5. Οργανομεταλλικές Ενώσεις των ΜΜ

Οι ΟΕ των ΜΜ δεν μοιάζουν με τα κλασικά ανόργανα σύμπλοκα (τυπικές ενώσεις σύνταξης)

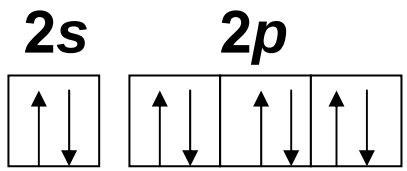
Διαφορές:

Τυπικές ενώσεις σύνταξης	ΟΕ των ΜΜ
$Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Fe(CN)_6^{4-}$	$Ni(CO)_4$, Cp_2Fe
Υδατοδιαλυτές	Διαλύονται σε RH
Σταθερές στον αέρα	Συχνά ευαίσθητες στον αέρα
Στερεά υψηλού σ.τ.	Στερεά χαμηλού σ.τ. ή υγρά

Ερμηνεία: Ιδιαιτερότητα του δεσμού C – M

5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

ΟΕ στοιχείων κυρίων ομάδων ⇒ κανόνας οκτάδας (8 e) : συμπλήρωση τροχιακών 2*s* και 2*p* με 8 e (Δομή Ne)

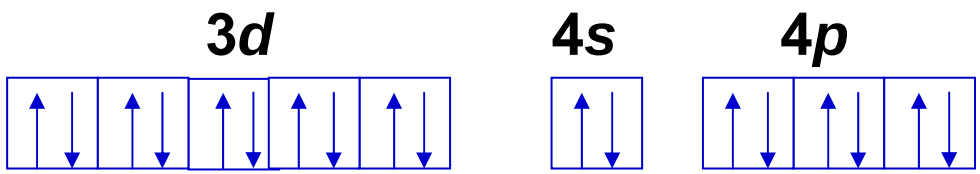


Π.χ. $SiMe_4$, SbR_3

Αναλογικά

ΟΕ στοιχείων ΜΜ ⇒ κανόνας 18 e ή κανόνας του EAN (Effective Atomic Number, Δραστικός Ατομικός Αριθμός) ⇐ συμπλήρωση τροχιακών 3*d*, 4*s* και 4*p* με 18 e (Δομή Kr)

Γενικά: M ⇒ $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ ⇒ 18 e = Z^*



Τα ΜΜ δέχονται ζεύγη e από βάσεις Lewis.

5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

Κλασικά παραδείγματα ⇒ μεταλλοκαρβονύλια, πχ. $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$

α.ο. Fe και Ni = 0

!!! Συμπλήρωση τροχιακών με e
(α) Ελεύθερο άτομο Ni : το 4*s* χαμηλότερα από το 3*d*
⇒ το 4*s* συμπληρώνεται πρώτο
⇒ ηλεκτρονική δομή Ni : $[Ar]3d^{8}4s^{2}$

(β) Άτομο Ni μέσα σε χημικό περιβάλλον [π.χ. $Ni(CO)_4$] :
το 4*s* υψηλότερα από το 3*d* ⇒ το 3*d* συμπληρώνεται πρώτο
⇒ ηλεκτρονική δομή Ni^0 στο $Ni(CO)_4$: $[Ar]3d^{10}$
Ομοίως
ηλεκτρονική δομή Fe^0 στο $Fe(CO)_5$: $[Ar]3d^{8}$

Το 4s είναι ΠΑΝΤΟΤΕ υψηλότερα από το 3d !

5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

Άσκηση 1
Προσδιορίστε τον αριθμό των ηλεκτρονίων στον φλοιό σθένους των μετάλλων στα ακόλουθα σύμπλοκα:
(α) $Mn(CO)_5Br$
(β) $[Fe(CO)_4]^{2-}$
(γ) $[\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^+$
(δ) $[\eta^3\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)$

Ομοιοπολική μέθοδος υπολογισμού e σθένους

(α) Mn (7 e), 5CO ($5 \times 2 = 10$ e), Br (1 e) = 18 e

(β) Fe (8 e), 4CO ($4 \times 2 = 8$ e), φορτίο (2 e) = 18 e

(γ) Co (9 e), 2($\eta^5\text{-}C_5H_5$) (10 e), φορτίο (–1 e) = 18 e

(δ) Fe (8 e), $\eta^3\text{-}C_5H_5$ (3 e), $\eta^5\text{-}C_5H_5$ (5 e), 1CO (2 e) = 18 e

