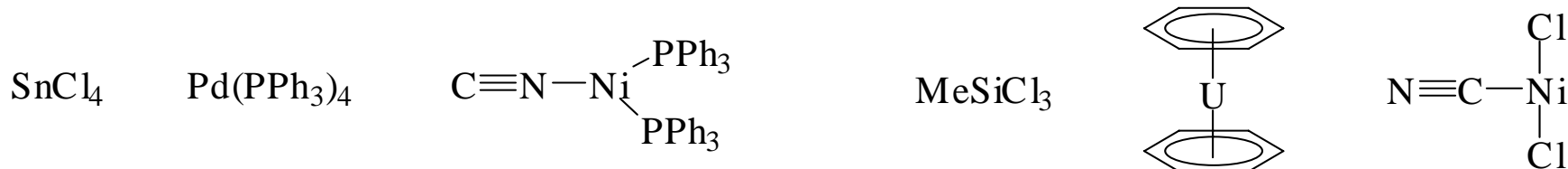


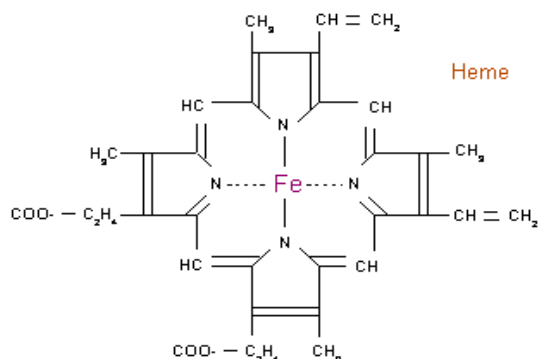
**Definicje: Chemia metaloorganiczna** zajmuje się połączeniami **węgiel-metal**.  
**Związek metaloorganiczny** musi zawierać minimum jedno, bezpośrednie wiązanie **węgiel-metal**.



**NIE - brak wiązań C-M**

**TAK - są wiązania C-M**

**Paradoks:** Związki metaloorganiczne prawie nie występują w organizmach żywych !!!  
Niemal wszystkie związki organiczne występujące w organizmach żywych, w strukturze których są atomy metali (barwniki, enzymy itp.), wiążą te atomy przez wiązania O-M, N-M, P-M, S-M, a nie **C-M**. Jeden z nielicznych wyjątków: witamina B-12.



**To nie jest związek metaloorganiczny**

## Układ okresowy:

Chemia metaloorganiczna jest swoistym rozwinięciem chemii organicznej w której zaadaptowano osiągnięcia chemii nieorganicznej - zwłaszcza chemii koordynacyjnej.

The image shows a periodic table of elements with a yellow background and various chemical structures (like CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, and organic molecules) overlaid. The elements are color-coded: blue for metals, pink for metalloids, red for nonmetals, yellow for noble gases, and grey for elements not yet obtained. The table includes the following elements and their symbols:

1	2	13	14	15	16	17	18										
1 H Wodór	2 He Hel	5 B Bor	6 C Węgiel	7 N Azot	8 O Tlen	9 F Fluor	10 Ne Neon										
3 Li Lit	4 Be Beryl	11 Na Sód	12 Mg Magnez	13 Al Glin	14 Si Krzem	15 P Fosfor	16 S Siarka	17 Cl Chlor	18 Ar Argon								
19 K Potas	20 Ca Wapń	21 Sc Skand	22 Ti Tytan	23 V Wanad	24 Cr Chrom	25 Mn Mangan	26 Fe Żelazo	27 Co Kobalt	28 Ni Nikiel	29 Cu Miedź	30 Zn Cynk	31 Ga Gal	32 Ge German	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton
37 Rb Rubid	38 Sr Stront	39 Y Itr	40 Zr Cyrkon	41 Nb Niob	42 Mo Molibden	43 Tc Technet	44 Ru Ruten	45 Rh Rod	46 Pd Pallad	47 Ag Srebro	48 Cd Kadm	49 In Ind	50 Sn Cyna	51 Sb Antymon	52 Te Tellur	53 I Jod	54 Xe Ksenon
55 Cs Cez	56 Ba Bar	* Hf Hafn	72 Ta Tantal	73 W Wolfram	74 Re Ren	75 Os Osm	76 Ir Iryd	77 Pt Platyna	78 Au Złoto	80 Hg Rtęć	81 Tl Tal	82 Pb Oków	83 Bi Bizmut	84 Po Polon	85 At Astat	86 Rn Radon	
87 Fr Frans	88 Ra Rad	** Rf Rutherford	104 Db Dubn	105 Sg Seaborg	106 Bh Bohr	107 Hs Has	108 Mt Meitner	109 Ds Darms.	110 Rg Roent.	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	
* Lantanowce	La Lantan	Ce Cer	Pr Prazeodym	Nd Neodym	Pm Promet	Sm Samar	Eu Europ	Gd Gadolin	Tb Terb	Dy Dyspoz	Ho Holm	Er Erb	Tm Tul	Yb Iterb	Lu Lutet		
** Aktynowce	Ac Aktyn	Th Tor	Pa Protaktyn	U Uran	Np Neptun	Pu Pluton	Am Ameryk	Cm Kiur	Bk Bekereł	Cf Kaliforn	Es Einstein	Fm Ferm	Md Mendelew	No Nobel	Lr Lorens		

Legend:

- metale
- półmetale
- niemetale
- niemetale: gazy szlachetne
- pierwiastki jeszcze nie otrzymane

Tradycyjna chemia organiczna ogranicza się do połączeń węgiel - węgiel i węgiel inny niemetal, podczas gdy na 116 pierwiastków aż **99** to **metale** lub **metaloidy** !  
Istnieją kontrowersje, czy związki z połączeniami węgiel-metaloid zaliczać do chemii metaloorganicznej, ale na ogół tak się przyjmuje (np.: w redakcji Organometallics).

## Historia:

1760 - L.C. Cadet - atrament sympatyczny na bazie reakcji  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ .

1827 - sól Zeise'a -  $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$  - pierwszy świadomie otrzymany związek metaloorganiczny.

**1852 - synteza  $\text{Et}_4\text{Pb}$  - C.J.Lowing, M.E.Schweizer (w 1922 początek produkcji „etyliny”).**

1863 - synteza organochlorosilanów (reakcja Friedla-Craftsa) - **(1943 - synteza bezpośrednia Rochowa, 1947 - początek przemysłu silikonowego).**

**1909 - zastosowanie Salvarsanu przez P.Ehrlicha** - początek chemoterapii - opartej do dzisiaj na związkach metaloorganicznych.

1917 - Synteza Metylolitu - W.Schlenk.

**1938 - reakcja hydroformylowania** (O.Roelen) - pierwszy przemysłowy proces katalizowany związkami metaloorganicznymi.

1951 - Ferrocen - (P.Pauson, S.A.Miller) - pierwszy kompleks sandwichowy.

