



Prof. Dr. Maria Louloudi

Laboratory of ***Biomimetic Catalysis
& Biomimetic Materials***

Chemistry Department

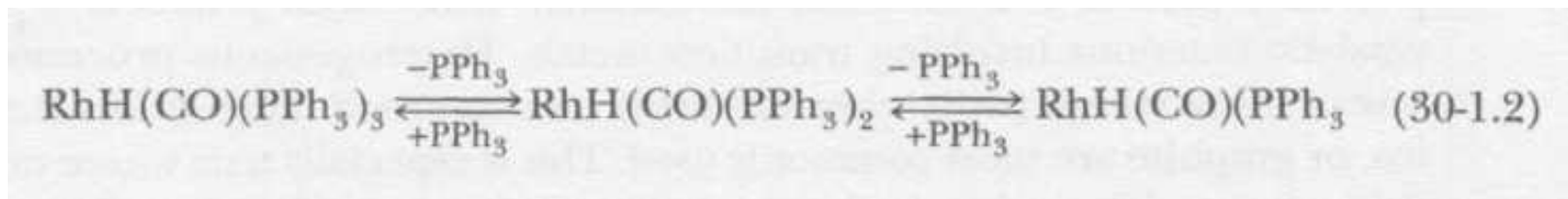
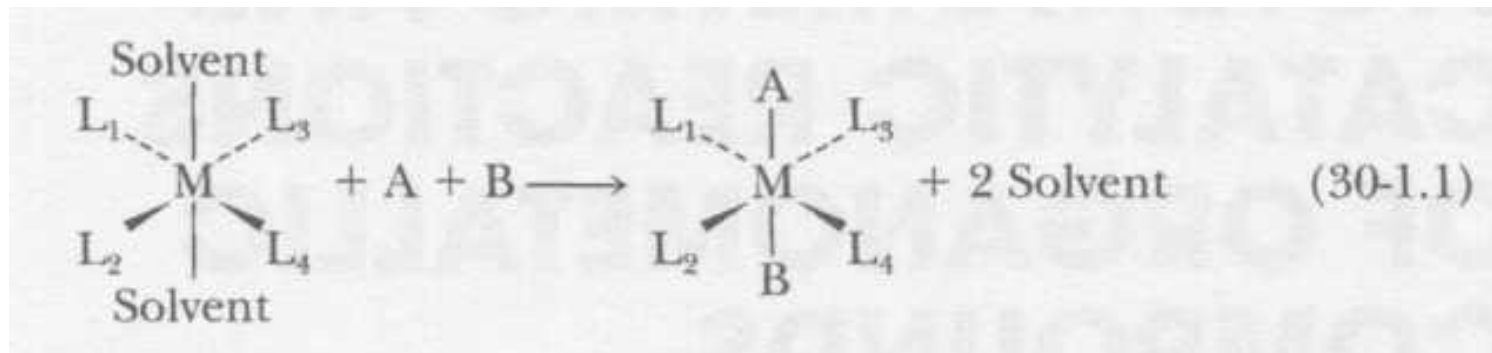
University of Ioannina

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΙΙΙ

- Μηχανισμοί Ανόργανων Αντιδράσεων
(στοιχειομετρικές αντιδράσεις)
- Κατάλυση από σύμπλοκα
(καταλυτικές αντιδράσεις)
- Στοιχεία Βιοανόργανης Χημείας

Μηχανισμοί Ανόργανων Αντιδράσεων (στοιχειομετρικές αντιδράσεις)

Ακόρεστη σφαίρα ένταξης



Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Πρωτονίωση και συμπεριφορά βάσης κατά Lewis

Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

Μετακίνηση ατόμων ή ομάδων από το μέταλλο στον υποκαταστάτη:
αντίδραση παρεμβολής

Αντιδράσεις ενταγμένων υποκαταστατών

Πυρηνόφιλη προσβολή σε ενταγμένους υποκαταστάτες:

Προσβολή με συμμετοχή ιόντος υδριδίου:

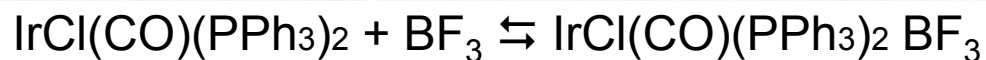
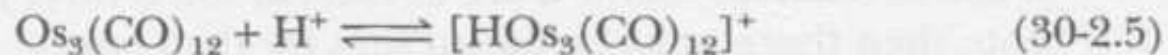
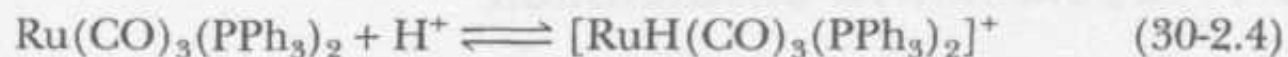
Διαμοριακή μεταφορά υδρογόνου:

Αντιδράσεις ενταγμένου μοριακού οξυγόνου

Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Πρωτονίωση και συμπεριφορά βάσης κατά Lewis

Προσβολή του μετάλλου από πρωτόνια ή άλλα ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια



