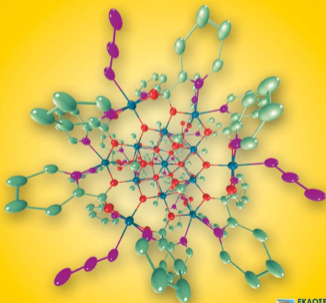


Δημήτρης Κεσίσογλου • Περικλής Ακρίβος • Παρασκευάς Ασλανίδης  
Παντελής Καραφίλογλου • Αικατερίνη Δενδρινού - Σαμαρά

# Βιοσυναρμοστική Χημεία

ΤΟΜΟΣ ΙΙ: ΣΥΝΘΕΣΗ & ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ



# Πρόλογος

---

Ο δεύτερος τόμος της «Βιοσυναρμοστικής Χημείας» ασχολείται με τη σύνθεση και τη μελέτη των ενώσεων συναρμογής. Θα εξεταστούν οι κυριότερες φασματοσκοπικές τεχνικές, που επιτρέπουν να βγουν συμπεράσματα για τη δομή, την μαγνητική συμπεριφορά και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των συμπλόκων.

Όπως έχει αναφερθεί και στον πρώτο τόμο, η χημεία ενώσεων συναρμογής αποτελεί το κύριο αντικείμενο γνώσης για την κατανόηση της συμπεριφοράς και δράσης των βιολογικών συστημάτων. Η παρασκευή και η μελέτη ενώσεων-μοντέλων αποτελεί ένα δυναμικό κλάδο της Βιοανόργανης Χημείας, της χημείας που εξετάζει το ρόλο των ανόργανων στοιχείων στα βιολογικά συστήματα. Πολλές από τις ενώσεις που θα παρασκευαστούν και θα μελετηθούν στο πειραματικό μέρος, έχουν χρησιμοποιηθεί ως δυναμικά μοντέλα μελέτης μεταλλικών κέντρων μεταλλοπρωτεϊνών και μεταλλοενζύμων.

Στο πρώτο κεφάλαιο αυτού του τόμου θα δοθούν γενικά χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας και των μετάλλων σε σχέση με την κατάταξή τους στον περιοδικό πίνακα. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι αρχές στις οποίες στηρίζεται η φασματοσκοπία υπερύθρου ή δονητική φασματοσκοπία (IR) και οι δυνατότητες που προσφέρει για τη μελέτη των ενώσεων συναρμογής. Το τρίτο κεφάλαιο διαπραγματεύεται την ηλεκτρονική φασματοσκοπία ή φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), η οποία αποτελεί μία από τις δυναμικότερες τεχνικές, κυρίως για τη μελέτη διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής. Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο μελετάται η επίδραση του μαγνητικού πεδίου είτε στον πυρήνα είτε στο ηλεκτρόνιο μέσω των φασματοσκοπικών μεθόδων του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR) αντίστοιχα. Στο έκτο κεφάλαιο εξετάζονται οι ενώσεις συναρμογής ως μαγνητικά υλικά και παρουσιάζονται οι δυνατότητες που δίνουν οι μαγνητικές μετρήσεις στην ερμηνεία δομικών χαρακτηριστικών των συμπλόκων. Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται ορισμένες εφαρμογές φασματοσκοπικών μεθόδων στη μελέτη της χημικής ισορροπίας των ενώσεων συναρμογής σε διάλυμα. Στο όγδοο και ένατο κεφάλαιο ο αναγνώστης θα μπορέσει να πάρει ορισμένες πληροφορίες για την

επικινδυνότητα των χημικών ενώσεων και τις προφυλάξεις που πρέπει να παίρνει, προτού αποφασίσει να μπει στο χημικό εργαστήριο ή και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Αποτελεί ίσως το σημαντικότερο παράγοντα γνώσης ενός χημικού, να γνωρίζει την επικινδυνότητα των χημικών ενώσεων και τα μέτρα προστασίας, καθώς και τις ενέργειες που πρέπει να κάνει σε περίπτωση ατυχήματος. Στο τελευταίο δέκατο κεφάλαιο δίνεται η σύνθεσή και η μελέτη με φασματοσκοπικές ή μαγνητικές μεθόδους πέντε ενοτήτων ενώσεων συναρμογής.

Κάθε μία ενότητα έχει ορισμένα χαρακτηριστικά, τα οποία θα επιτρέψουν στο φοιτητή ή χημικό, που θέλει να ασχοληθεί με τις ενώσεις συναρμογής, να κατανοήσει τόσο τη θεωρία που αναπτύσσεται στον πρώτο τόμο, όσο και να εκτιμήσει τη σημασία που παίζει η καλή γνώση της θεωρίας στη διερεύνηση του περιβάλλοντός μας.

*Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2006*

*Οι συγγραφείς*

# Περιεχόμενα

---

## Κεφάλαιο 1

### Γενικά Χαρακτηριστικά των Μεταλλικών Στοιχείων και της Φασματοσκοπίας

---

1.1	Γενικά Χαρακτηριστικά των Μεταλλικών Στοιχείων .....	17
1.1.1	Τα Μεταβατικά Στοιχεία.....	17
1.1.2	Τα Μεταλλικά Στοιχεία του Τομέα s του Περιοδικού Πίνακα.....	21
1.1.3	Τα Μεταλλικά Στοιχεία του Τομέα p του Περιοδικού Πίνακα .....	22
1.2	Γενικά για τη Φασματοσκοπία.....	24
1.3	Χημικές Διαδικασίες που επηρεάζουν το Εύρος μιας Απορρόφησης σ' ένα Φάσμα.....	26

## Κεφάλαιο 2

### Δονητική Φασματοσκοπία (Φασματοσκοπία IR & Raman)

---

2.1	Ο Δεσμός και η Ταλάντωσή του.....	31
2.2	Τα Πολυατομικά Μόρια.....	36
2.3	Η Χρήση της Συμμετρίας για την Εύρεση του Αριθμού των Ενεργών IR και Raman Ταινιών.....	37
2.4	Γεωμετρική συμμετρία μορίων και φάσματα IR.....	43
2.4.1	Μόρια του Τύπου AB.....	43
2.4.2	Τριατομικά Μόρια AB <sub>2</sub> , AB <sub>2</sub> , A <sub>3</sub> .....	44
2.4.3	Τετρατομικά Μόρια AB <sub>3</sub> , AB <sub>3</sub> .....	44
2.4.4	Μόρια του Τύπου AB <sub>4</sub> .....	46
2.5	Φάσματα IR των Ενώσεων Συναρμογής.....	47
2.5.1	Χαρακτηριστικές Περιοχές σε ένα Φάσμα IR.....	47
2.6	Φασματοσκοπία Raman.....	59
2.7	Οι Τεχνικές Λήψης ενός Φάσματος Υπερύθρου .....	61

Πίνακας Π2.1: Ταινίες υπερέθρου (IR) στην περιοχή 4000-650 $\text{cm}^{-1}$	
– Infrared correlation chart.....	69
Πίνακας Π2.2: Ταινίες υπερέθρου (IR) στην περιοχή 1500-650 $\text{cm}^{-1}$	
– Infrared correlation chart.....	72
Πίνακας Π2.3: Ταινίες υπερέθρου (IR) στην περιοχή 800-33.3 $\text{cm}^{-1}$	
– Far infrared vibrational frequency correlation chart .....	74

### Κεφάλαιο 3

#### Φασματοσκοπία Υπεριώδους - Ορατού (UV-Vis)

3.1 Γενικά Στοιχεία.....	77
3.2 Χαρακτηρισμός των Μεταπτώσεων.....	79
3.3 Κριτήρια για την Απόδοση Ταινιών.....	81
3.4 Εφαρμογές.....	82
3.5 Ηλεκτρονικές Διεγέρσεις στις Ενώσεις Συναρμογής .....	86
3.5.1 Η γενική Μορφή του Φάσματος .....	86
3.5.2 Σύζευξη Δονητικών - Ηλεκτρονικών Καταστάσεων .....	90
3.5.3 Το Φαινόμενο Jahn - Teller.....	91
3.5.4 Η Σύζευξη Τροχιάς – Σπιν.....	92
3.5.5 Η Αποτίμηση ενός Ηλεκτρονικού Φάσματος.....	94
3.5.6 Νεφελαιζητικό Αποτέλεσμα και Φασματοχημικές Σειρές.....	98
3.5.7 Στοιχεία Δομής από τα Ηλεκτρονικά Φάσματα .....	100

