7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

Ομάδα 4 (Ti, Zr, Hf)

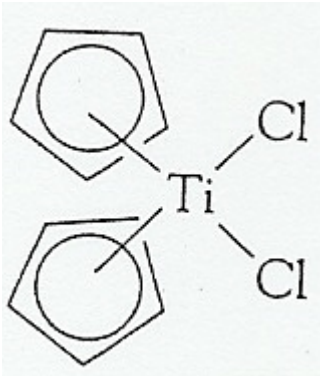
Κανόνας 18 e $\Rightarrow$ $Ti(CO)_7$ δεν υπάρχει. Γιατί;

Ti : δεν έχει αρκετά d e για back bonding

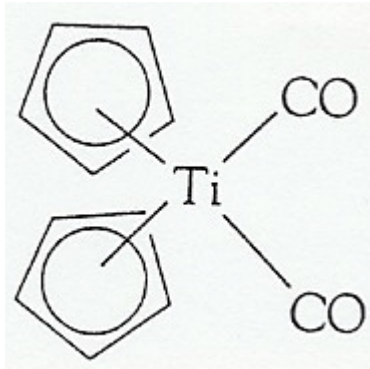
$\Rightarrow$ υποκατεστημένα τιτανοκαρβονύλια

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ (18 e)

$TiCl_4 + 2LiC_5H_5 \rightarrow$



$\xrightarrow{\text{Mg /CO /THF}}$



Σύνθεση και δομή του $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

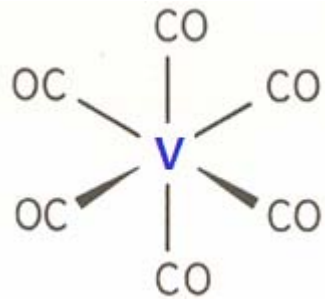
Ομάδα 5 (V, Nb, Ta)

$V(CO)_6$ 17 e $\Rightarrow$ $V(CO)_6^-$ 18 e

$$VCl_3 + 6CO + 4Na \xrightarrow[\text{diglyme}]{160^oC,\ 200\ bar} [Na(diglyme)_2]^+[V(CO)_6]^-$$

$$\xrightarrow[\text{αιθέρας}]{HCl} V(CO)_6$$

Διγλύμη, δις(2-μεθοξυαιθυλαιθέρας)



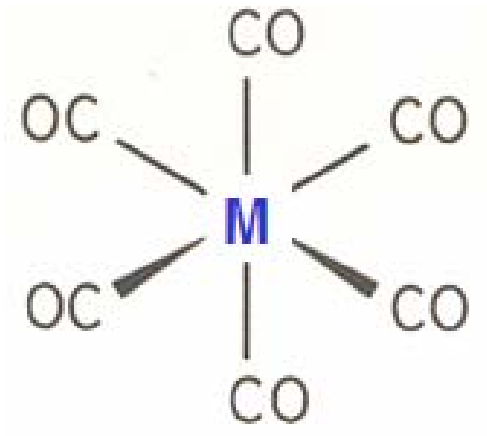
Διαλύτης (σ.ζ. 162°C) για οργανικές αντιδράσεις.
Σχηματίζει χηλικές ενώσεις με μικρά κατιόντα αφήνοντας τα ανιόντα να δράσουν καλύτερα.
Therefore, reactions involving organometallic reagents, such as Grignard reactions or metal hydride reductions, may have significantly enhanced reaction rates.

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

Ομάδα 6 (Cr, Mo, W)

$Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ τα πιο σταθερά μεταλλοκαρβονύλια

$$CrCl_3 + 6CO + Al \xrightarrow[140^oC,\ 300\ bar]{C_6H_6,\ AlCl_3} Cr(CO)_6 + AlCl_3$$



7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

Ομάδα 7 (Mn, Tc, Re)

$Mn(CO)_5$ 17 e $\Rightarrow$ $Mn_2(CO)_{10}$ 18 e

$$2Mn(OAc)_2 + 10CO \xrightarrow[(i\text{-}Pr)_2O]{AlCl_3} Mn_2(CO)_{10} + 3C_4H_{10}$$

$$Re_2O_7 + 17CO \xrightarrow[\text{αναγωγ.}]{CO} Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

