

Πενταπλοί δεσμοί μετάλλου – μετάλλου: Μια γοητευτική ιστορία Ανόργανης Χημείας που μόλις ξεκίνησε

Σύντομο ιστορικό

Απλοί, διπλοί και τριπλοί χημικοί δεσμοί είναι κάτι το συνηθισμένο στη Χημεία. Το 1964, ο Albert Cotton και οι συνεργάτες του στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Μασαχουσέτης (M.I.T.) κατέπληξαν τη χημική κοινότητα, όταν δημοσίευσαν την πρώτη ένωση, το σύμπλοκο ιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, στο οποίο διαπιστώθηκε για πρώτη φορά η ύπαρξη πολλαπλού δεσμού μετάλλου-μετάλλου [1, 2]. Η έκπληξη ήταν ακόμα μεγαλύτερη όταν αποδείχθηκε ότι ο δεσμός Re–Re ήταν τετραπλός(!). Το γεγονός αυτό αποτέλεσε πραγματικά σταθμό στην ιστορία της Ανόργανης Χημείας. Στη συνέχεια, τετραπλοί δεσμοί παρατηρήθηκαν και σε άλλες ενώσεις μεταβατικών μετάλλων, όπως Cr, Mo και W (π.χ. $[\text{Cr}^{II}_2\{\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\}_4]$, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, $[\text{W}_2\text{Me}_8]^{4-}$). Γενικά πάντως, οι τετραπλοί δεσμοί είναι σπάνιοι.

Το 2005, σαράντα και πλέον χρόνια μετά την ανακάλυψη του πρώτου τετραπλού δεσμού, ο Philip P. Power και οι συνεργάτες του από το Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας (Davis) δημοσίευσαν την εντυπωσιακή ανακάλυψη του πενταπλού δεσμού(!) μεταξύ δύο μεταλλικών κέντρων στο σύμπλοκο του διχρωμίου, RCrCrR , όπου το R ήταν ένας ογκώδης τερφαινυλικός υποκαταστάτης με διισοπροπυλικές ομάδες (Σχήμα 1α) [3]. Κατά τον Power, ο ογκώδης αυτός υποκαταστάτης βοηθά στη σταθεροποίηση του συμπλόκου και ελαχιστοποιεί τον αριθμό των δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη, γεγονός που προωθεί μια υψηλότερη τάξη δεσμού μετάλλου-μετάλλου. Στο σύμπλοκο του Power, το μήκος του πενταπλού δεσμού Cr(I)–Cr(I) προσδιορίστηκε σε 1,8351 Å.

