



# Χημεία Ενώσεων Συναρμογής

Ενότητα 4: Οι Ενώσεις Συναρμογής είναι μια ομάδα από το σύνολο των χημικών ενώσεων

Περικλής Ακρίβος  
Τμήμα Χημεία



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.





# Οι Ενώσεις Συναρμογής είναι μια ομάδα από το σύνολο των χημικών ενώσεων

## Κατηγορίες Συμπλόκων



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Περιεχόμενα ενότητας

1. Σύμπλοκα Αλογονούχων Ενώσεων
2. Υδριδο- σύμπλοκα, Σύμπλοκα του διοξυγόνου ( $O_2$ ) και του διαζώτου ( $N_2$ )
3. Καρβονυλο σύμπλοκα
4. Σύμπλοκα καρβενίων



# Σκοποί ενότητας

- Κατηγοριοποίηση των Ενώσεων Συναρμογής ανάλογα με τις χημικές ενώσεις που αποτελούνται





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

Ενώσεις Συναρμογής

# Σύμπλοκα Αλογονούχων Ενώσεων

# Ενώσεις Συναρμογής

- Οι Ενώσεις Συναρμογής είναι μια ομάδα από το σύνολο των χημικών ενώσεων
- Αυτό σημαίνει ότι:
  - Η δομή τους περιγράφεται με τις θεωρίες και τις αντιλήψεις που ισχύουν για όλες τις άλλες ενώσεις.
  - Η δραστηότητά τους συνδέεται, φυσικά, με τη δομή τους και περιγράφεται με ανάλογο τρόπο.
- Κοινές ενώσεις. Θεωρία Αρένιους.  **$\text{OXY} + \text{BASE} \rightarrow \text{SALT} (+ \text{H}_2\text{O})$**
- Ενώσεις συναρμογής:  **$\text{METAL} + \text{LIGAND} \rightarrow \text{COMPLEX}$**





# Μέταλλο, Ligand, Σύμπλοκο

- **ΜΕΤΑΛΛΟ** Οξύ κατά Lewis. Όχι μόνο μεταβατικό. Συνήθως φορτισμένο θετικά.
- **LIGAND** Ο,τιδήποτε (άτομο, ρίζα, μόριο, ιόν) που έχει τροχιακά με ηλεκτρόνια, τα οποία μπορεί να “προσφέρει” στο μεταλλικό ιόν για να σχηματίσει δεσμό μαζί του (βάση κατά Lewis).
- **ΣΥΜΠΛΟΚΟ** Μόριο (ή και ιόν, θετικό ή αρνητικό) με κεντρικό μεταλλικό ιόν, για το οποίο ο αριθμός συναρμογής δεν εξηγείται με άμεσο και απλό τρόπο με βάση το σθένος του (complex).
- Μερικά θεωρούμενα ως “απλά” ιόντα είναι στην ουσία σύμπλοκα, π.χ.  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$  και κατ’ αναλογία σύμπλοκα είναι και τα  $\text{PR}_4^-$ ,  $\text{PR}_6^-$ ,  $\text{AsR}_4^-$ ,  $\text{SiR}_6^{2-}$  κλπ.
- Ακόμη, σε αρκετές περιπτώσεις μια ένωση γράφεται με τον απλό τύπο της, ως “άλας” αλλά στην πραγματικότητα είναι σύμπλοκο. Αυτό συμβαίνει όταν κάποιο από τα ligands έχει αδεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων, με τα οποία μπορεί να συμμετάσχει στο σχηματισμό γεφυρών μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων



# Οι γενικότερα αποδεκτοί τρόποι κατηγοριοποίησης των συμπλόκων

- Για παράδειγμα, έχουμε την πολύ γνωστή ένωση  $\text{AlCl}_3$ . Συνήθης γραφή  $\text{AlCl}_3$  ορθότερα  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  και τυπικά  $\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-Cl})_2\text{AlCl}_2$
- Οι κατηγορίες των συμπλόκων είναι πολλές και μπορεί να ποικίλλουν, ανάλογα με το αντικείμενο ενδιαφέροντος του πειραματιστή, και κατά συνέπεια ανάλογα με τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες που αυτός ορίζει ως χαρακτηριστικά των συμπλόκων. **Ωστόσο, οι γενικότερα αποδεκτοί τρόποι κατηγοριοποίησης των συμπλόκων είναι: Ανά αριθμό συναρμογής (3, 4, 5, 6 και μεγαλύτεροι) και Ανά είδος συναρμοσμένου ligand**
- Η σκοπιμότητα της ταξινόμησης των συμπλόκων ανά είδος ligand στηρίζεται στο γεγονός ότι με τον τρόπο αυτό, εκτός από τις ειδικές περιπτώσεις, δίνει στοιχεία και για τα πιθανά προβλήματα στη σύνθεση, καθώς και για την αναμενόμενη δραστηριότητα των συμπλόκων κάθε είδους. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν, σχετίζονται κυρίως με τα **ομοληπτικά** σύμπλοκα (**homoleptic**) αυτού του τύπου, ενώ για **ετεροληπτικά** (**heteroleptic**) ή αλλιώς μικτά σύμπλοκα θα πρέπει να γίνει μια καταρχήν εκτίμηση για την περιοχή του συμπλόκου όπου αναμένεται να εντοπισθεί η χημική δραστηριότητα κατά την πορεία μιας αντίδρασης.



