6. Καρβονύλια ΜΜ

! Η πιο σημαντική κατηγορία ΟΕ των ΜΜ

Κλασικοί σ L $\Rightarrow$ σύμπλοκα με μέταλλα κυρίων ομάδων <u>και</u> με ΜΜ, π.χ. $BeCl_4^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^{-}$

$\Leftrightarrow$ CO : σύμπλοκα μόνο με ΜΜ [– H_3BCO, $K_6(CO)_6$]

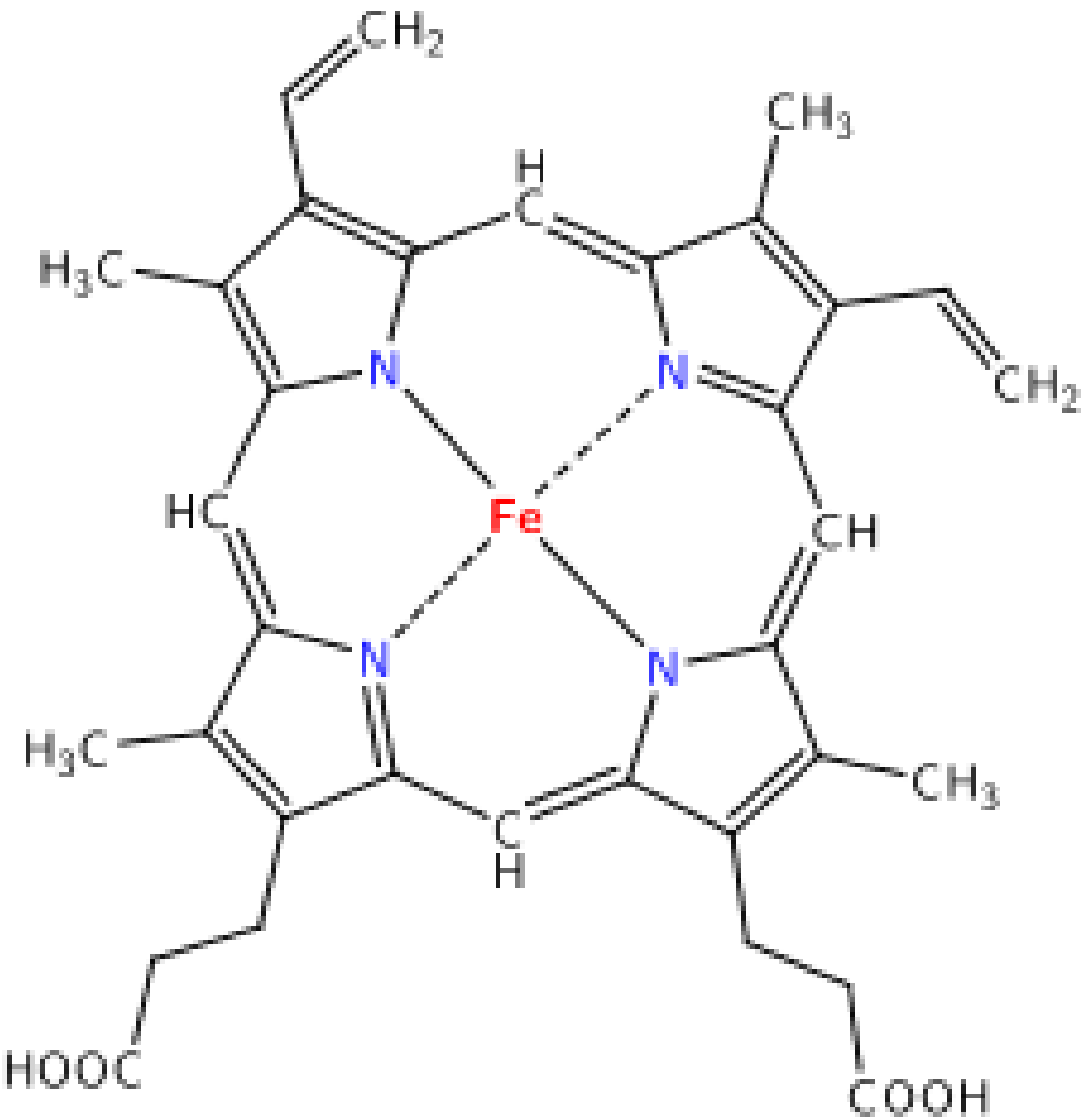
$Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$

Αιτία: η ιδιαιτερότητα του δεσμού M–CO

Μεταλλοκαρβονύλια: πτητικά και τοξικά !!

Δεσμός Fe (αιμογλοβίνης) με CO

Αίμη: χηλικό σύμπλοκο του Fe^{2+} με πορφυρίνη



Αιμογλοβίνη: ερυθρά χρωστική του αίματος (4 μόρια αίμης + πρωτεΐνη).

Δεσμεύει το O_2 του αέρα στους πνεύμονες μέσω της αίμης.

