

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ «ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ: ΕΠΙΚ. Καθ. Α. ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ

## Υποκαταστάτες σ-δότες / π-αποδέκτες

Για τα παραπάνω θέματα στοιχεία μπορείτε να βρείτε:

1) από τις παραδόσεις του μαθήματος

2) από το βιβλίο Ν. Κλούρα :

- Καρβονύλια σελ. 21-26 και σελ. 247-259
- Ολεφινικές σύμπλοκες ενώσεις σελ. 24-25 και σελ. 282-284
- Μεταλλοκαρβένια σελ.279-282
- Μεταλλοκαρβίνια σελ. 311-314
- Ενώσεις με υποκαταστάτες 5 ηλεκτρονίων, σελ 337-344

και από τα παρακάτω συγγράμματα

1) Inorganic Chemistry, “Principles of Structure and Reactivity”, J.E. Huheey, E.A. Keiter, R..L. Keiter, fourth edition 1999. και η απόδοση στα ελληνικά από Ν. Χατζηλιάδη, Θ. Καμπανό και Σ. Περλεπέ, εκδόσεις ΙΩΝ.

2) Γ. Πνευματικάκη, «Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μεταπτώσεως» ΟΕΔΒ, ΑΘΗΝΑ

3) “The Organometallic Chemistry of the Transition Metals”, R.H. Crabtree, New York: Wiley 2001

4) “Organometallics. A concise introduction”. C. Elschenbroich, A. Salzer VCH, 1992

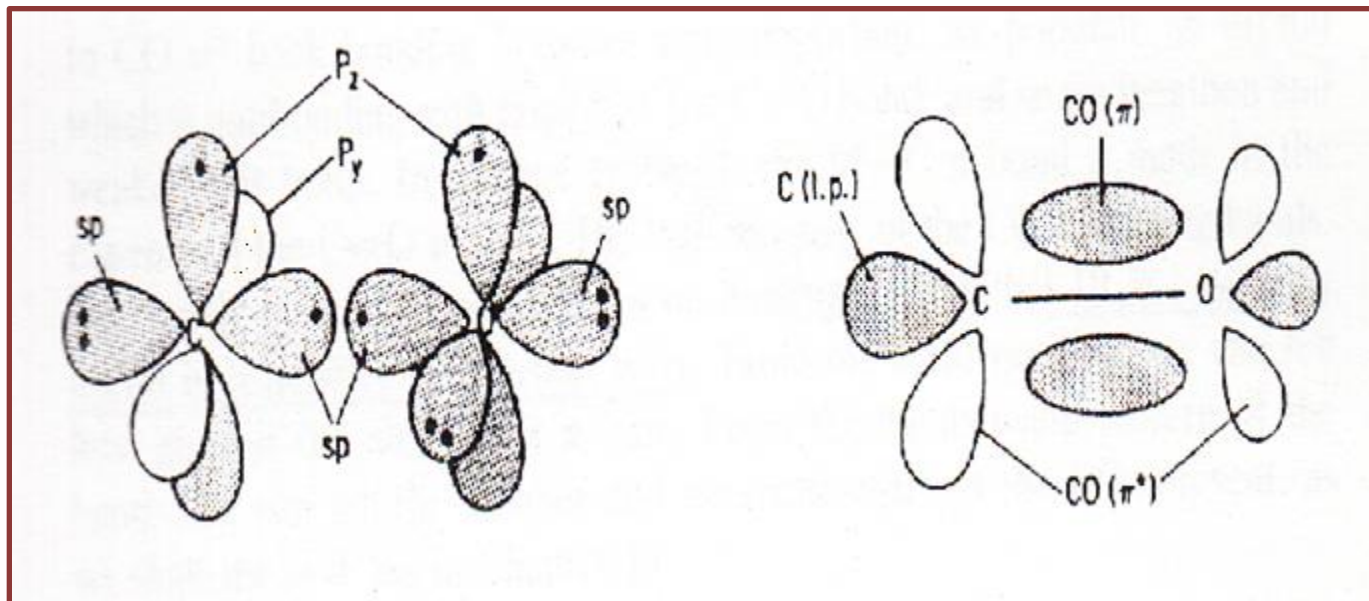
## ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΟ (CO)



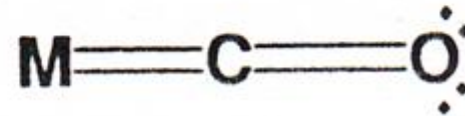
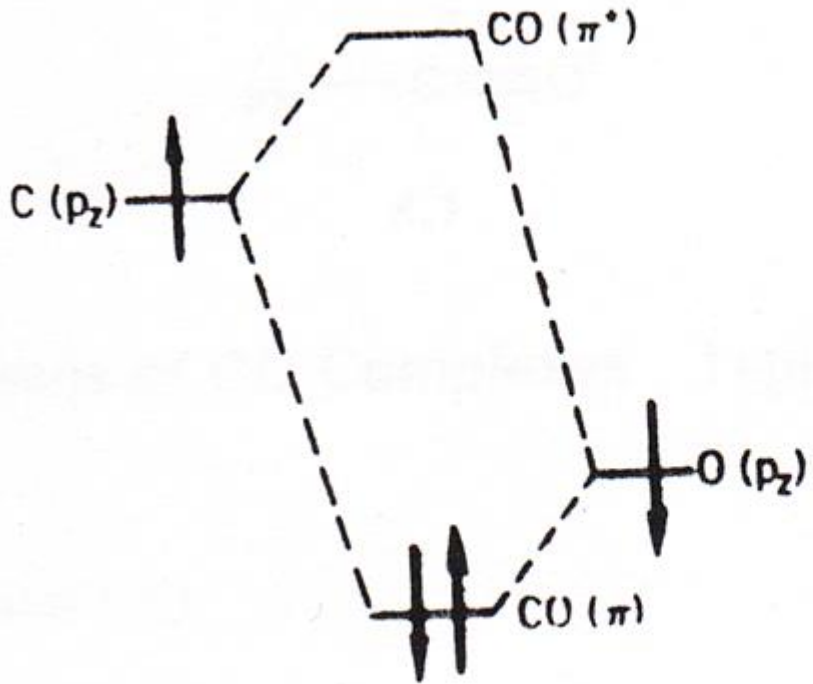
Ακόρεστος υποκαταστάτης, π-αποδέκτης  
“Soft” δέχεται  $d_{\pi}$  electrons  
back bonding (δεσμός «οπισθοσύνδεσης»)