# Ταξινόμηση των συμπλόκων ανά είδος ligand

## Αλογονούχες Ενώσεις

Τα ομοληπτικά σύμπλοκα των αλογόνων εμφανίζουν ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες και αυτές είναι οι ακόλουθες:

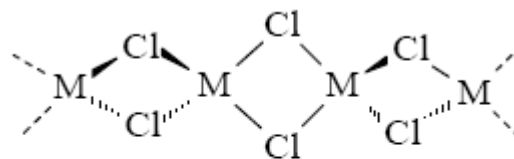
- **Τάση αυθόρμητου σχηματισμού**
- Για παράδειγμα, αρκεί η διάλυση ενός απλού αλογονούχου άλατος μετάλλου σε υδατικό διάλυμα αλογονούχου αλκαλίου για να σχηματισθεί σύμπλοκο.
  - $\text{MX}_2 + \text{KX} \rightarrow \text{K}[\text{MX}_3]$  ή/και  $\text{K}_2[\text{MX}_4]$  κλπ
- **Τάση αντικατάστασης των ligands**
- Είναι συνηθισμένο φαινόμενο η αντικατάσταση συναρμοσμένων αλογόνων με την επίδραση στο σύμπλοκο ενός ligand με ισχυρότερη τάση συναρμογής.
  - $\text{M}_2\text{X}_6 + 2\text{L} \rightarrow [\text{M}_2\text{X}_4\text{L}_2] + 2\text{X}^-$
- **Τάση πολυμερισμού**



# Τάση πολυμερισμού των Αλογονούχων Ενώσεων



διμερές της στοιχειομετρίας  
 $MCl_3$  (π.χ.  $AlCl_3$ )



πολυμερές της στοιχειομετρίας  
 $MCl_2$  (π.χ.  $PdCl_2$ )



# Δυνατότητα Σχηματισμού Γεφύρων

- Συνάρτηση των παραπάνω και άμεση συνέπεια της δυνατότητας σχηματισμού γεφυρών (το ανιόν του αλογόνου φέρει 4 ζεύγη ηλεκτρονίων αλλά δρα μονοδραστικά προς κάθε γειτονικό μέταλλο) είναι το γεγονός του σχηματισμού μεγάλου αριθμού ετεροληπτικών ενώσεων.
- Έχοντας υπόψιν το γεγονός ότι η στοιχειομετρία των αλογονούχων συμπλόκων σπάνια απεικονίζει και τον ακριβή αριθμό συναρμογής των συμπλόκων, γίνεται αντιληπτό ότι η προσθήκη ενός άλλου δότη σε ένα αρχικό αλογονούχο «άλας» μετάλλου μπορεί να μεταβάλλει ή να μη μεταβάλλει τον αριθμό συναρμογής του αρχικού συμπλόκου. Ωστόσο, κάθε φορά, μεταβάλλονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του συμπλόκου.



# Προσθήκη ενός άλλου δότη σε ένα αρχικό αλογονούχο «άλας»

$2\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 4\text{HCN} \rightarrow 4\text{HCl} + (\text{AlCl}_2)_4(\mu\text{-CN})_4$	Το διμερές γίνεται τετραμερές. Ο αρ. συναρμογής παραμένει 4.
$\text{PdCl}_2 + 2\text{PPh}_3 \rightarrow \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	Το πολυμερές παραμένει πολυμερές. Ο αρ. συναρμογής αυξάνει από 4 σε 6.

