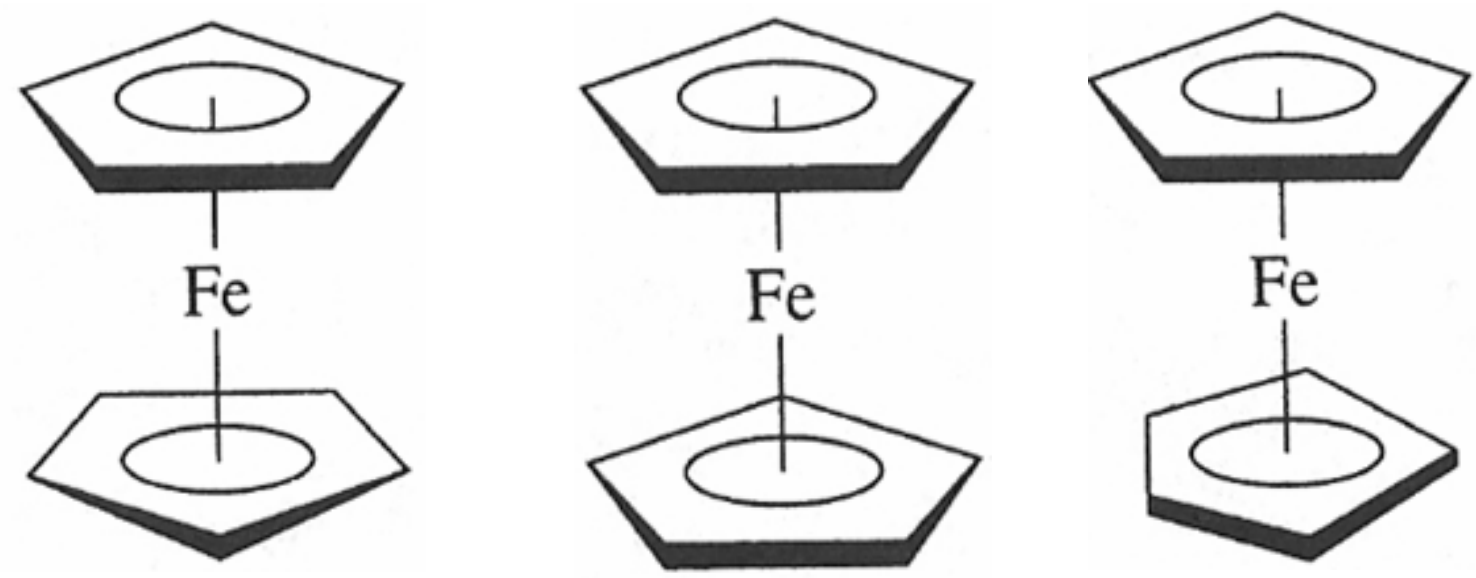
13. Μεταλλοκένια

Μεταλλοκένια: Ενώσεις σάντουιτς (σημαντικότερο το φερροκένιο)

Τύποι διαμόρφωσης (conformations) φερροκενίου



Διαβαθμισμένη (staggered) **Καλυπτική (eclipsed)** **Ετεροκλινής (skew)**

Ανακάλυψη: Kealy Pauson, 1951. Από τις μεγαλύτερες χημικές ανακαλύψεις του 20ου αιώνα. Αμέσως μετά: χιλιάδες ενώσεις sandwich

13. Μεταλλοκένια

Φερροκένιο: παραμαγνητικό, πορτοκαλόχρωμο στερεό,

σ.τ. 174°C

Σταθερό μέχρι 400°C.

Περιστροφή δακτυλίων ⇒ όλα τα άτομα Η μαγνητικώς ισοδύναμα.

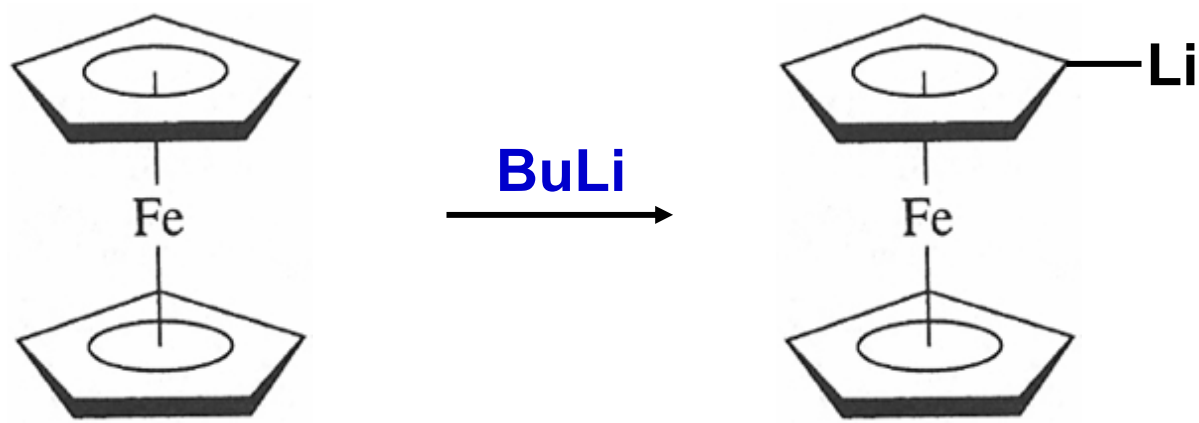
Εμπορικά διαθέσιμο.

