

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Α' ΕΞΑΜΗΝΟ

Σύμπλοκες Ενώσεις
και η καθοριστική σημασία τους στη
γεωργία και τη ζωή.

Διδάσκων : ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΒΕΡΒΕΡΙΔΗΣ

Διάλεξη 9η – Κεφ. 9

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

● ΠΩΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΛΑΤΑ

● ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

● ΧΗΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

● ΣΘΕΝΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ - ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

● ΤΟ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ ΤΩΝ ΧΗΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

● ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΗΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

● ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΗΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

● ΠΩΣ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΙΟΝΤΑ

● ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

● ΟΙ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ‘ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ’ & ‘ΑΣΤΑΘΕΙΑΣ’

● ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

● ΧΗΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ ΓΕΩΡΓΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ

● ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

● ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ pH ΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΩΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΛΑΤΑ

ΙΣΤΟΡΙΑ

Βάσεις της χημείας τους τέθηκαν 1891 από τον Alfred Werner. Σήμερα είναι η εντατικότερα διερευνούμενη περιοχή των ανόργανων ενώσεων.

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΗ ΕΝΩΣΗ; (Coordination Compounds and Complex Ions)

Μπορεί να θεωρηθεί κάθε σταθερή ομάδα μορίων ή ιόντων, που σχηματίζεται όταν ένα άτομο ή ιόν (συνήθως) μεταλλικό συνδέεται απευθείας με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΩΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΛΑΤΑ

Είναι δυνατό δύο ή περισσότερες ενώσεις με ιδιαίτερες ή κάθε μια χημικές ιδιότητες να αντιδράσουν και να δώσουν σύμπλοκη ένωση, με ιδιότητες εντελώς διαφορετικές από αυτές των αρχικών ουσιών.

π.χ.



Αφορά την τάση ορισμένων χημικών ενώσεων να αντιδρούν μεταξύ τους για να δώσουν πολυπλοκότερες ενώσεις.



ΠΩΣ ΚΑΤΑΝΟΟΥΜΕ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

π.χ. στην αντίδραση



Στην ανάλυση των προϊόντων ανιχνεύουμε 1 K⁺, 3Cl⁻, 1Mg²⁺
Ενώ στην



Ανιχνεύουμε K⁺ αλλά όχι Fe²⁺ ούτε CN⁻. Αντί αυτών εμφανίζεται 1 νέο πιο σύνθετο ιόν με διαφορετική συμπεριφορά και δικό του σθένος αλλά και με άλλες διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες π.χ. ωσμωτική π, ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.ά. Δηλαδή έχουμε σχηματισμό ενός συνθετότερου ιόντος .



ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Δύσκολο να δοθεί ένας σαφής ορισμός συμπλόκου ιόντος, άλατος ή της όποιας ένωσης.

ΣΥΝΗΘΗΣ ΟΡΙΣΜΟΣ

Στις σύμπλοκες ενώσεις υπάρχει ένα άτομο ή ιόν μεταλλικού στοιχείου με το οποίο είναι ενωμένα διάφορα ιόντα, άτομα, ομάδες ατόμων ή και μόρια (οργανικά ή ανόργανα) που χαρακτηρίζονται ως **Περιφερειακοί Υποκαταστάτες (LIGANDS)**.

ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Οι σύμπλοκες ενώσεις αποτελούνται από 1 ή περισσότερα κεντρικά Me ιόντα που περιβάλλονται από ένα καθορισμένο αριθμό υποκαταστατών που με τη σειρά τους δίνουν στο ή στα Me 1 ή περισσότερα ζεύγη e^- .

Ο αριθμός Υποκαταστατών = Αυστηρά καθορισμένος και εξαρτάται από τη φύση των Me και από τη φύση των υποκαταστατών

Ο αριθμός Υποκαταστατών που βρίσκεται σε συναρμογή με το κεντρικό Me ιόν =

Αριθμός Συναρμογής ή Αριθμός Μοριακής Σύνταξης (Coordination Number).

ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Οι υποκαταστάτες ανάλογα με τον αριθμό των ζευγών e^- που αποδίδουν στο Me ονομάζονται 1 ή περισσότερα ζεύγη e^- .

Μονοδοντικοί (Unidentate) Υποκαταστάτες = αποδίδουν ένα ζεύγος e^-

Διδοντικοί (Bidentate) Υποκαταστάτες = αποδίδουν 2 ζεύγη e^-

Πολυδοντικοί (Multidentate) Υποκαταστάτες = αποδίδουν > από 2 ζεύγη e^-

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

TABLE 19-1

Common Monodentate Ligands and Their Names

Ligand	Formula	Name
Fluoride ion	:F ⁻	Fluoro
Chloride ion	:Cl ⁻	Chloro
Nitrite ion	:NO ₂ ⁻	Nitro
	:ONO ⁻	Nitrito
Carbonate ion	:OCO ₂ ²⁻	Carbonato
Cyanide ion	:CN ⁻	Cyano
Thiocyanate ion	:SCN ⁻	Thiocyanato
	:NCS ⁻	Isothiocyanato
Hydride ion	:H ⁻	Hydrido
Oxide ion	:O ²⁻	Oxido
Hydroxide ion	:OH ⁻	Hydroxo
Water	:OH ₂	Aqua
Ammonia	:NH ₃	Ammine
Carbon monoxide	:CO	Carbonyl
Nitrogen monoxide	:NO	Nitrosyl

The ligating atom is indicated by a pair of red dots representing a lone pair of electrons. In the CO₃²⁻ ligand, either one or two of the oxygen atoms can donate a lone pair to the metal.

ΠΩΣ ΘΕΩΡΟΥΜΕ ΤΙΣ ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ LEWIS ΚΑΙ ΠΟΙΟΙ ΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Τα ιόντα των μετάλλων με βάση τη θεωρία του Lewis συμπεριφέρονται ως οξέα $Me \rightleftharpoons Me^{+\delta} + \delta e^{-}$

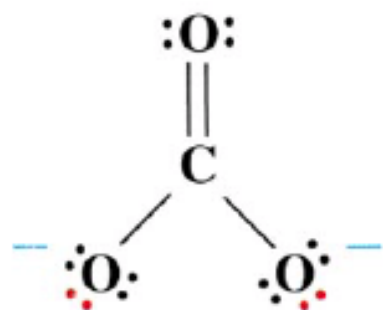
Δηλαδή τα $Me^{+\delta} \rightarrow$ λήπτες $e^{-} \implies$

Αυτό του δίνει τη δυνατότητα για τη ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ με άλλα μόρια/ιόντα που μπορούν να δώσουν 1 ή περισσότερα ζεύγη e^{-} .

