Organometalni spojevi metala d-bloka

Zajkić, Hana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:400624

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Hana Zajkić

Organometalni spojevi metala *d*-bloka

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2020.

SAŽETAK

Organski spojevi koji posjeduju minimalno jednu kovalentnu vezu između atoma ugljika i atoma metala klasificiraju se kao organometalni spojevi. Metal u metalnim karbonilima istog koordinacijskog broja poput oksidacijskog stanja podliježe 18 – elektronskom pravilu. U slučaju istih orbitalnih karekteristika dva fragmenta klastera definiraju se kao izolobalna. Primjena izolobalnog odnosa uzmeđu klastera na Wade-ovo pravilo omogućava njegovu primjenu pri brojanju elektrona jednostavnih organometalnih spojeva. Mingosovo pravilo nalazi primjenu pri brojanju ukupnog broja valentnih elektrona polinuklearnih organometalnih spojeva u slučaju kada se Wade-ovim pravilom isti ne mogu strukturno opisati. Najvažnije organometalne reakcije su β-hidrogen eliminacija, α-hidrogen apstrakcija, supstitucija CO ligand, migracija vodika i alkila te oksidativna adicija.

Ključne riječi: organometalni spojevi, metal, ligand, *d*-blok

ABSTRACT

Organic compounds that have at least one covalent bond between carbon atoms and metal atoms are classified as organometallic compounds. Metal in metal carbonyls of the same coordination number as oxidation state is subject to an 18- electron rule. In the case od the same orbital characteristics, 2 cluster fragments are defined as isolobal. The application of the isolobal relationship between clusters to the Wade rule allows it to be applied in the case of counting electrons of simple organometallic compounds. The Mingos rule finds application in counting the total number of valent electrons of polynuclear organometallic compounds when the Wade rule can not structurally describe them. The most important organometall reactions are: β-hydrogen elimination, α-hydrogen abstraction, CO ligand substitution, hydrogen and alkyl migration and oxidative addition.

Keywords: organometallic compounds, metal, ligand, *d*-block

Sadržaj

1.UVOD 1
2.LITERATURNI DIO 2
2.1.18-ELEKTRONSKO PRAVILO 2
2.1.1.METALNI KARBONILI 3
2.1.2.SINTEZA I FIZIKALNA SVOJSTVA 4
2.2.IZOLOBALNI PRINCIP I PRIMJENA WADE-OVOG PRAVILA 5
2.3.UKUPAN BROJ VALENTNIH ELEKTRONA U *d*-BLOKU ORGANOMETALNIH KLASTERA 6
2.3.1.STRUKTURE S JEDNOSTAVNOM KRISTALNOM REŠETKOM 6
2.3.2.KONDENZIRANE STRUKTURE 8
2.3.3.OGRANIČENJA SHEMA ZA BROJANJE UKUPNIH VALENCIJA 9
2.4.TIPOVI ORGANOMETALNIH REAKCIJA 9
2.4.1.*ß*-HIDROGEN ELIMINACIJA 10
2.4.2.*α*-HIDROGEN APSTRAKCIJA 10
2.4.3.SUPSTITUCIJA CO LIGANDA 10
2.4.4.MIGRACIJA VODIKA I ALKILA 11
2.4.5.OKSIDATIVNA ADICIJA 12
2.5.ALKILNI, ARILNI, ALKENSKI I ALKINSKI KOMPLEKSI 13
2.5.1.ALKENSKI LIGANDI 13
2.5.2.ALKINSKI LIGANDI 14
2.6.ALIL I BUTA-1,3-DIEN KOMPLEKSI 14
2.6.1.ALIL I SRODNI KOMPLEKSI 14
2.6.2.BUTA-1,3-DIEN I SRODNI KOMPLEKSI 15
2.7.KOMPLEKSI KARBENA I KARBINA 16
3.ZAKLJUČAK 17
4.LITERATURNI IZVORI 18

1.UVOD

Organometalni spojevi su organski spojevi koji uključuju minimalno jednu ugljik-metal vezu (C-M). Stabilnost im opada porastom temperature, toksični su te izrazito reaktivni. Prijelazni metali u periodnom sustavu nalaze se od 3. do 12. skupine, popunjavaju *d* – podljuske pa iz tog razloga nose i naziv *d* – elementi. U organskoj sintezi oragnometalni spojevi metala *d*-bloka imaju ulogu specifičnih reagensa. Glavna razlika organometalnih spojeva metala *d*- bloka od organometalnih spojeva glavnih metala je što uz σ- vezu također imaju π- ili σ-veze. [1,2]

Cilj ovog završnog rada je pobliže predstaviti svojstva i pravila kojima podliježu organometalni spojevi metala *d*-bloka.

