

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε τις σημαντικότερες παραμέτρους που παίζουν ρόλο στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η ταξινόμηση των αντιδράσεων παρασκευής συμπλόκων με βάση τον αριθμό σύνταξης ή τον αριθμό οξείδωσης ή την ταχύτητα με την οποία αντιδρά ένα σύμπλοκο.

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

❖ Αναφέρετε τις σημαντικότερες παραμέτρους που παίζουν ρόλο στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων.

❖ Ταξινομείτε τις αντίστοιχες αντιδράσεις με βάση τον αριθμό, σύνταξης ή τον αριθμό οξείδωσης ή την ταχύτητα των αντιδράσεων, αναφέροντας σχετικά παραδείγματα.

❖ Διακρίνετε μεταξύ αδρανών και ευκίνητων συμπλόκων.

❖ Αναφέρετε παραδείγματα σύνθεσης συμπλόκων σε υγρή αμμωνία.

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Έννοιες κλειδιά

Αδρανές σύμπλοκο

Ευκίνητο σύμπλοκο

Template reaction

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Ποιες είναι οι σημαντικές παράμετροι που παίζουν ρόλο στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων;

- (α) Διαλύτης,
- (β) Γραμμομοριακή αναλογία αντιδρώντων,
- (γ) Συγκέντρωση,
- (δ) Θερμοκρασία,
- (ε) Πίεση,
- (στ) Τρόπος κρυστάλλωσης

Ποιες είναι οι σημαντικές παράμετροι για την ταξινόμηση των συνθετικών μεθόδων;

Ο αριθμός σύνταξης (α.σ.) και ο αριθμός οξειδωσης (α.ο.) Αυτοί μπορούν να αυξάνονται, να μειώνονται ή να μένουν σταθεροί σε μια αντίδραση.

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Πώς γίνεται η ταξινόμηση των αντιδράσεων παρασκευής συμπλόκων με βάση τον α.σ. του κεντρικού μετάλλου;

Διακρίνουμε:

- (α) Αντιδράσεις προσθήκης (όταν ο α.σ. αυξάνεται)
- (β) Αντιδράσεις αντικατάστασης (όταν ο α.σ. μένει αμετάβλητος)
- (γ) Αντιδράσεις διάστασης (όταν ο α.σ. μειώνεται)

Πώς γίνεται η ταξινόμηση των αντιδράσεων παρασκευής συμπλόκων με βάση τον α.ο. του κεντρικού μετάλλου;

Διακρίνουμε:

- (α) Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (όπου ο α.ο. του M αυξάνεται)
- (β) Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (όπου ο α.ο. του M μειώνεται)

!! Σε αρκετές αντιδράσεις μεταβάλλεται και ο α.σ. και ο α.ο. του M.

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Υπάρχει και μια τρίτη σημαντική ταξινόμηση των αντιδράσεων παρασκευής συμπλόκων:

με βάση την ταχύτητα (u) με την οποία αντιδρά ένα σύμπλοκο.

Διακρίνουμε:

(α) Σύμπλοκα που αντιδρούν αργά, δηλ. η ταχύτητα ανταλλαγής των υποκαταστατών είναι μικρή (αδρανή σύμπλοκα, inert complexes).

(β) Σύμπλοκα που αντιδρούν γρήγορα, δηλ. η ταχύτητα ανταλλαγής των υποκαταστατών είναι μεγάλη (ευκίνητα σύμπλοκα, labile complexes).



$K_1 \Rightarrow$ το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ σε ουδέτερο διάλυμα πολύ σταθερό θερμοδυναμικά.

$K_2 \Rightarrow$ το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ σε όξινο διάλυμα πολύ ασταθές θερμοδυναμικά.

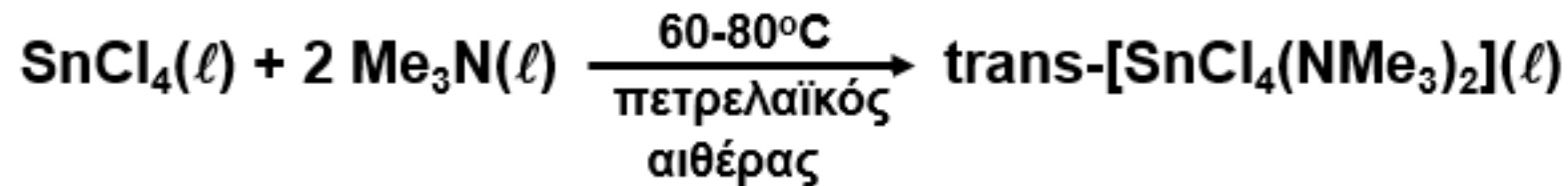
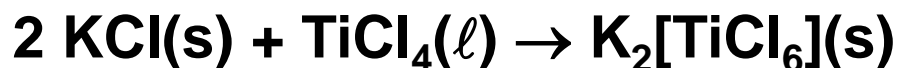
Όμως, η u για τη (2) πολύ μικρή \Rightarrow το σύμπλοκο είναι κινητικά αδρανές.

