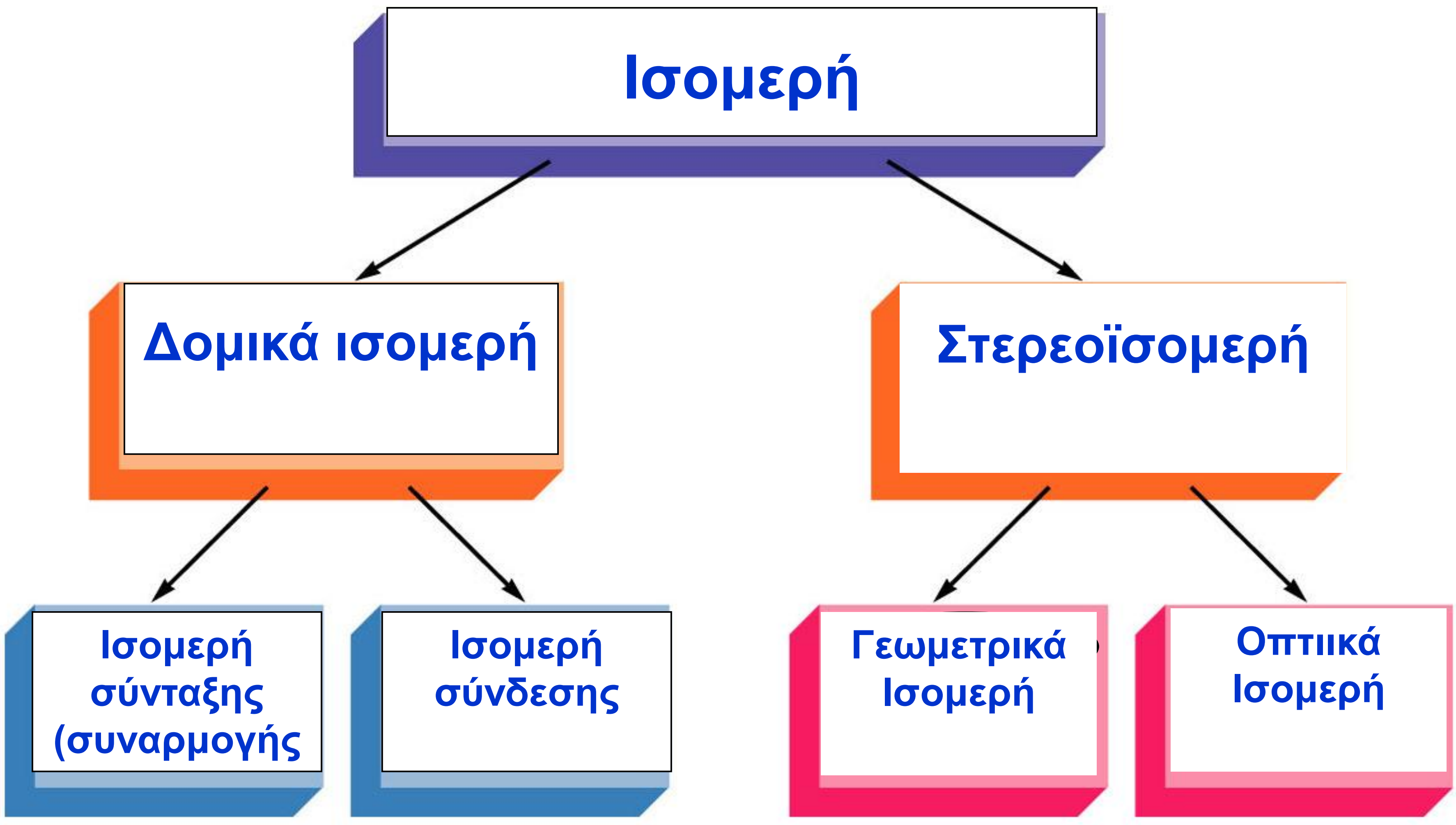
Κοινές γεωμετρίες συμπλόκων

<u>Αριθμός σύνταξης</u> — <u>Γεωμετρία</u>

6 — οκταεδρική



Π.χ.: $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(en)_3]^{3+}$


Ισομερή
Δομικά ισομερή
Στερεοϊσομερή
Ισομερή σύνταξης (συναρμογής
Ισομερή σύνδεσης
Γεωμετρικά Ισομερή
Οπτικά Ισομερή

Δομικά ισομερή

Structural isomers (different bonds)

Ισομερή συναρμογής

Coordination isomerism

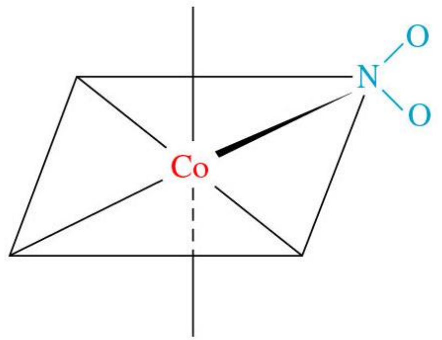
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

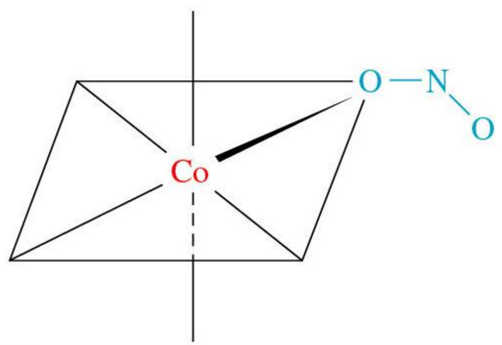
vs.

$[Cr(H_20)_5Cl]Cl_2 \cdot H_20$

Ισομερή σύνδεσης

Linkage isomerism



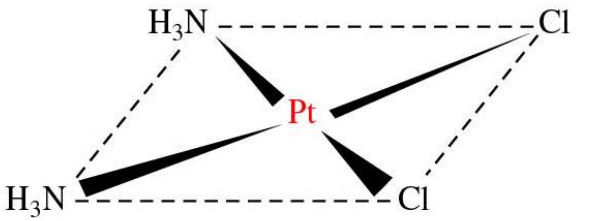


Στερεοϊσομερή

(same bonds, different spatial arrangements)

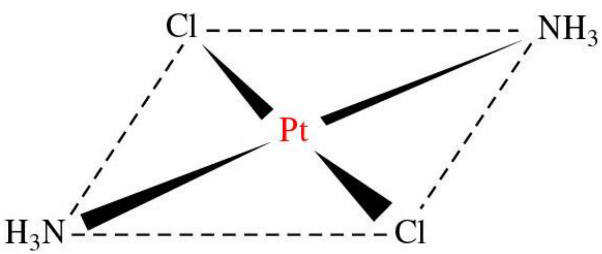
Γεωμετρικά ισομερή

Geometric (*cis-trans*) isomerism



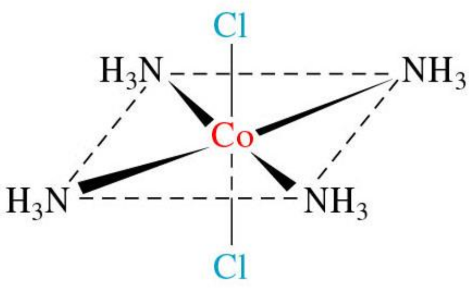
(a)

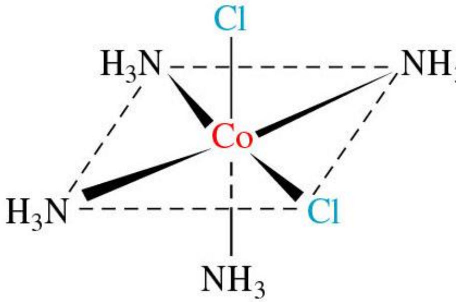
cis

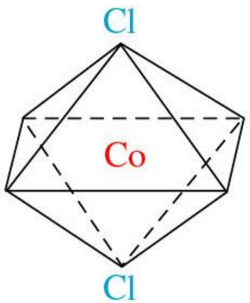


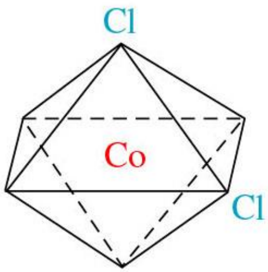
(b)

trans









(a)

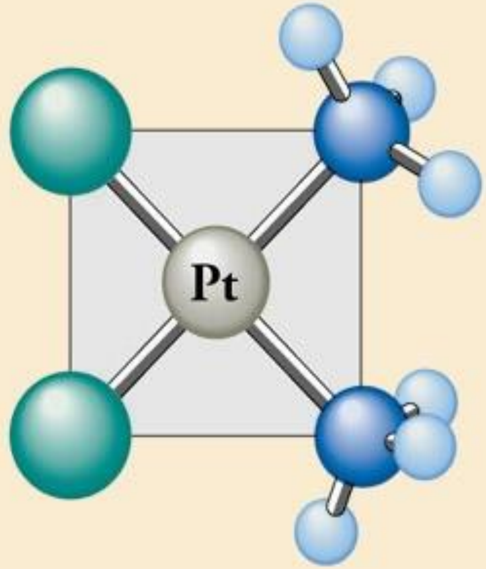
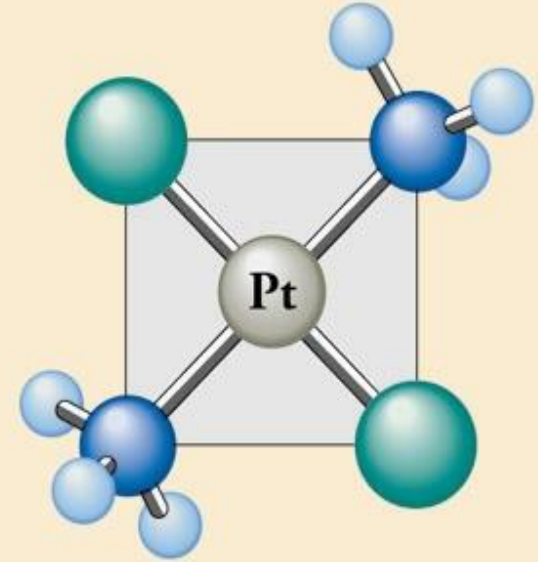
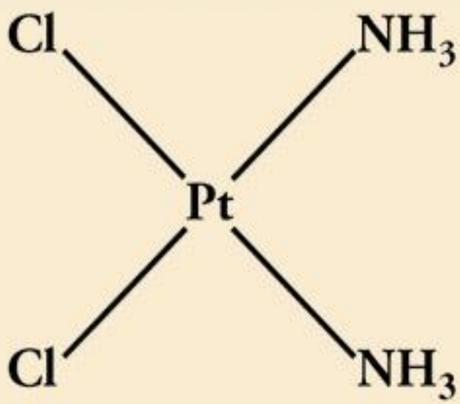
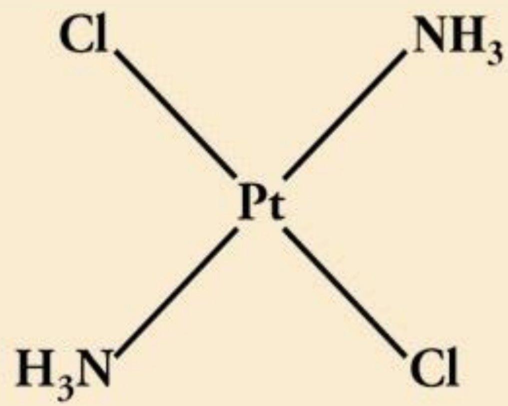
(b)

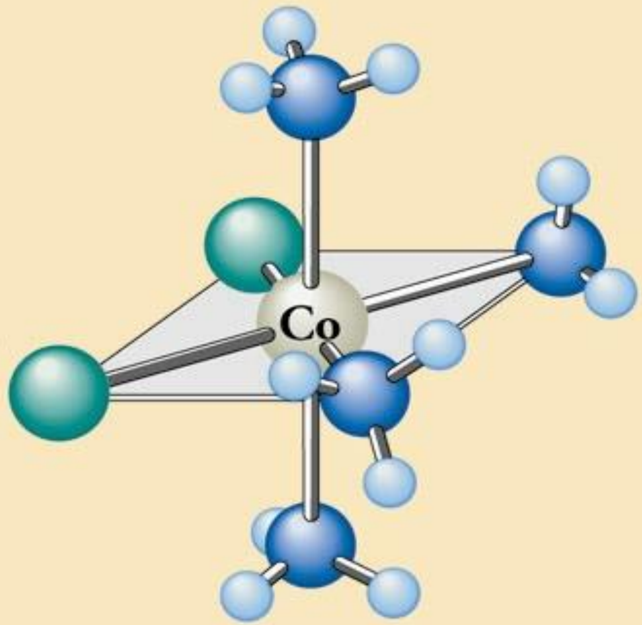
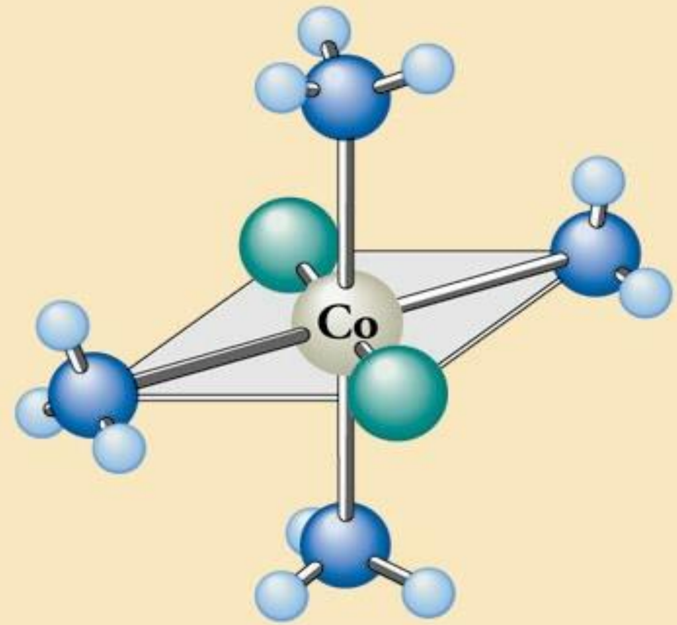
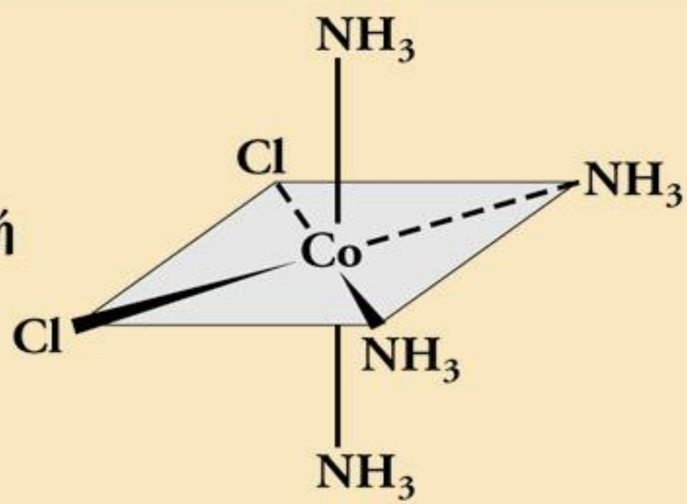
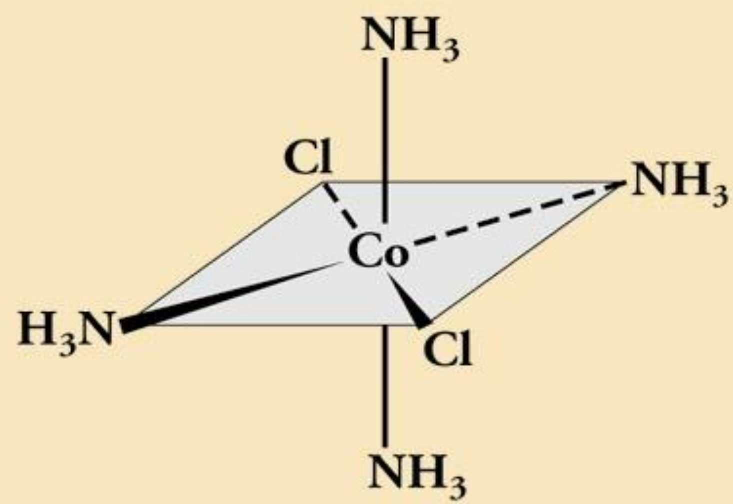
trans

cis

Επίπεδη τετραγωνική

οκταεδρική

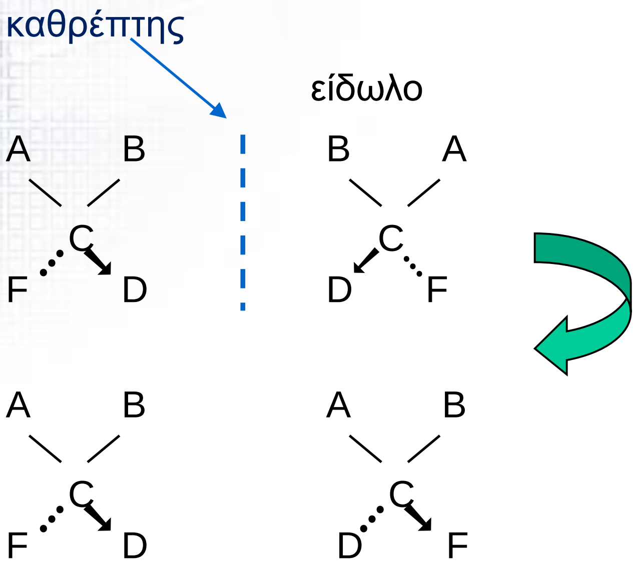
	cis	*trans*
Μοντέλο σφαίρας–ράβδου		
Συντακτικός τύπος		
Χρώμα	Πορτοκαλοκίτρινο	Ωχροκίτρινο
Διαλυτότητα	0,252 g/100 g H_2O	0,037 g/100 g H_2O

	cis	*trans*
Μοντέλο σφαίρας–ράβδου		
Συντομογραφική απεικόνιση		
Χρώμα	Πορφυρό	Πράσινο