5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

Άσκηση 2

Τα παρακάτω σύμπλοκα υπακούουν στον κανόνα του EAN. Βρείτε ποιο μέταλλο της 1ης μεταβατικής σειράς αντιπροσωπεύει το M

(α) $[M(CO)_3(PPh_3)^-$

(β) $HM(CO)_5$

(γ) $[\eta^4\text{-}C_8H_8)M(CO)_3$

(δ) $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]_2$ (Υποθέστε απλό δεσμό M–M)

(α) M (x e), 3CO ($3 \times 2 = 6$ e), PPh_3 (2 e), φορτίο (1 e)

$x + 9 = 18 \Rightarrow x = 9 \Rightarrow$ M 9η Ομάδα, 1ο στοιχείο $\Rightarrow$ Co

(β) M (x e), 5CO ($5 \times 2 = 10$ e), H (1 e)

$x + 11 = 18 \Rightarrow x = 7 \Rightarrow$ M 7η Ομάδα, 1ο στοιχείο $\Rightarrow$ Mn

(γ) M (x e), 3CO ($3 \times 2 = 6$ e), $\eta^4\text{-}C_8H_8$ (4 e)

$x + 10 = 18 \Rightarrow x = 8 \Rightarrow$ M 8η Ομάδα, 1ο στοιχείο $\Rightarrow$ Fe

(δ) M (x e), 3CO ($3 \times 2 = 6$ e), $\eta^5\text{-}C_5H_5$ (5 e), δεσμός M–M (1 e)

$x + 12 = 18 \Rightarrow x = 6 \Rightarrow$ M 6η Ομάδα, 1ο στοιχείο $\Rightarrow$ Cr

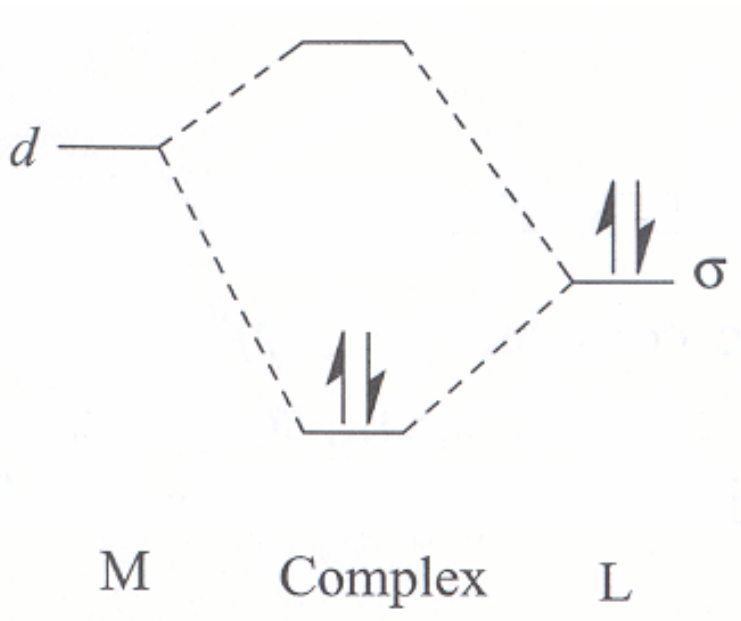
5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

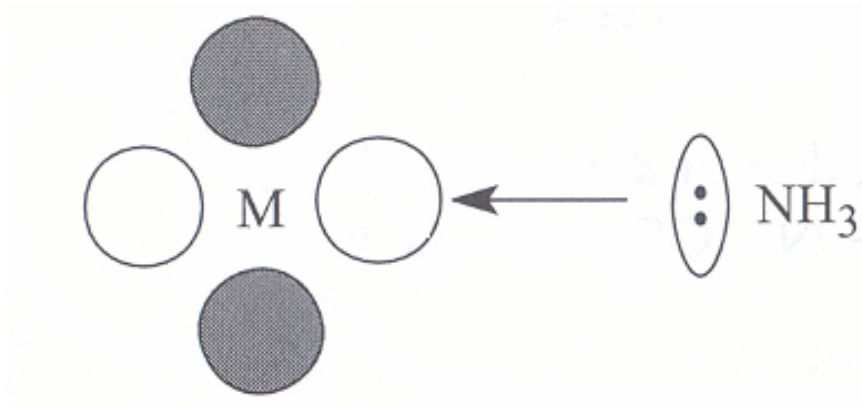
Πολλά σύμπλοκα υπακούουν στον κανόνα του EAN, υπάρχουν όμως και πολλές εξαιρέσεις. Γιατί;