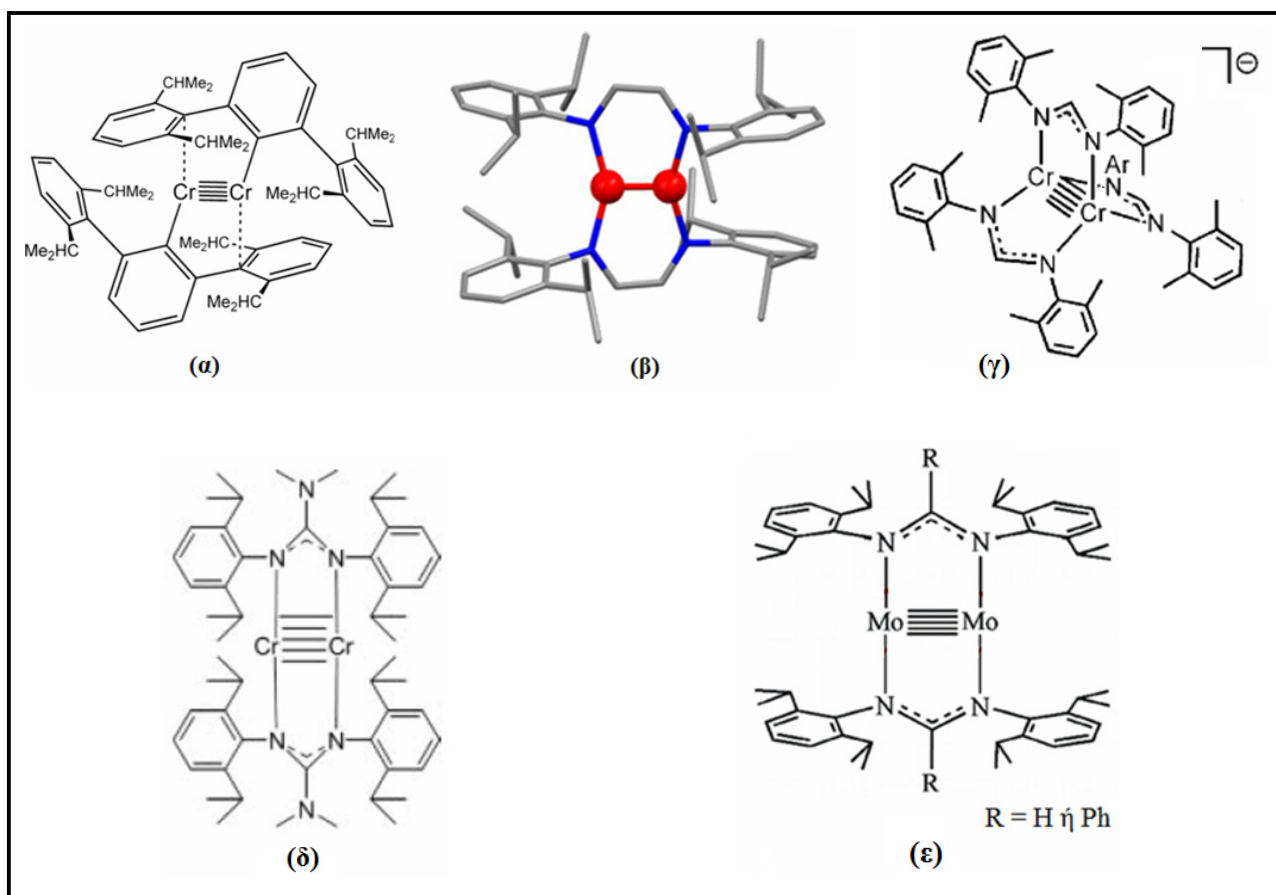
Το 2007, ο Klaus H. Theorold και η ομάδα του από το Πανεπιστήμιο του Ντέλεγουερ (Delaware, Η.Π.Α.), σε συνεργασία με τον Clark R. Landis του Πανεπιστημίου του Γουισκόνσιν (Wisconsin, Η.Π.Α.) συνέθεσαν έναν νέο τύπο συμπλόκου του διχρωμίου με πενταπλό δεσμό ανάμεσα στα άτομα Cr(I), ο οποίος είναι εξαιρετικά εντυπωσιακός έχοντας ακόμα μικρότερο μήκος δεσμού μετάλλου-μετάλλου (1,8028 Å) [4, 5]. Στο σύμπλοκο αυτό, το οποίο σημειωτέον παρασκευάστηκε τυχαία(!) από τον συνεργάτη του Theorold, Kevin A. Kreisel, υπάρχουν δύο γεφυρωτικοί διαζαδιενικοί υποκαταστάτες που φέρουν διισοπροπυλοφαινυλο-ομάδες. Κάθε άτομο Cr ενώνεται με τα δύο άτομα N καθενός εκ των δύο υποκαταστατών, με αποτέλεσμα το κεντρικό τμήμα του συμπλόκου να σχηματίζει μια συμπαγή δομή Cr_2N_4 (Σχήμα 1β).

Ένα χρόνο αργότερα, η ομάδα του Yi-Chou Tsai [6] ανακοίνωσε τη σύνθεση του συμπλόκου ιόντος $[\text{Cr}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}}\text{NC}(\text{H})\text{NAr}^{\text{Xyl}}]_3^-$ (όπου $\text{Ar}^{\text{Xyl}} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), στο οποίο ο δεσμός Cr–Cr βρέθηκε να είναι πενταπλός με μήκος 1,7397 Å (Σχήμα 1γ).

Δεδομένου ότι οι πενταπλοί δεσμοί Cr–Cr αναμένεται να έχουν μήκη μεταξύ 1,8351 Å (σύμπλοκο του Power) και 1,68 Å [στο μόριο Cr_2 που παράγεται από εξάτμιση μετάλλου με τη βοήθεια λέιζερ (laser- evaporation)], ο «αγώνας» για ακόμα μικρότερα μήκη δεσμού Cr–Cr συνεχίζεται. Έτσι, το 2009, οι M. Kaupp και R. Kempe, με τους συνεργάτες τους [συνέθεσαν το γουανιδινικό σύμπλοκο του διχρωμίου $[\text{Cr}_2\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{NAr})_2\}_2]$, όπου Ar = 2,6-διισοπροπυλοφαινυλομάδα, στο οποίο το μήκος του δεσμού Cr–Cr (1,7293 Å) κατέχει αυτή τη στιγμή το απόλυτο ρεκόρ (ελάχιστη τιμή) (Σχήμα 1δ) [7].