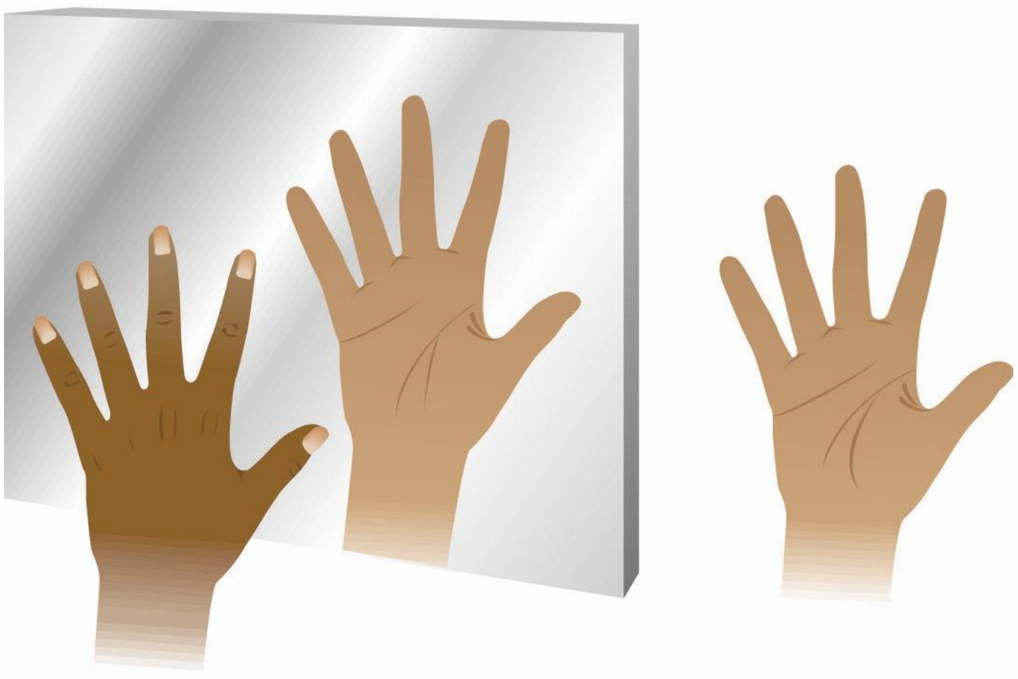
Οπτική ισομέρεια

Επίπ. τετραγωνική - όχι

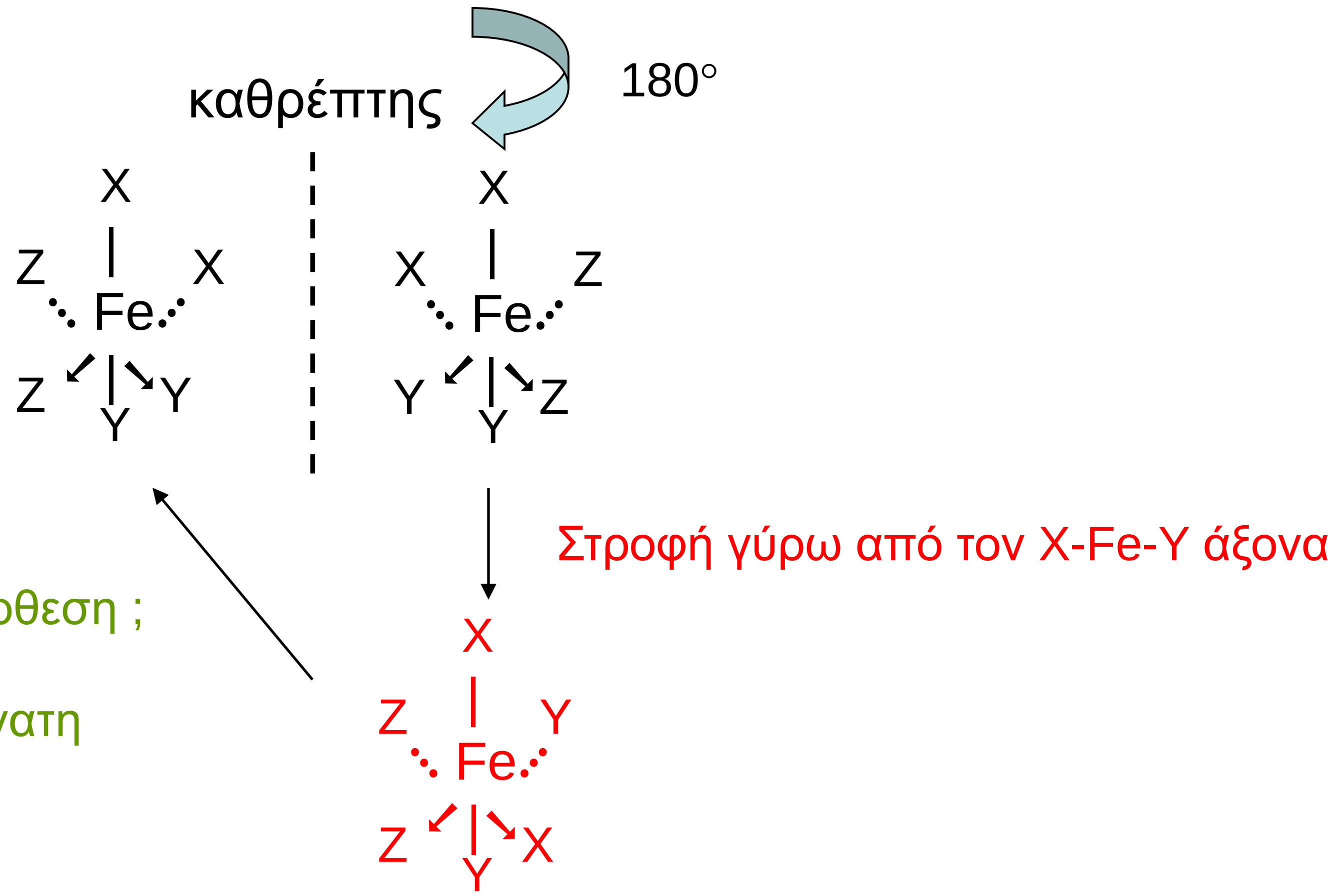
Τετραεδρική - ναί



Αδύνατη η υπέρθεση



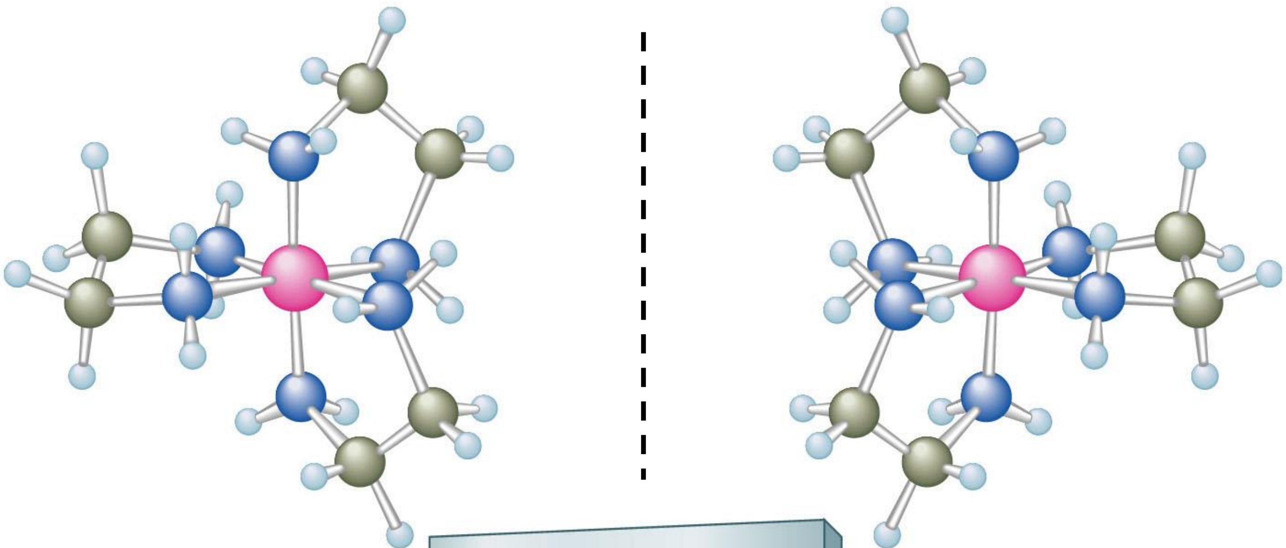
Οκταεδρική: έχει οπτικά ισομερή!!! **$MX_2Y_2Z_2$ & MXYZABC**

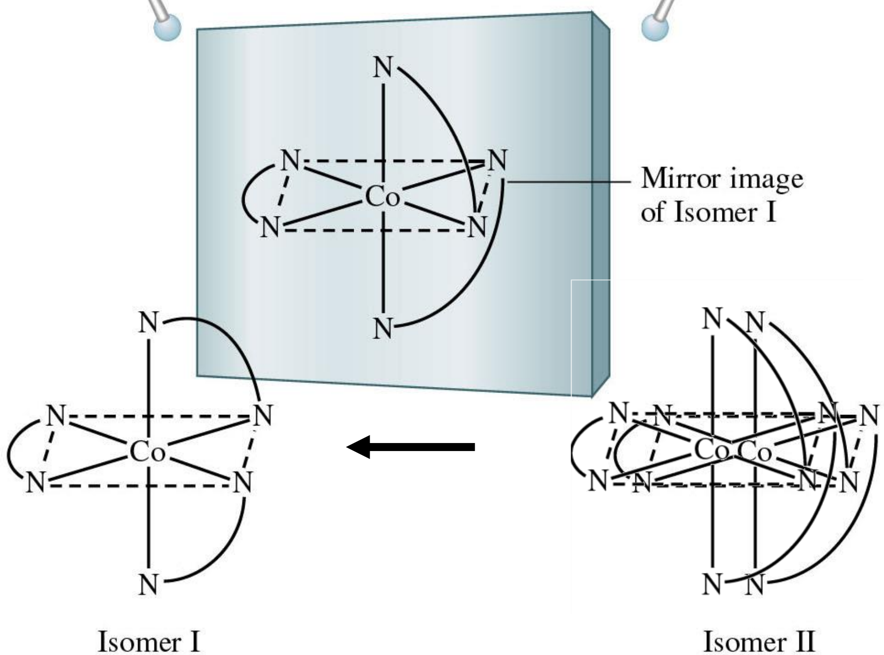


Υπέρθεση ;

Αδύνατη

Οπτική ισομέρεια





Υπέρθεση αδύνατη !

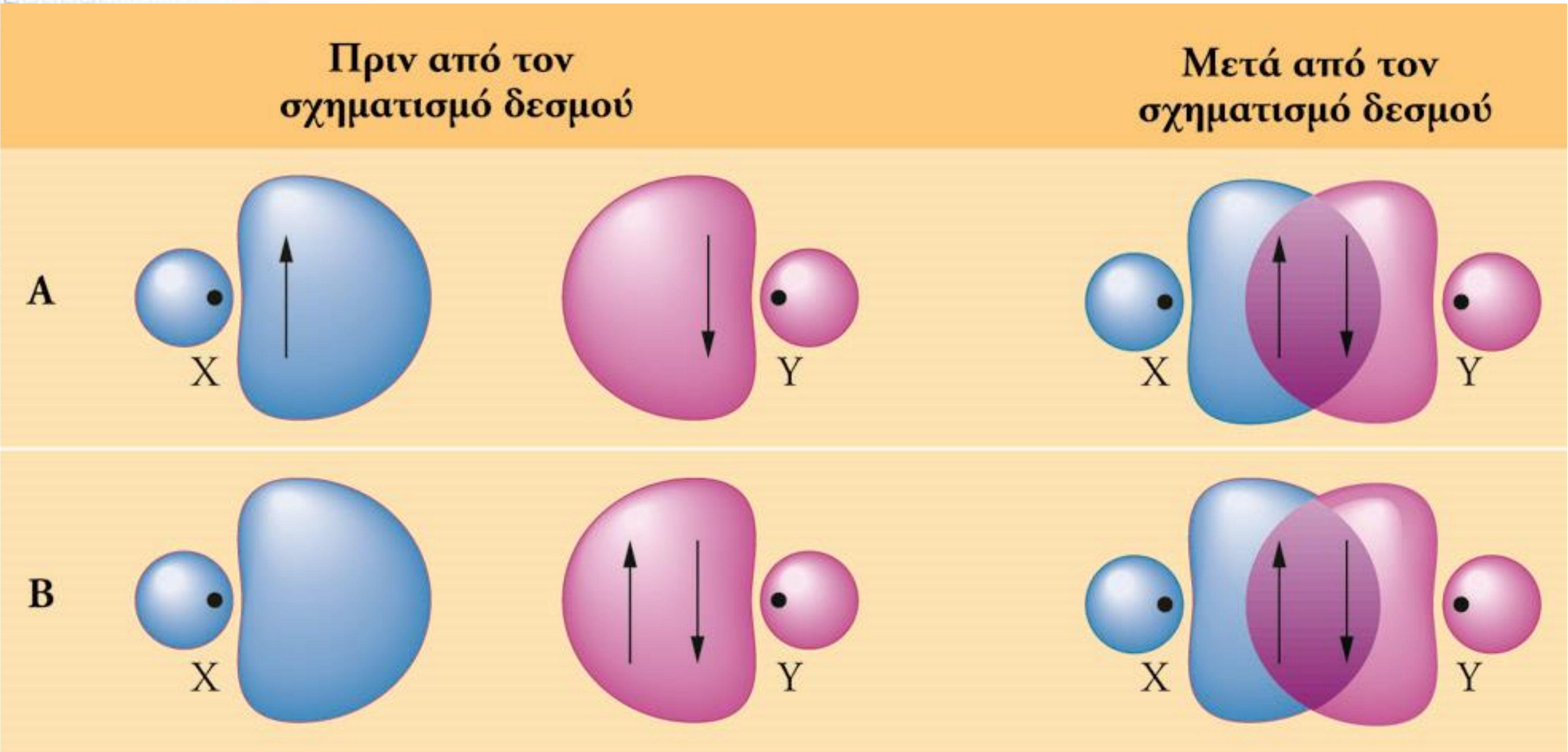
Θεωρία δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

- Οι υποκαταστάτες (Ligands - Lewis βάσεις) σχηματίζουν δεσμούς (coordinate covalent bonds) με τα μεταλλικά κέντρα (Lewis οξέα).
- Το τροχιακό του υποκαταστάτη που περιέχει τα $2e^{-}$ επικαλύπτεται με ένα μη κατειλημμένο τροχιακό του μεταλλικού ατόμου.
- Σχέση υβριδισμού, μοριακής γεωμετρίας και μαγνητισμού.
- Εξήγηση των χρωμάτων των συμπλόκων ιόντων.

π.χ., $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$

Θεωρία δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

- Το τροχιακό του υποκαταστάτη που περιέχει τα 2e⁻ επικαλύπτεται με ένα <u>μη κατειλημμένο</u> τροχιακό του μεταλλικού ατόμου.