Lewis acid

Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

Προσθήκη ουδέτερων ή ανιονικών πυρηνόφιλων σε ενώσεις με ακόρεστη σφαίρα ένταξης



αντίδραση απλής προσθήκης

Το ίδιο ισχύει και σε ηλεκτρονιακά-πλούσια σύμπλοκα με ακόρεστη σφαίρα ένταξης

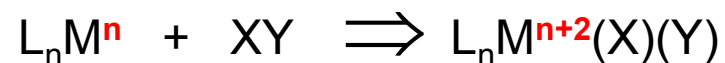


αντίδραση απλής προσθήκης

Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

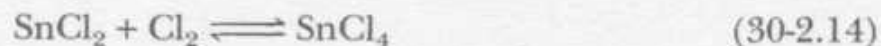
Προσθήκη υποκαταστάτη που συνοδεύεται από οξείδωση του μετάλλου



*η αντίστροφη αντίδραση ονομάζεται αναγωγική απόσπαση

Προϋποθέσεις οξειδωτικής προσθήκης: α) μη-δεσμικά ηλεκτρόνια στο μέταλλο
β) 2 κενές θέσεις ένταξης του μετάλλου
γ) σταθερή οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου M^{n+2}

ενώσεις αμετάλλων



d^8 & d^{10} : Fe^0 , Ru^0 , Os^0
 Rh^I , Ir^I , Ni^0 , Pd^0 , Pt^0
 Pd^{II} , Pt^{II}

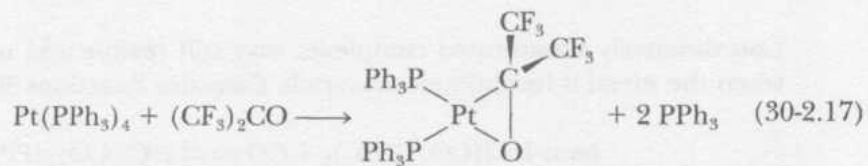
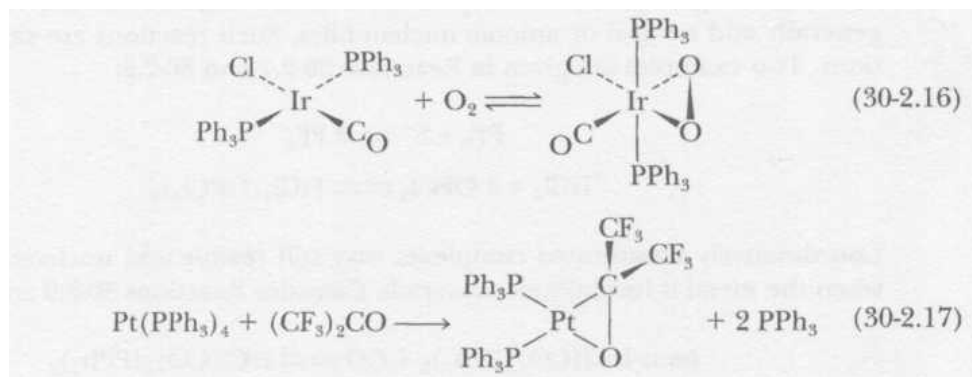
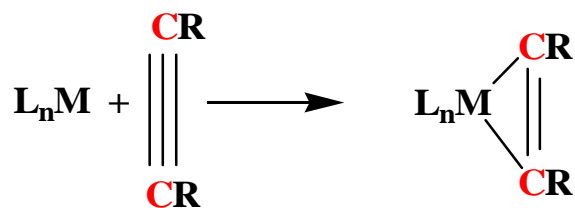
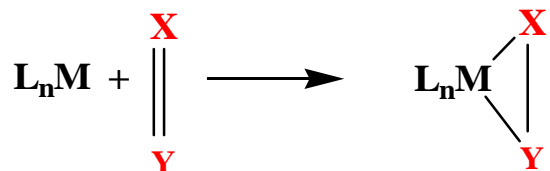
Μεταλλικά σύμπλοκα



Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

1. Οξειδωτική Προσθήκη σε ένα σύστημα 16-ηλεκτρονίων με ακόρεστη σφαίρα ένταξης παράγει συστήματα 18-ηλεκτρονίων π.χ. επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα Ph^I , Ir^I , Pt^I
2. Προσθήκη μορίων όπως H_2 , HCl , Cl_2 , δημιουργεί 2 νέους δεσμούς στο μέταλλο, ενώ οι δεσμοί H-H, H-Cl, Cl-Cl σπάνε.
3. Προσθήκη μορίων με πολλαπλούς δεσμούς, δεν οδηγεί σε διάσπασή τους αλλά σε σχηματισμό τρι-μελών δακτυλίων



4. Οξειδωτική Προσθήκη σε ένα σύστημα 18-ηλεκτρονίων συμβαίνει πάντα με αποβολή υποκαταστάτη



Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

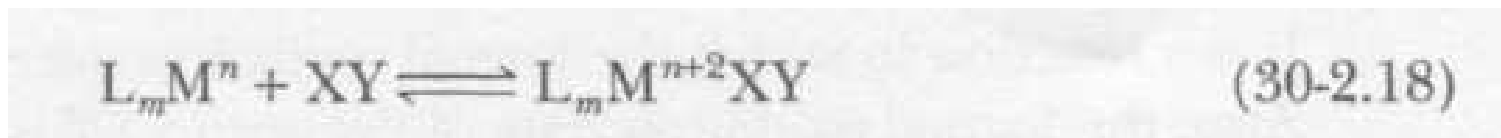
Atoms Become Separated	Atoms Remain Connected
H ₂	O ₂
HX (X = Cl, Br, I, CN, RCO ₂ , ClO ₄)	SO ₂
H ₂ S, C ₆ H ₅ SH	CF ₂ =CF ₂ , (CN) ₂ C=C(CN) ₂
RX	RC≡CR'
RCOX R = CH ₃ , C ₆ H ₅ , CF ₃ , and so on	RNCS
RSO ₂ X	RNCO
R ₃ SnX X = Cl, Br, I	RN=C=NR'
R ₃ SiX	RCON ₃
Cl ₃ SiH	R ₂ C=C=O
(C ₆ H ₅) ₃ PAuCl	CS ₂
HgX ₂ , CH ₃ HgX (X = Cl, Br, I)	(CF ₃) ₂ CO, (CF ₃) ₂ CS, CF ₃ CN
C ₆ H ₆	



Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

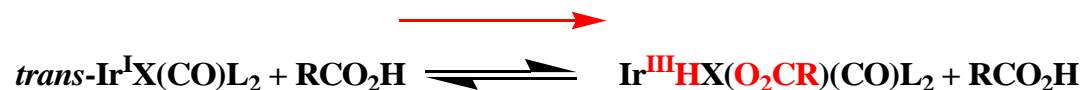
Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

πρακτικά πρόκειται περί μιας ισορροπίας...



Το κατά πόσο η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ανοιγμένη ή την οξειδωμένη κατάσταση του μετάλλου εξαρτάται:

α) από τη φύση μετάλλου & υποκαταστατών



X: Cl, Br, I

L: PPh₃, PMePh₂, PMe₂Ph, PMe₃

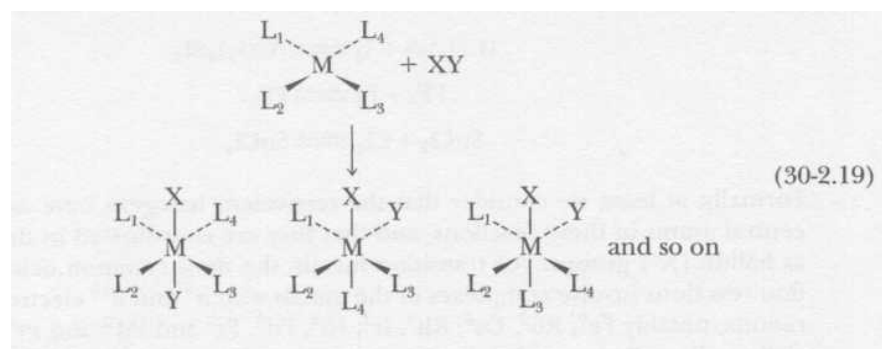
Cl < Br < I

PPh₃ < PMePh₂ < PMe₂Ph < PMe₃

β) από τη φύση της προστιθέμενης ομάδας XY και των δεσμών M-X και M-Y που σχηματίζονται

γ) από το μέσον της αντίδρασης

- Αν η προστιθέμενη ομάδα XY **δεν διασπάζεται**, οι νέοι δεσμοί M-X και M-Y είναι αναγκαστικά σε θέση cis-
- Αν η προστιθέμενη ομάδα XY **διασπάζεται**, το προϊόν μπορεί να είναι ένα ή περισσότερα ισομερή της παρακάτω μορφής:



Σχηματίζεται το πιο θερμοδυναμικά σταθερό στις συνθήκες της αντίδρασης

Οξεο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

Μηχανισμοί αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης

1. *Ιοντικός μηχανισμός* (σε πολικό μέσο)

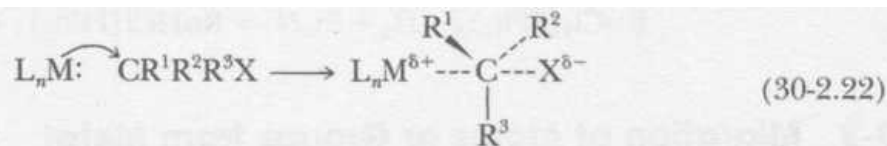
α) διάσταση & πρωτονίωση του συμπλόκου



β) ισομερείωση & ένταξη του X⁻

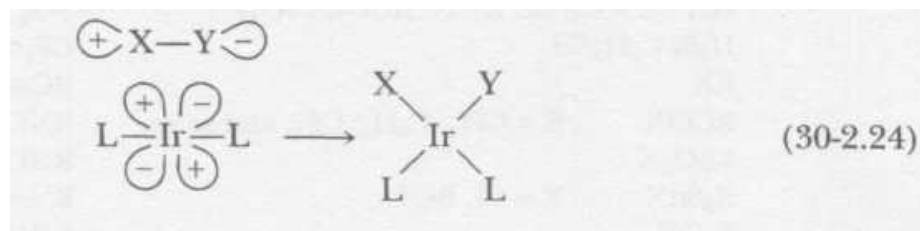


2. *S_N² προσβολή* (του συμπλόκου π.χ. σε ένα αλκυλ-αλογονίδιο)