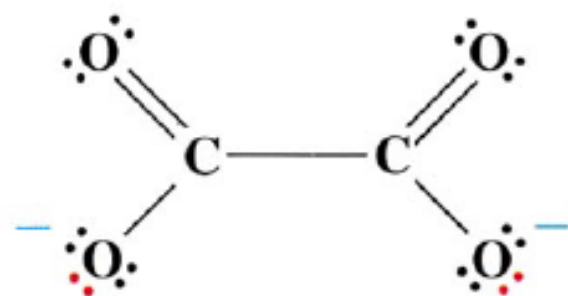
Η ικανότητα Συμπλοκοποίησης των $Me^{+\delta}$ έγκειται και στην ύπαρξη των d τροχιακών

(ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ή ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ, ΒΛ. ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ)

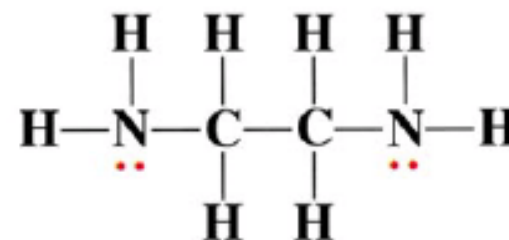
Lewis Structures for Some Multidentate Ligands



Carbonate ion,
 CO_3^{2-}



Oxalate ion,
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



Ethylenediamine,
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ή ΜΕΤΑΠΤΩΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα **38** στοιχεία από τις ομάδες 3 έως και τη 12 του Π.Π., ονομάζονται "μεταβατικά ή μεταπτώτικα στοιχεία" ("transition metals"). Όπως όλα τα μέταλλα έτσι και τα μεταβατικά στοιχεία αυτά είναι ελατά και όλκιμα όπως και καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και της θερμότητας.

Το ενδιαφέρον για τα μεταβατικά στοιχεία είναι ότι τα ηλεκτρόνια του σθένους τους, ή τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούν για να συνδεθούν με άλλα στοιχεία βρίσκονται σε περισσότερα της μιας στοιβάδας. Αυτός είναι και ο λόγος που εμφανίζουν διάφορους αριθμούς οξείδωσης.

Υπάρχουν τρία αξιοσημείωτα στοιχεία στην οικογένεια αυτή των μεταβατικών στοιχείων.

Αυτά είναι : **Fe, Co και Ni** και είναι τα μόνα στοιχεία που είναι γνωστό ότι παράγουν ένα μαγνητικό πεδίο.

Ανάλυση Σύγχρονου Περιοδικού Πίνακα

	1	2																	8
	I _A																		0
n	1	2																	18
1	H																		He
2	Li	Be																	
3	Na	Mg																	
4	K	Ca																	
5	Rb	Sr																	
6	Cs	Ba																	
7	Fr	Ra																	

	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII	IX	X	IB	II _B
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
7	Ac	Rf/Ku	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt			

	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	18
	13	14	15	16	17	18
2	B	C	N	O	F	Ne
3	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Λανθανίδες

Ακτινίδες

a	140.115	140.9077	144.24	146.9151	150.36	151.965	157.25	158.9253	162.50	164.9303	167.26	168.9342	173.04	174.967
n=6	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
b	232.0381	231.0359	238.0289	237.0482	244.0642	243.0614	247.0703	247.0703	251.0786	252.0829	257.0951	258.0986	259.1009	260.1053
n=7	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 18
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
Ατομικά βάρη βασισμένα στη μάζα του κυριότερου ισότοπου του άνθρακα, $^{12}\text{C}=12$

CO, CN^- $\text{NH}_3, \text{NO}_2^-$
 $\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$
 PX_3 ($x = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
 $\text{SCN}^-, \text{AsCl}_3$
κ.α.

ΜΟΝΑ. ΤΟΝΣ.

IA		Μέταλλα										Αμέταλλα					VIII A		
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
H	He											B	C	N	O	F	Ne		
1,0080	4,003											10,81	12,011	14,007	15,994	18,998	20,183		
3	4											11	12						18
Li	Be											Na	Mg						Ar
6,939	9,012											22,990	24,31						39,948
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VII B					I B	II B	13	14	15	16	17	18
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr
		44,96	47,90	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,71	63,54	65,37	69,72	72,59	74,92	78,96	79,909	83,80	85,47	87,62
		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba
		88,91	91,22	92,91	95,94	(99)	101,1	102,90	106,4	107,870	112,40	114,82	118,69	121,75	127,60	126,90	131,30	132,91	137,34
		57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
		εως	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra
		71	178,49	180,95	183,85	186,2	190,2	192,2	195,09	197,0	200,59	204,37	207,19	208,98	(210)	(210)	(222)	(223)	226,05
		89																	
		εως																	
		103																	

LIGANDS. ↓

Σπάνιας γαίας	Σειρά Λανθανιδών	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	138,91	140,12	140,91	144,24	(147)	150,35	151,96	157,25	158,92	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97	
γαίας	Σειρά Ακτινιδών	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
	(227)	232,04	(231)	238,03	(237)	(242)	(243)	(247)	(249)	(251)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)	

ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ: ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΜΟΥ Me-Ligand.
 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ κ.α ΜΕΡΙΚΟΙ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΕΝΑ δ ΤΡΟΧΙΑΚΑ.
 LIGANDS.

ΚΟΙΝΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

They often form colored compounds.

They can have a variety of different oxidation states.

At least one of their compounds has an incomplete d-electron subshell.

They are often good catalysts.

They are silvery-blue at room temperature (except copper and gold).

They are solids at room temperature (except mercury).

They form complex ions (aqua ones included).

They are often paramagnetic.