Θεωρία δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

- Μέταλλο ή μεταλλικό ιόν: οξύ Lewis
- Ligand: βάση Lewis
- Υβριδισμός *s*, *p*, *d* τροχιακών

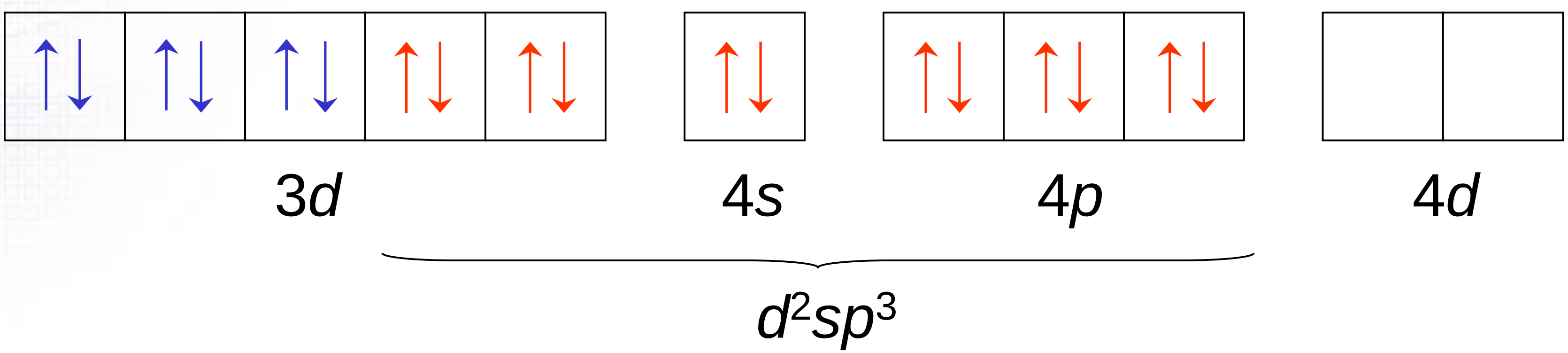
Α.Σ.	*Γεωμετρία*	*Υβρίδια*
4	τετραεδρική	sp^3
4	Επίπ. τετραγωνική	dsp^2
5	Τριγ. διπυραμιδική	dsp^3 or sp^3d
6	οκταεδρική	d^2sp^3 or sp^3d^2

Θεωρία δεσμού σθένους

Π.χ. : $[Co(\ddot{N}H_3)_6]^{3+}$, διαμαγνητικό

Co [Ar] $3d^7\ 4s^2$

Co^{3+} [Ar] $3d^6$



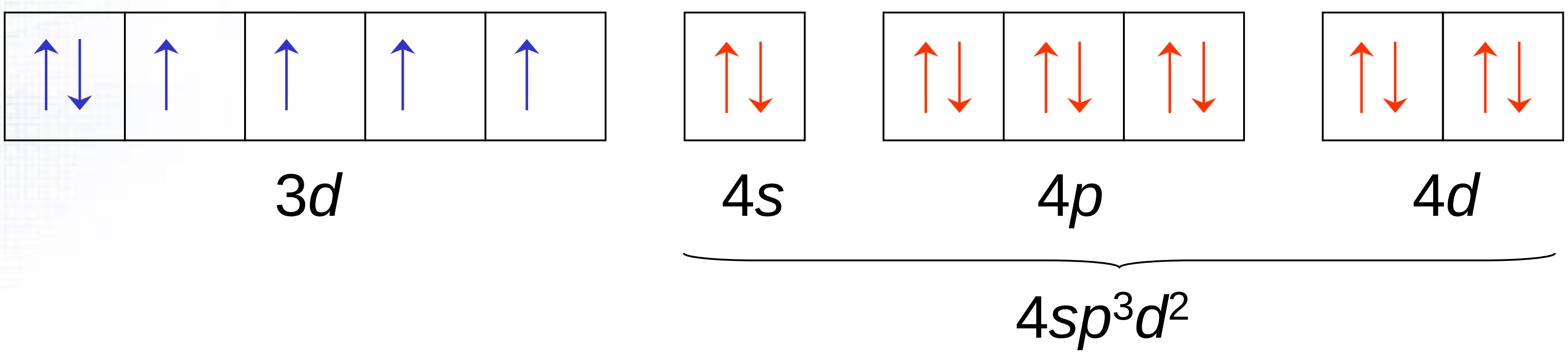
οκταεδρική

Θεωρία δεσμού σθένους

Π.χ.: $[CoF_6]^{3-}$, παραμαγνητικό

Co $[Ar]\ 3d^7\ 4s^2$

Co^{3+} $[Ar]\ 3d^6$

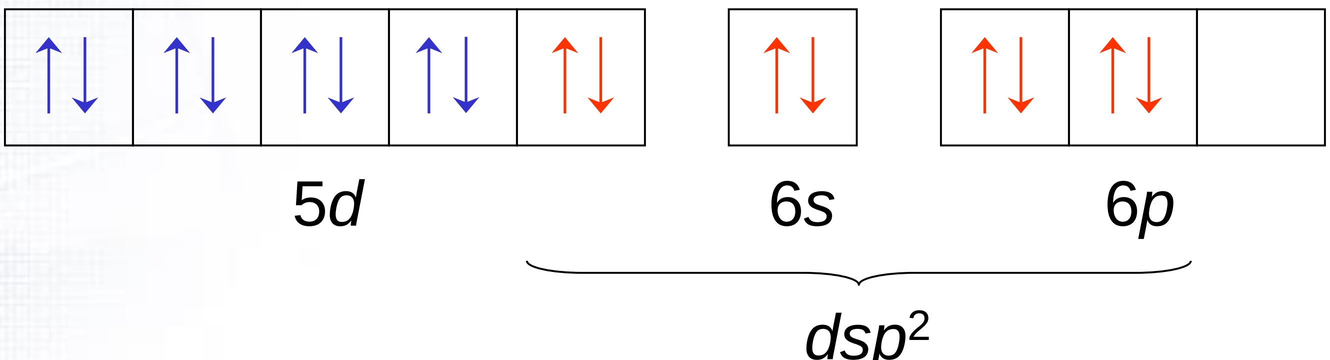


οκταεδρική

Θεωρία δεσμού σθένους

Π.χ.: $[PtCl_4]^{2-}$, διαμαγνητικό

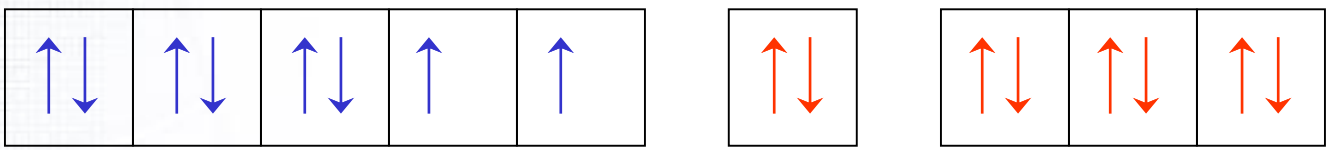
Pt^{2+} [Xe] $4f^{14}\ 5d^{8}$



Επίπ. τετραγωνική

Θεωρία δεσμού σθένους

Π.χ.: $[NiCl_4]^{2-}$, Ni^{2+} [Ar] $3d^8$, παραμαγνητικό



$3d$ $\quad$ $\underbrace{4s \quad 4p}_{4sp^3}$

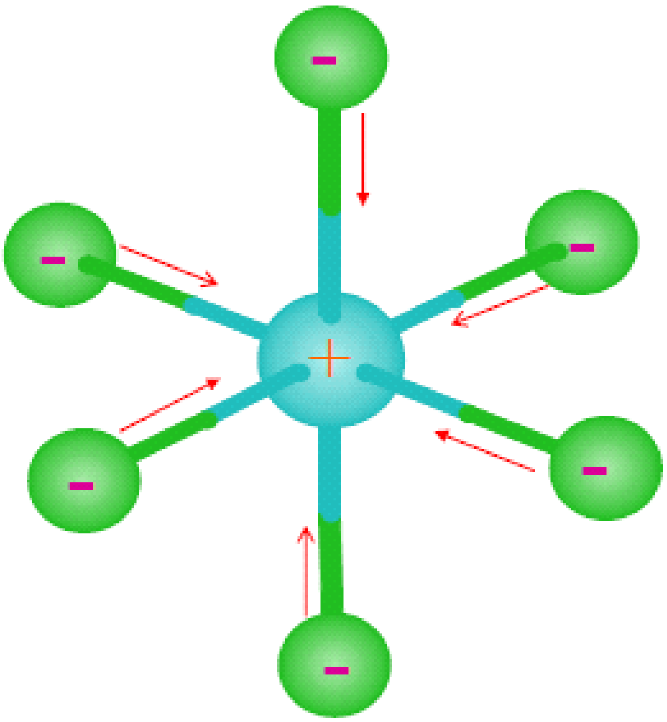
τετραεδρική

Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

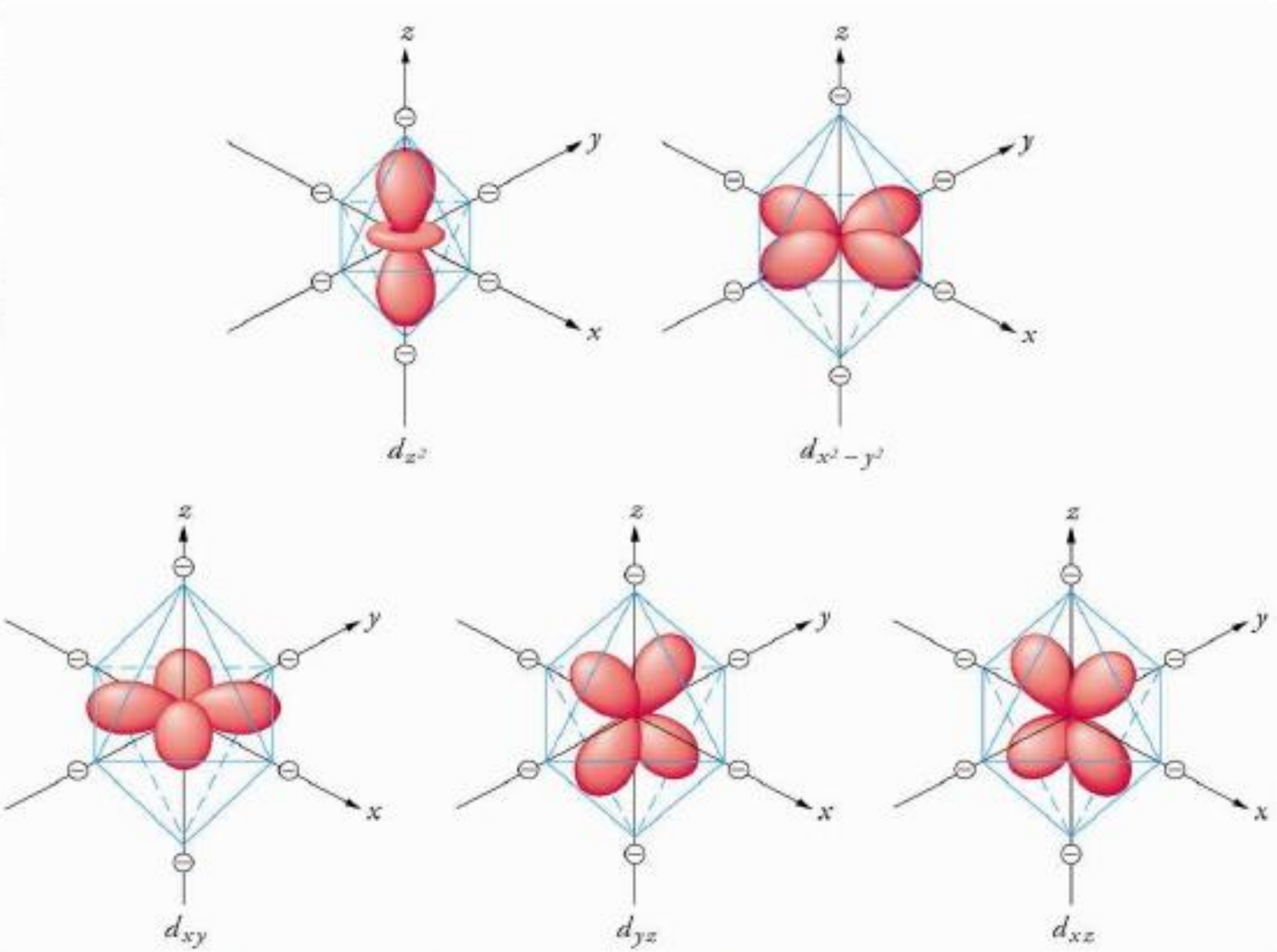
- Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου
  - Μοντέλο ερμηνείας δεσμού των ενώσεων συναρμογής
    - Εξηγεί τις ιδιότητες των ενώσεων συναρμογής
  - Εστιάζεται στα ηλεκτρόνια των d-τροχιακών
  - Ligands = σημειακά αρνητικά φορτία
  - Προϋποθέτει ιοντικό δεσμό
    - Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

- Θεωρούμε μια οκταεδρική διάταξη των αρνητικών φορτίων των ligands γύρω από το θετικά φορτισμένο μέταλλο.
- Αναπτύσσονται απώσεις μεταξύ των ligands και των 5 d τροχιακών και αίρεται ο εκφυλισμός των d τροχιακών.
- Τα 5 d τροχιακά δεν έχουν πλέον την ίδια ενέργεια.

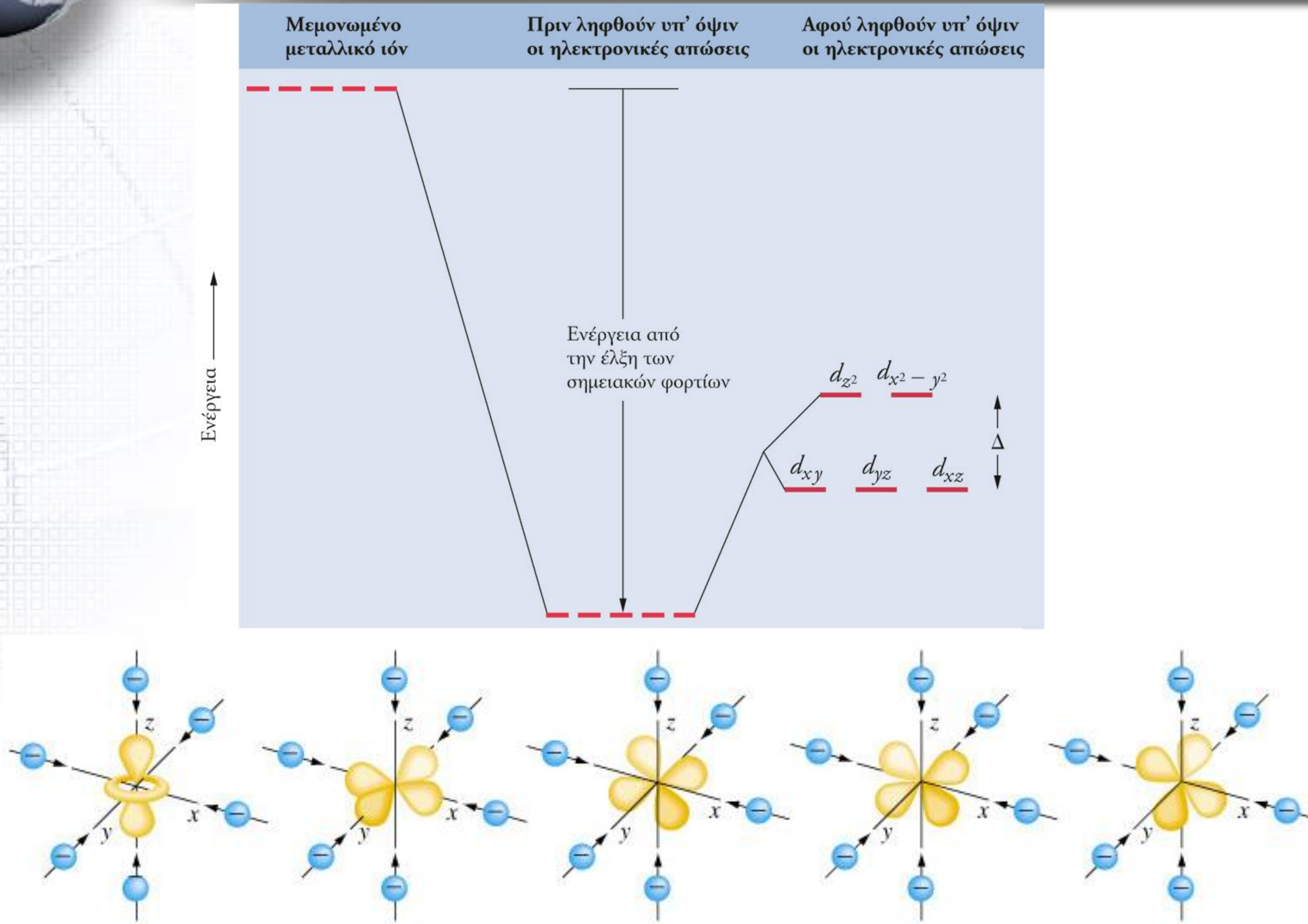


Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου



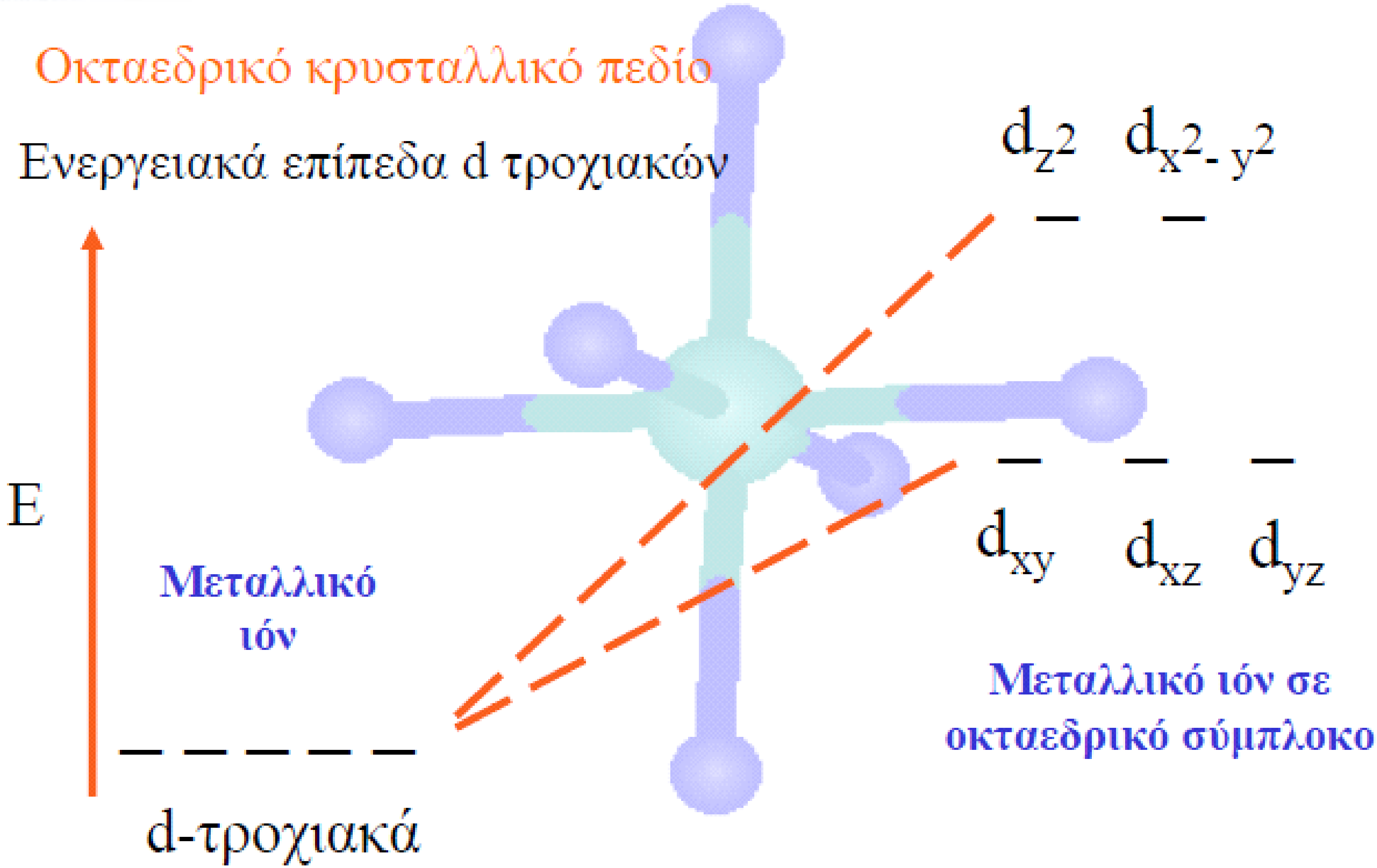
Τα *dxy, dyz,* and *dxz* είναι στη διχοτόμο των αξόνων και υπάρχει μικρότερη άπωση μεταξύ αυτών και των φορτίων των ligands