3. Μηχανισμός *ελεύθερος Ριζών* (π.χ. με χρήση υπεροξειδίων)

4. Ενός σταδίου '*συγχρονισμένος*' μηχανισμός (μη-πολικές συνθήκες, σχηματισμός *cis*-προϊόντων)



Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

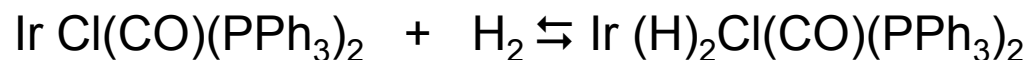
Μηχανισμοί αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης

- Παρατηρήσεις:
- *trans*-Ir Cl(CO)(PPh₃)₂ + HCl(g) → προϊόν με H,Cl σε *cis*-θέση
 - *trans*-Ir Cl(CO)(PPh₃)₂ + HCl σε **μη πολικό διαλύτη** → προϊόντα *cis*-προσθήκης
 - *trans*-Ir Cl(CO)(PPh₃)₂ + HCl σε **πολικό διαλύτη** → προϊόντα *cis*- και *trans*-προσθήκης

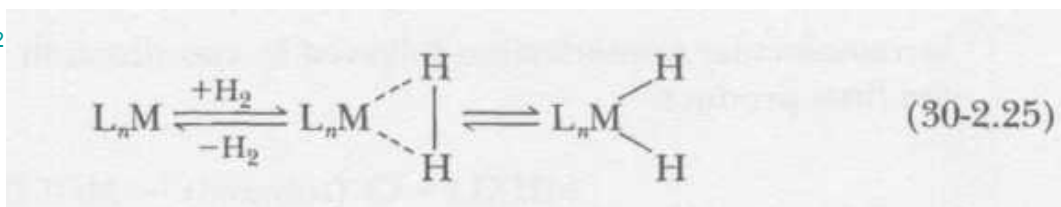
Ιοντικός μηχανισμός -σε πολικό μέσα-

‘συγχρονισμένος’ μηχανισμός -σε μη-πολικές συνθήκες-

Προσθήκη H₂: ενέργεια δεσμού H-H ~ 450 kJ mol⁻¹



- Ο ρόλος των σ* τροχιακών του H₂
- **Ομόλυση** του δεσμού H-H



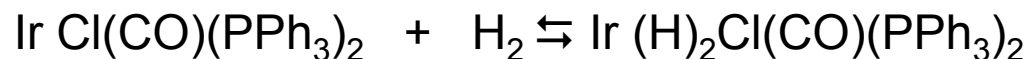
Ετερόλυση του δεσμού H-H με απόσπαση H⁺ παρουσία βάσης



Οξο-βασική συμπεριφορά των μετάλλων στα σύμπλοκα

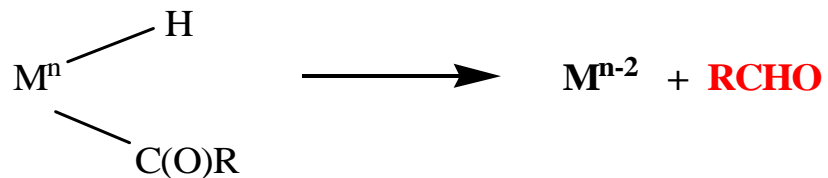
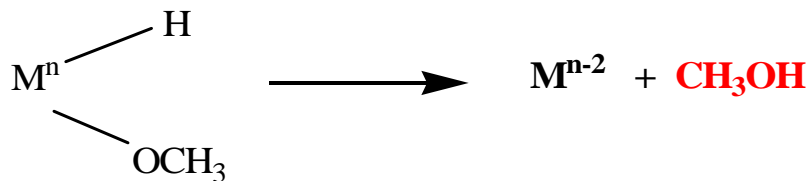
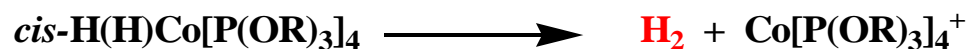
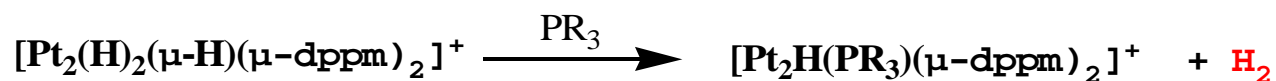
Αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης

Προσθήκη H₂: ενέργεια δεσμού H-H ~ 450 kJ mol⁻¹



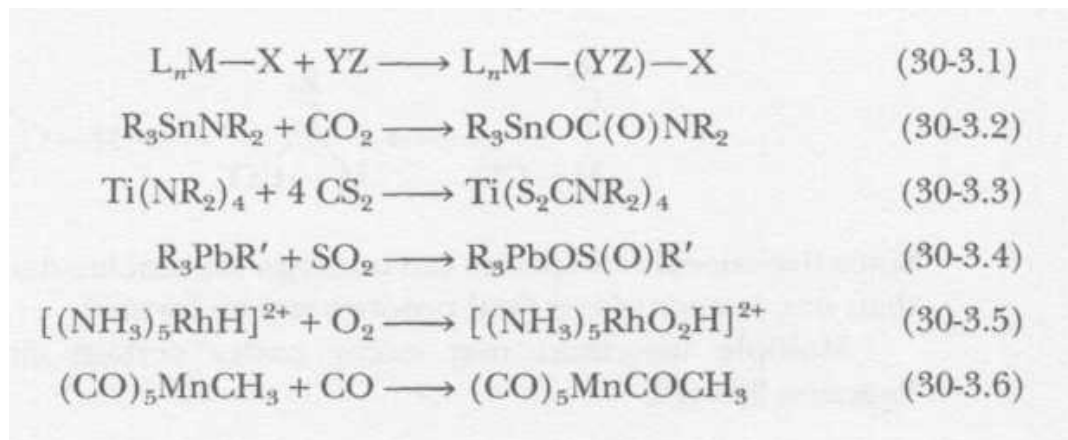
Παραγωγή υδρογόνου

αναγωγική απόσπαση



Μετακίνηση ατόμων ή ομάδων από το μέταλλο στον υποκαταστάτη: αντίδραση παρεμβολής

‘παρεμβολή’



παρεμβαλλόμενο μόριο

δεσμός

προϊόν

CO₂

M-H
M-R
M-NR₂
M-OH, M-OR

MO₂CH
MC(O)OR
MOC(O)NR₂
MOCO₂H(R)

CS₂

M-M
M-H

MSC(S)M
MS₂CH, MS(C)SH

SO₂

M-C
M-M

MS(R)O₂, MOS(O)R
MOS(O)M

O₂

M-H
M-CR₃

M-OOH
M-OOCR₃

CO

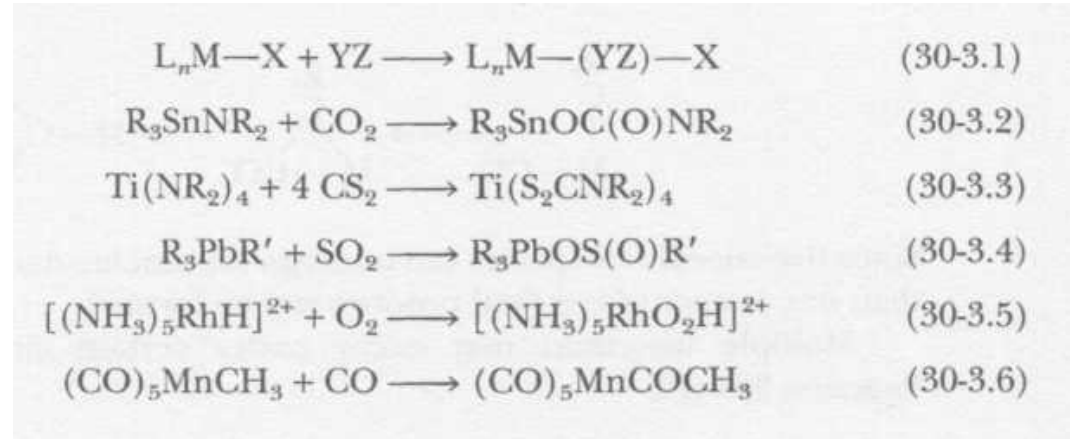
M-CR₃
M-OH
M-NR₂
M-H

MCOCR₃
MCO₂H
MCONR₂
MC(O)H

acyl formation

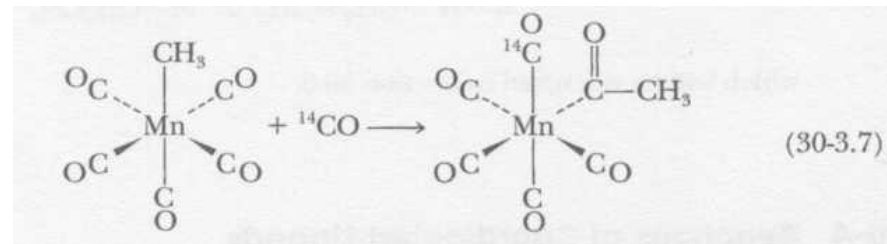
Μετακίνηση ατόμων ή ομάδων από το μέταλλο στον υποκαταστάτη: αντίδραση παρεμβολής

‘παρεμβολή’