**1955 - K.Ziegler, G.Natta - katalizatory ( $\text{AlR}_3$ ) do syntezy polietylenu i polipropylenu - początek masowej produkcji tworzyw sztucznych.**

1964 - E.O.Fisher - pierwsze kompleksy karbenowe (oparte na oddziaływaniach  $\pi$ -d).

1965 - G.Willkinson -  $(\text{PPh}_3)_x(\text{R})_y\text{RhCl}$  - katalizatory uwodorniania alkenów i reakcji metatezy.

### *Nagrody Nobla z dziedziny chemii metaloorganicznej:*

1963 - K.Ziegler i G.Natta.

1973 - E.O.Fisher i G.Wilkinson - katalizatory homogeniczne do wielu procesów przemysłowych.

1979 - H.C.Brown i G.Wittig - zastosowanie organoboranów w syntezie organiczej.

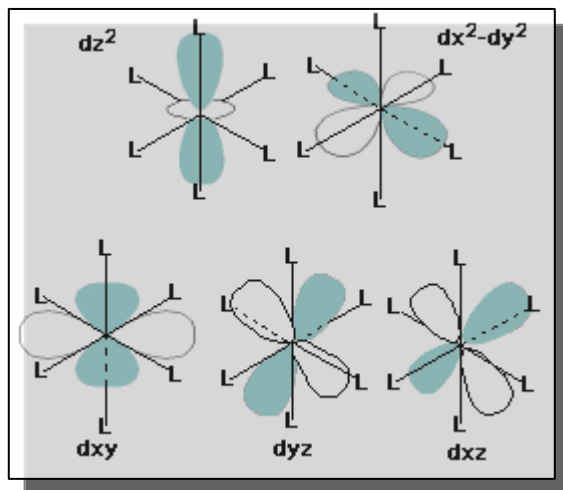
1981 - R.Hoffmann i K.Fukui - badania teoretyczne (półempiryka) nad strukturą i reaktywnością związków metaloorganicznych.

## ***Dlaczego to wszystko jest takie dziwne ?***

Stykając się pierwszy raz z chemią metaloorganiczną przeżywa się zazwyczaj szok, gdyż wiele związków metaloorganicznych ma bardzo „dziwne” struktury przestrzenne, łamie znane ze szkoły zasady ustalania wartościowości i stopni utleniania atomów, oraz występują tu masowo nietypowe wiązania chemiczne, które trudno jednoznacznie zaliczyć do określonego ich rodzaju.

### **Dlaczego to wszystko jest możliwe?**

Metale przejściowe (a także lantanowce i aktynowce), mają cały zestaw orbitali d i f które mogą być zapełniane przez elektrony pochodzące z ligandów.



Orbitale d: - 5 różnych rodzajów - łącznie mieści się na nich do 10 elektronów. To ile i w jakiej konfiguracji uczestniczy w tworzeniu wiązań decyduje o złożonych geometriach związków metaloorganicznych.

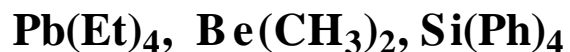
Tradycyjna chemia organiczna to właściwie tylko połączenie orbitali s i p.

## Rodzaje wiązań C-M : 1

Jonowe - I i II grupa układu, a także niektóre lantanowce (np.: Yb):

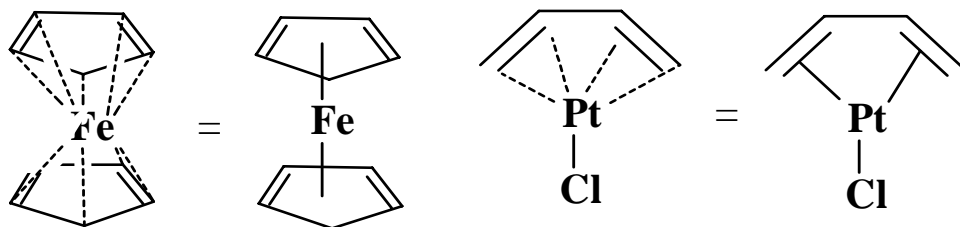


Kowalencyjne i koordynacyjne „tradycyjne” - metale z grup II-V oraz liczne metale przejściowe:



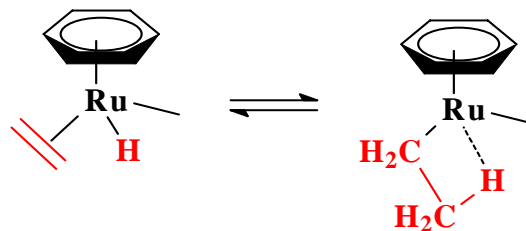
typowe ligandy - R (alkilowe), CO, CN, czasami Ar.

Koordynacyjne typu  $\pi$ -d i  $\pi$ -f - metale przejściowe - lantanowce i aktynowce:



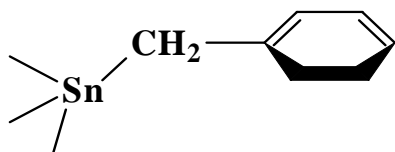
typowe ligandy - dieny, alkeny, alkiny, czasami Ar

Przekształcenie  $\sigma$ - $\pi$ : spotykane w wielu mechanizmach reakcji:

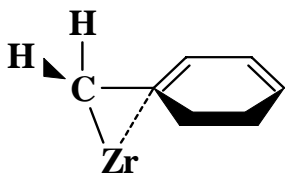


## Rodzaje wiązań C-M : 2

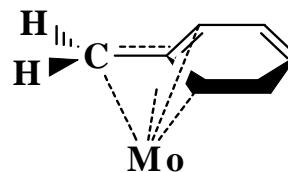
Oddziaływania słabe i szczątkowe - spotykane w wielu układach z obojętnymi ligandami zawierającymi wiązania wielokrotne i aromatyczne:



Zwykłe wiązanie  $\sigma$   
kąt Ph-C-Sn  $112^\circ$

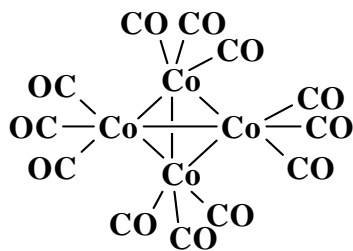


Słabe oddziaływanie  $\pi$ -d  
Zr-Ph „z czubkiem” (*agostic*)  
układu aromatycznego,  
kąt Zr-C-Ph  $92^\circ$

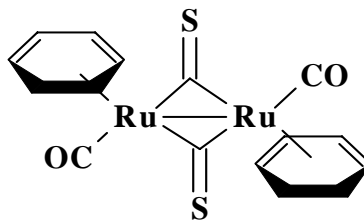


Pełne wiązanie  $\pi$ -d, powodujące  
degenerację układu aromatycznego

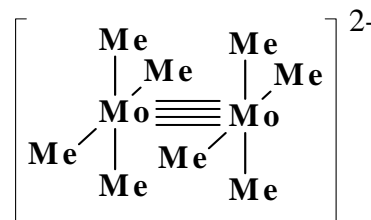
Wiązania metal-metal - kompleksy wielocentrowe, klastery metaliczne:



Klaster  $\text{Co}_4$



„ekstra” wiązanie Ru-Ru,  
które wyjaśnia  
trwałość związku



Udokumentowane  
wiązanie poczwórne !