Τα λίγα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί και άλλα σύμπλοκα του διχρωμίου με πενταπλούς δεσμούς, στα οποία αλλάζουν οι υποκαταστάτες [7]. Εξάλλου, το 2009 ανακοινώθηκε η σύνθεση ενός συμπλόκου του διμολυβδενίου με πενταπλό δεσμό μολυβδενίου–μολυβδενίου και δύο γεφυρωτικούς διαμιδικούς υποκαταστάτες και μήκος δεσμού Mo–Mo μικρότερο από 2,02 Å (Σχήμα 1ε) [8].

Αξίζει να σημειωθεί ότι, θεωρητικά, μεταξύ δύο ατόμων μεταβατικών μετάλλων μπορεί να σχηματισθεί μέχρι και εξαπλός δεσμός με συμμετοχή των πέντε *d* και του ενός *s* τροχιακών σθένους. Μάλιστα, έχουν δημοσιευθεί μερικές περιπτώσεις ενώσεων με εξαπλούς δεσμούς οι οποίες έχουν «παγιδευθεί» σε χαμηλή θερμοκρασία και έχουν μελετηθεί φασματοσκοπικά. Θεωρείται όμως απίθανο αυτές να απομονωθούν ως σταθερές ενώσεις σε θερμοκρασία δωματίου [9].



Σχήμα 1. (α) Η δομή του συμπλόκου $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\{(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{CHMe}_2)_2\})_2\}]_2$. Είναι η πρώτη ένωση με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Μήκος δεσμού Cr-Cr 1,8351 Å.

(β) Μοντέλο του συμπλόκου $[\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^2\text{-L})_2]_2$, όπου $\text{L}=\text{N}, \text{N}'$ -δισ(2,6-δισοπροτυλοφαινυλο)-1,4-διαζαδιένιο (Cr κόκκινο, N μπλε, C γκριζο: μήκος δεσμού Cr-Cr 1,8028 Å).

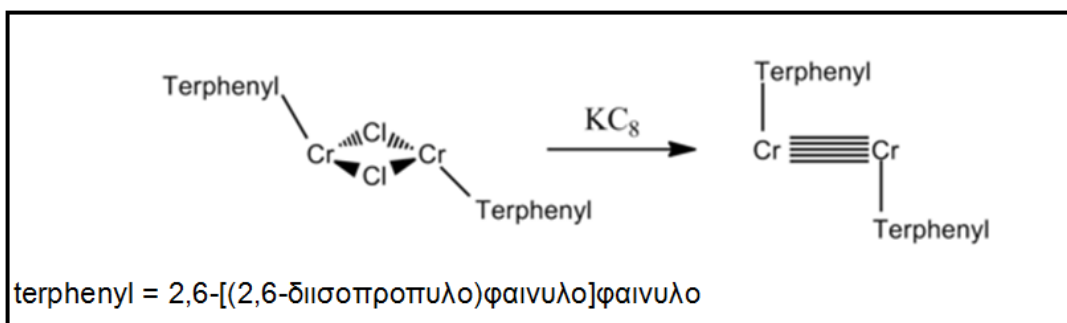
(γ) Η δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Cr}_2\text{Ar}^{\text{Xyl}}\text{NC}(\text{H})\text{NAr}^{\text{Xyl}}]_3^-$, όπου $\text{Ar}^{\text{Xyl}} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Μήκος δεσμού Cr-Cr 1,7397 Å.

(δ) Η δομή του συμπλόκου $[\text{Cr}_2\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{NAr})_2\}]_2$, όπου $\text{Ar} = 2,6\text{-δισοπροτυλοφαινυλομάδα}$. Μήκος δεσμού Cr-Cr 1,7293 Å, μέχρι σήμερα το απόλυτο ρεκόρ ελάχιστης τιμής.

