

## Γιατί δεν ισχύει ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων στα περισσότερα κλασικά σύμπλοκα;

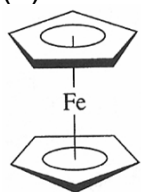
Πρώτα θα δούμε τι λέει ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων, πώς εφαρμόζεται και ποιες εξαιρέσεις έχουμε και κατόπιν θα ασχοληθούμε με το κύριο ερώτημα, γιατί ο κανόνας αυτός δεν ισχύει στα περισσότερα κλασικά σύμπλοκα.

### 1. Τι λέει ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων σθένους [18 Valence Electrons (18VE) Rule];

Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων σθένους είναι ανάλογος του κανόνα των 8 ηλεκτρονίων που ισχύει αυστηρά για τα στοιχεία C, N, O και F. Διατυπώθηκε το 1927 από τον Nevil Vincent Sidgwick και ορίζει ότι ένα θερμοδυναμικά σταθερό σύμπλοκο μεταβατικού μετάλλου σχηματίζεται, όταν το άθροισμα των *d* ηλεκτρονίων του μετάλλου και των ηλεκτρονίων που παρέχονται από τους υποκαταστάτες ισούται με 18. Έτσι, το μέταλλο αποκτά τυπικά την ηλεκτρονική δομή του επόμενου ευγενούς αερίου. Γι' αυτό τον λόγο, ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων σθένους λέγεται και «κανόνας του αδρανούς αερίου». Επίσης, αναφέρεται και ως «κανόνας του δραστικού ατομικού αριθμού» ή «κανόνας του EAN», από τα αρχικά των λέξεων Effective Atomic Number (δραστικός ατομικός αριθμός).

### 2. Πώς εφαρμόζεται ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων στις ακόλουθες οργανομεταλλικές ενώσεις; (α) $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (φερροκένιο), (β) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , (γ) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

(α)



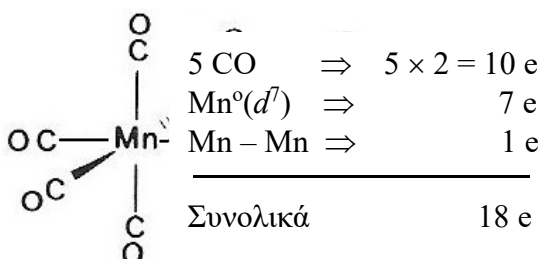
#### Ιοντική μέθοδος

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ C}_5\text{H}_5^- & \Rightarrow & 2 \times 6 = 12 \text{ e} \\ \text{Fe}^{2+} (d^6) & \Rightarrow & 6 \text{ e} \\ \hline \text{Συνολικά} & & 18 \text{ e} \end{array}$$

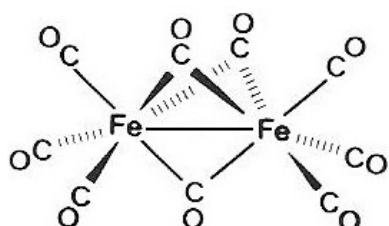
#### Ομοιοπολική μέθοδος ή μέθοδος των ριζών

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ C}_5\text{H}_5 \cdot & \Rightarrow & 2 \times 5 = 10 \text{ e} \\ \text{Fe} (d^8) & \Rightarrow & 8 \text{ e} \\ \hline \text{Συνολικά} & & 18 \text{ e} \end{array}$$

(β) Ένας απλός δεσμός μετάλλου – μετάλλου συνεισφέρει **ένα** ηλεκτρόνιο στο λογαριασμό των ηλεκτρονίων καθενός μεταλλικού ατόμου:



(γ) Ένας γεφυρωτικός υποκαταστάτης, δότης δύο ηλεκτρονίων, παρέχει από **ένα** ηλεκτρόνιο σε καθένα από τα δύο μεταλλικά άτομα που γεφυρώνει:



$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ CO} & \Rightarrow & 3 \times 2 = 6 \text{ e} \\ 3 (\mu\text{-CO}) & \Rightarrow & 3 \times 1 = 3 \text{ e} \\ \text{Fe}^\circ (d^8) & \Rightarrow & 8 \text{ e} \\ \text{Fe} - \text{Fe} & \Rightarrow & 1 \text{ e} \\ \hline \text{Συνολικά} & & 18 \text{ e} \end{array}$$

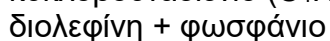
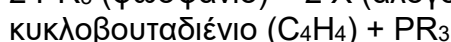
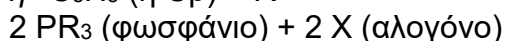
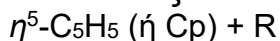
### 3. Πόσα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν οι συνηθισμένοι υποκαταστάτες στα μεταβατικά μέταλλα;