## **Reguła 8-18-22-32 elektronów:**

Reguła ta wywodzi się od tradycyjnej reguły 8 elektronów dla atomów grup głównych:

**Stabilny kompleks tworzy się, gdy suma elektronów dostarczonych do układu przez ligandy i centralny metal wystarcza do całkowitego wypełnienia wszystkich orbitali (s,p,d, f) centralnego metalu.**

- dla metali grup głównych - 8 elektronów (s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>)
- dla metali grup bocznych - 18 elektronów (s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>d<sup>10</sup>)
- dla lantanowców - 22 elektrony (s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>d<sup>10</sup>f<sup>4</sup>)
- dla aktynowców - 32 elektrony (s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>d<sup>10</sup>f<sup>14</sup>)

Praktyczne znaczenie tej reguły:

- pomaga ona zrozumieć strukturę elektronową kompleksów
- pomaga zrozumieć budowę przestrzenną i ustalić rodzaje wiązań w kompleksie
- pomaga ustalić czy dany kompleks jest jeszcze w stanie przyjąć dodatkowe ligandy
- pomaga oszacować stabilność kompleksu

Wyjątki od reguły:

- niektóre kompleksy 14 i 16e są bardzo stabilne (Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II)). Są to tzw. płaskie kompleksy d<sup>8</sup> - jest to tłumaczone tym, że orbital d<sub>z<sup>2</sup></sub> ma zbyt dużą energię i jest „wyłączony” z tworzenia wiązań.
- wiele kompleksów solwatowanych (wodnych, THF, eterowych itp.) przekracza „magiczną” liczbę 18 bo tworzą się wiązania wodorowe, które „psują” formalny zapis elektronowy.

## ***Rachunki elektronowe - zasady:***

1. Liczba elektronów dostarczanych przez metal jest równa nr. grupy z układu okresowego, w której dany metal się znajduje. (np.: Mn - 7, Au - 11). W przypadku lantanowców i aktynowców należy rzucić okiem w tabelach na ich formalny opis zajętych orbitali walencyjnych.
2. W kompleksach wielocentrowych liczy się elektrony osobno dla każdego metalu.
3. Liczba elektronów, które dostarczają ligandy wynika z ich struktury - pomocne są tutaj tabele ligandów. Czasami jednak niektóre ligandy w zależności od sytuacji „potrafią” zmieniać liczbę elektronów które dostarczają do układu (np.: acetylen).
4. Należy wziąć pod uwagę fakt ładunku całkowitego całego kompleksu i odjąć odpowiednią liczbę elektronów dla kationów lub dodać dla anionów.
5. Każde pojedyncze wiązanie metal-metal dodaje 1 elektron do każdego z połączonych metali. Wiązania wielokrotne dodają tyle jaka jest ich krotność.
6. Ligandy mostkujące dzielą swoje elektrony po równo między każdy z mostkowanych metali.
7. Niektóre ligandy są jednak „niesymetryczne” gdyż tworzą z jednym metalem wiązanie kowalencyjne a z drugim koordynacyjne (np.: halogeny). W jednym wiązaniu koordynacyjnym ligand zawsze wnosi 2 elektrony.

## Tabela ligandów:



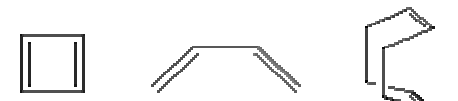
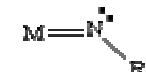
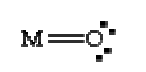


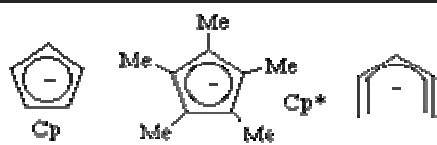
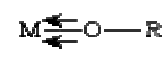

Tabela pochodzi ze strony:

<http://www.ilpi.com/organomet/electroncount.html>

Inne źródła tabel:

1. Forian Pruchnik Chemia metaloorganiczna metali przejściowych, Wyd. Uniw.Wroc., 1984 - str. 12-18
2. M.Bochmann, Organometallics 1, Oxford Science Publ., 1992, str. 5

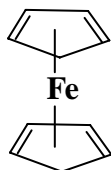
**Ćwiczenie z obliczania elektronów będzie jednym z pytań na egzaminie**

	Neutral/Covalent	Oxid State/Ionic
R (H, Me, Et, Pr, H) -CN, OH, Cl, OR ( <i>sp</i> <sup>3</sup> ), acyl, NO (bent)	1	2
PR <sub>3</sub> , amines, ethers, NH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> S, CO, RCN, RNC, olefins, acetylenes (sometimes), ketones	2	2
 (allyl)	3	4
 ( <i>sp</i> <sup>2</sup> alkoxide)		
NO (linear)	3	2 (NO <sup>+</sup> )
	4	4
Acetylenes (sometimes) (1,5-COD)		
 (bent imido)	2	4
 (oxo)		
 (linear imido)	4	6
 (oxo)		
	5	6
(Indenyl)		
 (linear alkoxide)		
Arenes (benzene etc.)	6	6
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	7	6 (as a carban)
	8 (as an anion)	8 (as an anion)
cyclooctatetraene (COT)	8 (max)	10 (as 2-)

## Rachunki elektronowe - przykłady:

Każdy kompleks można traktować w celach obliczeniowych jako związek jonowy lub związek, w którym metal (i ligandy) mają ładunek 0 – niezależnie od tego jak jest faktycznie.

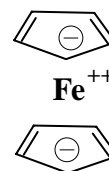
### Związek



### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Fe <sup>0</sup>	8e	8e
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2 x 5e	10 e
<b>Razem</b>		<u>18 e</u>

### Związek

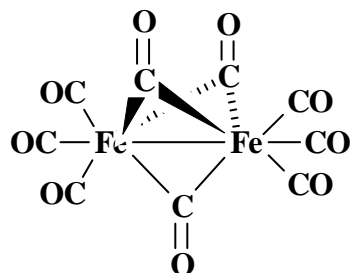


### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Fe <sup>2+</sup>	6e (8-2)	6e
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2 x 6e (5+1)	12 e
<b>Razem</b>		<u>18 e</u>

Bardziej złożone przykłady z ligandami mostkującymi:

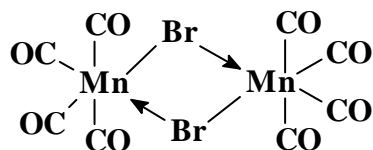
### Związek



### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Fe <sup>0</sup>	8e	8e
Fe-Fe	1e	1e
CO zwykłe	3 x 2e	6e
CO mostkujące	3 x 1e	3e
<b>Razem</b>		<u>18e</u>

### Związek

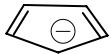
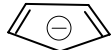


### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Mn <sup>0</sup>	7e	7e
CO	4 x 2e	8e
Br - kowalencyjny	1e	1e
Br koordynacyjny	2e	2e
<b>Razem</b>		<u>18e</u>