(ε) Δομή των συμπλόκων $[\text{Mo}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-RC}(\text{N-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}$ ή Ph). (Μήκος δεσμού Mo-Mo 2,0187 Å, για $\text{R}=\text{H}$, και 2,0157 Å, για $\text{R}=\text{Ph}$).

Η σύνθεση του πρώτου συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου

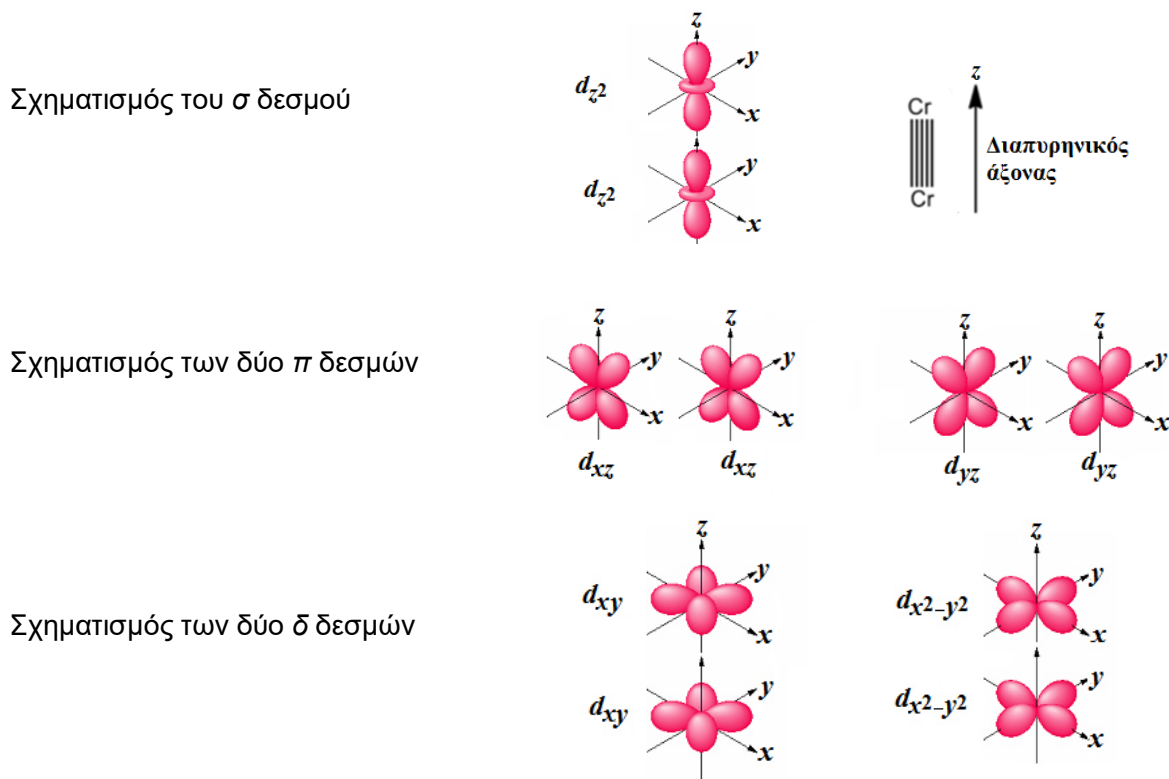
Συνήθως, η σύνθεση συμπλόκων με πενταπλούς δεσμούς επιτυγχάνεται με αναγωγή ενός διμεταλλικού συμπλόκου με κάλιο-γραφίτη, KC_8 . Το KC_8 προσφέρει ηλεκτρόνια σθένους στα μεταλλικά κέντρα, τα οποία αποκτούν έτσι τον απαιτούμενο αριθμό ηλεκτρονίων για να συμμετάσχουν σε έναν πενταπλό δεσμό (Σχήμα 2). Η ένωση (Σχήμα 1α) λαμβάνεται υπό μορφή κρυστάλλων με βαθύ ερυθρό χρώμα, ευαίσθητων στον αέρα και την υγρασία, σταθερών όμως σε θερμοκρασίες μέχρι 200°C .



