

Few properties of Metals!

Lewis acids

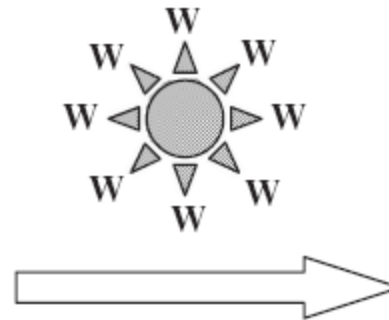
Can form reactive centers inside the proteins

Redox active

Bind and activate small

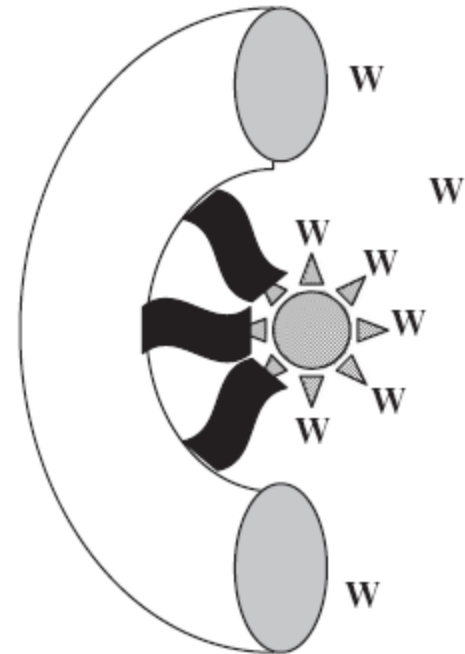


Part of a protein



W = Water

= metal binding site



Part of a metalloprotein

Few basics about Transition Metals!

Περίοδος	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
			IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB						
			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
			La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
			Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	(110)	(111)	(112)						

*Λανθανίδια

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

**Ακτινίδια

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----



Μεταβατικά στοιχεία



Εσωτερικά μεταβατικά στοιχεία
(λανθανίδια και ακτινίδια)

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.1

Ιδιότητες των μεταβατικών
στοιχείων της τέταρτης περιόδου

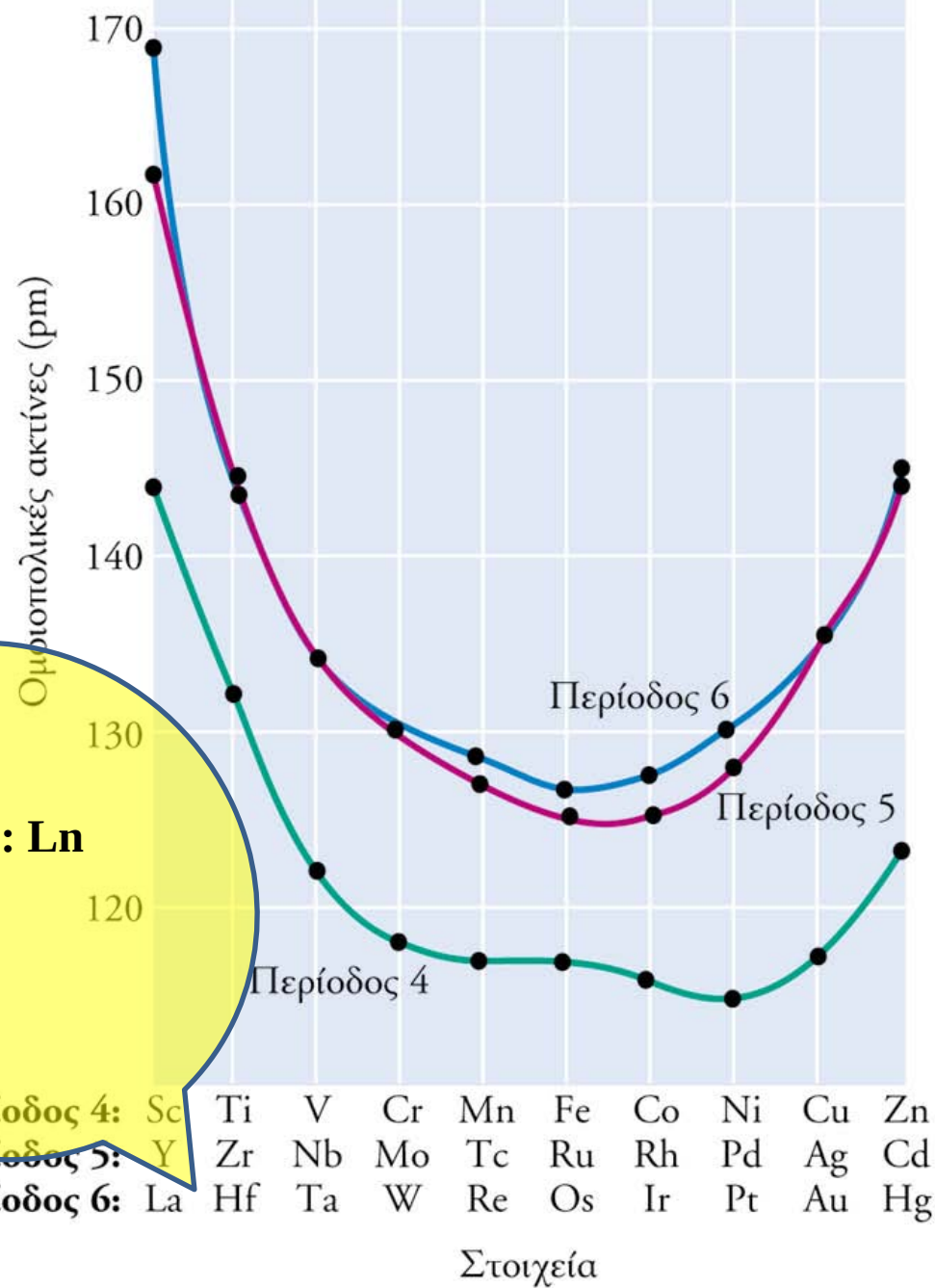
Ιδιότητα	Σκάνδιο	Τιτάνιο	Βανάδιο	Χρόμιο	Μαγγάνιο
Ηλεκτρονική δομή	$[\text{Ar}]3d^1 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$
Σημείο τήξεως, °C	1541	1660	1890	1857	1244
Σημείο ζέσεως, °C	2831	3287	3380	2672	1962
Πυκνότητα, g/cm ³	3,0	4,5	6,0	7,2	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

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.1

(συνέχεια)

Ιδιότητα	Σίδηρος	Κοβάλτιο	Νικέλιο	Χαλκός	Ψευδάργυρος
Ηλεκτρονική δομή	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$
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

1-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-18
s-block	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	p-block
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	



ΠΙΝΑΚΑΣ 23.3

Οξειδωτικές καταστάσεις
των μεταβατικών στοιχείων
της τέταρτης περιόδου

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			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					

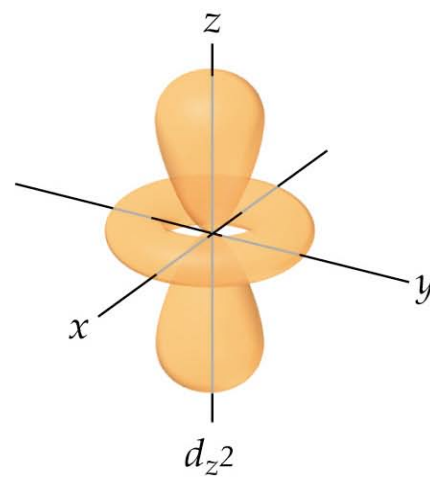
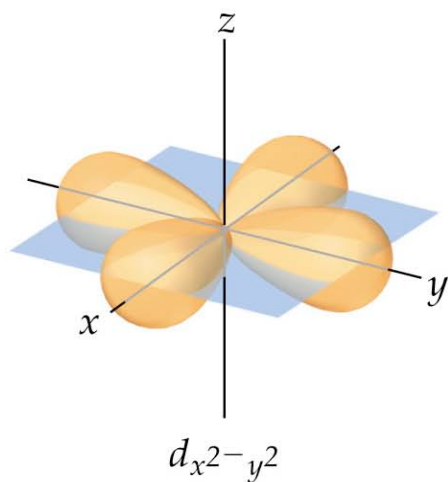
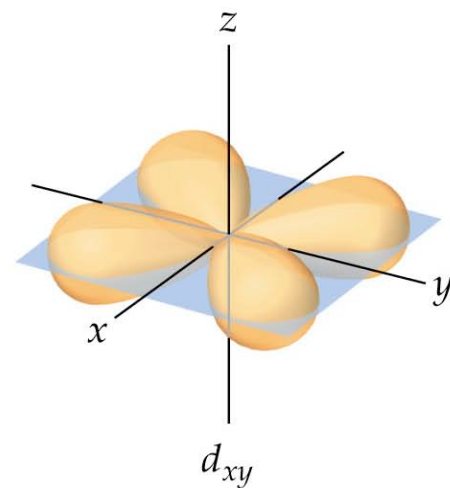
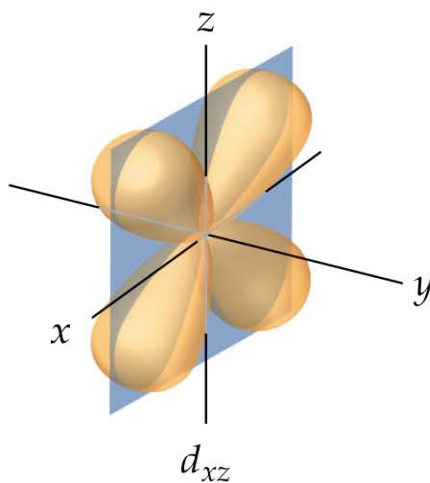
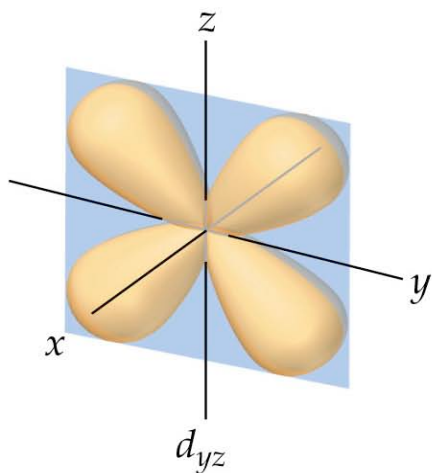


ΠΙΝΑΚΑΣ 23.4

Μεταβατικά μέταλλα απαραίτητα
στη διατροφή του ανθρώπου

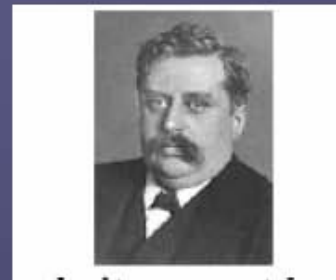
Στοιχείο	Μερικές βιοχημικές ουσίες	Λειτουργία
Χρώμιο	Παράγοντας ανοχής γλυκόζης	Χρησιμοποίηση γλυκόζης
Μαγγάνιο	Ισοκιτρική αφυδρογονάση	Ενεργητική κυττάρου
Σίδηρος	Αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη Κυτόχρωμα c Καταλάση	Μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου Ενεργητική κυττάρου Διάσπαση υπεροξειδίου του υδρογόνου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