Με CO, H_2S ή HCN ⇒ σταθερότερο σύμπλοκο ⇒ ασφυξία

6.1 Ο δεσμός στα μεταλλοκαρβονύλια

Μεταλλοκαρβονύλια

Γιατί είναι τόσο πολλά;

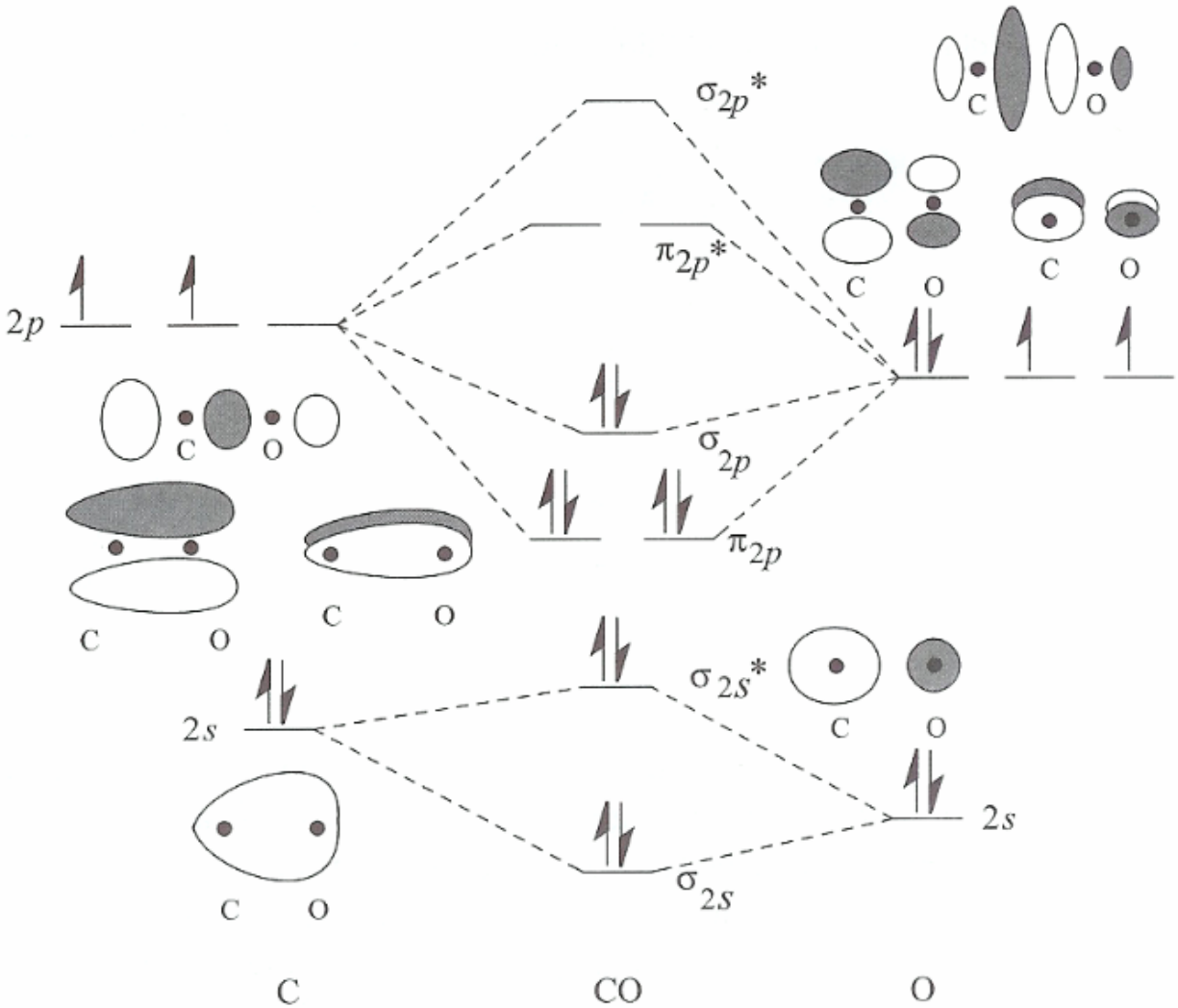
Γιατί είναι τόσο σταθερά;

Γιατί υπάρχουν σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες των M;

Γιατί δεν υπάρχουν με μέταλλα κυρίων ομάδων;

Αιτία: η ιδιαιτερότητα του δεσμού M–CO

6.1 Ο δεσμός στα μεταλλοκαρβονύλια

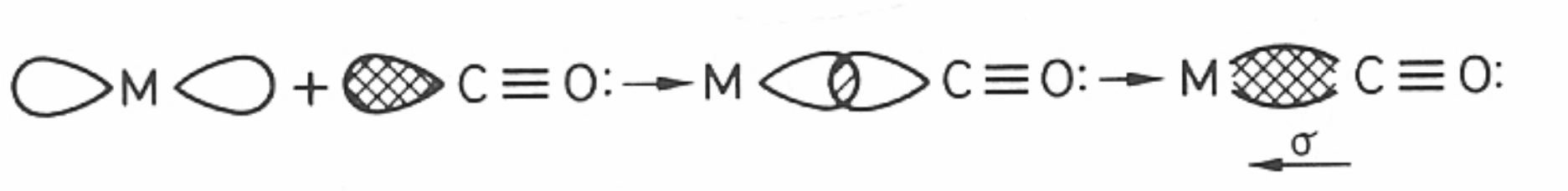


σ_{2p} (HOMO), π^*_{2p} (LUMO)

κύρια συμμετοχή από τα 2p AO του C ⇒ και τα π^*_{2p} εστιάζονται κυρίως γύρω από το άτομο C.

Στο Σχήμα, δίπλα σε κάθε MO παριστάνεται η μορφή που έχει το αντίστοιχο MO. Π.χ., το σ_{2p} φαίνεται καθαρά ότι εστιάζεται στο άτομο C (μεγάλος κύκλος). Ομοίως και τα π^*_{2p}.