Διότι υπάρχουν διάφοροι τρόποι αλληλεπίδρασης μεταξύ των τροχιακών του M και των τροχιακών των L

Τύποι αλληλεπίδρασης M – L

1. L : ως σ δότες (NH_3, H_2O, H^-)

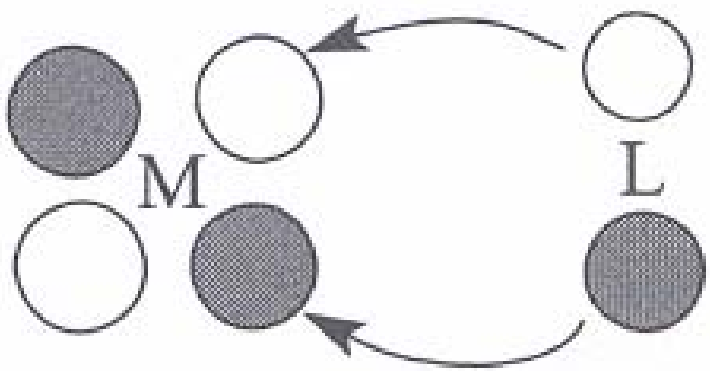




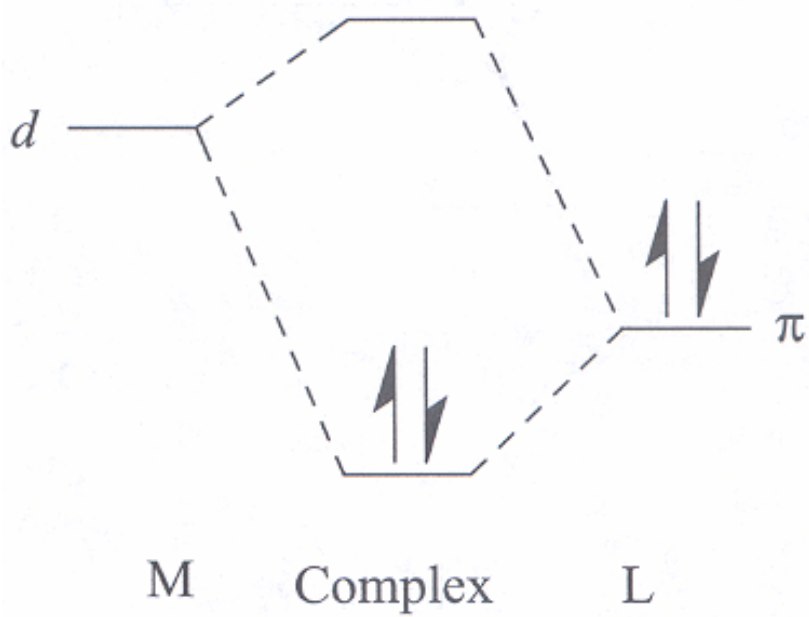
Το HZ του L σταθεροποιείται με τον σχηματισμό ενός δεσμικού MO, ενώ το κενό d τροχιακό του M αποσταθεροποιείται

5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

2. L : ως π δότες ή σ δότες (Cl^-, OH^-, RCO_2^-)



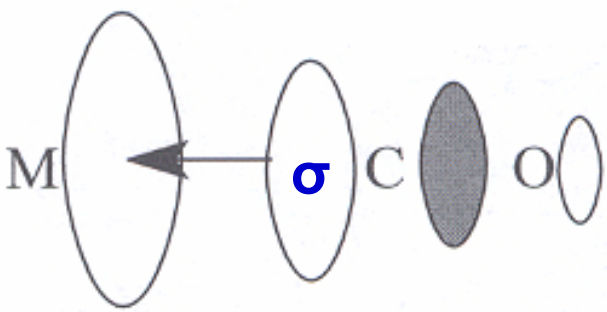
Pi Donor Ligand



Όπως και οι L σ δότες:
Το ΗΖ του L σταθεροποιείται με τον σχηματισμό ενός δεσμικού ΜΟ, ενώ το κενό d τροχιακό του Μ αποσταθεροποιείται

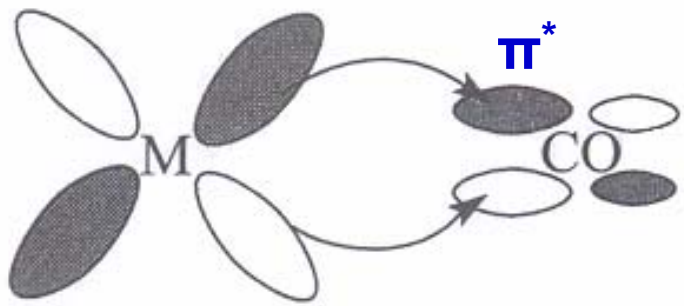
5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