2.LITERATURNI DIO

2.1.18-ELEKTRONSKO PRAVILO

Kod atoma plemenitih plinova popunjene su sve valentne orbitale, a kao posljedica toga je nastanak kemijski stabilnih i inertnih spojeva. Za razliku od plemenitih plinova kod prijelaznih metala popunjavanjem njihovih valentnih orbitala nastaju nereaktivni kompleksi. Kako bi atomi prijelaznih metala ostvarili stabilnu elektronsku konfiguraciju moraju sadržavati 18 elektrona. To se događa po 18-elektronskom pravilu ili pravilu efektivnog atomskog broja. Metal koji ima koordinacijski broj isti kao njegovo oksidacijsko stanje je posljedica prethodnog pravila. Vrijedi za metalne karbonile te je vrlo važno kako bi se predvidjela struktura i stehiometrija kovalentnih spojeva te prikazala kinetička stabilnost kompleksa. U pravilu su iskorištene sve valentne orbitale metala te nema praznih orbitala niskih energija. Većina organometalnih spojeva metala *d*-bloka se ponaša u skladu sa 18-elektronskim pravilom. Ligandi se tretiraju kao neutralni entiteti kako bi se izbjeglo dodjeljivanje oksidacijskog stanja metalnom atomu pri brojanju elektrona. Za nulto oksidacijsko stanje broj valentnih elektrona jednak je broju skupine u kojoj se metalni atom nalazi (npr. Fe=8, Cr=6). [3,4]

2.1.1.METALNI KARBONILI

Nestabilni karbonili dobiveni su matričnom izolacijom, odnosno djelovanjem CO na metalne atome u matrici plemenitih plinova pri izrazito niskoj temperaturi ili fotolizom stabilnih metalnih karbonila pri sličnim uvjetima. Neki od primjera karbonila dobivenih ovim načinom su: $Ni(CO)_3$, $Pt(CO)_4$, $Ag_2(CO)_6$ i $Fe(CO)_3$. U **Tablici 1**. prikazana je lista neutralnih stabilnih metalnih karbonila koji sadrže ≤ 6 metalnih atoma. [3]

Tablica 1. Neutralni metalni karbonili metala d-bloka [3]

Broj skupine	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Prvi red metala	**$V(CO)_6$**	**$Cr(CO)_6$**	**$Mn_2(CO)_{10}$**	**$Fe(CO)_5$** **$Fe_2(CO)_9$** **$Fe3(CO)_{12}$**	**$Co_2(CO)_8$** **$Co_4(CO)_{12}$** **$Co_6(CO)_{16}$**	**$Ni(CO)_4$**
Drugi red metala		**$Mo(CO)_6$**	**$Te_2(CO)_{10}$**	**$Ru(CO)_5$** **$Ru_3(CO)_{12}$**	**$Rh_4(CO)_{12}$** **$Rh_6(CO)_{16}$**	
Treći red metala		**$W(CO)_6$**	**$Re_2(CO)_{10}$**	**$Os(CO)_5$** **$Os_3(CO)_{12}$**	**$Ir_4(CO)_{12}$** **$Ir_6(CO)_{16}$**	

2.1.2.SINTEZA I FIZIKALNA SVOJSTVA

Jedini karbonili dobiveni djelovanjem CO na fino dispergirani metal su toksični $Ni(CO)_4$ i $Fe(CO)_5$. Sinteza $Ni(CO)_4$ odvija se pri uvjetima od 298 K i 1 bara što je prikazano jednadžbom 2.1.2.1. za razliku od $Fe(CO)_5$ čija se sinteza odvija ispod 200 bara i temperaturi od 420 do 520 K prikazano jednadžbom 2.1.2.2. Glavni uvjet ove metode je smanjeno oksidacijsko stanje kako bi se omogućilo vezanje ugljikovog monoksida na metalni centar. [1,3]

$$Ni_{(s)} + 4CO_{(g)} \xrightarrow[1atm]{30°C} Ni(CO)_{4\ (l)} \qquad \text{Jednadžba 2.1.2.1.}$$

$$Fe_{(s)} + 5CO_{(g)} \xrightarrow[200atm]{200°C} Fe(CO)_{5\ (l)} \qquad \text{Jednadžba 2.1.2.2}$$