### Κεφάλαιο 4

#### Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

4.1 Χημική Μετατόπιση.....	107
4.2 Ενεργειακά Διαγράμματα και Φάσματα που προκύπτουν από την Αλληλεπίδραση δύο Πυρήνων ή Δύο Ομάδων Διαφορετικών Πυρήνων.....	109
4.2.1 Φάσματα Πρώτης Τάξεως.....	110
4.2.2 Φάσματα Δευτέρας Τάξεως .....	112
4.3 Μαγνητική Ισοδυναμία.....	114
4.4 Χημική Ανταλλαγή.....	116

4.5	Τετραπολική Διεύρυνση Κορυφών .....	118
	Πίνακας Π4.1: Χαρακτηριστικές κορυφές $^1\text{H}$ NMR οργανικών μορίων – Characteristic NMR spectral positions for hydrogen in organic structures.....	120

## Κεφάλαιο 5

### Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού

5.1	Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας EPR.....	121
5.2	Οι Απορροφήσεις στα Φάσματα EPR .....	123
5.2.1	Ποια Μόρια μπορούν να δώσουν Φάσματα EPR .....	126
5.2.2	Πλήθος Ασύζευκτων Ηλεκτρονίων .....	127
5.2.3	Ενεργειακή Σχάση σε Τριπλή Κατάσταση.....	128
5.2.4	Αλληλεπίδραση των Ηλεκτρονικών και Πυρηνικών Σπιν. Υπέρλεπτη Δομή Φασμάτων .....	131
5.2.5	Κανόνες Επιλογής .....	132
5.3	Παραδείγματα και Ανάλυση Φασμάτων EPR .....	133
5.3.1	Σύζευξη Ηλεκτρονικού Σπιν με Πυρήνα $I = 1/2$ .....	133
5.3.2	Σύζευξη Ηλεκτρονικού Σπιν με έναν Πυρήνα με $I = 1$ .....	137
5.3.3	Γενίκευση της Σύζευξης Ηλεκτρονικού Σπιν με έναν Πυρήνα οποιοδήποτε Σπιν.....	140
5.3.4	Σύζευξη Ηλεκτρονικού Σπιν με δυο Ισοδύναμους Πυρήνες με $I=1/2$ .....	141
5.3.5	Σύζευξη Ηλεκτρονικού Σπιν με Τρεις Ισοδύναμους Πυρήνες $I = 1/2$ .....	143
5.3.6	Γενίκευση της Σύζευξης Ηλεκτρονικού Σπιν με $n$ Ισοδύναμους Πυρήνες με $I = 1/2$ .....	146
5.3.7	Σύζευξη Ηλεκτρονικού Σπιν με δυο μη-Ισοδύναμους Πυρήνες $I = 1/2$ .....	147
5.3.8	Σύζευξη Ηλεκτρονικού Σπιν με δυο Ισοδύναμους Πυρήνες $I = 1$ .....	149
5.3.9	Φάσματα EPR Ορισμένων Συμπλόκων.....	150

## Κεφάλαιο 6

### Μαγνητισμός

6.1	Τύποι Μαγνητικής Συμπεριφοράς .....	158
6.1.1	Διαμαγνητισμός .....	158
	Παραδείγματα υπολογισμού της διαμαγνητικής επιδεκτικότητας.....	158
6.1.2	Παραμαγνητισμός σε Απλό Σύστημα, όπου $S = 1/2$ .....	160
6.1.3	Εξίσωση Van Vleck.....	163
6.2	Εφαρμογές της Μέτρησης Επιδεκτικότητας .....	166
6.2.1	Αλληλεπίδραση Σπιν-Τροχιάς.....	166
6.3	Ενδομοριακά Φαινόμενα .....	169
6.4	Ισοροπία Υψηλού - Χαμηλού Σπιν.....	172
6.5	Μέτρηση της Μαγνητικής Επιδεκτικότητας .....	173

## Κεφάλαιο 7

### Μελέτη των Ενώσεων Συναρμογής σε Διάλυμα

7.1	Γενικά.....	175
7.2	Μερικές Γενικές Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας .....	180
	7.2.1 Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης.....	180
	7.2.2 Ισοσβεστικό Σημείο .....	183
7.3	Μετρήσεις Αγωγιμότητας .....	188

## Κεφάλαιο 8

### Οι Κυριότεροι Διαλύτες και Τρόποι Καθαρισμού τους

8.1	Διαλύτες .....	197
8.2	Ξηραντικές Ουσίες.....	198
	8.2.1 Οξείδιο του Αργιλίου .....	198
	8.2.2 Χλωριούχο Ασβέστιο (άνυδρο) .....	198
	8.2.3 Υδρίδιο του Ασβεστίου.....	199
	8.2.4 Ανθρακικό Κάλιο .....	199

8.2.5	Καυστικό Κάλιο .....	199
8.2.6	Silica Gel.....	199
8.2.7	Θεικό Μαγνήσιο (άνυδρο).....	199
8.2.8	Μοριακά Κόσκινα.....	200
8.2.9	Νάτριο .....	200
8.2.10	Καυστικό Νάτριο .....	200
8.2.11	Θειικό Νάτριο (άνυδρο) .....	200
8.2.12	Πεντοξείδιο του Φωσφόρου .....	201
8.3	Μέθοδοι Καθαρισμού και Ξήρανσης Διαλυτών .....	201
8.3.1	Ξήρανση με Μοριακά Κόσκινα.....	201
8.3.2	Ξήρανση με Αλκαλιμέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων .....	202
8.3.3	Υδρογονάνθρακες .....	203
	n-Πεντάνιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .....	203
	n-Εξάνιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .....	204
	Πετρελαϊκός αιθέρας (40/60) Μείγμα διαφόρων υδρογοναν- θράκων .....	204
	Κυκλοεξάνιο, $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .....	204
	Βενζόλιο, $\text{C}_6\text{H}_6$ .....	204
	Τολουόλιο, $\text{C}_7\text{H}_8$ .....	205
8.3.4	Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες.....	206
	Διχλωρομεθάνιο, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	206
	Τριχλωροαιθυλένιο, $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ .....	206
	Χλωροφόρμιο, $\text{CHCl}_3$ .....	206
	Τετραχλωράνθρακας, $\text{CCl}_4$ .....	207
8.3.5	Αιθέρες .....	207
	Διαιθυλαιθέρας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ .....	208
	Τετραϋδροφουράνιο, THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .....	209
	1,4-Διοξάνιο, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .....	209
8.3.6	Αλκοόλες.....	210
	Μεθανόλη, $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	210
	Αιθανόλη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .....	211
	n-Προπανόλη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .....	211
	Ισοπροπανόλη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .....	211
	n-Βουτανόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .....	212
	tert- Βουτανόλη, (2-Μεθυλ-προπανόλη), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .....	212



8.3.7	Εστέρες.....	212
	Οξικός μεθυλεστέρας, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ .....	212
	Οξικός αιθυλεστέρας, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ .....	213
8.3.8	Διάφοροι Πολικοί Διαλύτες .....	213
	Ακετόνη, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ .....	213
	Ακετονιτρίλιο, $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	214
	N,N-Διμεθυλφορμαμίδιο, DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$ .....	214
	Διμεθυσουλφοξείδιο, DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ .....	214
	Νιτρομεθάνιο, $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .....	215
	Οξικό οξύ, $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	215
	Πυριδίνη, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .....	215
	Οξικός ανυδρίτης, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ .....	216

## Κεφάλαιο 9

### Μέτρα Ασφαλούς Χρήσης Χημικών Ενώσεων

9.1	Γενικές Οδηγίες .....	217
9.2	Χρήση Χημικών Αντιδραστηρίων .....	219
9.3	Χρήση Συσκευών και Οργάνων .....	224
9.4	Πίνακας Συμβατότητας Χημικών Ουσιών (Chemicals Compatibility Chart) .....	226