**π-οξύ** – δέχεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα

Διαφορετικός από τους σκληρούς υποκαταστάτες (“hard” ligands),  
που είναι σ-, π-δότες ( $H_2O$ , OR)



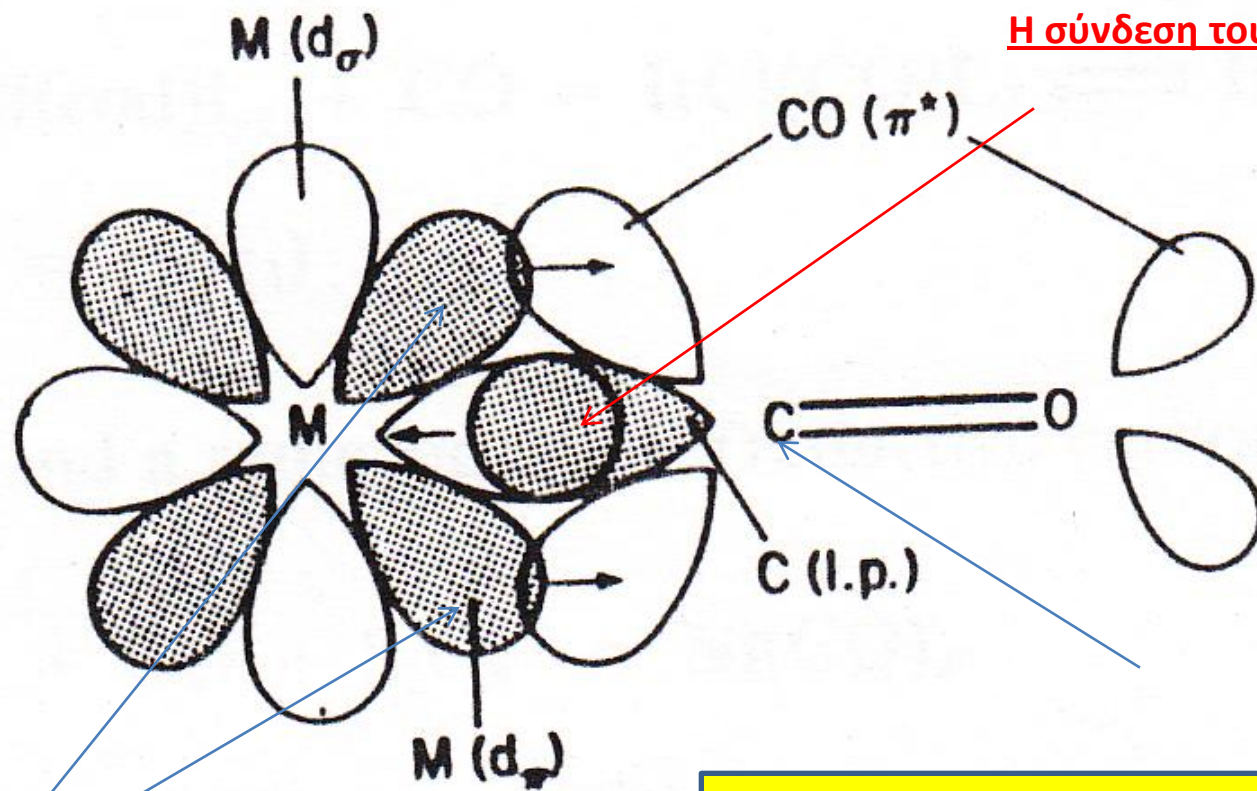
Διάγραμμα ΜΤ δείχνοντας τον π- δεσμό του CO



Τα «μετωπικά» τροχιακά (Frontier orbitals) M, L καθορίζουν το δεσμό

Το τροχιακό του C–O διαθέτει περισσότερο χαρακτήρα O παρά C

## Η σύνδεση του CO στο μεταλλικό κομμάτι



Ο M-CO σ-δεσμός σχηματίζεται από την παροχή ζεύγους ηλεκτρονίων του C σε κενό δσ τροχιακό στο M. Το Πλήρες M(dπ) τροχιακό παρέχει ηλεκτρονική πυκνότητα στο π\* του CO.