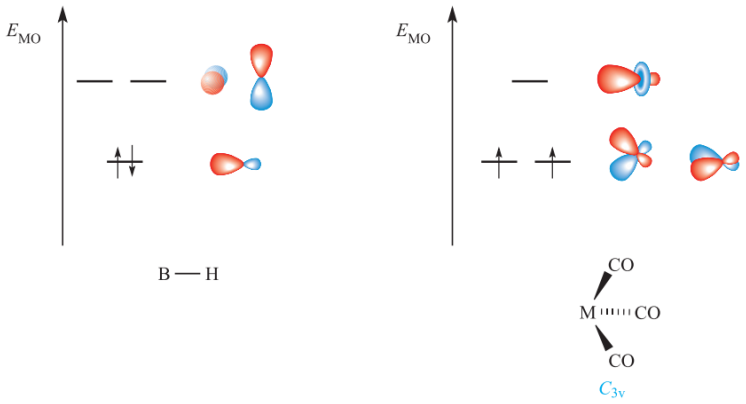
Sinteza jednostavnih metalnih karbonila odvija se reduktivnom karbonilacijom, odnosno djelovanjem ugljikovog monoksida i reducensa na metalnom oksidu, halogenidu ili drugim spojevima pri povišenom tlaku. Ova metoda se primjenjuje većinom na spojeve s višim oksidacijskim stanjem metalnog centra. Započinje reduciranjem metalnog centra u niže oksidacijsko stanje prije vezanja ugljikovog monoksida kako bi nastao metalni karbonilni spoj prikazan jednadžbom 2.1.2.3.[1,3]

$$Re_2O_{7(s)} + 17CO_{(g)} \xrightarrow[350atm]{250°C} Re_2(CO)_{10} + 7CO_{2\ (g)} \qquad \text{Jednadžba 2.1.2.3.}$$

Većina metalnih karbonila se nalazi u tekućem agregacijskom stanju ili u obliku hlapljivih krutina. Topivi su u organskim otapalima poput acetona, benzena, ledene octene kiseline i drugih. Svi karbonili su termodinamički nestabilni, ali njihova brzina oksidacije u zraku se razlikuje. Primjer spojeva brze oksidacije čije pare u kombinaciji sa zrakom tvore eksplozivne smjese su $Fe(CO)_5$ i $Ni(CO)_4$. Za razliku od prethodnih spojeva, spojevi kemijske formule $M(CO)_6$ (M=W, Cr, Mo) oksidiraju uz zagrijavanje. [1,3]

2.2.IZOLOBALNI PRINCIP I PRIMJENA WADE-OVOG PRAVILA

Posjedujući iste karakteristike orbitala poput istog broja dostupnih elektrona pri formiranju klaster veze, sličnog energetskog stanja te jednake simetrije, dva fragmenta klastera se definiraju kao izolobalna. Wade-ovo pravilo se primjenjuje pri brojanju elektrona složenijih spojeva, a ako se u obzir uzme izolobalni odnos između klastera ova metoda se može primijeniti i na jednostavnije organometalne spojeve. Na **Slici 1.** su prikazane granične molekulske orbitale fragmenta BH i C_{3v} fragmenta $M(CO)_3$ M=(Fe, Ru, Os) iste simetrije i jednakog broja elektrona. [3]



Slika 1. Granične molekulske orbitale C_{3v} simetrije $M(CO)_3$ i BH [3]

Izolobalni odnos BH i C_{3v} $M(CO)_3$ omogućava zamjenu BH jedinica s $Ru(CO)_3$, $Fe(CO)_3$ ili $Os(CO)_3$ fragmentima u klasteru borana. Primjer prethodno objašnjenog je prijelaz $[B_6H_6]^{2-}$ u $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$. Prema Wade-ovom pravilu $[B_6H_6]^{2-}$ pripada zatvorenom klasteru sa 7 elektronskih parova, a $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ zatvorenoj vrsti, te oba imaju oktaedarsku strukturu. Do uklanjanja ili dodavanja elektrona na granicu molekulskih orbitala dolazi pri pomicanju lijevo ili desno od 8 skupine. Posljedica dodavanja CO liganda je dodatak 2 elektrona, a uklanjanjem CO liganda dolazi do uklanjanja 2 elektrona. Broj dostupnih elektrona mijenja se promjenom liganada. Kako bi se odredio broj elektrona za pojedine fragmente koristi se jednadžba $x = v + n - 12$, a primjena na određene fragmente prikazana je u **Tablici 2**. Primjena ovih brojeva korištena je u Wade-ovom pravilu. [3]

Tablica 2. Broj elektrona (x u formuli) namijenjenih klasterskim vezama u određenim fragmentima. [3]

Fragmenti klastera	Skupina 6: Cr, Mo, W	Skupina 7: Mn, Te, Re	Skupina 8: Fe, Ru, Os	Skupina 9: Co, Rh, Ir
$M(CO)_2$	-2	-1	0	1
$M(CO)_3$	0	1	2	3
$M(CO)_4$	2	3	4	5
$M(\eta^5\text{-}C_5H_5)$	-1	0	1	2
$M(\eta^6\text{-}C_6H_6)$	0	1	2	3
$M(CO)_2(PR_3)$	0	1	2	3

Primjeri izolobalnih parova metalnih karbonila i fragmenata ugljikovodika su:

- $Fe(CO)_4$ i CH_2
- $Co(CO)_3$ i CH
- $Mn(CO)_5$ i CH_3

2.3.UKUPAN BROJ VALENTNIH ELEKTRONA U *d*-BLOKU ORGANOMETALNIH KLASTERA

Koristeći Wade-ovo pravilo većina struktura polinuklearnih organometalnih spojeva ne može se prikladno opisati te se sukladno tome primjenjuje se Mingos-ovo pravilo pri brojanju ukupnog broja valentnih elektrona. [3]

2.3.1.STRUKTURE S JEDNOSTAVNOM KRISTALNOM REŠETKOM

Metalna struktura s jednostavnom kristalnom rešetkom koja ima niski stupanj oksidacije posjeduje karakterističan broj valentnih elektrona koje primjenjujemo za racionalizaciju njihovih struktura. Organometalni kompleksi trokutaste strukture sadrže 48 valentnih elektrona. Primjer takvog kompleksa:

$Ru_3(CO)_{12}$ ima (3x8) + (12x2) = 48 valentnih elektrona [3]

Slično tome metalne strukture tetraedarske ili oktaedarske strukture sadržavaju 60 odnosno 86 valentnih elektrona. Primjer tetraedarskog kompleksa:

$Ir_4(CO)_{12}$ ima (4x9) + (12x2) = 60 valentnih elektrona

Primjer oktaedarskog kompleksa:

$Ru_6(CO)_{17}C$ ima (6x8) + (17x2) + 4 = 86 valentnih elektrona

Na **Slici 2.** prikazan je ukupan broj valentnih elektrona određenih metalnih klastera niskog oksidacijskog stanja. [3]

Slika 2. Broj valentnih elektrona određenih metalnih klastera [3]

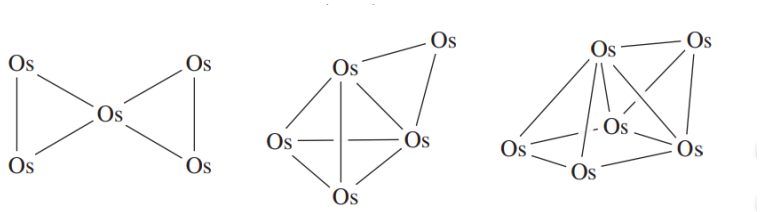
Cluster framework	Diagrammatic representation of the cage	Valence electron count
Triangle		48
Tetrahedron		60
Butterfly, or planar raft of four atoms		62
Square		64
Trigonal bipyramid		72
Square-based pyramid		74
Octahedron		86
Trigonal prism		90

2.3.2.KONDENZIRANE STRUKTURE

Jedinice podskupina klastera povezane su preko zajedničkog M atoma, M-M rubova ili M3 ploha. Ukupni broj valentnih elektrona kondenzirane strukture računa se kao razlika ukupnog broja elektrona i broja podijeljenih elektrona. Brojevi koje treba oduzeti su:

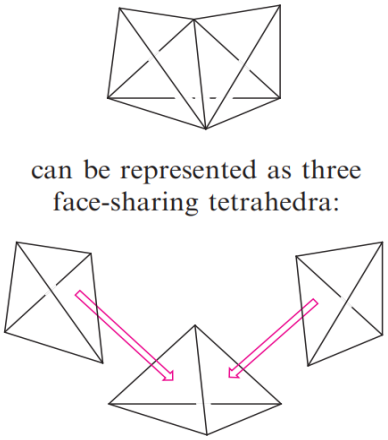
- 18 elektrona za zajednički M atom
- 34 elektrona za zajedničke M-M rubove
- 48 elektrona za zajedničku M3 plohu

Primjeri takvih kompleksa su: $H_2Os_5(CO)_{16}$, $Os_5(CO)_{19}$ i $H_2Os_6(CO)_{18}$ prikazani na **Slici 3.** [3]



Slika 3. Kondenzirane strukture kompleksnih spojeva [3]

$Os_6(CO)_{18}$ pripada tipu kondenzirane strukture odnosno sadrži zajedničke 3 plohe koje tvore tetraedar kao što je prikazano na **Slici 4.** [3]

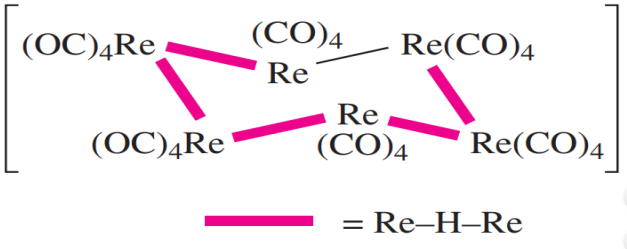


Slika 4. Kondenzirana struktura $Os_6(CO)_{18}$ [3]