Ας θυμηθούμε τα σχήματα των 3d τροχιακών



The Nobel Prize in Chemistry 1913

Alfred Werner (University of Zurich, Switzerland)



"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"

Πριν το Werner δεν ήταν γνωστό **πώς** συνδέονται τα άτομα στο μόριο $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Οι μέχρι τότε θεωρίες υποστήριζαν γραμμική σύνδεση

$[\text{Pt}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl}]\text{Cl}$ ή $\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3-\text{Cl}$

Ο Werner με μία σειρά πειραματικών μετρήσεων πρότεινε **δύο διαφορετικούς τύπους δεσμών στην ανόργανες ενώσεις**

Πρωτεύον σθένος: καθορισμένος αριθμός, προερχόμενος από την εξουδετέρωση φορτίου

Δευτερεύον σθένος: καθορίζεται από το κεντρικό μέταλλο, είναι μη ιοντικοί και έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό στο χώρο άρα μελετώνται με εφαρμογή δομικών αρχών

Δομές που μελέτησε ο Werner

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.6 Μερικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου(IV) που μελετήθηκαν από τον Werner	Παλιός τύπος	Σύγχρονος τύπος	Αριθμός ιόντων	Αριθμός ελεύθερων ιόντων Cl^-
	$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	5	4
	$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	3	2
	$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	2	1
	$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0	0

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Παλαιός τύπος	<i>m</i>	<i>n</i>	Τύπος Werner	Ιόντα
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	4	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ 4 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	3	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ 3 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	2	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 2 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	1	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$ 1 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	δεν δίνει ιόντα

m = moles AgCl που καθιζάνουν ανά mole ενώσεως, μετά από προσθήκη περίσσειας $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ (από σταθμική ανάλυση)

n = αριθμός ιόντων ανά τυπική μονάδα ενώσεως (από μετρήσεις αγωγιμότητας)

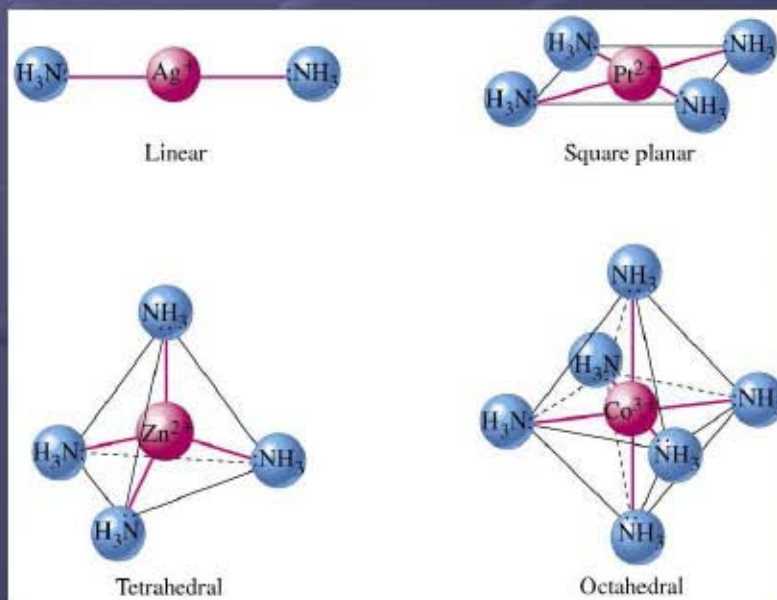
Σήμερα

Ενώσεις συναρμογής : μεταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται με αλληλεπιδράσεις οξέος –βάσης κατά Lewis

Σύμπλοκα : έχουν ένα κεντρικό μέταλλο ενωμένο με ένα αριθμό υποκαταστατών. Τα σύμπλοκα ιόντα μπορεί είναι φορτισμένα π.χ. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Υποκαταστάτες: βάσεις κατά Lewis

Σφαίρα συναρμογής : το μέρος του χώρου που περιέχει το μέταλλο και τους υποκαταστάτες



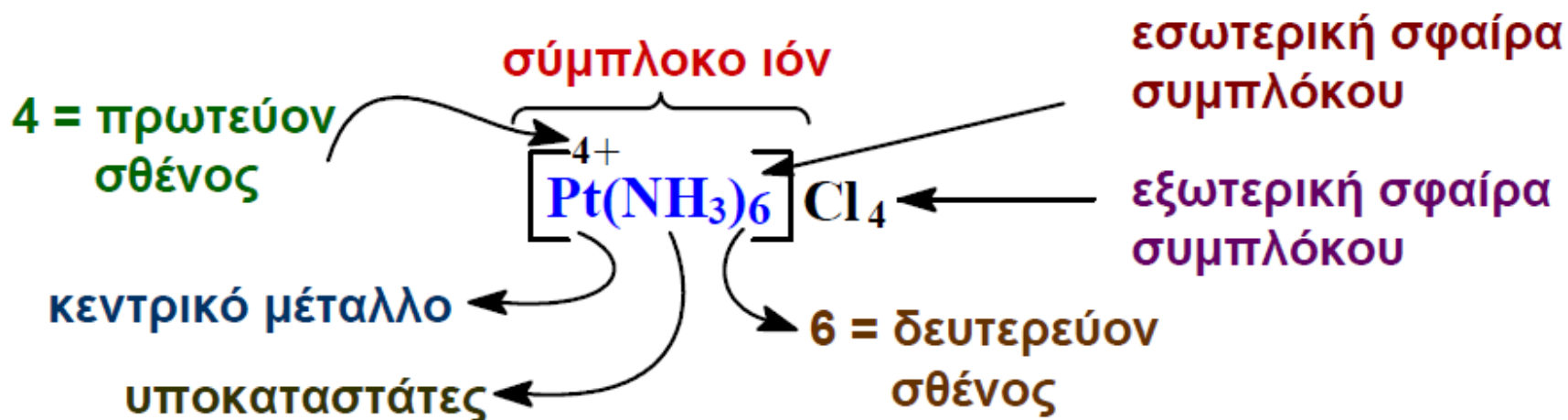
ΠΙΝΑΚΑΣ 23.5

Παραδείγματα συμπλόκων
διαφόρων αριθμών σύνταξης

Σύμπλοκο	Αριθμός σύνταξης
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2
HgI_3^-	3
PtCl_4^{2-} , $\text{Ni}(\text{CO})_4$	4
$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	5
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{W}(\text{CO})_6$	6
$\text{Mo}(\text{CN})_7^{3-}$	7
$\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	8

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

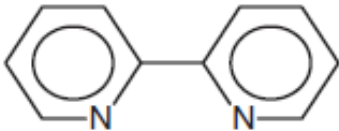
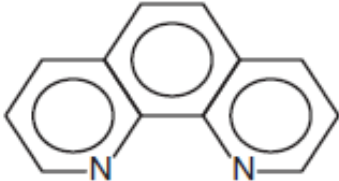
Αποσαφήνιση των βασικών όρων της θεωρίας του Werner στο παράδειγμα του συμπλόκου $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$

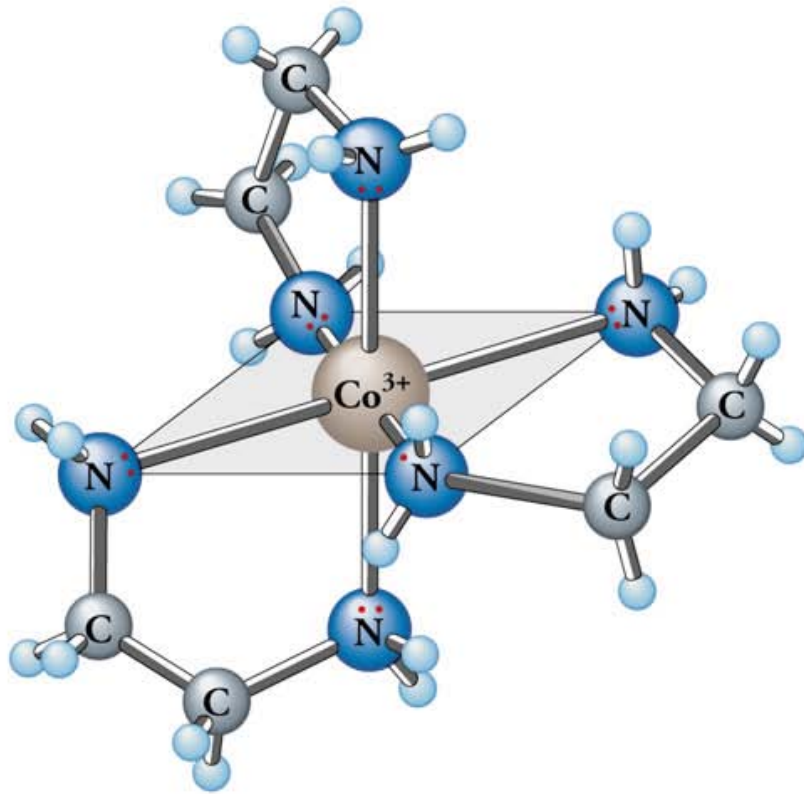


Υποκαταστάτης-ligand :

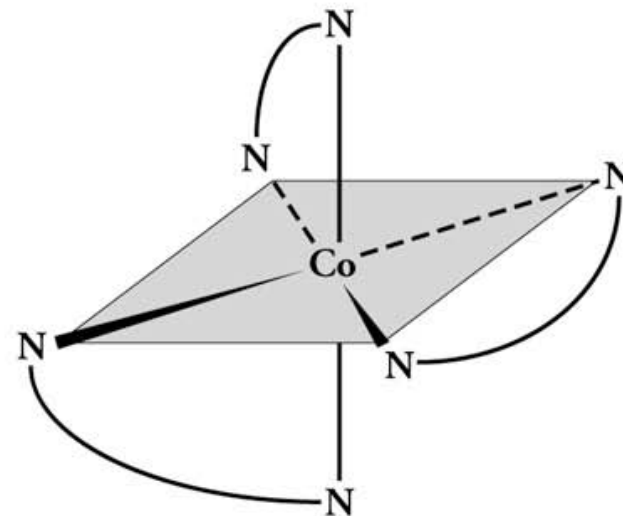
- ♦ μπορεί να είναι ιόν ή μόριο ή άτομο που ενώνεται με το κεντρικό μέταλλο
- ♦ Είναι βάση κατά Lewis και δίνει ηλεκτρόνια στο κεντρικό μέταλλο
- ♦ Ανάλογα με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι **μονοδοντικοί** (συνδέονται με το μέταλλο με ένα δεσμό), **διδοντικοί....ή πολυδοντικοί**

Table 16.1 Some of the Most Common Ligands.

