

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

Metale przejściowe (a także lantanowce i aktynowce), mają cały zestaw orbitali d i f które mogą być wypełniane przez elektrony pochodzące z ligandów, co powoduje powstawanie niespotykanych w innych działach chemii układów wiązań chemicznych.

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.

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

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

Przegląd klas związków metaloorganicznych :

Przeglądu klas związków metaloorganicznych można dokonywać poprzez omawianie najbardziej charakterystycznych kompleksów danych metali, albo poprzez omówienie połączeń dla najbardziej charakterystycznych i najczęściej spotykanych ligandów. Ze względu na to, że tych drugich jest mniej, to drugie podejście wydaje się sensowniejsze.

Podział ligandów:

1. σ -elektronowe:

- karbonylkowe i podobne (CSe, CTe, CS oraz izocyjanianowe)
- alkilowe
- alkilidenowe i alkilidynowe

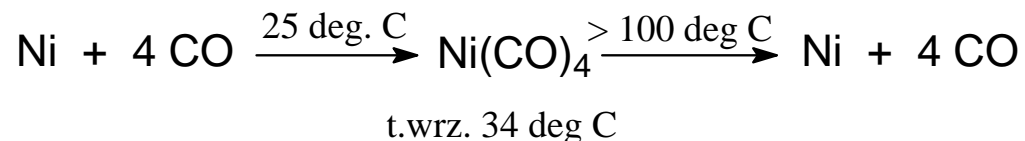
2. π -elektronowe:

- alkenowe
- alkinowe
- cyklopentadienylowe (cp)
- aryłowe

Ligandy σ -elektronowe – karbonylek (:CO) synteza:

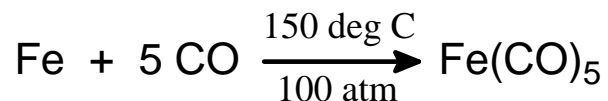
Od ligandu karbonylkowego w dużym stopniu zaczęła się chemia metaloorganiczna. Do dziś jest to jeden z najważniejszych i najczęściej stosowanych ligandów.

Po raz pierwszy zastosował go w 1888 Ludwig Mond, który zauważył że tlenek węgla reaguje z niklem tworząc związek o zadziwiająco niskiej temperaturze wrzenia (34°C), który po podgrzaniu do 100 °C rozkłada się ponownie do niklu i tlenku węgla:

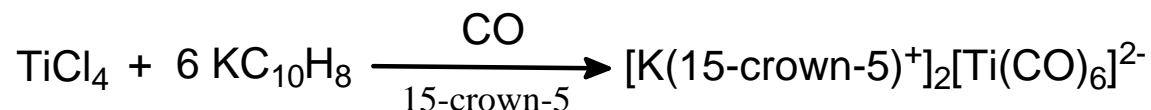


Mond wpadł na pomysł, że to bardzo prosty sposób otrzymania bardzo czystego niklu i zbudował w Walii fabrykę wykorzystującą ten proces, która zamieniał go szybko w milionera.

Synteza karbonylków wielu innych metali jest równie prosta, choć czasem wymaga nieco drastyczniejszych warunków:



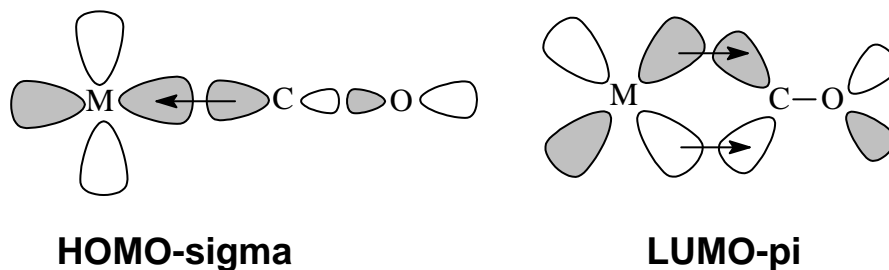
lub stosowania dodatkowych „tricków” syntetycznych:



Karbonylek (:CO) natura wiązania M-CO :

Tlenek węgla, jako posiadający dwa nie sparowane elektrony jest słabą zasadą Lewisa. Słabe zasady Lewisa zwykle nie reagują z metalami na zerowym stopniu utlenienia i reagują dopiero z kationami metali, które są kwasami Lewisa.

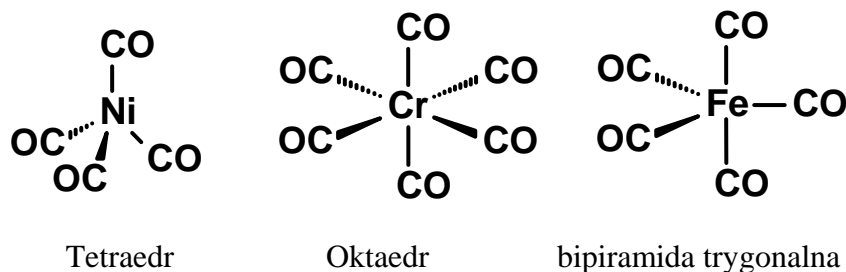
Jednak wiązanie M-CO jest stabilizowane przez szczególny układ wiązań HOMO-LUMO:



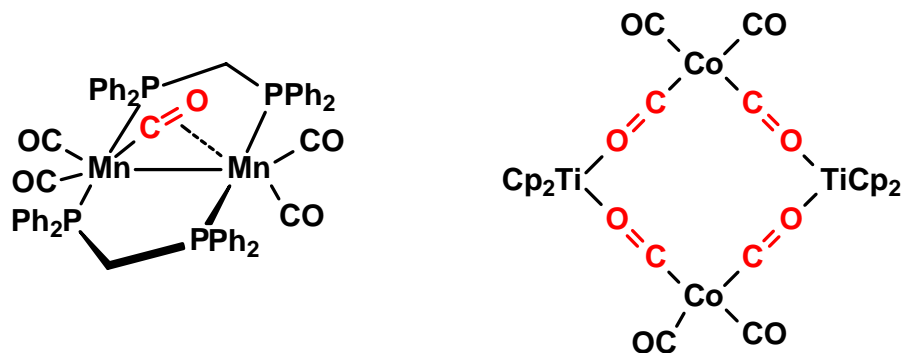
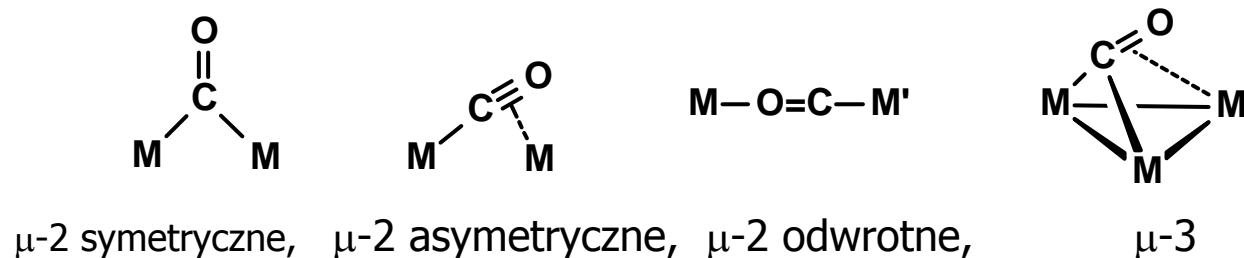
Wiązanie HOMO-sigma jest tym czego można by tu normalnie oczekiwać – koordynacyjnym wiązaniem, w którym funkcję donora pełni karbonylek – samo w sobie jest ono jednak energetycznie niekorzystne – jest ono właściwie lekko antywiążące ! Cały układ jest dopiero stabilizowany przez wiązania LUMO-pi między orbitalami sp i d, przy czym rolę donora odgrywa tu metal a nie karbonylek. To co więc oznaczamy jedną kreską, jest w istocie dość złożonym układem wiązań, które się wzajemnie stabilizują.