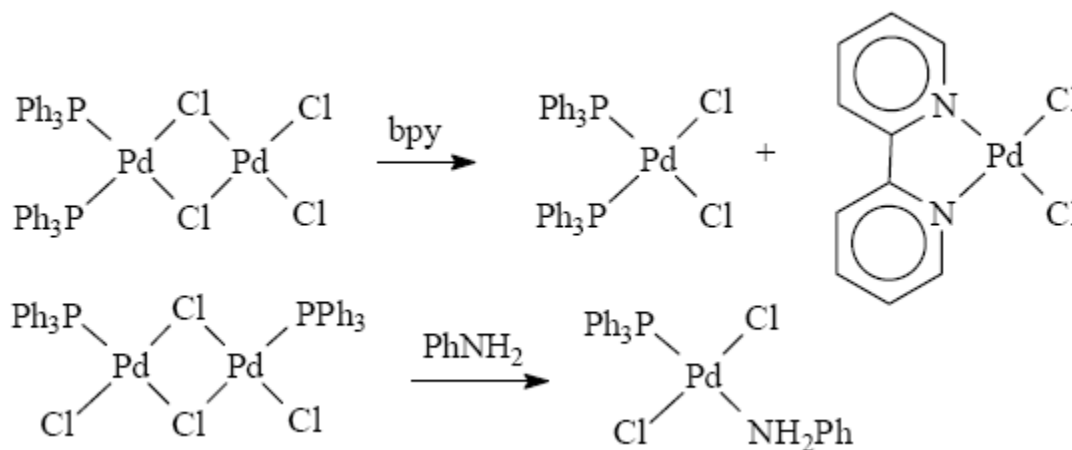


# Ετεροληπτικές Ενώσεις που προκύπτουν

- Σε αρκετές περιπτώσεις προκύπτουν ή μπορούν να προκύψουν ισομερή των ετεροληπτικών αυτών ενώσεων. Τα ισομερή, εφόσον συνυπάρχουν, διαχωρίζονται με τυπικές τεχνικές διαχωρισμού, ωστόσο η ταυτοποίησή τους γίνεται είτε με φασματοσκοπικές είτε με χημικές μεθόδους. Στις φασματοσκοπικές χρησιμοποιούνται μέθοδοι που εντοπίζουν διαφορές στο χημικό περιβάλλον του μετάλλου (π.χ. NMR, EPR, Mossbauer) ή στο αλογόνο (κυρίως IR, NQR). Χημικές αντιδράσεις σε ήπιες συνθήκες, μπορούν να δώσουν στοιχεία για τη γεωμετρία του συμπλόκου, με βάση τη δομή των τελικών προϊόντων. Έτσι, για παράδειγμα, οι αντιδράσεις με διπυριδίνη και ανιλίνη του συμπλόκου  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$  που δίνονται στη συνέχεια, χαρακτήρισαν τα ισομερή της ένωσης από τα οποία προέρχονται.



# Αντίδραση Διπυριδίνη και Ανιλίνης με $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$





# Η συμπεριφορά των αλογονούχων ενώσεων αναλογα με το μέσον

- Η συμπεριφορά των αλογονούχων (και όχι μόνο) ενώσεων των μετάλλων δεν είναι ανεξάρτητη από το μέσον στο οποίο σχηματίζονται ή αντιδρούν. Για παράδειγμα, σε διάλυμα αιθέρα ή εξανίου υπάρχουν μόρια με τύπο  $Al_2Cl_6$  ενώ σε υδατικό διάλυμα ανιχνεύονται τα ιόντα που αντιστοιχούν στην ένωση  $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ .
- Προσοχή λοιπόν στο νερό, η παρουσία του δεν είναι καθόλου «αθώα» όπως και σε πολλές οργανικές αντιδράσεις. Το λιγότερο που μπορεί να προκαλέσει είναι μια υδρόλυση του ligand ενώ μπορεί να προχωρήσει και στο σχηματισμό υδατο- συμπλόκων όπως το παραπάνω.
- Ωστόσο προσοχή πρέπει να δίνεται και σε άλλους διαλύτες που έχουν σοβαρή τάση να δώσουν ζεύγη ηλεκτρονίων τους και να συναρμολογούν προς το μέταλλο, κάποτε και εκτοπίζοντας κάποιο από τα μόρια που είναι ήδη συναρμολοσμένο σ' αυτά, διαφοροποιώντας έτσι το σώμα που βρίσκεται στο διάλυμα.



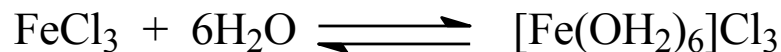
# Παραδείγματα επίδρασης του Μέσου

- Για παράδειγμα, η αντίδραση των ενώσεων  $[\text{FeCl}_4(\text{N-N})]$  όπου N-N συντομογραφία των bry, rhen ακόμη και με στοιχειομετρική ποσότητα DMSO σε μεθανόλη έδωσε, σε θερμοκρασία δωματίου τις ενώσεις *fac*- $[\text{FeCl}_3(\text{N-N})(\text{DMSO})]$ .
- Η απλή διάλυση ενώσεων του τύπου  $[\text{Ru}(\text{bry})_2\text{L}_2]$  όπου L= ry, MeCN σε νερό καταλήγει σχετικά σύντομα στο σχηματισμό της ένωσης  $[\text{Ru}(\text{bry})_2(\text{OH}_2)_2]$ .
- Η επίδραση σακχαρίνης σε αλκαλικό περιβάλλον πάνω σε άλατα του καδμίου έδωσε την ένωση  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_4(\text{sac})_2]$ , που όταν ανακρυσταλλώθηκε από μείγμα νερού-DMF αποδείχθηκε πως είχε μετατραπεί στην  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_2(\text{DMF})_2(\text{sac})_2]$ .
- Εκτός του νερού λοιπόν, υπάρχουν και άλλοι διαλύτες που έχουν ισχυρή τάση για συναρμογή και κατά συνέπεια δεν είναι «αθώοι» όσον αφορά τη διάλυση ενώσεων συναρμογής σ' αυτούς. Συνοπτικά αυτοί είναι οι παραπάνω, DMSO ( $\text{Me}_2\text{SO}$ ) και DMF ( $\text{Me}_2\text{NCHO}$ ) και σε κάποιες περιπτώσεις η ακετόνη και οι μικρότερου μοριακού βάρους αλκοόλες.