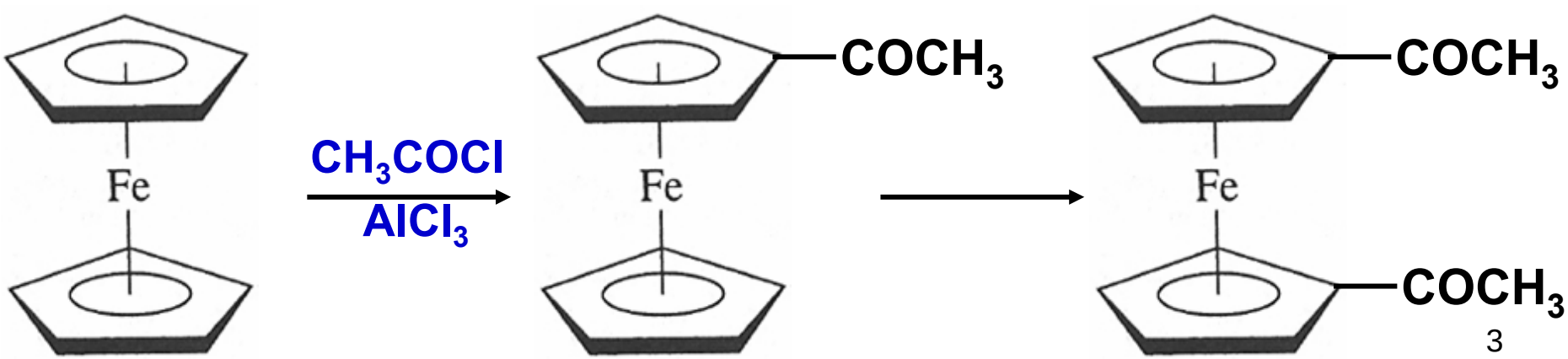
Μητρική ένωση χιλιάδων ενώσεων.

Cp δακτύλιοι: αρωματικός χαρακτήρας (~ βενζόλιο) ⇒ αντιδράσεις αρωματικής υποκατατάστασης

13. Μεταλλοκένια

Φερροκένιο: Χαρακτηριστικές αντιδράσεις αρωματικής υποκατάστασης





13. Μεταλλοκένια

Φερροκένιο: πολλές και ποικίλες εφαρμογές (λόγω οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων Fe και αρωματικότητας)

Πρόσθετο σε καύσιμα (μείωση καπνού, οικονομία σε καύσιμο)

Antinock agent (αντί $PbEt_4$)

Βελτιωτικό καυσίμων $\Leftarrow$ με την καύση του παράγει ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} $\Rightarrow$ με O_2 οξείδια Fe = προωθητές της αντίδρασης καύσης των RH.

Φερροκενικά παράγωγα:

(α) καταλύτες μεταφοράς e κατά τον σχηματισμό ενώσεων με ειδικές μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (μοριακοί διακόπτες).

(β) Βιοαισθητήρες (biosensors) (προσδιορισμός ποσοτήτων ενζύμων σε διάλυμα)

13. Μεταλλοκένια

Άλλα μεταλλοκένια

Γενική μέθοδος παρασκευής:

$$MCl_2 + 2NaC_5H_5 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2M + 2\ NaCl$$

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2M$ (M ≠ Fe) ⇒ ευαίσθητα στον αέρα ή πυροφόρα

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2V$ (βαναδοκένιο) : βιολετί στερεό, ευαίσθητο στον αέρα

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cr$ (χρωμοκένιο) : ερυθρό στερεό, ευαίσθητο στον αέρα

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Mn$ (μαγγανοκένιο) : καστανόχρωμο, στερεό, πυροφόρο
(στους 20°C πολυμερές, σε υψηλές T ~ φερροκένιο)

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co$ (κοβαλτοκένιο) : μαύρο στερεό, ευαίσθητο στον αέρα
19 e !! Οξείδωση ⇒ κατιόν $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^+$ (18 e)

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni$ (νικελοκένιο) : πράσινο στερεό
20 e !! Οξείδωση ⇒ κατιόν $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni^{2+}$ (18 e)