## Formalny stopień utlenienia i obliczanie liczby elektronów d i f:

Obliczanie liczby elektronów z uwzględnieniem pseudojonowości wiązań nie jest zbyt praktyczne, ale jest dobrym sposobem na ustalenie formalnego stopnia utlenienia metalu np:

Związek	Liczba elektronów			Formalny stopień utlenienia Fe(+II)
	Nazwa	Ile wnosi	razem	
	Fe <sup>2+</sup>	6e (8-2)	6e	
Fe <sup>++</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2 x 6e (5+1)	12 e	
	<b>Razem</b>		<u>18 e</u>	

Reguła obliczania liczby elektronów na orbitalach d i f metalu (przydatna przy ustalaniu geometrii kompleksu):

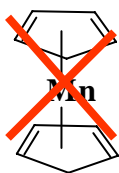
$$X = m - l - p$$

gdzie: m - liczba elektronów walencyjnych metalu  
 l - liczba elektronów pochodzących od ligandów o nieparzystej liczbie elektronów  
 p - całkowity ładunek kompleksu

Związek	m	l	p	Elektrony d-f
[H <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub> ]	8	2 (CO są parzyste, H są nieparzyste)	0	8-2=6
[MoNCI <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	6	3 (od ≡N) + 5x1 (od Cl) = 8	-2	6-8-(-2) = 0

## Przykłady zastosowań:

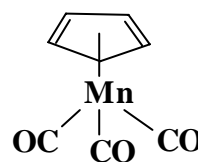
### Związek



### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Mn <sup>0</sup>	7e	7e
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2 x 5e	10e
<b>Razem</b>		<b>17e</b>

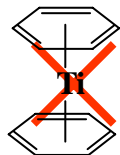
### Związek



### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Mn <sup>0</sup>	7e	7e
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5e	5e
CO	3 x 2e	6e
<b>Razem</b>		<b>18e</b>

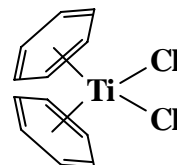
### Związek



### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Ti <sup>0</sup>	4e	4e
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2 x 6e	12e
<b>Razem</b>		<b>16e</b>

### Związek



### Liczba elektronów

Nazwa	Ile wnosi	razem
Ti <sup>0</sup>	4e	4e
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2 x 6e	12e
Cl	2 x 1e	2e
<b>Razem</b>		<b>18e</b>

Ćwiczenie domowe: Policzyć liczbę elektronów d oraz formalny stopień utlenienia metalu dla powyższych struktur.

Więcej przykładów rachunków elektronowych i ćwiczenia on-line na stronie:

<http://www.ilpi.com/organomet/electroncount.html>

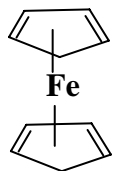
## Rzeczywisty stopień utlenienia, liczba koordynacyjna :

Rzeczywisty stopień utlenienia metali w związkach metaloorganicznych jest zwykle inny od formalnego stopnia utlenienia, gdyż zależy to od prawdziwej natury występujących wiązań.

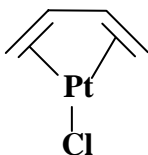
Liczba koordynacyjna: jest definiowana na trzy sposoby:

1. Liczba pojedynczych ligandów, przyłączonych do metalu (ligandy chelatujące liczy się podwójnie)
2. Liczba pojedynczych atomów ligandów, przyłączonych do metali
3. Liczba par elektronowych, współdzielonych między ligandami i metalem (ustalona na podstawie „rachunku elektronów”)

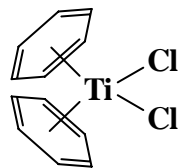
**Dla związków metaloorganicznych wszystkie definicje prowadzą jednak do niejasności.**



St.utl.: Formalny: +2  
St..utl: Rzeczywisty: 0 !!!  
I def: L.K: 2 (???)  
II def:L.K: 10 (???)  
**III def. 6**



St.utl: Formalny: +2  
St.utl: Rzeczywisty: +1 lub +2 (zależnie od sytuacji)  
I def:L.K: 3  
**II def:L.K: 5**  
**III def:L.K: 5**



St.Utl: Formalny: +4      I def: L.K.: 4  
St.Utl: Rzeczywisty: +2    II def:L.K.: 14 (???)  
III def: 8 (??)

**Zwykle przyjmuje się jednak 4 !!!**

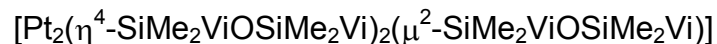
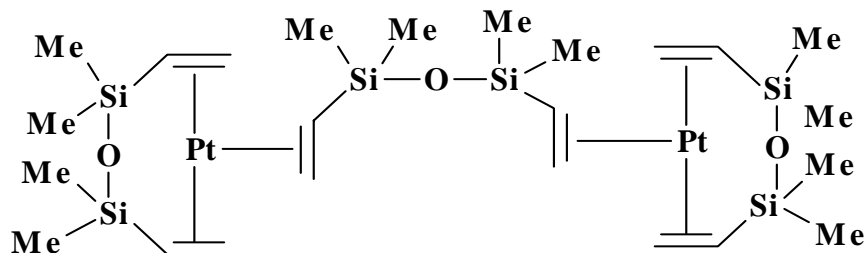
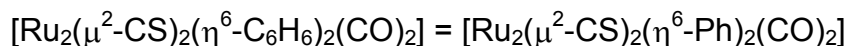
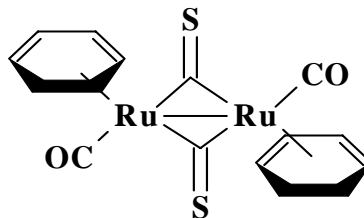
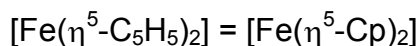
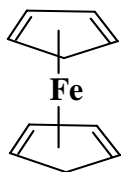
Często, rzeczywisty stopień utlenienia oraz liczba koordynacyjna jest sprawą mocno dyskusyjną, która jest ulubionym tematem profesorskich dywagacji na konferencjach...

Wzory klamrowe umożliwiają zapis struktury w formie jednej linii tekstu i są powszechnie stosowane. Poprawny wzór klamrowy umożliwia odtworzenie pełnej struktury związku.

## Zasady tworzenia:

1. Zawsze w nawiasach kwadratowych - nawet jak nie ma ładunku - nawiasów kwadratowych nie wolno używać wewnątrz wzoru.
2. Metal (metale) centralne zawsze na początku wzoru.
3. Kolejne sfery koordynacyjne oddziela się nawiasami klamrowymi, a ligandy nawiasami okrągłymi.
4. Ligandy mostkujące oznacza się literą  $\mu$  i w górnym indeksie podaje się liczbę atomów metali, które mostkuje dany ligand.
5. Ligandy tworzące wiązania  $\pi$ -d oznacza się literą  $\eta$  (czytana eta lub hapto) a w indeksie podaje się liczbę atomów węgla związanych z metalem.
6. Ligandy pisze się w formie wzoru sumarycznego lub powszechnie stosowanego skrótu (Np.: Cp dla cyklopentadienu, Ph - dla fenylu, py - dla pirydyny itd..).