Πλήρες M(dπ)

**Το CO, HOMO δίνει ηλ/κή πυκνότητα στο M, LUMO**

- Το M δεσμεύεται στον C, όχι στο O
- Το HOMO του υποκαταστάτη είναι ο C
- Τροχιακά του O είναι πιο χαμηλά ενεργειακά

**CO, LUMO. Αυξάνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα στον C και το O**

Κατά την ένταξη ο C πιο θετικός, το O πιο αρνητικό, **πολωσιμότητα** κατά την ένταξη

Ενεργοποίηση του CO ..... Πυρηνόφιλα αντιδραστήρια στον C  
Ηλεκτρόφιλα στον O

π.χ.  $LnM(CO)$

$L = \pi\text{-οξέα}$ ; O C του CO  $\delta^+$

Κατιονικό σύμπλοκο, π.χ.  $[Mn(CO)_6]^+$  ενίσχυση του  $\sigma\text{-δεσμού } M \leftarrow CO$

$L = \pi\text{-δότες}$  ή το σύμπλοκο ανιονικό,  $[Cr_2W(CO)]$  or  $[W(CO)_5]^{2-}$



Αύξηση του δεσμού «οπισθοσύνδεσης», το O του CO γίνεται  $\delta^-$



Ακραίες δομές συντονισμού

Δ. οπισθοσύνδεσης (back bonding)  $\longrightarrow$  M-L (L = ακόρεστο μόριο, δ.δεσμοί)

Σε  $d^2$  ;  $>d^2$  διαμορφώσεις

$d^0$  (Ti  $4+$ )  $\not\longrightarrow$  Όχι σταθερά CO σύμπλοκα

Εξαιτίας του δ. οπισθοσύνδεσης  $\longrightarrow$  Low valent or zero-valent metals form complexes

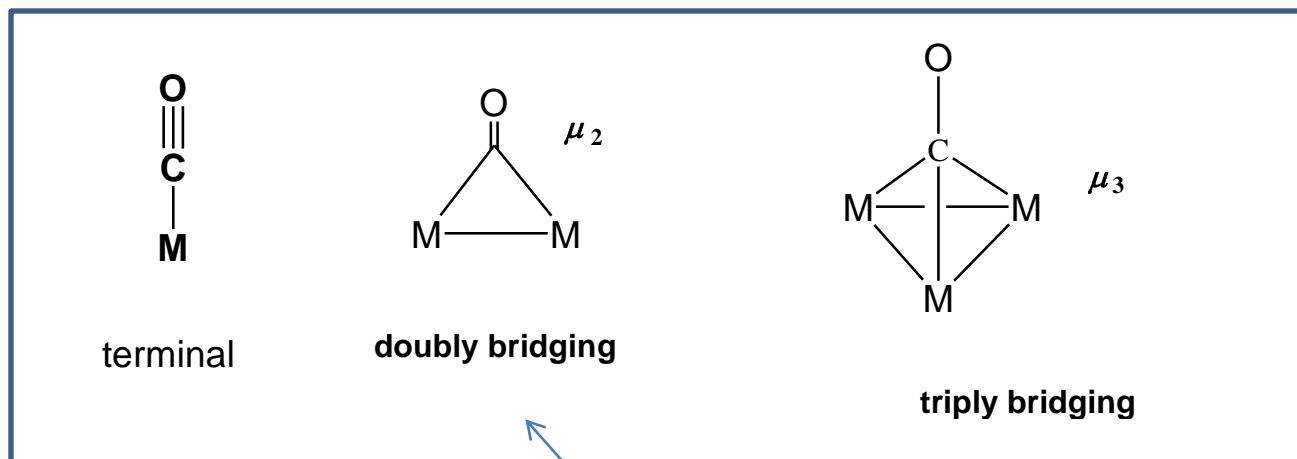
- |   |              |                   |  |
|---|--------------|-------------------|--|
| { | $W(NH_3)_6$  | $\longrightarrow$ | μη σταθερό (σ-παροχή από την $NH_3$ )                            |
|   | $W(CO)_6$    | $\longrightarrow$ | πολύ σταθερό   |
|   | $W(PMe_3)_6$ | $\longrightarrow$ | πολύ δραστικό και ευαίσθητο στον αέρα (μη επαρκής οπισθοσύνδεση) |

## Πειραματική απόδειξη του δεσμού M-CO

- καθορισμός κρυσταλλικής δομής
- Δονητικά φάσματα

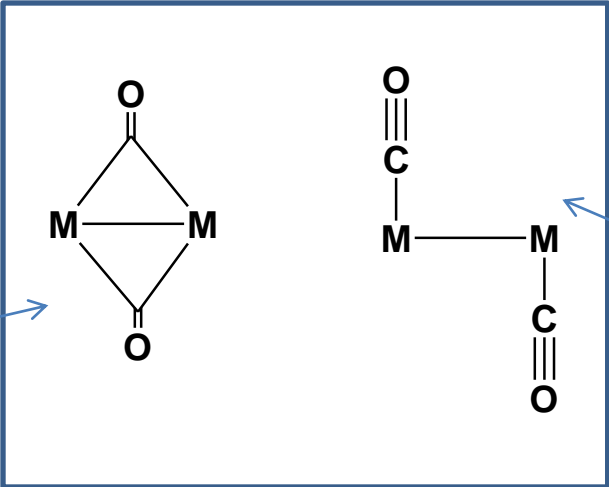
Αύξηση του δ.οπισθοσύνδεσης, ισχυροποιεί το δεσμό **M-C** (βράχυνση), και ο δ. C-O εξασθενεί (επιμήκυνση)

### α) Τρόποι βασικοί ένταξης του CO



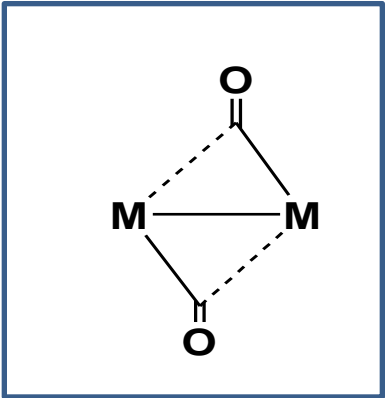
Κυρίως σε πολυπυρηνικά clusters μαζί με δ. M-M