## Κεφάλαιο 10

### Εργαστηριακές Ασκήσεις – Πειράματα

10.1	Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής με Βάσεις του Schiff.....	227
10.1.1	Σύνθεση και Μελέτη της Δομής των Ενώσεων Συναρμογής $\text{Mn}(\text{salen})(\text{SCN})$ , $\text{Mn}(\text{Hsaladhp})_2$ και $\text{Ni}(\text{salen})$ .....	227
10.1.2	Παρασκευή του Ligand $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{HCC}_6\text{H}_4\text{OH}) = \text{H}_2\text{salen}$ .....	228
10.1.3	Παρασκευή του Συμπλόκου $\text{Mn}(\text{salen})(\text{SCN})$ ή $[\text{N},\text{N}'\text{-ethyl-} \\ \text{lenebis}(\text{salicylideneiminato})](\text{isothiocyanato})\text{manganese}$ .....	229

10.1.4	Παρασκευή του Ligand $(\text{HOCH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH} =$ 1,3-dihydroxy-2-methyl-(salicylideneamino)propane = $\text{H}_3\text{saladhp}$ .....	232
10.1.5	Παρασκευή του Συμπλόκου $\text{Mn}(\text{Hsaladhp})_2$ .....	233
10.1.6	Σύνθεση του Συμπλόκου $\text{N,N}'\text{-ethylenebis(salicylideneimi-}$ $\text{nato)nickel(II)} = [\text{Ni}(\text{salen})]$ .....	235
10.1.7	Εναλλακτικός Τρόπος (template) Σύνθεσης του Συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{salen})]$ .....	238
10.1.8	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου .....	238
10.1.9	Μελέτη της Αγωγιμότητας Διαλυμάτων των Συμπλόκων $\text{Mn}(\text{salen})(\text{SCN})$ , $\text{Mn}(\text{Hsaladhp})_2$ και $\text{Ni}(\text{salen})$ .....	242
10.1.10	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία UV-Vis.....	244
10.1.11	Μελέτη των Μαγνητικών Ιδιοτήτων των Συμπλόκων .....	247
10.1.12	Τρόπος Παρουσίασης της Εργασίας .....	250
10.2	Μελέτη Ενώσεων Συναρμογής του $\text{Co(III)}$ . Προσδιορισμός της Φα- σματοχημικής Σειράς των Ligands, $\text{Cl}^-$ , en, $\text{NH}_3$ , $\text{acac}^-$ , $\text{ox}^-$ .....	253
10.2.1	Σύνθεση του συμπλόκου <i>tris(ethylenediamine)cobalt(III)</i> Chloride, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ .....	253
10.2.2	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>tris(2,4-pentanedionato)cobalt(III)</i> , $\text{Co}(\text{acac})_3$ .....	256
10.2.3	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>pentaamminechlorocobalt(III)</i> chloride, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .....	257
10.2.4	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>hexaamminecobalt(III) chloride</i> , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .....	259
10.2.5	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>potassium tris(oxalato)cobalta-</i> <i>te(III)</i> , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = \text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]$ .....	260
10.2.6	Μελέτη των Μαγνητικών Ιδιοτήτων των Συμπλόκων .....	262
10.2.7	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία UV-Vis.....	264
10.2.8	Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands, $\text{Cl}^-$ , en, $\text{NH}_3$ , $\text{acac}^-$ , $\text{ox}^-$ .....	268
10.3	Μελέτη των Ηλεκτρονικών Μεταπτώσεων Συμπλόκων του $\text{Cr(III)}$ με Χρήση των Διαγραμμάτων Tanabe-Sugano και Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands, $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cl}^-$ , en, $\text{NH}_3$ , $\text{acac}^-$ , urea, $\text{SCN}^-$ , $\text{ox}^-$ .....	271

10.3.1	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>tris</i> (2,4-pentanedionato)chromium(III), $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .....	272
10.3.2	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>tris</i> (ethylenediamine)chromium(III) sulphate, $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ .....	273
10.3.3	Σύνθεση του Ένυδρου Συμπλόκου <i>tris</i> (ethylenediamine)chromium(III) Chloride, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	275
10.3.4	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>cis</i> -dichlorobis(ethylenediamine)chromium(III) Chloride, <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .....	277
10.3.5	Σύνθεση του Συμπλόκου hexakis(urea)chromium(III) chloride, $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{Cl}_3$ .....	279
10.3.6	Σύνθεση του Συμπλόκου Potassium hexakis(isothiocyanato)chromate(III), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ .....	280
10.3.7	Σύνθεση του Συμπλόκου Potassium <i>cis</i> -diaquabis(oxalato)chromate dehydrate, <i>cis</i> - $\text{K}[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	281
10.3.8	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>tris</i> (3-bromo-2,4-pentanedionato)chromium(III), $\text{Cr}(3\text{-Bracac})_3$ .....	282
10.3.9	Σύνθεση του Συμπλόκου pentaammineaquachromium(III) Nitrate, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ .....	285
10.3.10	Σύνθεση του Συμπλόκου pentaamminenitratochromium(III) Nitrate, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ .....	287
10.3.11	Μελέτη με τη φασματοσκοπία UV-Vis.....	288
10.3.12	Μελέτη της Αγωγιμότητας Διαλυμάτων των Συμπλόκων $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ , $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{Cl}_3$ , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ , $\text{K}[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $\text{Cr}(3\text{-Bracac})_3$ , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ και $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ .....	294
10.4	Μελέτη της Δομής Συμπλόκων Αριθμού Συναρμογής 4.....	296
10.4.1	Σύνθεση του συμπλόκου dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II), $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ .....	296
10.4.2	Σύνθεση του Συμπλόκου dibromobis(triphenylphosphine)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ .....	298
10.4.3	Σύνθεση του Συμπλόκου bis(dithiocarbamato)nickel(II), $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2$ .....	300
10.4.4	Σύνθεση του Συμπλόκου dichlorobis(pyridine)cobalt(II), $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ .....	302

10.4.5	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>bis</i> (2,4-pentadionato)copper(II) , Cu(acac) <sub>2</sub> .....	303
10.4.6	Σύνθεση του Συμπλόκου tetraamminecopper(II) sulphate hydrate, [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O .....	305
10.4.7	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου .....	306
10.4.8	Μελέτη των Μαγνητικών Ιδιοτήτων των Συμπλόκων .....	309
10.4.9	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία UV-Vis.....	314
10.4.10	Μελέτη της Αγωγιμότητας Διαλυμάτων των Συμπλόκων 1) dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II), Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 2) dibromobis(triphenylphosphine)nickel(II), [Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] 3) <i>bis</i> (dithiocarbamato)nickel(II), Ni(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> 4) dichlorobis(pyridine)cobalt(II), Co(py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 5) <i>bis</i> (2,4-pentadionato)copper(II), Cu(acac) <sub>2</sub> 6) tetraamminecopper(II) sulphate hydrate [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O .....	318
10.5	Μελέτη της Δομής Συμπλόκων Αριθμού Συναρμογής 5 .....	320
10.5.1	Σύνθεση των Συμπλόκων <i>cis</i> -aquabis(glycinato)copper(II), <i>cis</i> -Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) και <i>trans</i> -aquabis(glycinato) copper(II), <i>trans</i> -Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O).....	320
10.5.2	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>bis</i> (dithiocarbamato)iron(III) chloride, Fe(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl .....	322
10.5.3	Σύνθεση του Συμπλόκου <i>bis</i> (2,4-pentanedionato) oxovanadium(IV), VO(acac) <sub>2</sub> .....	325
10.5.4	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου .....	326
10.5.5	Μελέτη των Μαγνητικών Ιδιοτήτων των Συμπλόκων .....	329
10.5.6	Μελέτη με τη Φασματοσκοπία UV-Vis.....	336
10.5.7	Μελέτη της Αγωγιμότητας Διαλυμάτων των Συμπλόκων <i>cis</i> -aquabis(glycinato)copper(II), <i>cis</i> -Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O), <i>trans</i> -aquabis(glycinato)copper(II), <i>trans</i> -Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O), <i>bis</i> (dithiocarbamato)iron(III) chloride, Fe(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl, <i>bis</i> (2,4-pentanedionato)oxova- nadium(IV), VO(acac) <sub>2</sub> .....	339
	Βιβλιογραφία.....	341
	Ευρετήριο όρων.....	345

# 1<sup>ο</sup>

## Κεφάλαιο

### ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

#### 1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά των Μεταλλικών Στοιχείων

Τα μέταλλα αποτελούν την πλειονότητα των στοιχείων και κατανέμονται και στους τρεις τομείς του περιοδικού πίνακα. Από τα στοιχεία αυτά ενώσεις συναρμογής σχηματίζουν κατεξοχήν τα στοιχεία του τομέα d και για το λόγο αυτό συνιστούν και το μεγαλύτερο μέρος των παραδειγμάτων και των δεδομένων της Χημείας των Ενώσεων Συναρμογής. Στη συνέχεια εξετάζεται συνοπτικά η γενική χημική δραστηριότητα των μετάλλων του περιοδικού πίνακα.