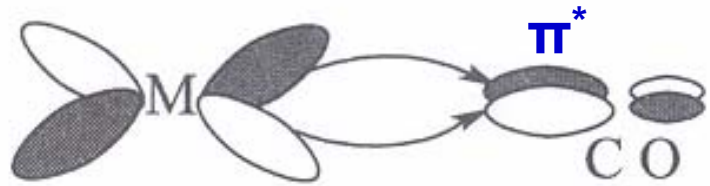
3. L : ως σ δότης και π δέκτης (CO, CN^-, PR_3)



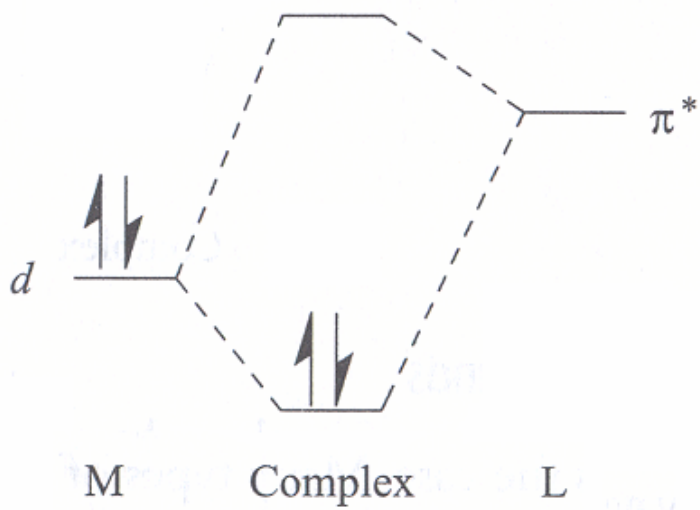
CO Acting as Sigma Donor

Lobe of acceptor orbital





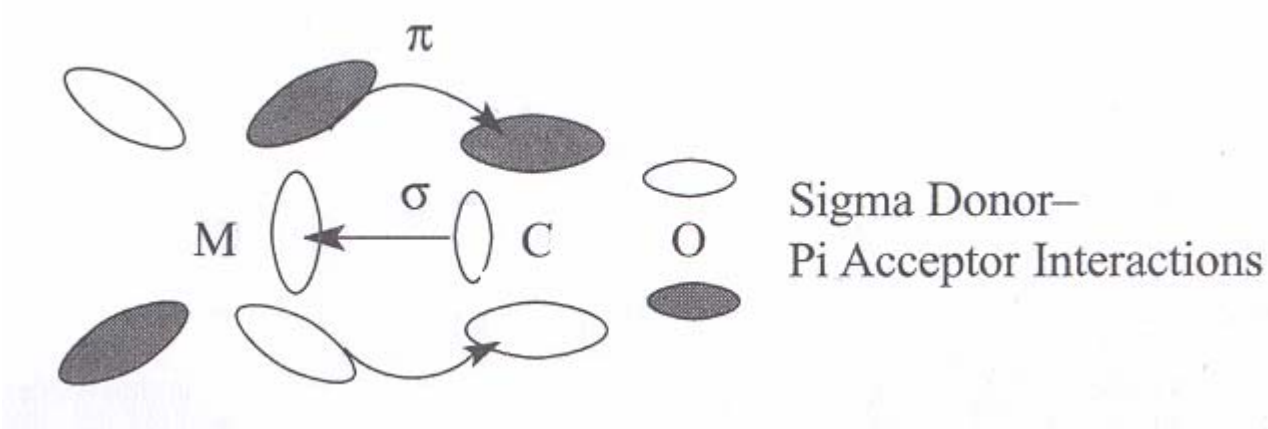
CO Acting as Pi Acceptor



Αντίθετα προς τις σ αλληλεπιδράσεις: Το ΗΖ του Μ σταθεροποιείται με τον σχηματισμό ενός δεσμικού ΜΟ, ενώ το κενό π^* τροχιακό του L αποσταθεροποιείται

5.1 Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

L : ως σ δότης και π δέκτης (CO, CN^-, PR_3)



Οι δύο δράσεις του L, η σ και η π, είναι συνεργικές:
Όσο πιο αποτελεσματική η σ απόδοση e, τόσο μεγαλύτερη η e πυκνότητα στο M ⇒ το πλούσιο πλέον σε e M επιστρέφει e πυκνότητα στον L, ο οποίος τώρα δρα ως π δέκτης.