Group	Formula	Name
Water	H ₂ O	aqua
Ammonia	NH ₃	ammine
Chloride	Cl ⁻	chloro
Cyanide	CN ⁻	cyano
Hydroxide	OH ⁻	hydroxo
Thiocyanate	SCN ⁻	thiocyanato
Carbonate	CO ₃ ²⁻	carbonato
Nitrite	NO ₂ ⁻	nitrito
Oxalate	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato
Carbon monoxide	CO	carbonyl
Nitric oxide	NO	nitrosyl
Ethylenediamine	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	ethylenediamine
Acetylacetonate	$\begin{array}{c} \text{:O:} \qquad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \qquad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	acetylacetonato
2,2'-Dipyridyl		2,2'-dipyridyl
1,10-Phenanthroline		1,10-phenanthroline

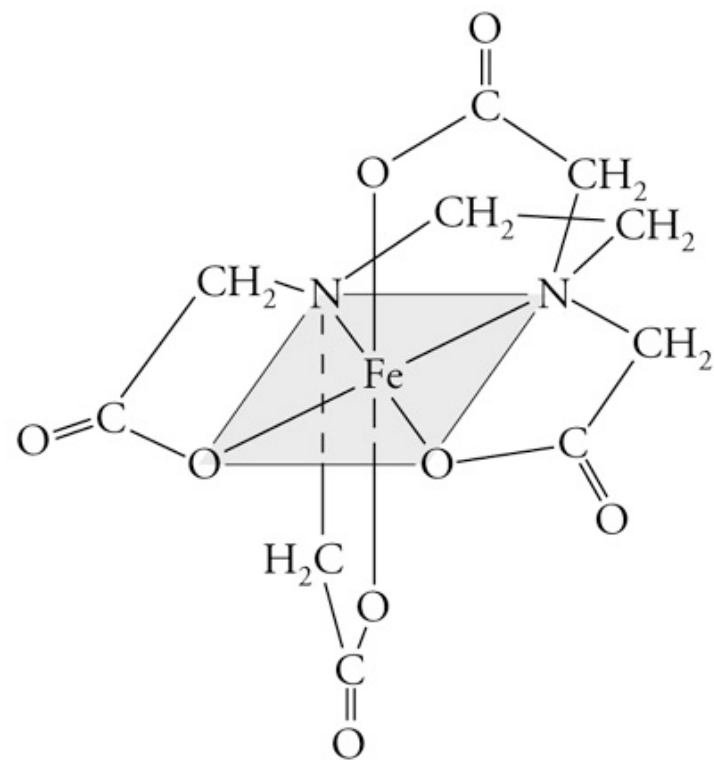
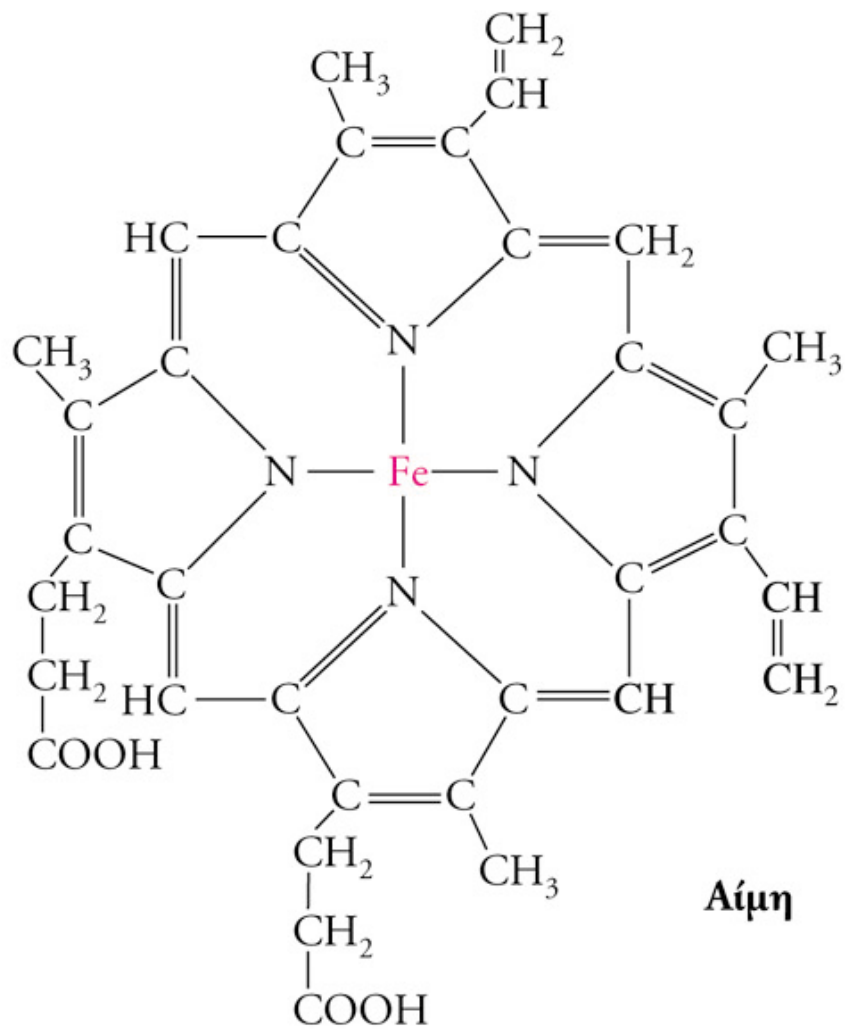


A



B

Γιατί είναι σταθεροί οι χηλικοί δακτύλιοι?

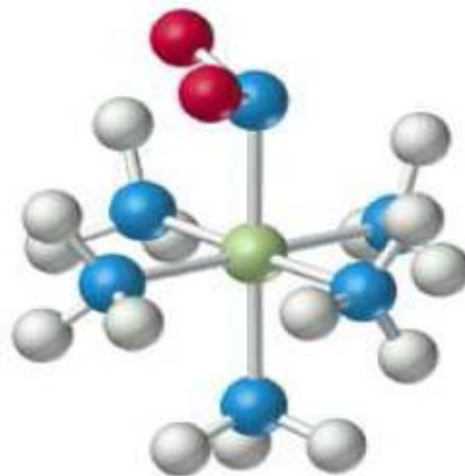
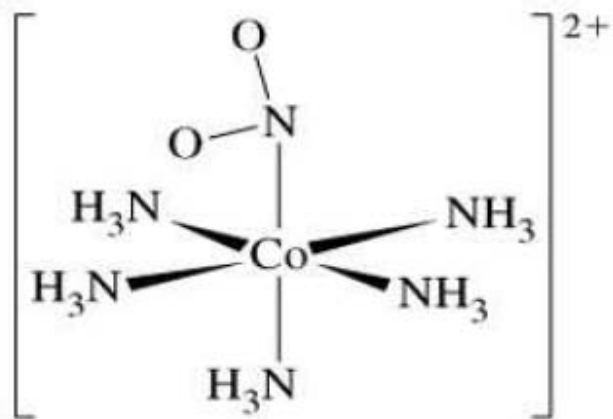


Σύμπλοκο του Fe^{2+} με EDTA

Ισομέρεια

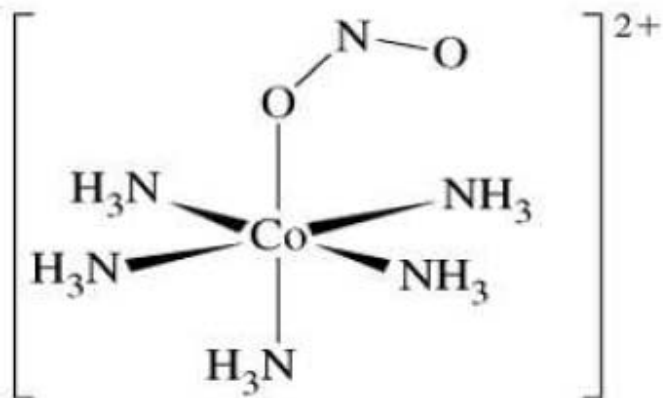
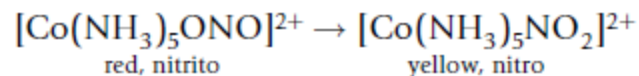
Δομική ισομέρεια

- Ορισμένα ligands συναρμολογούνται με διαφορετικούς τρόπους δηλαδή το ligand μπορεί να συναρμολοστεί με το μέταλλο με διαφορετικά άτομα δίνοντας την **ισομέρεια σύνδεσης**.
- Παράδειγμα: NO_2^- συναρμολογείται μέσω
 - του **N** ή του **O** (π.χ. στο σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ δύο σύμπλοκα είναι πιθανά
 - Όταν ενώνεται μέσω του N ονομάζεται -νίτρο (nitro).
 - Πενταάμινο νίτρο κοβάλτιο (III) και είναι κίτρινο
 - όταν ONO^- συναρμολογείται μέσω του O ονομάζεται νιτριδο.
 - Πενταάμινο νιτριδοκοβάλτιο (III) και είναι κόκκινο



(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

χλωρίδιο του πεντααμmino-
νιτροκοβαλτίου(III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$



(b) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

χλωρίδιο του πεντααμmino-
νιτритоκοβαλτίου(III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

Υποκαταστάτες ικανοί για ισομερή σύνδεσης:

NO_2^-	$-\text{NO}_2$ (νιτρο),	$-\text{ONO}$ (νιτρίτο)
CN^-	$-\text{CN}$ (κυανο),	$-\text{NC}$ (ισοκυανο)
SCN^-	$-\text{SCN}$ (θειοκυανато),	$-\text{NCS}$ (ισοθειοκυανато)