Πώς σχηματίζεται ο δεσμός M–CO ;



Το σ HOMO του CO επικαλύπτεται με ένα κενό d τροχιακό του M

CO : βάση κατά Lewis

M : οξύ κατά Lewis

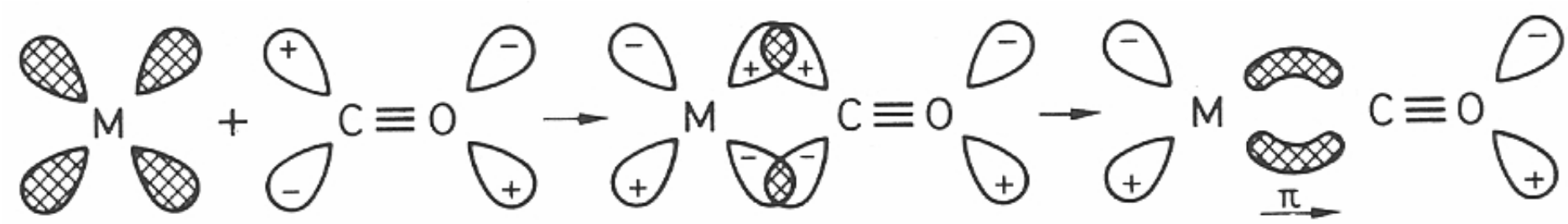
R → M (ligand-to-metal donation, direct donation, απευθείας προσφορά)

Αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο M (πλούσιο σε d e)

Πώς σχηματίζεται ο δεσμός M–CO ;

Κάποια συμπληρωμένα d τροχιακά του M επιστρέφουν ηλεκτρονική πυκνότητα στα CO (επικάλυψη των πλήρων d με τα κενά π^* LUMO των CO)

! Αυτά τα d και π^* έχουν κατάλληλη συμμετρία και ενέργεια ⇒ αποτελεσματική επικάλυψη



M → R (metal-to-ligand donation, back donation, back bonding, ανταποδοτικός δεσμός ή δεσμός επαναφοράς ή συνεργικός δεσμός)

!! Διπλός ο δεσμός M–CO στα μεταλλοκαρβονύλια

Άλλοι L που ενώνονται με ΜΜ όπως το CO

(i) M–R R = :C≡O, :C≡S :C≡N–R :C≡N– :CR_2

(ii) M–R R = αιθυλένιο, *π*-αλλυλομάδα, κυκλοβουταδιένιο, …

Προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί το M και το R

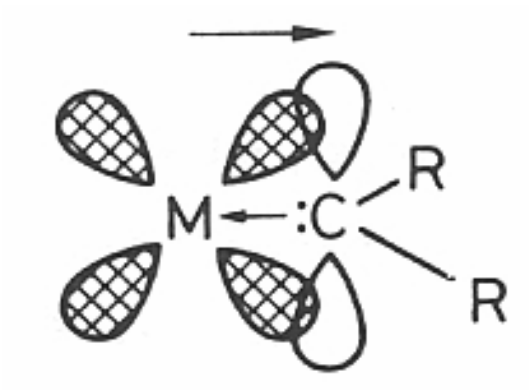
M: (α) α.ο. 0, +1, –1 (β) κενά *d* τροχιακά
(γ) κατειλημμένα *d* τροχιακά

R: (α) μονήρες ζεύγος e εντοπισμένο στο C (β) κενά π^* MO

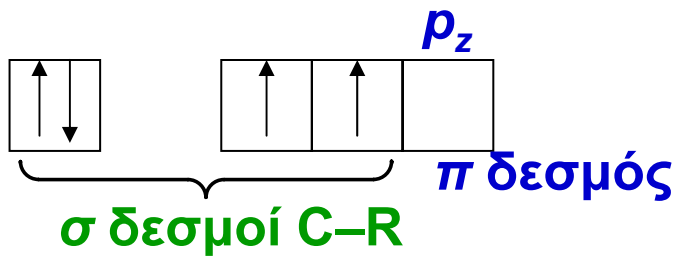
! Γιατί όλα τα σταθερά ουδέτερα μεταλλοκαρβονύλια βρίσκονται στο μέσον του d block (Ομάδες 6 – 9);

Ο σχηματισμός του δεσμού M–C στα μεταλλοκαρβένια

Ποια είναι η διαφορά στο σχηματισμό του δεσμού M–C στην περίπτωση των μεταλλοκαρβενίων; (καρβένια = $:CR_2$)

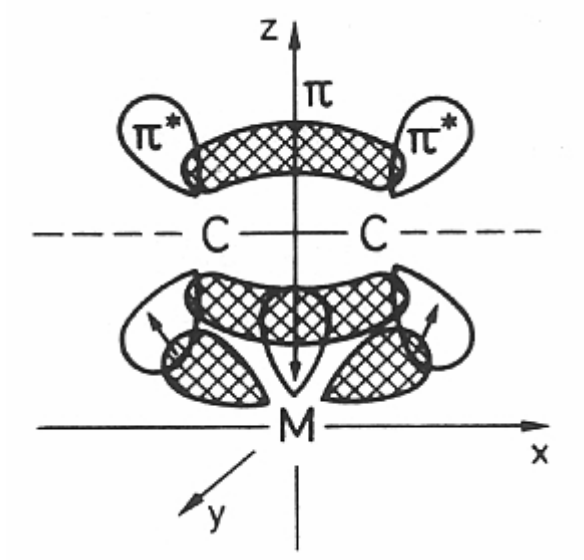


$:CR_2 \Rightarrow sp^2$ υβριδισμός



Ο σχηματισμός του δεσμού μετάλλου - ολεφίνης

Πώς σχηματίζεται ένας δεσμός μετάλλου – ολεφίνης;



Σε τι διαφέρει ο τρόπος σχηματισμού ενός τέτοιου δεσμού από τον τρόπο σχηματισμού ενός δεσμού M–CO;

!! Καρβένια, αλκένια, φωσφίνες, … δεν είναι τόσο καλοί π δέκτες όπως το CO.