Własności ligandu :CO:

Ligand CO w pozycji nie mostkującej ma minimalny wpływ na geometrię kompleksu, która wynika raczej z natury centrum metalicznego i innych ligandów. Stąd geometria czysto karbonylkowych kompleksów jest dobrym wzorcem „typowej” geometrii dla danego metalu. Stąd ligand CO nazwa się często „neutralnym”.



Ligand CO w pozycji mostkującej może natomiast mieć bardzo silny wpływ na geometrię. Rodzaje mostkowań:

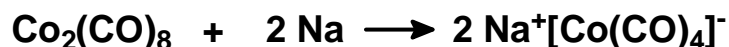
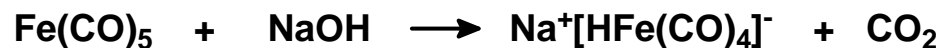


Własności ligandu :CO II :

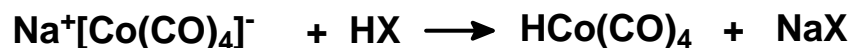
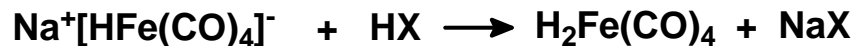
Karbonyl jest zazwyczaj dość labilny i bardzo łatwo można go oderwać od metalu – dzięki czemu łatwo wymienia się go na inny ligand:



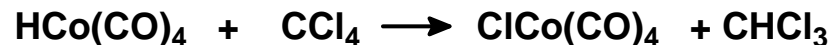
Dość łatwo można też wyeliminować jeden lub więcej ligandów karbonylkowych i otrzymać bardzo stabilne aniony o wysokiej zasadowości:



Z kolei aniony te są bardzo dobrymi odczynnikami nukleofilowymi, z których bardzo łatwo można otrzymać wodorki:

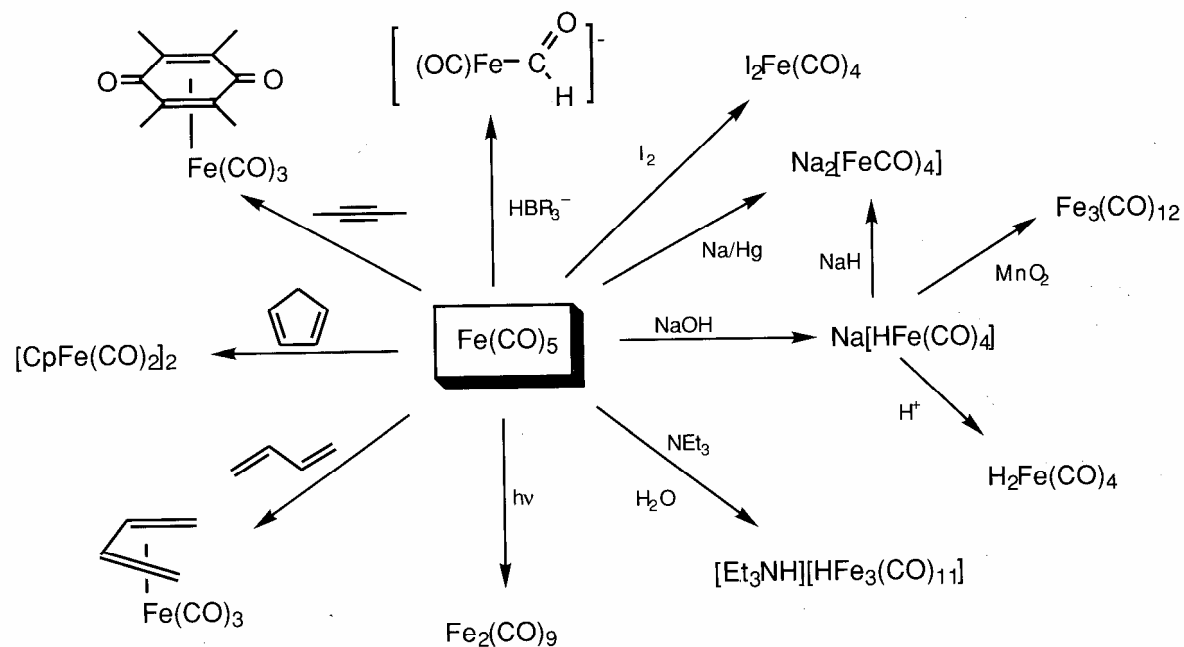


które są z kolei bardzo silnymi kwasami (np: $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ma $\text{pK}_a=1$, tyle samo co HCl), mogą więc reagować z wieloma, nawet słabymi zasadami:



Zastosowania ligandu :CO :

Labilne własności karbonylków + łatwość ich syntezy powodują, że są one bardzo często podstawowym, wyjściowym odczynnikiem w chemii metaloorganicznej:



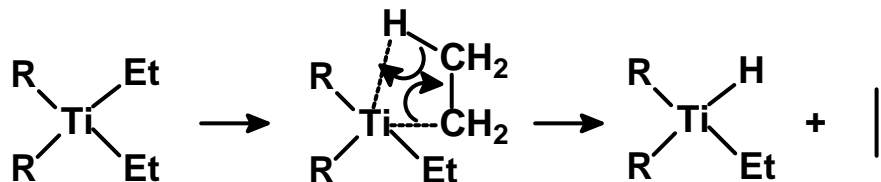
Łatwość zrywania i tworzenia wiązań M-CO jest bardzo przydatna w katalizie i dlatego ogromna większość katalizatorów metaloorganicznych zawiera zwykle przynajmniej jeden ligand tego rodzaju – kompleksy czysto-karbonylkowe są jednak zbyt reaktywne aby same pełnić tę rolę.

Ligandy σ -elektronowe - alkilowe M-CR :

Pierwszy związek metaloalkilowy otrzymano już w 1848 r (E. Frankland, ZnEt_2), a PbEt_4 został w 1922 zastosowany na masową skalę jako dodatek antystukowy, ale prawdziwy rozwój tego rodzaju połączeń nastąpił dopiero w latach '60. Do tego czasu długo sądzono, że wiązania M-alkil z metalami przejściowymi są nietrwałe, na skutek zupełnie błędnych obliczeń teoretycznych mocy tych wiązań.