14. Σύμπλοκα με L = η^6-Αρένια

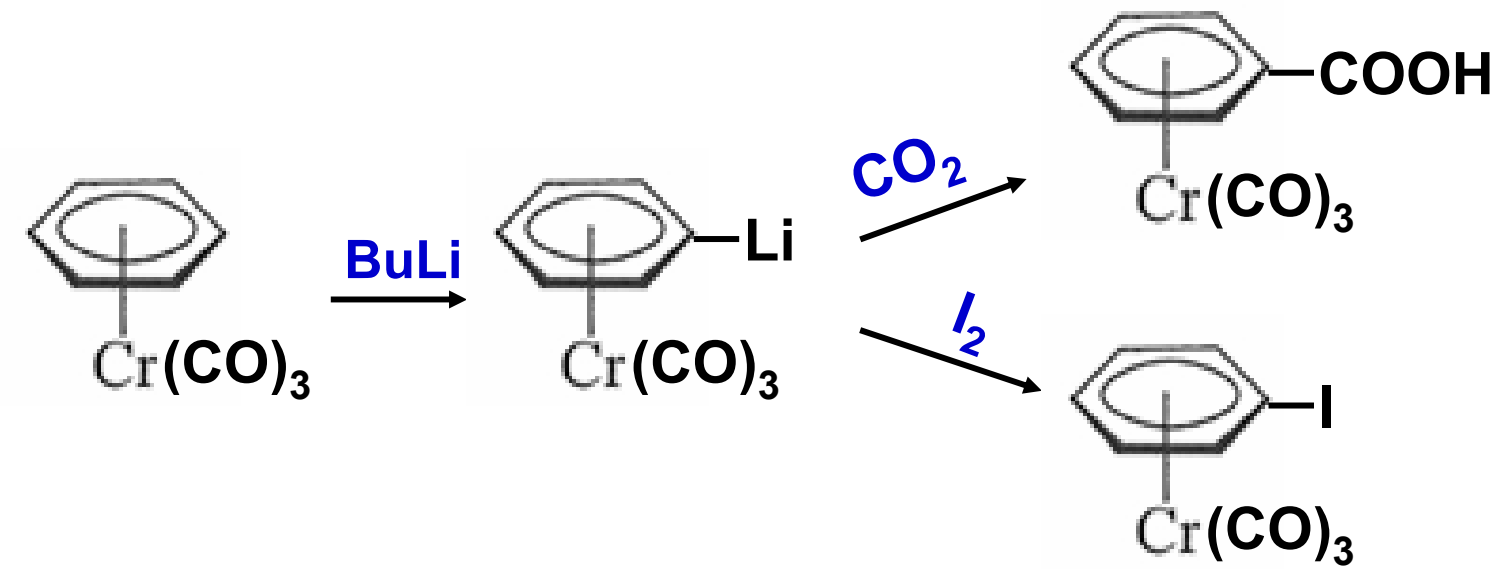
Βενζόλιο, τολουόλιο .. = δότες 6 e

Μέθοδος παρασκευής (από απλά ή υποκατεστημένα M-καρβονύλια):

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

(με ένα δακτύλιο ⇒ ενώσεις ημι-σάντουιτς)

Χαρακτηριστική αντίδραση: λιθίωση ⇒ αύξηση δραστικότητας αρενικού δακτυλίου επειδή οι ομάδες CO έλκουν e :



14. Σύμπλοκα με L = η^6-Αρένια

Αντικατάσταση CO από L = φωσφίνες κ.λπ.

$$(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3 + PPh_3 \rightarrow (\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_2PPh_3 + CO$$

Ενώσεις σάντουιτς [διβενζολιοχρώμιο(0)]
ή δις(η^6-βενζόλιο)χρώμιο(0)

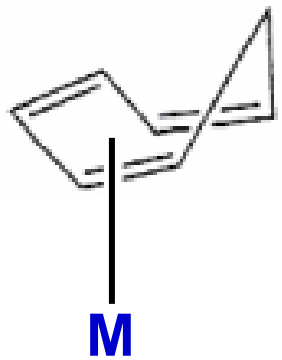
$$Cr + 2C_6H_6 \rightarrow (\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$$ **(co-condensation method)**

$(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2M$ (M = Cr, Mo, W) :
ευαίσθητα στον αέρα,
18 e,
καλυπτική διαμόρφωση
C–C : ελαφρώς μεγαλύτεροι από ό,τι στο βενζόλιο

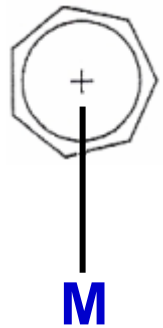
15. Σύμπλοκα με L = C_7H_8

Με ποιους τρόπους μπορεί να ενωθεί το κυκλοεπτατριένιο, C_7H_8, με ΜΜ;

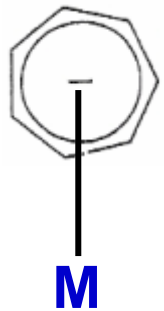
(α) Ως κλασικό η^6-κυκλοεπτατριένιο
Δίπλωση δακτυλίου, ομάδα CH_2 αντίθετα από το μέρος του Μ



(β) Ως κατιόν η^7- κυκλοεπτατριενύλιο, $C_7H_7^+$ (τροπύλιο)
αρωματικό, δακτύλιος επίπεδος, δότης 6 e, όπως στο (α)
Δεσμοί C – C ίδιο μήκος όλοι



(γ) Ως ανιόν η^7- κυκλοεπτατριενύλιο, $C_7H_7^-$
δότης 8 e !!!