Πώς αποδεικνύεται πειραματικά ο συνεργικός δεσμός;

Φασματοσκοπία IR:

Συχνότητα δόνησης τάσεως ν_{CO}

Ελεύθερο CO : $\nu_{CO} = 2143\ cm^{-1}$

Μεταλλοκαρβονύλια : $\nu_{CO} = 2150 – 1850\ cm^{-1}$

Πώς επηρεάζεται η ισχύς του δεσμού C–O στο συντεταγμένο μόριο CO;

C≡O τριπλός δεσμός [τ.δ. = $(n_b – n_a)/2 = (8 – 2)/2 = 3$]

!! Όσο αυξάνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα στα π^* MO του CO τόσο ελαττώνεται η τ.δ. του CO.

Πώς αποδεικνύεται πειραματικά ο συνεργικός δεσμός;

Όταν η ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο αυξάνεται, αυξάνεται και η ηλεκτρονική πυκνότητα στα π^* MO του CO, οπότε η τάξη του δεσμού C–O ελαττώνεται και μαζί της ελαττώνεται και η συχνότητα δόνησης τάσεως ν_{CO}.

Π.χ. τα ισοηλεκτρονικά σύμπλοκα (με 10 d e το καθένα)

$Fe(CO)_4^{2-}$ ν_{CO} = 1790 cm^{-1}
$Co(CO)_4^{-}$ ν_{CO} = 1890 cm^{-1}
$Ni(CO)_4$ ν_{CO} = 2060 cm^{-1}

Ni $\rightarrow$ Fe : το αρνητικό φορτίο αυξάνεται $\Rightarrow$ το back-bonding ενισχύεται $\Rightarrow$ ο δεσμός M–CO ενισχύεται $\Rightarrow$ ο δεσμός C–O εξασθενεί $\Rightarrow$ η ν_{CO} ελαττώνεται

Πώς μεταβάλλονται εν προκειμένω τα μήκη των δεσμών M–CO και C–O;

Επίδραση άλλων ομάδων στον συνεργικό δεσμό

Υποκατεστημένα μεταλλοκαρβονύλια

$Ni(CO)_3PMe_3$ ν_{CO} = 2064 cm^{-1}
$Ni(CO)_3PPh_3$ ν_{CO} = 2069 cm^{-1}
$Ni(CO)_3PF_3$ ν_{CO} = 2111 cm^{-1}

Ομάδες Me: δότες e $\rightarrow$ αυξάνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα του Ni $\Rightarrow$ το back-bonding ενισχύεται $\Rightarrow$ ο δεσμός M–CO ενισχύεται $\Rightarrow$ ο δεσμός C–O εξασθενεί $\Rightarrow$ η ν_{CO} ελαττώνεται

Άτομα F: έλκουν e $\rightarrow$ ελαττώνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα του Ni $\Rightarrow$ το back-bonding εξασθενεί $\Rightarrow$ ο δεσμός M–CO εξασθενεί $\Rightarrow$ ο δεσμός C–O ενισχύεται $\Rightarrow$ η ν_{CO} αυξάνεται

PPh_3 : ενδιάμεση περίπτωση

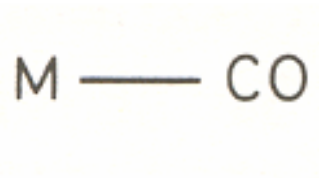
Τρόποι σύνδεσης της ομάδας CO με τα ΜΜ

(α) Ως ακραία ομάδα (ν_{CO} = 2010 - 1850 cm^{-1})

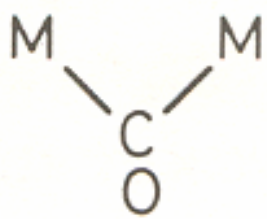
$Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Mo(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$

(β) Ως διμεταλλική (μ^2) ή
(γ) τριμεταλλική (μ^3) γέφυρα σε cluster

(ν_{CO} = 1850 - 1750 cm^{-1})