Οκταεδρικά σύμπλοκα - ενέργειες *d*-τροχιακών



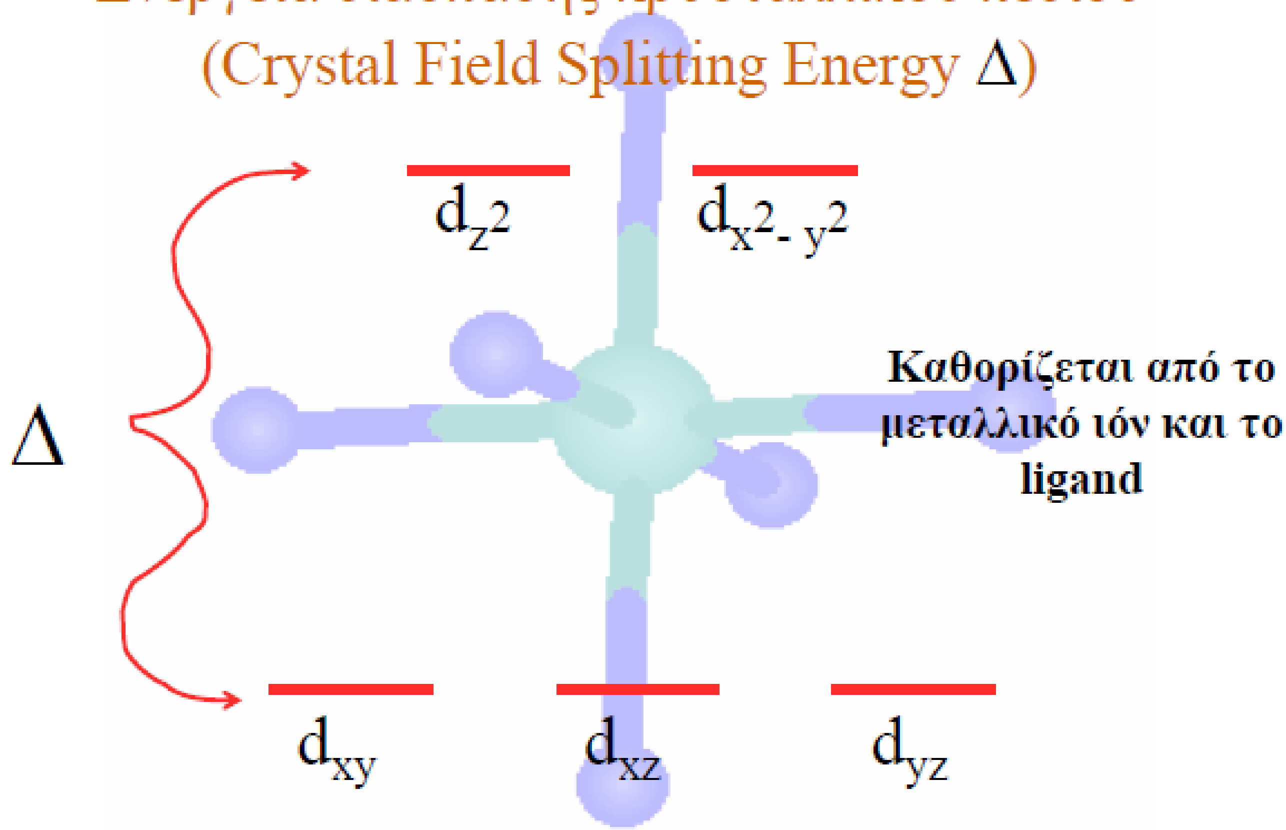
(a) d_{z^2} (b) $d_{x^2-y^2}$ (c) d_{xy} (d) d_{xz} (e) d_{y^2}

Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

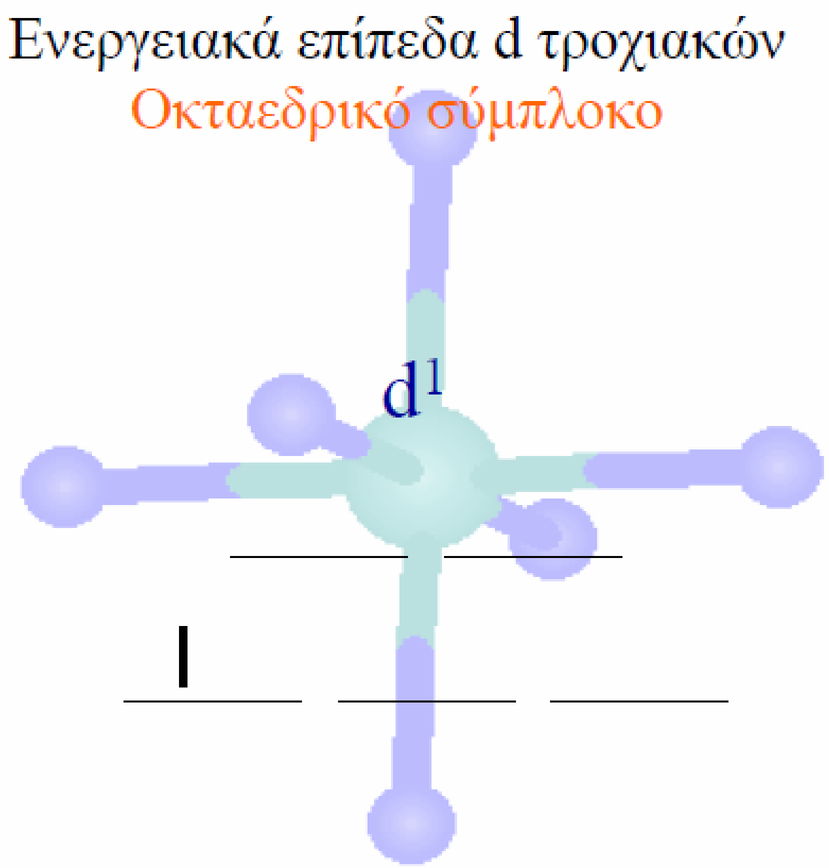


Οκταεδρικά σύμπλοκα ενέργειες *d*-τροχιακών

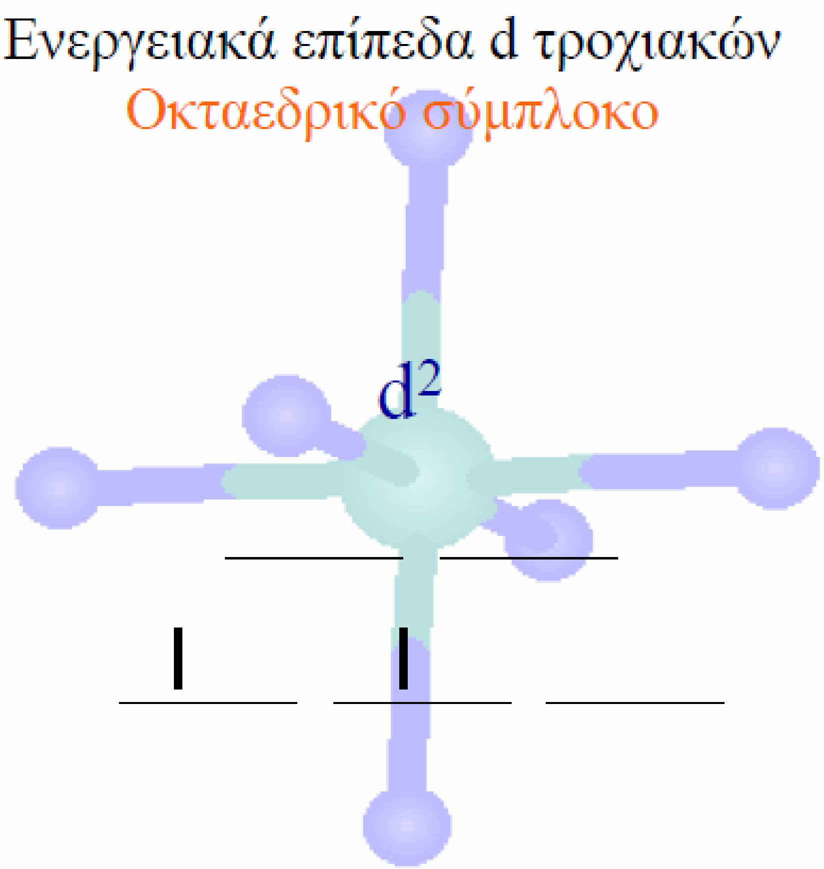
Ενέργεια διάσπασης κρυσταλλικού πεδίου
(Crystal Field Splitting Energy Δ)



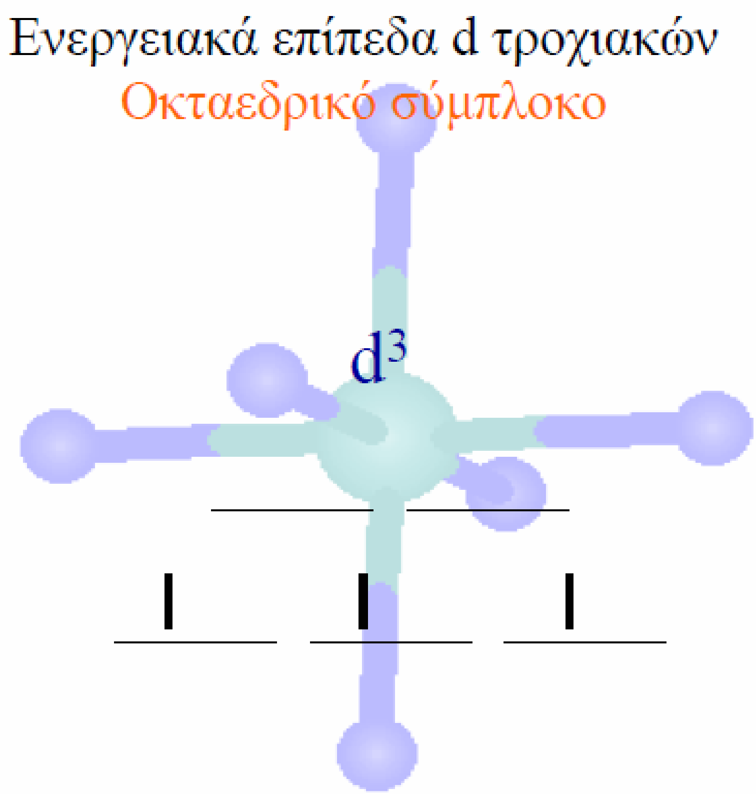
Οκταεδρικά σύμπλοκα ενέργειες *d*-τροχιακών



Οκταεδρικά σύμπλοκα ενέργειες *d*-τροχιακών



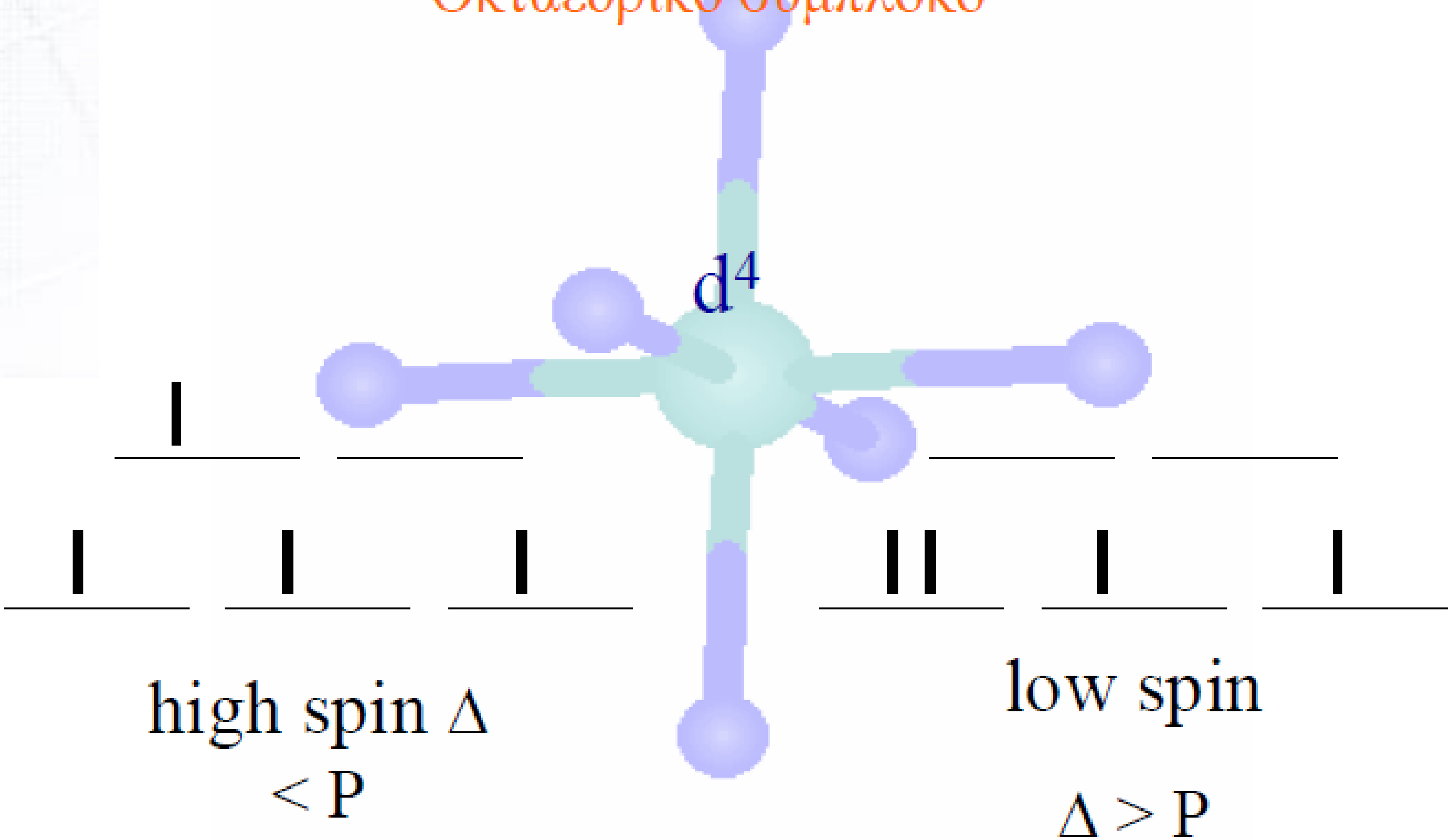
Οκταεδρικά σύμπλοκα ενέργειες *d*-τροχιακών



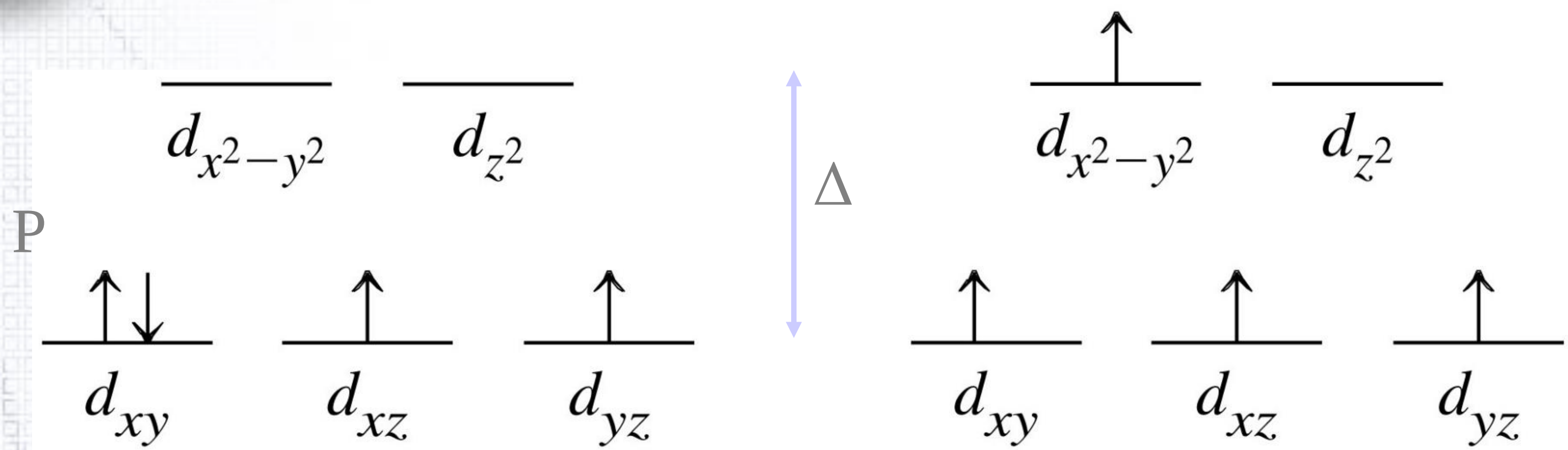
Οκταεδρικά σύμπλοκα ενέργειες *d*-τροχιακών