http://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal

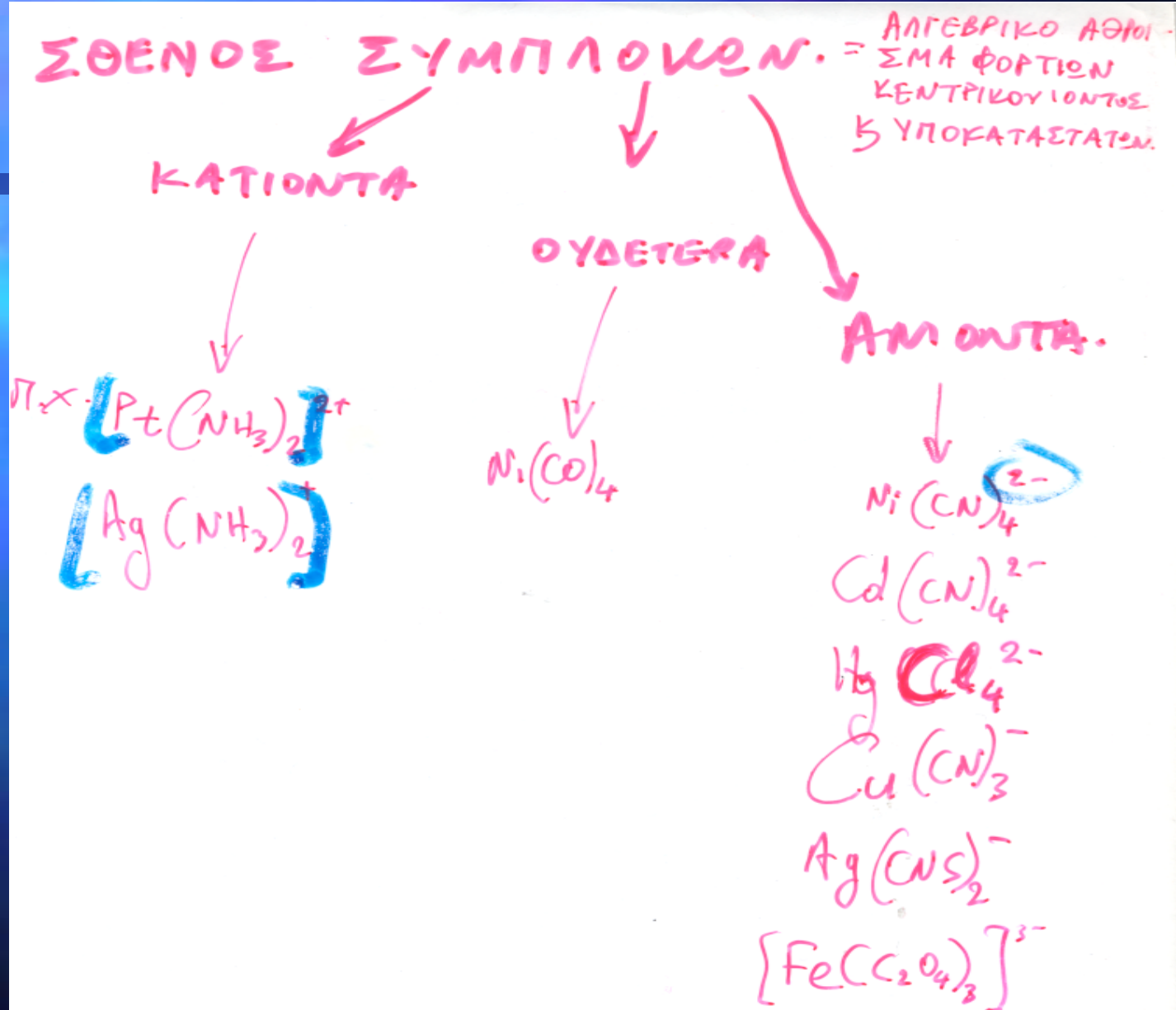
From left to right, aqueous solutions of:

Co(NO₃)₂ (red); K₂Cr₂O₇ (orange); K₂CrO₄ (yellow); NiCl₂ (green); CuSO₄ (blue);
KMnO₄ (purple).

ΣΥΝΟΨΗ ΓΙΑ Coordination Compounds and Complex Ions

- Metal centered ions with ligands surrounding the core
- Bonding occurs through ligand's lone pairs
- Naming is similar to naming of other compounds, but the nomenclature is more complicated
- Anions end in -ate, while cations end in the name of the metal
- Charges on the ligands can be used to determine the oxidation state of the central metal ion

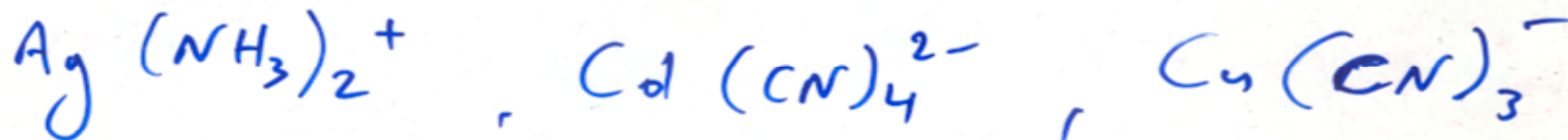
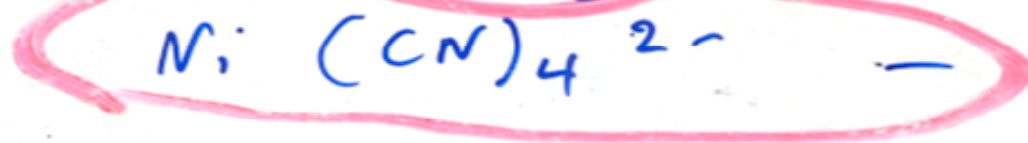
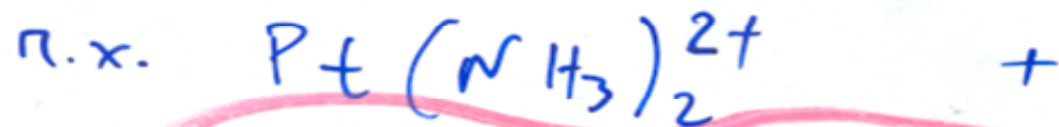
ΣΘΕΝΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ - ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ



ΣΘΕΝΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ - ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Σύνθετα είναι Ανιόντα, Κατιόντα,
Ουδέτερα μόρια -

⇒ Αδραστερως ουδροστα χορζινα Με 5 Λιζαντα.



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤ-Η (-ΩΝ)

Δεσμός Me - Ligand = ηφιστάσιμος Δεσμός
ΠΟΛΩΜΕΝΟΣ.
(ζεύγος e σπείρωμα από Ligand).
ΔΕΣΜΟΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ⇒ ΔΕΝΟΣΕΙΣ
ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

Οι υποκαταστάτες ανάλογα με τον αριθμό των ζευγών
των e που σπείρωσαν στο Me ληφόντες
ΜΟΝΟΔΟΝΤΙΚΟΙ (Unidentate) ένα ζ. e⁻
ΠΟΛΥΔΟΝΤΙΚΟΙ (Multi. γγ) ≥ 2 ζ. e⁻.
Ο ΑΡΙΘΜΟΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΕ
ΣΥΝΑΡΜΟΓΗ με το ΚΕΝΤΡΙΚΟ ΑΤΟΜΟ ΟΝΟΜΑΖΕΤΑΙ
(COORDINATION NUMBER) ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ
Μόρια ή Ιόνια.

ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΗ.
Δυνατότητα διαφοράς
 $1 \leq \Delta \text{e. σ. Me.}$

① Ανόργανα Μόρια (NH_3 , CO κλπ).
Ιόνια (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ,
 SCN^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , OH^- κλπ.)

② Οργανικά Μόρια / Ιόνια

Naming Coordination Complexes

- To name any complex ion, list first the ligands, then the central atom.
- The ligand names are made to end in -o if they are negative (chloro, bromo, nitrito, etc.), and unless they are negative the ligand names must not end in -o. Examples of ligand names are chloro, hydroxo, cyano, aqua (for H_2O), ammine (for NH_3), and thiosulfato (for $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).
- Anions end in **-ate** and, when a Latin symbol is used for the element, the element takes the Latin name in **anions** but **not in cations**. For example, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ is called the tetraamminecopper(II) ion but $\text{Cu}(\text{CN})_6^{4-}$ is called the hexacyanocuprate(II) ion. Likewise $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ is called the hexaamminealuminum(III) ion but $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ is called the tetrahydroxoaluminate(III) ion.
- The number of each kind of ligand is specified by the usual Greek prefix. The ligands are named in alphabetic order.
 - $\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{I}_2)^+$ is the dibromodichlorodiodocuprate(II) ion
 - $\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{INH}_3)^+$ is the amminedibromodichloroiodocuprate(I) ion.
- The oxidation state of the central metal atom must be indicated, unless it is an element which has only one known oxidation state such as sodium. The oxidation state is not always obvious; the compound GaCl_2 was named gallium dichloride until it was discovered to be the dimeric Ga_2Cl_4 . Its renaming as digallium tetrachloride was not sufficient, since its actual structure is $\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$ and so its name really should be gallium(I) tetrachlorogallate(III) in order to indicate the oxidation states.