!! Σταθερό – ασταθές θερμοδυναμικά. Ευκίνητο – αδρανές κινητικά

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

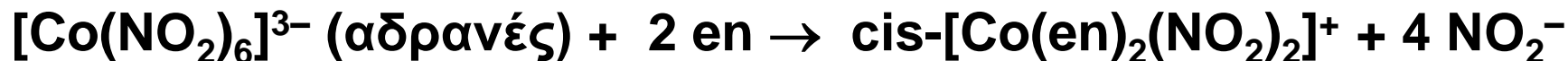
Ταξινόμηση των αντιδράσεων με βάση τον α.σ.

(α) Αντιδράσεις προσθήκης (ο α.σ. του M αυξάνεται) π.χ.



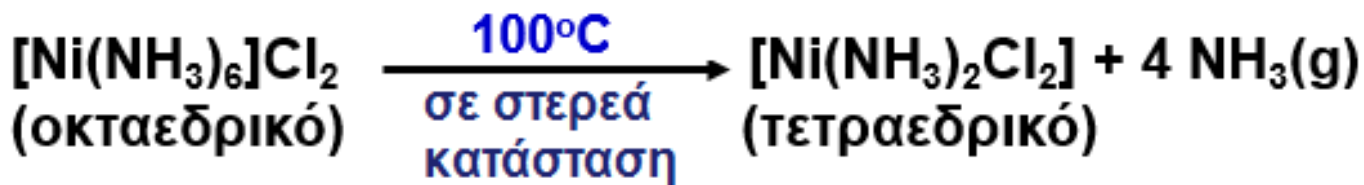
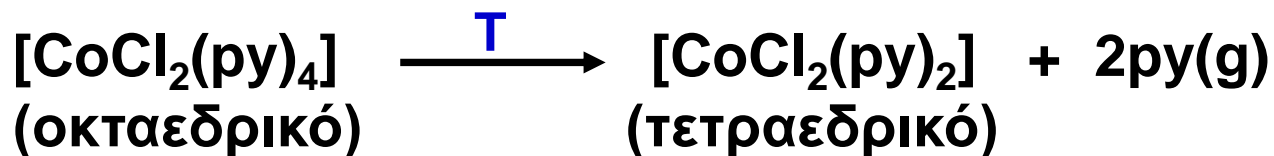
Κατά πόσο αυξήθηκε ο α.σ. σε αυτές τις αντιδράσεις;

(β) Αντιδράσεις αντικατάστασης (ο α.σ. δεν μεταβάλλεται) π.χ.



Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

(γ) Αντιδράσεις διάστασης (ο α.σ. του M μειώνεται) π.χ.

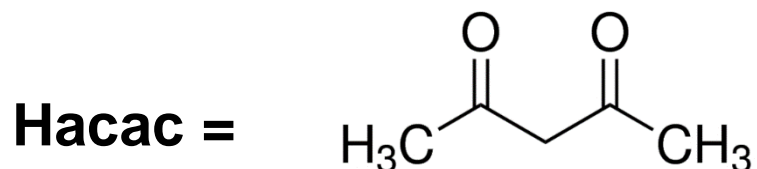
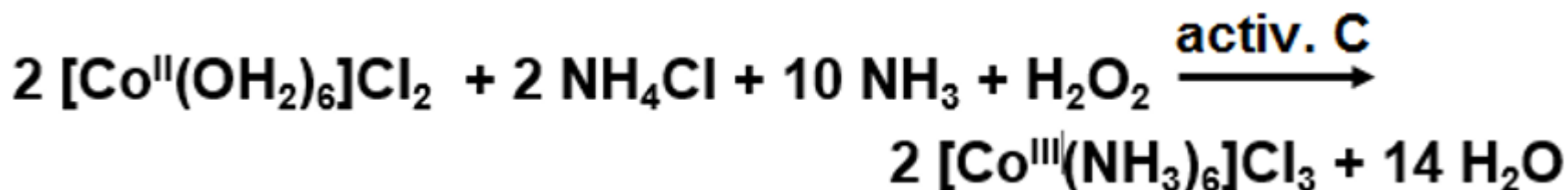


Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Ταξινόμηση των αντιδράσεων με βάση τον α.ο. του M

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (όπου ο α.ο. του M αυξάνεται)

Παρασκευή αδρανούς από ευκίνητο σύμπλοκο:



Ποιο δρα οξειδωτικά και ποιο αναγωγικά σ' αυτές τις αντιδράσεις;

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (όπου ο α.ο. του M μειώνεται)



(α) Ποιο δρα οξειδωτικά και ποιο αναγωγικά σε αυτή την αντίδραση;

(β) Ποια η μεταβολή του α.ο. του κεντρικού μετάλλου;

(γ) Ποιος είναι εδώ ο τριπλός ρόλος της υδραζίνης;

Ανάλογο παράδειγμα από το εργαστήριο:

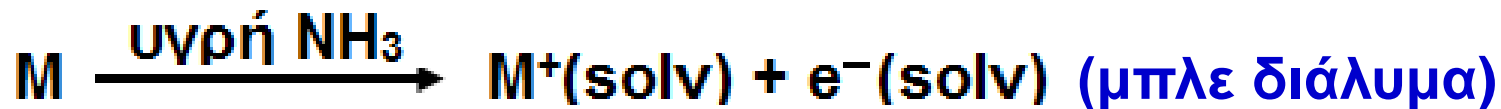
Παρασκευή στυπτηρίας $\text{K}^+/\text{Cr}^{3+}$



Βρείτε και εδώ το οξειδωτικό και αναγωγικό, καθώς και τη μεταβολή του α.ο. αυτών.

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Υγρή αμμωνία, $\text{NH}_3(\ell)$ = μη υδατικός διαλύτης (σ.ζ. $-33,3^\circ\text{C}$), στον
οποίο διαλύονται τα αλκαλιμέταλλα, καθώς και τα Ca, Sr, Ba:



Αντιδράσεις redox σε υγρή αμμωνία



(α) Ποιο δρα οξειδωτικά και ποιο αναγωγικά σ' αυτές τις αντιδράσεις;

(β) Ποια η μεταβολή του α.ο. του κεντρικού μετάλλου;

Παρόμοιες παρασκευές για

$\text{K}_4[\text{Ti}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ = ισχυρά αναγωγικά μέσα!

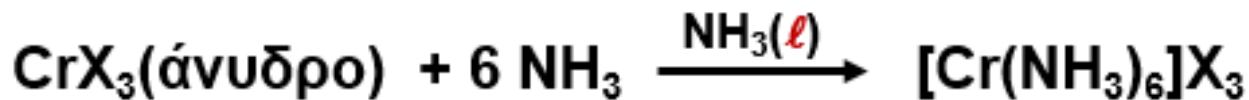
Αυτά οξειδώνονται από τον αέρα και ελευθερώνουν H_2 από το H_2O :



Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Αντιδράσεις απουσία υγρασίας

Συνκοίνετε!



Τα άνυδρα άλατα των MM παρασκευάζονται σχετικά δύσκολα.



Μειονέκτημα των άνυδρων αλογονιδίων στη συνθετική χημεία:
Είναι πολύ δυσδιάλυτα!

Εναλλακτική λύση: Σχηματισμός συμπλόκου, που ενώ είναι σταθερό, έχει L που μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα! Π.χ.