Broj valentnih elektrona za ta tri tetraedra iznosi 3x60=180. Svaka zajednička ploha sadrži 48 elektrona. Za tri povezana tetraedara broj valentnih elektrona iznosi 180 - (2 x 48) = 84, a ukupni broj valentnih elektrona u kompleksu $Os_6(CO)_{18}$ iznosi (6 x 8) + (18 x 2) = 84 [3]

2.3.3.OGRANIČENJA SHEMA ZA BROJANJE UKUPNIH VALENCIJA

Broj elektrona koji su dostupni za neke klastere npr. Rh_x vrste, ne mora odgovarati broju elektrona potrebnom za odgovarajuću strukturu. Primjer Rh_x spoja je $[Rh_5(CO)_{15}]^-$ koji sadrži 4 više valentna elektrona nego što je potrebno za trigonalnu bipiramidnu Rh_5- jezgru. Posljedica dodatnih elektrona je produljenje Rh-Rh veze što se zaključuje iz raspona rubova. Šest rubova je u rasponu od 292 do 303 pm, a tri su u rasponu od 273 do 274 pm. Spoj $[Rh_9(CO)_{19}]^{3-}$ sadržava 122 dostupna elektrona dok su za Rh_9- jezgru potrebna 124 elektrona. Primjer strukture otvorenog klastera prepoznaje se kod $[H_5Re_6(CO)_{24}]^-$, Re_6 jedinica sadrži prsten poput cikloheksana s konformacijom stolice prikazano na **Slici 5**. Hoće li klaster biti otvorenog ili zatvorenog tipa, iako Re jezgra podliježe pravilu od 18 elektrona, ne može se predvidjeti. [3]



Slika 5. Struktura $[H_5Re_6(CO)_{24}]^-$ [3]

2.4.TIPOVI ORGANOMETALNIH REAKCIJA

Glavne vrste transformacija liganda u metalnim centrima organometalnih spojeva su: reduktivna eliminacija, β-hidrogen eliminacija, α-hidrogen apstrakcija, supstitucija CO liganda, migracija vodika i alkila, te oksidativna adicija. [3]

2.4.1.*β*-HIDROGEN ELIMINACIJA

Dolazi do prijenosa *β*-H atoma alkilne skupine na metal, te prijelaza u *Π*-alken iz *α*-alkilne skupine što aktivira C-H vezu. Ovim tipom reakcije moguća je razgradnja metalnog alkilnog kompleksa. Reakciju ometaju ili sprečavaju koordinacijski zasićen središnji metalni atom, steričke smetnje i priprema derivata alkina uz odsustvo *β*-vodikovog atoma. Metilni derivati nisu nužno stabilni, ali su stabilniji od etilnih derivata te ne dolazi do njihove razgradnje putem *β*- hidrogen eliminacije. Neki od primjera tih derivata su: CH_2Ph, CH_2CMe_3 i CH_2CMe_3. [3]

2.4.2.*α*-HIDROGEN APSTRAKCIJA

α-hidrogen apstrakciji podliježu metalni kompleksi *d*-bloka koji sadrže jedan ili dva vodikova atoma, te kao produkti nastaju kompleksi alkilidena ili alkilidina. [3]

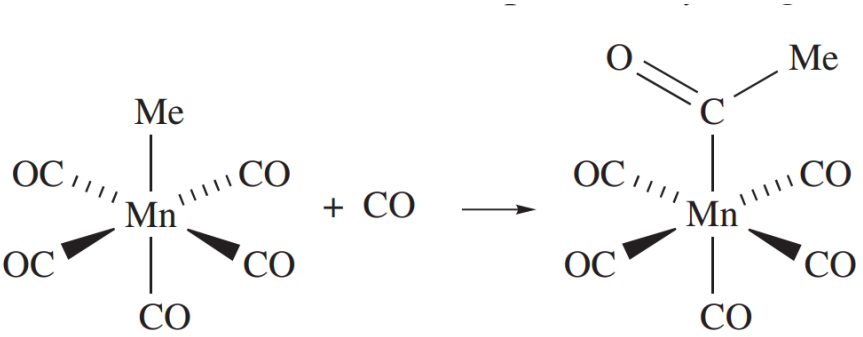
2.4.3.SUPSTITUCIJA CO LIGANDA

Toplinskom ili fotokemijskom aktivacijom dolazi do supstitucije CO liganda te se na njegovo mjesto veže donor 2 elektrona. Reakcija se može odvijati izravno između dolaznog liganda i metalnog karbonila ili zamjenom CO liganda sa slabijim ligandom poput THF. Koraci supstitucije su disocijativni. Odlazeći ligand stvara koordinacijski nezasićeni metalni centar sa 16 elektrona. Kako bi se zadovoljilo pravilo od 18-elektrona novi 2-elektronski ligand dolazi na slobodno mjesto. Natjecanje liganada za koordinaciju nezasićenog metalnog centra sa 16 elektrona može omesti suvišak dolaznog liganda.
Na primjeru jednadžbe 2.4.3.1. prikazana je višestruka supstitucija s dvoelektronskim donorima. [3]

$$Fe(CO)_5 + \text{pristup } PMe_3 \xrightarrow{h\nu} Fe(CO)_3(PMe_3)_2 + 2CO \qquad \text{Jednadžba 2.4.3.1.}$$