# Υδατο-Σύμπλοκα

- Η διάλυση πολλών «αλάτων» μετάλλων στο νερό οδηγεί στον άμεσο σχηματισμό των αντίστοιχων ενώσεων συναρμογής με νερό, που χαρακτηρίζονται ως υδατο- σύμπλοκα. Τυπικό παράδειγμα η Παρασκευή 0,1 M διαλύματος  $\text{FeCl}_3$ .
- Στο διάλυμα πραγματοποιείται η παρακάτω ισορροπία

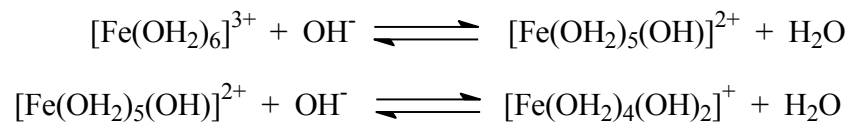


- Μια στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων θα εξασφάλιζε συνθήκες «πραγματικής» ισορροπίας, ωστόσο η εξαιρετικά μεγάλη περίσσεια του νερού «οδηγεί» την αντίδραση εντελώς προς τα δεξιά, έτσι ώστε στο υδατικό διάλυμα εντοπίζεται η παρουσία μόνο οντοτήτων που περιγράφονται ως το κατιονικό εξα-υδατο σύμπλοκο του μετάλλου.



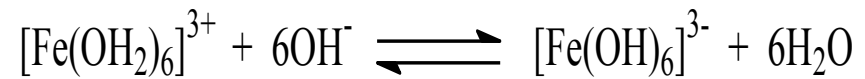
# Η αντίδραση που λαμβάνει μέρος

- Ωστόσο, κανείς δεν εξασφαλίζει ότι το σύμπλοκο αυτό θα είναι και το μοναδικό στο διάλυμα. Για παράδειγμα, μπορεί πολύ εύκολα να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αποπρωτονίωσης ενός ή περισσότερων συναρμοσμένων μορίων νερού και να σχηματιστεί μια ομάδα από μεικτά υδατο-υδροξο-σύμπλοκα.



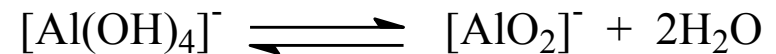
# Συνθήκες που λαμβάνει χώρα η αντίδραση

- Φυσικά, δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός τόσο ισχυρού αποπρωτονιωτικού παράγοντα όπως το  $\text{OH}^-$  για να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις όπως οι παραπάνω, αρκεί το pH του διαλύματος να είναι, σε σχέση με το pK του υδατοσυμπλόκου. Έτσι, ακόμη και σε pH= 5 μπορεί να παρατηρηθεί για κάποια μεταλλικά ιόντα ο σχηματισμός υδροξο-συμπλόκων.



# Μορφή των υδροξο- συμπλόκων

- Η μορφή των υδροξο-συμπλόκων προδικάζει μια αυξημένη διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό, όπου μπορεί μέσω αφυδάτωσης να οδηγήσουν στο σχηματισμό των αντίστοιχων οξο-συμπλόκων.





Διάφορες κατηγορίες Συμπλόκων

**Υδριδο- σύμπλοκα, Σύμπλοκα του  
διοξυγόνου ( $O_2$ ) και του διαζώτου ( $N_2$ )**

# Υδριδο- σύμπλοκα

- Είναι αυτά στα οποία υπάρχει δεσμός H-M. Εξαιτίας των χαμηλών τιμών της πρώτης ενέργειας ιονισμού των μετάλλων, οι ενώσεις θεωρούνται πως είναι της μορφής  $H^{\delta-}-M^{\delta+}$ . Για το λόγο αυτό συχνά εμφανίζουν όξινη συμπεριφορά.
- Υδριδο- σύμπλοκα είναι και οι γνωστές από την Οργανική Χημεία αναγωγικές ενώσεις  $NaBH_4$  και  $LiAlH_4$ .

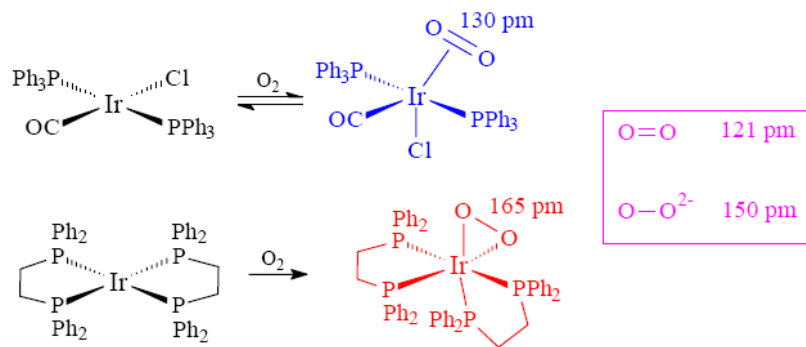


- Υδριδο σύμπλοκα σχηματίζονται και κατά την προσρόφηση  $H_2$  σε επιφάνειες στερεών καταλυτών, όπου αρχικά δημιουργούνται τα αντίστοιχα υδρογονο- σύμπλοκα, δηλαδή ενώσεις συναρμογής με συναρμοσμένο μόριο  $H_2$ . Υδρίδια μπορούν να χαρακτηρισθούν και τα **βοράνια**, όπου η ύπαρξη μεγάλης ποικιλίας δομών πολυμερών βορανίων στηρίζεται στη δυνατότητα σχηματισμού δεσμών ελλειπών σε ηλεκτρόνια (δεσμών 3 κέντρων) με γέφυρα H μεταξύ γειτονικών ατόμων B.