ακραία ομάδα

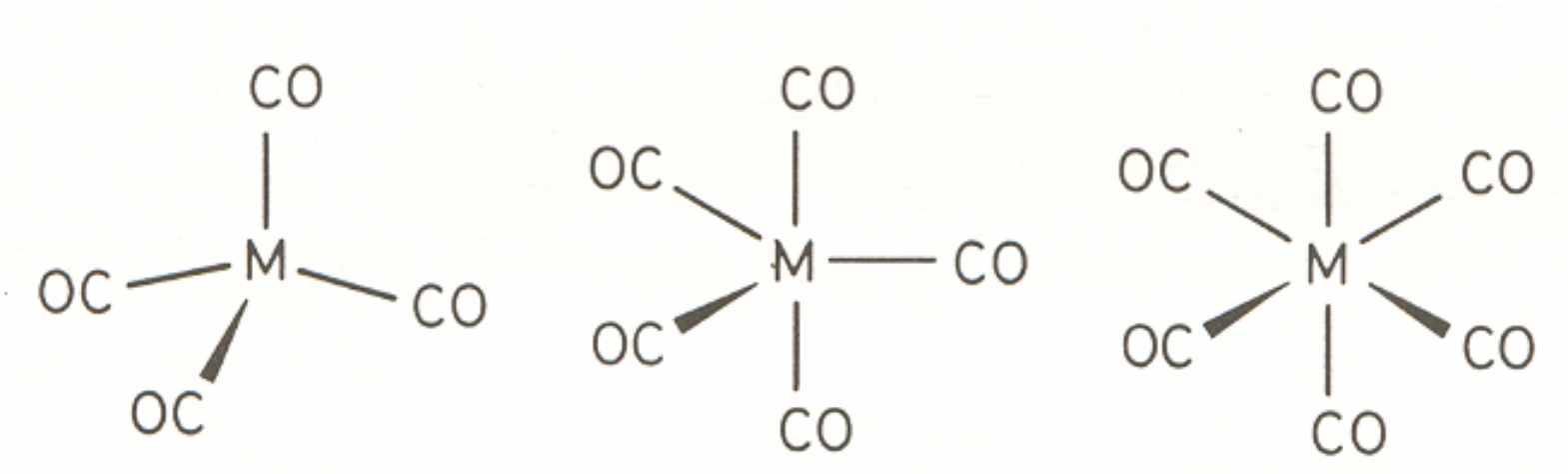


διμεταλλική γέφυρα

τριμεταλλική γέφυρα

Παραδείγματα σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

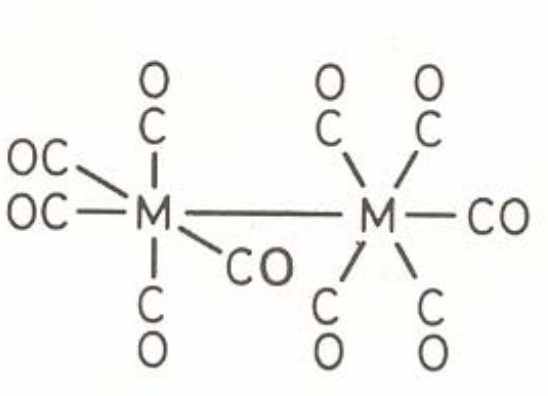
(α) Ως ακραία ομάδα (Μονοπυρηνικά)



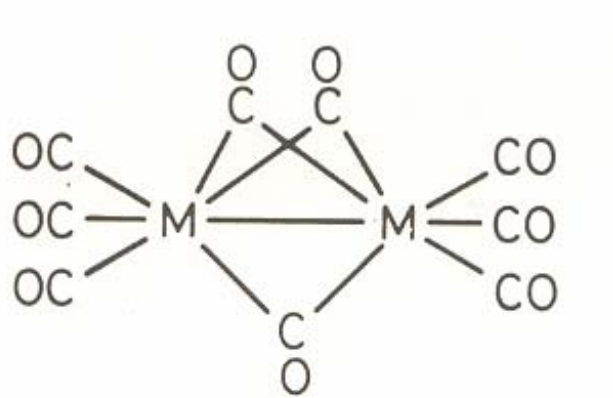
T_d	D_{3h}	O_h
$M(CO)_4$	$M(CO)_5$	$M(CO)_6$
M = Ni	M = Fe, Ru, Os	M = Cr, Mo, W, V

Παραδείγματα σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

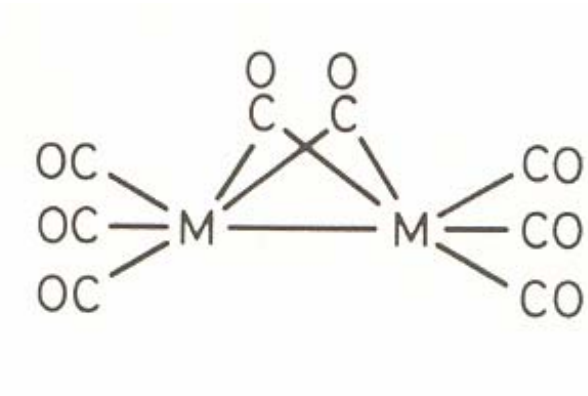
(β) Ως ακραία ομάδα και διμεταλλική γέφυρα (Διπυρηνικά)