Ενεργειακά επίπεδα d τροχιακών

Οκταεδρικό σύμπλοκο



Ηλεκτρονική διαμόρφωση σε *d*-τροχιακά



Κανόνας Hund

ενέργεια σύζευξης P

(pairing energy considerations)

$\Delta > P$

χαμηλού spin d^4

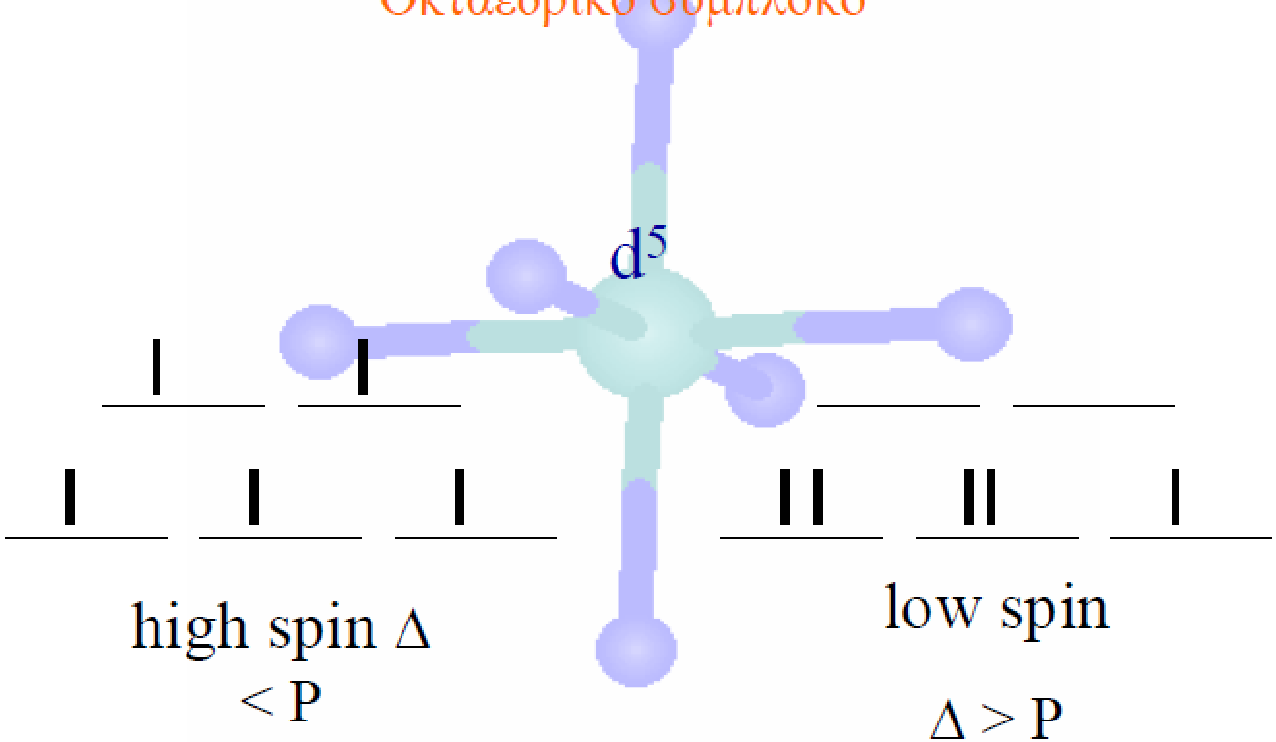
$\Delta < P$

υψηλού spin d^4

Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Ενεργειακά επίπεδα d τροχιακών

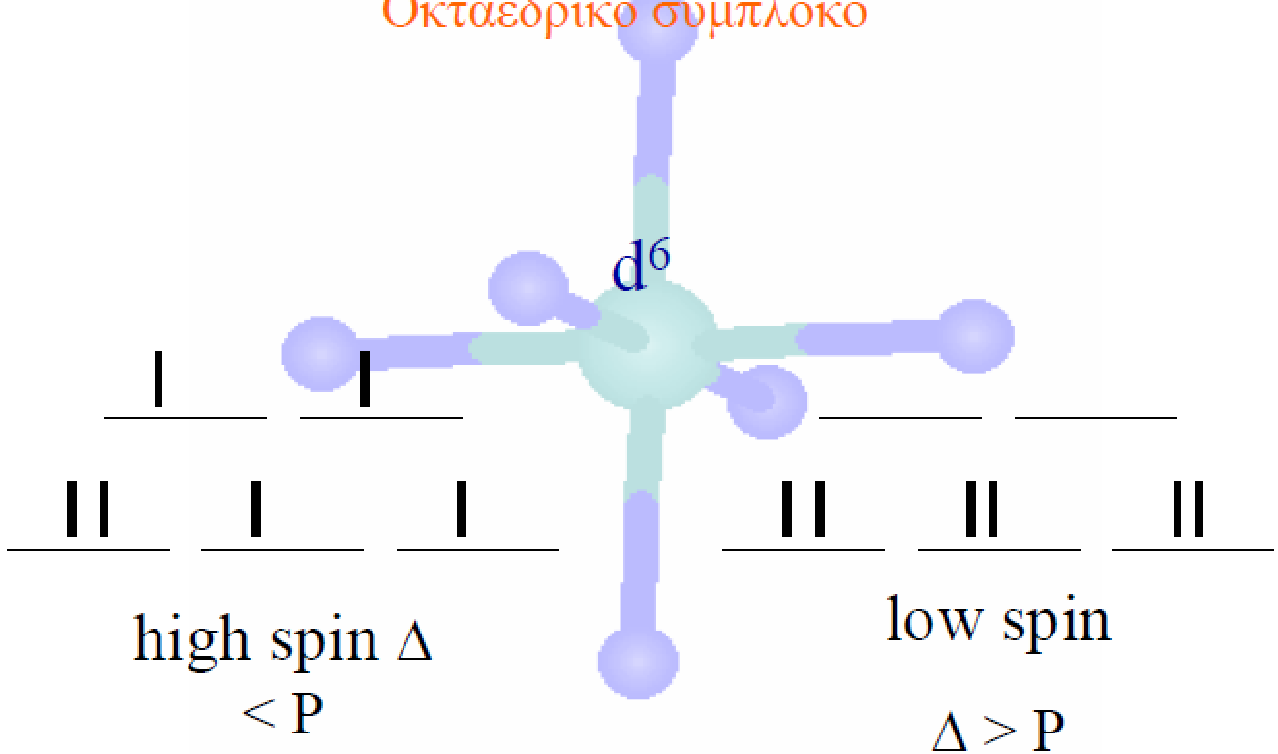
Οκταεδρικό σύμπλοκο



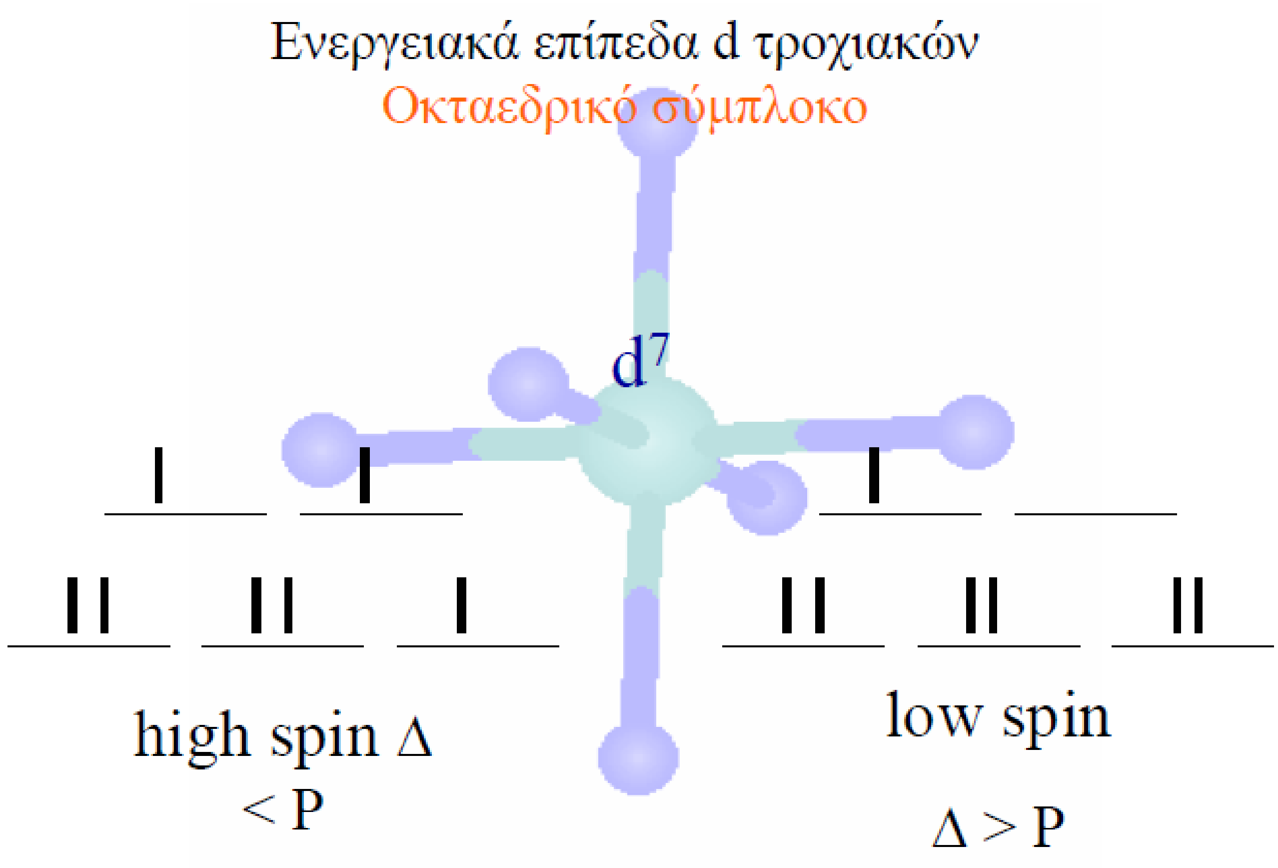
Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Ενεργειακά επίπεδα d τροχιακών

Οκταεδρικό σύμπλοκο



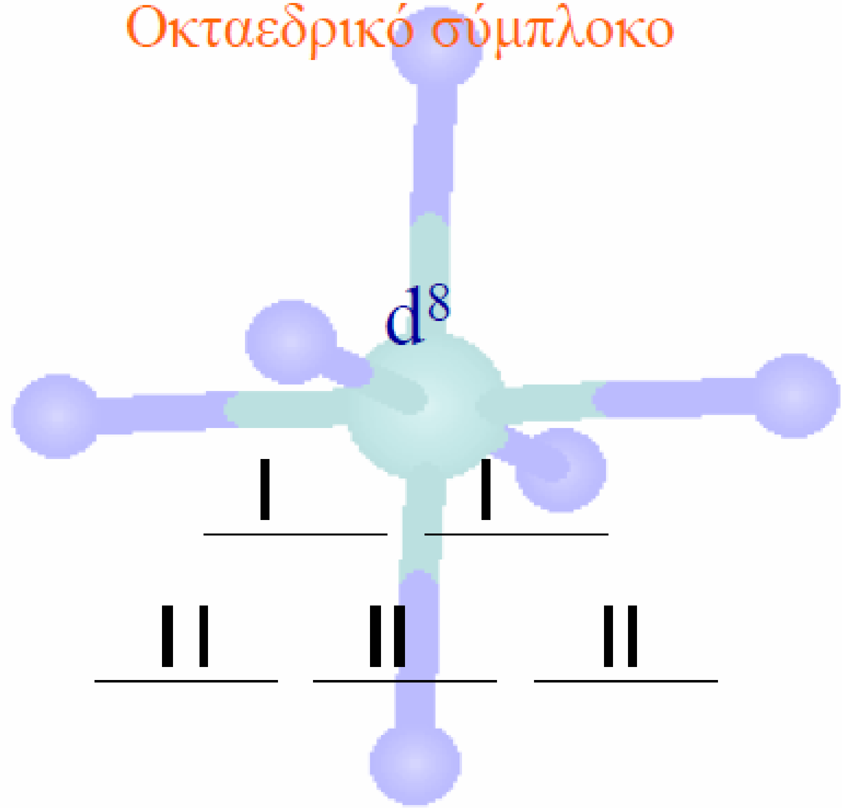
Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου



Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Ενεργειακά επίπεδα d τροχιακών

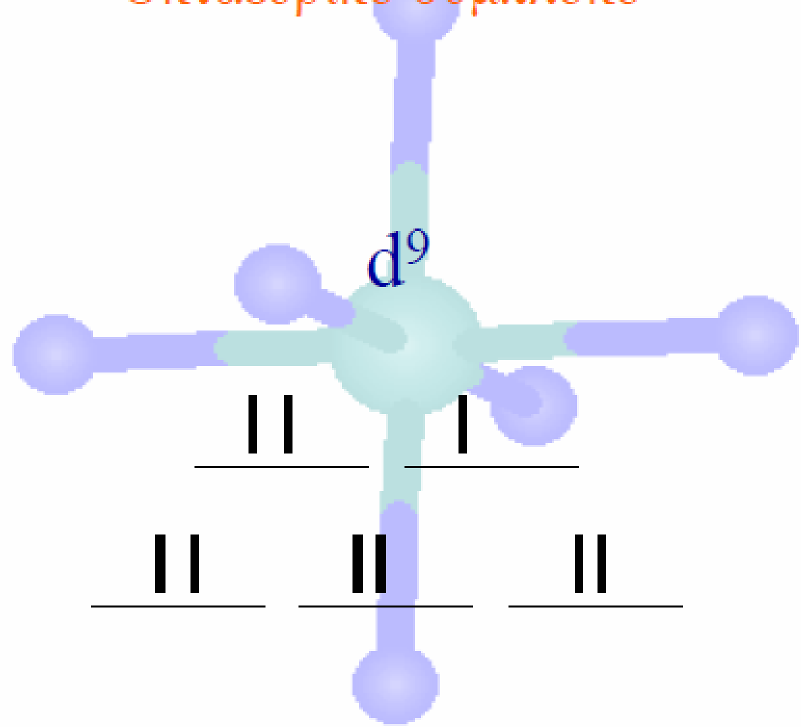
Οκταεδρικό σύμπλοκο



Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Ενεργειακά επίπεδα d τροχιακών

