10. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες φωσφίνες

Φωσφίνες PR_3

Back-bonding : M $\rightarrow$ e πυκνότητα σε σ* MO της PR_3

Έκταση του back bonding $\Leftarrow$ φύση του R

R = αλκύλια $\Rightarrow$ ισχυροί σ δότες, ασθενείς π δέκτες ($\Leftarrow$ +*I*)

$\Leftrightarrow$ PF_3, PCl_3 $\Rightarrow$ ασθενείς σ δότες, ισχυροί π δέκτες ($\Leftarrow$ – *I*)

π οξύτητα

$P(^tBu)_3 < PMe_3 < P(OMe)_3 < PCl_3 < CO \simeq PF_3$

10. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες φωσφίνες

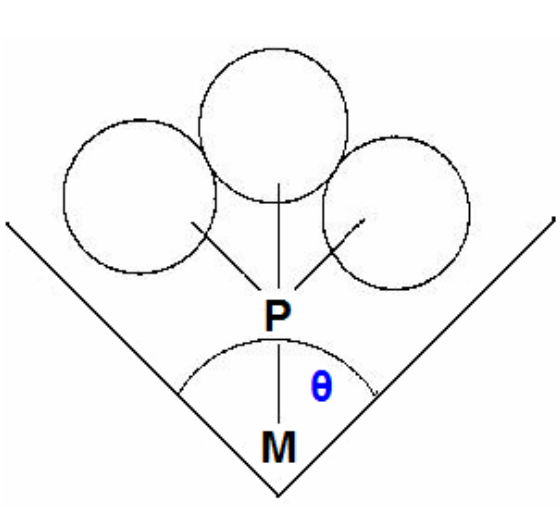
Σταθερότητα χημικής οντότητας με L = φωσφίνες

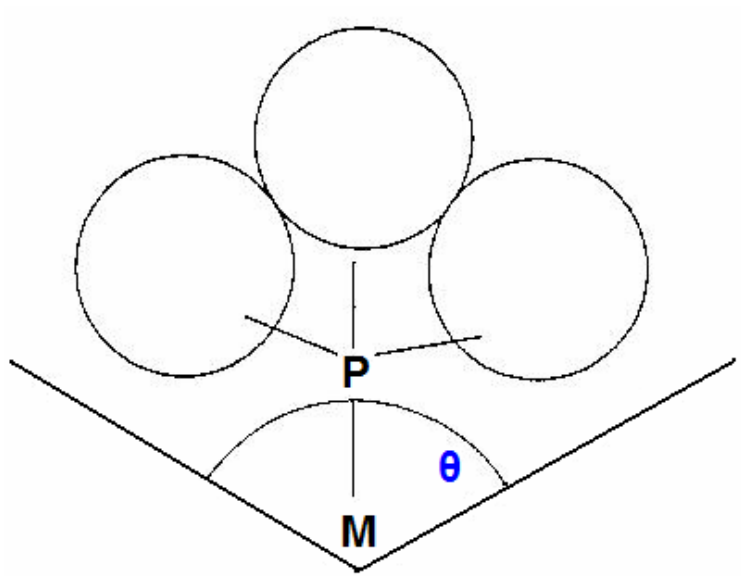
Καθοριστικοί παράγοντες:

(α) Ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά της φωσφίνης

(β) Στερεοχημικός όγκος (μορφή και μέγεθος του L)

Ορίζεται από την κωνική γωνία Tolman του L





L	θ(°)
PH_3	87
PF_3	104
PMe_3	118
PMe_2Ph	122
$PMePh_2$	136
PPh_3	145
P^tBu_3	183

Η κωνική γωνία Tolman για μία μικρή και μία ογκώδη φωσφίνη

π.χ. $Pt(PPh_3)_4$ «συνωστισμός» ⇒ $-PPh_3$ (εύκολα) ⇒ $Pt(PPh_3)_3$

11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

Σχηματισμός και διάσπαση δεσμών M–C = κλειδί στην εφαρμογή της ΟΧ στην κατάλυση.
Χημική βιομηχανία: ~ 75% των προϊόντων μέσω καταλυτικού κύκλου ο οποίος σε κάποιο στάδιο εμπλέκει έναν ΟΜ καταλύτη.