Δεσμός Mn–Mn μεγάλος σε μήκος $\Rightarrow$ διασπάται εύκολα $\Rightarrow$

(α) $Mn_2(CO)_{10} + 2Na/Hg \rightarrow 2Na[Mn(CO)_5]$

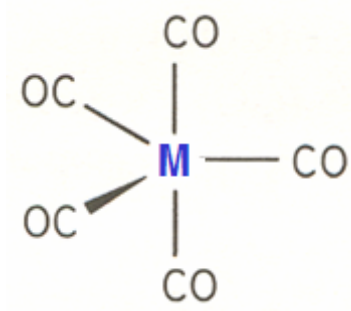
(β) $Mn_2(CO)_{10} + Br_2 \rightarrow Mn(CO)_5Br$

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

Ομάδα 8 (Fe, Ru, Os)

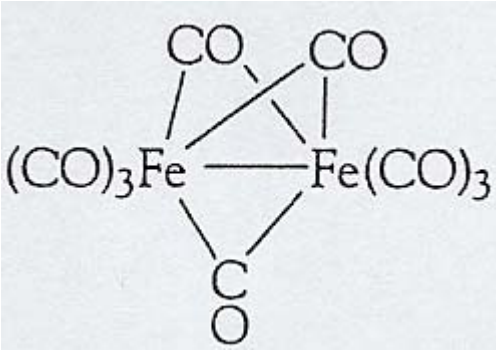
$Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$

$$Fe + 5CO \xrightarrow{150^oC,\ 100\ bar} Fe(CO)_5$$



Φωτοχημική αντίδραση του $Fe(CO)_5$

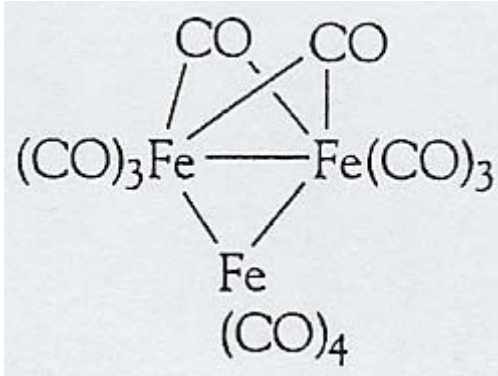
$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow[-CO]{hv}$$



Ενώσεις cluster (βοτρυοειδείς ενώσεις)

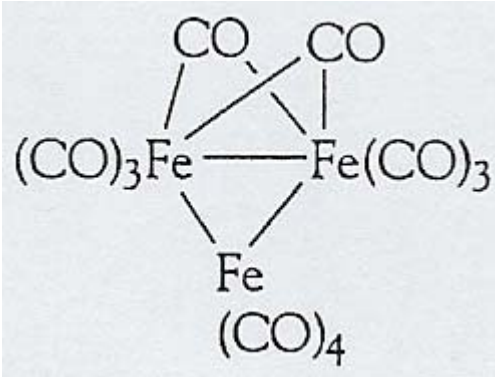
Θερμική αντίδραση του $Fe(CO)_5$

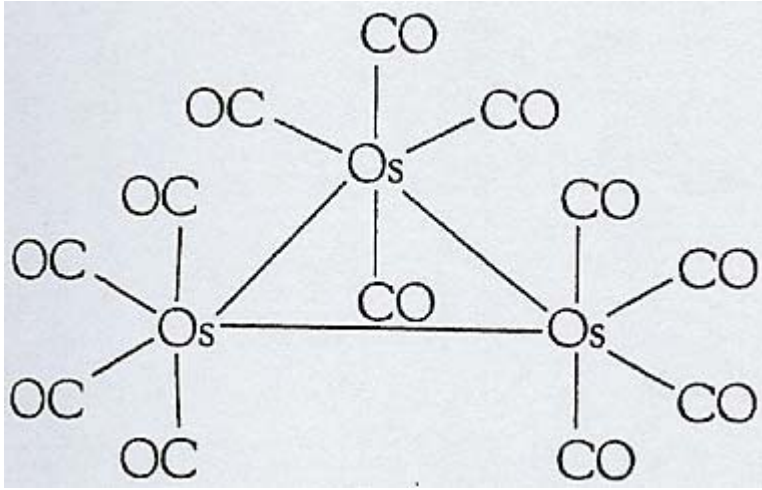
$$3Fe(CO)_5 \xrightarrow[-3CO]{hv}$$



7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

Σε τι διαφέρουν τα clusters $M_3(CO)_{12}$; (M = Fe, Ru, Os)