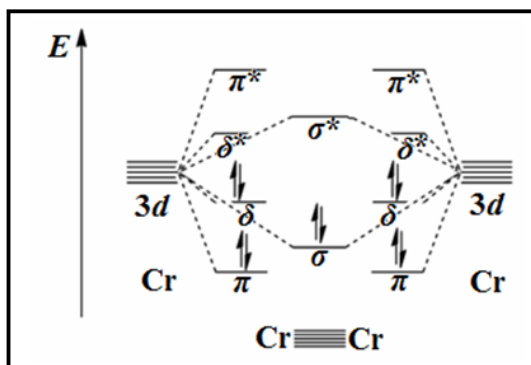
Σχήμα 2. Συνοπτικά, η χημική εξίσωση για τη σύνθεση του πρώτου συμπλόκου του διχρωμίου με πενταπλό δεσμό. Ο πλήρης συντακτικός τύπος του προϊόντος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1α.

Περιγραφή του πενταπλού δεσμού χρωμίου-χρωμίου

Ο πενταπλός δεσμός παριστάνεται συνοπτικά ως $\sigma^2\pi^4\delta^4$. Αυτό σημαίνει ότι ο πενταπλός δεσμός μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων αποτελείται από έναν σ , δύο π και δύο δ δεσμούς. Ο σ δεσμός σχηματίζεται από επικάλυψη των δύο d_{z^2} τροχιακών των δύο ατόμων Cr, οι δύο π δεσμοί από επικαλύψεις των τροχιακών $d_{xz}-d_{xz}$ και $d_{yz}-d_{yz}$ και, τέλος, οι δύο δ δεσμοί από τις επικαλύψεις των τροχιακών $d_{xy}-d_{xy}$ και $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$. Αν δεχθούμε ότι η προσέγγιση των δύο ατόμων Cr γίνεται κατά μήκος του άξονα z, οι παραπάνω επικαλύψεις μπορούν να παρασταθούν γραφικά όπως δείχνει το Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Οι επικαλύψεις των πέντε d τροχιακών καθενός των δύο ατόμων Cr(I) που οδηγούν στον σχηματισμό του πενταπλού δεσμού χρωμίου-χρωμίου.



Σχήμα 4. Ποιοτικό διάγραμμα MO για την ερμηνεία του πενταπλού δεσμού χρωμίου-χρωμίου.

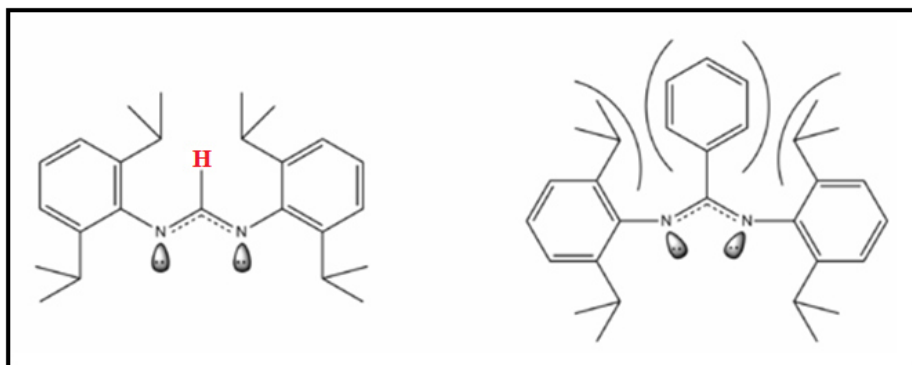
Οι σχετικές ενέργειες των μοριακών τροχιακών (MO) που δημιουργούνται από τις παραπάνω δεσμικές αλληλεπιδράσεις των d ατομικών τροχιακών έχουν υπολογισθεί θεωρητικά και απεικονίζονται στο απλουστευμένο διάγραμμα MO του Σχήματος 4. Παρατηρούμε ότι το χαμηλότερης ενέργειας κατειλημμένο MO δεν είναι το σ , αλλά τα δύο π δεσμικά τροχιακά. Το σ MO είναι το αμέσως υψηλότερο MO, ακολουθούμενο από τα δύο δ δεσμικά τροχιακά, τα οποία αποτελούν τα υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένα MO (HOMO). Επειδή το χρώμιο στο εν λόγω σύμπλοκο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +1, το κάθε άτομο Cr(I), με ηλεκτρονική δομή σθένους $3d^5$, διαθέτει για τον σχηματισμό του πενταπλού δεσμού 5 d ηλεκτρόνια. Έτσι, τα συνολικά 10 ηλεκτρόνια των δύο ατόμων Cr(I) καταλαμβάνουν τα 5 MO που προαναφέρθηκαν. Τα επόμενα από άποψη ενέργειας MO είναι τα δ^* αντιδεσμικά MO και, επειδή είναι κενά, αποτελούν τα LUMO σε αυτό το διάγραμμα. Μετά από αυτά, ακολουθεί το σ^* και λίγο πιο πάνω βρίσκονται τα δύο π^* αντιδεσμικά τροχιακά, τα HUMO.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα π και δ MO, καθώς και τα αντίστοιχα π^* και δ^* , ενώ στο διάγραμμα εμφανίζονται ενεργειακά εκφυλισμένα, στην πραγματικότητα δεν είναι. Πιστεύεται δηλαδή ότι μεταξύ των s , p και d τροχιακών σθένους λαμβάνει χώρα ένας υβριδισμός, ο οποίος προκαλεί μια μεταβολή στη σειρά των ενεργειακών επιπέδων (άρση του εκφυλισμού).