Μεταλλοαλκύλια ΜΜ : ασταθή (⇔ Zn και Hg)
ΟΕ ΜΜ με αλκένια, αλκύνια, ακόρεστα κυκλικά συστήματα : σταθερότερες ενώσεις
π.χ. άλας του Zeise, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, η πρώτη ΟΕ (1830)

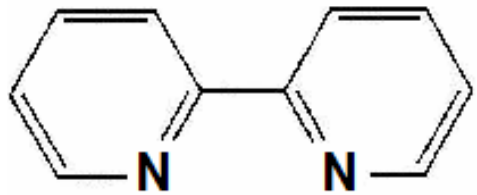
1. Μεταλλοαλκύλια ΜΜ (ταυτόχρονα και L με π δεσμούς)
π.χ. $C_2H_5Mn(CO)_5$
Κανόνας 18 e (ναι)
Εξαιρέσεις: ενώσεις μόνο με R (π.χ. $TiMe_4$)
Ενώσεις Pt, Pd, … (π.χ. άλας Zeise, 16 e) Επίπεδες τετραγωνικές (συντακτική ακορεστότητα ⇒ κατάλυση!!)

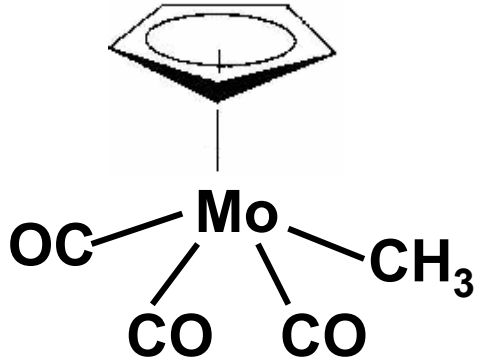
11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

Μεταλλοαλκύλια χωρίς άλλους L ⇒ ασταθή

π.χ. $TiMe_4$ διάσπαση ήδη στους –50°C

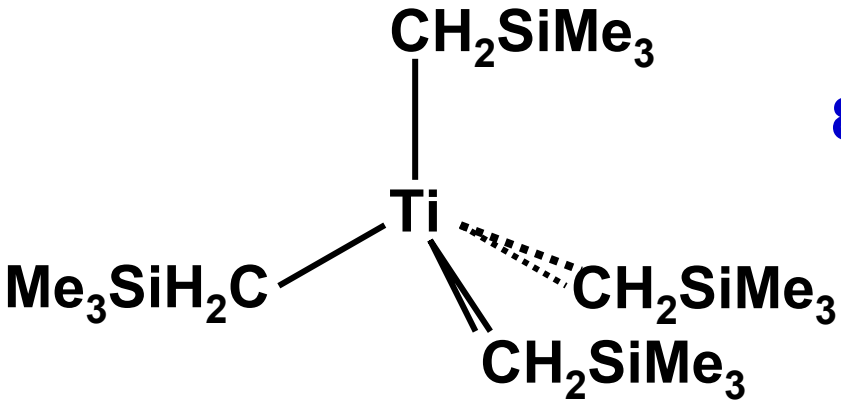
Σταθεροποίηση όταν συνυπάρχουν π L (CO, φωσφίνες, διπυριδίνη,…) ⇐ απομάκρυνση e πυκνότητας μέσω back bonding ⇒ $Ti(bipy)(CH_3)_4$ σταθερό μέχρι 30°C





18 e

Σταθεροποίηση μέσω ογκωδών L



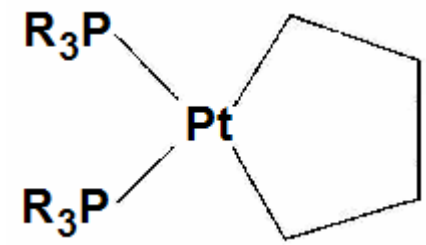
8 e

11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

Σύνθεση αλκυλίων ΜΜ

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)MoCl_2 + 2MeLi \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)MoMe_2 + 2LiCl$