Practice Problems

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$: tetramminedichlorocobalt(III) chloride.
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$: pentamminemonochlorocobalt(III) chloride.
3. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: potassium hexanitritocobaltate(III).
4. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$: di(triamminemonochloroplatinum(II)) tetrachloroplatinate(II).
5. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$: tetrammineplatinum(II) tetrachloroplatinate(II).
6. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$: ammonium diamminetetrathiocyanatochromate(III).
7. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$: hexammineplatinum(IV) chloride.
8. $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$: potassium amminetrichloroplatinate(II).
9. $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$: potassium amminepentachloroplatinate(IV)

ΤΟ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ ΤΩΝ ΧΗΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ
→
CHELATE COMPOUNDS

ΧΗΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ
(από την λέξη χηλή)

ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ^{ΥΠΑΡΧΕΙ} ^{φόριο} ^{που παρ.}
 στις ομοίες ^{ΕΝΔΕΥΘΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ} ^{ΜΕΧΕΡ} ^{υπεριού-}
 ζερα του ενός ΑΤΟΜΑ ΙΚΑΝΑ ΝΑ ΠΡΟΣΦΕΡΟΥΝ

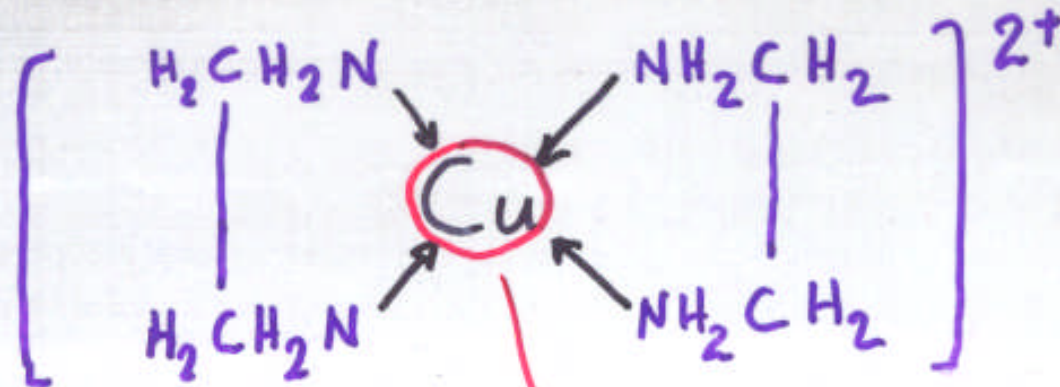
>! ζεύγη C $σ$ Me . fe αμοξείλεση
 των Συμπλοκία Δαμνίου (αμιδίου ^{υψηλ}
 Πενταφιδούς). όπως οφείδεται η προαγωγή
 των ενώσεων αυτών - σε σχέση με
 τις αντίστοιχες αμινοξείες

Η Εκλεκτικότητα της χηλικής ένωσης
 εξαρτάται από το είδος των χαρακτηριστικών
 ομάτων που περιέχει στο φορτίο της ομοίας.

$-NH_2$ $=N-$ $=O$ $-NO$ fe τις ομοίες
 συνδέει το Me - π Δ δ δαμνίου.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΗΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

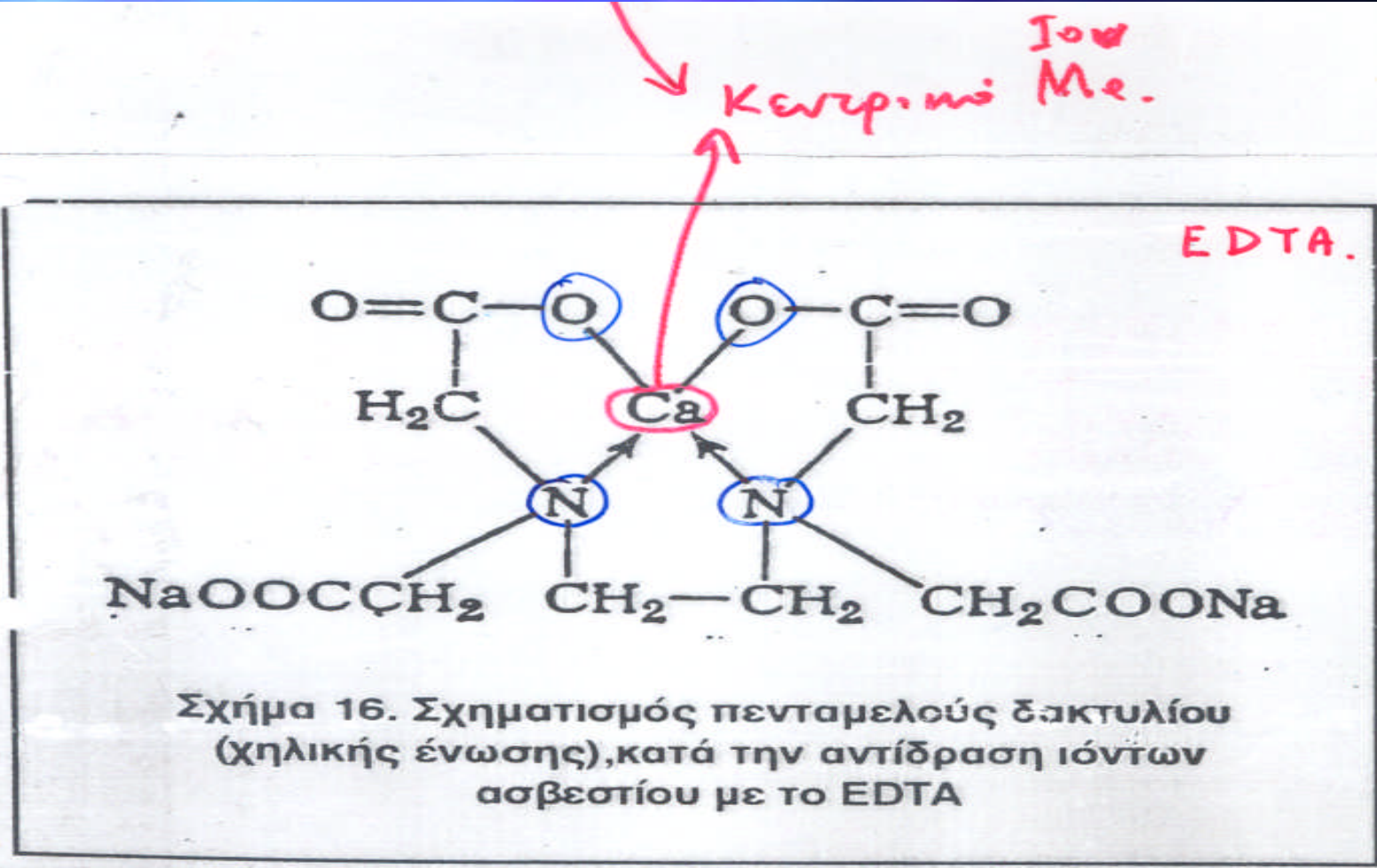
ΧΗΛΗ = ΔΙΣΧΙΔΗΣ ΘΥΞΕ ΖΘΟΥ, ΟΠΛΗ ΑΛΟΓΟΥ, ΤΟΣΚΕΛΟΣ ΔΙΣΧΙΔΟΥΣ
ΕΡΓΑΛΕΙΟΥ.