# Σύμπλοκα του διοξειδίου ( $O_2$ ) και του διαζώτου ( $N_2$ )



- Κατ' αναλογία με το  $H_2$ , και τα μόρια του  $O_2$  και του  $N_2$  μπορούν να δώσουν ενώσεις συναρμογής. Οι ενώσεις αυτές έχουν ενδιαφέρον από την άποψη της προσομοίωσης σε μοντέλλα, των βιολογικών εκείνων μορίων που συμμετέχουν στη μεταφορά και ενσωμάτωση του  $O_2$  και του  $N_2$  στους οργανισμούς (κύκλος αναπνοής και δέσμευση αζώτου αντίστοιχα).



# Αιμογλοβίνη και Μυογλοβίνη

- Η αιμογλοβίνη και η μυογλοβίνη έχουν στο ενεργό τους κέντρο άτομα σιδήρου, ενώ έχει αποδειχθεί ότι αρκετά ανάλογα σύμπλοκα του Co και του Mn έχουν την τάση συναρμογής με  $O_2$ . Τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να μετατραπούν στα αντίστοιχα οξο-σύμπλοκα αν ενεργειακά ο σχηματισμός δύο δεσμών M-O είναι επωφελής ως προς την καταστροφή δύο δεσμών O-O.



# Σύμπλοκα με N<sub>2</sub>

- Σύμπλοκα με N<sub>2</sub> μπορεί να έχουν είτε γραμμική (M-NN) είτε πλευρική συναρμογή του μορίου του N<sub>2</sub> (όπως στα παραπάνω σύμπλοκα του O<sub>2</sub>). Τυπικό παράδειγμα τέτοιου συμπλόκου είναι το [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> που συντέθηκε με διαβίβαση ξηρού αερίου N<sub>2</sub> στο διάλυμα του αντίστοιχου υδατο συμπλόκου.
- Τα σύμπλοκα με γραμμική συναρμογή σχετικά εύκολα μετατρέπονται σε διμερή με γέφυρα το N<sub>2</sub>, π.χ.
- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+} + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + [(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N}_2-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$
- Προφανώς, τα σύμπλοκα αυτού του τύπου είναι σχετικώς ασταθή όσον αφορά αντιδράσεις αντικατάστασης του μορίου N<sub>2</sub> της γέφυρας. Ωστόσο είναι χρήσιμα σε μελέτες αντιδράσεων προσθήκης στον τριπλό δεσμό.



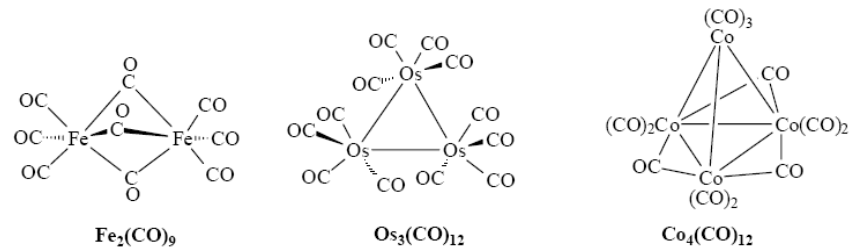


Σύνθεση και Αντιδράσεις

# Καρβονυλο σύμπλοκα

# Καρβονυλο σύμπλοκα

- Η συναρμογή του μορίου CO πραγματοποιείται μέσω του αδесμικού ζεύγους του ατόμου του άνθρακα και το «καρβονύλιο» CO είναι δότης 2 ηλεκτρονίων.
- Το πρώτο ιστορικά καρβονυλο σύμπλοκο ήταν το  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , ενώ γνωστά είναι τα ομοληπτικά καρβονυλο σύμπλοκα  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  κλπ.
- Τα καρβονυλο σύμπλοκα μπορεί να είναι και διμερή ή ολιγομερή, αφού είναι δυνατή η συμμετοχή μορίων CO στο σχηματισμό γεφυρών. Παραδείγματα



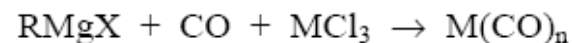
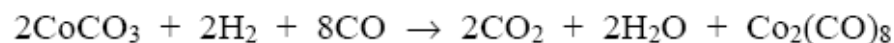
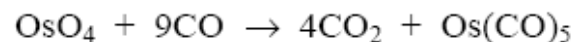
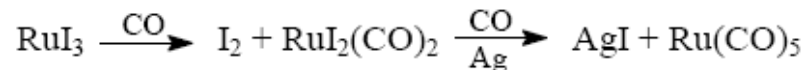
# Φασματοσκοπία IR

- Με φασματοσκοπία IR διακρίνονται τα δύο είδη συναρμοσμένου CO.
- **Ακραίο CO  $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$**
- **Γέφυρα CO  $\approx 1800 \text{ cm}^{-1}$**
- Η χαρακτηριστική αυτή θέση καθώς και η μεγάλη ένταση της κορυφής του δεσμού CO κάνει τα καρβονυλο σύμπλοκα πολύ χρήσιμα στις μελέτες μηχανισμών στις ανόργανες ενώσεις.