$M_2(CO)_{10}$
M = Mn, Tc, Re



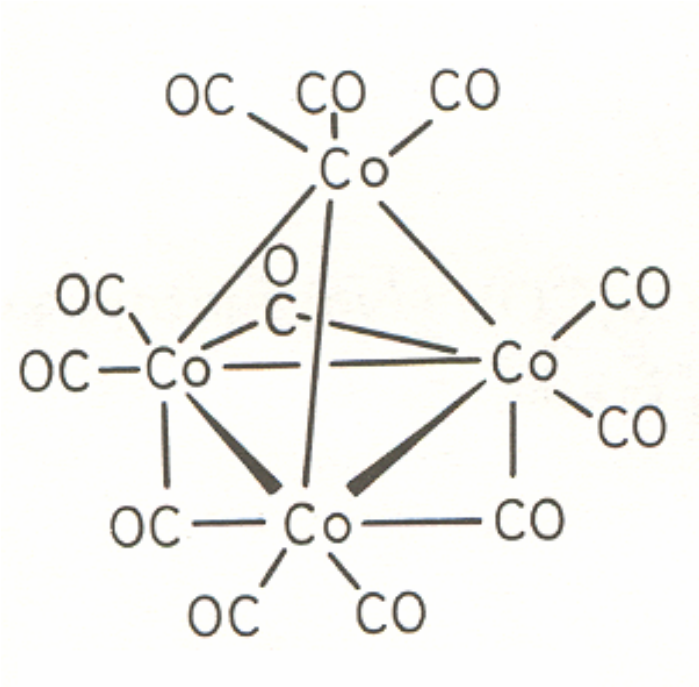
$M_2(CO)_9$
M = Fe



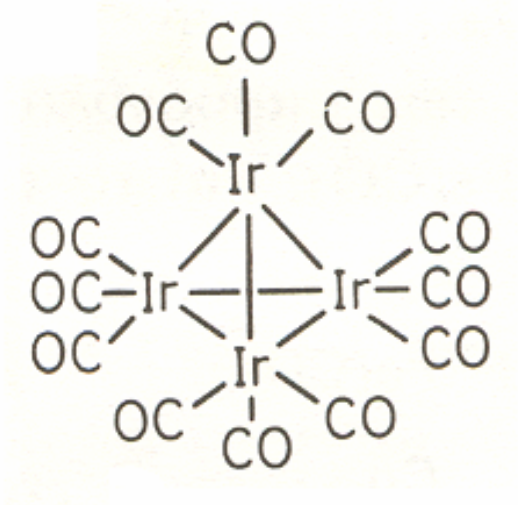
$M_2(CO)_8$
M = Co

Παραδείγματα σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

(β) Ως ακραία ομάδα και διμεταλλική γέφυρα (Τετραπυρηνικά)



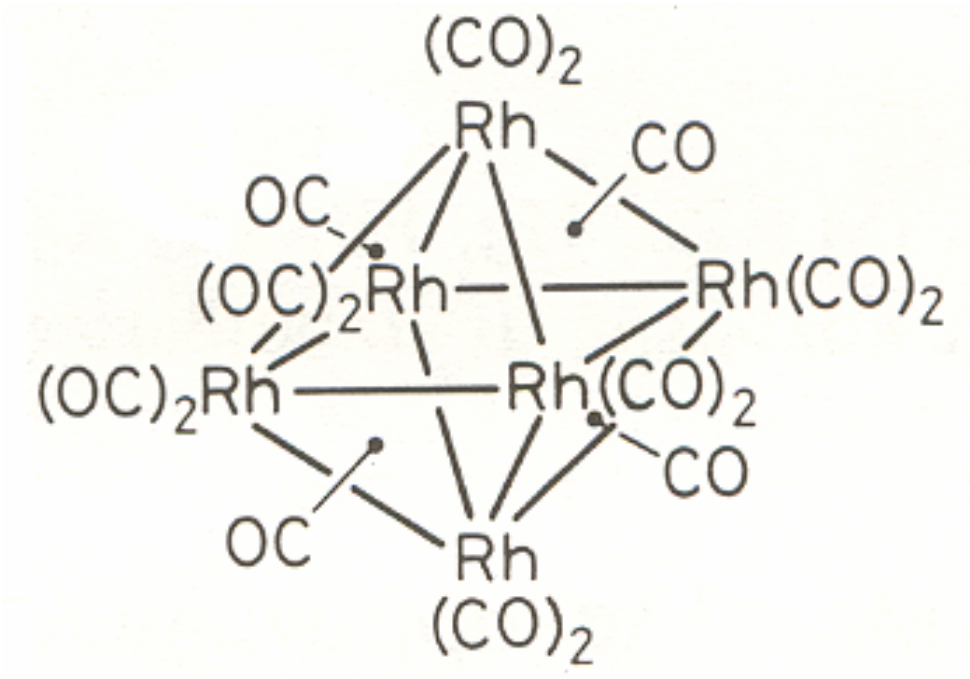
$Co_4(CO)_{12}$



$Ir_4(CO)_{12}$ (χωρίς γέφυρες CO)

Παραδείγματα σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

(γ) Ως ακραία ομάδα και τριμεταλλική γέφυρα (Εξαπυρηνικά)



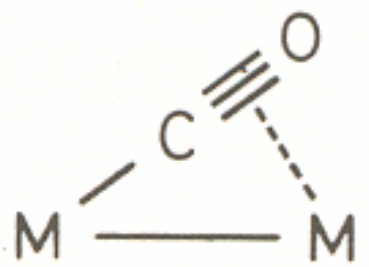
$Rh_6(CO)_{16}$

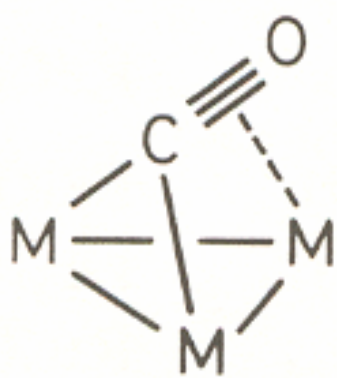
Οκταεδρικό cluster Rh_6 + 4 τριμεταλλικές γέφυρες CO

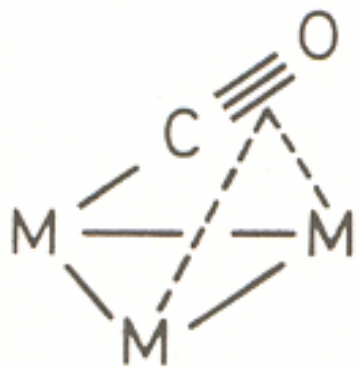
Άλλοι τρόποι σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

Με ποιους άλλους τρόπους μπορεί να συνδέεται η ομάδα CO στα μεταλλοκαρβονύλια

1.