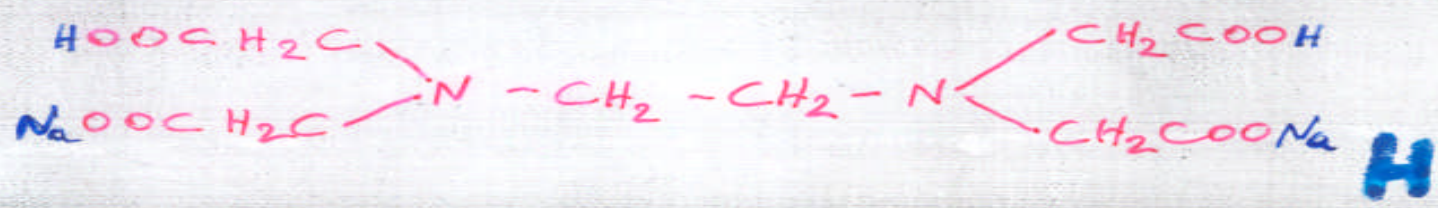
ΑΙΘΥΛΕΝΟΔΙΑΜΙ-
ΝΗ

Κεντρικό Με.
Ιον

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΗΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ



ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗΣ: Na_2EDTA .



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΗΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Χαρακτηριστικά των χηλικών ενώσεων

- ① Σταθερό μέγεθος.
- ② Ευδιαλυτότητα
- ③ Ευεκκυστικότητα τους.

Συμφανώς περισσότεροι οι χηλικοί υδοναρεστές

που είναι παρόμοια

Απιοσολυκαρβοφουλκωσών οξείων.

π.χ. ΕΟΤΑ, ΝΤΑ.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΠΙΠΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ.

ΠΩΣ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΙΟΝΤΑ

ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Συμπλοκές ενώσεις με ιόντα (d-τροχαεινή)
ή οργανικές ενώσεις που φέρουν νουκλεοφιλικές
ομάδες. π.χ. $-NH_2$, $-COOH$.
Σχηματίζουν βρεθείς ή βρεθείς συμπλοκές
με το Me .

ΠΩΣ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΙΟΝΤΑ

ΜΕΓΙΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΟΙ 5 f ελεις.
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ -

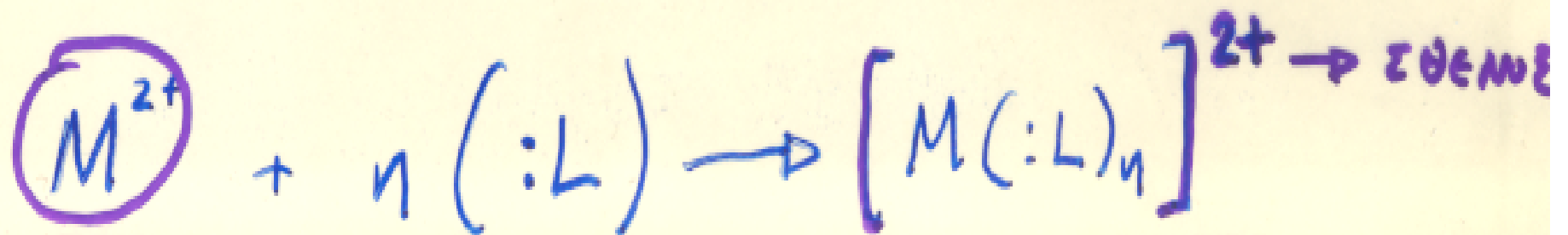
- Μεγάλη ζαυερύμια ~~///~~ ΕΥΔΙΑΛΥΤΕΣ.
- Χρησιμοποιούνται για την πρόσδεση
από τα φυτά θρεπτικών στοιχείων (π.χ. Fe)
(Fe αλλιώς δεσφύεται στην στερεά κατάσταση
εδάφους). Θρεπτικό στοιχείο πρέπει να
βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα για να
το απορροφήσει το φυτό.

ΧΗΜ. ΙΣΟΡ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤ. ΔΙΑΛ. ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ

ΠΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ

ΕΝΘΞΕΙΣ (ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ Ή ΜΗ) Κ ΤΑ

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΙΟΝΤΑ.



ΧΗΜ. ΙΣΟΡ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤ. ΔΙΑΛ. ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ

Χ.Ι. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔ. ΔΙΑΛ.



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

L = μονοδοντικός, ουδέτερος χημικός.

L = ανιωνιαία των $(H_2O)_n$

n = αριθμός συνταρξικών των Me.

≤ 6 .

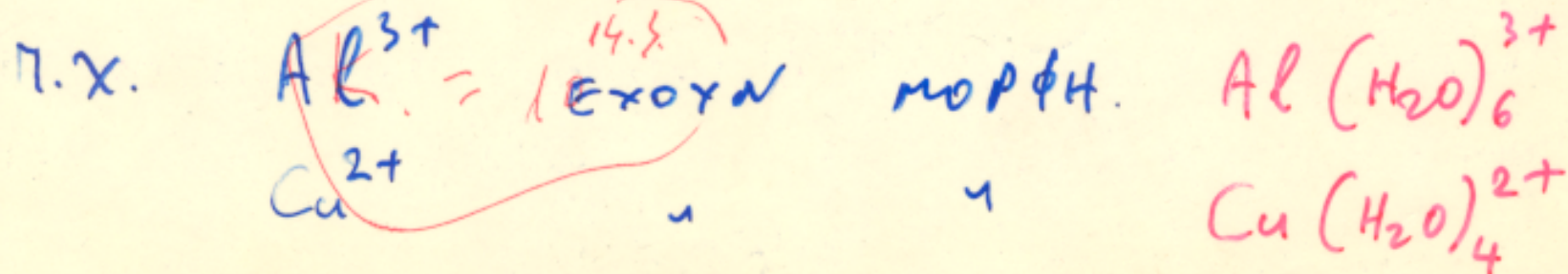
ΧΗΜ. ΙΣΟΡ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤ. ΔΙΑΛ. ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΛΥΝΗΘΕΣ ΜΕΣΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΣΤΑ ΥΔΑΤ. ΔΙΑΛ.
ΤΑ ΑΝΤΙΔΡΟΝΤΑ ΙΟΝΤΑ ΕΙΝΑΙ ΕΦΥΔΑΤΩΜΕΝΑ.