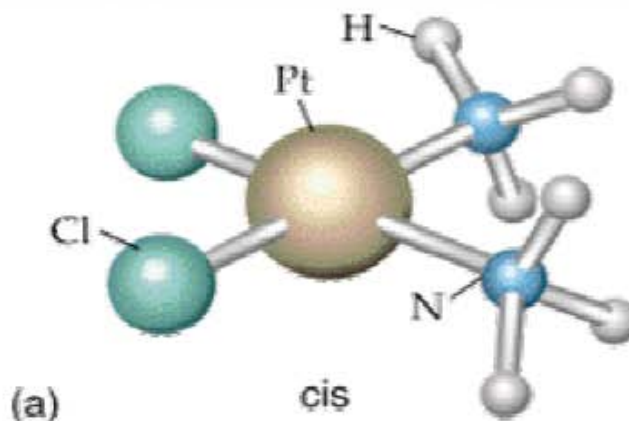
Γεωμετρική ισομέρεια

Επίπεδα τετραγωνικά

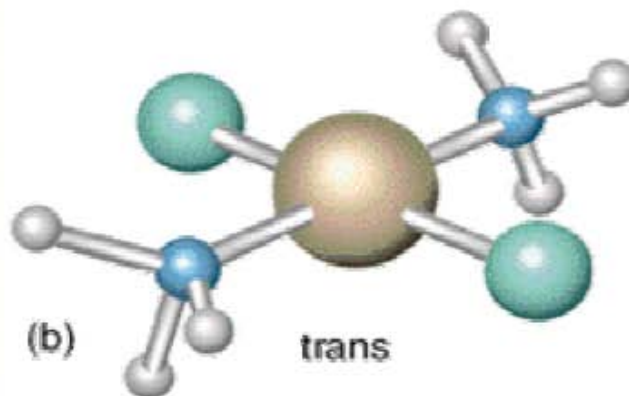
Cis-trans ισομέρεια

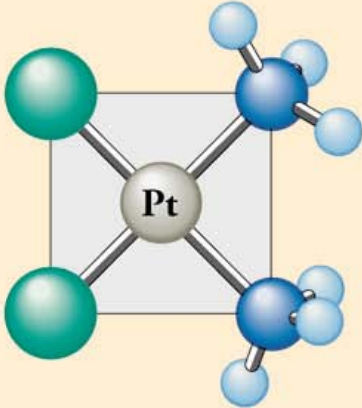
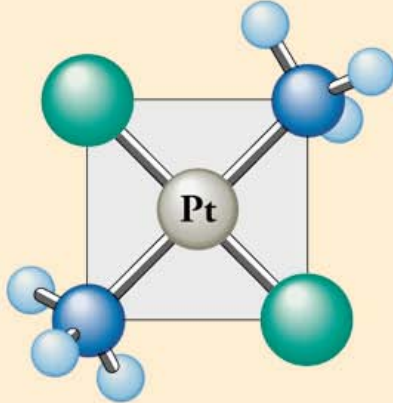
Γωνία 90°

Γωνία 180°

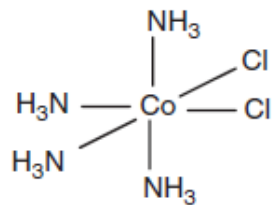


Χρησιμοποιείται στη
χημειοθεραπεία

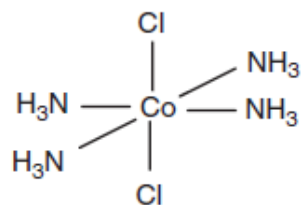


	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Μοντέλο σφαίρας-ράβδου		
Συντακτικός τύπος	$ \begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{NH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{Pt} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{NH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{Pt} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} & \text{Cl} \end{array} $
Χρώμα	Πορτοκαλοκίτρινο	Ωχροκίτρινο
Διαλυτότητα	0,252 g/100 g H ₂ O	0,037 g/100 g H ₂ O





Cis (violet)

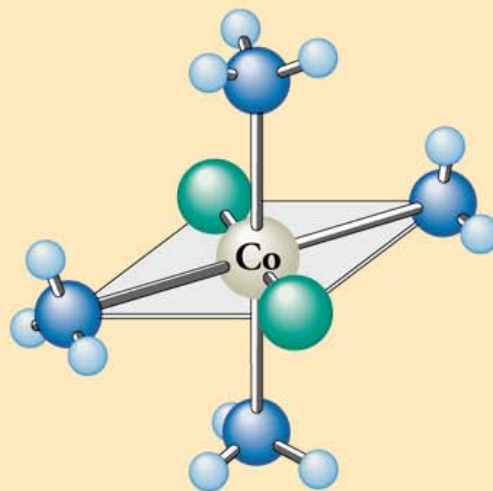
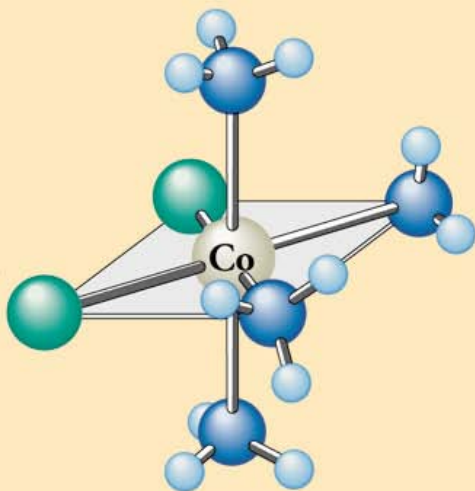


Trans (green)

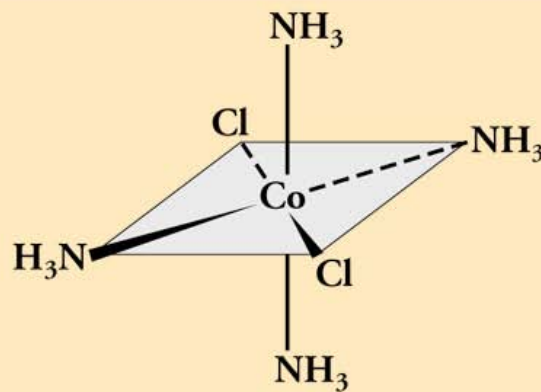
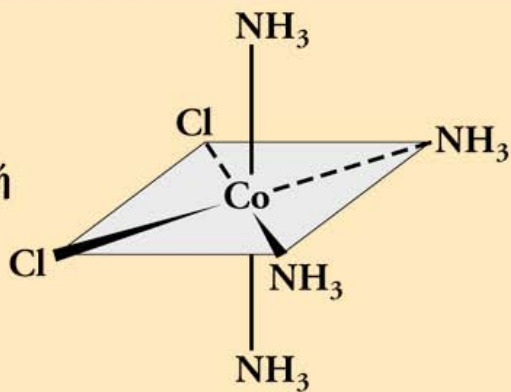
cis

trans

Μοντέλο
σφαίρας-ράβδου



Συντομογραφική
απεικόνιση

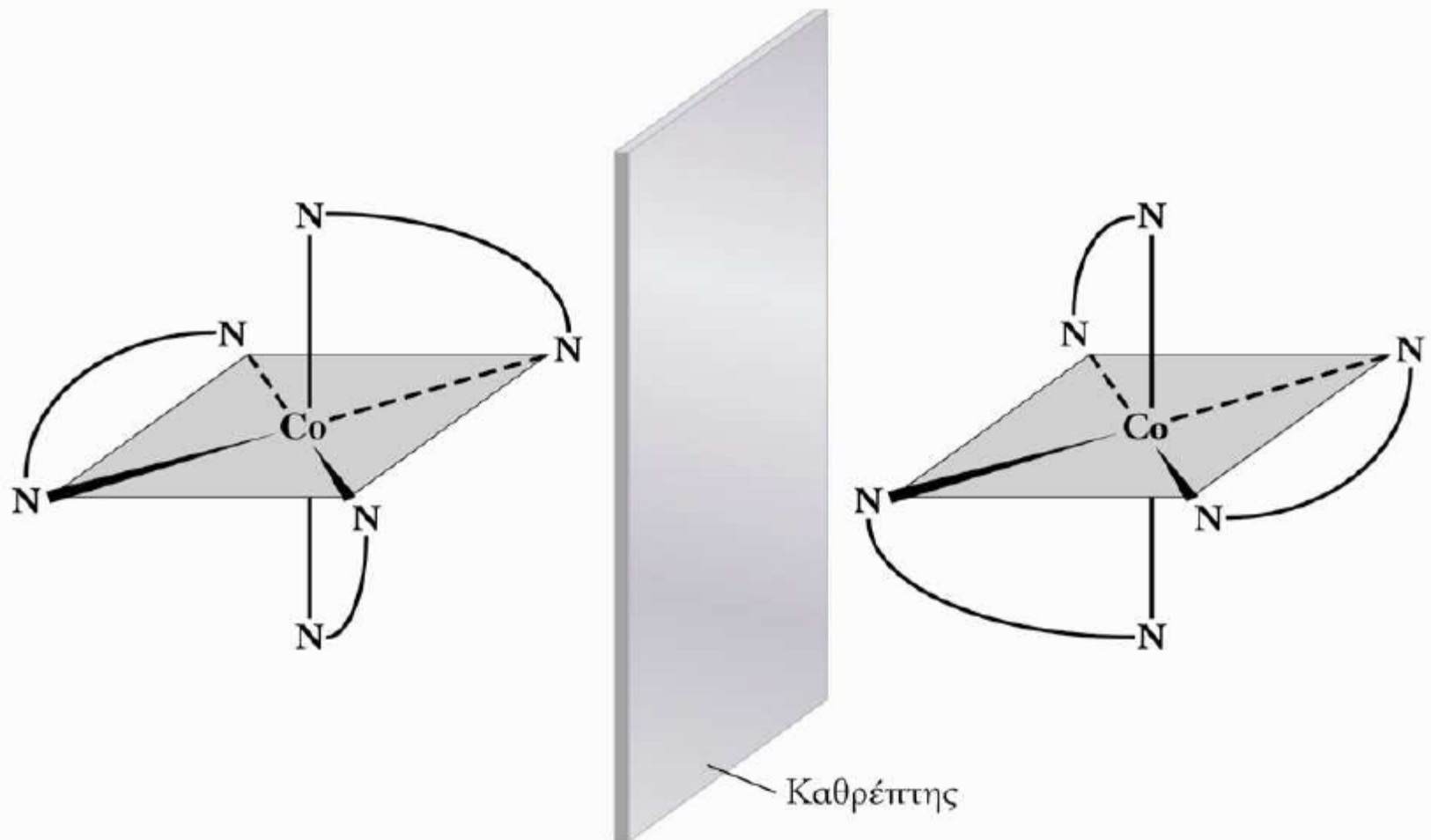


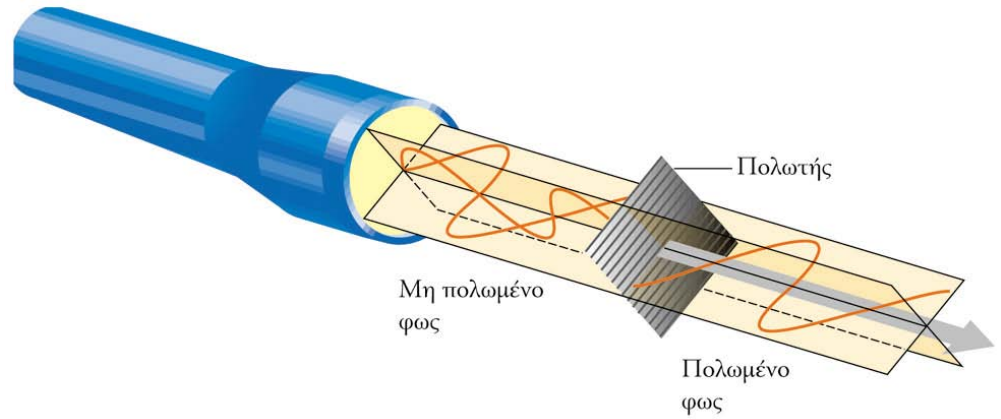
Χρώμα

Πορφυρό

Πράσινο

Οπτικά ισομερή



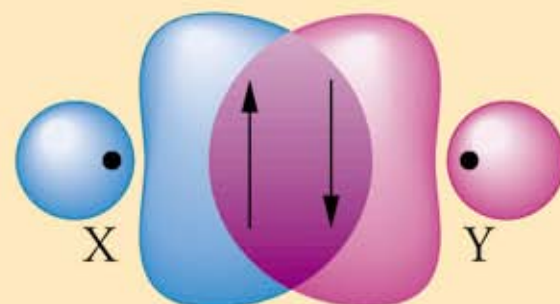
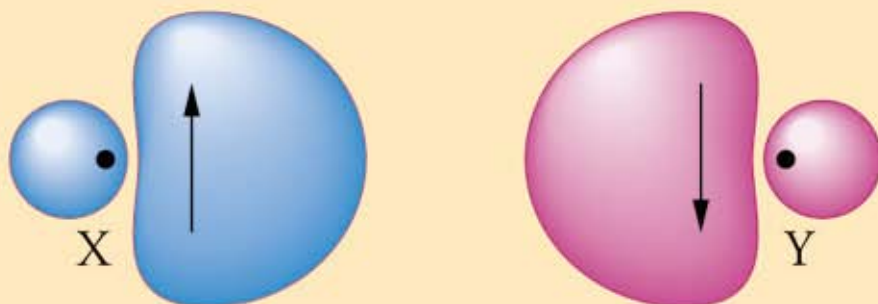