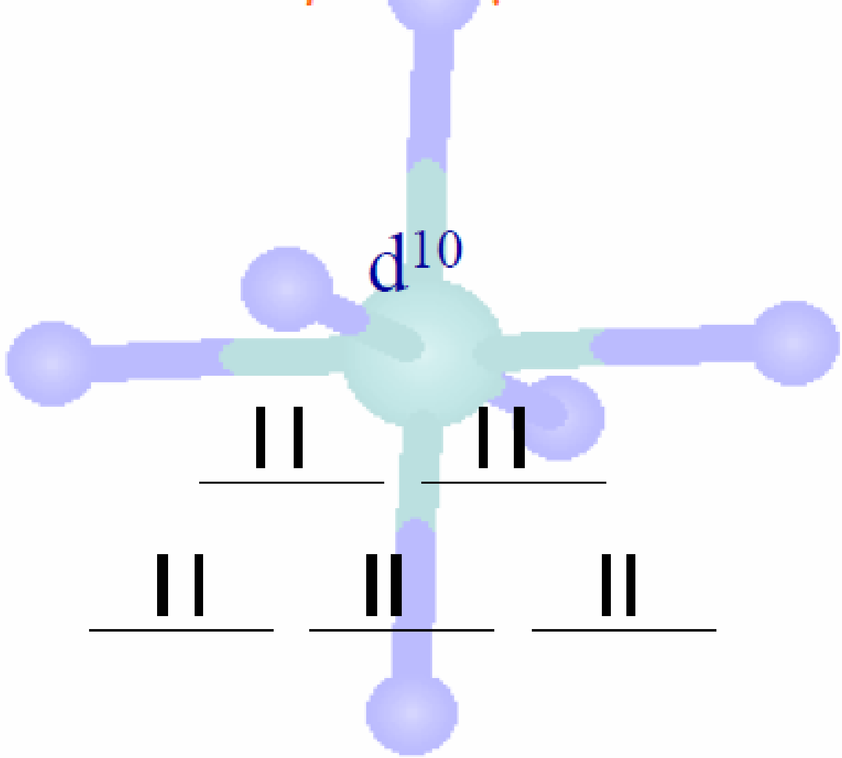
Οκταεδρικό σύμπλοκο



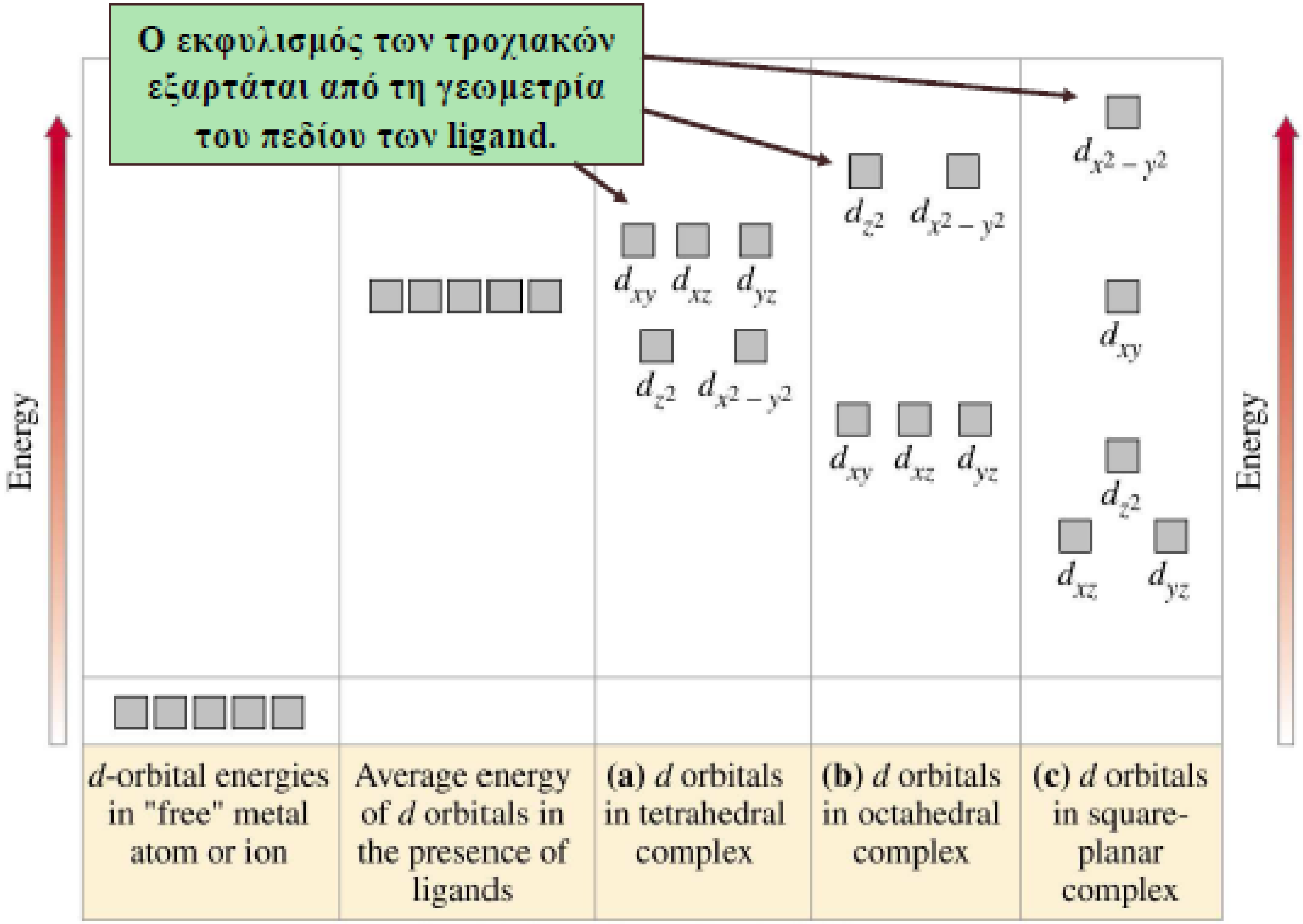
Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Ενεργειακά επίπεδα d τροχιακών

Οκταεδρικό σύμπλοκο



Δεσμοί στίς σύμπλοκες ενώσεις: Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου



Φασματοχημική σειρά

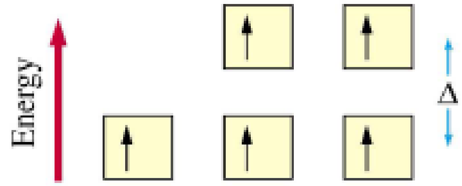
Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Η *φασματοχημική σειρά* δείχνει τη σχετική ικανότητα των ligands να διασπούν τα ενεργειακά επίπεδα των *d*-τροχιακών.

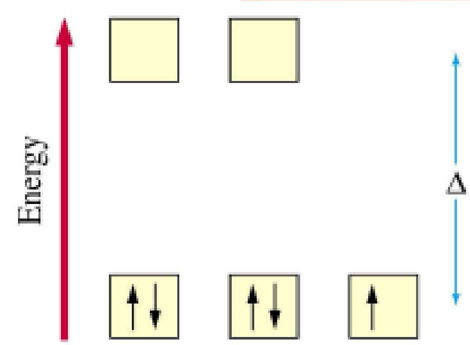
Field strength: Strong → Weak

$CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

d-Level splitting, Δ: Large → Small



Fe^{3+} in $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$
A high-spin complex



Fe^{3+} in $[Fe(CN)_6]^{3-}$
A low-spin complex

Φασματοχημική σειρά

Μεγάλη Δ

Ligands ισχυρού πεδίου

(ισχυρής σύνδεσης)

$CN^- > NO_2^- > SO_3^{2-} > en > NH_3 > C_2O_4^{2-} > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NCS^- > I^-$

Αυξανόμενο Δ

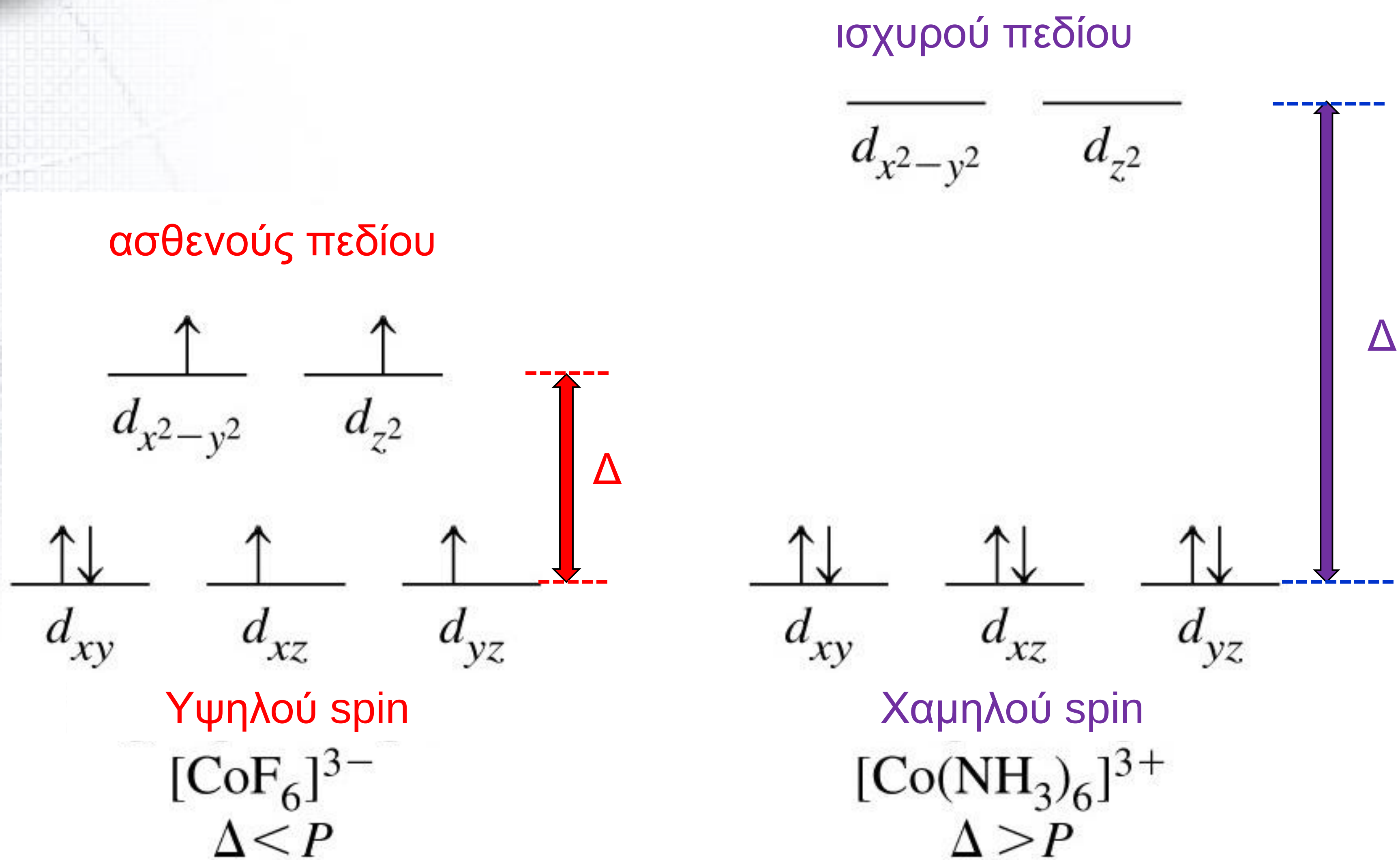
Μικρή Δ

Ligands ασθενούς πεδίου

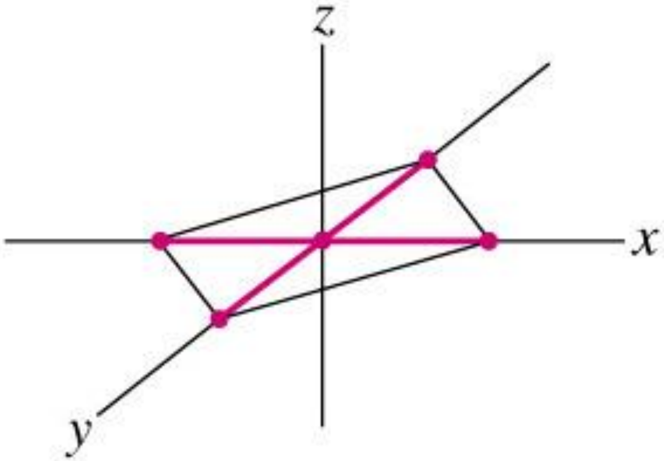
(ασθενούς σύνδεσης)

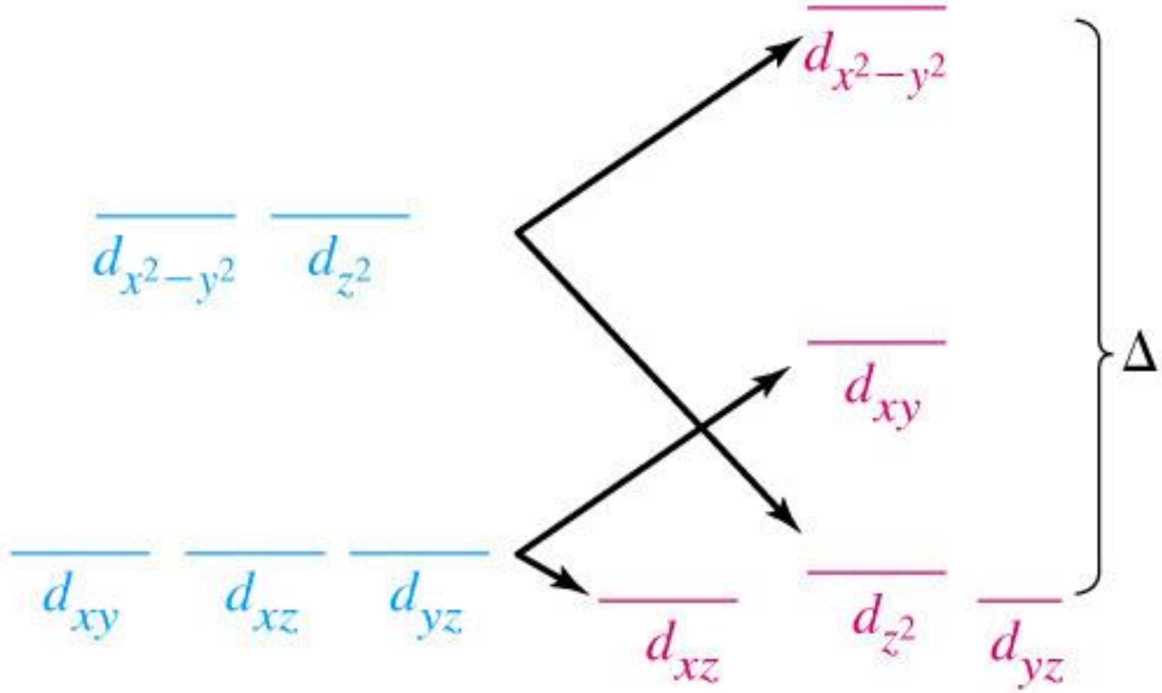
Ligands ασθενούς και ισχυρού πεδίου

d^6 σύμπλοκα:



Επίπεδο τετραγωνικό κρυσταλλικό πεδίο

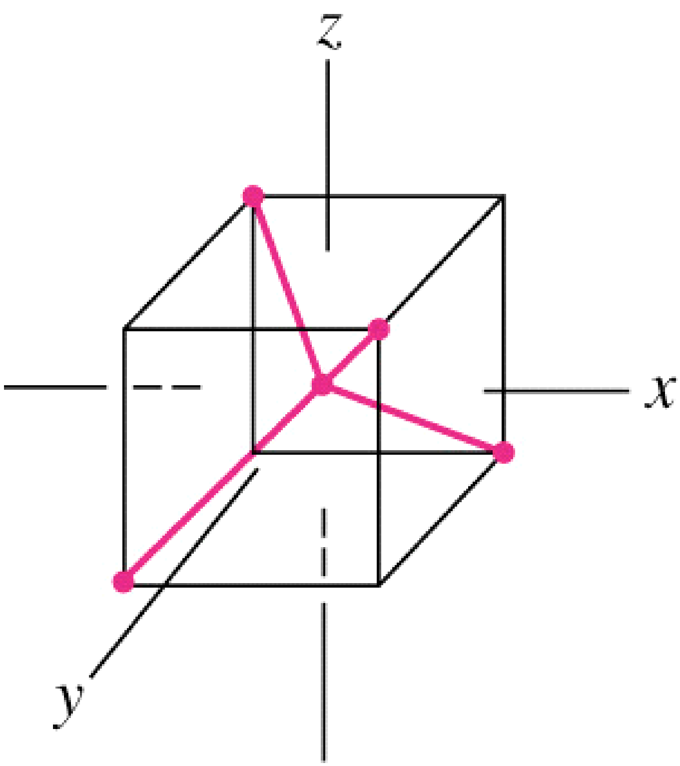


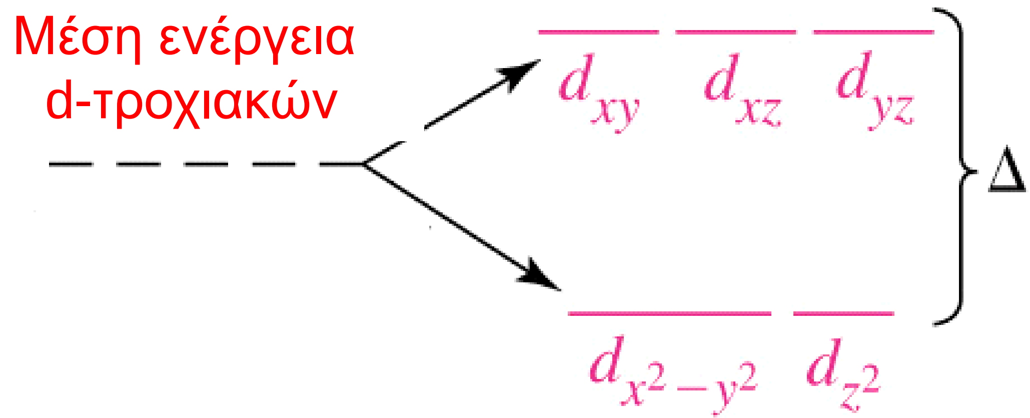


Οκταεδρικό

Επίπεδο τετραγωνικό

Τετραεδρικό κρυσταλλικό πεδίο



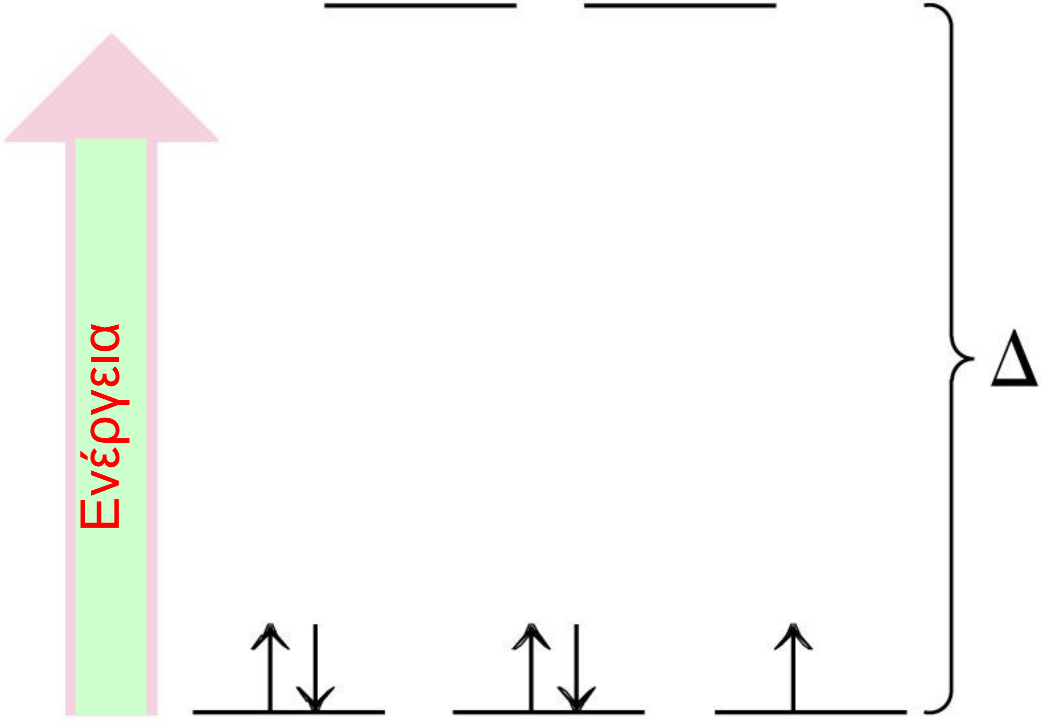


Π.χ.