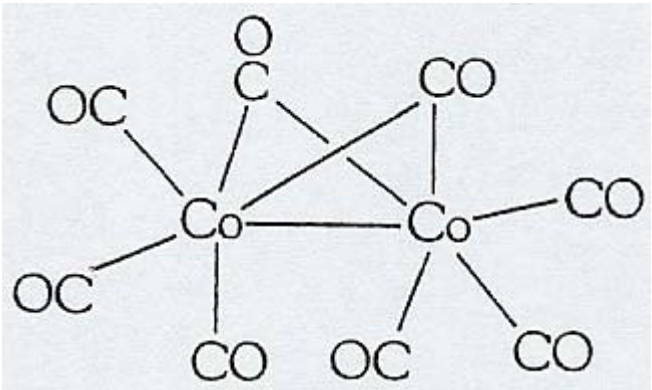
Για M = Ru ή Os, όλες οι ομάδες CO είναι ακραίες (δεν υπάρχουν γεφυρωτικές ομάδες CO)

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

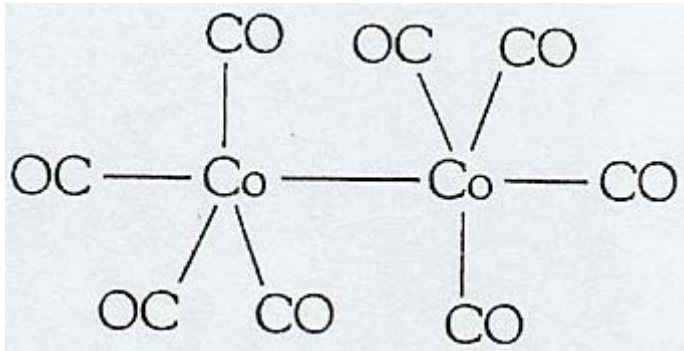
Ομάδα 9 (Co, Rh, Ir)

$Co(CO)_4$ 17 e $\Rightarrow$ $Co_2(CO)_8$ (διμερισμός) 18 e

$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \xrightarrow{130^oC,\ 300\ bar} Co_2(CO)_8 + 2CO_2 + 2H_2O$$



εξάνιο



Γεφυρωτική δομή

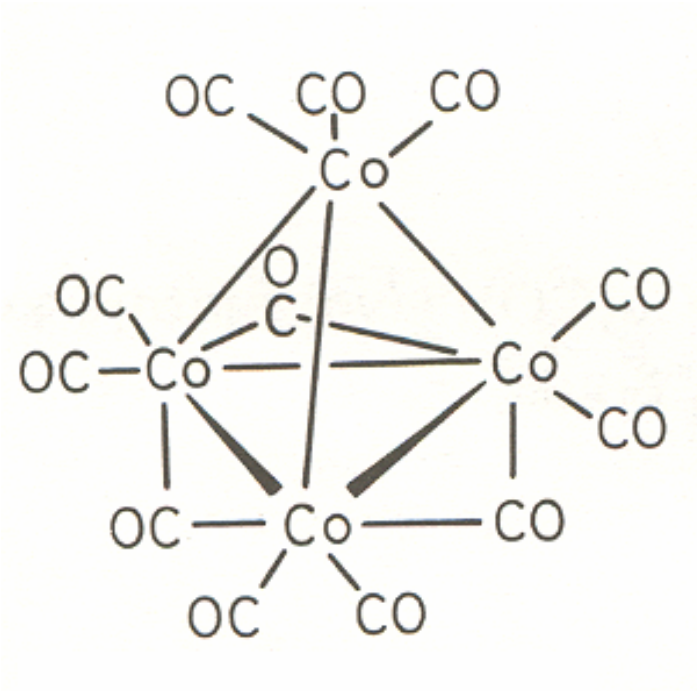
Δομή χωρίς γέφυρες CO

Εύκολη αλληλομετατροπή (5 kJ/mol)