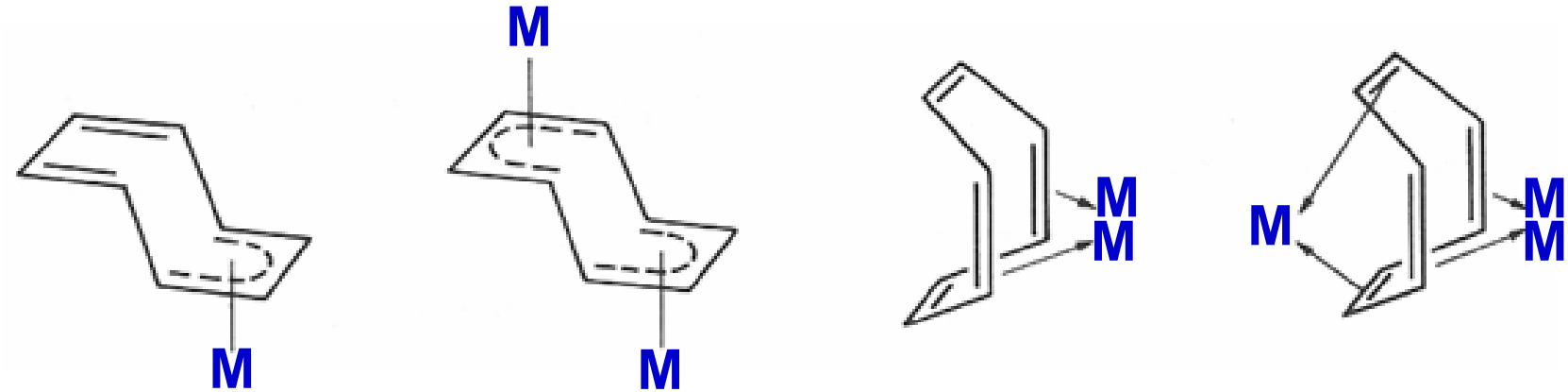


15. Σύμπλοκα με L = C_8H_8 (κυκλοοκτατετραένιο)

Με ποιους τρόπους μπορεί να ενωθεί το κυκλοοκτατετραένιο, C_8H_8, με ΜΜ;

(COT)

(α) Ως η^2-, η^4-, η^6- ομάδα (αναδίπλωση του δακτυλίου)



η^4 $\quad$ $2 \times \eta^4$ $\quad$ $2 \times \eta^2$ $\quad$ $2(2 \times \eta^2)$

(β) η^8-Σύνδεση ως διανιόν $C_8H_8^{2-}$ Δακτύλιος επίπεδος

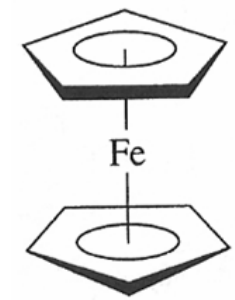
COT σύμπλοκα: με φωτοχημικές αντιδράσεις:

$$Fe(CO)_5 + C_8H_8 \xrightarrow{-2\ CO} (\eta^4\text{-}C_8H_8)Fe(CO)_3$$

16. Εσωτερική περιστροφή (Fluxionality)

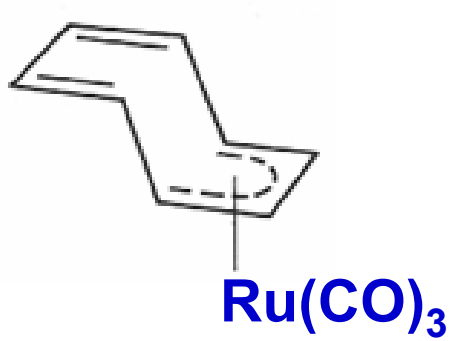
Σε σύμπλοκα ΜΜ με κυκλικά πολυένια.

Φερροκένιο: οι δύο δακτύλιοι περιστρέφονται με ταχύτητα ο ένας σε σχέση με τον άλλο



Γυροσκοπία δακτυλίου (ring whizzing)

Όταν το Μ συνδέεται με κάποια, αλλά όχι με όλα τα άτομα C ενός πολυενικού L



π.χ. (η^4-C_8H_8)$Ru(CO)_3$: το Ru αλλάζει συνεχώς την 4άδα ατόμων C με τα οποία συνδέεται ⇐ φάσμα ^{1}H-NMR

Σε 20°C ⇒ 1 οξεία κορυφή ⇒ ο L συνδέεται μέσω και των 8 C;

Με ελάττωση της T ⇒ 4 κορυφές (4 διαφορετικά περιβάλλοντα υδρογόνων για τον η^4 υποκεταστάτη)

Σε 20°C η γυροσκοπία δακτυλίου λαμβάνει χώρα τόσο γρήγορα ώστε δεν προλαβαίνει να καταγραφεί από το NMR.