Przykłady:



## Terminologia - nazwy związków:

Nazwy związków to kombinacja terminologii organicznej i związków kompleksowych + kilka specyficznych reguł:

1. Ligandy w kolejności alfabetycznej, nazwa metalu, + ew stopień utlenienia
2. Przedrostki di, tri, tetra, lub gdy ligandy złożone bis, tris, tetrakis itd.
3. Nazewnictwo ligandów organicznych dokładnie takie samo jak w chemii organicznej
4. Stosowanie  $\mu$  i  $\eta$  dokładnie tak samo jak we wzorach klamrowych
5. Nazewnictwo soli (jonów) tak samo jak w chemii nieorganicznej
6. Dla wielordzeniowych - tak jak dla jednordzeniowych, tylko:
  - a) za metal główny uznaje się ten który występuje w dalszej grupie układu okresowego
  - b) pozostałe metale traktuje się jak ligandy dodając do nich końcówkę -io
  - c) jeśli występują wiązania metal-metal za nazwą w nawiasie podaje się jakie np.: (Co-Co)

Struktura	Wzór klamrowy	Nazwa
	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4]$	di- $\mu$ -chloro-tetrakarbonylodirod
	$[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{BF}_4]$	Tetrafluoroboran heksakarbonylorenu
	$[\text{CoMn}(\text{CO})_9]$	Pentakarbonylo(tetrakarbonylokobaltio)mangan (Co-Mn)

## Zastosowania: wprowadzenie:

1. Związki metaloorganiczne stosowane bezpośrednio w syntezie organicznej.
2. Katalizatory wielu przemysłowo prowadzonych reakcji organicznych.
3. Dodatki antystukowe do paliw.
4. Polimery metaloorganiczne - silikony, aluminkosany i inne.
6. Materiały „high-tech” - ciekłe kryształy, materiały przewodzące, barwniki, indykatory, prekursorzy nanowarstw metalicznych, preceramiki itp.

Produkcja związków metaloorganicznych (dane z 1991):

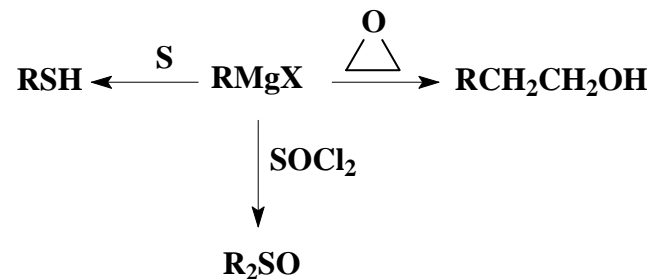
Co	Ile [tony/r]
Silikony	700 000 z tendencją rosnącą
Dodatki antystukowe	600 000 z tendencją malejącą, bo są coraz doskonalsze
Aluminoksany (głównie MAO)	50 000
Polimery cynoorganiczne i cynoorganiczne dodatki do farb	35 000
Związki litoorganiczne	900

Produkcja związków i materiałów z użyciem katalizatorów metaloorganicznych:

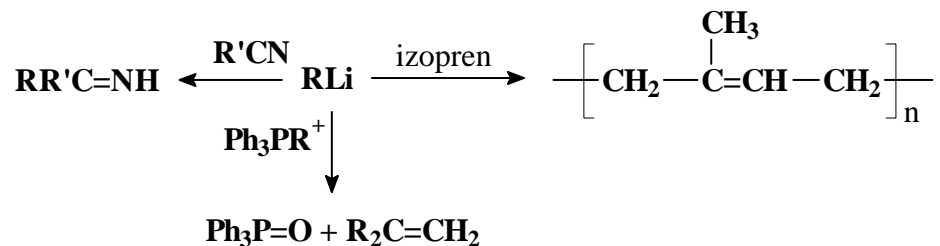
Co	Ile [tony/r]
Polipropylen	7 700 000
Produkty hydroformylowania	5 000 000
Acetaldehyd	2 200 000
Kwas octowy	1 000 000

# Zastosowania w syntezie organicznej - przykłady:

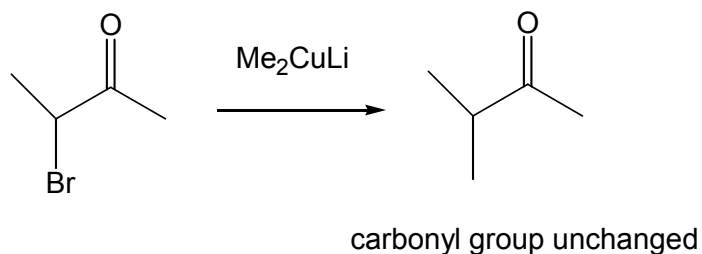
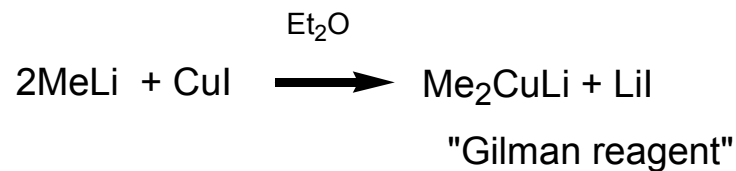
Związki Grignarda  
(RMgX i ROMgX):



Związki litoorganiczne  
(RLi):

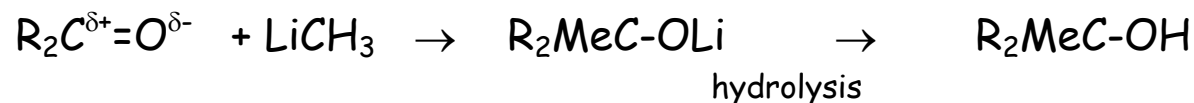


Reakcja Gilmana:

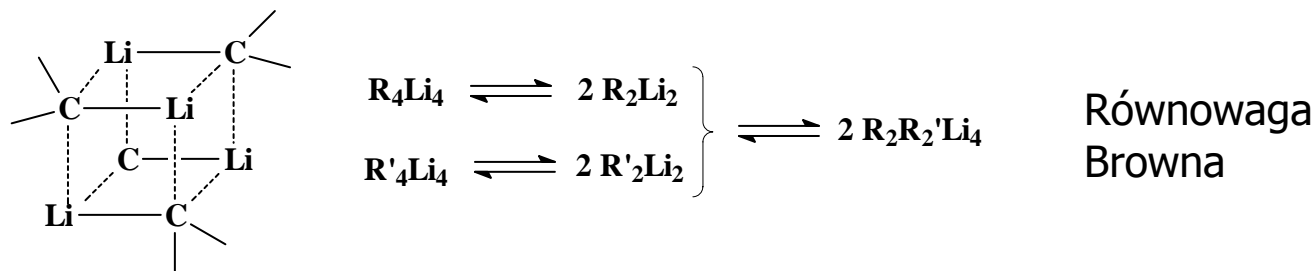


## Zastosowania w syntezie organicznej - złożone, rzeczywiste mechanizmy:

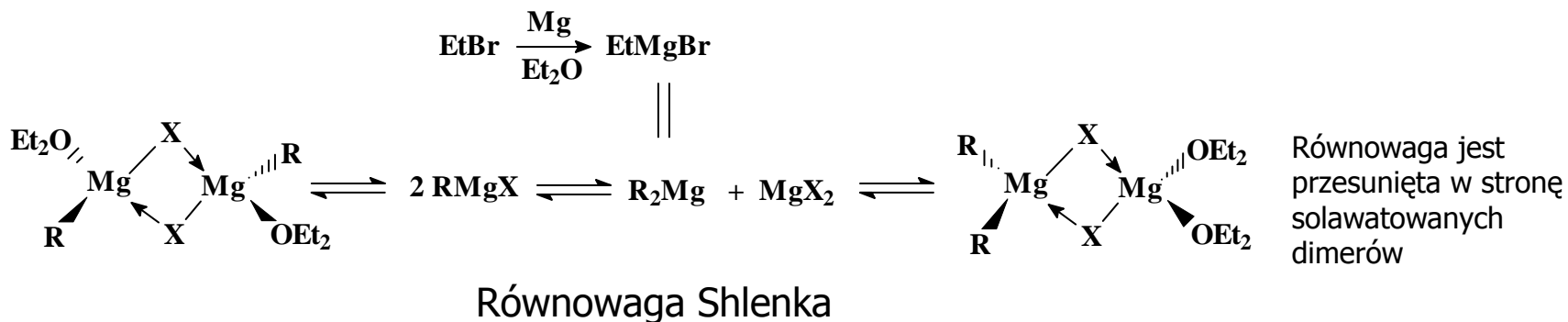
Przydatność związków metaloorganicznych w syntezie organicznej wynika z faktu szczególnie dużej polaryzacji wiązania C-M, co umożliwia inaczej niewykonalne przemiany np.: redukcja z ketonu do alkoholu:



Wiele z tych przemian ma bardzo złożony charakter, a to co pisze się w podręcznikach do chemii organicznej, jest bardzo uproszczone. Np.: rzeczywista struktura związków alkilolitowych:

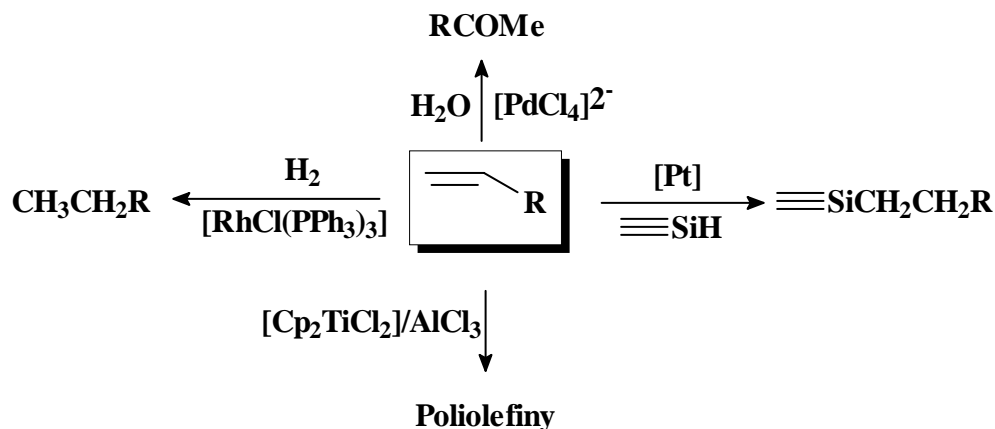


Podobnie złożony charakter mają reakcje Grignarda:



## Kataliza metaloorganiczna - siła i znaczenie:

Co można zrobić wychodząc z jednego substratu, jeśli tylko ma się odpowiedni katalizator?



Prawie wszystko...

Katalizatory w przemyśle są stosowane w jak najmniejszych ilościach, to one jednak są „sercem” całego procesu:.

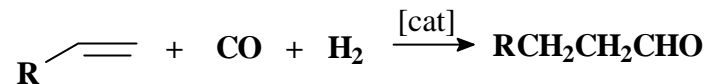
Miejsce, gdzie zużywa się ok. 5 kg kat. V gen. rocznie

Typowa fabryka polipropylenu:  
(Petronas Petrochemicals, Malezja)  
(ok. 50 000 ton PP rocznie)

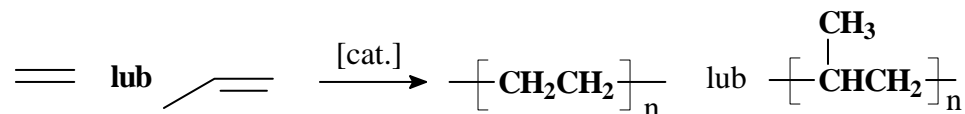


## Kataliza metaloorganiczna - przykłady:

1. Hydroformylowanie (proces „oxo”):  
Produkcja aldehydów, a następnie alkoholi, kwasów karboksylowych na masową skalę.



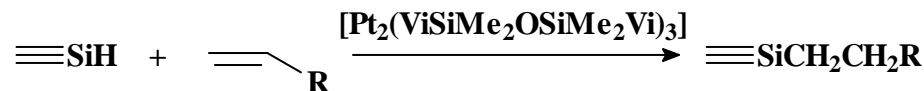
2. Polimeryzacja Ziglera-Natty:



3. Produkcja octu z metanolu (proces Monsanto):



4. Hydrosililowanie - masowo stosowane przy produkcji silikonów:



I wiele, wiele innych...

## *Kataliza metaloorganiczna - które związki są dobrymi katalizatorami?*

*Podstawowy fakt:*

**Katalizator działa zawsze poprzez tworzenie przejściowych kompleksów z substratami.**

*Wnioski:*

1. Katalizator musi posiadać wolne miejsca koordynacyjne, lub być zdolny do takiego przekształcenia swojej struktury, aby te wolne miejsca pojawiały się w trakcie reakcji.
2. Katalizator nie może jednak wiązać substratów zbyt trwale - bo wtedy reakcja zatrzyma się na etapie produktów przejściowych.

*Z drugiej jednak strony:* Zbyt niestabilne związki są trudne w praktycznym stosowaniu. W warunkach przemysłowych katalizator trzeba transportować, przechowywać i dozować do dużych reaktorów. Ponadto substraty są zwykle bardziej lub mniej zanieczyszczone i katalizator nie może zbyt łatwo być dezaktywowany przez te zanieczyszczenia.