Η θεωρία του δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

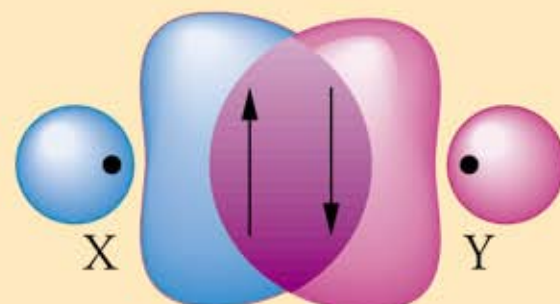
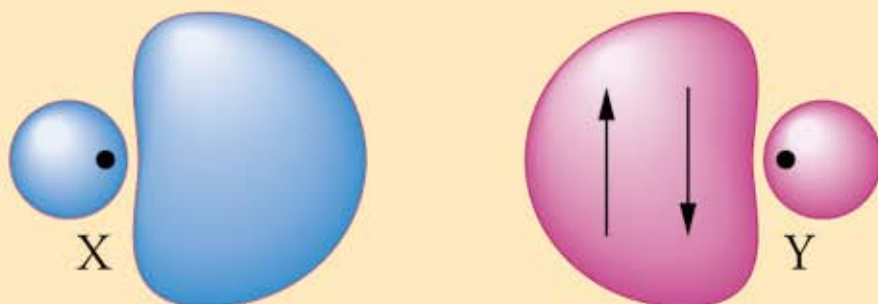
Πριν από τον
σχηματισμό δεσμού

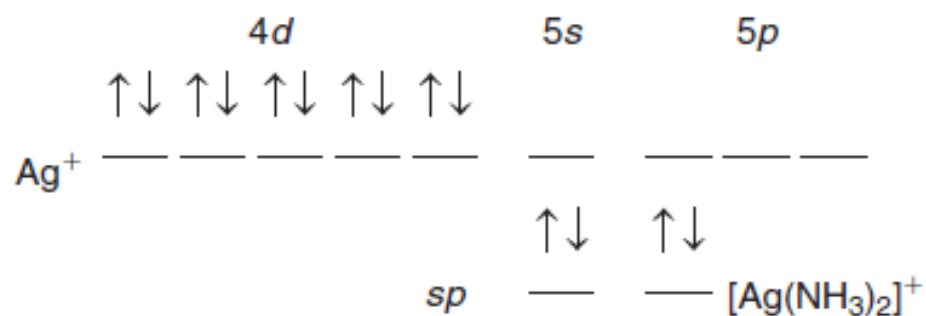
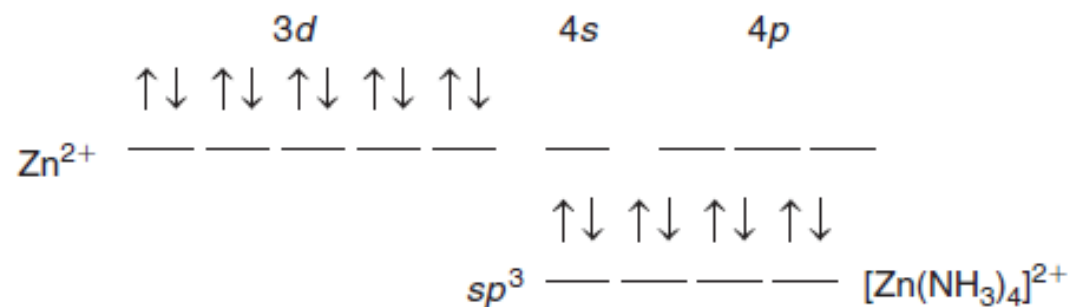
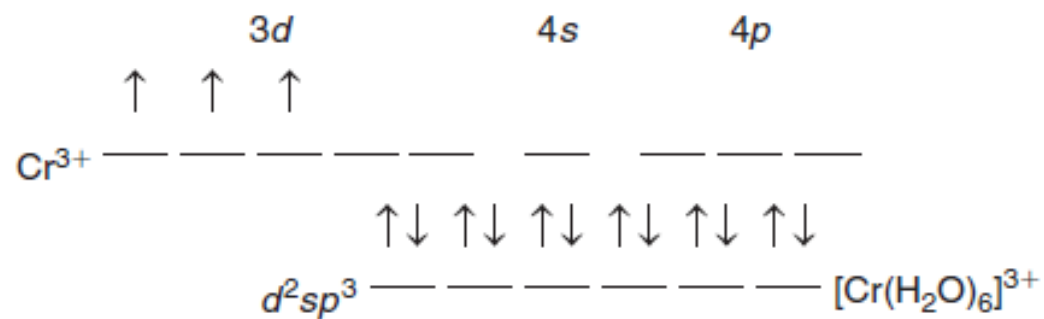
Μετά από τον
σχηματισμό δεσμού

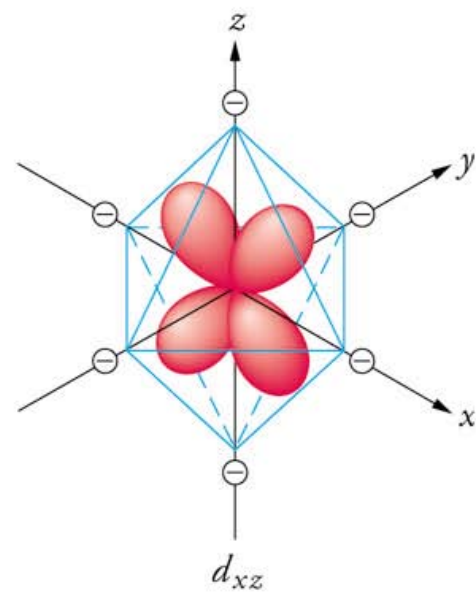
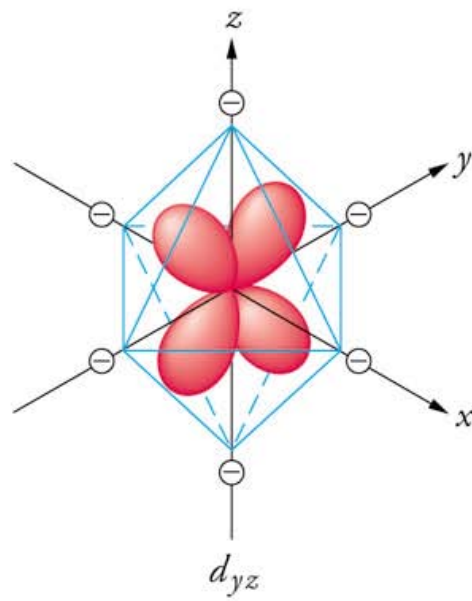
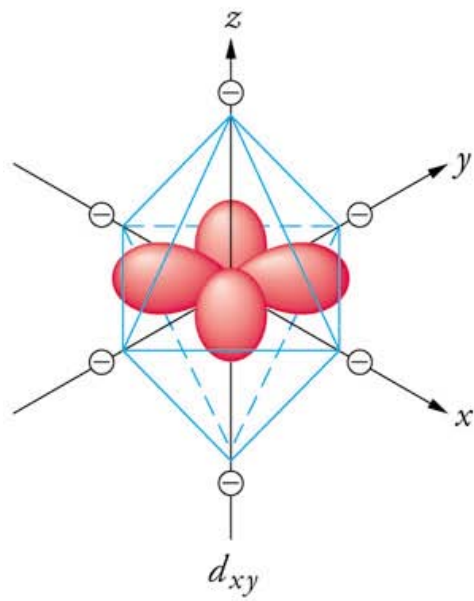
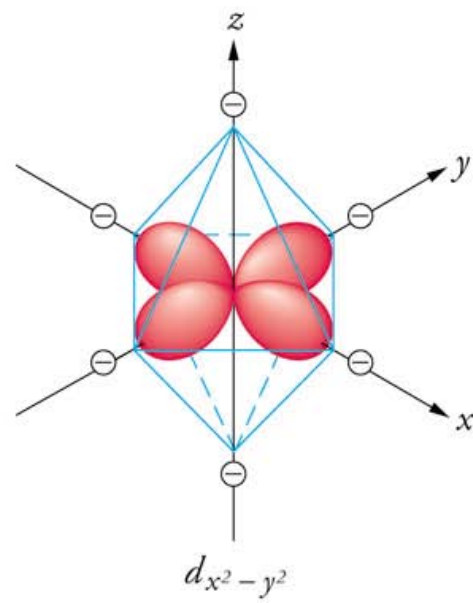
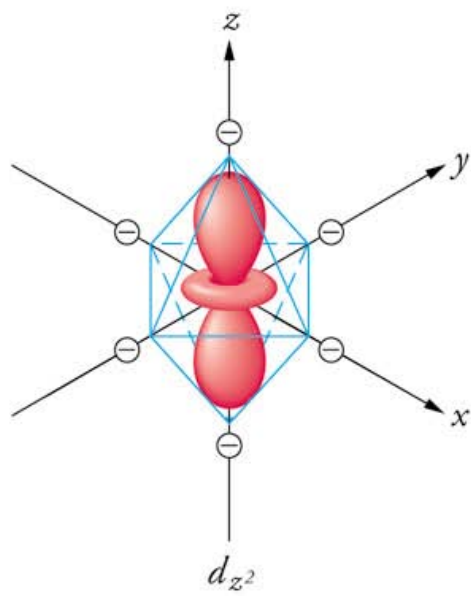
A