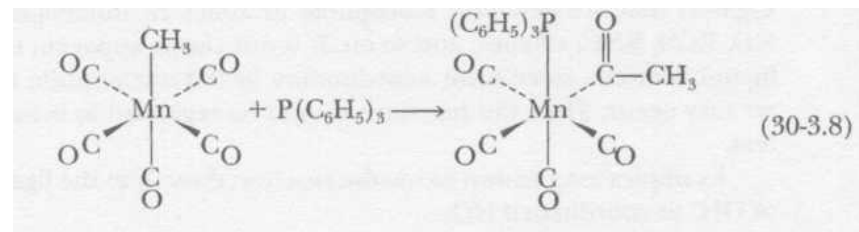


Παρεμβολή του CO:

- α) το CO που γίνεται ακυλ-υποκαταστάτης
δεν είναι το εξωτερικό CO
 β) το εισερχόμενο CO προστίθεται σε *cis*-θέση
 ως προς την ακυλ-ομάδα



- γ) η μετατροπή της ακυλ-ομάδας σε ακυλ-ομάδα
 ευνοείται απ' την προσθήκη και άλλων υποκαταστατών,
 εκτός του CO, όπως $P(C_6H_5)_3$



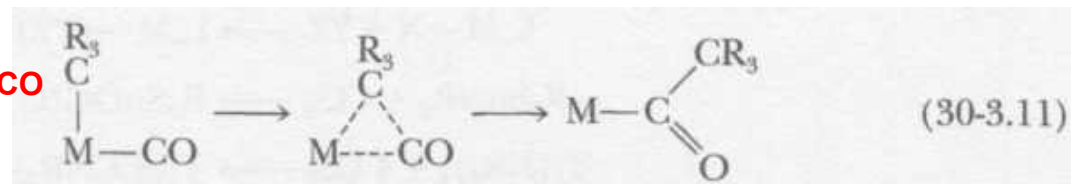
Μετακίνηση ατόμων ή ομάδων από το μέταλλο στον υποκαταστάτη: αντίδραση παρεμβολής

Παρεμβολή του CO: μηχανισμός

Ισοροπία οκταεδρικού αλκυλ- & πεντα-ενταγμένου ακυλ-ενδιαμέσου



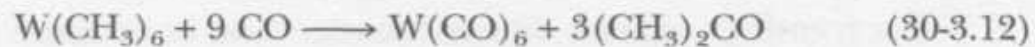
αλκυλ-μετακίνηση σε cis-ενταγμένο CO



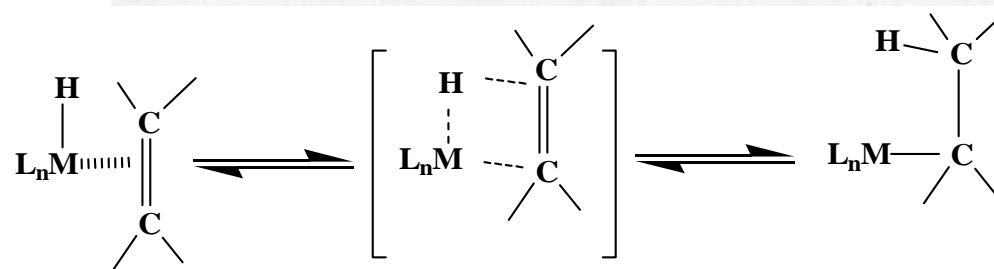
Προσθήκη στο πεντα-ενταγμένο ενδιάμεσο του εισερχόμενου υποκαταστάτη



Πολλαπλές αντιδράσεις παρεμβολής...



Παράδειγμα αντίδρασης παρεμβολής...



Αντιδράσεις ενταγμένων υποκαταστατών

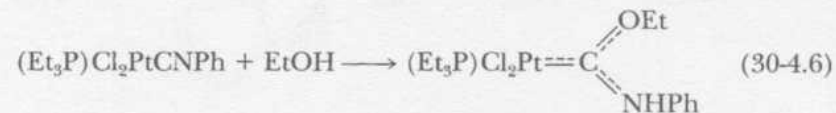
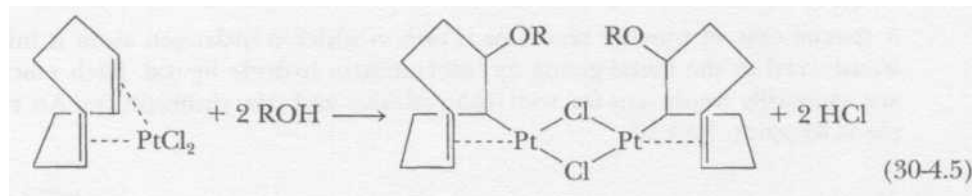
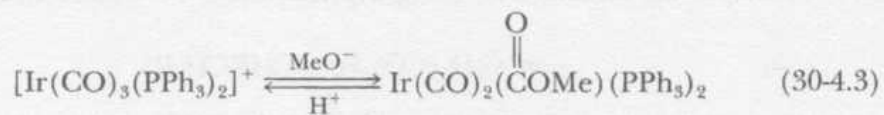
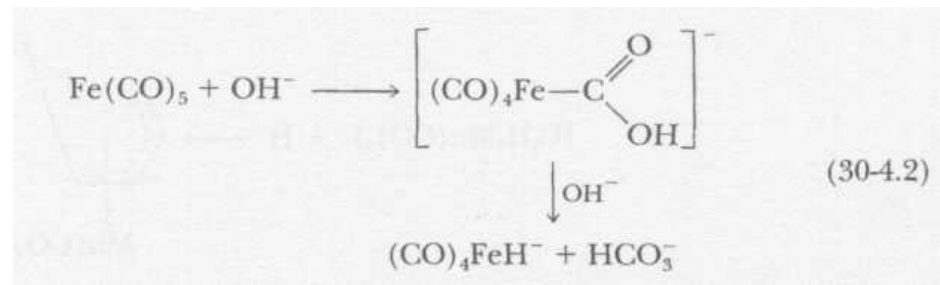
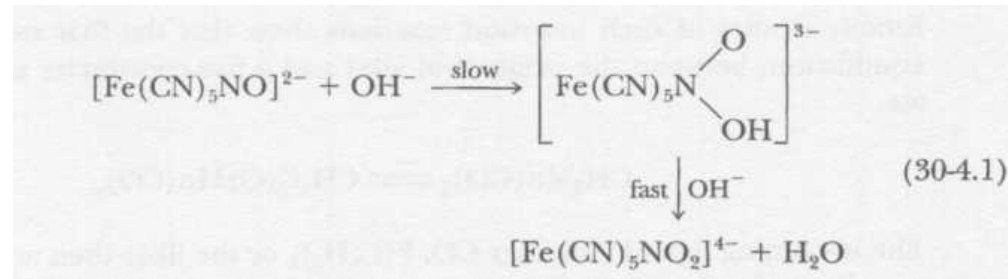
Πυρηνόφιλη προσβολή σε ενταγμένους υποκαταστάτες:

Πυρηνόφιλα:

OH^- , RO^- , RCO_2^- , N_3^- , NR_3

Υποκαταστάτες:

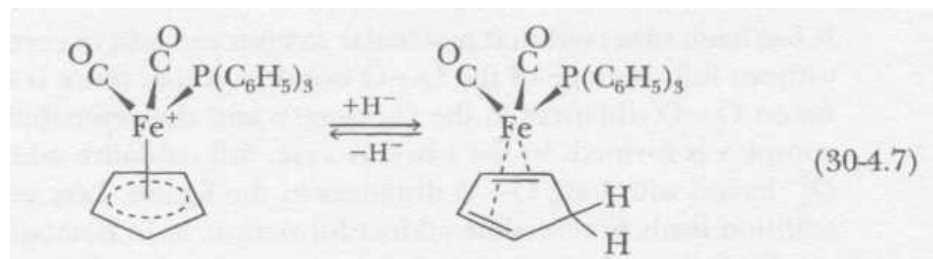
CO , NO , RCN , RNC , αλκένια



Αντιδράσεις ενταγμένων υποκαταστατών

Προσβολή με συμμετοχή ιόντος υδριδίου:

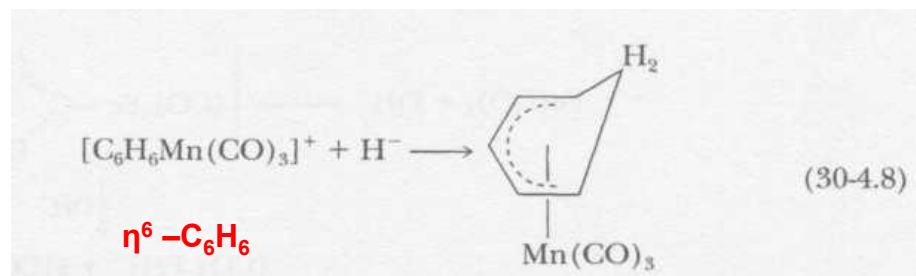
Αναγωγή από H^-



$\eta^5-C_5H_5$

η^4 -κυκλοπενταδιένιο

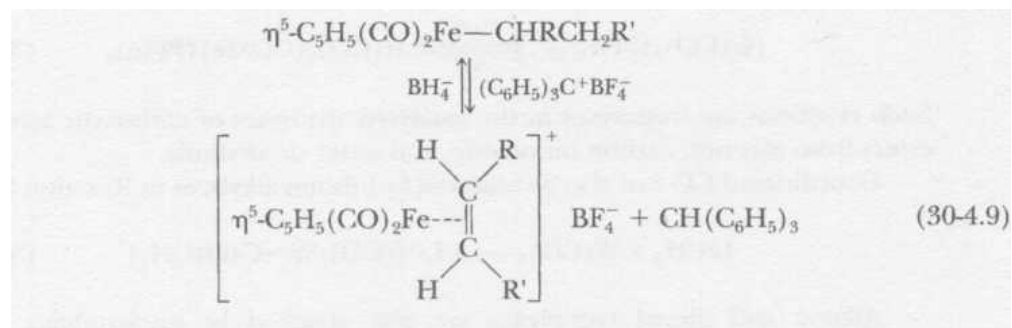
Αναγωγή από H^-



$\eta^6-C_6H_6$

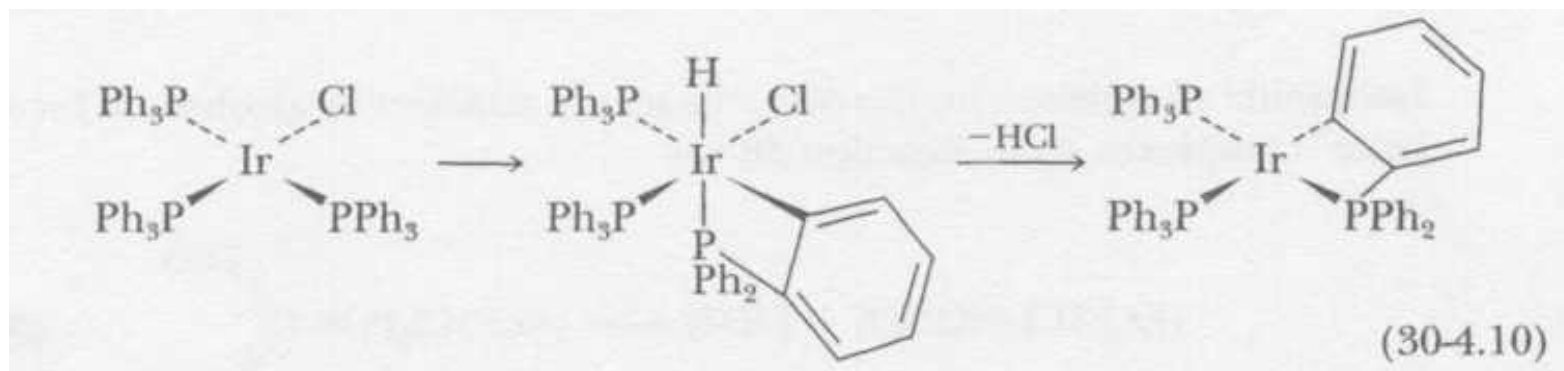
η^5 -κυκλοεξαδιένιο

Απόσπαση H^-



Αντιδράσεις ενταγμένων υποκαταστατών

Διαμοριακή μεταφορά υδρογόνου:

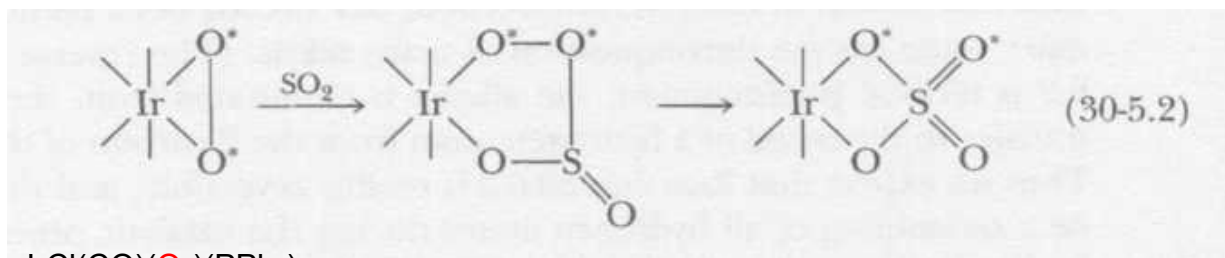