Μοριακά τροχιακά και κανόνας των 18 e

1. οκταεδρικά σύμπλοκα

Αλληλεπίδραση d τροχιακών Cr με σ donor (HOMO) και π acceptor (LUMO) των 6 CO

Προσθήκη ή αφαίρεση e ⇒ αποσταθεροποίηση:

Η ηλεκτρονική διαμόρφωση των 18 e είναι η πιο σταθερή

Μοριακά τροχιακά και κανόνας των 18 e

Το $Cr(CO)_6$ υπακούει στον κανόνα των 18 e για δύο λόγους:

(α) Η ισχυρή σ δοτική ικανότητα των CO ανυψώνει τα e_g^* τροχιακά σε E και τα κάνει σε μεγάλο βαθμό αντιδεσμικά.

(β) Η ισχυρή π δεκτική ικανότητα του CO ταπεινώνει τα t_{2g} τροχιακά σε E και τα καθιστά δεσμικά.

Συμπέρασμα: L ισχυροί σ δότες και π δέκτες ταυτόχρονα (CO, CN^-, PR_3) οδηγούν σε αναγκαστική εφαρμογή του κανόνα. Άλλοι L (ανόργανοι ή οργανικοί) δεν έχουν αυτά τα χαρακτηριστικά οπότε τα σύμπλοκά τους μπορεί να υπακούουν ή να μην υπακούουν στον κανόνα.