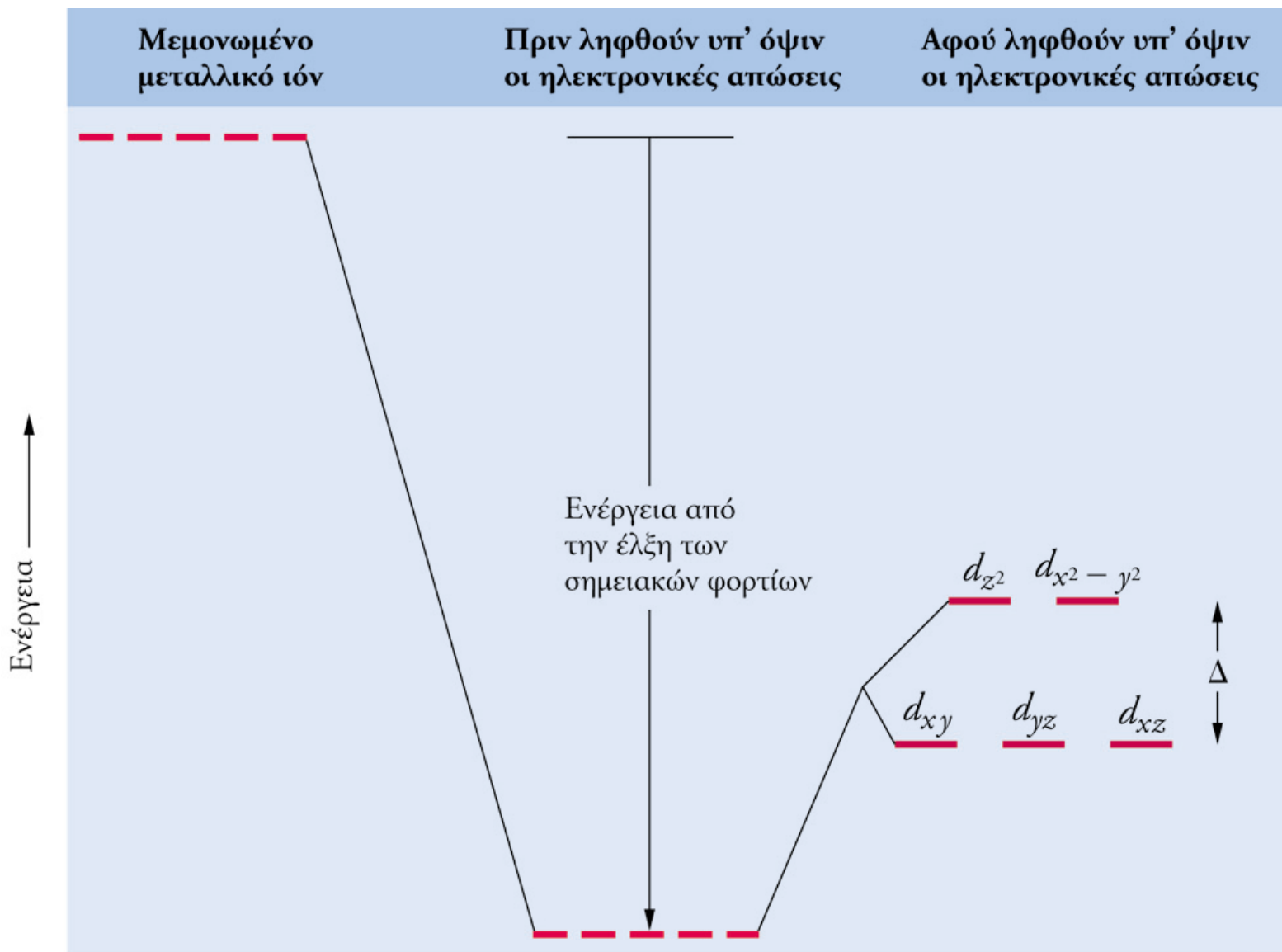


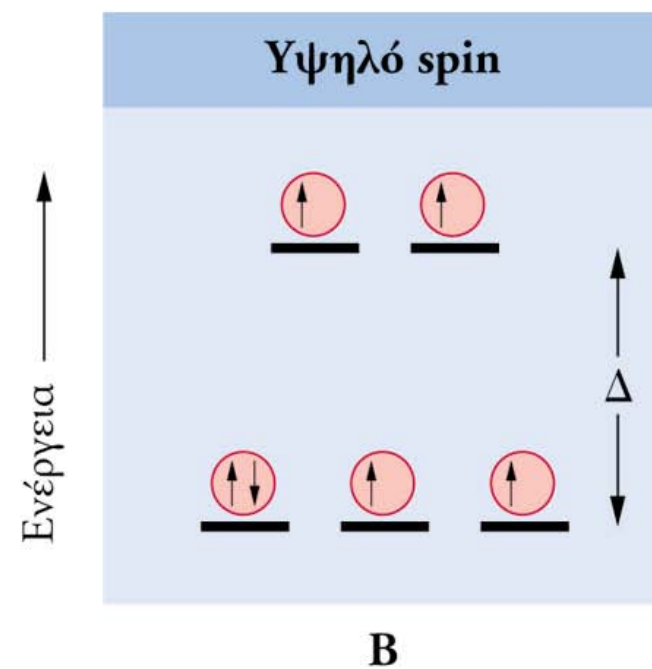
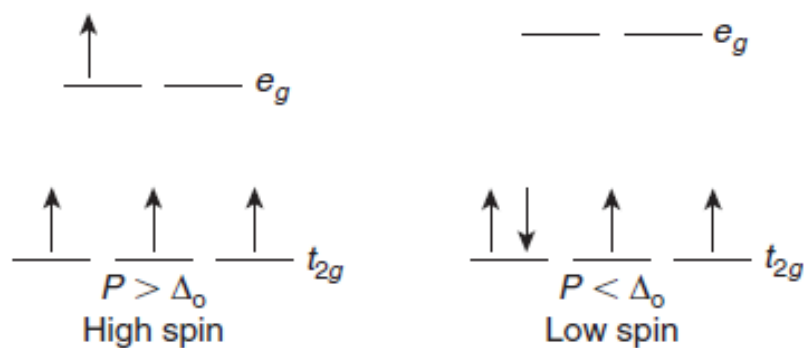
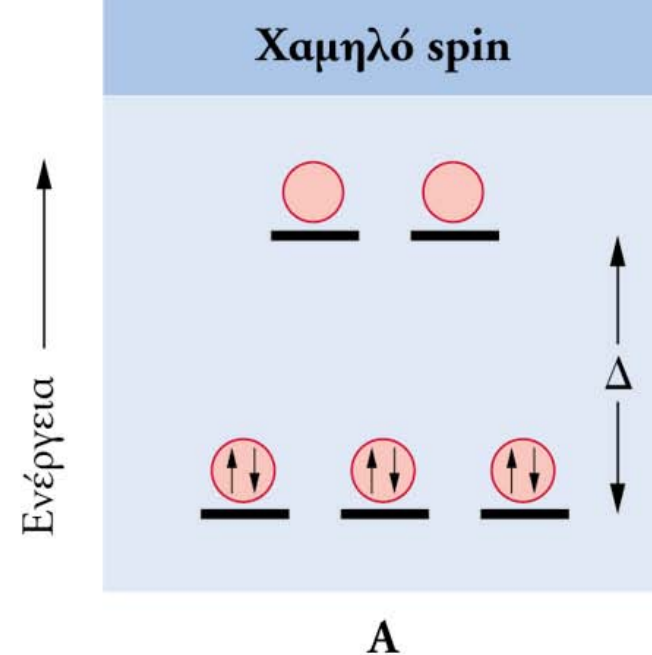
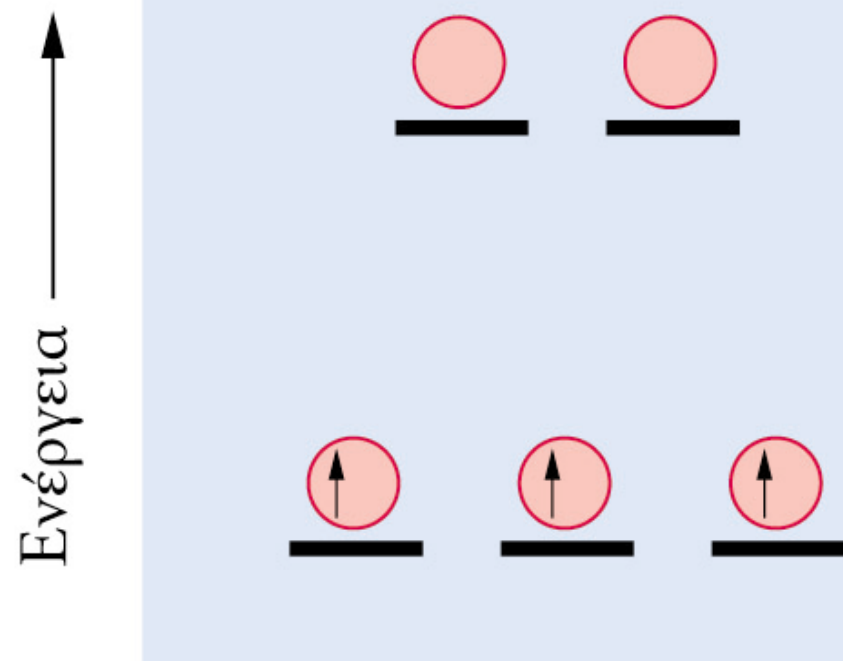
B









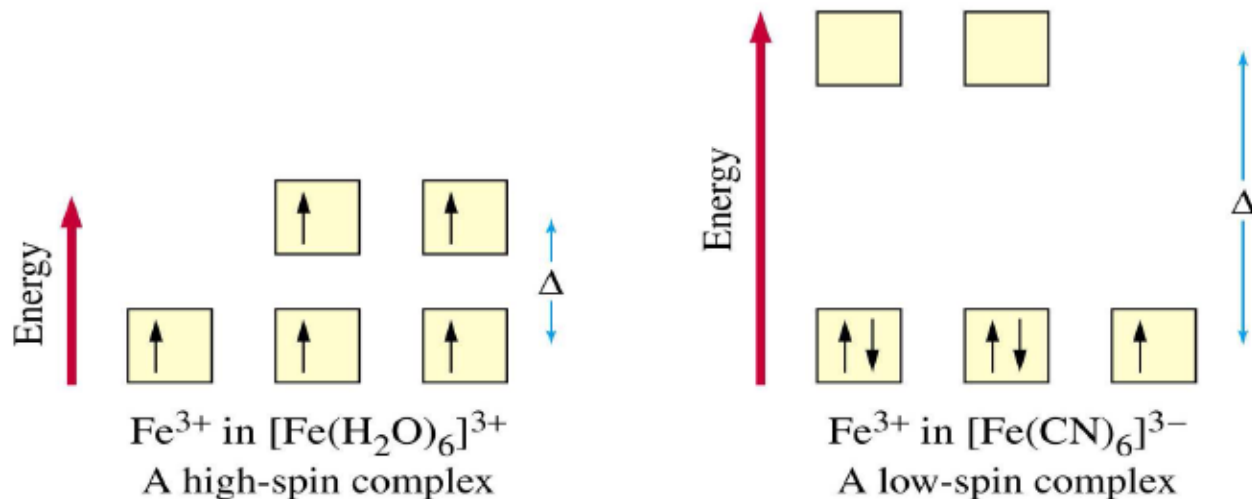


Crystal field splitting energy compared to the electron pairing energy.