17. ΟΕ στη βιομηχανική κατάλυση

ΟΕ : πολύ σημαντικές σε βιομηχανικές καταλυτικές διαδικασίες

1. Σύνθεση οξικού οξέος (Μέθοδος Monsanto, καταλύτης $[RhI_2(CO)_2]^-$

2. Πολυμερισμός αλκενίων (Μέθοδος Ziegler – Natta, $Al(CH_2CH_3)_3$ + $TiCl_4$, Νομπέλ Χημείας, 1963)

3. Υδρογόνωση αλκενίων (καταλύτης Wilkinson, $[RhCl(PPh_3)_3]$)

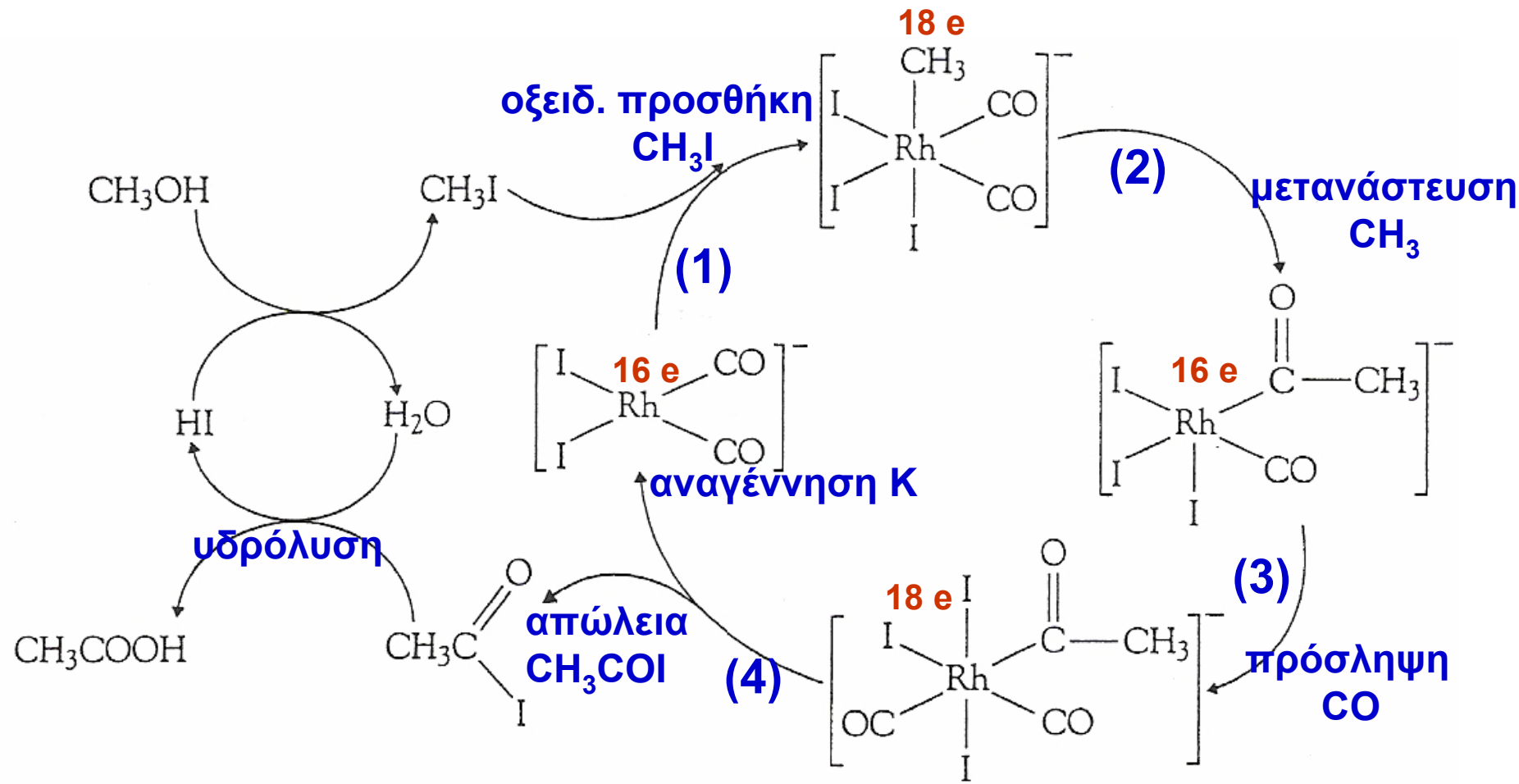
4. Υδροφορμυλίωση (προσθήκη CO και H_2 σε αλκένια παρουσία $Co_2(CO)_8$ $\Rightarrow$ παραγωγή αλδεϋδών $\Rightarrow$ αλκοόλες $\Rightarrow$ διαλύτες, πλαστικοποιητές, απορρυπαντικά ...