Ως προς την τάξη του δεσμού (τ.δ.) μέταλλου-μέταλλου, ενώ η εφαρμογή του ορισμού της τ.δ. δίνει την τιμή 5 (εξ ου και πενταπλός δεσμός) οι σχετικοί υπολογισμοί δίνουν για το πρώτο σύμπλοκο του Power (Σχήμα 1α) την τιμή της τ.δ. 3,52. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίον ο Power δεν συνηθίζει να μιλά για πενταπλό δεσμό, αλλά για πενταπλή σύνδεση (fivefold bonding) μεταξύ των ατόμων χρωμίου [5, 9]. Στο σύμπλοκο των Thorold και Kreisel (Σχήμα 1β), ο δεσμός Cr-Cr, με σαφώς μικρότερο από το προηγούμενο μήκος δεσμού μέταλλου-μέταλλου (1,8028 Å), έχει τ.δ. = 4,28, αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του πρώτου συμπλόκου. Ο Power εξηγεί τη διαφορά θεωρητικής και πειραματικής τιμής στην τ.δ. δεχόμενος ότι στον σχηματισμό των δεσμών εμπλέκονται και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, κάτι το οποίο φυσικά υποβιβάζει τη συνολική τάξη δεσμού [5].

Η επίδραση των υποκαταστατών στο μήκος του πενταπλού δεσμού

Τα μήκη των πενταπλών δεσμών μεταξύ των *ίδιων* μεταλλικών κέντρων ποικίλουν από σύμπλοκο σε σύμπλοκο, εξαρτώμενα ισχυρά από το είδος των υποκαταστατών που συνδέονται με τα μεταλλικά κέντρα. Σχεδόν όλα τα σύμπλοκα που περιέχουν έναν πενταπλό δεσμό μέταλλου-μέταλλου διαθέτουν διδοντικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Ακόμα και αυτά που δεν διαθέτουν τέτοιους υποκαταστάτες, όπως το τερφαινωλικό σύμπλοκο που περιγράψαμε παραπάνω, εμφανίζουν κάποια γεφυρωτικά χαρακτηριστικά μέσω μιας αλληλεπίδρασης μέταλλου – ipso-άνθρακα (Σχήμα 5). Ο διδοντικός υποκαταστάτης μπορεί να δρα ως ένα είδος τσιμπιδας κατά τη έννοια ότι, προκειμένου να λάβει χώρα χηλίωση, τα μεταλλικά άτομα πρέπει να πλησιάσουν μεταξύ τους μειώνοντας έτσι το μήκος του πενταπλού δεσμού. Οι δύο τρόποι σμίκρυνσης της απόστασης μέταλλου-μέταλλου είναι: (α) Η ελάττωση της απόστασης μεταξύ των χηλιωτικών ατόμων του υποκαταστάτη με αλλαγή της δομής του. (β) Η χρήση στερεοχημικών παραγόντων προς «εξαναγκασμό» μιας αλλαγής διαμόρφωσης στον υποκαταστάτη η οποία κάμπτεται το μόριο κατά τρόπο που φέρνει πιο κοντά τα χηλιωτικά άτομα (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Ο προσανατολισμός των μονήρων ηλεκτρονικών ζευγών των ατόμων N του διαζαδιενικού υποκαταστάτη αλλάζει, όταν το άτομο **H** αντικαθίσταται από έναν ογκώδη υποκαταστάτη.