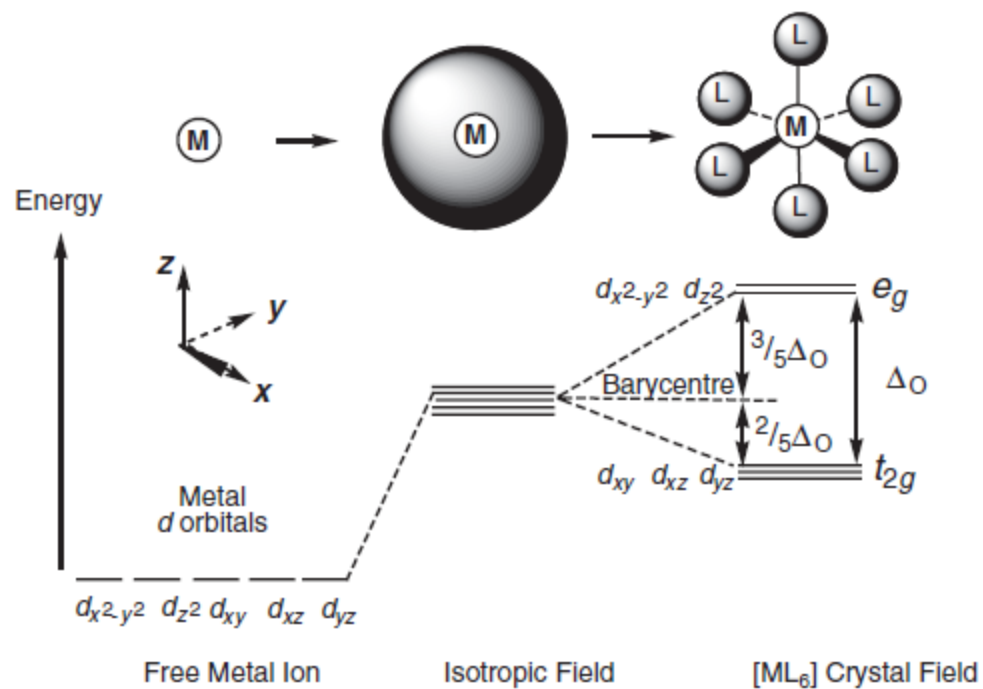
Δεσμοί στις σύμπλοκες ενώσεις: Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

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

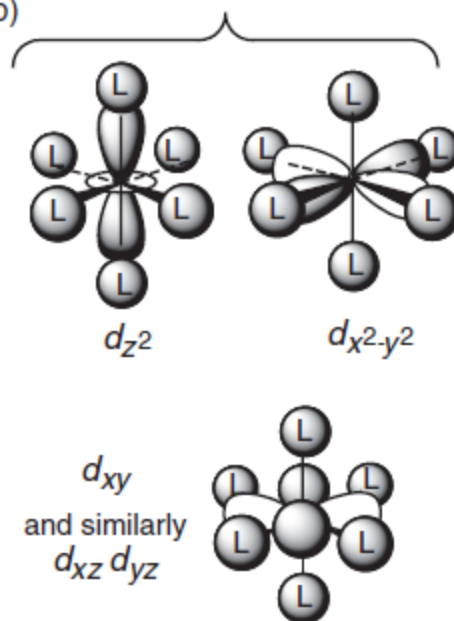
Field strength	Strong	Weak
	$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$	
<i>d</i> -Level splitting, Δ	Large	Small

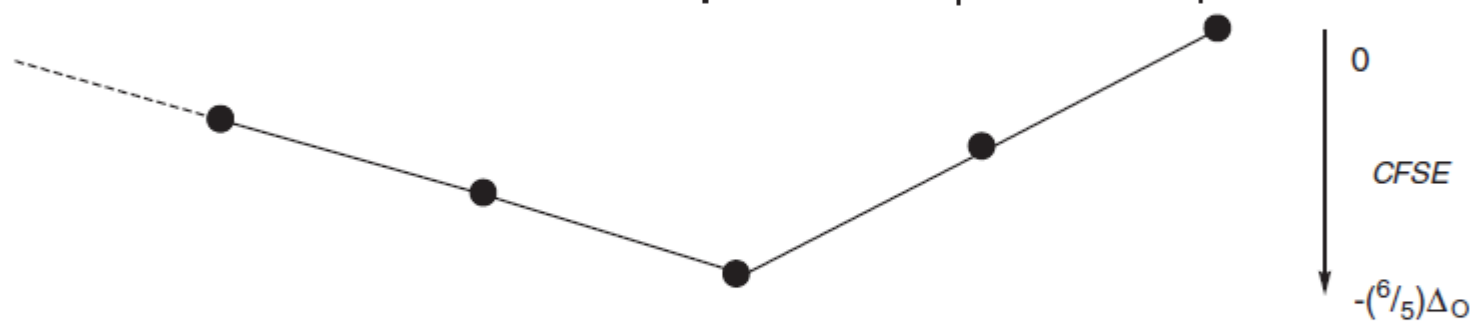
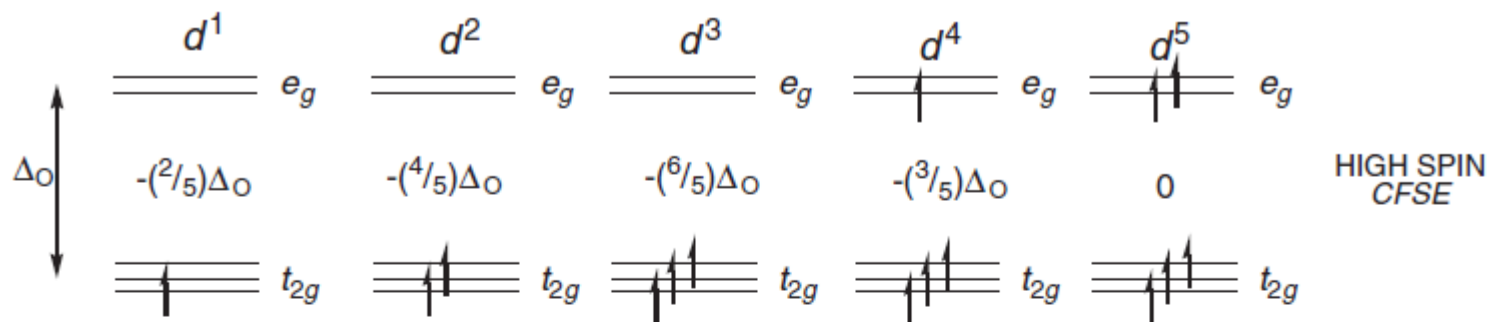


(a)

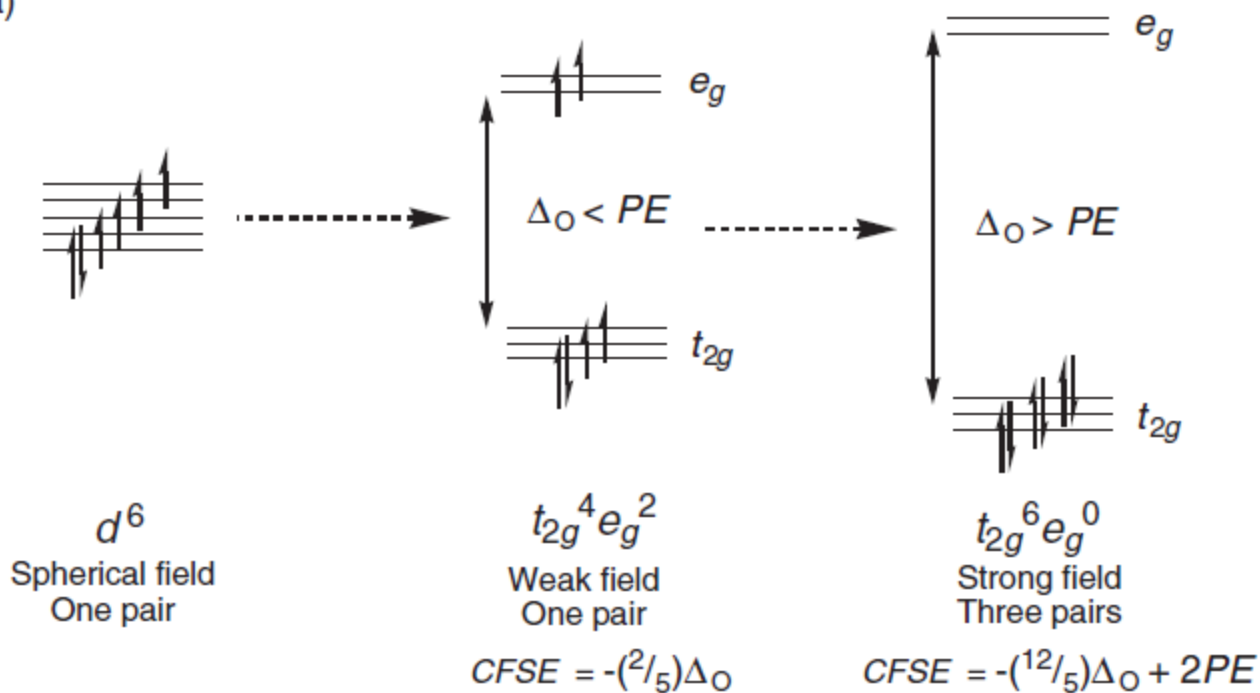


(b)

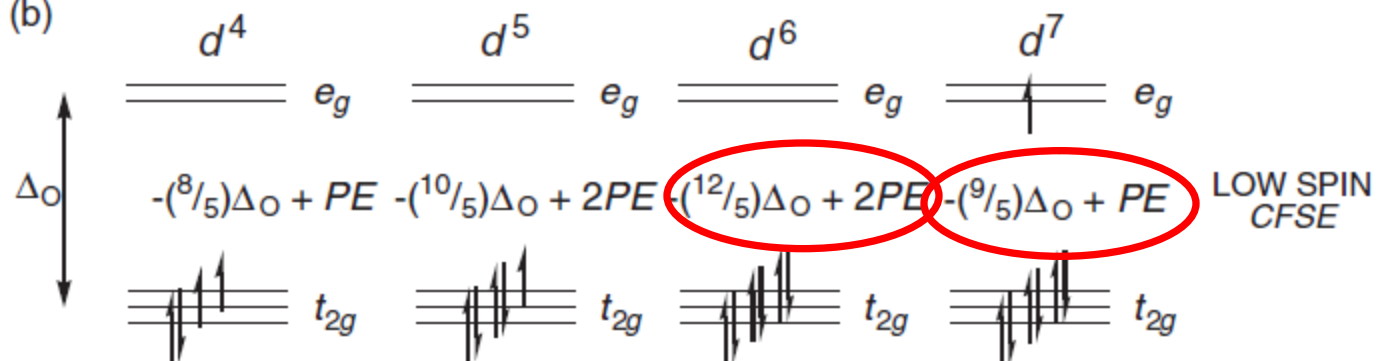




(a)