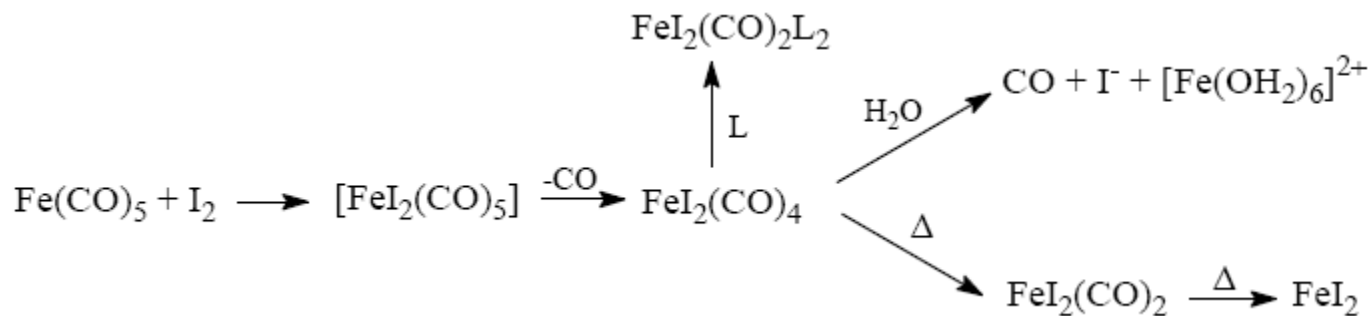


# Σύνθεση καρβονυλο συμπλόκων

- Συνήθως διαβίβαση αερίου CO με πίεση σε λεπτά διαμερισμένο μέταλλο ή σε διάλυμα κατάλληλου άλατος του μετάλλου.

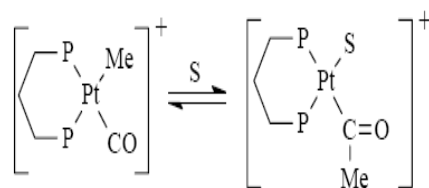


# Αντιδράσεις καρβonyλο συμπλόκων

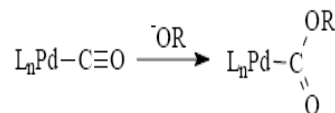




# Συναρμοσμένο καρβονύλιο και αντιδράσεις



S μόριο του διαλύτη

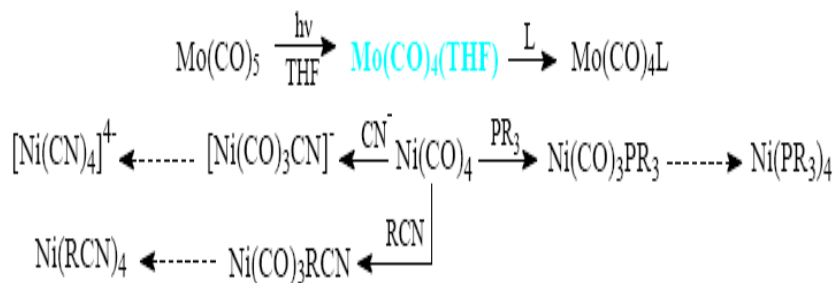


- Το συναρμοσμένο καρβονύλιο μπορεί να υποστεί αντιδράσεις προσθήκης είτε με την επίδραση ενός εισερχόμενου ligand είτε και με την ενδομοριακή μετάθεση άλλου συναρμοσμένου ligand, κάτω από την επίδραση του διαλύτη, π.χ.

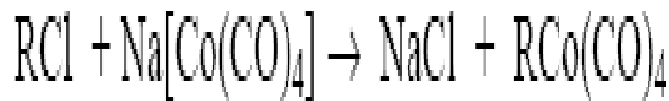
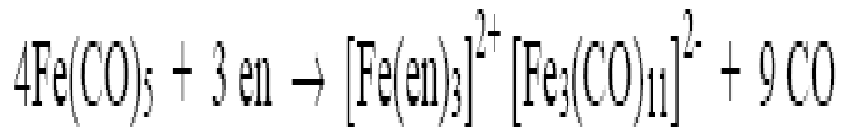


# Παράδειγμα αντίδρασης καρβονυλο- Συμπλοκου

- Ακολουθούν, μια έξυπνη αντίδραση σχηματισμού ενός δραστικού κι «ευκίνητου» καρβονυλο συμπλόκου καθώς και μια ενδεικτική σειρά αντιδράσεων σταδιακής αντικατάστασης των καρβονυλίων από ένα σύμπλοκο με τη χρήση ορισμένων δοτών.



# Ανιονικά Καρβονυλο-Σύμπλοκα



- Η επίδραση βάσεων σε καρβονυλο σύμπλοκα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό **ανιονικών καρβονυλο συμπλόκων**.
- Τα ανιονικά καρβονυλο σύμπλοκα, με επίδραση αραιών οξέων μπορούν να δώσουν **υδριδο σύμπλοκα** ενώ με χλωρο παράγωγα δίνουν τυπικές αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης, που αποτελούν ένα δρόμο για το σχηματισμό οργανομεταλλικών ενώσεων.