ΔΗΛ. ΕΧΟΥΝ ΠΑΝΟΤΟΥΣ ΟΡΙΣΜΕΝΟ

ΜΟΡΙΩΝ H_2O , \Rightarrow ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΤΟ H_2O .

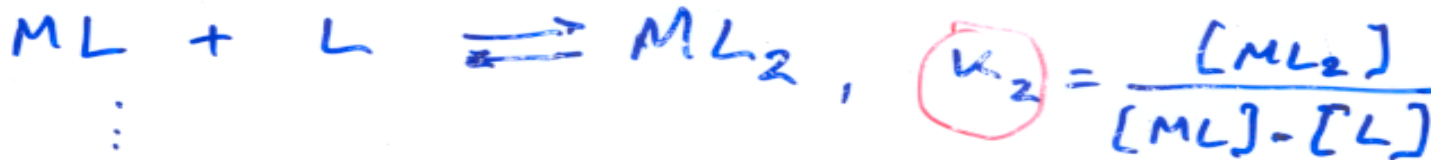


ΧΗΜ. ΙΣΟΡ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤ. ΔΙΑΛ. ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ

Σχηματισμός δίνει σταθερά

STABILITY CONSTANTS -

Διαδοχικές
σταθερές
εξασθενούν
ταχ.



⋮



Επειδή οι L που βρίσκονται σε συνάρτηση
Απόθρονον τους νεοεισερχόμενους L.

οι αντίστοιχες σταθερές σταθεροποίησης ελαττώνονται

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

Το γινόμενο τους = ΟΛΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.

$$\beta_i = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

ΣΤΑΘΕΡΑ ΑΣΤΑΘΕΙΑΣ $K_{inst} = \frac{1}{\beta_i}$

ΧΗΜ. ΙΣΟΡ. ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤ. ΔΙΑΛ. ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ Παραδείγματα

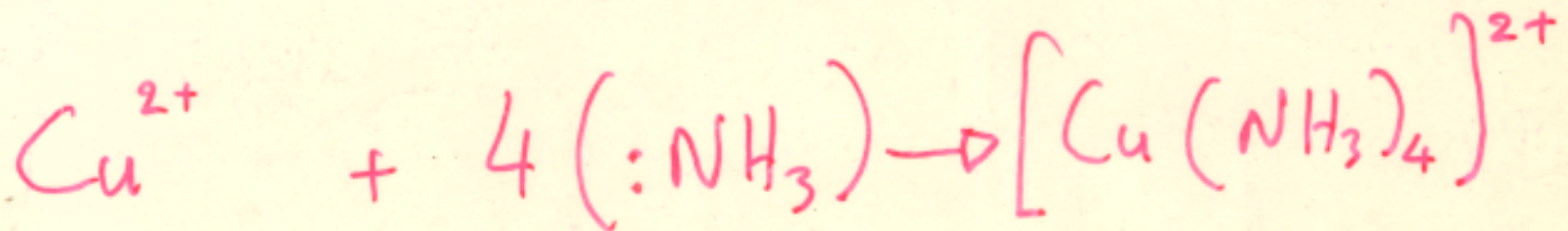
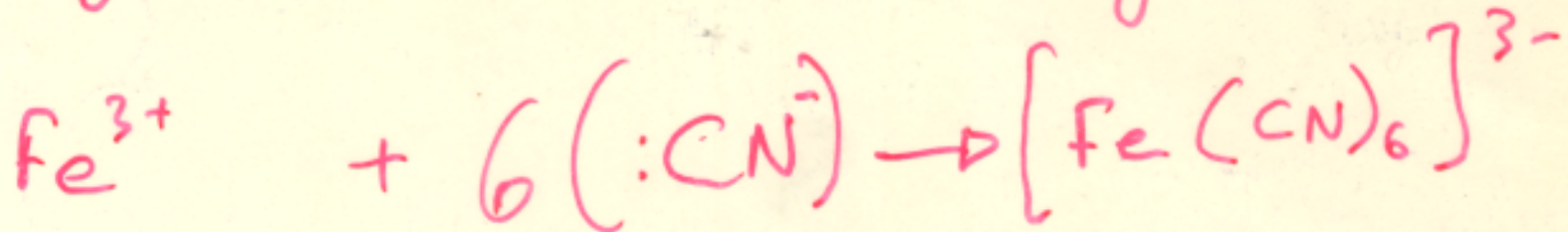
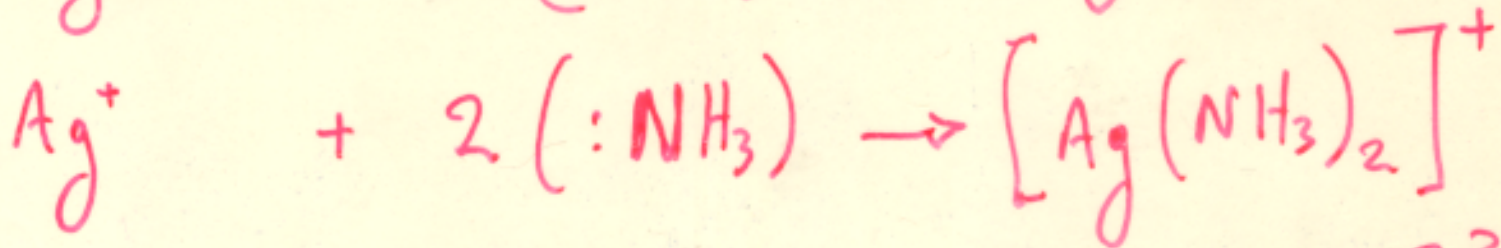
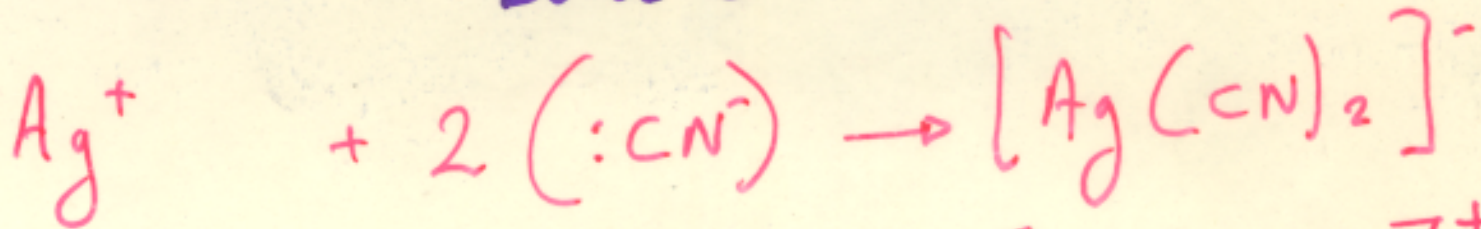
Κατά Lewis:

ΟΞΥ
ΔΕΚΤΗΣ :e

ΒΑΣΗ.
ΔΟΤΕΣ :e

ΤΡΟΠΟΣ ΓΡΑΦΗΣ

π.χ.