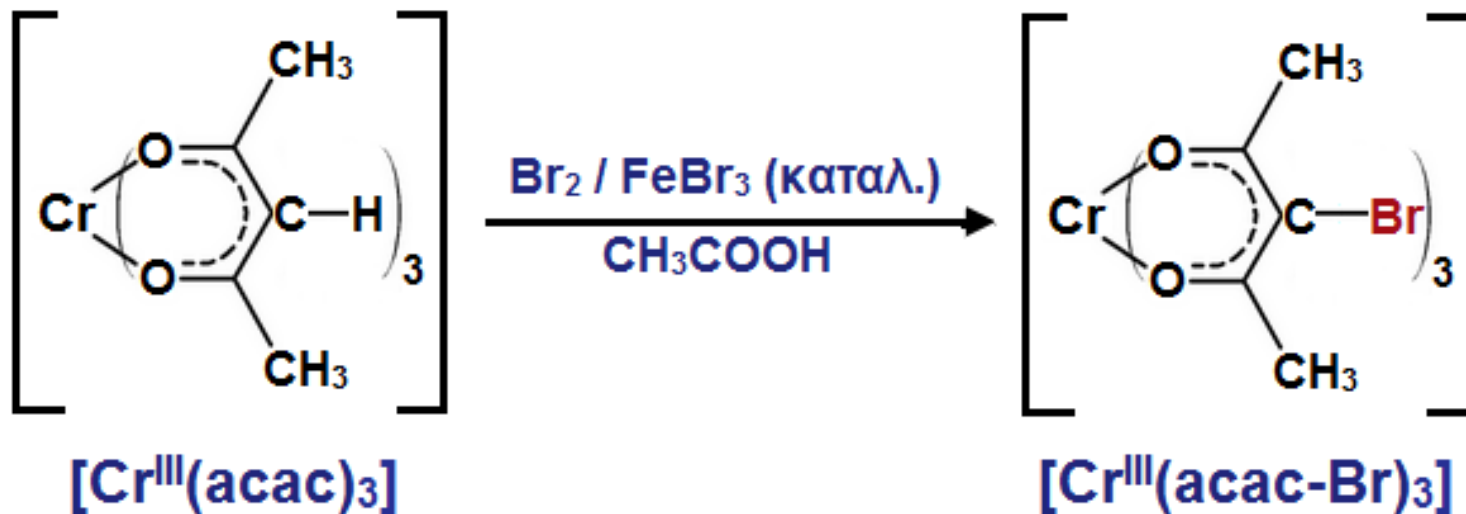


διαλυτό / αντιδρά εύκολα

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

Αντιδράσεις συντεταγμένων υποκαταστατών

Το παράδειγμα με L = ακετυλακετονάτο ιόν

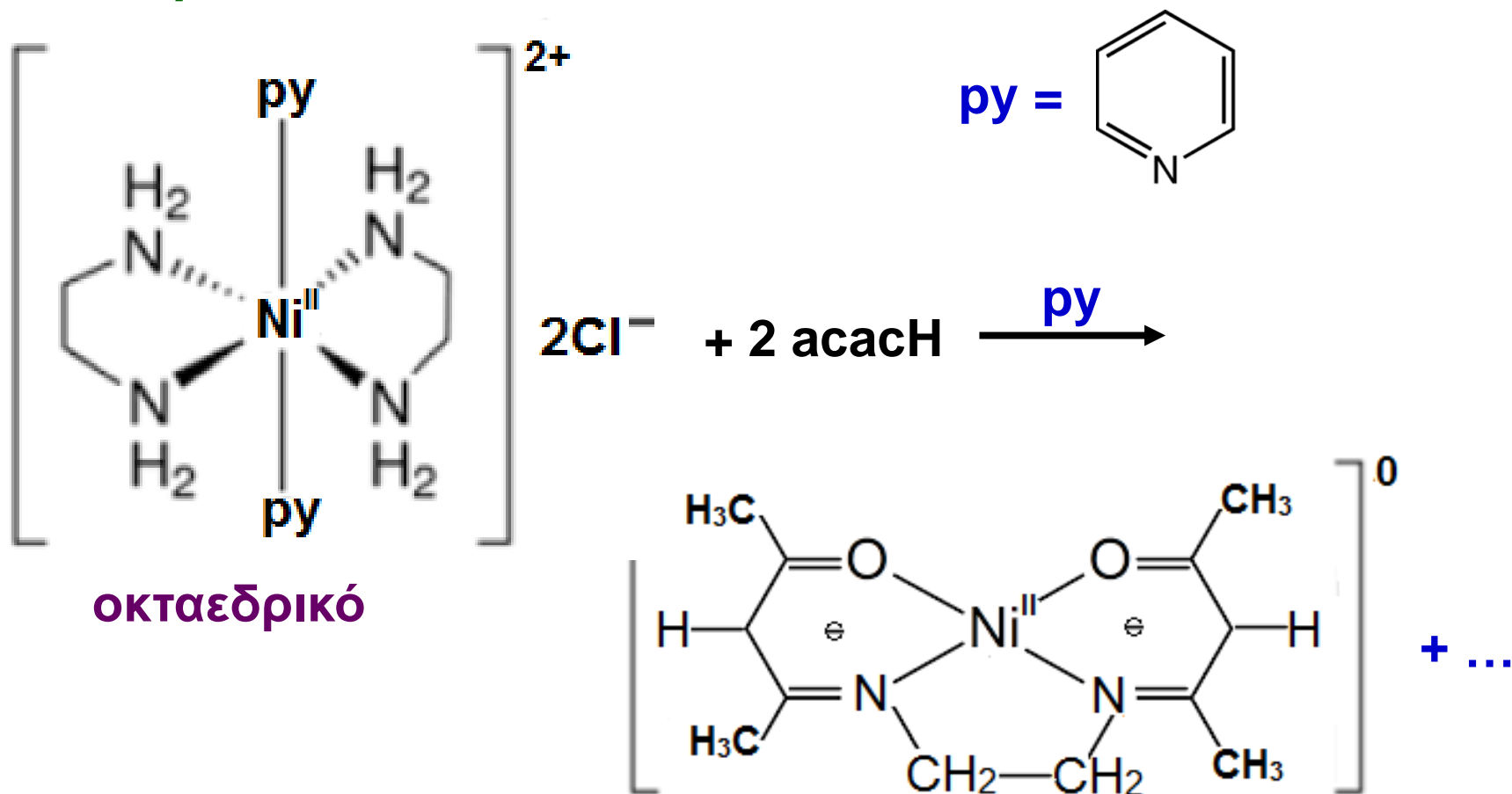


Αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

Ποιο είναι το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο;

Μέθοδοι παρασκευής κλασικών συμπλόκων ενώσεων

A template reaction



Σχηματισμός
νέου υποκαταστάτη
In situ!

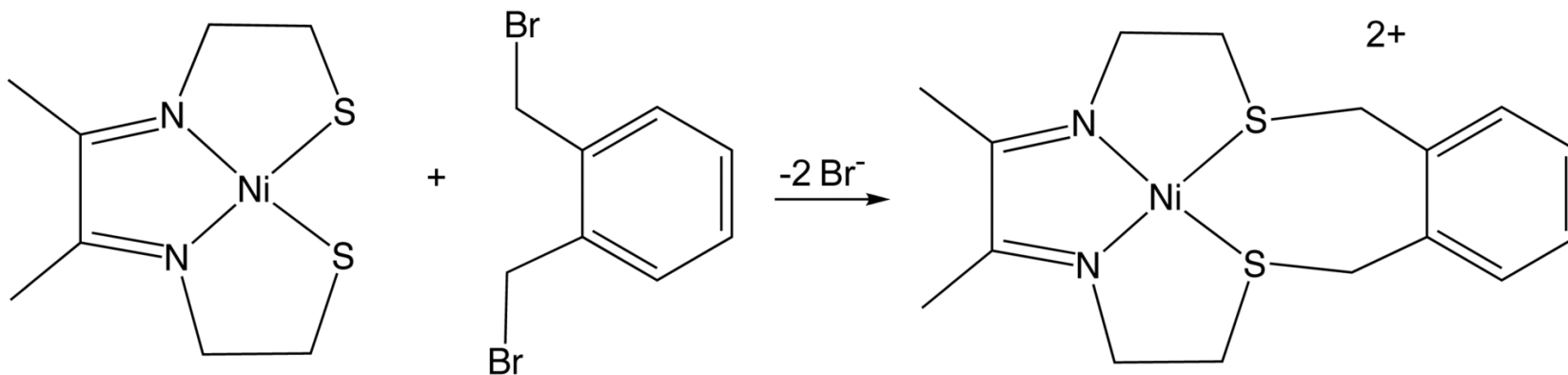
επίπεδο τετραγωνικό

Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

8.1 Μεταφράστε το παρακάτω κείμενο:

In chemistry, a template reaction is any of a class of ligand-based reactions that occur between two or more adjacent coordination sites on a metal center. In the absence of the metal ion, the same organic reactants produce different products. The term is mainly used in coordination chemistry. The template effects emphasizes the pre-organization provided by the coordination sphere, although the coordination modifies the electronic properties (acidity, electrophilicity, etc.) of ligands.

An early example is the dialkylation of a nickel dithiolate:



Ερωτήσεις – ασκήσεις ανασκόπησης

8.2 Αναφέρετε τις έξι σημαντικές παραμέτρους που παίζουν ρόλο στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων.

8.3 Πώς μεταβάλλεται ο αριθμός σύνταξης του κεντρικού μετάλλου σε μια αντίδραση προσθήκης, αντικατάστασης ή διάστασης; Αναφέρετε από ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση, διατυπώνοντας και την αντίστοιχη χημική εξίσωση.

8.4 Βρείτε από τη βιβλιογραφία δύο παραδείγματα αδρανών και δύο παραδείγματα ευκίνητων συμπλόκων.

8.5 Στηριζόμενοι στο παράδειγμα που δόθηκε στη θεωρία, διατυπώστε τη χημική εξίσωση για τη σύνθεση του $K_4[Co(CN)_4]$ σε υγρή αμμωνία. Ποιο είναι το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της ένωσης και των ανάλογων της;

8.6 Βρείτε από τη βιβλιογραφία και διατυπώστε μια αντίδραση template.