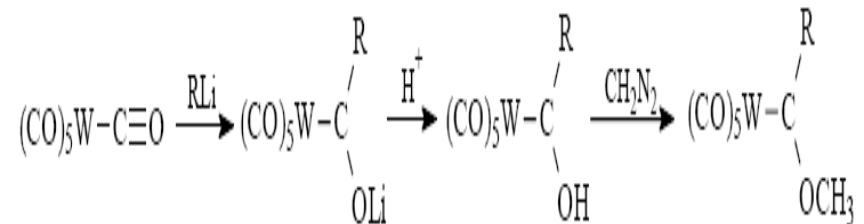


Σύνθεση, Ενώσεις

# Σύμπλοκα καρβενίων

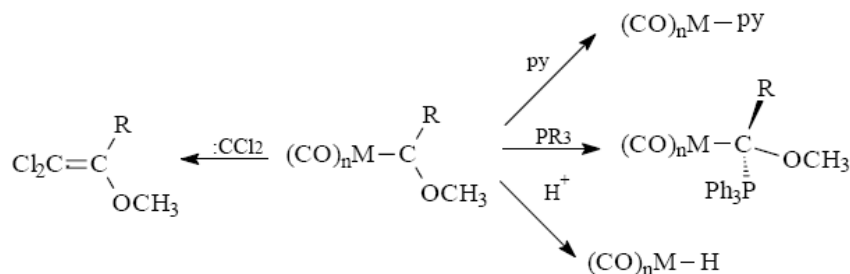
# Σύμπλοκα καρβενίων

- Η σύνθεση των συμπλόκων αυτών αποτελεί ένα παράδειγμα “σταθεροποίησης” ασταθούς οργανικού μορίου μέσω της συναρμογής του με μεταλλικό ιόν.
- Σταθερότερα καρβено σύμπλοκα είναι εκείνα που έχουν υποκαταστάστες είτε αρωματικούς δακτυλίους είτε αλκοξυ ομάδες.
- Τυπικό παράδειγμα σύνθεσης καρβено συμπλόκου είναι το ακόλουθο:



# Σύμπλοκα Καρβενίων ενεργά κέντρα

- Τα σύμπλοκα των καρβενίων έχουν αρκετά ενεργά κέντρα και για το λόγο αυτό μπορούν να πάρουν μέρος σε ποικιλία αντιδράσεων με πολλά τελικά προϊόντα. Τα προϊόντα των αντιδράσεων έχουν άλλοτε οργανικό κι άλλοτε ανόργανο ενδιαφέρον, όπως φαίνεται στο ακόλουθο γενικό σχήμα που αναφέρεται σ' ένα μεθοξυκαρβено σύμπλοκο.



# Κοινές και Σύμπλοκες Ενώσεις

- **Κοινές ενώσεις:** Απαραίτητος ο σχηματισμός σ- δεσμού.

Πιθανός ο σχηματισμός π- δεσμού.

- **Σύμπλοκες ενώσεις:** Οπωσδήποτε σχηματίζεται σ- δοτικός δεσμός  $L \rightarrow M$ .

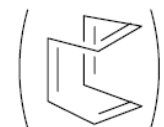
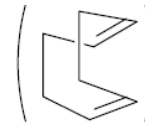
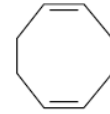
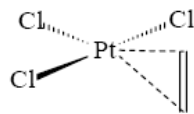
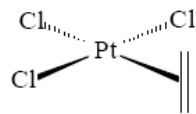
Πιθανός σχηματισμός δεσμού π-επαναφοράς  $M \rightarrow L$ .

Ο π- δεσμός επαναφοράς είναι ένας τρόπος να “ξεφορτωθεί” το μέταλλο το επιπλέον φορτίο που του έχουν προσφέρει τα ligands. Μπορεί να σχηματισθεί μόνο εφόσον υπάρχουν στο ligand π\* τροχιακά σχετικά χαμηλής ενέργειας, ώστε η διαδικασία να είναι ενεργειακά επωφελής για το σύμπλοκο. Τέτοιου είδους ligands είναι κυρίως οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες



# Αλας Zeisse, COT, COD

Αλας Zeisse  
 $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^-$



**Αλας Zeisse**

**COD**

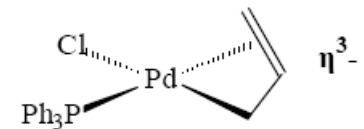
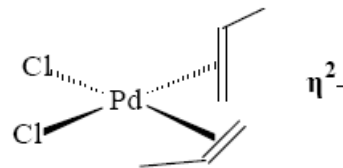
**COT**





# H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>

- Ιδιαίτερη είναι η περίπτωση του αλλυλίου, H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub> το οποίο μπορεί να συμμετέχει στο σχηματισμό τόσο σ- όσο και π- δεσμού. Η στοιχειομετρία (**κανόνας του EAN**) και η δομή των συμπλόκων είναι το τελικό βήμα για τον προσδιορισμό του είδους του δεσμού που σχηματίζει το συναρμοσμένο αλλύλιο. Παραδείγματα συναρμογής της ρίζας του αλλυλίου, είναι:



# Κυκλοπενταδιένιο και Κυκλοπενταδιενύλιο

- Σύμπλοκα με ακόρεστους υδρογονάνθρακες σχηματίζουν κυρίως τα μεταβατικά στοιχεία της 2ης και 3ης περιόδου και σπανιότερα ορισμένα μη μεταβατικά στοιχεία.
- Από τα πιο σπουδαία και χρήσιμα ligands με χαρακτήρα ακόρεστου υδρογονάνθρακα είναι η ρίζα του κυκλοπενταδιενυλίου.