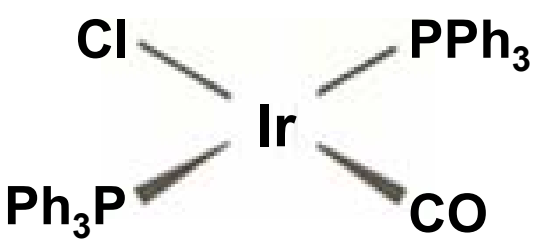
$(R_3P)_2PtCl_2 + LiCH_2CH_2CH_2CH_2Li \rightarrow$



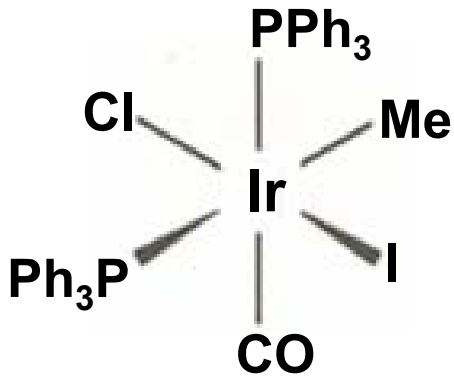
$+ 2LiCl$

Από σύμπλοκα ΜΜ χαμηλού α.ο., ιδίως Ir(0), Ni(0), Pd(0), Pt(0), σταθεροποιημένα με φωσφίνες, μέσω αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης διαφόρων RX

Σύμπλοκα συντακτικά ακόρεστα (α.σ. 4) ⇒ οξείδωση με αύξηση α.σ. στο 6 π.χ. σύμπλοκο Vaska



$+ MeI \rightarrow$



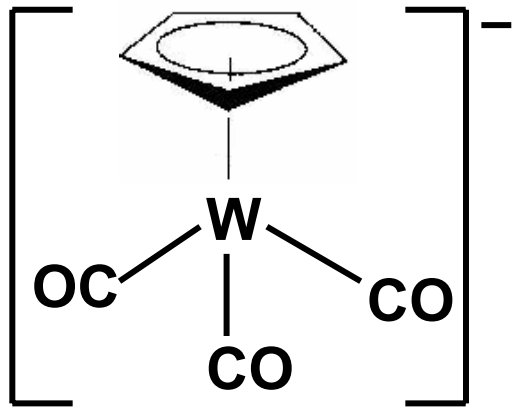
11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

2. Σύμπλοκα ΜΜ με αλκένια, αλκύνια και πολυσυζυγιακά συστήματα

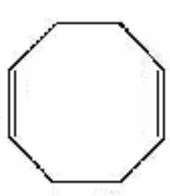
Σύνθεση (αντιδράσεις αντικατάστασης, κυρίως CO)

Πρόβλεψη : κανόνας 18 e, π.χ.

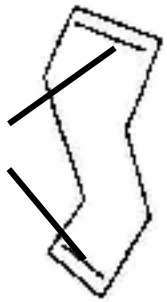
$$W(CO)_6 + NaC_5H_5 \xrightarrow{-3CO} Na^+$$