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τη συνεισφορά σε ηλεκτρόνια των συχνότερα απαντώμενων υποκαταστατών, σε μορφή ουδέτερων μορίων ή θετικών και αρνητικών ιόντων:

Ουδέτερο	Θετικό ιόν	Αρνητικό ιόν	Υποκαταστάτης L
1	0	2	αλκύλιο, αρύλιο, υδρίδιο, αλογονίδιο (X)
2	-	-	αιθυλένιο, μονοολεφίνη, CO, φωσφάνιο κ.λπ.
3	2	4	$\pi$ -αλλύλιο, ενύλιο, κυκλοπροπενύλιο, NO
4	-	-	διολεφίνη
4	-	6	κυκλοβουταδιένιο ( $C_4H_4$ ή $C_4H_4^{2-}$ )
5	-	6	κυκλοπενταδιενύλιο, διενύλιο
6	-	-	αρένιο, τριολεφίνη
7	6	-	τροπύλιο ( $C_7H_7^+$ )
8	-	10	κυκλοοκτατετραένιο ( $C_8H_8$ ή $C_8H_8^{2-}$ )

### 4. Ποια είναι η αξία του κανόνα των 18 ηλεκτρονίων;

Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων μας βοηθά στο να βρίσκουμε εύκολα τη σύσταση των οργανομεταλλικών ενώσεων μεταβατικών μετάλλων και υποκατεστημένων παραγώγων τους. Εκατοντάδες τέτοιων ενώσεων προβλέφθηκαν με βάση των κανόνα των 18 ηλεκτρονίων και στη συνέχεια συντέθηκαν στο εργαστήριο. Αν για παράδειγμα θέλουμε να παρασκευάσουμε μια ένωση, στην οποία να υπάρχει η δομική μονάδα  $Cr(CO)_3$ , που διαθέτει συνολικά  $6 + (3 \times 2) = 12 e$ , τότε για να φθάσουμε στον «μαγικό αριθμό» 18, μπορούμε να προσθέσουμε είτε μία ομάδα  $\eta^6-C_6H_6$  (δότης 6 e), είτε κάποιον από τους ακόλουθους συνδυασμούς υποκαταστατών 6 ηλεκτρονίων:

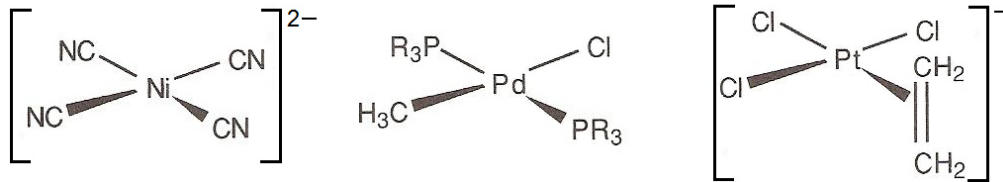


.....

! Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων δεν εφαρμόζεται σε οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων του τομέα *f* (λανθανίδια, ακτινίδια).