##### 1.1.1 Τα Μεταβατικά Στοιχεία

Τα μεταβατικά στοιχεία κατέχουν τη συγκεκριμένη θέση στον περιοδικό πίνακα, γιατί δημιουργούν μία μετάβαση από τα στοιχεία του τομέα s σ' αυτά του τομέα p. Μπορεί επίσης να αναφέρονται και ως “στοιχεία του τομέα d” του περιοδικού πίνακα, επειδή κατά τη δόμηση αυτών των στοιχείων τα υψηλότερης ενέργειας τροχιακά, που καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια, είναι τα d τροχιακά. Εφόσον οι κυματικές συναρτήσεις των d ατομικών τροχιακών είναι 5 σε αριθμό, τα μεταβατικά στοιχεία θα αποτελούν 10 συνολικά ομάδες. Στην παλαιότερη μορφή του περιοδικού πίνακα οι ομάδες αυτές χαρακτηριζόταν συνολικά ως “δευτερεύουσες” και είχαν ονομασίες κατ’ αναλογία προς τις “κύριες” ομάδες, δηλαδή λατινική αρίθμηση από το I έως το VIII με την προσθήκη, ως δείκτη, ενός B, για να διακρί-

νονται από αυτές. Στην όγδοη ομάδα περιλαμβάνονταν τρεις επιμέρους ομάδες και συγκεκριμένα του κοβαλτίου, του σιδήρου και του νικελίου, εξαιτίας της πολύ μεγάλης ομοιότητας των στοιχείων αυτών μεταξύ τους.

Για τις ομάδες των μεταβατικών στοιχείων ισχύουν, με μικρές διαφοροποιήσεις εξαιτίας της παρουσίας των  $d$  τροχιακών, όσα ισχύουν γενικά για τις ομάδες και περιόδους του περιοδικού πίνακα, δηλαδή:

Σε κάθε περίοδο των μεταβατικών στοιχείων η ατομική ακτίνα μειώνεται σταδιακά από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει η πρώτη ενέργεια ιονισμού. Στις τιμές της ενέργειας ιονισμού παρατηρούνται δύο σημεία πτώσης, ακριβώς στα στοιχεία που έχουμε την εμφάνιση ευσταθούς διαμόρφωσης, που αντιστοιχεί σε ημισυμπληρωμένα ή συμπληρωμένα  $d$  τροχιακά αντίστοιχα. Οι μεταβολές αυτές σε σχετικές τιμές είναι αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες, που παρατηρούνται στους τομείς  $s$  και  $p$  του περιοδικού πίνακα. Γενικά οι ενέργειες ιονισμού των μεταβατικών στοιχείων είναι σχετικά χαμηλές, κάτι που σχετίζεται με την ύπαρξη του λεγόμενου μεταλλικού πλέγματος, μιας τρισδιάστατης διάταξης των ατόμων στο χώρο, η οποία εμφανίζει σημαντική αγωγιμότητα εξαιτίας της ύπαρξης ενός “νέφους ηλεκτρονίων”, τα οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι κινούνται στο πλέγμα, χωρίς να έχουν συγκεκριμένο άτομο με το οποίο να συνδέονται. Οι μεταβολές των ιδιοτήτων είναι ομαλές και γενικώς ανάλογες προς τις μεταβολές των λοιπών ομάδων του περιοδικού πίνακα. Όσον αφορά τη σημαντικά διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ του πρώτου στοιχείου της κάθε ομάδας από των υπόλοιπων, αποδίδεται κυρίως στην ατομική ακτίνα. Αντίθετα η σχετική ομοιότητα στη συμπεριφορά μεταξύ του δεύτερου και τρίτου μέλους κάθε ομάδας αποδίδεται κυρίως στην πολύ μικρή μεταβολή στην ατομική ακτίνα, καθώς η αναμενόμενη αύξηση λόγω της αύξησης του κύριου κβαντικού αριθμού αντισταθμίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη “συρρίκνωση” της ατομικής ακτίνας, που οφείλεται στη μεσολαβούσα συμπληρωμένη  $f$  τροχιά. Αυτή η σχεδόν σύμπτωση των ατομικών ακτίνων έχει ως αποτέλεσμα τα δύο βαρύτερα στοιχεία της ίδιας ομάδας να εμφανίζουν περίπου ίδιες ενέργειες ιονισμού, επιδιалύτωσης και πλέγματος (όσον αφορά τα αντίστοιχα άλατά τους) καθώς και παραπλήσια κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής.

Στα πρώτα στοιχεία κάθε περιόδου όλα τα ηλεκτρόνια της τροχιάς σθένους, στα οποία συμπεριλαμβάνονται τα  $ns$  και τα  $(n-1)d$ , συμμετέχουν άμεσα στο σχηματισμό των δεσμών και κατά συνέπεια ο μέγιστος αριθμός οξειδωσης ταυτίζεται με τον αριθμό της ομάδας στον περιοδικό πίνακα, εφόσον βέβαια ακολου-

**Πίνακας 1.1.1.** Τα σθένη με τα οποία εμφανίζονται στις ενώσεις συναρμογής τους τα μεταβατικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Δίνονται η μέγιστη (πάντοτε θετική) και η ελάχιστη τιμή και με έντονα στοιχεία οι πιο κοινές βαθμίδες οξείδωσης για κάθε στοιχείο.

<b>Sc</b> 3↔1 <b>3</b>	<b>Ti</b> 4↔2 <b>4</b>	<b>V</b> 5↔2 <b>4</b>	<b>Cr</b> 6↔0 <b>3</b>	<b>Mn</b> 7↔0 <b>2</b>	<b>Fe</b> 6↔0 <b>2, 3</b>	<b>Co</b> 3↔0 <b>2, 3</b>	<b>Ni</b> 4↔0 <b>2</b>	<b>Cu</b> 2↔1 <b>2</b>	<b>Zn</b>  <b>2</b>
<b>Y</b> 3↔1 <b>3</b>	<b>Zr</b> 4↔2 <b>4</b>	<b>Nb</b> 5↔2 <b>5</b>	<b>Mo</b> 6↔0 <b>2, 6</b>	<b>Tc</b> 7↔0 <b>4, 7</b>	<b>Ru</b> 8↔0 <b>3</b>	<b>Rh</b> 4↔0 <b>3</b>	<b>Pd</b> 4↔0 <b>2</b>	<b>Ag</b> 2↔1 <b>1</b>	<b>Cd</b>  <b>2</b>
<b>La</b>  <b>3</b>	<b>Hf</b> 4↔2 <b>4</b>	<b>Ta</b> 5↔2 <b>5</b>	<b>W</b> 6↔0 <b>6</b>	<b>Re</b> 7↔0 <b>3, 4, 7</b>	<b>Os</b> 8↔0 <b>4</b>	<b>Ir</b> 4↔0 <b>3, 4</b>	<b>Pt</b> 4↔0 <b>2, 4</b>	<b>Au</b> 3↔1 <b>1, 3</b>	<b>Hg</b> 2↔1 <b>2</b>

θείται το σύγχρονο σχήμα αρίθμησης των ομάδων από το 1 ως το 18 και όχι ο παλαιότερος τρόπος, που αναφέρθηκε προηγουμένως. Μετά όμως από την ομάδα του μαγγανίου (αριθμός ομάδας 7, διαμόρφωση  $d^5$ ), εξαιτίας της μερικής μόνο συμμετοχής των ηλεκτρονίων σθένους στο σχηματισμό των δεσμών, παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της μέγιστης βαθμίδας οξείδωσης κατά τρόπο περίπου συμμετρικό ως προς την αύξησή της μέχρι το σημείο εκείνο. Σε κάθε ομάδα παρατηρείται μια προτίμηση των βαρύτερων μελών για απόκτηση μεγαλύτερων βαθμίδων οξείδωσης, καθώς και για εμφάνιση σχετικής σταθερότητας στις μεγάλες βαθμίδες οξείδωσης σε σχέση με το πρώτο στοιχείο της ομάδας. Για παράδειγμα υπάρχουν ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, αλλά έχουν ισχυρά οξειδωτικό χαρακτήρα, κάτι που υποδεικνύει ότι η τρισθενής κατάσταση είναι πιο σταθερή, ενώ αντιθέτως υπάρχουν αρκετά παραδείγματα σταθερών ενώσεων του εξασθενούς Mo και W.