17. Οξικό οξύ (μέθοδος Monsanto)

Εφαρμογή σ' όλο τον κόσμο, > 1 εκατομμύριο τόνοι ετησίως.

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[RhI_2(CO)_2]^-} CH_3COOH$$

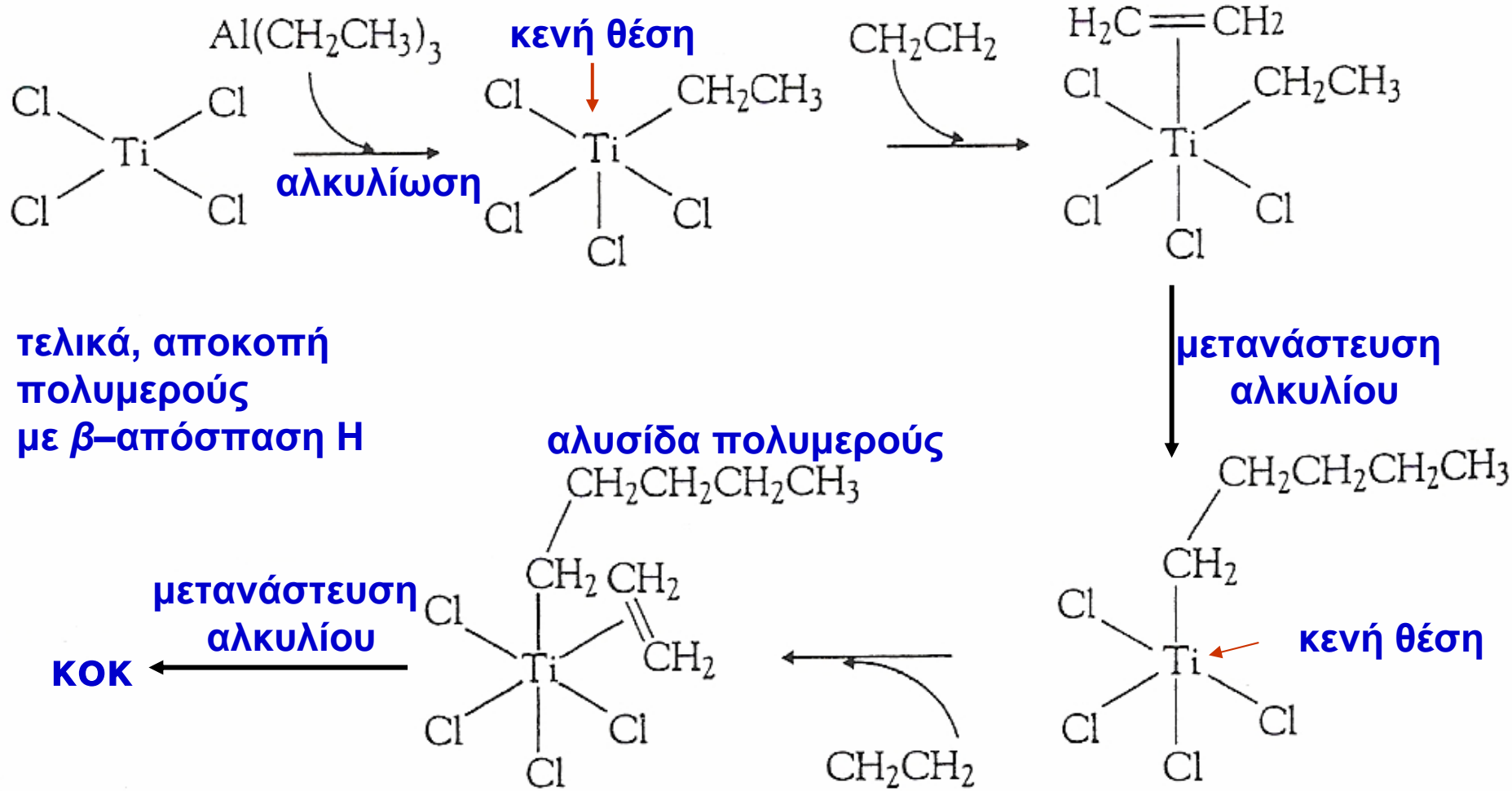
Κ: ένωση 16 e



17. Πολυμερισμός αλκενίων (μέθοδος Z-N)