Συμμετρική γεφυρωτική  
(Symmetrical bridge)

Μη-γεφυρωτική  
(Non-bridging)



Μη συμμετρική ημι-γεφυρωτική  $\mu_2$ -CO  
(Un-symmetrical semibridging)

---

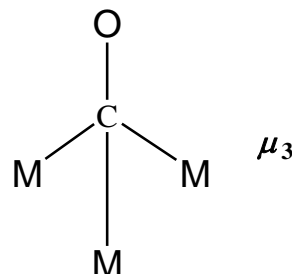
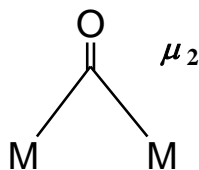
ελεύθερο

τερματικό

$\mu_2$ -CO

$\mu_3$ -CO

---



$\nu_{\text{CO}}$  (cm<sup>-1</sup>)

2143

1850-2120

1750-1850

1620-1730

---

B) φορτίο στο σύμπλοκο

---

$\nu_{\text{CO}}$  (cm<sup>-1</sup>)

---

d<sup>10</sup>

Ni(CO)<sub>4</sub> 2060

Co(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> 1890

Fe(CO)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1790

---

d<sup>6</sup>

Mn(CO)<sub>6</sub><sup>+</sup> 2090

Cr(CO)<sub>6</sub> 2000

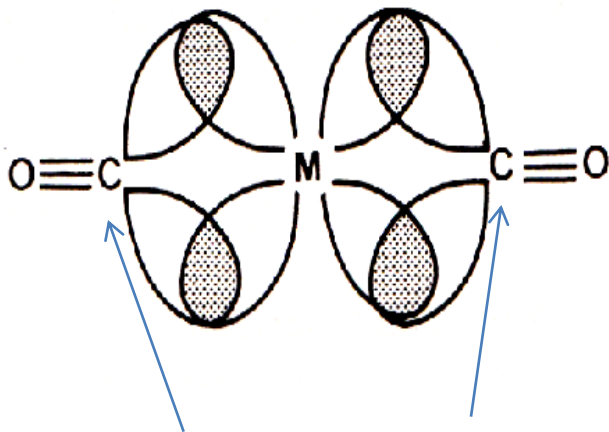
V(CO)<sub>6</sub><sup>-</sup> 1860

---

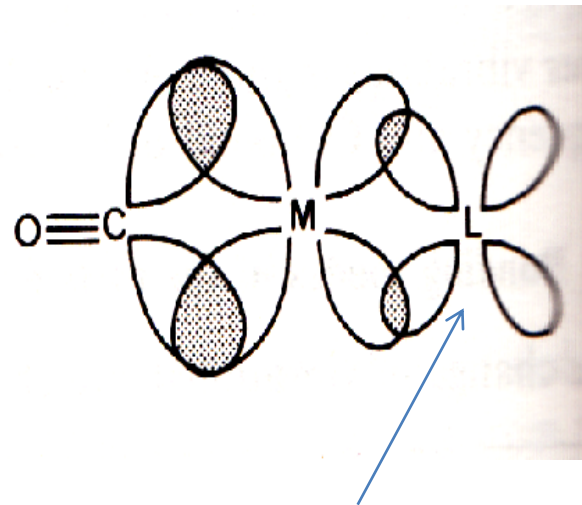
### γ) συμμετρία στο σύμπλοκο

Ο αριθμός και οι εντάσεις των δονήσεων τάσης CO στα δονητικά φάσματα εξαρτώνται σημαντικά από τη τοπική γεωμετρία γύρω από το μέταλλο

### Δ) Ιδιότητες π-αποδέκτη και σ-δότη άλλων υποκαταστατών



Υποκαταστάτες σε θέση *trans* συναγωνίζονται για ηλεκτρόνια ενός τροχιακού d



Αντικατάσταση μιας CO ομάδας με ένα ασθενέστερο π-αποδέκτη, ισχυροποιείται ο δ. M-CO , με εξασθένηση του δ. C-O

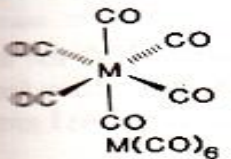
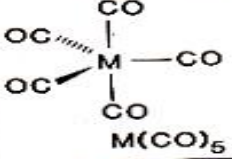
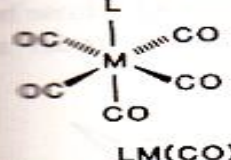
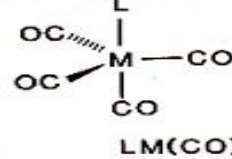
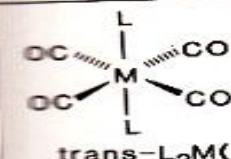
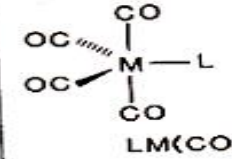
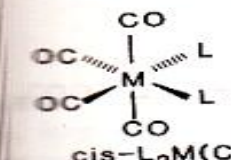
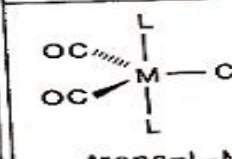
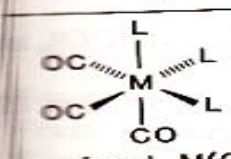
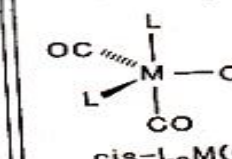
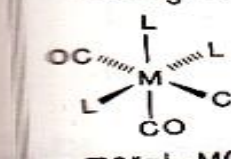
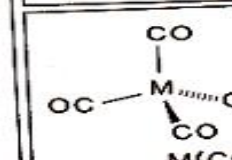
$L_3Mo(CO)_3$  (Cotton, 1964):