Οι διάφορες βαθμίδες οξείδωσης των στοιχείων του τομέα d δεν έχουν την ίδια σταθερότητα για κάθε στοιχείο. Η σταθερότητα μιας βαθμίδας οξείδωσης, όσον αφορά τη στερεά κατάσταση, εξαρτάται από το είδος των ιόντων (ή μορίων) με τα οποία σχηματίζεται το στερεό προϊόν. Έτσι μια οξειδωτική βαθμίδα ενός στοιχείου θεωρείται σταθερή, όταν οι ενώσεις που σχηματίζονται με ιόντα (ή μόρια), δεν οξειδώνονται εύκολα. Π.χ. είναι γνωστή η αυξανόμενη οξειδωτική ισχύς

των ιόντων κατά τη σειρά  $\text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . Η σταθερότητα των ενώσεων τους με ορισμένα μεταλλικά ιόντα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των οξειδωτικών καταστάσεων των μεταλλικών ιόντων. Με βάση τα παραπάνω, για τη σχετική σταθερότητα των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  αρκεί να εξετασθεί η σταθερότητα των αντίστοιχων αλάτων τους. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι μόνο τα  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2$  είναι σταθερά και δεν οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα σύμπλοκα των τρισθενών μεταλλικών ιόντων, ενώ και τα τρία άλατα του νικελίου είναι σταθερά. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η σταθερότητα στην οξειδωτική βαθμίδα +2 ακολουθεί τη σειρά  $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ .

Στην περιοχή d του περιοδικού πίνακα περιλαμβάνονται δέκα ομάδες, από τις οποίες οι δύο ακραίες είναι οι ομάδες του Sc και του Zn αντίστοιχα. Στην ομάδα του Sc η τυπική διαμόρφωση είναι  $3d^1 4s^2$ , επειδή όμως η χημεία της ομάδας αναφέρεται κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση +3, η ομάδα θεωρείται ως ένα είδος γέφυρας μεταξύ των τομέων s και d του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία είναι ηλεκτροθετικά και δραστικά, η δραστικότητά τους δε καθώς και η βασικότητα των οξειδίων τους αυξάνει από πάνω προς τα κάτω στην ομάδα.

Το La ακολουθεί μια ομάδα 14 στοιχείων, που είναι γνωστά ως λανθανίδες ή λανθανοειδή και εμφανίζουν γενικές παρόμοιες ιδιότητες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τη σταδιακή συμπλήρωση της τροχιάς 4f με ηλεκτρόνια. Τα βαρύτερα στοιχεία της ομάδας αυτής μοιάζουν χημικώς προς το Ca, ενώ το Sc, το οποίο εμφανίζει τα σταθερότερα σύμπλοκα, μοιάζει περισσότερο προς το Al. Εκτός της βαθμίδας οξειδωσης +3 υπάρχουν και άλλες, οι οποίες παρατηρούνται σε μικρότερο βαθμό, όπως για παράδειγμα το  $\text{Ce}^{4+}$ , το οποίο είναι σχετικώς σταθερό σε διάλυμα, το  $\text{Eu}^{2+}$  σε ορισμένες ενώσεις του, ενώ το  $\text{Yb}^{2+}$ , για την σταθερότητα του οποίου συνηγορεί και η συμπληρωμένη τροχιά  $4f^{14}$ , εμφανίζεται μεν σε διάλυμα, αλλά υφίσταται ταχύτατα διαδικασίες υδρόλυσης και οξείδωσης.

Το βαρύτερο στοιχείο της ομάδας ακολουθείται επίσης από 14 στοιχεία, τα οποία έχουν παραπλήσιες χημικές ιδιότητες και ονομάζονται ακτινίδες ή ακτινοειδή. Στην περίπτωση αυτή οι ενεργειακές καταστάσεις 5f και 6d είναι τόσο κοντά, ώστε υπάρχει αμφισβήτηση ακόμη και για τη βασική ηλεκτρονική διαμόρφωση των στοιχείων. Πάντως όλα τα στοιχεία των ακτινιδών είναι ραδιενεργά, τα πιο πολλά μάλιστα δεν απαντούν στην φύση. Η χημεία τους είναι μελετημένη μόνο σε μικρό βαθμό, ειδικότερα των στοιχείων με μικρή ημιπερίοδο ζώης, επειδή προφανώς αλληλομετατρέπονται με βάση πυρηνικές διαδικασίες. Τα πιο βαριά



στοιχεία εμφανίζουν πάντως μια προτίμηση στη βαθμίδα οξειδωσης +3, ενώ τα πιο ελαφριά στην +4. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της μέγιστης βαθμίδας οξειδωσης (+7) στο Pu και σταδιακή μείωσή της στη συνέχεια, σε πλήρη αντιστοιχία προς την παρατήρηση για τα τυπικά στοιχεία του τομέα d του περιοδικού πίνακα. Η συμπεριφορά των ακτινιδών είναι ανάλογη προς εκείνη των λανθανιδών τόσο στη δραστικότητα όσο και στην εμφάνιση του φαινομένου της “συρρίκνωσης”, η οποία αναφέρεται στη συγκεκριμένη περίπτωση ως “συρρίκνωση των ακτινιδών”.

Η ομάδα του Zn αποτελεί γέφυρα μεταξύ των τομέων d και p του περιοδικού πίνακα, αφού η χημεία της ομάδας χαρακτηρίζεται από βαθμίδα οξειδωσης +2, όπου η διαμόρφωση είναι  $d^{10}$ . Υπάρχουν χαρακτηριστικές διαφορές στη χημεία των τριών στοιχείων της ομάδας, με πιο ενδιαφέρουσα την ύπαρξη μιας χαμηλότερης βαθμίδας οξειδωσης για το βαρύτερο στοιχείο, τον Hg, όπως ακριβώς συμβαίνει με τις ομάδες p του περιοδικού πίνακα. Ο  $Hg^{1+}$  έχει εντοπισθεί σε πολλές ενώσεις, στις περισσότερες από τις οποίες έχει επίσης διαπιστωθεί η ύπαρξη δεσμών Hg–Hg. Η χημεία των δύο πρώτων στοιχείων της ομάδας μοιάζει με του  $Mg^{2+}$ , ενώ οι δισθενείς ενώσεις του υδραργύρου εμφανίζονται αρκετά πιο ομοιοπολικές και πιο σταθερές. Ο δισθενής υδράργυρος σχηματίζει επίσης αρκετές οργανομεταλλικές ενώσεις. Τα αλογονίδια των στοιχείων της ομάδας είναι ιονικά με χαρακτηριστικό παράδειγμα το  $CdBr_2$  το οποίο σε υδατικό διάλυμα μπορεί να σχηματίσει τα ιόντα  $CdBr^+ [CdBr_3]^-$ ,  $[CdBr_4]^{2-}$ .