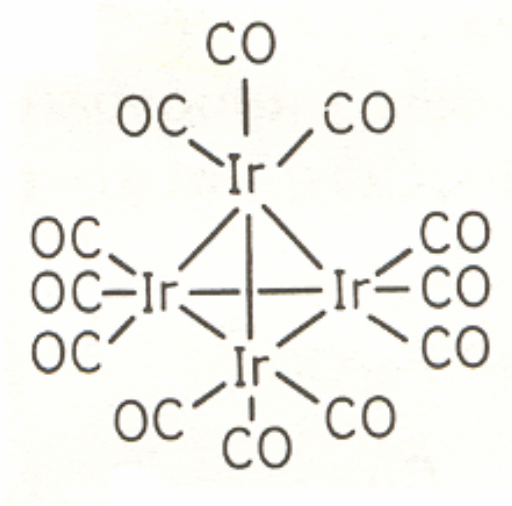
Πιστοποίηση $\Rightarrow$ IR

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

clusters $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir)



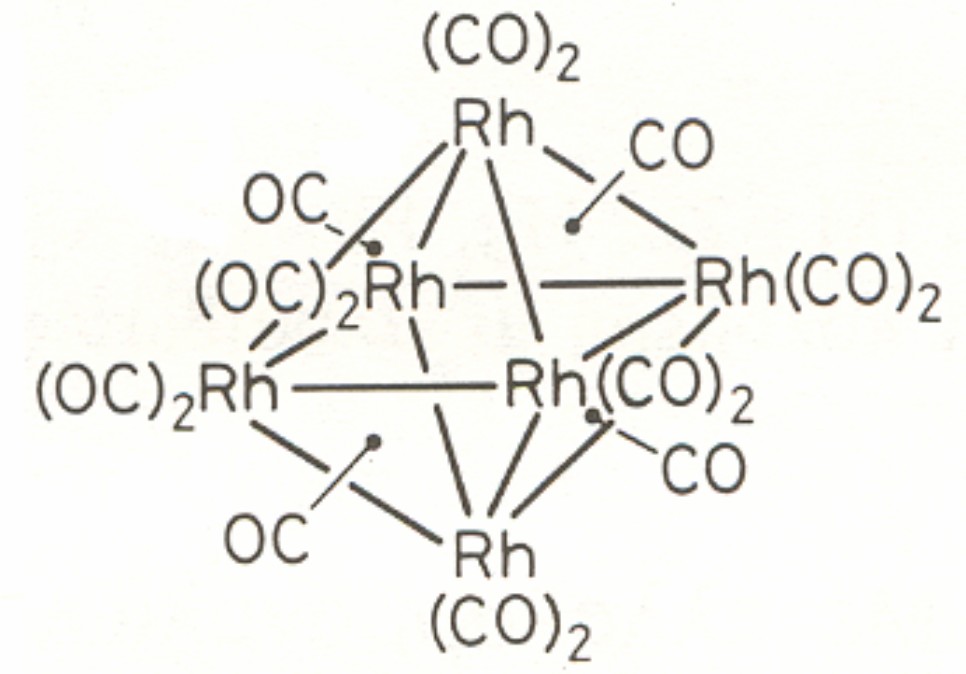
$Co_4(CO)_{12}$



$Ir_4(CO)_{12}$ (χωρίς γέφυρες CO)

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

clusters $M_6(CO)_{16}$ (M = Co, Rh, Ir)



$Rh_6(CO)_{16}$ = $Rh_6(CO)_{12}(\mu^3\text{-}CO)_4$

Οκταεδρικό cluster Rh_6 + 4 τριμεταλλικές γέφυρες CO

$Ir_6(CO)_{16}$: δύο ισομερή, ένα κόκκινο και ένα μαύρο

7. Σύνθεση και Ιδιότητες απλών M-CO

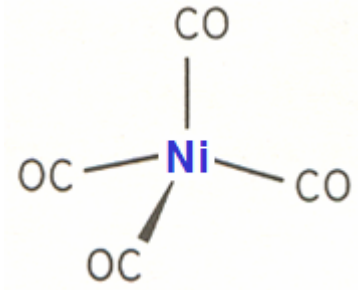
Ομάδα 10 (Ni, Pd, Pt)

$Ni(CO)_4$ 18 e

$$Ni + 4CO \underset{}{\overset{25^oC,\ 1\ bar}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

Άχρωμο υγρό,
σ.τ. –19,3ºC, σ.ζ. 42,1ºC

Μέθοδος Mond ⇒ καθαρό (99,90 – 99,99%) Ni



Ομάδα 11 (Cu, Ag, Au)