### 5. Ποιες είναι οι σημαντικότερες εξαιρέσεις του κανόνα των 18 ηλεκτρονίων;

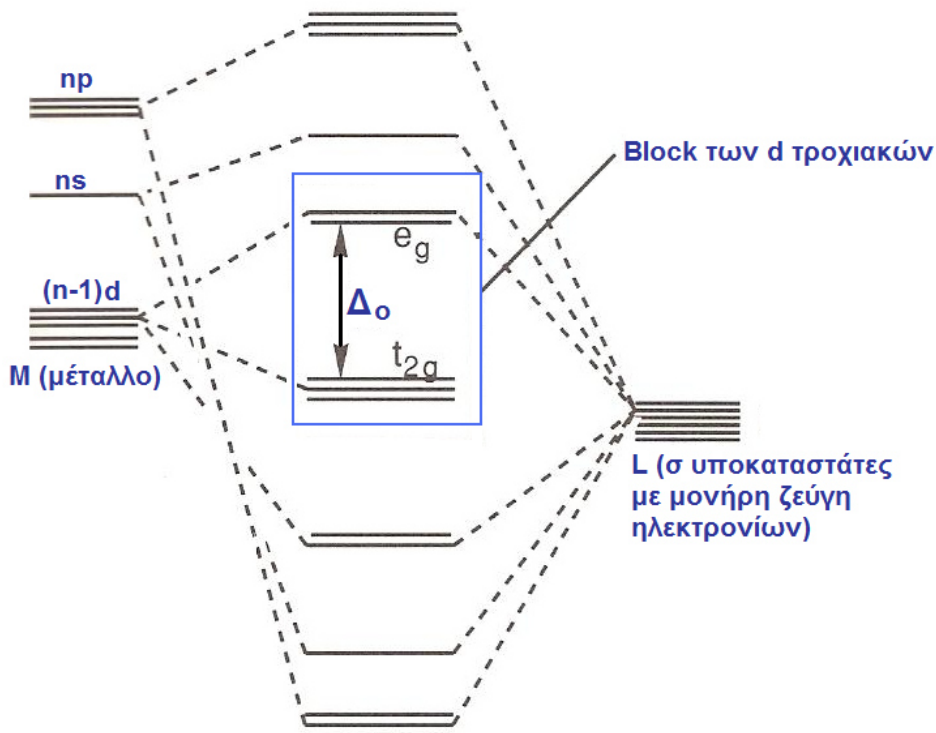
Ο μεγαλύτερος αριθμός των οργανομεταλλικών συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων υπακούει στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων. Αξιοσημείωτες εξαιρέσεις αποτελούν τα πλούσια σε *d* ηλεκτρόνια μέταλλα με ηλεκτρονική δομή  $d^8$ , Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) και Au(II). Τα μέταλλα αυτά δείχνουν μια ιδιαίτερη προτίμηση να σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα 16 ηλεκτρονίων και όχι 18. Ο λόγος είναι η αυξημένη σταθεροποίηση του υποφλοιού *d* που παρατηρείται, καθώς αυξάνει ο ατομικός αριθμός. Έτσι, για παράδειγμα, το κατειλημμένο  $d_{z^2}$  τροχιακό δεν συμμετέχει πλέον σε δεσμό με υποκαταστάτη και κατά συνέπεια η σταθεροποίηση μέσω back bonding γίνεται λιγότερο αποτελεσματική. Χαρακτηριστικά παραδείγματα  $d^8$  συμπλόκων με 16 e είναι τα εξής:



Άλλες σημαντικές εξαιρέσεις, λόγω στερεοχημικών παραγόντων, αποτελούν οι ενώσεις  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (8 e),  $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$  (13 e),  $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  (16 e) και  $\text{V}(\text{CO})_6$  (17 e). Επίσης, τα κυκλο-πενταδιενυλικά σύμπλοκα  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  (19 e) και  $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  (20 e). Το  $\text{V}(\text{CO})_6$  και οι δύο τελευταίες ενώσεις μετατρέπονται εύκολα στα ιόντα  $\text{V}(\text{CO})_6^-$ ,  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^+$  και  $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{2+}$ , αντίστοιχα, τα οποία ικανοποιούν όλα τον κανόνα των 18 e.

**6. Ενώ στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων υπακούει η μεγάλη πλειονότητα των οργανομεταλλικών συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων, πολλά κλασικά σύμπλοκα (ενώσεις σύνταξης), όπως αμινο- και υδατο-σύμπλοκα, αποκλίνουν από τον κανόνα και συχνά υπερβαίνουν τον «μαγικό αριθμό» 18. Γιατί;**

Για ένα οκταεδρικό σύμπλοκο  $\text{ML}_6$ , με έξι υποκαταστάτες  $\sigma$ -δότες, το διάγραμμα μοριακών τροχιακών δείχνει ότι τα  $d$  επίπεδα του μετάλλου διαχωρίζονται στη σταθερή, τριπλά εκφυλισμένη κατάσταση  $t_{2g}$  και στη διπλή, λιγότερο σταθερή κατάσταση  $e_g$ , με μια ενέργεια διαχωρισμού  $\Delta_o$ .



Μπορούμε να διακρίνουμε τα σύμπλοκα σε τρεις κατηγορίες:

**Κατηγορία I:** Η ενέργεια διαχωρισμού  $\Delta_o$  είναι σχετικά μικρή για μέταλλα  $3d$  (πρώτη μεταβατική σειρά), καθώς και για  $\sigma$ -υποκαταστάτες ασθενούς κρυσταλλικού πεδίου, όπως π.χ.  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{NH}_3$ . Τότε:

- Το  $t_{2g}$  είναι μη δεσμικό και μπορεί να καταληφθεί από 0 – 6 ηλεκτρόνια.
- Το  $e_g$  είναι ασθενώς αντιδεσμικό και μπορεί να καταληφθεί από 0 – 4 ηλεκτρόνια.

Κατά συνέπεια, στα μοριακά τροχιακά μπορούν να «φιλοξενηθούν» από 12 έως 22 e σθένους και ο κανόνας των 18 e παραβιάζεται.