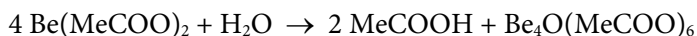
### 1.1.2 Τα Μεταλλικά Στοιχεία του Τομέα s του Περιοδικού Πίνακα

Πρόκειται για τα αλκαλιμέταλλα και τις αλκαλικές γαίες, δηλαδή τα στοιχεία των ομάδων 1 και 2 του περιοδικού πίνακα. Από αυτά το Fr και το Ra απαντούν μόνο ως ραδιενεργά ισότοπα. Τα στοιχεία αυτά εμφανίζουν τις μικρότερες ενέργειες ιονισμού και τα πιο αρνητικά δυναμικά οξειδοαναγωγής και κατά συνέπεια στις ενώσεις τους απαντούν κυρίως με τη μορφή των κατιόντων τους με φορτία +1 και +2 αντίστοιχα. Η δραστικότητα των στοιχείων αυξάνει από πάνω προς τα κάτω σε καθεμιά από τις δύο ομάδες, ενώ η ομάδα των αλκαλιμετάλλων περιλαμβάνει σαφώς πιο δραστικά στοιχεία. Τα πρώτα στοιχεία των ομάδων αυτών, το Li και το Be, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των κατιόντων τους έχουν αυξημένο λόγο φορτίου προς επιφάνεια και για το λόγο αυτό εμφανίζουν διαφορά στις χημικές τους ιδιότητες από τα υπόλοιπα στοιχεία των ομάδων τους. Διαπιστώνεται

ακόμη ομοιότητα του Li με το Mg και του Be με το Al με “διαγωνιακή συσχέτιση”.

Η γενική τάση των στοιχείων των δύο αυτών ομάδων είναι ο σχηματισμός ιονικών ενώσεων με ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις, ενώ από τα άλατα πιο ευδιάλυτα είναι αυτά της πρώτης ομάδας. Τα άλατα των στοιχείων της δεύτερης ομάδας εμφανίζουν μεγάλο εύρος διαλυτοτήτων, και συνήθως αυτά με στοιχειομετρία  $MX_2$ , όπου X κάποιο αλογόνο ή άλλο μονοανιόν, είναι γενικώς διαλυτά, ενώ εκείνα με στοιχειομετρία  $MY$ , όπου Y κάποιο διανιόν (οξειδία, σουλφίδια, ανθρακικά, θειικά, οξαλικά) εμφανίζονται δυσδιάλυτα. Η αντίδραση των στοιχείων με υδρογόνο πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και σχηματίζονται ιονικά υδρίδια εκτός των Be και Mg. Η αντίδραση με το νερό είναι έντονα εξώθερμη και είναι βραδεία μόνο για τα Be και Mg σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα προϊόντα είναι γενικώς ευδιάλυτα εκτός του  $Mg(OH)_2$  και βασικά, εκτός του  $Be(OH)_2$  το οποίο είναι αμφολύτης.

Τα ιόντα των αλκαλιμετάλλων δεν είναι ιδανικοί δέκτες ηλεκτρονίων και για το λόγο αυτό είναι γνωστά μόνον λίγα σύμπλοκά τους και αυτά με ligands τα οποία μπορούν να σχηματίσουν χηλικούς δακτυλίους. Η κατάσταση είναι λίγο ευνοϊκότερη για τις αλκαλικές γαίες, οι οποίες συμμετέχουν στο σχηματισμό μακροκυκλικών ή πολυκυκλικών συμπλόκων, με δότες άτομα κυρίως O και δευτερευόντως N, όπως το EDTA, αιθέρες-στέματα, αλκοξείδια, πορφυρίνες και κρυσταλλικά ligands. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελούν οι ενώσεις του βηρυλλίου, για το οποίο σχηματίζονται συνήθως ενώσεις με αριθμό συναρμογής 4, ενώ εμφανίζουν και τάση υδρόλυσης και σχηματισμού γεφυρών οξυγόνου, όπως π.χ. στην αντίδραση



όπου τα οξικά ανιόντα σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ ζευγών ατόμων βηρυλλίου, τα οποία με την σειρά τους διατάσσονται σε ένα τετράεδρο γύρω από το κεντρικό οξο-διανιόν, το οποίο εμφανίζει αριθμό συναρμογής 4. Αντίστοιχη είναι η δομή και του νιτρο-συμπλόκου.

### 1.1.3 Τα Μεταλλικά Στοιχεία του Τομέα p του Περιοδικού Πίνακα

Η περίπτωση των μετάλλων αυτών είναι ιδιαίτερη, επειδή ανήκουν σε ένα εύρος ομάδων, καθώς επίσης και επειδή ορισμένα στοιχεία των ομάδων αυτών εμ-

φανίζουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα. Έτσι από την ομάδα 13 θεωρούνται ως μέταλλα τα Ga, In και Tl και οριακώς το Al, από την ομάδα 14 τα Sn και Pb, ενώ από την ομάδα 15 μόνο το Bi. Πάντως και στην περίπτωση των στοιχείων αυτών ισχύουν γενικά όσα προαναφέρθηκαν σχετικά με τη μεταβολή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους στις ομάδες στις οποίες ανήκουν. Γενικά ο μεταλλικός χαρακτήρας αυξάνει προς τα βαρύτερα στοιχεία κάθε ομάδας. Το αργίλιο αποτελεί το πιο κοινό μέταλλο στο στερεό φλοιό της γης, ενώ το γάλλιο κρατάει τα σκήπτρα μεταξύ όλων των στοιχείων σχετικά με το εύρος των θερμοκρασιών στις οποίες απαντά στην υγρή κατάσταση (2220 °C).

**Πίνακας 1.1.2** Ορισμένες φυσικές ιδιότητες των μεταλλικών στοιχείων του τομέα *p* του περιοδικού πίνακα των στοιχείων.

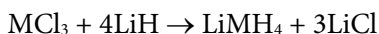
Ιδιότητα	Al	Ga	In	Tl	Sn	Pb	Bi
Ατομικός Αριθμός	13	31	49	81	50	82	83
Σχετική ατομική μάζα	26,982	69,72	114,82	204,37	118,69	207,2	208,98
Ατομική ακτίνα	1,25	1,30	1,55	1,90	1,45	1,80	1,60
Ενέργεια ιονισμού*					708	715	701
Ηλεκτραρνητικότητα	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8
Σημείο τήξεως	660	30	157	304	232	328	271
Σημείο ζέσεως	2467	2250	2070	1457	2620	1750	1560
Πυκνότητα	2,70	5,90	7,30	11,85	7,28	11,34	9,80

\* σε  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Από τα μέταλλα της ομάδας 13 το αργίλιο είναι σημαντικό, επειδή οξειδώνεται μεν, αλλά το οξειδίό του σχηματίζει μια ομοιόμορφη, συμπαγή και σταθερή επιφάνεια, έτσι ώστε να αποκλείει την εκτενή και σε βάθος οξείδωση του μεταλλικού υποστρώματος, παίρνει δηλαδή, κατά την εμπειρική ορολογία, την “παθητική κατάσταση” ακόμη και απέναντι σε ισχυρά οξειδωτικά. Τα μεταλλικά στοιχεία της ομάδας διαλύονται σε αραιά οξέα και σε αλκάλια, πλην του θαλλίου, το οποίο δε διαλύεται στα αλκάλια. Τα υδροξείδια του αργιλίου και του γαλλίου εμφανίζουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, ενώ τα οξείδια όλων των στοιχείων είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλύονται στα αλκάλια, εκτός από το οξείδιο του θαλλίου. Όλα τα

στοιχεία της ομάδας συμμετέχουν στο σχηματισμό ημιαγωγών (GaP, GaAs, InP, InAs κλπ) ενώ τα αλογονούχα άλατα του μονοσθενούς θαλλίου με βρώμιο και ιώδιο έχουν βρει εφαρμογές στην οπτική, στην κατασκευή πρισμάτων και φακών.

Τα άλατα των στοιχείων εμφανίζουν κατά κανόνα ιονικό χαρακτήρα, ενώ υπάρχουν και ομοιοπολικά, ειδικά του αργιλίου στην αέρια φάση, όπου έχει αποδειχθεί ότι είναι διμερή με διπλή γέφυρα αλογόνου μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων. Η αντίδραση των χλωριδίων με υδρίδιο του λιθίου οδηγεί στο σχηματισμό των ανιονικών υδριδίων τους, τα οποία είναι ενώσεις ισχυρώς αναγωγικές σε απρωτικούς διαλύτες, ενώ υφίστανται έντονη διάσπαση κατά την αντίδρασή τους με νερό και μερικές φορές εκρήγνυνται στον αέρα.