Cu : πολύ υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα (d^{10} πλήρη, καθόλου κενά d τροχιακά) ⇒ όχι δυνατότητα σχηματισμού σ δεσμού ⇒ ασταθείς ενώσεις Cu – CO (σε μήτρες αργού)

Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων M – CO

Ένωση	Χρώμα	σ.τ.(°C)	Συμμετρία	R ν_{CO} (cm^{-1})
$V(CO)_6$	πρασινόμαυρο	70 Δ	O_h	1976
$Cr(CO)_6$	λευκό	130 Δ	O_h	2000
$Mo(CO)_6$	λευκό	subl	O_h	2004
$W(CO)_6$	λευκό	subl	O_h	1998
$Mn_2(CO)_{10}$	κίτρινο	154	D_{4d}	2044, 2013, 1983
$Tc_2(CO)_{10}$	λευκό	177	D_{4d}	2065, 2017, 1984
$Re_2(CO)_{10}$	λευκό	177	D_{4d}	2070, 2014, 1976
$Fe(CO)_5$	κίτρινο	–20	D_{3h}	2034, 2013
$Ru(CO)_5$	άχρωμο	–22	D_{3h}	2035, 1999
$Os(CO)_5$	άχρωμο	–15	D_{3h}	2034, 1991
$Fe_2(CO)_9$	χρυσαφί	Δ	D_{3h}	2082, 2019, 1829
$Co_2(CO)_8$	πορτοκαλέρυθρο	51 Δ	C_{2v}	2112, 2107, …
$Ni(CO)_4$	άχρωμο	–25	T_d	2057

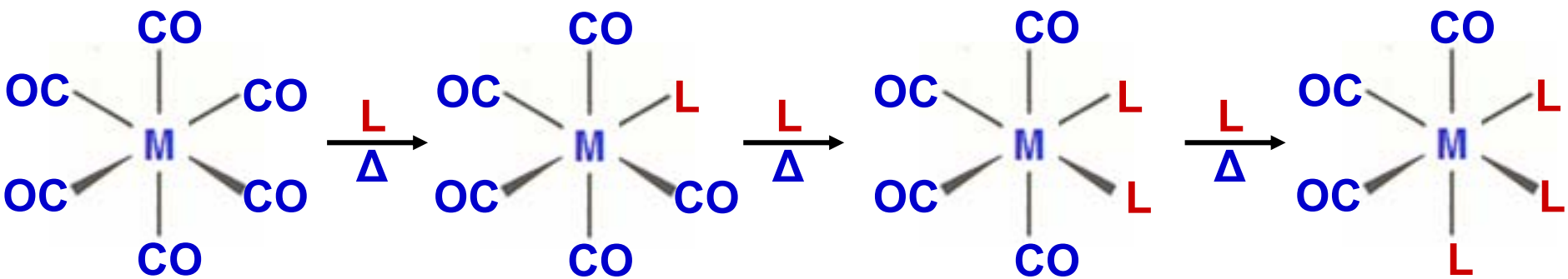
8. Αντιδράσεις Μεταλλοκαρβονυλίων

1. Αντικατάσταση (πολύ σημαντική) CO από L = φωσφίνες, ολεφίνες, αρένια)

Θερμικά ή φωτοχημικά

Προϊόντα: συνήθως → κανόνας 18 e

Πλήρης αντικατάσταση όλων των CO σπάνια.



L : καταλαμβάνει πάντα θέση cis σε σχέση με τον προηγούμενο L

⇐ L : καλύτερος σ δότης, χειρότερος π δέκτης από το CO ⇒ ενίσχυση back-bonding μεταξύ M και υπολοίπων CO

Συνήθως $M(CO)_3L_3$, αλλιώς η e πυκνότητα στο M πολύ υψηλή !!