$[PdCl_4]^{2-}$ +



→ Cl_2Pd

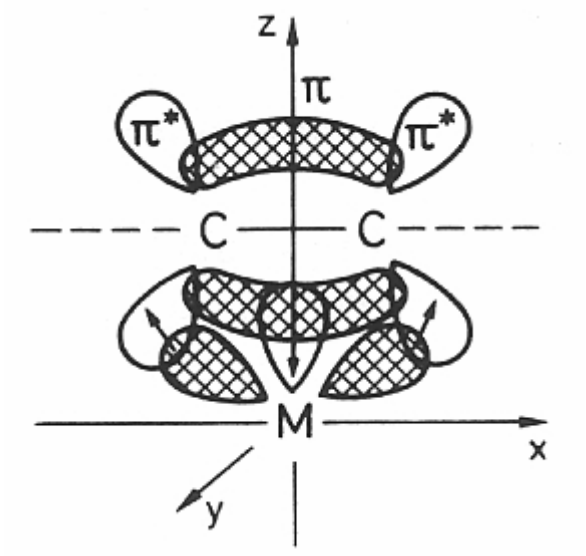


Συνηθισμένη συνθετική μέθοδος: παρεμβολή μορίου σε δεσμό M–H

$$PtCl(PPh_3)_2H + C_2H_4 \rightarrow PtCl(PPh_3)_2C_2H_5$$

11. 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.

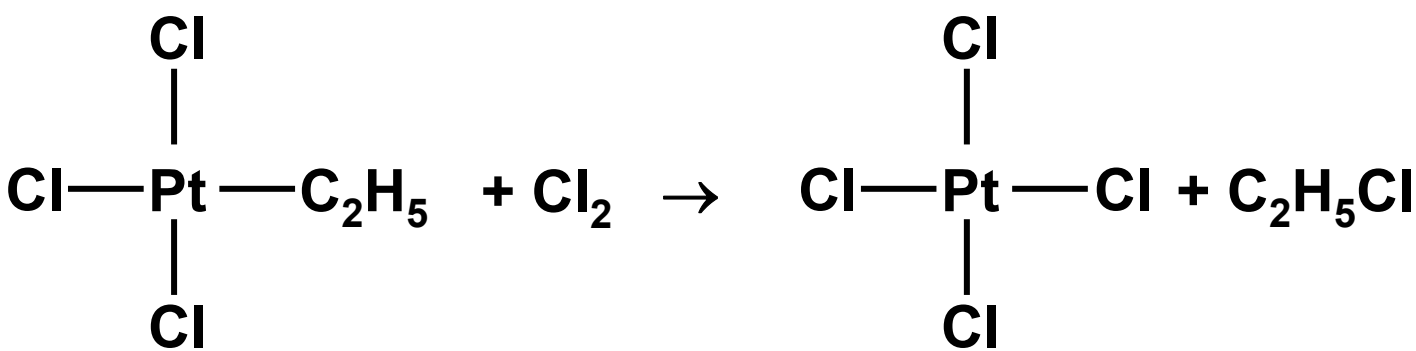
11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

Πυρηνόφιλη προσβολή του CO μεταλλοκαρβονυλίων (πυρηνόφιλα – ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια ~ δότες ζεύγους – δέκτες ζεύγους e (βάσεις – οξέα κατά Lewis) :

$$Fe(CO)_5 + LiC_2H_5 \rightarrow Li^+[(CO)_4FeC(=O)C_2H_5]^-$$

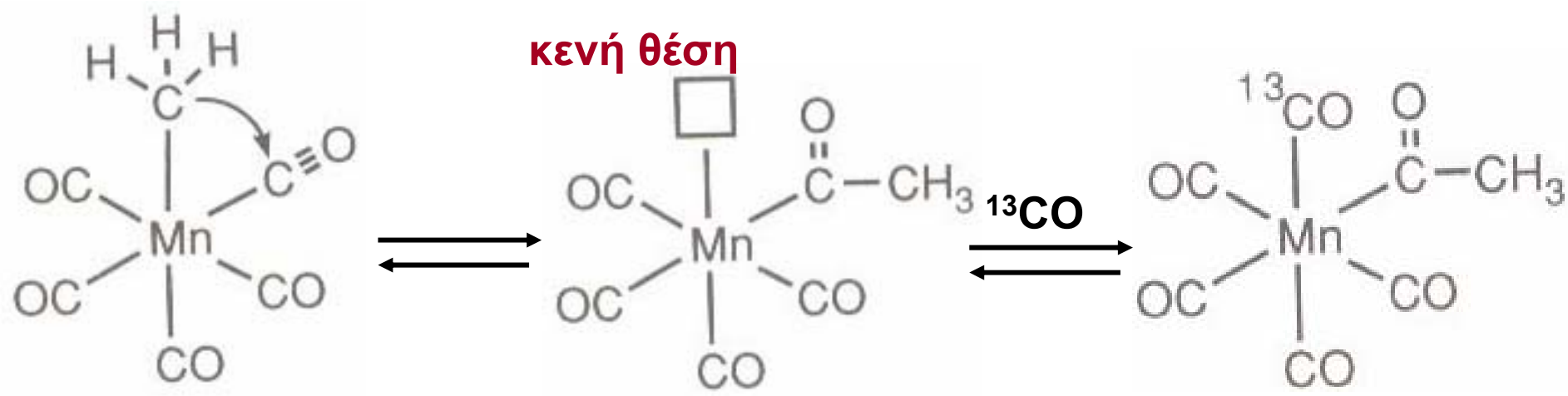
Αντιδράσεις αλκυλίων, αλκενίων και αλκυνίων ΜΜ