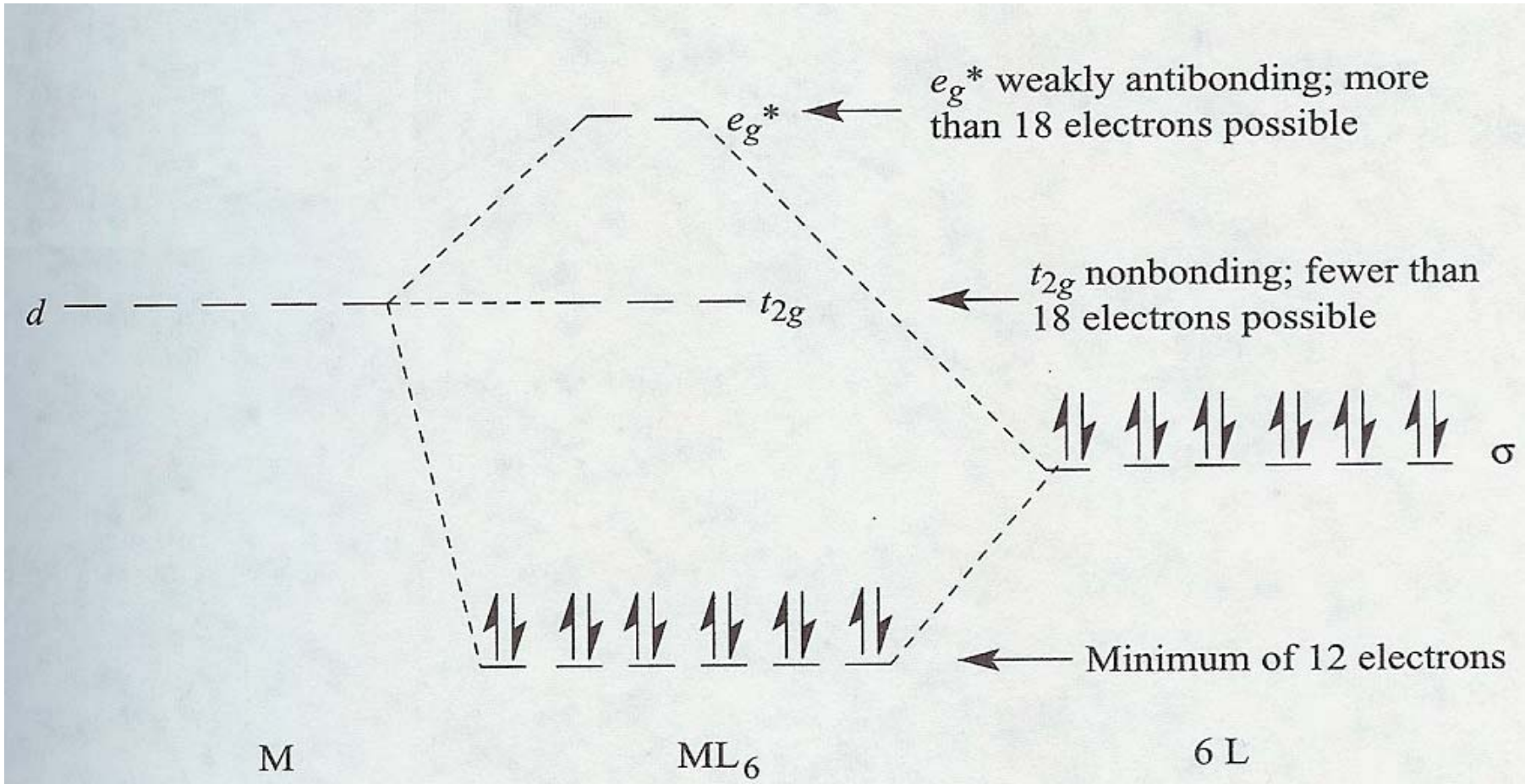
Παράδειγμα 1

$Zn(en)_3^{2+}$ (22 e): t_{2g} και e_g^* πλήρη (en όχι τόσο καλός σ δότης, όσο το CO $\Rightarrow$ το e_g^* δεν είναι επαρκώς αντιδεσμικό, ώστε δεχόμενο τα 4 e να προκαλέσει αποσταθεροποίηση του συμπλόκου και έτσι το $Zn(en)_3^{2+}$ με 22 e είναι σταθερό.

Μοριακά τροχιακά και κανόνας των 18 e

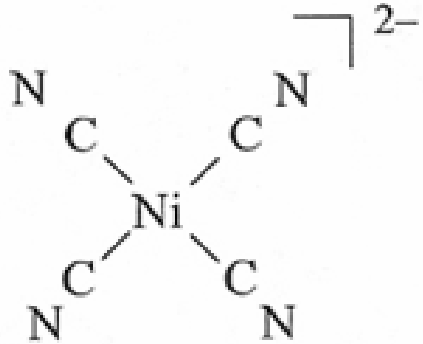
Παράδειγμα 2

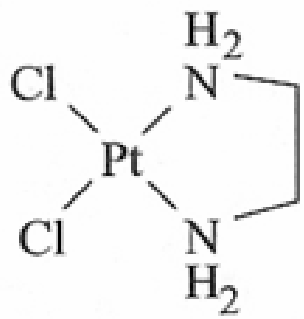
TiF_6^{2-} (12 e) F^- π δότης και σ δότης. Ως π δότης το F^- αποσταθεροποιεί το t_{2g} και το κάνει ελαφρώς αντιδεσμικό
⇒ Με 12 e στα σ δεσμικά MO και κανένα στα αντιδεσμικά t_{2g} και e_g^*, το TiF_6^{2-} είναι σταθερό.

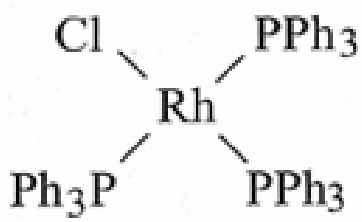


Μοριακά τροχιακά και κανόνας των 18 e

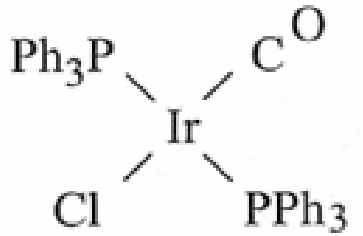
2. Τετραγωνικά σύμπλοκα (d^8 σύμπλοκα 16 e, κατάλυση!)