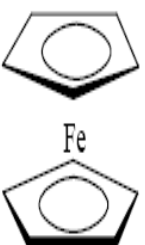
Κυκλοπενταδιένιο

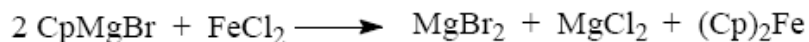
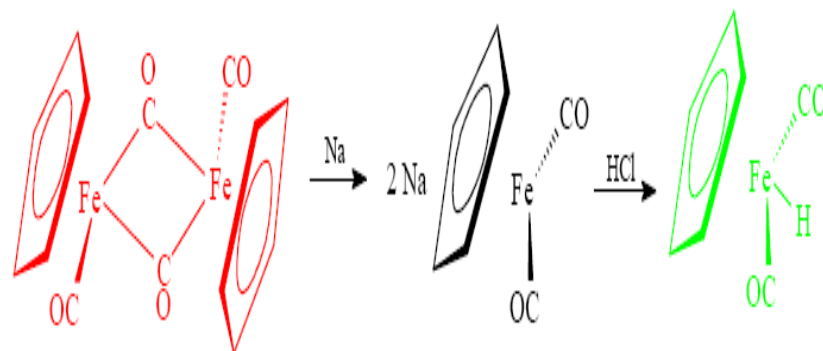


Κυκλοπενταδιενύλιο (Cp)



# Το ιστορικό πρώτο παράδειγμα ένωσης με κυκλοπενταδιενύλιο

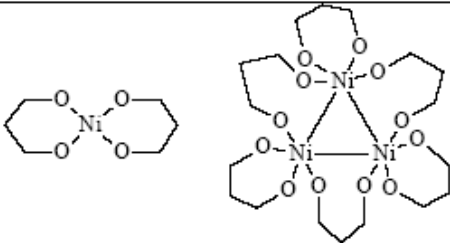
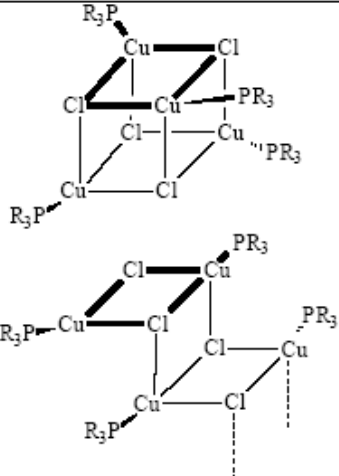
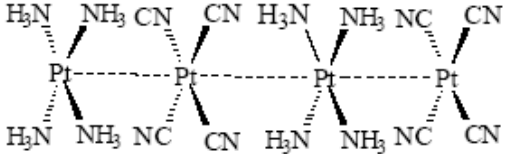
$(Cp)_2Fe$		<p>Φερροκένιο</p> <p>δισ(η<sup>5</sup>-κυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος(II)</p> <p>η πρώτη ένωση τύπου "σάντουιτς"</p>
------------	---	---



Με ανάλογο τρόπο, δηλαδή ως *-κένια*, ονομάζονται και οι αντίστοιχες ενώσεις των άλλων μετάλλων. Κυκλοπενταδιενύλιο έχει βρεθεί να συμμετέχει σε ποικιλία ετεροληπτικών συμπλόκων, μονομερών ή διμερών.



# Αντίστοιχες Ενώσεις

	<p><b>δισ(ακετυλακετονικό) νικέλιο</b>  Κόκκινο μονομερές (τετραεδρικό) σε υψηλές θερμοκρασίες.  Πράσινο τριμερές (οκταεδρικό) σε χαμηλές θερμοκρασίες.</p>
	<p><b>χλωρο τριαρυλφωσφίνο χαλκός(I)</b></p> <p>Ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση, το υποθετικό διμερές που σχηματίζεται (διαγραμμισμένο με έντονο χρώμα) ολιγομερίζεται και δίνει είτε το κυβάνιο (κλειστή δομή, τετραμερές) είτε το βαθμωτό (ανοικτή δομή, πολυμερές) σύμπλοκο.</p>
<p><math>\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2</math>      <math>[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}</math></p> 	<p><b>δισ(αμινο) δισ(κυανο)λευκόχρυσος(II)</b></p> <p>Το σύμπλοκο μπορεί να απαντά ως ουδέτερο μονομερές, ως ιονικό διμερές και ως πολυμερές σύμπλοκο τύπου κίονα, με εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά την αγωγιμότητά του.</p>

# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

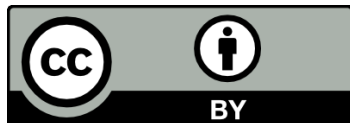
[1] <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>





# Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: <Άννα Μάντη>  
Θεσσαλονίκη, <Δεκέμβριος 2014>



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Σημειώματα

# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