8. Αντιδράσεις Μεταλλοκαρβονυλίων

Μηχανισμός αντικατάστασης:

μηχανισμός διάστασης (dissociative mechanism)
⇒ παραγωγή ακόρεστου ενδιαμέσου (χαμηλότερου α.σ.):

$$M(CO)_6 \rightarrow M(CO)_5 \rightarrow M(CO)_5L$$

18 e **16e** **18 e**

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow[-CO]{\text{αργά}} \{Cr(CO)_5\} \xrightarrow[L]{\text{γρήγορα}} LCr(CO)_5$$

Για άγνωστους λόγους, η υ(αντικατάστασης) είναι μεγαλύτερη για το μεσαίο άτομο κάθε ομάδας

Cr	Fe	Co	Ni
Mo	Ru	Rh	Pd
W	Os	Ir	Pt

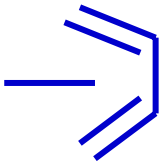
8. Αντιδράσεις Μεταλλοκαρβονυλίων

Παραδείγματα αντιδράσεων αντικατάστασης:

$Cr(CO)_6 + 3MeCN \rightarrow Cr(CO)_3(NCMe)_3 + 3CO$

$Ni(CO)_4 + 2PF_3 \rightarrow Ni(CO)_2(PF_3)_2 + 2CO$

$Mo(CO)_6 + C_6H_6 \rightarrow Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_6) + 3CO$

$Mo(CO)_6 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow (CO)_4Mo$  $+ 2CO$

8. Αντιδράσεις Μεταλλοκαρβονυλίων

2. Αναγωγή → σχηματισμός καρβονυλικών ανιόντων (πιο εύκολα οι οντότητες 17 e και τα διμερή):

$$Fe(CO)_5 + 3NaOH \xrightarrow{H_2O} Na[HFe(CO)_4] + Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na/Hg \xrightarrow{THF} 2Na[Co(CO)_4]$$

3. Διάσπαση διμερών από αλογόνα

$$Mn_2(CO)_{10} + Br_2 \rightarrow 2Mn(CO)_5Br$$

9. Άλλα Μεταλλοκαρβονύλια

1. Μεταλλοκαρβονυλικά ανιόντα ⇐ αναγωγή $M_x(CO)_y$

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{NaBH_4} Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$$

$$Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{Li} Li[Mn(CO)_5]$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na \xrightarrow{THF} 2Na[Co(CO)_4]$$

$[M(CO)_6]^{2-}$ (M = Ti, Zr, Hf) : τα μοναδικά δυαδικά καρβονύλια της Ομάδας 4.

9. Άλλα Μεταλλοκαρβονύλια

Υπερανηγμένα μεταλλοκαρβονυλικά ανιόντα (super reduced carbonyl metallates)

! Οξειδωτικές βαθμίδες M –3 και –4 [αναγωγή με Na ή K/$NH_3(\ell)$]

$$Na[V(CO)_6] + 3Na \xrightarrow{NH_3(\ell)} Na_3[V(CO)_5] + 1/2Na_2C_2O_2 \quad (V^{3-})$$

$$M(CO)_4\text{-τετραμεθυλενοδιαμίνη} \rightarrow [M(CO)_4]^{4-} \quad (M = Cr, Mo, W)$$

NaOC≡CONa (sodium acetylenediolate)

! Τα MCO-ανιόντα : θερμικά σταθερά,
ισχυρές βάσεις / πυρηνόφιλα, πολύ ευαίσθητα σε οξείδωση
(ισχυρά αναγωγικά, ανάγουν ακόμα και το CO_2)

$$M(CO)_5^{2-} + 2CO_2 \rightarrow M(CO)_6 + CO_3^{2-}$$

9. Άλλα Μεταλλοκαρβονύλια

2. Μεταλλοκαρβονυλικά υδρίδια

(α) πρωτονίωση M-CO ανιόντων

$Co(CO)_4^- + H^+ \rightarrow HCo(CO)_4$

$HFe(CO)_4^- + H^+ \rightarrow H_2Fe(CO)_4$

(β) Αναγωγή

$$FeI_2\,(CO)_4 \xrightarrow{NaBH_4} H_2Fe(CO)_4$$

(γ) Από διυδρογόνο

$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \rightarrow 2HMn(CO)_5$

Πτητικά υγρά, σταθερά σε ατμόσφαιρα CO και χαμηλές T.