Wilkinson's Complex



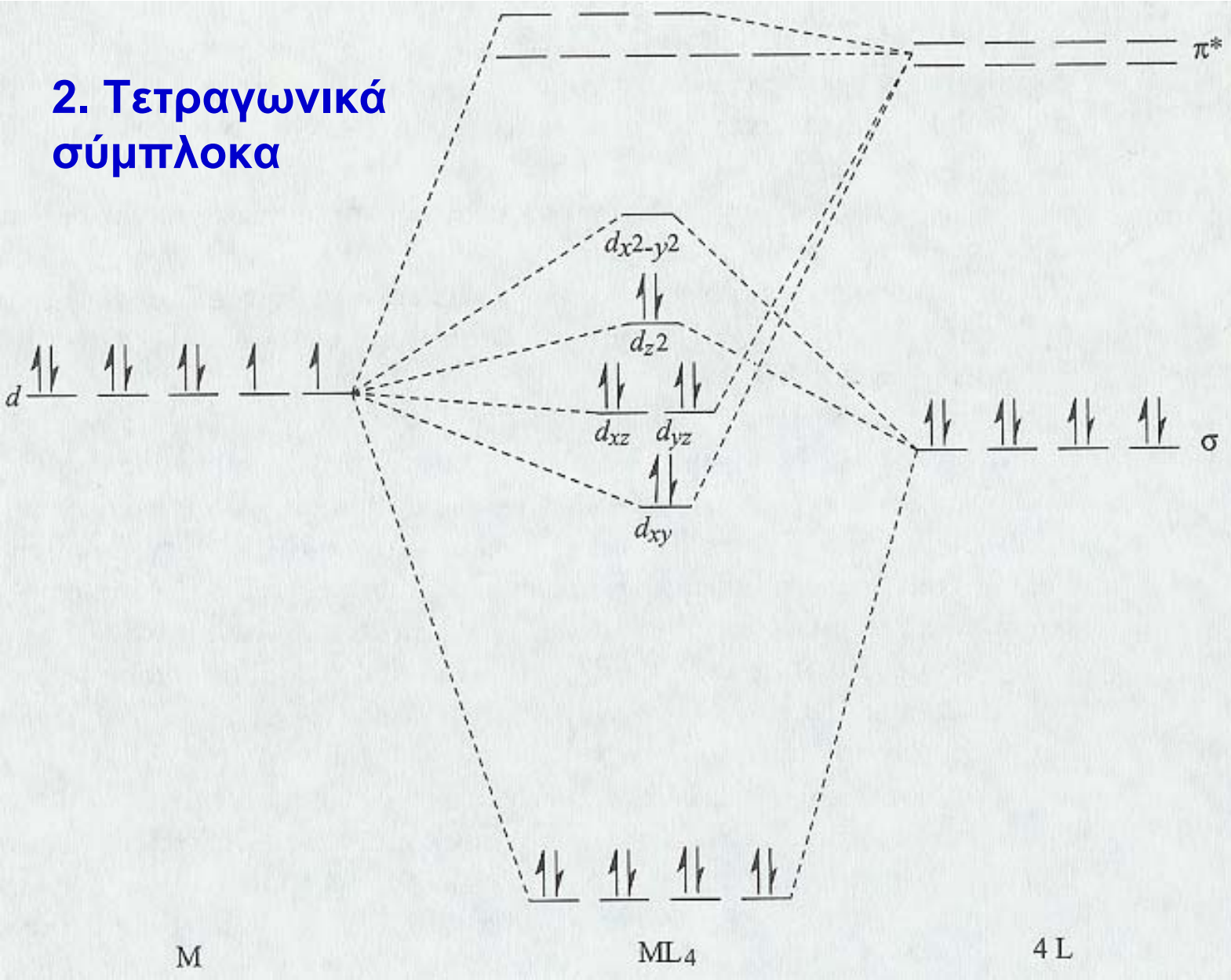
Vaska's Complex

Γενικός τύπος ML_4 (L = σ δότης και π δέκτης)

Διάγραμμα MO: 4 δεσμικά MO από τα σ δοτικά τροχιακά του L
3 ελαφρώς δεσμικά MO, κυρίως από τα d_{xy}, d_{xz} και d_{yz} του M
1 μη δεσμικό MO, από το d_{z2} του M.
Τα 4 + 3 + 1 = 8 MO συμπληρώνονται με 16 e $\Rightarrow$ επιπλέον e θα πήγαιναν στο αντιδεσμικό d_{x2-y2} $\Rightarrow$
Κανόνας: Για τετραγωνικά σύμπλοκα με L σ δότες και π δέκτες, η διάταξη των 16 e είναι σταθερότερη από αυτή των 18 e.

Μοριακά τροχιακά και κανόνας των 18 e

2. Τετραγωνικά σύμπλοκα



Ισχύς και εξαιρέσεις του κανόνα του EAN με μια ματιά

Συνήθως λιγότερα από 18 e			Συνήθως 18 e			16 ή 18 e	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

$V(CO)_6$ (17 e), $[V(CO)_6]^-$ (18 e), Cp_2Co (19 e), Cp_2Ni (20 e)

Cp_2TiCl_2 (16 e), $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ (16 e), $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ (16 e)

5.2 Αποκλίσεις από τον κανόνα των 18 e

2η Απόκλιση: ΟΕ με περιττό αριθμό e

Συμπλήρωση 18 e

(α) Με πρόσληψη e $\Rightarrow$

$V(CO)_6 + Na \rightarrow V(CO)_6^- + Na^+$

17 e **18 e**

(β) Με διμερισμό (σχηματισμός δεσμού M – M) $\Rightarrow$

$Mn(CO)_5$ (17 e), $Co(CO)_4$ (17 e) $\Rightarrow$

$(CO)_5Mn – Mn(CO)_5$ (18 e)

$(CO)_4Co – Co(CO)_4$ (18 e)

5.2 Δεσμοί M–M και κανόνας των 18 e

Πρόβλεψη αριθμού δεσμών M–M σε ΟΕ που περιέχει περισσότερα του ενός μεταλλικά κέντρα.