Πόσα μονήρη e υπάρχουν στο $[Fe(CN)_6]^{3-}$;

Fe $[Ar]3d^6 4s^2$

Fe^{3+} $[Ar]3d^5$



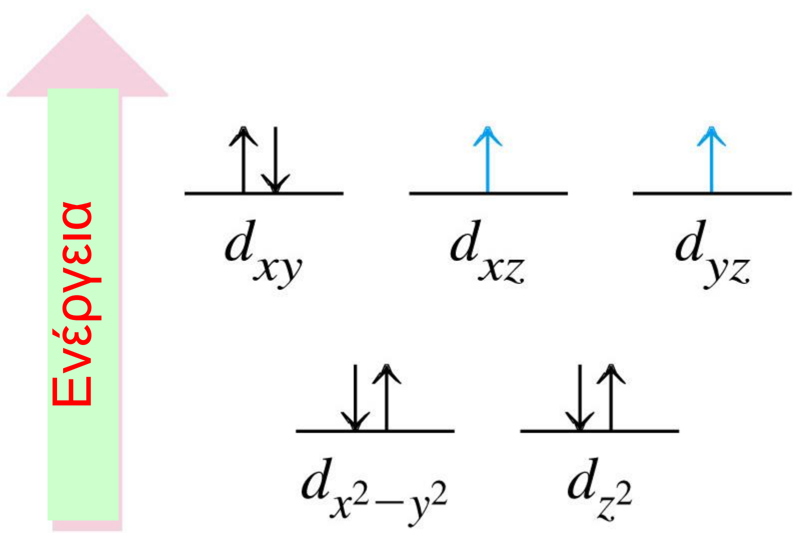
Π.χ.

Το σύμπλοκο ιόν $[Ni(CN_4)]^{2-}$ είναι διαμαγνητικό. Να προβλέψετε τη δομή του.

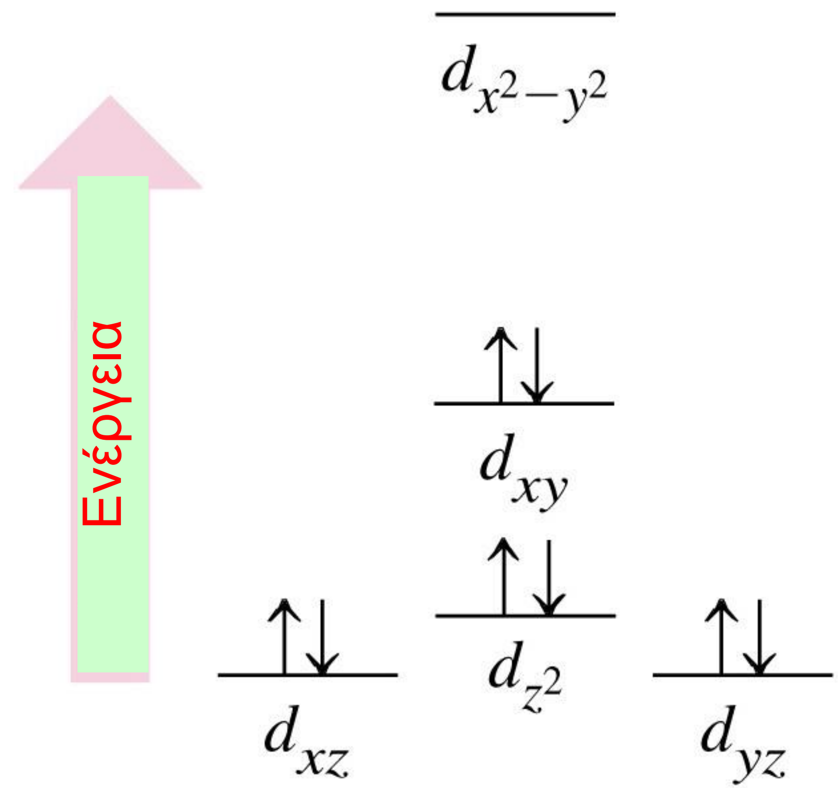
Ni $[Ar]3d^84s^2$

Ni^{2+} $[Ar]3d^8$

Τετραεδρική:



Επίπ. Τετραγωνική:



Ερμηνεία ιδιοτήτων

Α. Χρώμα: Τα σύμπλοκα απορροφούν συνήθως στο ορατό

Ηλεκτρονικές μεταβάσεις d ηλεκτρονίων

Που οφείλονται τα διαφορετικά χρώματα;

Β. Ταχύτητα αντιδράσεων

Γρήγορη αντίδραση $Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \leftrightarrows Cu(H_2O)_4^{2+} + 4NH_4^+$

Αργή αντίδραση $Co(NH_3)_6^{3+} + 6H^+ \leftrightarrows Co(H_2O)_6^{3+} + 6NH_4^+$

Παρ' όλο που $K_{eq} = 3 \times 10^{21}$! ! ! Γιατί;

Γ. Μαγνητικές ιδιότητες μέσω των d ηλεκτρονίων

CoF_6^{3-} παραμαγνητικό αλλά το $Co(NH_3)_6^{3+}$ διαμαγνητικό. Γιατί;

Ερμηνεία ιδιοτήτων

Δ. Δομές ενώσεων συναρμογής

Μπορούμε να εξηγήσουμε αυτές τις δομές;

Μπορούμε να εξηγήσουμε τις αλλαγές στη δομή όταν αλλάζει ο αριθμός οξείδωσης;

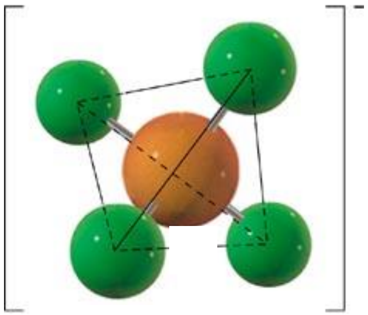
Ε. Σταθερότητα των d τροχιακών

Τα d^0, d^5 είναι σταθερά, όπως και τα d^3, d^6, d^8 ενώ το d^4 είναι ασταθές

Γιατί;

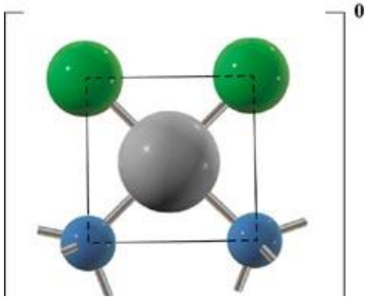
Αριθμός συναρμογής

4



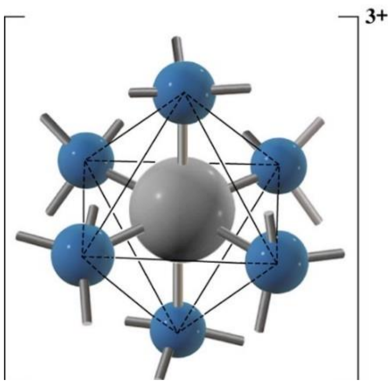
τετραεδρική

4



Επίπεδη τετραγωνική

6



οκταεδρική

Εξήγηση ιδιοτήτων

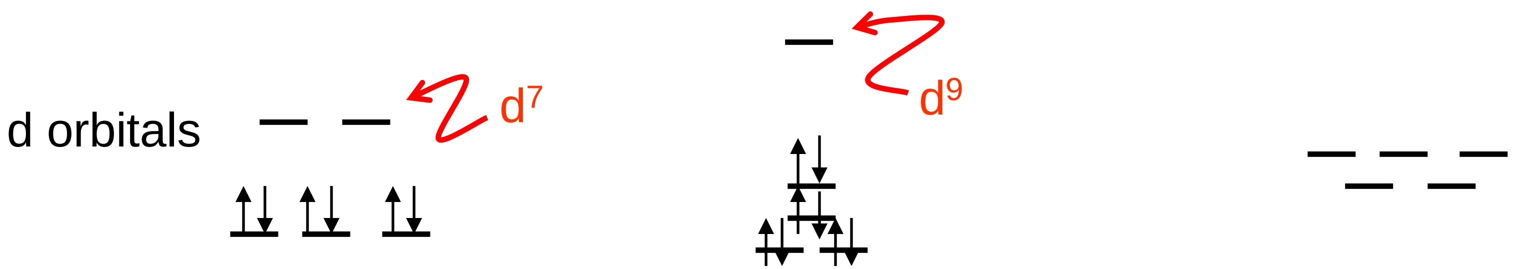
Λαμβάνουμε υπ' όψη :

1) Ο Α.Σ. = 6 ευνοείται έναντι του 4 (ο σχηματισμός δεσμού μειώνει την ενέργεια)
2) Δ_{oct} vs. Δ_{tet} vs. Δ_{sqp} μπορεί να επηρεάσει την ενέργεια
3) Η ισχύς του κρυσταλλικού πεδίου μπορεί να επηρεάσει τις τιμές του Δ (αλληλεπιδράσεις μοριακών τροχιακών)

Δομή

1) Η οκταεδρική δομή ευνοείται (6 δεσμοί)
2) Τα e^- των d-τροχιακών μπορεί να επηρεάσουν τη δομή εξ' αιτίας της υψηλής τους ενέργειας

οκταεδρική **επ. τετραγων.** **τετραεδρική**



d^1 έως d^6 ευνοεί οκταεδρική

d^9, d^{10} ευνοεί οκταεδρική

d^7, d^8 ευνοεί επίπ. τετραγωνική

Τετραεδρική δομή λιγότερο πιθανή
Το Ni αποτελεί εξαίρεση

Π.χ.: Pt^{2+} vs. Pt^{4+}

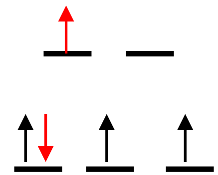
d^8 d^6

Επ. Τετραγ. Οκταεδρ. √

Σταθερή διαμόρφωση d-τροχιακών

d^1, d^2, d^3 μηδενική άπωση e^-

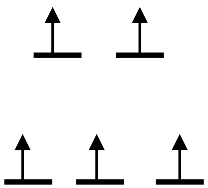
d^4



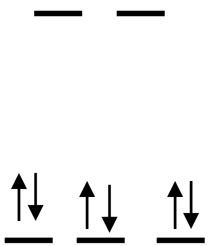
e^- σε σ* τροχιακό

Άπωση e^- - e^-

d^5 ασθενούς πεδίου



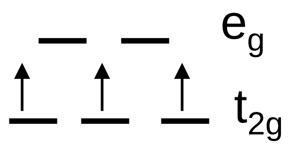
d^6 ισχυρού πεδίου



d^7, d^8 επ. τετραγωνική

Χρώμα: οφείλεται σε ηλεκτρονικές διεγέρσεις d - e⁻

1) Το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το ligand –
(Το Δ ποικίλει - αλληλεπιδράσεις μοριακών τροχιακών)

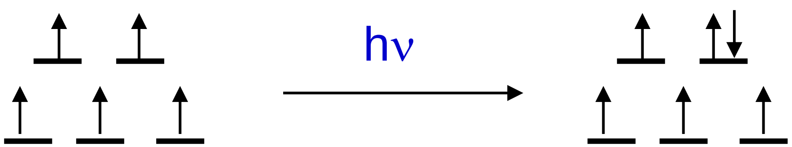


2) Το χρώμα αλλάζει με αλλαγή φορτίου του μετάλλου –
(Δ ποικίλει – αυξανόμενος σ-δεσμός με αυξαν. φορτίο - αυξανόμενη αλληλεπικάλυψη)

3) Οκταεδρικά – ασθενής μετάβαση (ελαφρά χρωμ. ενώσεις)
(το κέντρο συμμετρίας κάνει τη μετάβαση "απαγορευμένη")

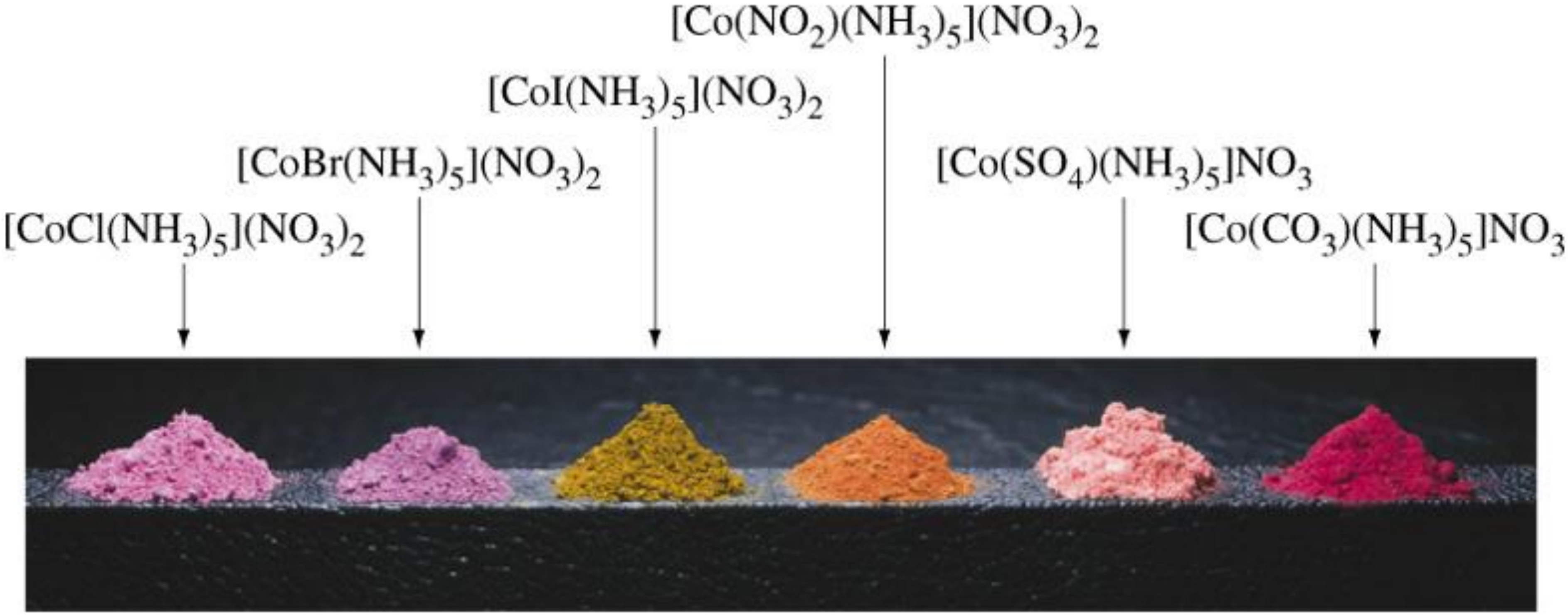
4) Τετραεδρικά – ισχυρή μετάβαση (ισχυρά χρωμ. ενώσεις)
(η έλλειψη κέντρου συμμετρίας κάνει τη μετάβαση "επιτρεπτή")

5) Οι απαγορευμένες μεταβάσεις (Spin Forbidden) είναι ασθενείς:
π.χ. d^5 ασθενούς πεδίου