(α) Αντιδράσεις διάσπασης του δεσμού M–C με απλά μόρια (H_2, Cl_2, …)



11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

(β) Αντιδράσεις παρεμβολής στον δεσμό M–C (από τις πιο σημαντικές βιομηχανικά)



! 1. Η παρεμβολή CO στο δεσμό M–C συνίσταται στη μετανάστευση της αλκυλομάδας σ' ένα συντεταγμένο CO.

2. Αντίδραση μέσω <u>ενδομοριακής πυρηνόφιλης προσβολής</u>

3. Η μετανάστευση του R είναι αντιστρεπτή

11. Σύμπλοκα με L αλκύλια, αλκένια, αλκύνια

Παρεμβολή και αλκενίων ή αλκυνίων στον δεσμό M–C

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CH_2CH_2)NiR \xrightarrow[\text{THF}]{CH_2=CH_2} (\eta^5\text{-}C_5H_5)(CH_2CH_2)NiCH_2CH_2R$$

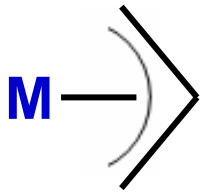
Παράδειγμα: καταλύτης Ziegler-Natta (πολυμερισμός αλκενίων) τεράστιας βιομηχανικής σημασίας

12. Σύμπλοκα με αλλυλικούς και 1,3-βουταδιενικούς υποκαταστάτες

2 τρόποι σύνδεσης της προπυλενικής ομάδας

(α) δότης 2 ηλεκτρονίων (ως τερματική ομάδα)
M – $CH_2CH{=}CH_2$

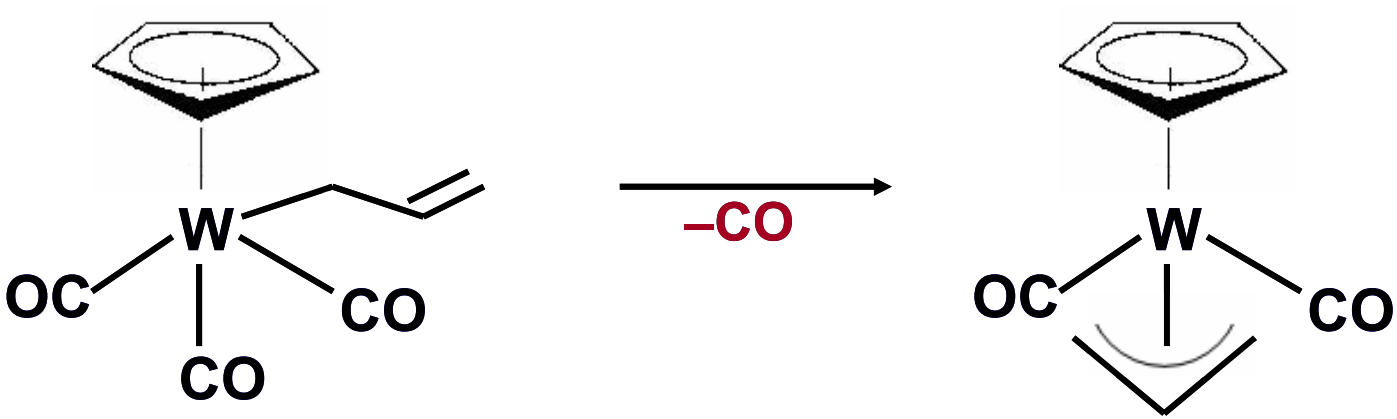
(β) δότης 4 ηλεκτρονίων (ως απεντοπισμένο αλλυλικό σύστημα)