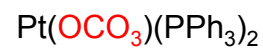
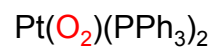
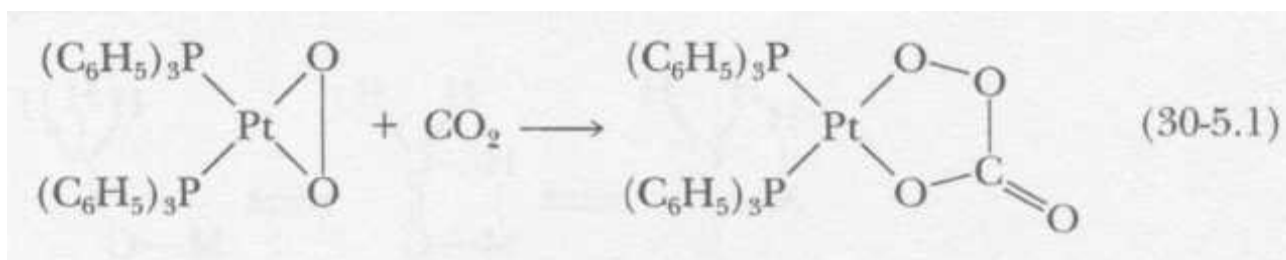


Σχηματισμός ενδιάμεσου με υδρίδιο ως υποκαταστάτη (ορθο- ή κυκλο-μεταλίωση)

Αντιδράσεις ενταγμένου μοριακού οξυγόνου

Το ενταγμένο οξυγόνο είναι πιο δραστικό απ' το ελεύθερο, λόγω της εξασθένησης του δεσμού O-O, που έτσι προσβάλλεται ευκλότερα.

Μηχανισμός: α) μέσω ελευθέρων ριζών β) μέσω περοξο-ενδιαμέσων



Schematic presentation of orbitals overlap for metal - ligand bond formation

Ligand → metal donation

Metal → ligand donation