Απουσία CO διασπώνται $\Rightarrow$ $M_x(CO)_y + H_2$

9. Άλλα Μεταλλοκαρβονύλια

Μεταλλοκαρβονυλικά υδρίδια:
πολύ δραστικά ⇒ αντιδράσεις παρεμβολής στον δεσμό M – H :

$(CO)_5MnH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow (CO)_5MnCH_2CH_3$

$(CO)_5MnH + CO_2 \rightarrow (CO)_5MnCO_2H$

$(CO)_5MnH + CH_2N_2 \rightarrow (CO)_5MnCH_3 + N_2$

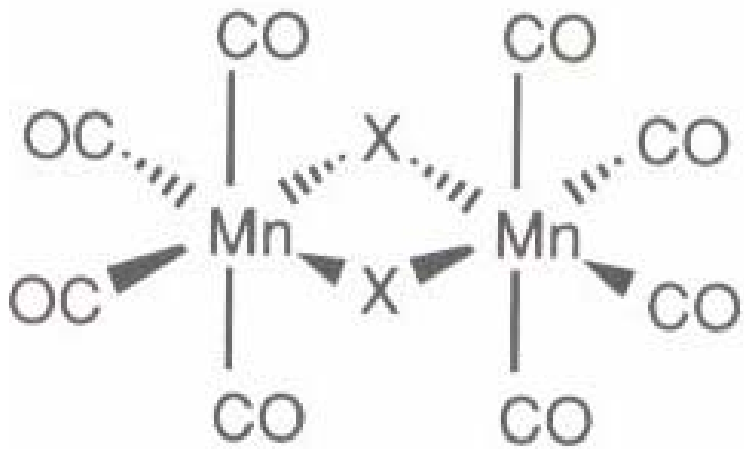
(3) Μεταλλοκαρβονυλικά αλογονίδια

Μεταλλοκαρβονύλια (κατά προτίμηση πολυπυρηνικά) + X_2

$Mn_2(CO)_{10} + I_2 \rightarrow 2Mn(CO)_5I + CO$

$Fe(CO)_5 + I_2 \rightarrow Fe(CO)_4I_2 + CO$

Στα διμερή οι γεφυρώσεις μέσω X

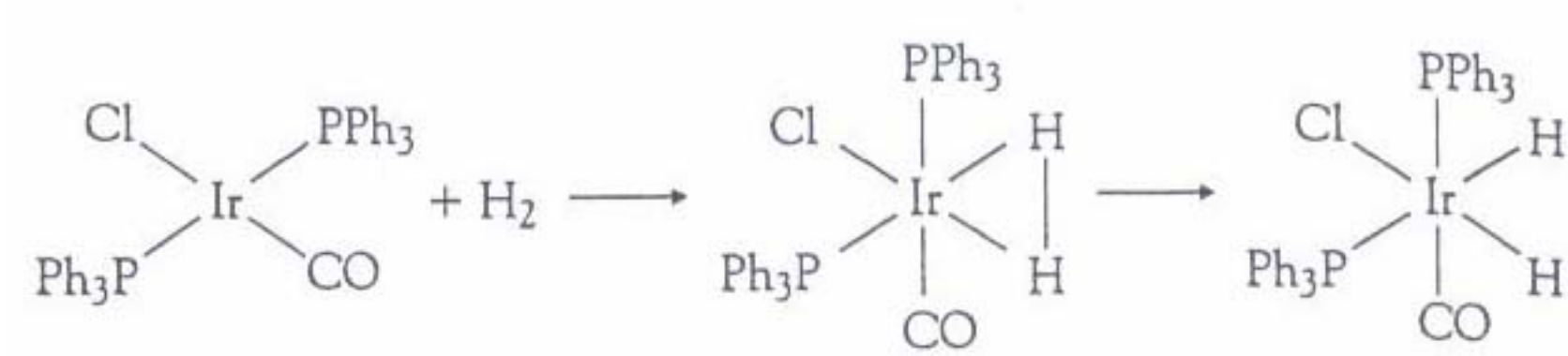


9. Άλλα Μεταλλοκαρβονύλια

Μεταλλοκαρβονυλικά αλογονίδια

Λευκά ή κίτρινα στερεά, διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, αδιάλυτα σε H_2O. Συνήθως υπακούουν στον Κ 18 e.

Εξαιρέσεις : σύμπλοκο Vaska : trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ (16 e)



(ενδιάμεσο 3 κέντρων)

Οξειδωτική προσθήκη (κλειδί πολλών καταλυτικών διεργασιών)
Μ : δύο σταθερές οξειδωτικές βαθμίδες (+1 και +3)