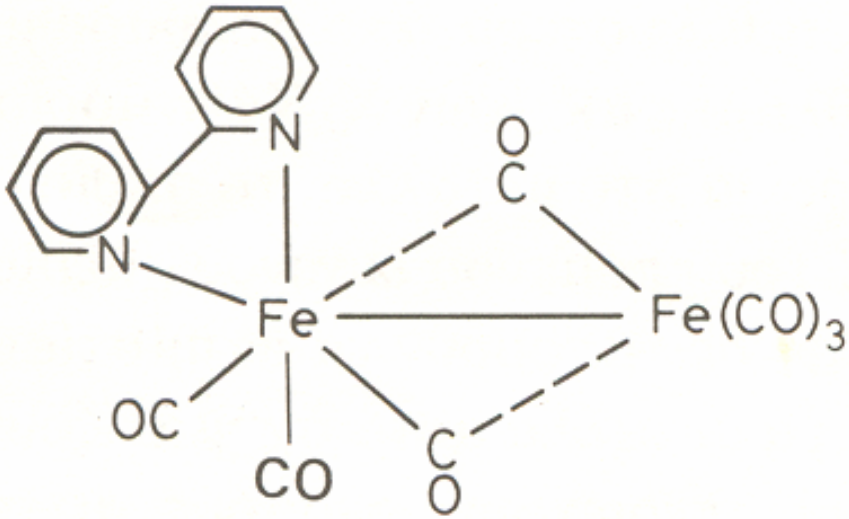


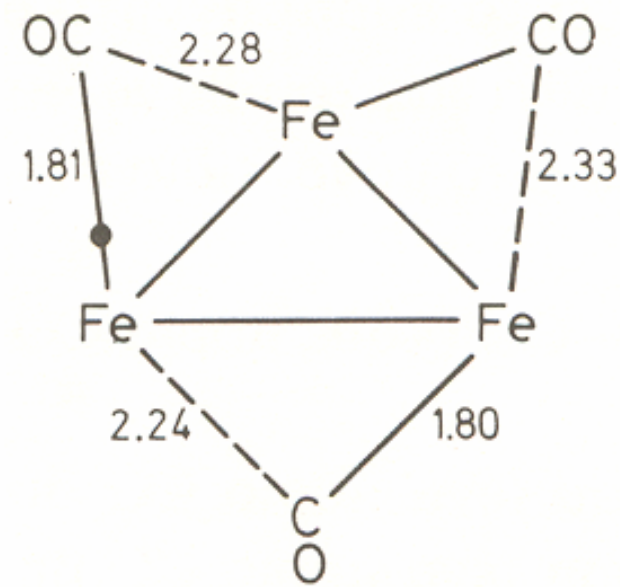


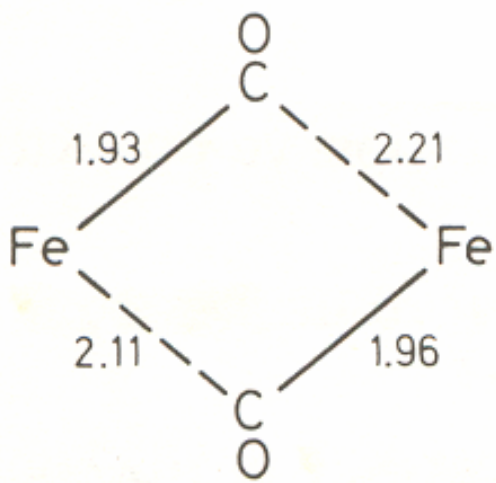
Συμμετοχή και του *π* συστήματος του CO στη γεφύρωση με 1 ή 2 Μ

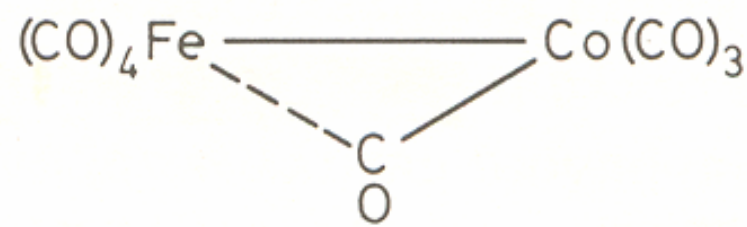
Άλλοι τρόποι σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