12. Σύμπλοκα με αλλυλικούς και 1,3-βουταδιενικούς υποκαταστάτες

Σχηματισμός η^3-συμπλόκου μέσω σ ενωμένου η^1-ενδιαμέσου και αποβολής L (CO)

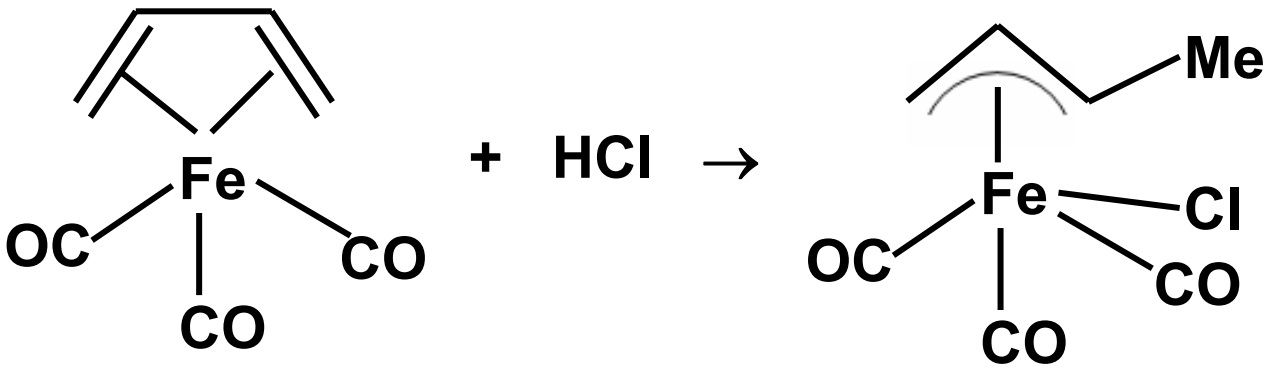
$$Na[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3] + CH_2{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{-NaCl}$$