Εδώ ανήκουν και τετραεδρικά σύμπλοκα, λόγω της μικρής ενέργειας διαχωρισμού  $\Delta_t$ .

**Κατηγορία II:** Η ενέργεια διαχωρισμού  $\Delta_o$  είναι μεγαλύτερη για μέταλλα 4d και 5d (ιδιαίτερα σε υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις), καθώς και για  $\sigma$ -υποκαταστάτες που βρίσκονται σε ακραίες θέσεις της φασματοχημικής σειράς, όπως π.χ.  $F^-$ ,  $Cl^-$  και  $CN^-$ . Τότε:

- Το  $t_{2g}$  είναι κατά κύριο λόγο μη δεσμικό και μπορεί να καταληφθεί από 0 – 6 ηλεκτρόνια
- Το  $e_g$  είναι ισχυρά αντιδεσμικό και δεν προσφέρεται για κατάληψη από ηλεκτρόνια.

Κατά συνέπεια, στα μοριακά τροχιακά μπορούν να «φιλοξενηθούν» 18 ή λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους και ο κανόνας των 18 e παραβιάζεται.

Σημειώνεται ότι ανάλογου μεγέθους διαχωρισμό  $\Delta_o$  παρατηρούμε και σε σύμπλοκα μετάλλων 3d με υποκαταστάτες πολύ ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου, όπως  $CN^-$ .

**Κατηγορία III:** Η ενέργεια διαχωρισμού  $\Delta_o$  είναι μέγιστη για υποκαταστάτες που βρίσκονται στο δεξιό άκρο της φασματοχημικής σειράς οι οποίοι, ως καλοί  $\pi$ -δέκτες και καλοί  $\sigma$ -δότες ( $CO$ ,  $PF_3$ , ολεφίνες, αρένια κ.λπ), σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με το μέταλλο. Τότε:

- Το  $t_{2g}$  είναι κατά κύριο λόγο δεσμικό λόγω των αλληλεπιδράσεων με τα τροχιακά των υποκαταστατών και καταλαμβάνεται από 6 ηλεκτρόνια
- Το  $e_g$  είναι ισχυρά αντιδεσμικό και μένει τελείως κενό.

Κατά συνέπεια, στα μοριακά τροχιακά μπορούν να «φιλοξενηθούν» 18 ηλεκτρόνια σθένους και ο κανόνας των 18 e ισχύει.

**Οι οργανομεταλλικές ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων ανήκουν σχεδόν αποκλειστικά στην Κατηγορία III.**

Ακολουθούν παραδείγματα για τις τρεις κατηγορίες συμπλόκων.

[ $n(d)$ ,  $n(L)$  και  $n(VE)$  είναι η συνεισφορά  $d$  ηλεκτρονίων από το μέταλλο, τον υποκαταστάτη και το σύνολο των ηλεκτρονίων σθένους, αντίστοιχα.]

Κατηγορία I	$n$ ( $d$ )	$n$ (VE)	Κατηγορία II	$n$ ( $d$ )	$n$ (VE)	Κατηγορία III	$n$ ( $d$ )	$n$ (L)	$n$ (VE)
$TiF_6^{2-}$	0	12	$ZrF_6^{2-}$	0	12	$V(CO)_6^-$	6	12	18
$VCl_6^{2-}$	1	13	$WCl_6$	0	12	$CpMn(CO)_3$	7	11	18
$V(C_2O_4)_3^{3-}$	2	14	$WCl_6^-$	1	13	$Fe(CN)_6^{4-}$	6	12	18
$Cr(NCS)_6^{3-}$	3	15	$WCl_6^{2-}$	2	14	$Fe(PF_3)_5$	8	10	18
$Mn(acac)_3$	4	16	$TcF_6^{2-}$	3	15	$Fe(CO)_4^{2-}$	10	8	18
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	5	17	$OsCl_6^{2-}$	4	16	$CH_3Co(CO)_4$	9	9	18
$Co(NH_3)_6^{3+}$	6	18	$W(CN)_8^{3-}$	1	17	$Ni(CNR)_4$	10	8	18
$Co(H_2O)_6^{2+}$	7	19	$W(CN)_8^{4-}$	2	18	$Fe_2(CO)_9$	8	10	18
$Ni(en)_6^{3+}$	8	20	$PtF_6$	4	16	$[CpCr(CO)_3]_2$	6	12	18
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	9	21	$PtF_6^-$	5	17				
$Zn(en)_3^{2+}$	10	22	$PtF_6^{2-}$	6	18				
			$PtCl_4^{2-}$	8	16				