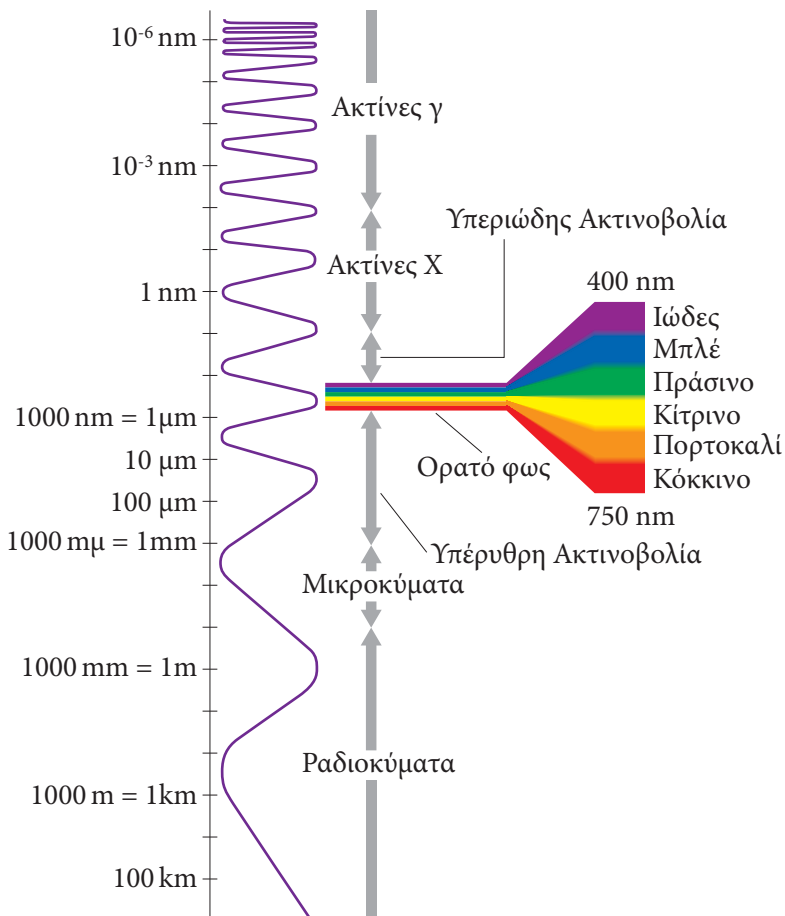
Όλα τα μέταλλα της ομάδας 14 σχηματίζουν αλογονούχες ενώσεις και στις δύο πιθανές βαθμίδες οξειδωσής τους, αλλά από αυτές μόνον οι  $\text{SnF}_4$  και  $\text{PbF}_4$  μπορούν να θεωρηθούν τυπικώς ως άλατα. Οι ενώσεις αυτές υδρολύονται, πλην των αλογονούχων ενώσεων του δισθενούς μολύβδου. Τα υδροξείδια των δύο μετάλλων εμφανίζουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα και μάλιστα εκείνα των δισθενών ιόντων είναι ελαφρώς βασικά, σε αντίθεση με των τετρασθενών τα οποία είναι ελαφρώς όξινα. Τα δύο στοιχεία αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα της επίδρασης του “αδρανούς ζεύγους ηλεκτρονίων” στη σταθεροποίηση της ηλεκτρονικής τους διαμόρφωσης. Λόγω της παρουσίας του “αδρανούς ζεύγους ηλεκτρονίων”, ο μιν τετρασθενής μόλυβδος δρα ως οξειδωτικό μέσον, ενώ αντιθέτως ο δισθενής κασσίτερος ως αναγωγικό.

Το βισμούθιο σε υδατικά διαλύματα υδρολύεται και δίνει ιόντα  $\text{BiO}^+$  και  $\text{BiO}_3^-$ , από τα οποία το πρώτο συνήθως δίνει αδιάλυτα αλογονούχα, ενώ το δεύτερο δρα ως ισχυρό οξειδωτικό. Από τις λοιπές απλές ενώσεις του βισμούθιου, το πενταφθοριούχο βισμούθιο δρα ως φθοριωτικό μέσο μετατρέπόμενο στο σταθερότερο τριφθοριούχο βισμούθιο.

## 1.2 Γενικά για τη Φασματοσκοπία

Υπάρχουν πολλοί τύποι ακτινοβολίας, όπως ορατό φως, ραδιοκύματα, υπέρυθρες ακτινοβολίες, ακτίνες X, και ακτινοβολία γ. Οι ακτινοβολίες αυτές, που θεωρού-

νται ταλαντώσεις ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων, αποτελούνται από μικρές αυτοτελείς ποσότητες ενέργειας, που ονομάζονται φωτόνια και τα οποία κινούνται με την ταχύτητα του φωτός. Οι διάφοροι τύποι ακτινοβολίας έχουν και διαφορετική ενέργεια (σχήμα 1.2.1). Στη μελέτη της φασματοσκοπίας περιστροφής ή δόνησης (IR) και στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία (UV-Vis) θα εξετασθεί η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, που αποτελεί συστατικό της ακτινοβολίας, με το μοριακό σύστημα, δηλαδή με τα αποτελέσματα της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το μόριο. Η φασματοσκοπία EPR και NMR εξετάζει την επίδραση του μαγνητικού πεδίου επί ενός μορίου.



**Σχήμα 1.2.1.** Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και τα μήκη κύματος των διαφόρων τύπων ακτινοβολίας

Για να συμβεί απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα μόριο, πρέπει η ενέργεια της ακτινοβολίας να ισοδυναμεί με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των κβαντισμένων σταθμών ενέργειας, που αντιστοιχούν στις διάφορες καταστάσεις του μορίου. Αν τη διαφορά αυτή την παραστήσουμε με  $\Delta E$  και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με  $\lambda$ , τότε πρέπει να ισχύει η σχέση

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ή} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (1.1.1)$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά Planck =  $6,623 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \cdot \text{mole}^{-1}$  και  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός σε  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Η προκύπτουσα  $\Delta E$  μετράται σε μονάδες  $\text{erg} \cdot \text{mole}^{-1}$ . Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση, απορρόφηση ενός κβάντου ενέργειας,  $\frac{hc}{\lambda}$ , θα ανυψώσει ένα μόριο σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας. Μια ακτινοβολία μπορεί να χαρακτηριστεί από το μήκος κύματος,  $\lambda$ , τον κυματάρημο  $\bar{\nu}$  ή τη συχνότητα  $\nu$ . Η σχέση μεταξύ αυτών δίνεται από τις εξισώσεις:

$$\nu (\text{s}^{-1}) = \frac{c (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})}{\lambda (\text{cm})} \quad \text{και} \quad \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{cm})}$$

Το  $\bar{\nu}$  έχει μονάδα το αντίστροφο μήκος κύματος, του οποίου η ονομασία κατά IUPAC είναι Kayser. Η σχέση των διαφόρων τύπων ακτινοβολίας με το μήκος κύματος τους δίνεται στο σχήμα 1.2.1.