Complex	$\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$
$(PF_3)_3Mo(CO)_3$	2055, 2090
$(PCl_3)_3Mo(CO)_3$	1991, 2040
$[P(OMe)_3]_3Mo(CO)_3$	1888, 1977
$(PPh_3)_3Mo(CO)_3$	1835, 1934
$(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$	1783, 1915
$(dien)Mo(CO)_3$	1758, 1898
$(Py)_3Mo(CO)_3$	1746, 1888

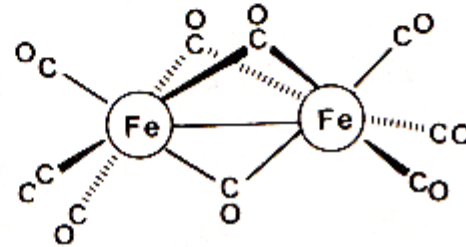
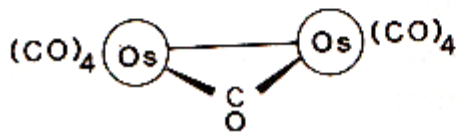
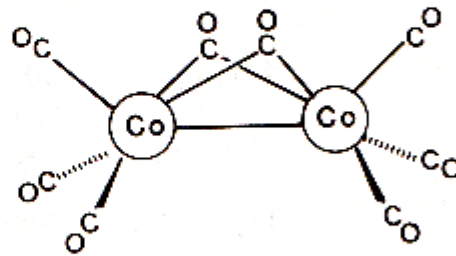
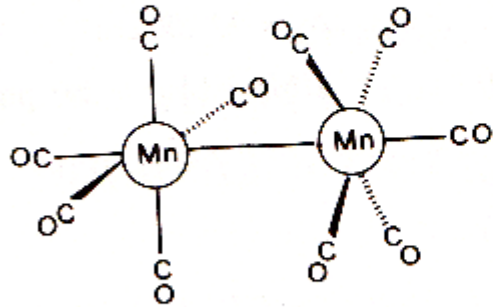
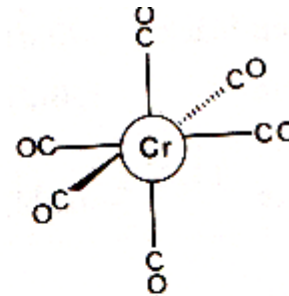
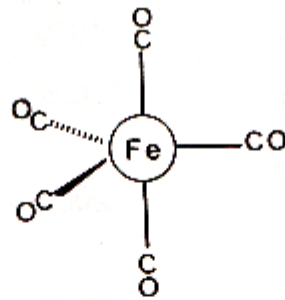
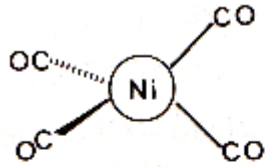
γ) συμμετρία στο σύμπλοκο

Ο αριθμός και οι εντάσεις των δονήσεων τάσης CO στα δονητικά φάσματα εξαρτώνται σημαντικά από τη τοπική γεωμετρία γύρω από το μέταλλο