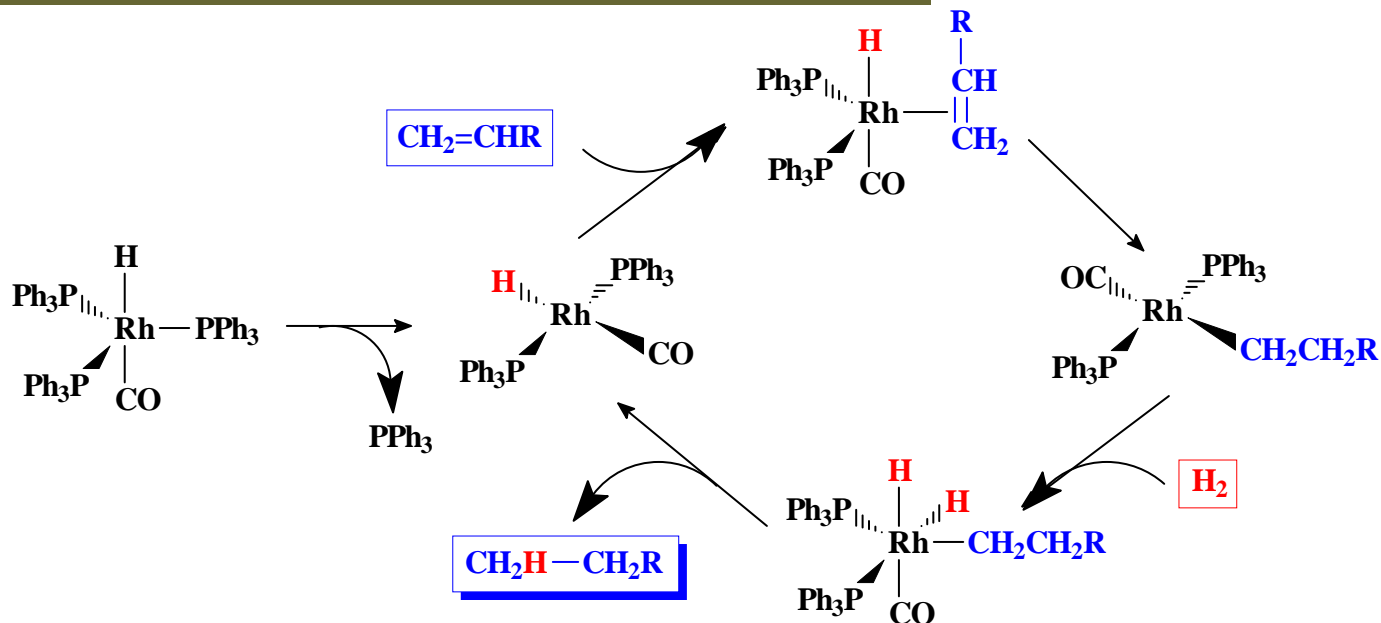
*W sumie:* Idealny katalizator powinien być stabilny w warunkach „pokojowych”, ale reaktywny w warunkach reakcji. Powinien być zdolny łączyć się z substratami, ale nie reagować z innymi związkami obecnymi w środowisku reakcji. Powinien łączyć się z substratami w miarę mocnymi wiązaniami ale **nie za mocnymi**.

*Jak to się osiąga:* Poprzez dobór takich metali centralnych i ligandów aby „wyadjustować” moc powstających wiązań między substratem i katalizatorem. Często ważna jest też geometria całego układu katalitycznego.

# Kataliza metaloorganiczna - jak to działa - czyli mechanizmy:

Zazwyczaj mamy do czynienia z cyklem katalitycznym, w ramach którego następuje seria reakcji elementarnych:

Np.: Reakcja uwodorniania alkenów:



Typowe etapy cyklu:

1. Reduktywna eliminacja - przejście z trwałego kompleksu 18e (d10) do mniej trwałego 16e (d8)
2. Utleniająca addycja - przyłączenie substratu przez słabe wiązanie  $\pi$ -d - kompleks 18e
3. Przemiana  $\pi$ - $\sigma$  z ponownym przejściem do płaskiego kompleksu 16e
4. Przyłączenie drugiego substratu - powrót do układu 18e
5. Oderwanie produktu (kolejna reduktywna eliminacja) z odtworzeniem reaktywnego układu 16e.

**Ogólna zasada:** Każdy etap jest związany ze zmianą stopnia utlenienia, zmianą liczby elektronów, lub zmianą liczby koordynacyjnej, przy czym produkty przejściowe tworzą albo układ 18 albo 16e.

**Dobre zrozumienie mechanizmu umożliwia bardziej precyzyjne poszukiwanie lepszych katalizatorów.**

Zadania:

1. Dostarczanie do układu jak najwięcej rodników alkilowych lub alkoksylowych - czym więcej rodników, tym spalanie jest bardziej równomierne  $\text{PbEt}_4 \rightarrow \text{PbEt}_3 \bullet + \text{Et} \bullet$  (w temp  $>120^\circ\text{C}$ )
2. Kataliza kluczowych etapów spalania.

Związki metaloorganiczne są naturalnymi kandydatami jako dodatki antystukowe (łatwe odrywanie ligandów i własności katalityczne) - są jednak toksyczne. Czym mniej tych związków w paliwie tym lepiej.

**Benzyna ołowiowa** - czyli z dodatkiem  $\text{PbEt}_4$  i 1,2-dibromoetanu (który pełni rolę środka wiążącego metaliczny ołów) - została wymyślona przez koncern GM - (Thomas Midgley Jr., 1922).  $\text{PbEt}_4$  dodaje się od 0.1 do 1.5 g/l (w etylinie 96 jest ok. 0.15 g/l i jest to obecnie maks. dopuszczalny limit zawartości ołowiu w UE). W USA benzyna ołowiowa jest już całkowicie zakazana.

**[Fe(CO)<sub>5</sub>]** - stosowany przez Niemców od lat '30 do końca II Wojny Światowej - nieco gorsze własności od  $\text{PbEt}_4$  (trzeba dodawać minimum 0.5 g/l) i są problemy z osadzaniem się tlenków żelaza w układzie wydechowym.

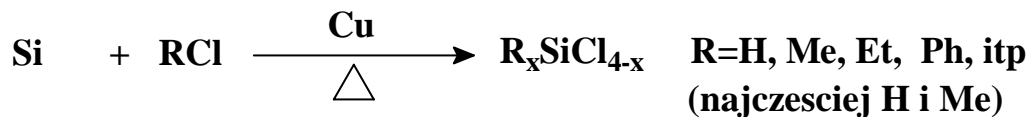
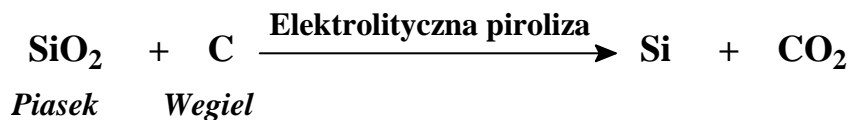
**MMT** -  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-Me-Cp})(\text{CO})_3]$  - bardzo efektywny (wystarczają stężenia rzędu 0.03 g/l), ale też bardzo toksyczny. Stosowany jako dodatek do benzyn w latach '80 i '90 w Kanadzie i Australii.

**Inne kompleksy manganowe:**  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-R}_x\text{-C}_5\text{H}_{5-x})(\text{CO})_3]$  oraz  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-R}_x\text{-C}_5\text{H}_{5-x})(\text{CO})_2\text{L}]$  (R=Ac, OMe, OEt, L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ) są stosowane na całym świecie do olejów napędowych, paliwa lotniczego i rolniczego.