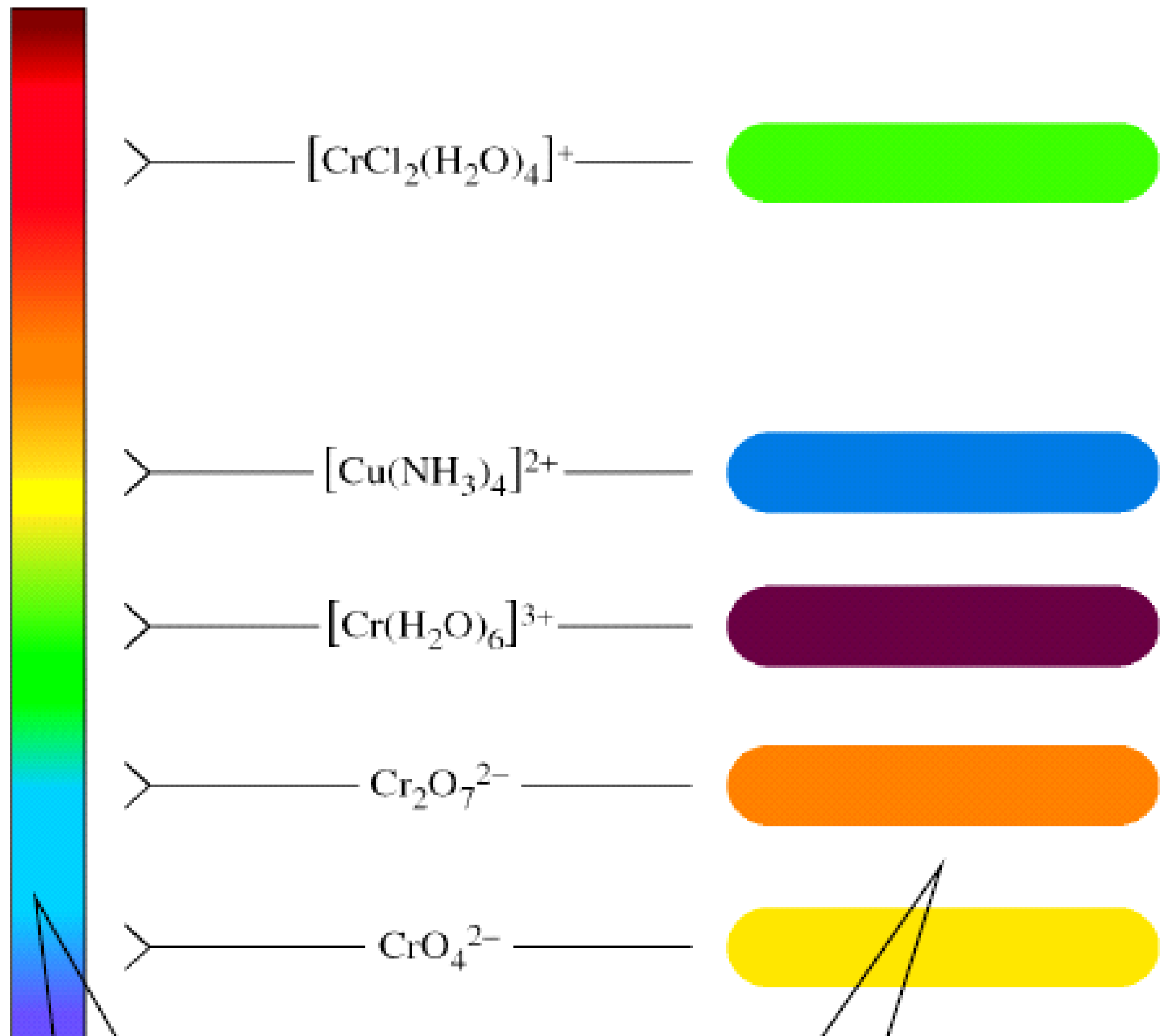


Το Spin πρέπει να αλλάξει ! ! !
Πολύ δύσκολο: ασθενής μετάβαση

Επίδραση των Ligands στο χρώμα των ενώσεων συναρμογής



Επίδραση των Ligands
στο χρώμα των ενώσεων συναρμογής

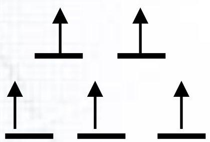


Σχέση ανάμεσα σε απορροφούμενο και παρατηρούμενο χρώμα

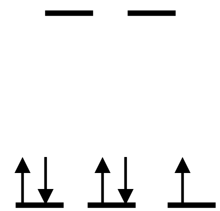
Μαγνητισμός: Δ vs. P (άπωση e^- ζευγών) αλλάζει τη διευθέτηση των e- στα d τροχιακά

Fe(III) d^5

Fe F_6^{3-}



$Fe(CN)_6^{3-}$

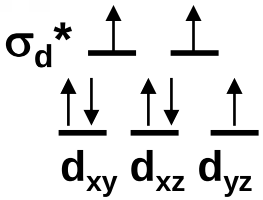


$$\mu_{mag}[FeF_6^{3-}] \approx 2 \times \mu_{mag}[Fe(CN)_6^{3-}]$$

2) Co(II) vs. Co(III)

$Co(NH_3)_6^{2+}$

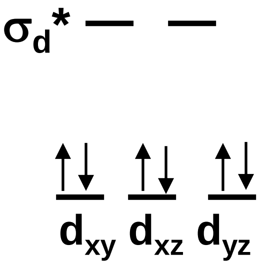
d^7



παραμαγνητικό

$Co(NH_3)_6^{3+}$

d^6



διαμαγνητικό

Το Co^{3+} σε σύγκριση με το Co^{2+} έλκει περισσότερο την NH_3 και δίνει ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των d-τροχιακών οδηγώντας τα σ_d^* (e_g) σε υψηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερη ενεργειακή διάσπαση των d-τροχιακών).

Μέτρηση μαγνητικής ροπής

Μαγνητική επιδεκτικότητα χ_m
(Magnetic Susceptibility)

Molar $\chi_m = N^2 \mu^2/3RT$

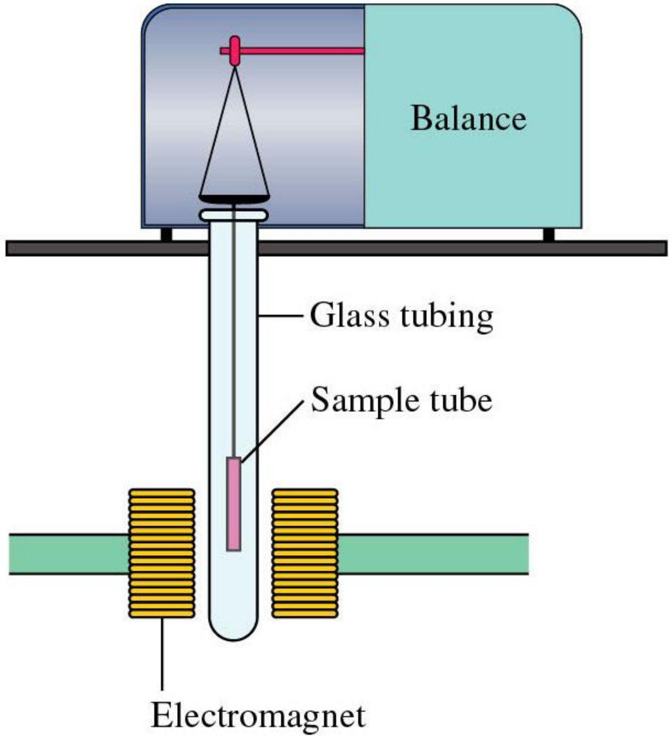
N=Avogadro's #
R=Σταθερά αερίων
T=απόλυτη θερμοκρασία

μ = μαγνητική ροπή (magnetic moment)
(Bohr Magnetons, B.M.)

$\mu = 2.824\,[T\chi_m]^{1/2}$ B.M.

$\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ B.M.

n = # των ασύζευκτων e^- (υποθέτοντας ότι η μ οφείλεται στα μονήρη e^-)



Gouy Method

No magnetic field
– Take measurement
Turn on magnetic field
- paramagnetic: big increase in mass
- diamagnetic: slight decrease in mass

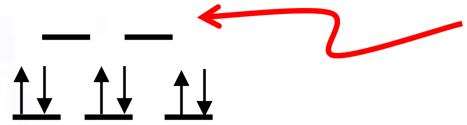
Κινητική: Αδρανή vs. δραστικά σύμπλοκα
(αντιδρούν αργά) (αντιδρούν γρήγορα)

π.χ. Το Co^{3+} είναι αδρανές

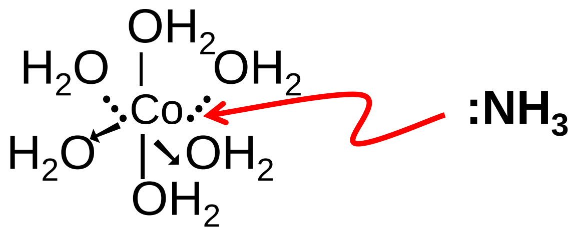
$$\mathbf{Co(H_2O)_6^{3+}{}_{(aq)} + 6NH_{3(aq)} \rightarrow Co(NH_3)_{6(aq)} + 6H_2O \quad K_{eq} = 2.3 \times 10^{34}}$$

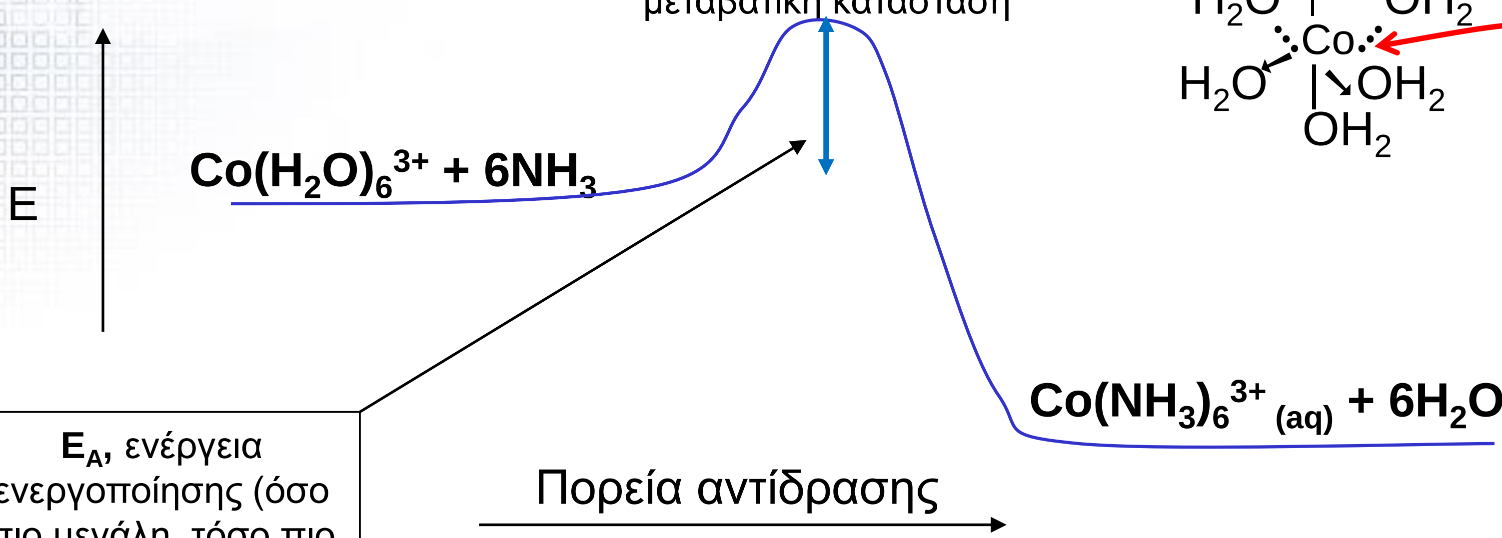
Γιατί ;

Co^{3+} d^6



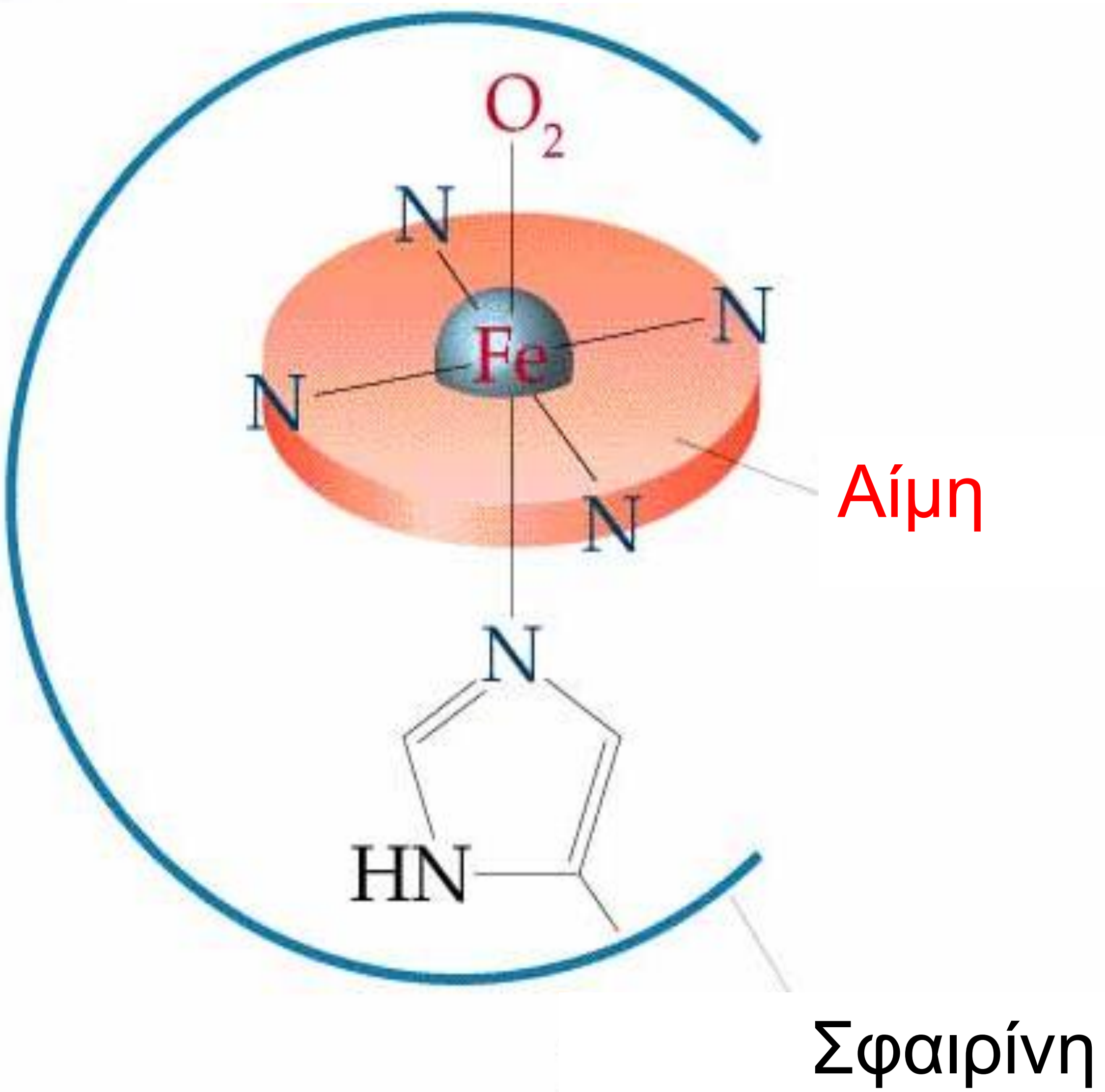
e- από τα αντιδρώντα πρέπει να μεταβούν στα υψηλότερης ενέργειας τροχιακά e_g (σ_d*)





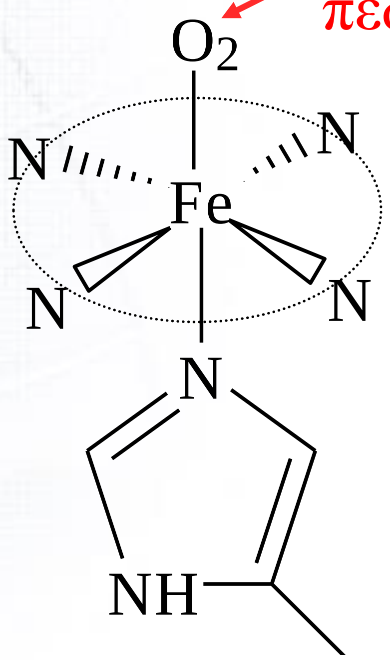
E_A, ενέργεια ενεργοποίησης (όσο πιο μεγάλη, τόσο πιο αργή η αντίδραση)

Ο σίδηρος Fe^{2+} στην οξυαιμοσφαιρίνη

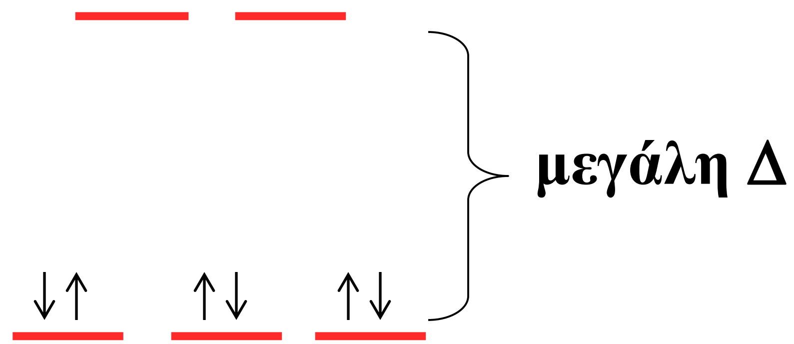


Αρτηριακό αίμα

Ισχυρού πεδίου



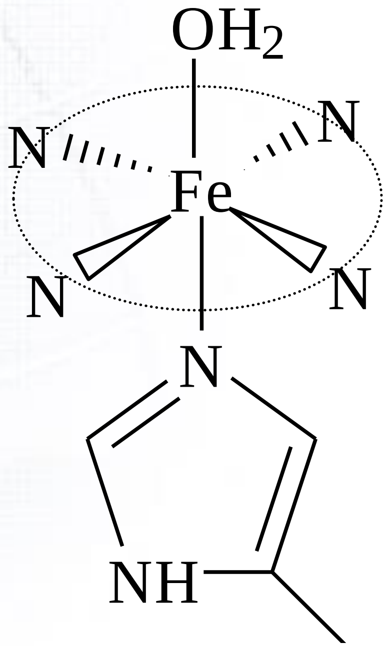
Σφαιρίνη



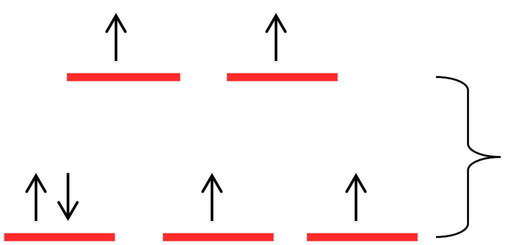
Έντονο κόκκινο χρώμα (απορρόφηση πράσινου φωτός)

Φλεβικό αίμα

Ασθενούς πεδίου



Σφαιρίνη



μικρή Δ

Μπλε σκούρο χρώμα
(απορρόφηση πορτοκαλί φωτός)