2.4.4.MIGRACIJA VODIKA I ALKILA

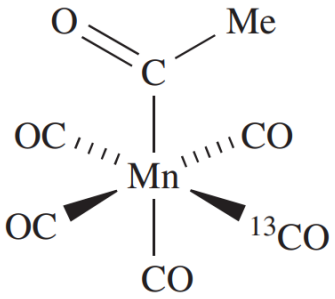
Primjer reakcije migracije alkila prikazan je na **Slici 6.**, drugi naziv ove reakcije je CO umetanje. [3]



Slika 6. Reakcija migracije alkila [3]

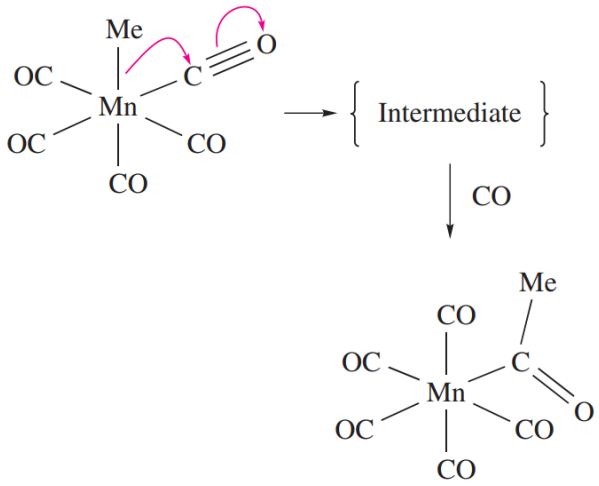
U toj reakciji dolazi do prijenosa alkilne skupine unutar molekule na ugljikov atom CO skupine koja se u odnosu na izvorno alkilno mjesto nalazi u *cis* položaju. Alkilna skupina napušta svoje koordinacijsko mjesto, a CO dolazi na isto. [3]

Ako se reakcija provodi uz pomoć ^{13}CO koji ne završava u acilnoj skupini ili u *trans* položaju u odnosu na nju nastaje produkt prikazan na **Slici 7.** [3]



Slika 7. Izolirani produkt reakcije [3]

Shema ukupne reakcije je prikazana na **Slici 8.**



Slika 8. Ukupna reakcija [3]

Međuprodukt je koordinacijski nezasićen te bi u prisustvu otapala došlo do njegove stabilizacije. U uvjetima bez otapala međuprodukt nema čvrstu stehiometriju što je suprotno uvjetima pri *cis* konfiguraciji između acilne skupine i dolaznog CO. Pri migraciji alkila ne mora doći do formiranja acilnih skupina. Rezultat alkilne migracije je rast ugljikovog lanca. [3]

2.4.5.OKSIDATIVNA ADICIJA

Važan korak organometalne sinteze je oksidativna adicija, a ona uključuje: povećanje koordinacijskog broja metala, oksidaciju metalnog centra i dodavanje molekule XY pri čemu dolazi do cijepanja veze između X-Y. Početkom oksidativne adicije nastaje produkt cis položaja, u slučaju izoliranja ili preslagivanja liganda, produkt može sadržavati dodatne skupine u trans ili cis položaju. Suprotno oksidativnoj adiciji je reakcija reduktivne eliminacije u kojoj nastaje aldehid iz acilne skupine. [3]

2.5.ALKILNI, ARILNI, ALKENSKI I ALKINSKI KOMPLEKSI

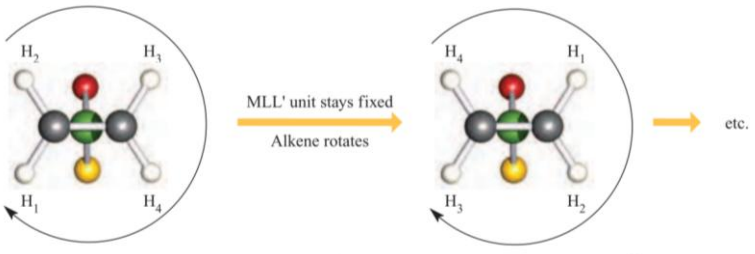
Podrijetlo sigma vezanih organskih derivata je kinetičko. Alkenski kompleksi su produkt β- eliminacije titan alkilnih kompleksa. Kod dobivanja alkilnih i arilnih derivata na tijek reakcije utječe izbor sredstva za alkiliranje. Primjer takvog sredstva je litijev metoksid, LiMe, (reakcija 2.5.1.), a kada bi bio korišten umjesto $ZnMe_2$ u reakciji 2.5.2. reducirao bi MoF_6. [3]

$$TiCl_4 + 4LiMe \xrightarrow{u\ Et_2O,\ 193\ K} TiMe_4 + 4LiCl \qquad \text{Jednadžba 2.5.1.}$$

$$MoMe_6 \xrightarrow{Et_2O,\ 143\ K} MoMe_6 + 3ZnF_2 \qquad \text{Jednadžba 2.5.2.}$$