**Benzyna bezołowiowa:** Nie zawiera żadnych związków metaloorganicznych, zamiast tego stosuje się tzw. utleniacze: alkohole i etery (np.: MTBE Me-O-t-But), które jednak muszą być „dopalone” katalitycznie w układzie oddechowym.

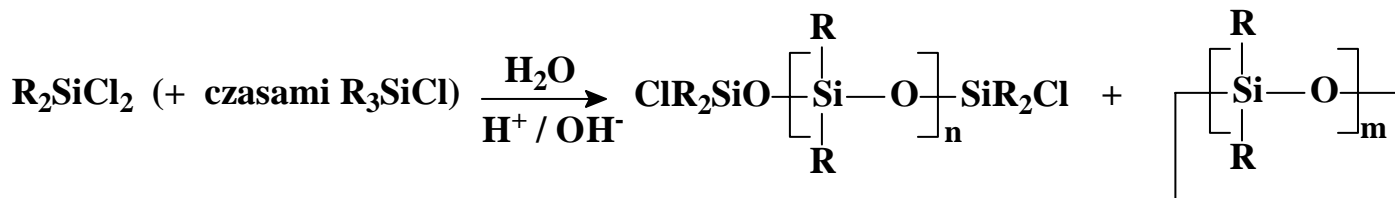
Więcej informacji na stronie: <http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part1/>

# Silikony: ekologiczne tworzywa „z piasku, wody i węgla”



Rochow (USA, 1943)

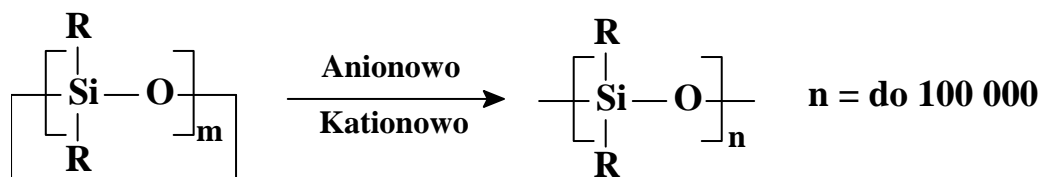
Podstawa przemysłu silikonowego, z roczną produkcją ok. 700 000 ton GE-Bayer Silicones, 3M, Shin-Etsu, Dow Corning, Rhone-Poulenc, Goldsmith, Zakłady Silikonowe „Nowa Sarzyna”



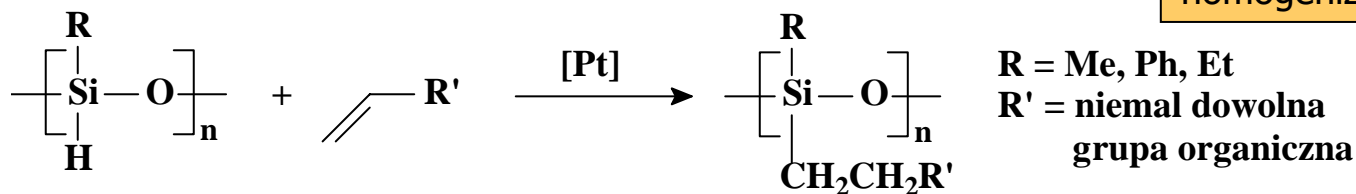
n = 3-100

silikony "I generacji"

m = 3-11



silikony "II generacji"

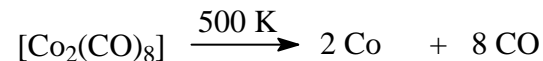
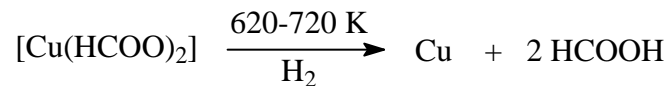


silikony modyfikowane

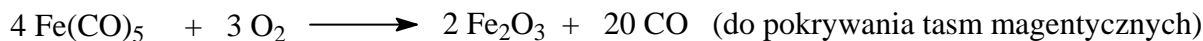
**I gen:** Oleje hydrauliczne i grzejne, środki smarujące, kity i lepiszcza, tanie elastomery  
**II gen:** transparente elastomery, śr. powierzchniowo czynne i powłokotwórcze, izolatory, nabłyszczacze inne.  
**Modyfikowane:** hydrożele, ciekłe kryształy, śr. pow. czynne, dodatki do kosmetyków, śr. homogenizujące i wiele, wiele innych.

## 1. Nanoszenie idealnie czystych nanowarstw metalicznych (elektronika, mechanika precyzyjna kataliza):

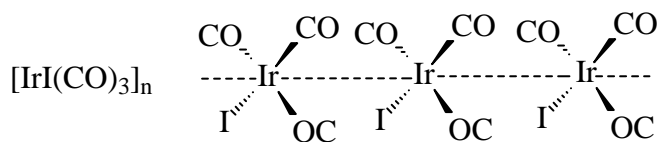
Związki metaloorganiczne są często lotne i łatwo ulegają rozkładowi do czystego metalu z wydzieleniem łatwo lotnych związków organicznych



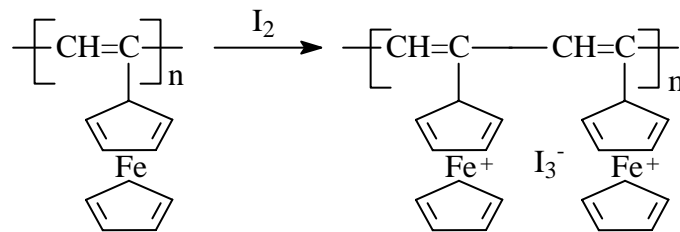
## 2. Produkcja półprzewodników, materiałów ceramicznych i magnetycznych:



## 3. Materiały z anizotropowym przewodnictwem prądu:

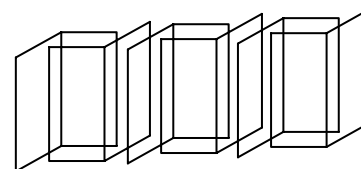
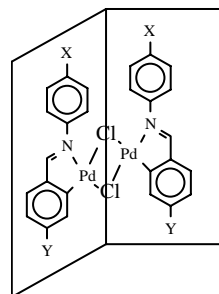
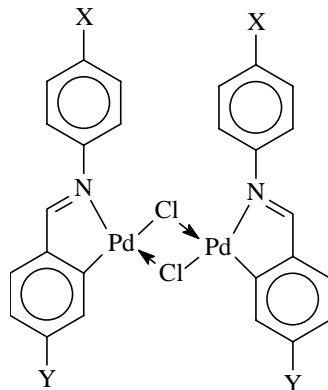


kompleks "kwadratowy" z wiązaniem metal-metal, tworzący kolumny przewodzące



suchy elektrolit na bazie poli(ferrocenoacetyleny)

## 4. Ciekłe kryształy i inne materiały „samoporzadkujące się”:



Struktura "otwartej książki"