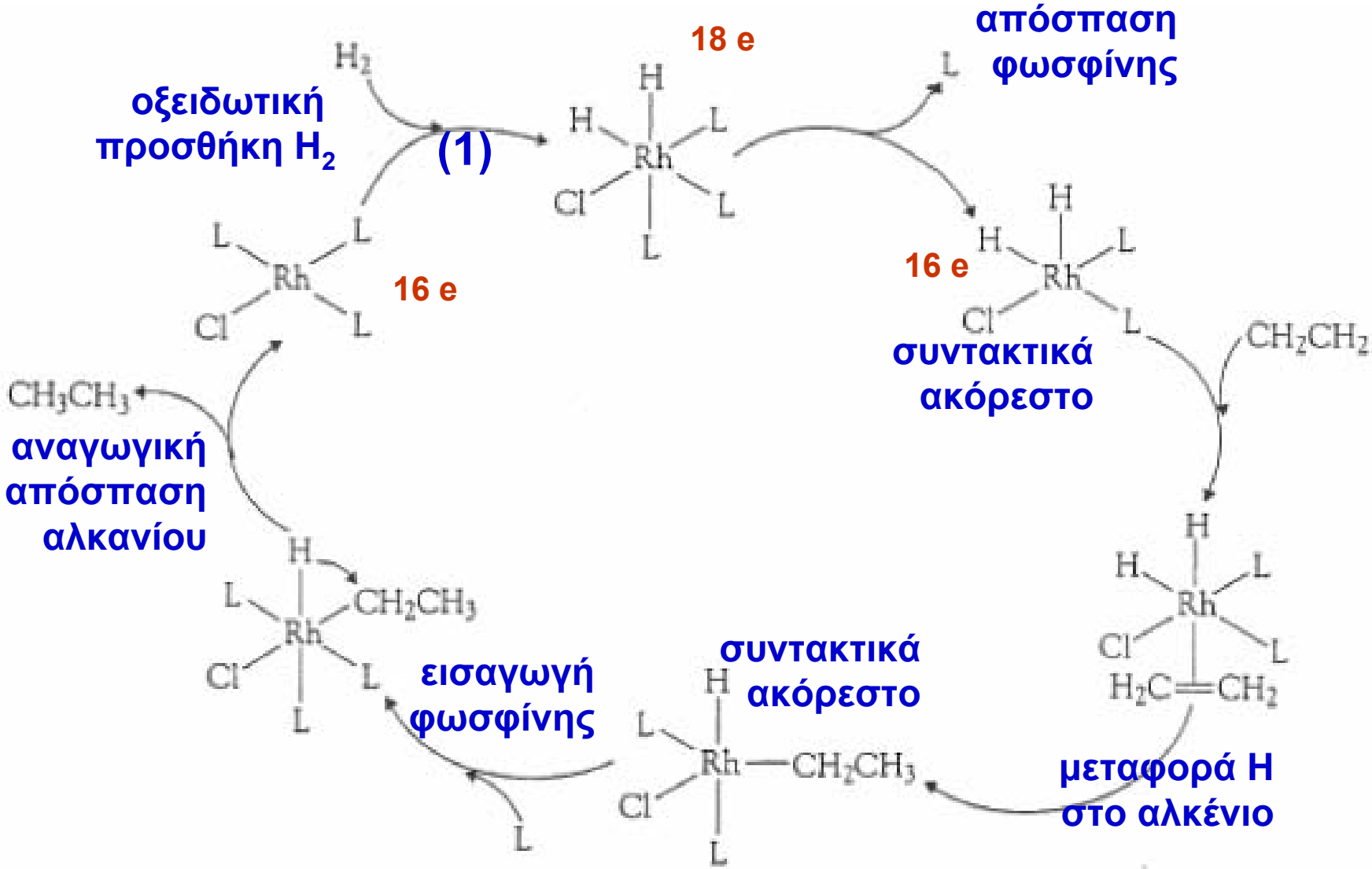
Στερεοειδικός πολυμερισμός ⇒ ισοτακτικά πολυμερή > 50 εκατομμύρια τόνοι πολυαλκενίων ετησίως.

Ετερογενής κατάλυση (Μηχανισμός Cosee – Arlmann)



17. Υδρογόνωση αλκενίων

Βιομηχανική σημασία: μαργαρίνη, φαρμακευτικά και πετροχημικά προϊόντα (Καταλύτης Wilkinson: $[RhCl(PPh_3)_3]$)