2.5.1.ALKENSKI LIGANDI

Istiskivanjem CO ili halogenidnog iona alkenom nastaju kompleksi alkena. Zeisova sol pripada jednom od prvih opisanih organometalnih spojeva, a nastajanje katalizira $SnCl_2$ sa intermedijerom $[PtCl_3(SnCl_3)]^{2-}$. Kvadratno planarni Pt(II) centar nalazi se u $[PtCl_3(SnCl_3)]^-$ ionu. U čvrstom stanju ligand etena se nalazi u okomitom položaju u odnosu na koordinaciju kvadratne ravnine te na taj način svodi steričke smetnje na minimum. Derivati fulerena pripadaju kompleksima alkena te C_{60} kavez ima ulogu poliena sa lokaliziranim C≡C vezama. Jednadžba prikazuje nastanak prvog kompleksa fulerena od titana zamjenom alkina fulerenom. Kompleksi alkena u otopini su fluksionalni te dolazi do njihove rotacije kao što je prikazano na **Slici 9.** [3]



Slika 9. Shematski prikaz rotacije kompleksa alkena [3]

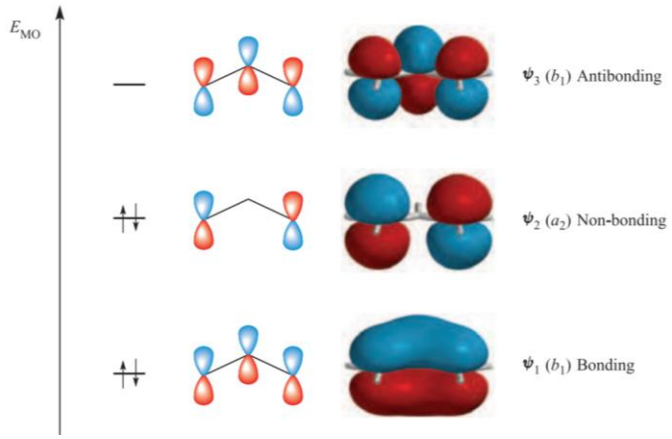
2.5.2.ALKINSKI LIGANDI

Alkin RC≡CR je potencijalan donor 2 ili 4 elektrona te sadrži dvije potpuno okupirane π- molekulske orbitale. Duljina C≡C veze ovisi o načinu vezanja u kompleksima alkina, a približno iznosi 124-137 pm. Za razliku od kompleksa duljina C-C veze kod slobodnih alkina iznosi 120 pm. [3]

2.6.ALIL I BUTA-1,3-DIEN KOMPLEKSI

2.6.1.ALIL I SRODNI KOMPLEKSI

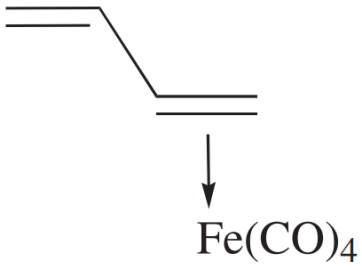
Deprotonacijom koordiniranog propena tj. protoniranjem koordiniranog buta-1,3-diena sintetiziraju se alilni ligandi. Reakcijama koje se odvijaju preko vezanih međuprodukata uz eliminaciju ugljikovog monoksida također mogu nastati alilni ligandi i srodni kompleksi. Na **Slici 10.** su prikazane tri molekulske orbitale korištene pri vezanju alilnog liganda na metalni centar.[3]

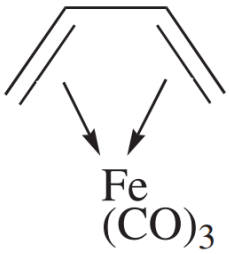


Slika 10. Tri π-molekulske orbitale alilnog aniona [3]

2.6.2.BUTA-1,3-DIEN I SRODNI KOMPLEKSI

Gubitkom CO iz kompleksa prikazanog na **Slici 11.** nastaje koordinirani dien koji ne podliježe Diels-Alderovoj reakciji, a njegova je struktura prikazana na **Slici 12.** [3]