12. Σύμπλοκα με αλλυλικούς και 1,3-βουταδιενικούς υποκαταστάτες

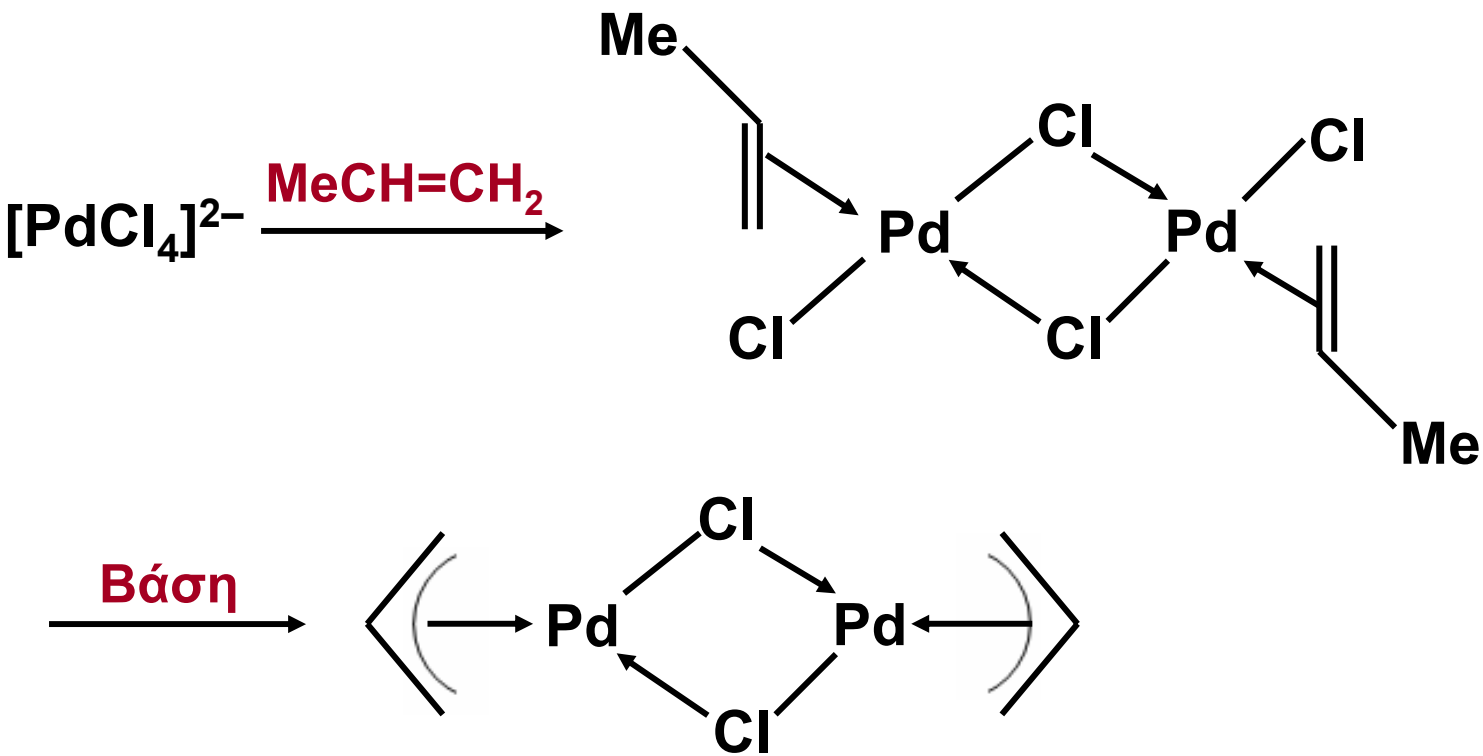
Παρασκευή η^3-συμπλόκων

(α) πρωτονίωση συντεταγμένου 1,3-βουταδιενικού L



12. Σύμπλοκα με αλλυλικούς και 1,3-βουταδιενικούς υποκαταστάτες

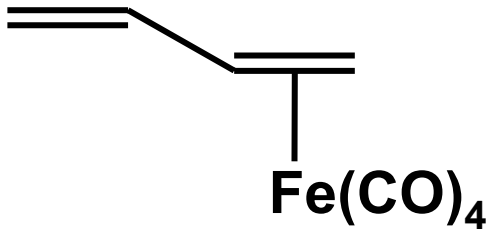
(β) Αποπρωτονίωση συντεταγμένου προπενικού L



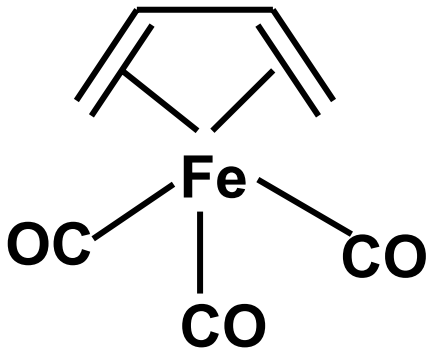
12. Σύμπλοκα με αλλυλικούς και 1,3-βουταδιενικούς υποκαταστάτες

1,3-Βουταδιενικοί L (τρόποι σύνδεσης με το M)

(α) μέσω του ενός π-δεσμού ($η^2$-σύνδεση, δότης 2 e)