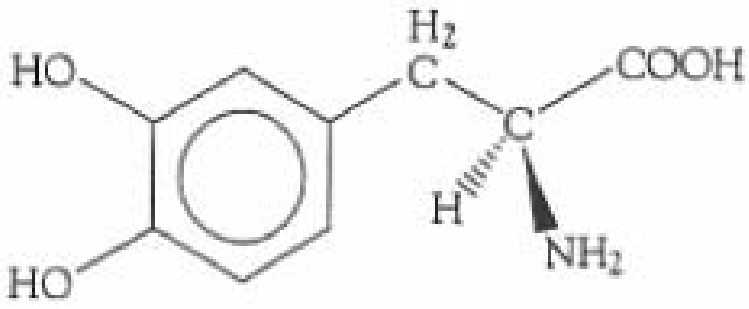


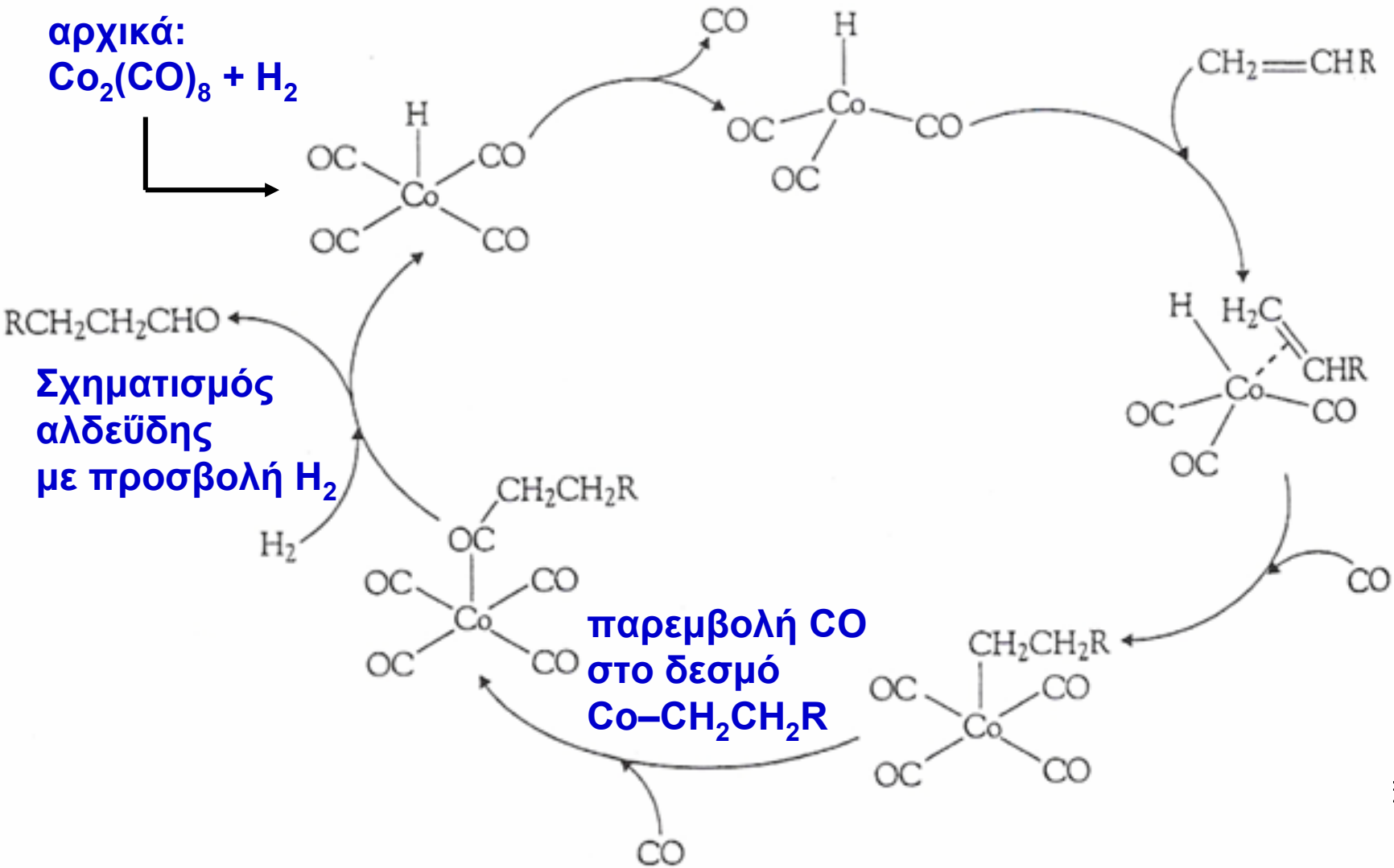
17. Υδρογόνωση αλκενίων

Καταλύτης Wilkinson: $[RhCl(PPh_3)_3]$

Τέτοιοι καταλύτες $\Rightarrow$ σε εναντιοεκλεκτικές αντιδράσεις $\Rightarrow$ χειρικά προϊόντα

Διαφορετικές ιδιότητες των εναντιομερών, π.χ. L-dopa (θεραπεία νόσου Parkinson)



17. Υδροφορμυλίωση

Υδροφορμυλίωση : προσθήκη CO και H_2 σε αλκένια παρουσία $Co_2(CO)_8$ ⇒ παραγωγή αλδεϋδών ⇒ αλκοόλες ⇒ διαλύτες, πλαστικοποιητές, απορρυπαντικά ... $RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$