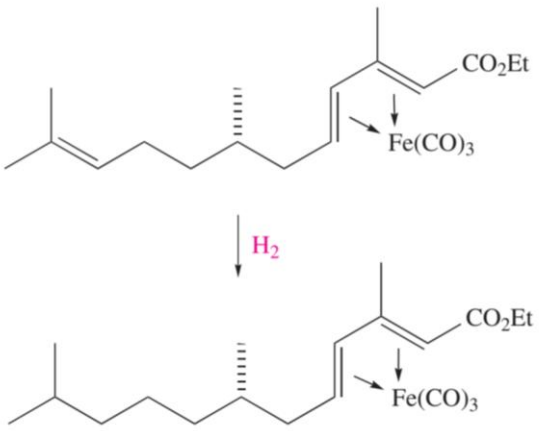




Slika 11. Kompleks nastao fotolizom $Fe(CO)_5$ [3]

Slika 12. Koordinirani dien [3]

Udaljenost Fe atoma od svakog C atoma u ligandu je ista. Željezo trikarbonilni kompleksi 1,3-diena su stabilni pri različitim uvjetima i bitni pri organskoj sintezi. $Fe(CO)_3$ skupina štiti funkciju diena te omogućava odvijanje reakcije na drugim dijelovima molekule što je prikazano na **Slici 13.** [3]

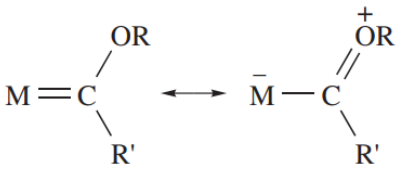


Slika 13. Prikaz reakcije u kojoj $Fe(CO)_3$ ima funkciju zaštitne skupine [3]

Prisutnost $Fe(CO)_3$ skupine omogućava nukleofilni napad na koordinirani dien, odnosno na njegovu udaljeniju stranu od metalnog centra. U završnom koraku reakcije može doći do uklanjanja organskog liganda. [3]

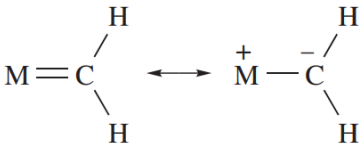
2.7.KOMPLEKSI KARBENA I KARBINA

Karbeni Fischerovog tipa sadrže heteroatom, metal niskog oksidacijskog stupnja i elektrofilni centar karbena. Nastaju reakcijom nukleofilnog napada na karbonilni C atom nakon čega dolazi do alkilacije. Vezanje Fischerovog kompleksa karbena prikazano je rezonancijski na **Slici 14**. [3]



Slika 14. Rezonancijski prikaz vezanja Fischerovog kompleksa karbena [3]

Karbeni Schrockovog tipa sadrže metal visokog oksidacijskog stanja te imaju nukleofilni karakter. Ova vrsta kompleksa karbena je prikazana rezonancijskim parom na **Slici 15.** [3]



Slika 15. Rezonancijski prikaz karbena Schrockovog tipa [3]

Karbinski kompleksi metala *d*-bloka nastaju reakcijom Lewisovih kiselina i Fischerovih karbenskih kompleksa, te su vrlo nestabilni spojevi koji pri raspadu oslobađaju RC≡CR. [3]

3.ZAKLJUČAK

Organometalni spojevi metala *d*-bloka klasificiraju se prema ligandima sadržanima u spoju. Za sistematizaciju liganada koristi se broj elektrona koji doprinose u metal-ligand vezu. Sve metal-ligand veze smatraju se kovalentnima pri brojanju elektrona. Metalni atom teži stabilnoj elektronskoj konfiguraciji, a to postiže koristeći 18-elektronsko pravilo koje ima iznimnu važnost za predviđanje strukture i stehiometrije najčešće kovalentnih spojeva. Ugljikov monoksid gradi veliki broj kompleksa s metalima *d*-bloka. Dva fragmenta klastera definiramo kao izolobalna ako posjeduju iste karakteristike orbitala. Uzimajući izolobalni odnos u obzir pri korištenju Wade-ovog pravila ono se može koristiti u slučaju brojanja elektrona jednostavnih organometalnih spojeva. Mingos-ovo pravilo nalazi primjenu kod polinuklearnih organometalnih spojeva čija se struktura ne može opisati Wade-ovim pravilom. Ligandi sadržani u organometalnim spojevima podliježu transformacijama koristeći oksidativnu adiciju, reduktivnu eliminaciju, supstituciju CO liganda i migraciju vodika i alkila.

4.LITERATURNI IZVORI

[1] R. H. Crabtree, The Organometallic Chemistry of the Transition metals, 4th Ed., J. Wiley&Sons, New Jersey, 2005.

[2] P. Powell, Principles of Organometallic Chemistry, Chapman&Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 2nd Ed., 1988.

[3] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd Ed., England, 2005.

[4] D. F. Shriver, P.W. Atkins and C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2nd Ed., 1994.