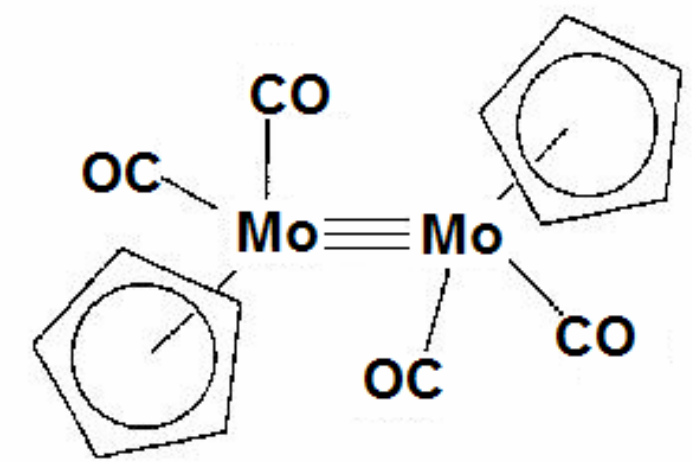
Παράδειγμα 3

Αν ισχύει ο κανόνας των 18 e για το σύμπλοκο $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2]_2$, βρείτε την τάξη του δεσμού Mo–Mo

Για κάθε μεταλλικό κέντρο έχουμε:

Mo Ομάδα 6 ⇒ 6 e, $\eta^5\text{-}C_5H_5$ (5 e), 2CO (4 e) Σύνολο: 15 e

Για να έχουμε 18 e θα πρέπει ο δεσμός M–M να είναι τριπλός



Κανόνας των 18 e (κανόνας του EAN)

Άσκηση 3

Ποιο φορτίο z είναι αναγκαίο για τα ακόλουθα σύμπλοκα, προκειμένου αυτά να υπακούουν στον κανόνα των 18 e;

(α) $[Ru(CO)_4(SiMe_3)]^z$

(β) $[\eta^3\text{-}C_5H_5)V(CO)_5]^z$

(γ) $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^4\text{-}C_5H_6)Ni]^z$

(δ) $[Rh(CO)_3(PMe_3)]^z$

(α) Ru (8 e), 4CO ($4 \times 2 = 8$ e), $SiMe_3$ (1 e) + z = 18 e $\Rightarrow$ z = –1

(β) V (5 e), 5CO ($5 \times 2 = 10$ e), $\eta^3\text{-}C_5H_5$ (3 e) + z = 18 e $\Rightarrow$ z = 0

(γ) Ni (10 e), $\eta^5\text{-}C_5H_5$ (5 e), $\eta^4\text{-}C_5H_6$ (4 e) + z = 18 e $\Rightarrow$ z= +1

(δ) Rh (9 e), 3CO ($3 \times 2 = 6$ e), PMe_3 (2 e) + z = 18 e $\Rightarrow$ z = –1

5.1 Κανόνας των 18 e (Κανόνας του EAN)

Άσκηση 4
Προσδιορίστε τα ακόλουθα:

(α) Την τάξη του δεσμού στο $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Rh(CO)]_2$
(β) Το φορτίο z στο $[W(CO)_5(SnPh_3)]^z$
(γ) Το μέταλλο της 2ης μεταβατικής σειράς στο σύμπλοκο των 16 e $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^1\text{-}C_3H_5)(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2M$

(α) Για κάθε μεταλλικό κέντρο έχουμε:
Rh Ομάδα 9 $\Rightarrow$ 9 e, $\eta^5\text{-}C_5H_5$ (5 e), CO (2 e) Σύνολο: 16 e

Για να έχουμε 18 e θα πρέπει ο δεσμός M–M να είναι διπλός

(β) W (6 e), 5CO ($5 \times 2 = 10$ e), $SnPh_3$ (1 e) + z = 18 e $\Rightarrow$ z = –1

(γ) $\eta^5\text{-}C_5H_5$ (5 e), $\eta^1\text{-}C_3H_5$ (1 e), 2($\eta^3\text{-}C_3H_5$) (6 e) + x = 16 e
$\Rightarrow$ x = 4 Ομάδα 4, Περίοδος 5 $\Rightarrow$ Zr