Όταν ο άνθρακας μεταξύ των δύο ατόμων N συνδέεται με ένα άτομο H, η στερεοχημική άπωση είναι μικρή. Όταν όμως το άτομο H αντικατασταθεί από τον πολύ ογκωδέστερο φαινυλικό δακτύλιο, η στερεοχημική άπωση αυξάνεται δραματικά και ο υποκαταστάτης «λυγίζει» προκαλώντας αλλαγή στον προσανατολισμό των μονήρων ηλεκτρονικών ζευγών των ατόμων N. Τα μονήρη αυτά ζεύγη είναι αυτά που δίνουν τους δεσμούς με τα μεταλλικά κέντρα. Όσο λοιπόν τα μονήρη ζεύγη εξαναγκάζονται να πλησιάσουν μεταξύ τους, τόσο και αυτά, με τη σειρά τους, εξαναγκάζουν τα μεταλλικά κέντρα να έρθουν κοντύτερα μεταξύ τους και έτσι ο πενταπλός δεσμός μικραίνει σε μήκος. Ως παράδειγμα αναφέρεται η περίπτωση του πενταπλού δεσμού μολυβδενίου–μολυβδενίου, ο οποίος από 2,0187 Å ελαττώνεται σε 2,0157 Å, όταν το άτομο H αντικαθίσταται από μία φαινυλομάδα (Σχήμα 1ε). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και για τα σύμπλοκα του διχρωμίου με πενταπλούς δεσμούς [6].

Προοπτικές του μέλλοντος

Η έρευνα των πενταπλών δεσμών βρίσκεται ακόμα σε νηπιακό στάδιο και προς το παρόν αποτελεί ένα ενδιαφέρον και συναρπαστικό φαινόμενο, χωρίς όμως να έχει ακόμα πρακτικές εφαρμογές. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις με τους πενταπλούς δεσμούς δεν φαίνονται να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, λόγω έλλειψης θέσεων σύνταξης του κεντρικού μετάλλου. Η τρέχουσα έρευνα εστιάζεται κυρίως στη σύνθεση ενώσεων με ακόμα βραχύτερους πενταπλούς δεσμούς, αν και έχουν αναφερθεί καινούργιες αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε σπάνιου τύπου αλληλεπιδράσεις μετάλλου – υποκαταστάτη. Αυτό σημαίνει ότι σύμπλοκα με πενταπλούς δεσμούς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες ενώσεις στη σύνθεση άλλων ενώσεων που μέχρι σήμερα φάνταζαν ανέφικτες. Πρόσφατα άρχισαν μελέτες της χημικής δραστηριότητας των πενταπλών δεσμών Cr(I)-Cr(I) και διαπιστώθηκε ότι αυτοί μπορούν να υποστούν καρβοαργιλίωση [10], δηλαδή προσθήκη αλκυλοαργιλίου (π.χ. AlR₃) στον πενταπλό δεσμό κατ' αναλογία με την προσθήκη σε διπλούς ή τριπλούς άνθρακα-άνθρακα. Πάντως, όπως ανέφερε και ο Cotton, μετά την ανακάλυψη του Power, «πρόκειται για μια όμορφη και γοητευτική χημεία».

Βιβλιογραφία

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Quintuple_bond
(και αναφορές εκεί)

2. Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.; Johnson, B. F. G.; Lippard, S. J.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Wood, J. S.
Science **1964**, *145*, 1305-1307

3. Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, J. G.; Power, P. P. *Science* **2005**, *310*, 844
4. Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Dmitrenko, Olga; Landis, C. R.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (46), 14162–14163
5. Ritter, S., *Chemical & Engineering News*, **2007**, 85(45), November 7
6. Tsai, Y-C; Hsu, C-W; Yu, J-S K.; Lee, G-H; Wang, Y.; Kuo, T-S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250 –7253
7. Noor, A.; Glatz, G.; Müller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 1149-1152
8. Tsai, Y-C.; Chen, H-Z; Chang, C-C; Yu, J-S K.; Lee, G-H; Wang, Y; Kuo, T-S *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12534–12535
9. Ritter, S., *Chemical & Engineering News*, **2005**, 83(39), 9
10. Noor, A.; Glatz, G.; Müller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R. *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 322-325