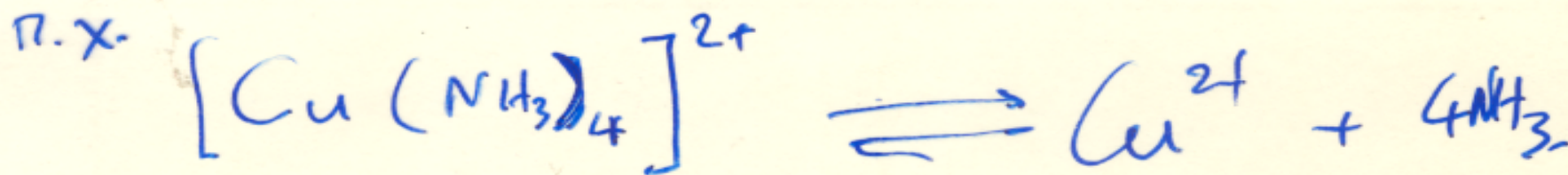


ΟΙ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 'ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ' & 'ΑΣΤΑΘΕΙΑΣ'

ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.

Εκφράζεται με ΣΤΑΘΕΡΑ ΑΣΤΑΘΕΙΑΣ -

Παριστάνει τη σταθερά ισορροπίας διασπάσεως του συμπλόκου στα συστατικά του.



$$K_{\text{ασθ.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = 4 \cdot 10^{-14} \quad 25^\circ\text{C.}$$

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

ΟΣΟ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ Η ΤΙΜΗ ΚΑΣΤΑΘΕΙΑΣ ΕΝΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΟΣΟ ΠΙΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ

- ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΑ ΣΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ : ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ.



LIGANDS ΠΟΥ ΕΙΝΑΙ

- ΟΙ ΙΣΧΥΡΟΤΕΡΕΣ ΚΑΤΑ LEWIS ΒΑΣΕΙΣ (ΔΟΤΕΣ) ΔΙΝΟΥΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΕΡΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ.

- ΟΣΟ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΚΑΙ ΟΣΟ ΜΙΚΡΟΤΕΡΟ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΟΥ ΚΕΝΤΡΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ (Me^{n+}) ΤΟΣΟ ΣΤΑΘΕΡΟΤΕΡΟ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ ΤΟΥ.
π.χ. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ΣΤΑΘΕΡΟΤΕΡΟ ΤΟΥ $[Fe(CN)_6]^{4-}$

ΧΗΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ ΓΕΩΡΓΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ

Πίνακας 8. Χημικοί υποκαταστάτες με γεωργικό ενδιαφέρον

	Χημική ονομασία	Χημικός τύπος
EDTA	Αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{C} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{C} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array}} \right\} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
NTA	Νιτρίλο τριοξικό οξύ	$\text{N} \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \right. \end{array}$

	Χημική ονομασία	Χημικός τύπος
DTPA	Διαιθυλενο-τριαμινο πενταοξικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2 \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2 \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
HEDTA	N-υδροξυαιθυλο αιθυλένο διαμινο τριοξικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
DHEG	N, N-Δι-(υδροξυ-αιθυλο) γλυκίνη	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Glucoshe- ptonate	Γλυκοεπτανικό οξύ	$\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_5-\text{COOH}$

ΧΗΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ ΓΕΩΡΓΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ

Πίνακας 7. Σταθερές σταθερότητας συμπλόκων μετάλλων (log K)

	Fe (III)	Ca (II)	Ni (II)	Pb (II)	Zn (II)	Cd (II)	Fe (II)	Mn(II)	Ca (II)	Mg(II)
NTA	15,9	12,9	11,5	11,4	10,7	9,8	8,3	7,4	6,4	5,4
HEDTA	19,8	17,5	17,3	15,7	14,7	13,3	12,2	10,9	8,3	7,0
EDTA	25,1	18,8	18,6	18,0	16,5	16,5	14,3	13,9	10,7	8,8
DTPA	28,0	21,4	20,2	18,8	18,3	19,0	16,4	15,6	10,8	9,3

ΠΡΟΣΟΧΗ! $EDTA + Ni^{2+} \rightleftharpoons K_{ΣΤΑΘ}$

NiEDTA

$$K_{ΣΤΑΘ} = 3.9 \times 10^{18}$$

$$\Rightarrow \log K_{ΣΤΑΘ} = 18.6$$

Η αύξηση της σταθερότητας των συμπλόκων ενώσεων με διάφορα ιόντα μετάλλων αυξάνεται στην εξής σειρά:



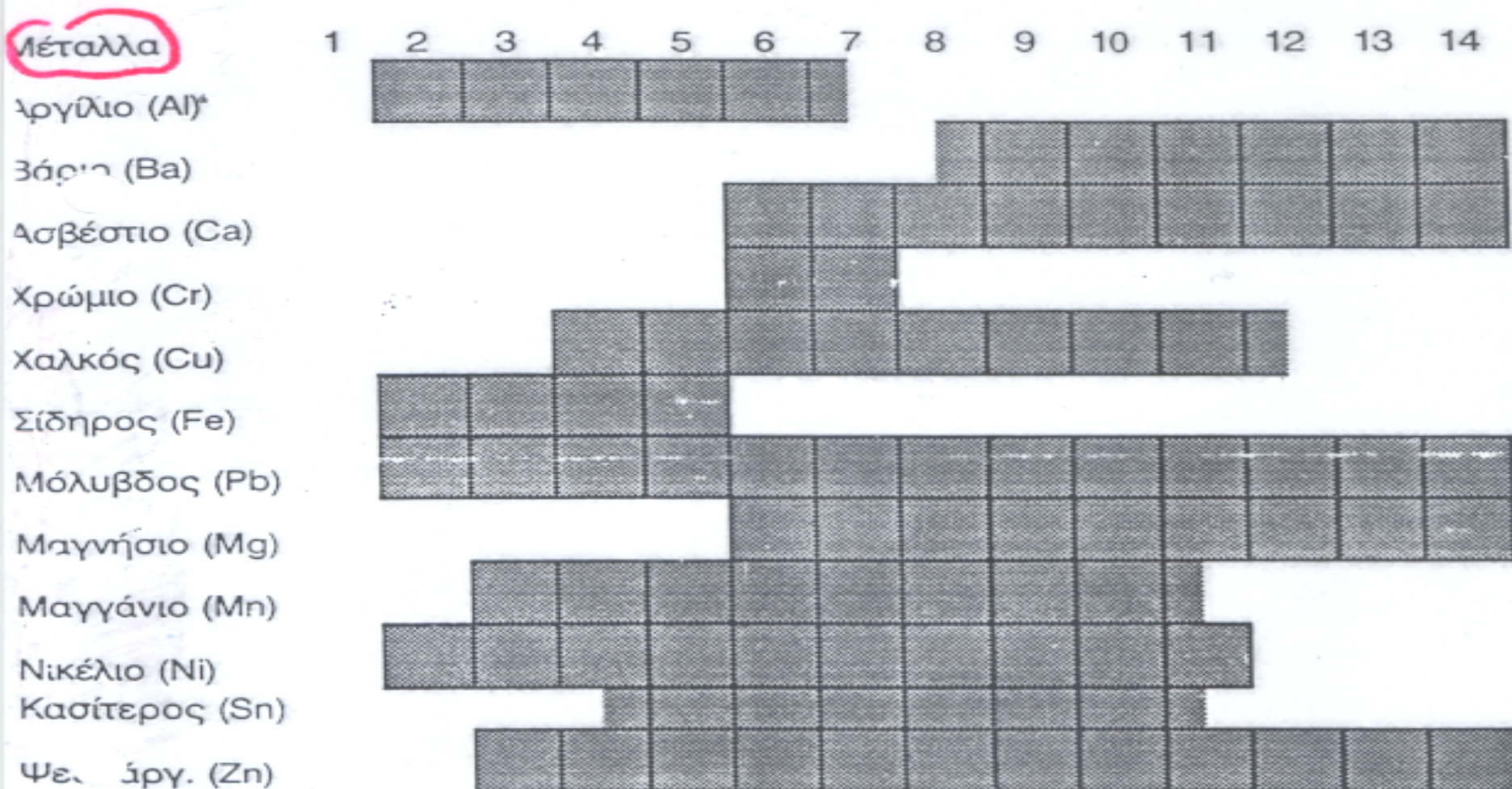
Αυτό έχει να κάνει με την αύξηση των αδέσμευτων ζευγών ηλεκτρονίων και συνεπώς την αύξηση των πενταμελών δακτυλίων που σχηματίζουν με το κεντρικό ιόν μετάλλου. Στον πίνακα 7 δίδονται οι λογάριθμοι των σταθερών σταθερότητας διαφόρων ιόντων μετάλλων με διάφορους χηλικούς υποκαταστάτες.

Οι οργανικές ενώσεις που είναι υποκαταστάτες χηλικών ενώσεων παρουσιάζουν μέγιστο βαθμό συμπλοκοποίησης σε ορισμένη περιοχή τιμών pH αφού και οι ίδιες είναι ασθενή οξέα.

Στον πίνακα 8 δίδονται οι βέλτιστες τιμές pH για την συμπλοκοποίηση διαφόρων ιόντων μετάλλων με EDTA.

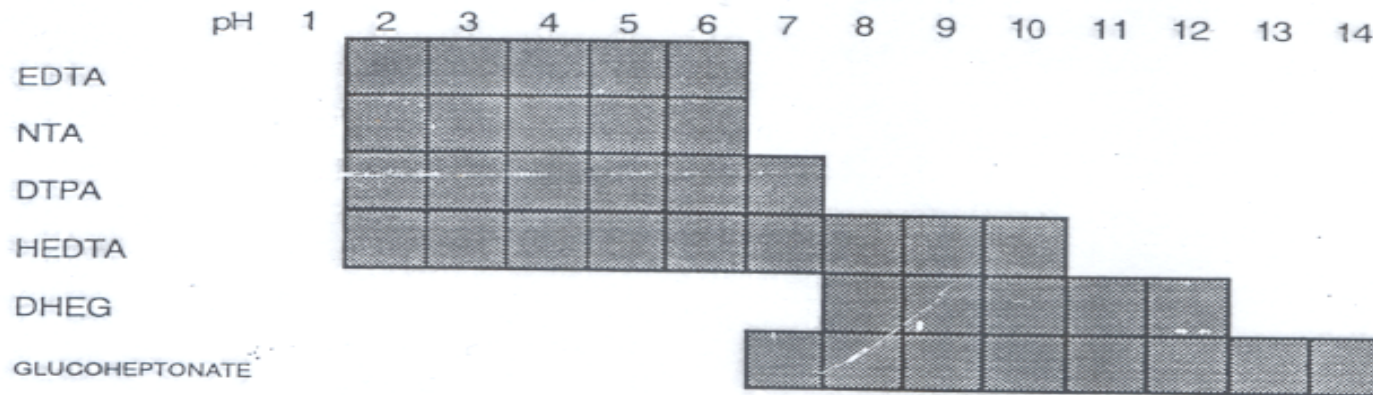
ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ pH ΓΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Πίνακας 8. Βέλτιστες τιμές pH για τη συμπλοκοποίηση διαφόρων ιόντων μετάλλων με EDTA



ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

Σίδηρος (Fe^{3+})



Όπως φαίνεται από τον πίνακα η μέγιστη συμπλοκοποίηση του Fe(III) σε υψηλές τιμές pH γίνεται με υποκαταστάτες τα HEDTA, DHEG και Glucoheptonate. Συνεπώς η επιλογή του κατάλληλου υποκατάστατου για την εφαρμογή χηλικού παρασκευάσματος σε μια καλλιέργεια γίνεται σε συνάρτηση με την εδαφοχημική μελέτη.

Η αύξηση της τιμής του pH σε ένα σύστημα που περιέχει Fe^{3+} -EDTA, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της σταθερότητας της συμπλόκου ένωσης που αποδεικνύεται με τη μείωση του αριθμού των πενταμελών δακτυλίων που δημιουργούνται με το κεντρικό ιόν μετάλλου και διάφορα τμήματα του EDTA (Σχήμα 17).

Χηλικό μαγγάνιο ή ψευδάργυρος που προστίθεται στο έδαφος αντικαθιστάται μερικώς από Fe^{3+} , Ca^{2+} και άλλα ιόντα. Η δραστηριότητα του Mn-EDTA και Zn-EDTA οφείλεται στο γεγονός ότι δεν δεσμεύονται από την άργιλλο του εδάφους επειδή η βέλτιστη συμπλοκοποίηση των ιόντων αυτών με το EDTA είναι σε περιοχές pH για τον Zn $2 < \text{pH} = 14$ και για το Mn $2 < \text{pH} < 10,5$.

Όταν όμως ο σίδηρος αντικαταστήσει στο έδαφος το Mn ή τον Zn τότε ο χηλικός σίδηρος (Fe-EDTA) θα δεσμευτεί από τα κολλοειδή του εδάφους ($2 < \text{pH} < 5$) αφού τα αργιλλώδη εδάφη έχουν αλκαλική αντίδραση με τη μορφή

ΑΛΚΑΛΙΝΑ

Fe(OH)_3

ΤΕΛΟΣ