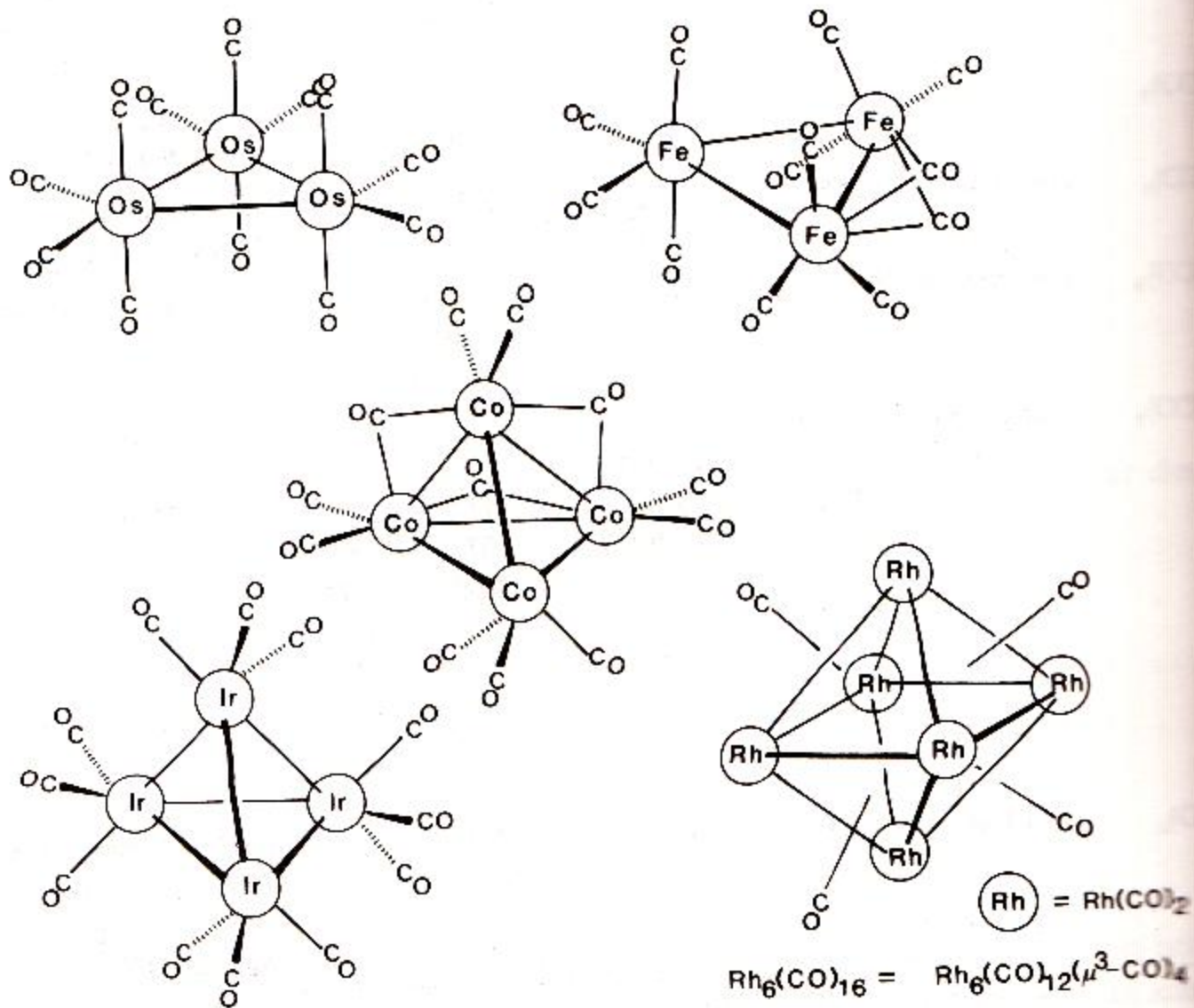
Complex	Number and Modes of IR-active Bands $\nu_{CO}$	Point Group	Complex	Number and Modes of IR-active Bands $\nu_{CO}$	Point Group
	1 $T_{1u}$	$O_h$		2 $A_2' + E'$	$D_{3h}$
	3 $2A_1 + E$	$C_{4v}$		3 $2A_1 + E$	$C_{3v}$
	1 $E_u$	$D_{4h}$		4 $2A_1 + B_1 + B_2$	$C_{2v}$
	4 $2A_1 + B_1 + B_2$	$C_{2v}$		1 $E'$	$D_{3h}$
	2 $A_1 + E$	$C_{3v}$		3 $2A' + A''$	$C_s$
	3 $2A_1 + B_2$	$C_{2v}$		1 $T_2$	$T_d$



## Δομές μεταλλο-καρβονυλίων



## Δομές μεταλλο-καρβονυλίων

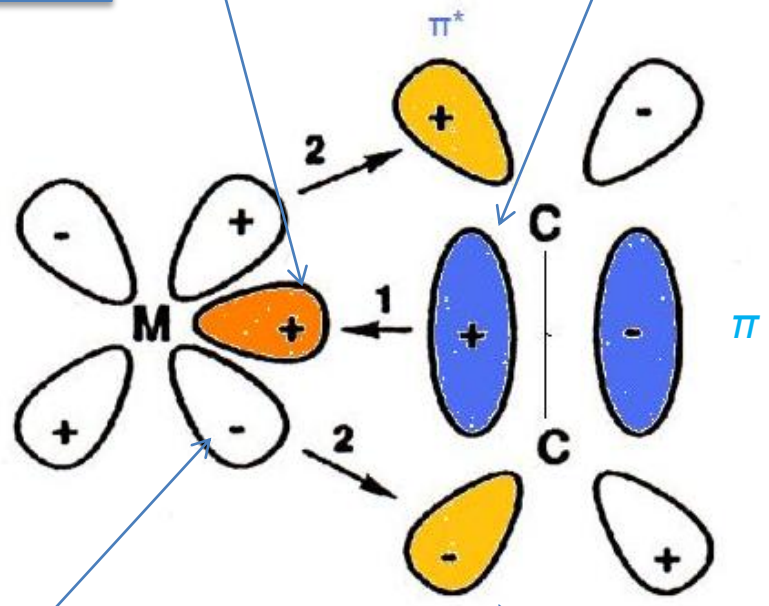


π-ολεφινικό σύμπλοκο

$\eta^2-C_2H_4$

κενό M(dπ)

Συμπληρωμένο C=C, π



Πλήρες M(dπ)