### 1.3 Χημικές Διαδικασίες που επηρεάζουν το Εύρος μιας Απορρόφησης σ' ένα Φάσμα

Όταν συνυπάρχουν δύο χημικές ενώσεις σε ισορροπία (π.χ. δύο διαμορφωμερή ή γρήγορη χημική ανταλλαγή, όπως ανταλλαγή του πρωτονίου μεταξύ  $\text{NH}_3$  και  $\text{NH}_4^+$  στην ισορροπία  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$  ή οποιαδήποτε άλλη ισορροπία), είναι δυνατόν, ανάλογα με το είδος της φασματοσκοπίας, να παρατηρήσουμε δύο απορροφήσεις μια για κάθε ένωση ή μία απορρόφηση, που αντιστοιχεί στο μέσο όρο των δύο. Οι λόγοι που οδηγούν σε αυτή τη συμπεριφορά γίνονται κατανοητοί με βάση την αρχή της αβεβαιότητας:

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \approx \frac{1}{2\pi} \quad (1.2.1)$$

Έτσι στην περίπτωση που δύο ενώσεις δίνουν δύο διακριτές απορροφήσεις παρατηρούνται τα εξής:

Όταν η ταχύτητα της χημικής ανταλλαγής πλησιάζει τη συχνότητα  $\Delta\nu$  της φασματοσκοπικής μεθόδου, οι δύο απορροφήσεις αρχίζουν να διευρύνονται, ενώ όταν η ταχύτητα ανταλλαγής αυξηθεί περισσότερο οι δύο απορροφήσεις συγχωνεύονται και δίνουν μια απορρόφηση. Η διεύρυνση της απορρόφησης για κάθε ανεξάρτητη ένωση εξηγείται ως ακολούθως. Εάν με  $\Delta t$  παραστήσουμε την ημιπερίοδο ζωής για τη διεγερμένη κατάσταση της ένωσης, τότε

$$\frac{1}{2\pi \cdot \Delta t} \approx \Delta\nu \quad \text{σε } s^{-1} \quad (1.2.2)$$

Αν υπάρχουν φυσικές ή χημικές διεργασίες, που είναι γρήγορες σε σχέση με την ημιπερίοδο ζωής της διεγερμένης κατάστασης, το  $\Delta t$  μπορεί να ελαττωθεί και επομένως να παρατηρηθεί διεύρυνση της απορρόφησης. Σύμφωνα με τα παραπάνω για τις διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους έχουμε:

**Φασματοσκοπία IR.** Για τη φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) είναι δυνατό να διαχωριστούν δύο ταινίες απορρόφησης, που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς δεσμούς, όταν υπάρχει διαφορά συχνοτήτων  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Επομένως με βάση την εξίσωση 1.2.2 θα έχουμε:

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi \cdot \Delta t} \approx 0,1 \cdot 3 \cdot 10^{10} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

και

$$\Delta t \approx \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu} \approx \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^9} \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

Συμπεραίνουμε επομένως ότι όταν υπάρχει μια διεργασία με ημιπερίοδο ζωής περίπου  $10^{-11} \text{ s}$  ή μικρότερη θα παρατηρηθεί διεύρυνση. Και επειδή η ημιπερίοδος ζωής είναι το αντίστροφο της σταθεράς ταχύτητας, αυτό σημαίνει ότι η σταθερά ταχύτητας πρέπει να είναι τουλάχιστον  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ , για να παρατηρηθεί διεύρυνση στις ταινίες υπερύθρου. Τέτοιες ταχύτητες παρατηρούνται συχνά σε κινήσεις περιστροφής, γεγονός που μας επιτρέπει να βγάλουμε συμπεράσματα για την παρουσία ανάλογων κινήσεων σε ένα μόριο.

Όσον αφορά την ταχύτητα μιας διεργασίας που απαιτείται για να εμφανιστεί μόνο μια απορρόφηση, που αντιστοιχεί στο μέσο όρο των δύο απορροφήσεων, στη φασματοσκοπία IR π.χ. απαιτείται σταθερά ταχύτητας  $5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ή μεγαλύτερη, για να συγχωνευθούν δύο κορυφές, που διαφέρουν κατά  $300 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta t \approx \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu} \approx \frac{1}{2\pi \cdot 9 \cdot 10^{12}} \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

**Φασματοσκοπία NMR.** Στη φασματοσκοπία NMR η τυπική διαχωριστική ικανότητα είναι περίπου  $0,1 \text{ Hz}(\text{c}\cdot\text{s}^{-1})$  και δίνει σύμφωνα με τα προηγούμενα ημι-περίοδο ζωής περίπου  $2 \text{ s}$  (ή λιγότερο) και σταθερά ταχύτητας περίπου  $0,5 \text{ s}^{-1}$  (ή μεγαλύτερη) για να παρατηρηθεί διεύρυνση των απορροφήσεων (peaks). Τέτοιες ταχύτητες παρατηρούνται συχνά σε αντιδράσεις ανταλλαγής.

Όσον αφορά την ταχύτητα μιας διεργασίας που απαιτείται για να εμφανιστεί μόνο μια κορυφή, που αντιστοιχεί στο μέσο όρο των δύο κορυφών, στο φάσμα NMR, π.χ. για κορυφές που διαφέρουν κατά  $100 \text{ Hz}$  έχουμε

$$\Delta t \approx \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu} \approx \frac{1}{2\pi \cdot 100} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

Αυτό σημαίνει ότι αν έχουμε μία διεργασία, η οποία έχει σταθερά ταχύτητας  $5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ , οι δύο κορυφές που αποδίδονται στα δύο συστατικά αυτής της διεργασίας θα εμφανίζονται ως μία ευρεία κορυφή. Αν η σταθερά ταχύτητας αυξηθεί πάνω από  $5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  (π.χ. με αύξηση της θερμοκρασίας για θετικής ενθαλπίας διεργασία) η ευρεία αυτή κορυφή αρχίζει να γίνεται οξεία. Αν όμως η διεργασία αυτή γίνει πολύ ταχύτερη, το εύρος των κορυφών δεν επηρεάζεται από την αύξηση της ταχύτητας της διεργασίας. Η συχνότητα της ακτινοβολίας θεωρείται πολύ χαμηλή για να ανιχνεύσει χημικές διεργασίες, που πιθανόν εμφανίζονται με οξείες κορυφές και είναι αποτέλεσμα μέσου όρου δύο κορυφών.

**Περίθλαση ακτίνων X.** Στην περίθλαση ακτίνων X η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι της τάξεως των  $10^{18} \text{ s}^{-1}$ . Επειδή αυτή η συχνότητα αντιστοιχεί σε διεργασίες πολύ πιο γρήγορες σε σχέση με μοριακές ανακατατάξεις, το μόνο που μπορούμε να ανιχνεύσουμε είναι αν σε ένα μόριο οι περιθλάσεις των ακτίνων X οφείλονται σε περισσότερες της μιας διαμορφώσεις (disorder).

**Φασματοσκοπία Mössbauer.** Στη Φασματοσκοπία Mössbauer παρατηρείται



διεργασία πολύ υψηλής ενέργειας, κατά την οποία ένας πυρήνας της ένωσης απορροφά  $\gamma$  ακτινοβολία από την πηγή. Η Φασματοσκοπία Mössbauer βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε ενώσεις του σιδήρου. Αν δεν υπάρχουν χημικές διεργασίες, που να επηρεάζουν την ημιπερίοδο ζωής της διεγερμένης κατάστασης του πυρήνα του σιδήρου (ο Fe έχει ημιπερίοδο ζωής  $10^{-7}$  s), τότε παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε διαφορετικές καταστάσεις του πυρήνα του σιδήρου. Όταν όμως λαμβάνει χώρα μια χημική διεργασία στην ένωση του σιδήρου, που φέρνει σε ισορροπία δύο πυρήνες του σιδήρου με σταθερά ταχύτητας μεγαλύτερη του  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , το φάσμα Mössbauer θα δώσει μόνο την κορυφή του μέσου όρου.

Στον πίνακα 1.2.1 δίνονται οι φασματοσκοπικές μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κινητικές μελέτες και τα όρια της ημιπεριόδου ζωής μέσα στα οποία μπορεί να γίνει αυτή η μελέτη.

**Πίνακας 1.2.1** Κινητικές φασματοσκοπικές τεχνικές και οι κατάλληλες ημιπεριόδοι ζωής

Φασματοσκοπική τεχνική	Ημιπερίοδος ζωής ( $\Delta t$ )
Stop flow	$10^{-3}$ s ή μεγαλύτερη
NMR	$10^{-1} - 10^{-5}$ s
ESR	$10^{-4} - 10^{-8}$ s
Mössbauer (Fe)	$10^{-7}$ s
Υπερηχητικές τεχνικές	$10^{-4} - 10^{-8}$ s
IR και Raman	$10^{-11}$ s
Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία	$10^{-18}$ s