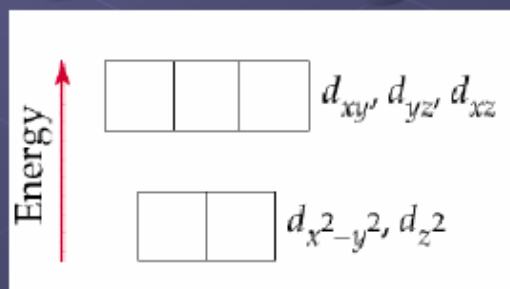
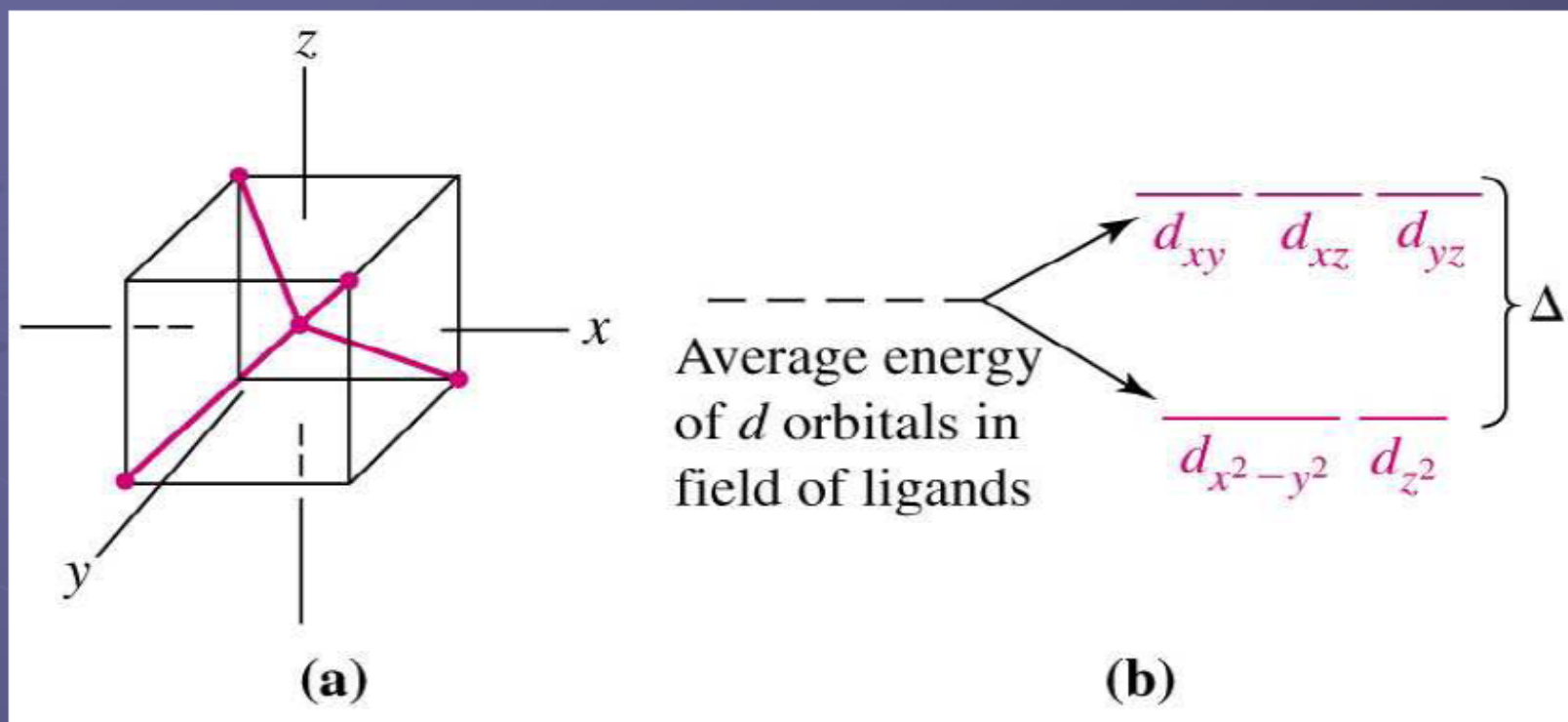


(b)



ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Εχουμε άρση του εκφυλισμού των d τροχιακών



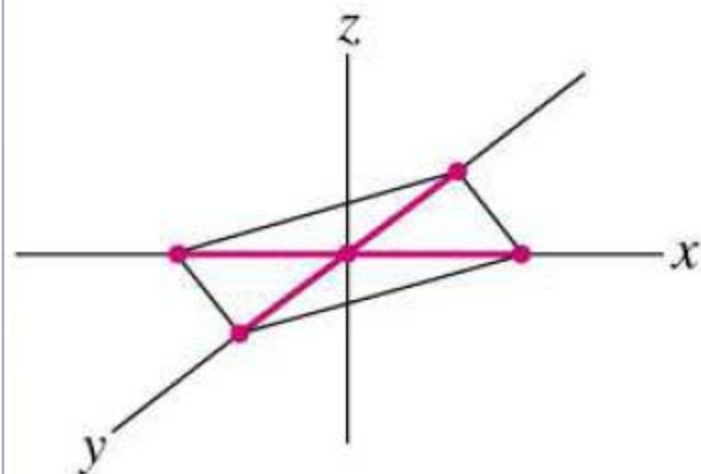
Η Δ είναι πιο μικρή και όλα
τα τετραεδρικά είναι
υψηλού σπιν

Επίπεδα τετραγωνική διάταξη

• Τα περισσότερα d^8 μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα..

– Η πλειοψηφία των συμπλόκων είναι χαμηλού spin.

– Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ , Au^{3+} .



$$\underline{d_{x^2 - y^2}}$$

$$\underline{d_{xy}}$$

$$\underline{d_{z^2}}$$

$$\underline{d_{xz}}$$

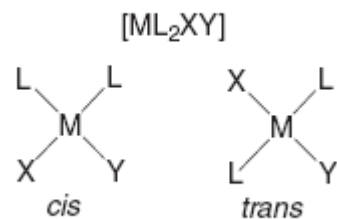
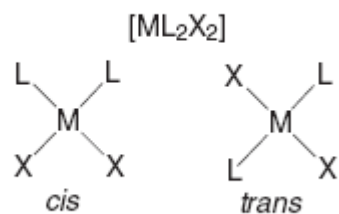
$$\underline{d_{yz}}$$

CO-ORDINATION			COMMENTS
NUMBER	GEOMETRY	POLYHEDRON	
2 Linear			Uncommon: found mainly with d^{10} metal ions
3 Trigonal Plane			Rare
4 Square Plane			Common for d^8 metal ions otherwise unusual
4 Tetrahedron			Common for d^{10} and some d^5 ions
5 Trigonal Bipyramid			Rare Examples are often similar in structure and energy so may easily interconvert. Rare
5 Square Pyramid			
6 Octahedron			
(Octahedron = Trigonal Antiprism)			Very common: usually the most favoured energetically for d -block metal ions and gives the lowest ligand-ligand repulsions
6 Tetragonal			An alternative view of an octahedron down a three fold rotation axis
6 Trigonal Prismatic			A distorted octahedron elongated or flattened along one axis
6 Trigonal Prismatic			Rare not normally favoured over octahedral

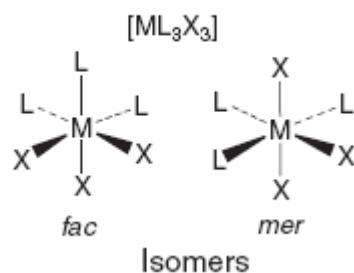
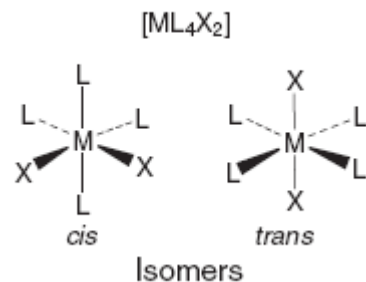
CO-ORDINATION			COMMENTS
NUMBER	GEOMETRY	POLYHEDRON	
7 Pentagonal Bipyramid			Uncommon
7 Monocapped Octahedron			Uncommon
8 Dodecahedron			Most sterically efficient geometric arrangement for 8 equivalent ligands
8 Square Antiprism			Uncommon
8 Cube			Rare found only with the largest metal ions
8 Hexagonal Bipyramid			Quite common for 8-coordinate complexes of metals with <i>trans</i> -dioxo ligands <i>i.e.</i> $\{O=M=O\}^{2+}$

LARGER CO-ORDINATION NUMBERS			
C.N. 9	10	11	12
Tricapped trigonal prism	Bicapped square antiprism	Octadecahedron	Icosahedron
Most regular co-ordination polyhedra			

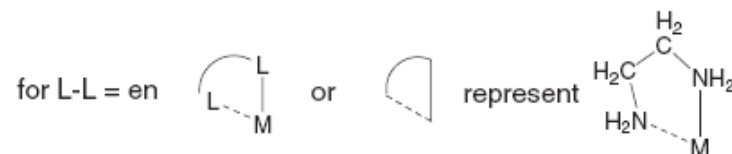
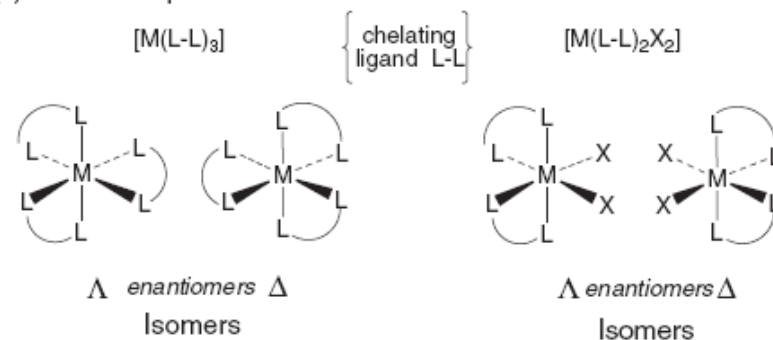
(a) Square Planar



(b) Octahedral



(c) Chiral complexes



(d) Chiral carbon centres