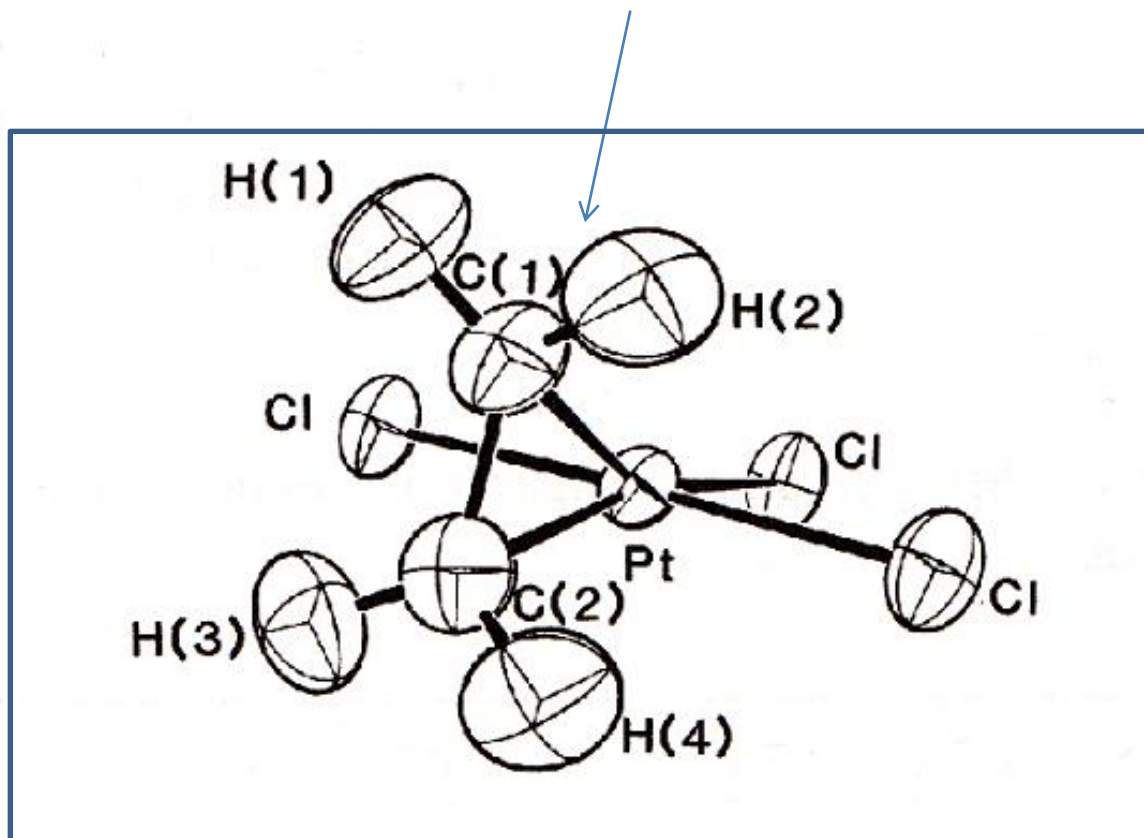
Κενό C=C π\*

Ο π-δεσμός του αιθυλενίου είναι το συστατικό δότης (1 στο σχήμα)  
Ένα πλήρες τροχιακό του M αλληλεπιδρά με το κενό π\* αντιδεσμικό του αιθυλενίου. Ο αποδέκτης (2 στο σχήμα)

$K^+[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ , το πρώτο σύμπλοκο αιθυλενίου

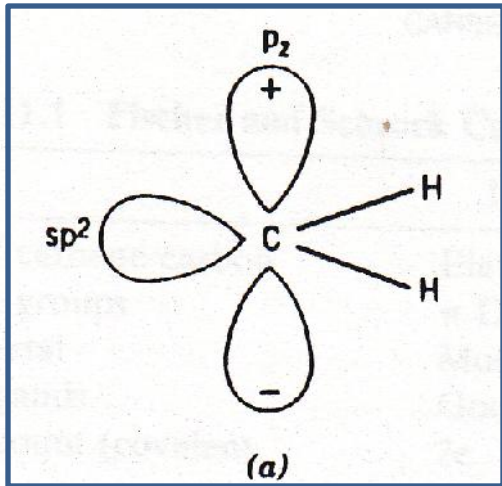


Χάνεται η επιπεδότητα της ολεφίνης κατά την ένταξη στο μέταλλο μεταπτώσεως

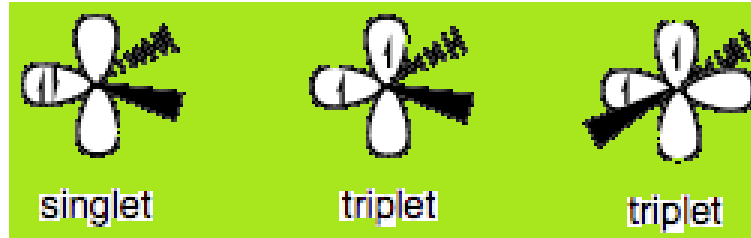


Complex	$\nu_{C=C}/\text{cm}^{-1}$	Complex	$\nu_{C=C}/\text{cm}^{-1}$
$[(C_2H_4)_2Ag]BF_4$	1584	$(C_2H_4)Fe(CO)_4$	1551
$[(C_2H_4)_2Re(CO)_4]PF_6$	1539	$[CpFe(CO)_2C_2H_4]PF_6$	1527
$[C_2H_4PdCl_2]_2$	1525	$K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$	1516
$CpMn(CO)_2(C_2H_4)$	1508	$[C_2H_4PtCl_2]_2$	1506
$CpRh(C_2H_4)_2$	1493	<b><math>C_2H_4</math>, free</b>	<b>1623</b>