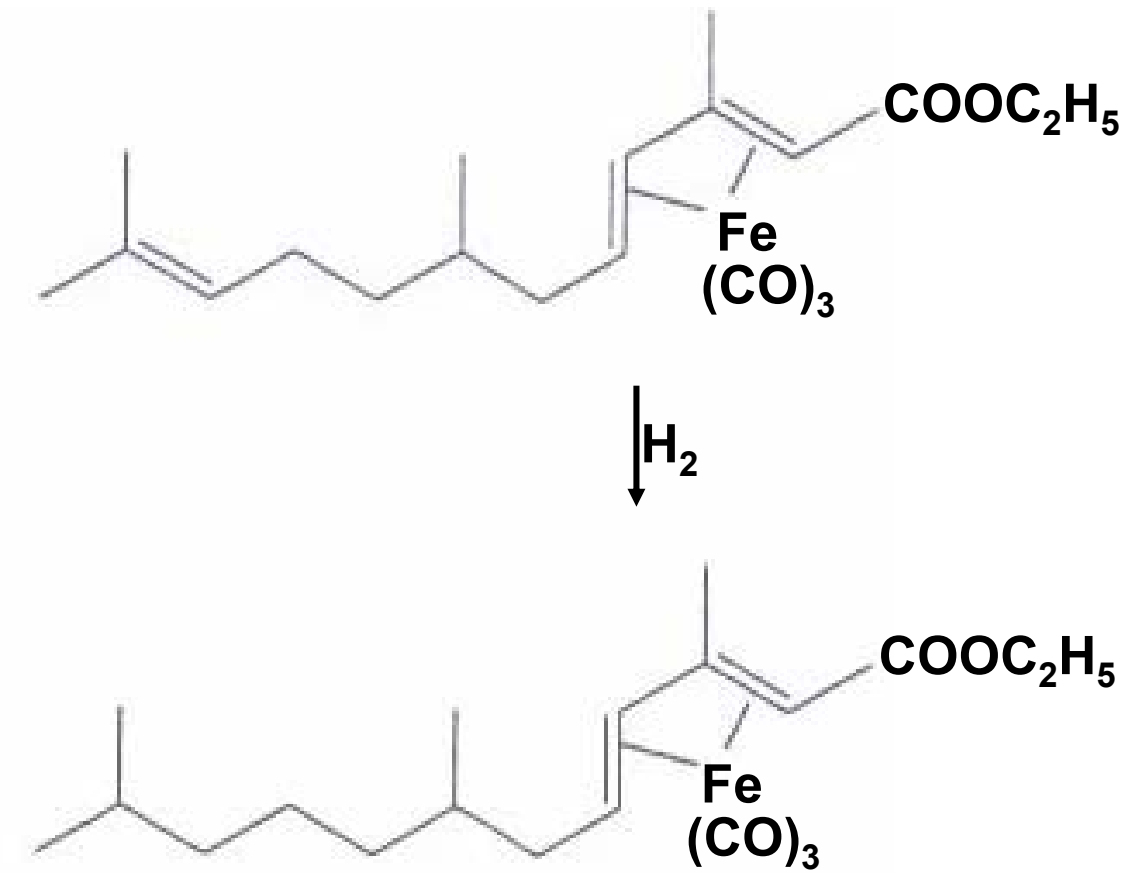


(β) μέσω και των δύο π-δεσμών (2 × $η^2$-σύνδεση, δότης 4 e)



12. Σύμπλοκα με αλλυλικούς και 1,3-βουταδιενικούς υποκαταστάτες

Παράγωγα του τρικαρβονυλο-1,3-διενίου του Fe: σημαντικά στην οργανική σύνθεση (το συντεταγμένο διένιο δεν υδογονώνεται εύκολα και δεν υπόκειται σε αντιδράσεις Diels-Alder που είναι τυπικές για 1,3-διένια)



! Η ομάδα $Fe(CO)_3$ χρησιμοποιείται για να προστατεύσει τους δύο δεσμούς C=C από την υδρογόνωση η οποία πραγματοποιείται εύκολα στον τρίτο διπλό δεσμό.