2. Ασύμμετρες γέφυρες CO





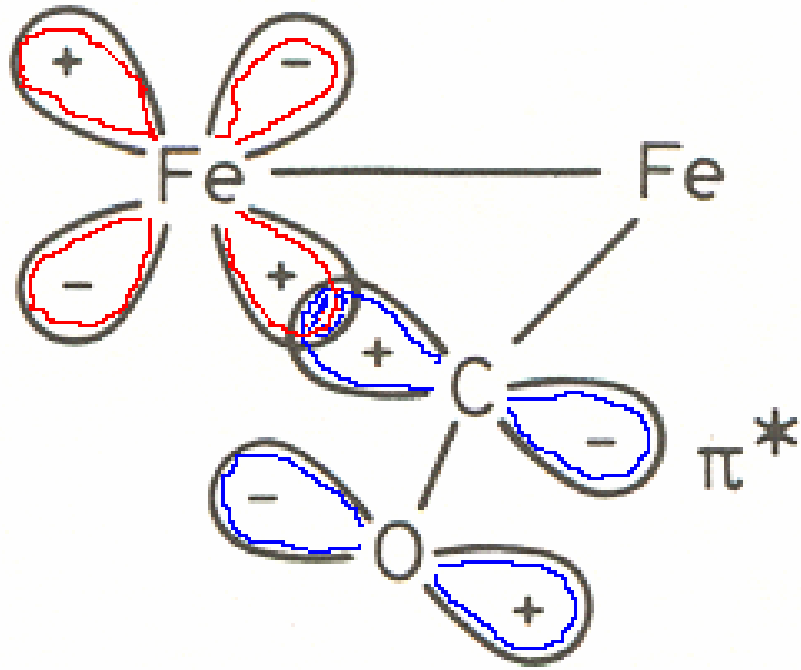




Άλλοι τρόποι σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

Ασύμμετρες γέφυρες CO

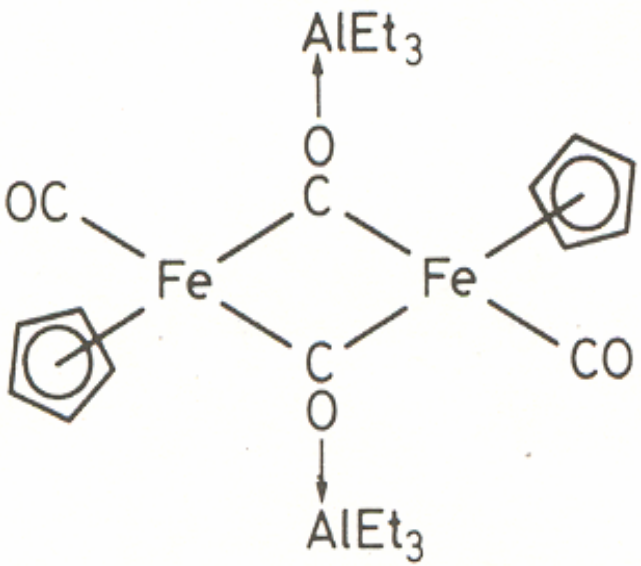
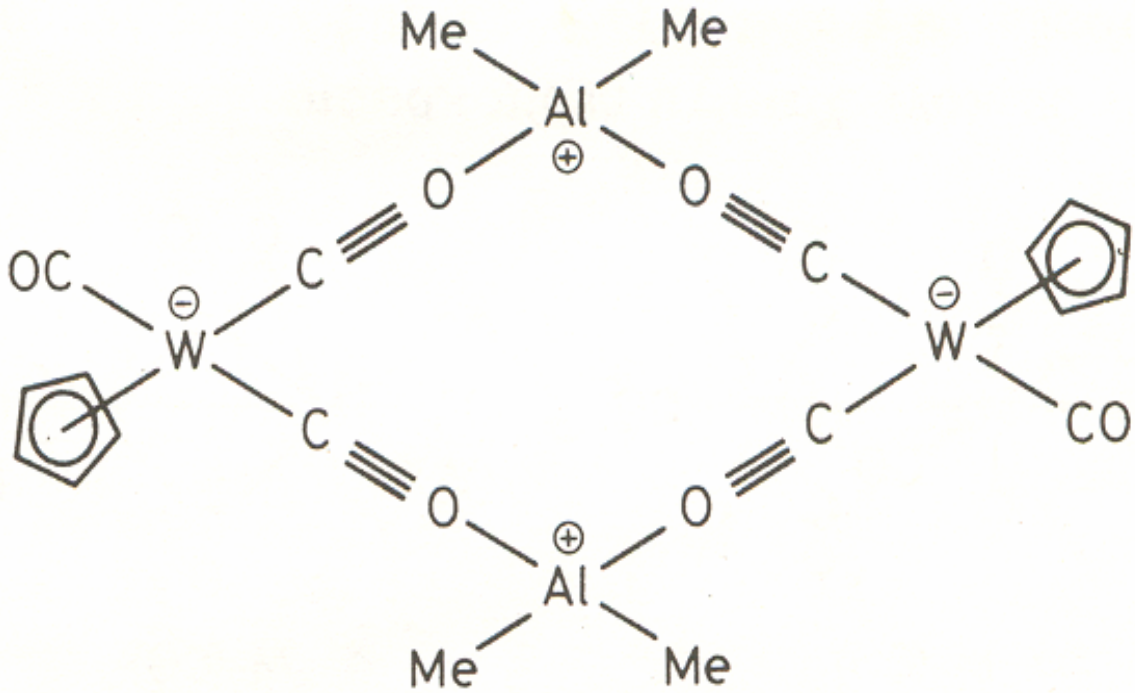
συμπληρωμένο
d τροχιακό



Αλληλεπίδραση τροχιακών σε ασύμμετρες γέφυρες

Άλλοι τρόποι σύνδεσης της ομάδας CO με ΜΜ

3. Δράση του συντεταγμένου CO ως δότης μέσω του O:

M–C≡O → M´ (head-to-tail bridging)

!! Πρέπει να υπάρχει ισχυρός δέκτης O (π.χ. $AlEt_3$)