# ΚΑΡΒΕΝΙΑ



Τροχιακά του ελεύθερου καρβενίου



παραμαγνητικά

Τα 2e τοποθετούνται στο ενεργειακά χαμηλότερο  $sp^2$  τροχιακό, διαμαγνητικά

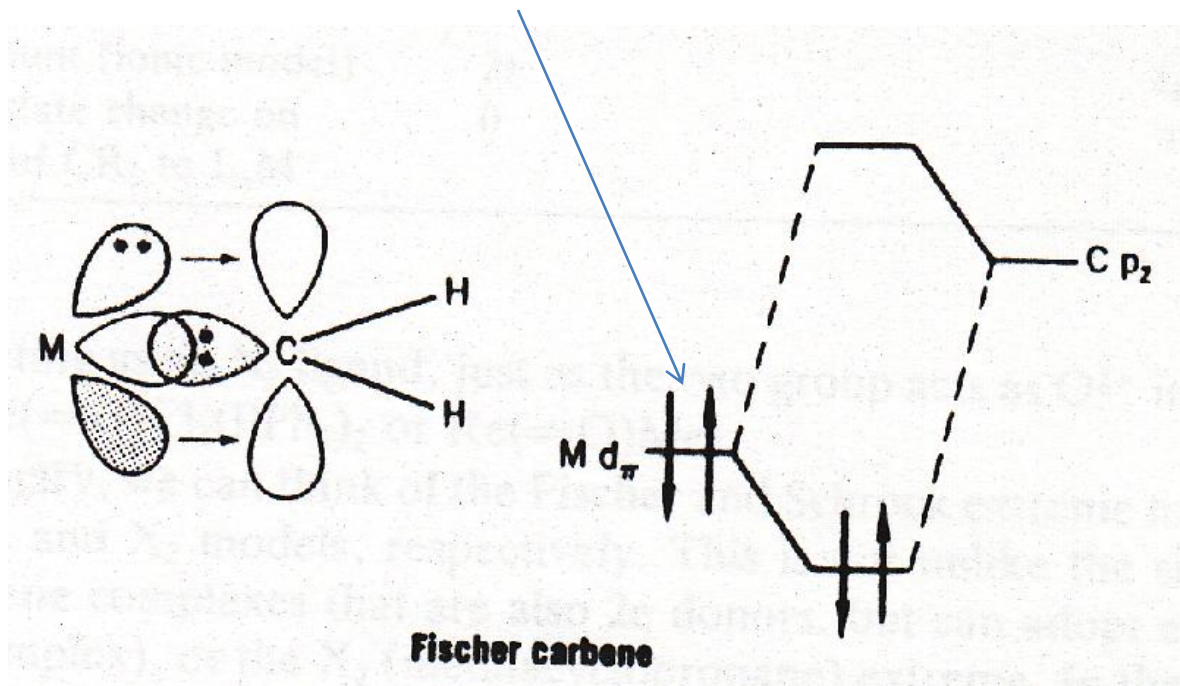
Μπορεί να είναι γραμμικό ( $sp$ ) ή κεκκαμένο ( $sp^2$ ) υβριδοποιημένο. Τα περισσότερα καρβένια έχουν μια **nonlinear triplet ground state**, εκτός αυτών που περιέχουν N,O,S,X κατευθείαν συνδεδεμένα στο δισθενή C.

Ενταγμένα σε μέταλλο διακρίνονται σε δύο ακραίους τύπους

Fischer type

Schrock type

Τα επίπεδα των  $M(d_{\pi})$  είναι χαμηλότερα σε ενέργεια



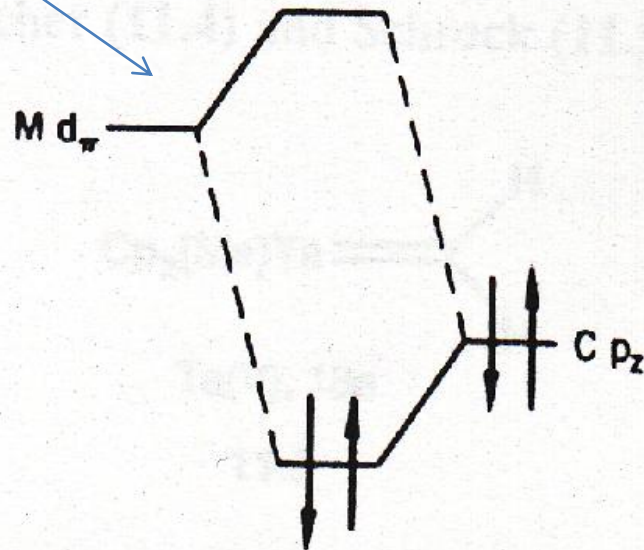
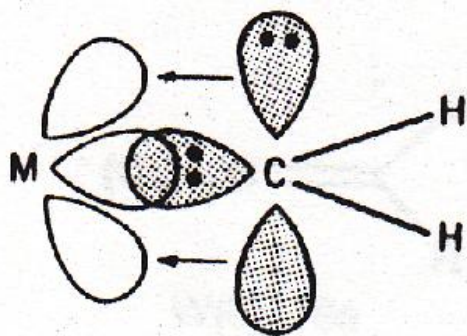
Κυρίως σε low oxidation state, late transition metals  
Με  $\pi$ - αποδέκτες L και  $\pi$ -δότες ομάδες R, -OMe, -NMe<sub>2</sub>

Ο άνθρακας του καρβενίου γίνεται  $C^{\delta+}$

ηλεκτροφιλικός

1ο καρβενικό σύμπλοκο 1964 E.O Fischer

Τα επίπεδα των  $M(d_{\pi})$  είναι **υψηλότερα σε ενέργεια**



**Schrock carbene**

Πολωσιμότητα του π-δεσμού  $M^+-C^-$

**Μπορεί να θεωρηθεί τυπικά ως  $M^{2+}$  και  $CR_2^{2-}$**

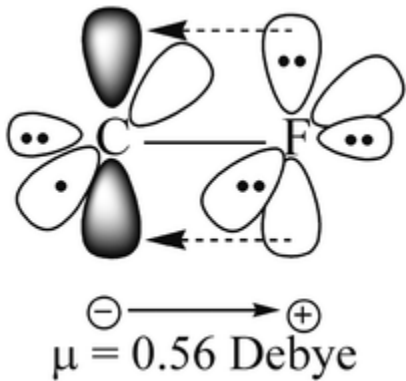
**Ταυτόχρονα**  
σ-δότης  
π-δότης

# ΚΑΡΒΙΝΙΑ



Γνωστά σε χαμηλές και υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις

- Δότης 3e στο ομοιοπολικό μοντέλο
- 4e Fischer // 6e Schrock



1ο καρβινικό σύμπλοκο 1973 E.O Fischer