	R—Li	R—Pb	R—Ti	R—I
	45 kJ/mol	150 kJ/mol	190 kJ/mol	210 kJ/mol
R=Me:	35 C	> 200 C	- 50 C	> 150 C

W rzeczywistości jednak wiązanie M-R z wieloma metalami przejściowymi jest silniejsze od wiązań z metalami grup głównych, jednak ulega ono zerwaniu na skutek β -wodoroeliminacji, ze względu na interakcje między wolnymi orbitalami d metalu z orbitalami s wodoru:



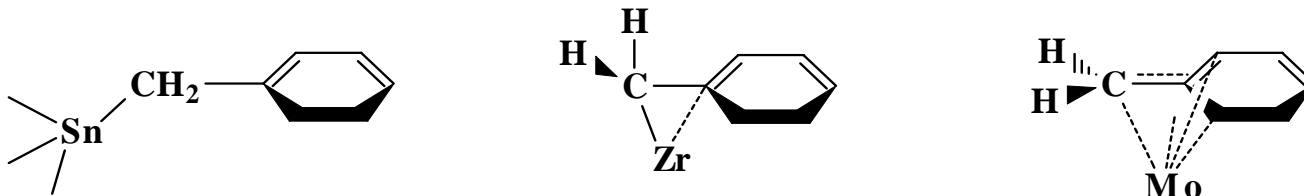
Podczas gdy atomy metali grup głównych nie mają takiej możliwości i termiczne zerwanie wiązania M-C zachodzi wg. zwykłego mechanizmu wolnorodnikowego:



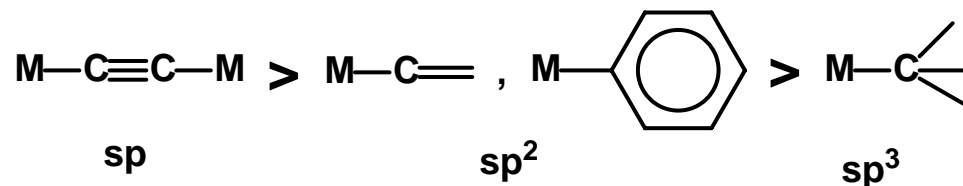
Powoduje to, że uzyskanie stabilnych związków alkilowych z metalami przejściowymi wymaga, albo całkowitego zapełnienia wszystkich ich orbitali d dodatkowymi ligandami – albo użycia ligandów alkilowych o bardzo dużej zawadzie przetrziennej utrudniającej β -wodoroeliminację.

Ligandy alkilowe 2 :

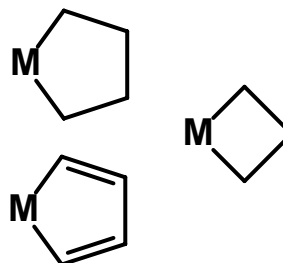
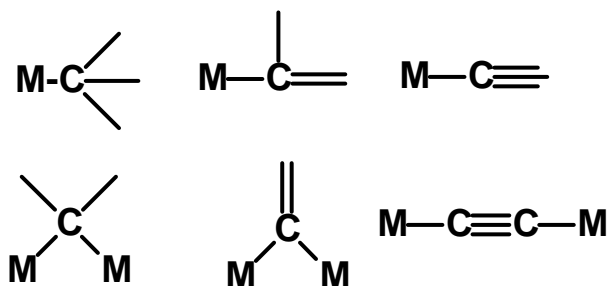
Przez ligandy alkilowe w chemii metaloorganicznej rozumie się zwykle nie tylko grupy alkilowe, ale też wszelkie grupy węglowodorowe (nawet aromatyczne), które łączą się z metalami wiązaniami σ -pojedynczymi. Nie zawsze można do końca ustalić czy dany ligand jest jeszcze „alkilowy” czy może już raczej π -elektronowy:



Moc wiązania σ M-C wzrasta generalnie wraz ze stopniem jego „s” charakteru



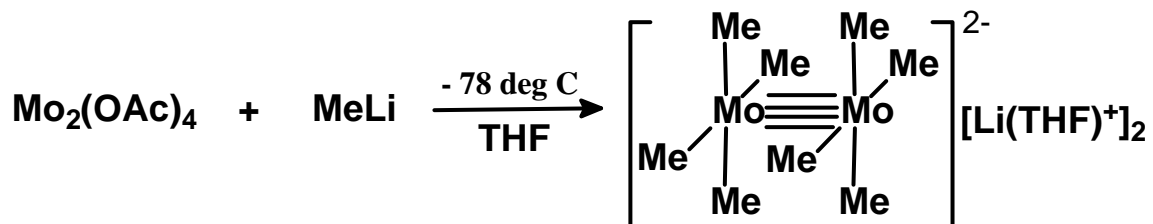
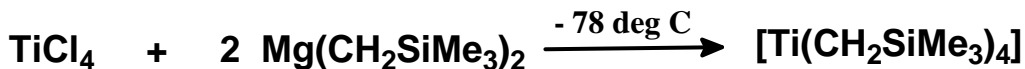
Podobnie jak w przypadku karbonylu ligandy alkilowe mogą pełnić rolę terminalną i mostkującą, mogą one jednak być także ligandami chelatującymi:



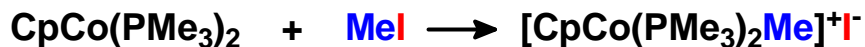
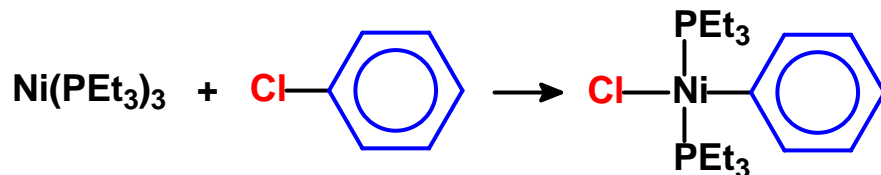
Są to tzw. metalacykle.

Ligandy alkilowe 3 – otrzymywanie:

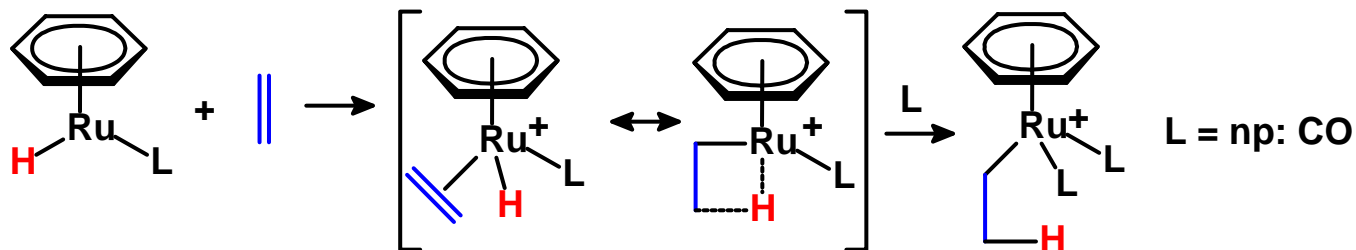
Alkilowanie chlorków metali – zachodzi bez zmiany stopnia utlenienia metalu – trudne warunki reakcji:



Utleniająca addycja halogenków alkilowych – zachodzi spontanicznie ale wymaga użycia kosztownych substratów:



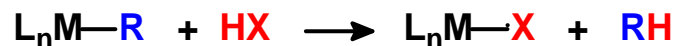
Addycja do wodorków metali – zachodzi zwykle przez etap przekształcenia π - σ :



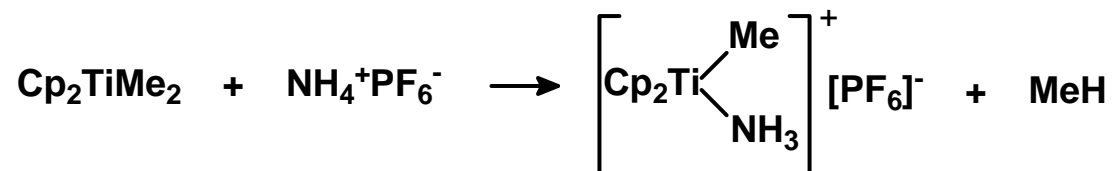
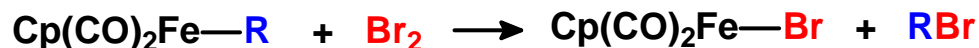
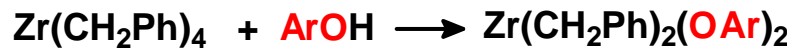
Ligandy alkilowe 4 – własności chemiczne:

Jeśli o ligandzie karbonylku powiedzieliśmy, że jest on „modelowym ligandem neutralnym”, to o ligandach alkilowych, można powiedzieć, że są one „klasycznymi” ligandami metaloorgniami. Związki zawierające te ligandy zachowują się już jak „rasowe” molekuly metaloorganiczne, zdolne do większości reakcji charakterystycznych dla wiązania C-M.

Pękanie wiązań C-M – zachodzące pod wpływem ataku elektrofilowego:

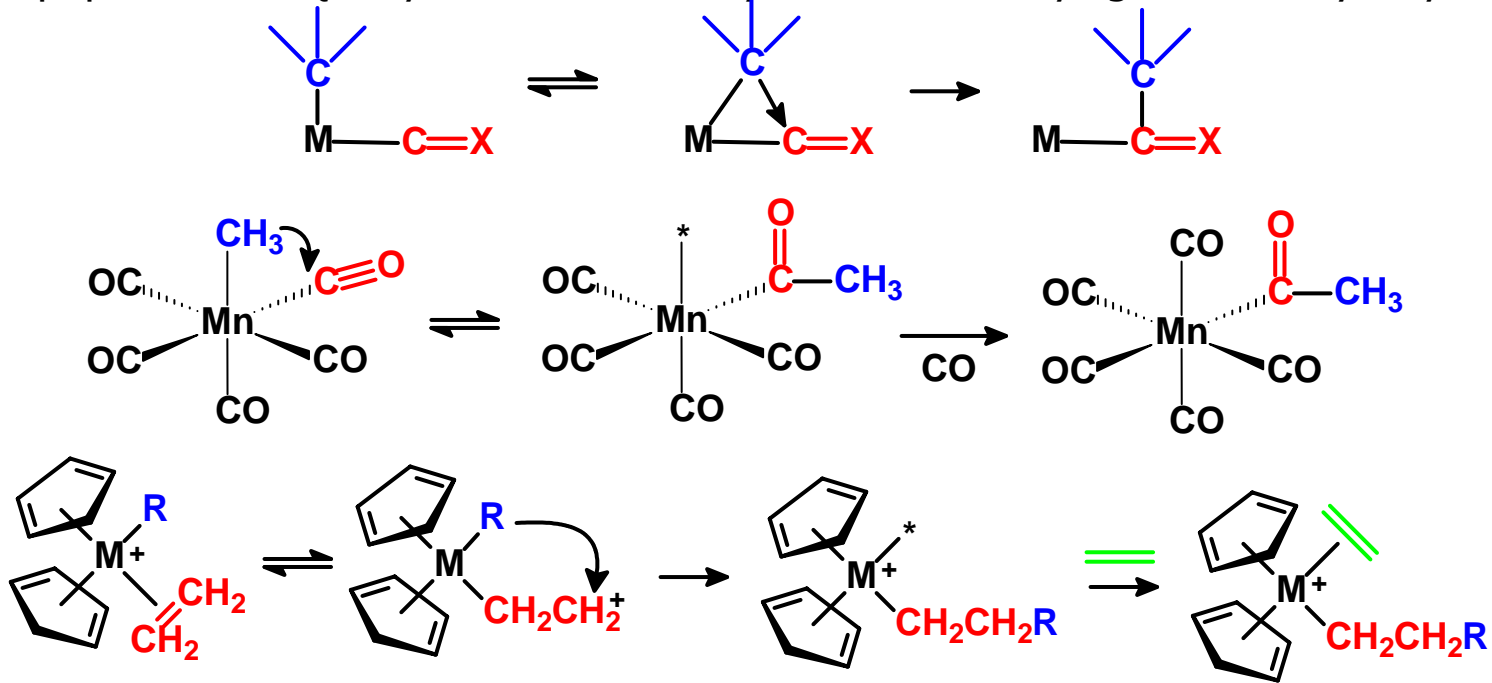


M = metale alkaliczne i wczesne przejściowe - gwałtowny przebieg
= metale bardziej bogate w elektrony - przebieg łagodny

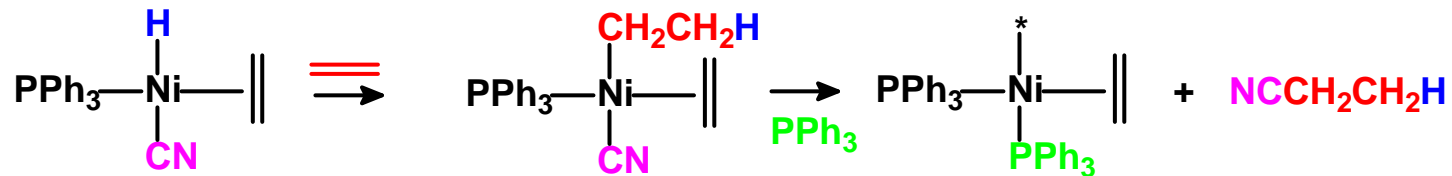


Ligandy alkilowe 5 – własności 2:

Insercja związków nienasyconych między alkil i metal – zachodzi zawsze przez migrację ligandu alkilowego poprzez wewnętrzny atak nukleofilowy na elektrofilowy ligand nienasycony:



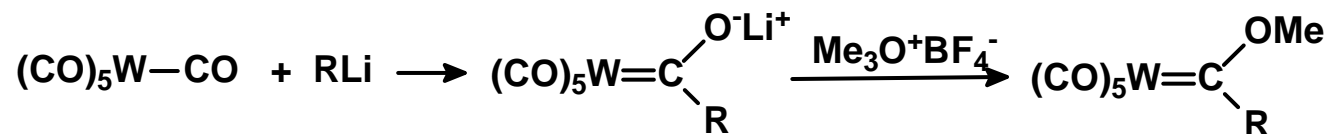
Reduktywne sprzężenie – inicjowane przez nukleofil – często jest etapem domykającym mechanizm wielu cykli katalitycznych:



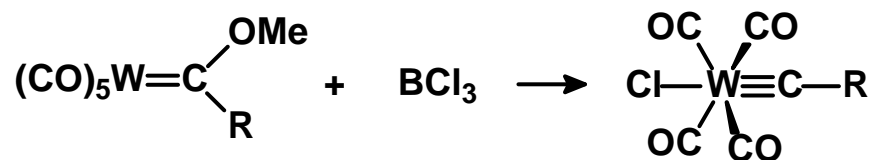
Ligandy σ -elektronowe - alkilidenowe i alkilidynowe:

Są to ligandy łączące się z metalami wiązaniami podwójnymi lub potrójnymi. Nie mają one większego praktycznego znaczenia, bo są trudne do otrzymania i nietrwałe, ale ich odkrycie wyjaśniło przebieg wielu reakcji katalitycznych, które zachodzą poprzez etapy pośrednie z tworzeniem wiązań wielokrotnych metal-węgiel.

Pierwsze tego rodzaju układy zostały otrzymane w 1964 r przez E.O.Fishera:



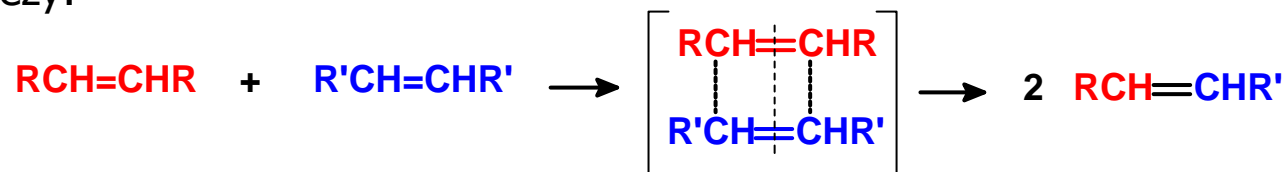
Pierwotnie nazywano je układami karbenowymi, natomiast obecnie ich „oficjalna nazwa” to układy alkilidenowe. Kilka lat później otrzymano też układy alkilidynowe:



Układy alkilidenowe są trwalsze z atomami metali na najwyższych stopniach utlenienia, natomiast jedyne znane układy alkilidynowe zawsze opierają się na metalach na najwyższych stopniach utlenienia, przy czym musi to być co najmniej V.

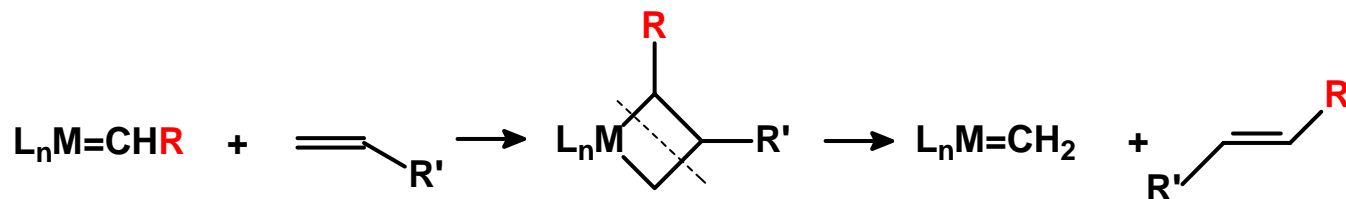
Metateza olefin – a kompleksy alkilidenowe:

Reakcja metatezy:

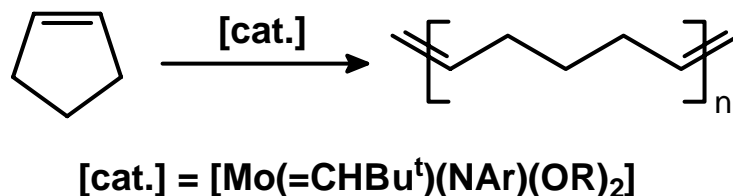


Jakkolwiek w typowych reakcjach metatezy, ze względów praktycznych nie stosuje się katalizatorów alkilidenowych, to jednak układy alkilidenowe są tworzone in-situ.

Mechanizm z użyciem katalizatorów alkilidenowych – zachodzi przez układy metalacykliczne:



Dobre zrozumienie tego mechanizmu w latach '70 umożliwiło opracowanie katalizatorów alkilidenowych do syntezy poliolefin metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia:

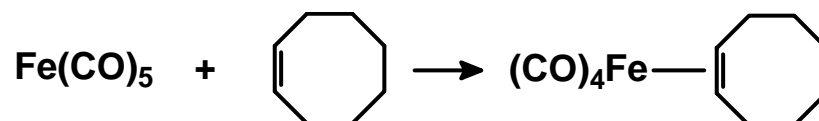


π -kompleksy: Ligandy alkenowe :

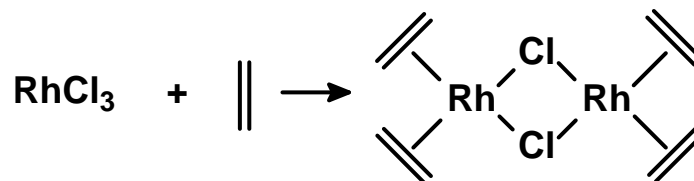
Ligandy te są najprostszymi π -układami. Zalicza się do nich alkeny oraz dieny. Po raz pierwszy zostały otrzymane przez W.C.Zeisa w 1827 r. ale aż do lat '60 XX w nikt się nimi specjalnie nie interesował.

Sposoby otrzymywania:

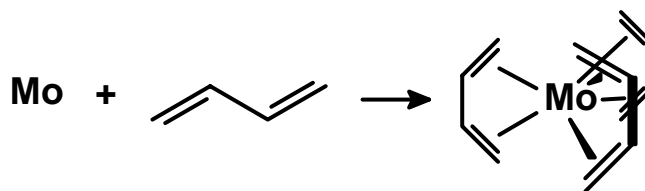
Substytucja ligandów labilnych (ligandy nielabilne (np.: PPh_3) nie ulegają zwykle podstawieniu):



Redukcja halogenków metali:

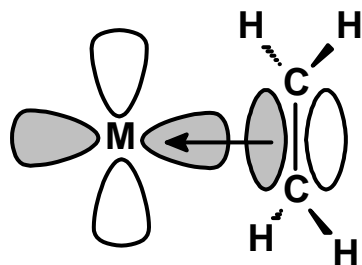


Synteza wprost z metali:

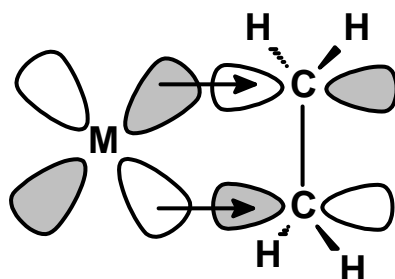


Natura wiązań π - d w ligandach alkenowych:

Wiązanie to przypomina w gruncie rzeczy układ karbonylkowy:

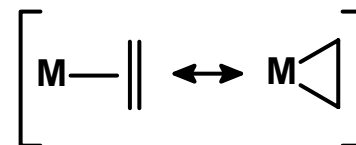


HOMO π - d

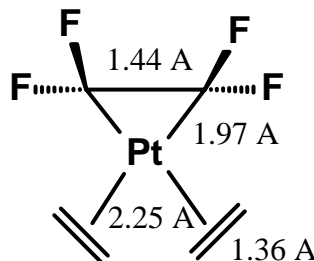
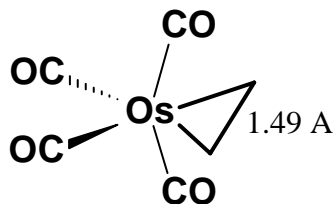
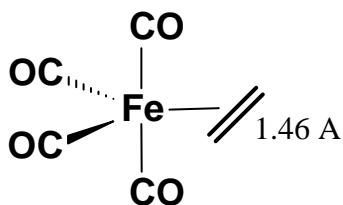


LUMO $\text{anty-}\pi$ - d

Co można zapisać w formie dwóch struktur rezonansowych z których w różnych układach większy udział ma jedna albo druga:



Przykłady:



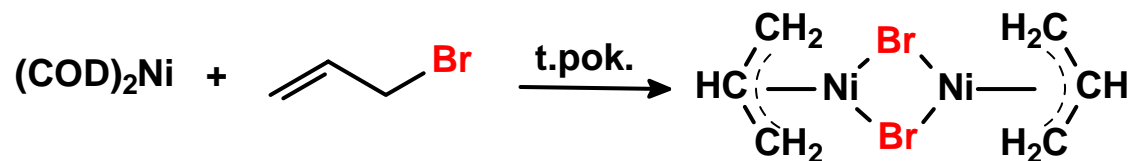
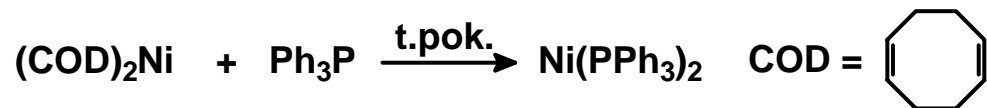
Udział struktury metalocyklopropanowej wzrasta ze wzrostem rozmiarów chmury elektronowej metalu i liczbą elektrofilowych podstawników, przy alkenie

Efekt „oddziaływania zwrotnego metalu” powoduje:

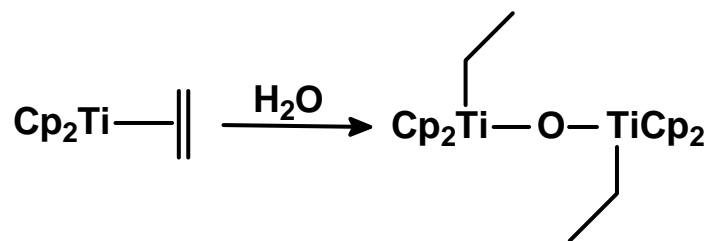
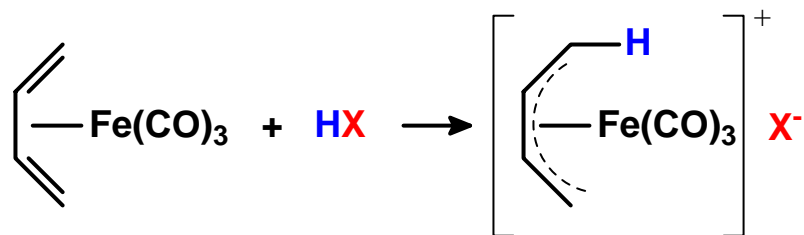
- wydłużenie wiązania $\text{C}=\text{C}$
- skrócenie wiązań $\text{C}-\text{M}$
- zmianę kątów wiązań $\text{C}-\text{M}$ i $\text{C}-\text{H}$ oraz czasami także zmianę geometrii całego kompleksu

Własności kompleksów alkenowych:

Substytucja ligandów alkenowych odbywa się niemal tak samo łatwo jak karbonylkowych - wystarczy aby związek atakujący miał własności elektro- lub nukleofilowe - choć trochę silniejsze od alkenów:

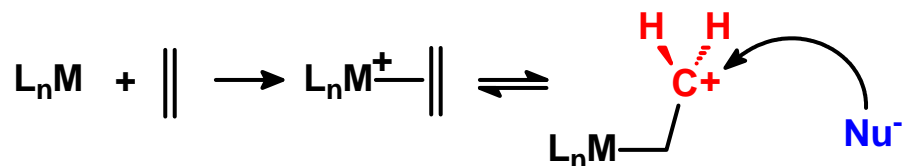


Czasami jednak reakcja z elektrofilem prowadzi do jego addycji:

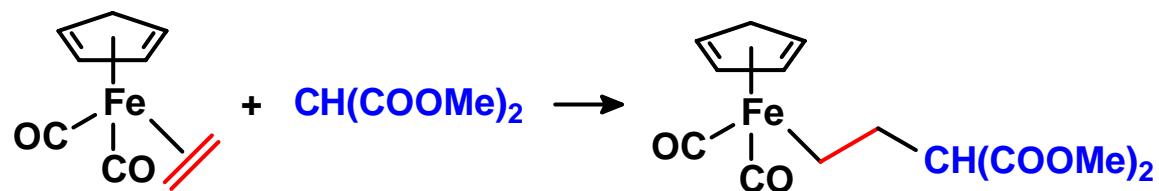
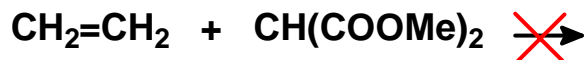


Własności kompleksów alkenowych 2:

Z praktycznego punktu widzenia najważniejsza jest jednak reakcja z nukleofilami. Przyłączenie alkenu przez wiązanie π -d do metalu rozpoczyna cykl katalityczny powodujący aktywację wiązania $=C-H$ w wyniku przekształcenia π - σ :



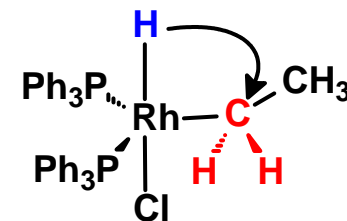
Np:



Normalnie jednak w wielu reakcjach katalitycznych zarówno nukleofil jak i olefina są przyłączone do centrum metalicznego i atak nukleofilowy następuje wewnątrzcząsteczkowo. Np.: kluczowy etap uwodorniania olefin:

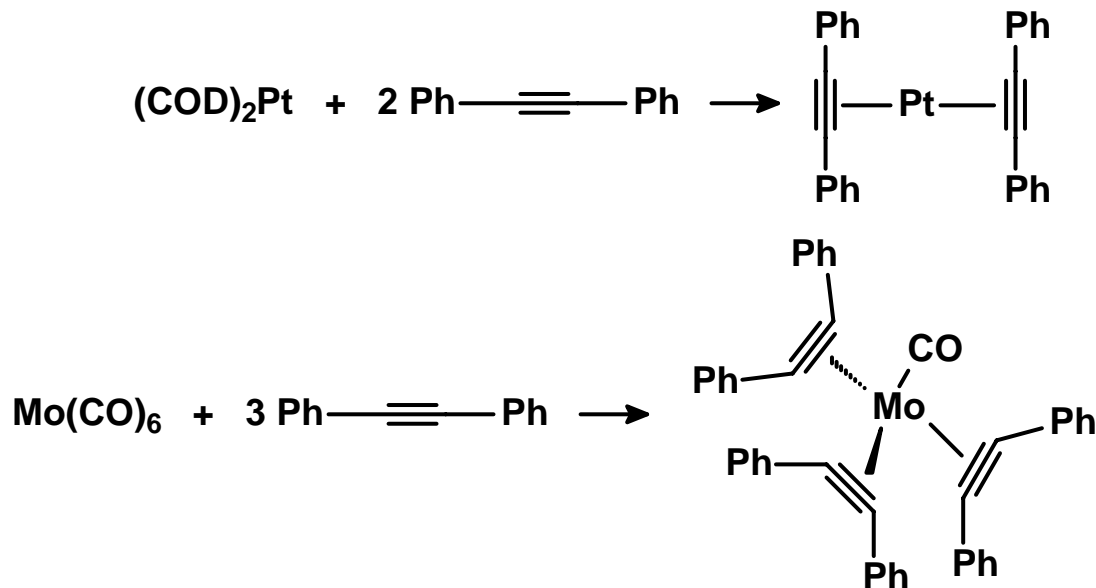
Inne reakcje w których występuje atak nukleofilowy na związaną olefinę:

- hydrosilowanie
- proces Wackera
- proces Monsanto



π -kompleksy: ligandy alkinowe :

Ligandy alkinowe (acetylenowe) łączą się z metalami przez wiązanie π -d „potrójne”. Na ogół otrzymuje się je przez substytucję mniej elektrofilowych ligandów:

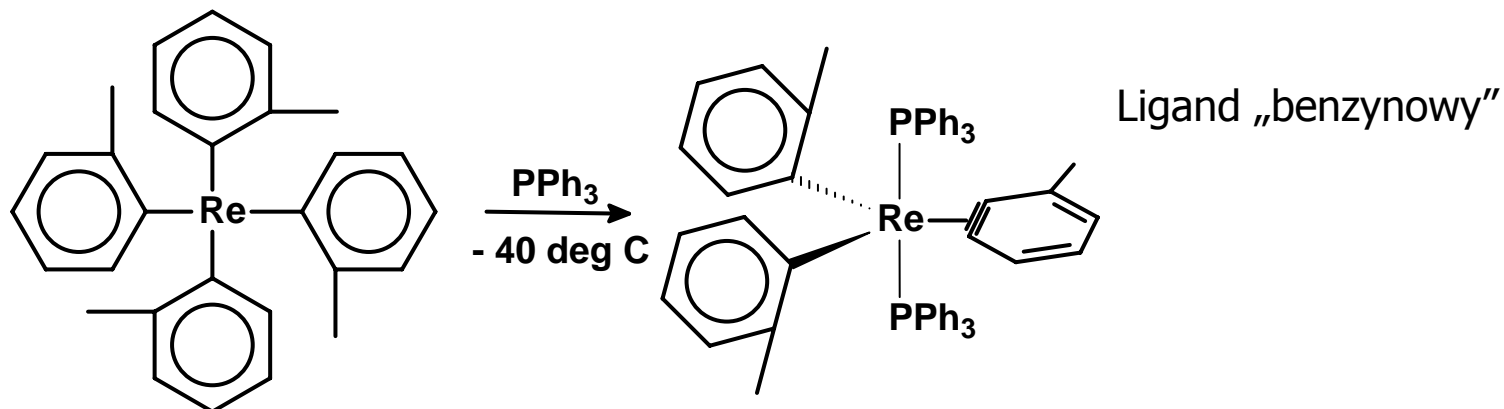


Ile elektronów dostarcza ligand alkinowy - 2 czy 4 ?

Dla Mo: gdy przyjmiemy 2:
 $6(\text{Mo}) + 2(\text{CO}) + 3 \times 2 = 14$
Gdy przyjmiemy 4:
 $6(\text{Mo}) + 2(\text{CO}) + 3 \times 4 = 20$

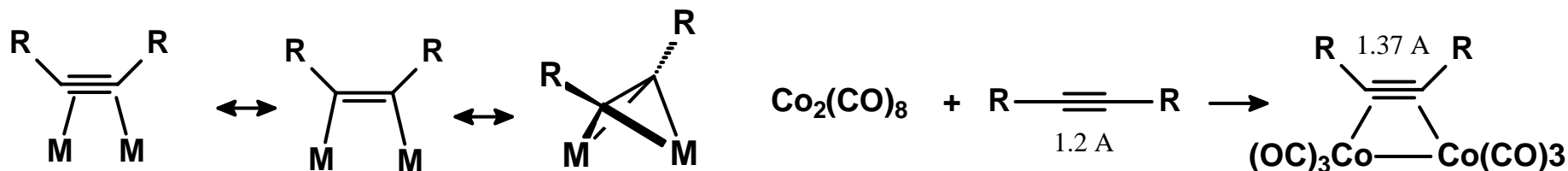
Wniosek: muszą dostarczać zmienną liczbę elektronów !

Czasami ligandy alkinowe powstają też na skutek wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania:

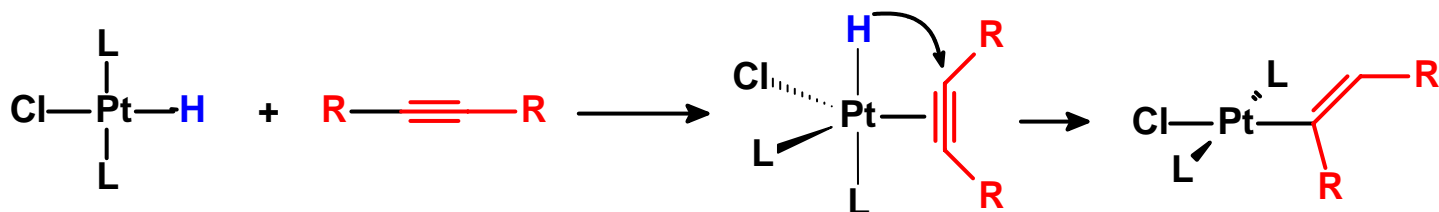


Ligandy alkinowe - własności:

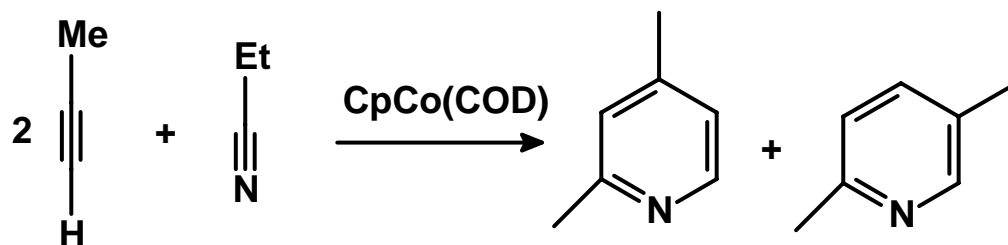
Własności alkinowych są bardzo zbliżone do alkenowych. Są one jednak bardziej reaktywne, posiadają zdolność do dostarczania zmiennej liczby elektronów oraz tworzenia mostków:



Najważniejsza z praktycznego powodu reakcja z udziałem ligandów alkinowych to insercja do wiązania M-H (Podstawa procesu selektywnego uwodornienia acetyleny do etylenu Reppego):

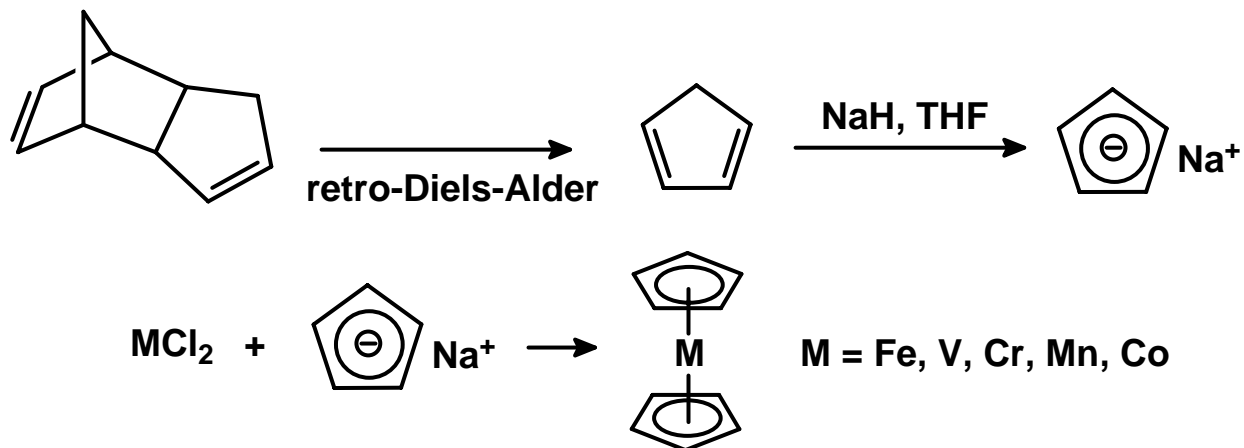


Wiele reakcji cykloaddycji alkinów jest katalizowana związkami kobaltu, przy czym ich mechanizm polega na powstawaniu pośrednich kompleksów alkinowych. Np: synteza pochodnych pirydyny:

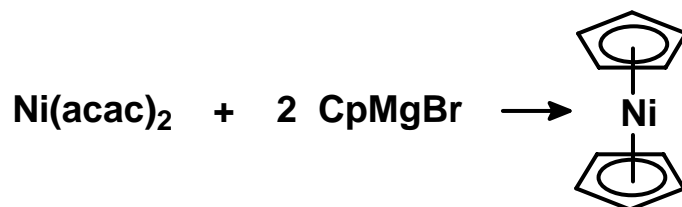


π -kompleksy: cyklopentadienyl (Cp) :

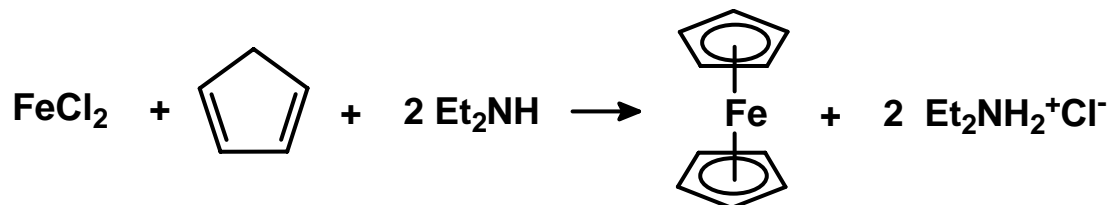
Cyklopentadienyl jest ligandem aromatycznym. Sam cyklopent-1,3-dien nie jest związkiem aromatycznym. Wystarczy jednak „dodać” mu jeden elektron aby spełniał on regułę Huckela. Stąd synteza kompleksów cyklopentadienylowych zawsze wiąże się redukcją:



Synteza niklocenu, który jest unikalnym kompleksem 20 e wymaga drastyczniejszych warunków:

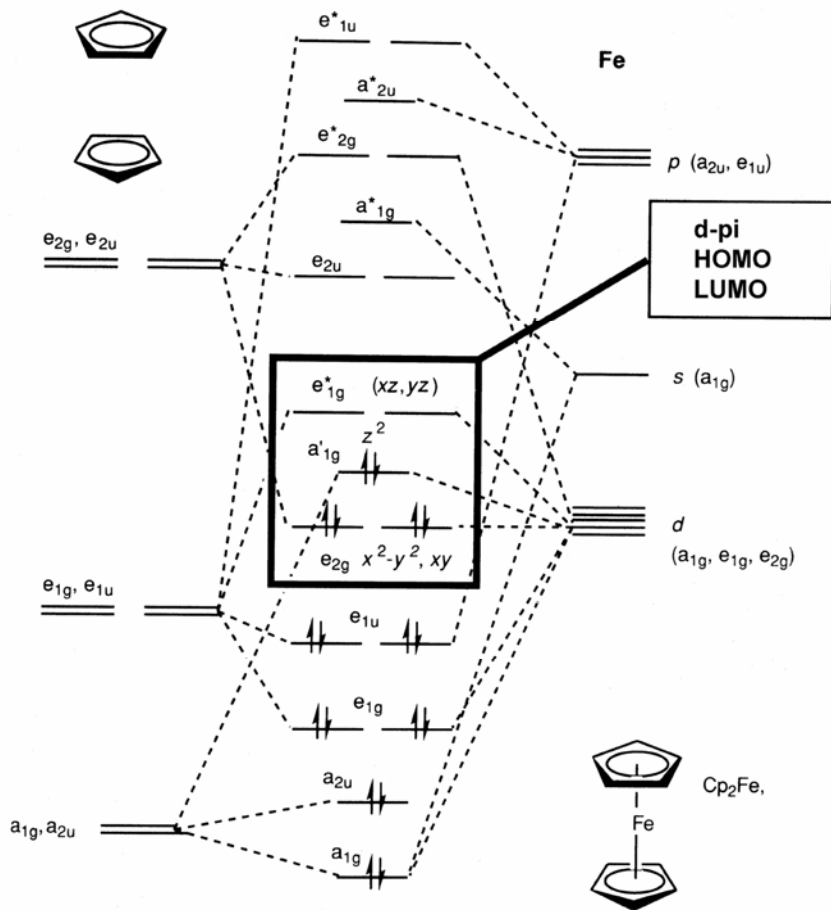


W przypadku ferrocenu możliwa jest natomiast synteza bezpośrednio z cyklopentadienu:



Kompleksy cyklopentadienylowe - własności:

Wiązanie cp-M jest bardzo trwałe, zaś cała cząsteczka metalocenu ma cechy arenu ale wyjątkowo bogatego w elektrony:

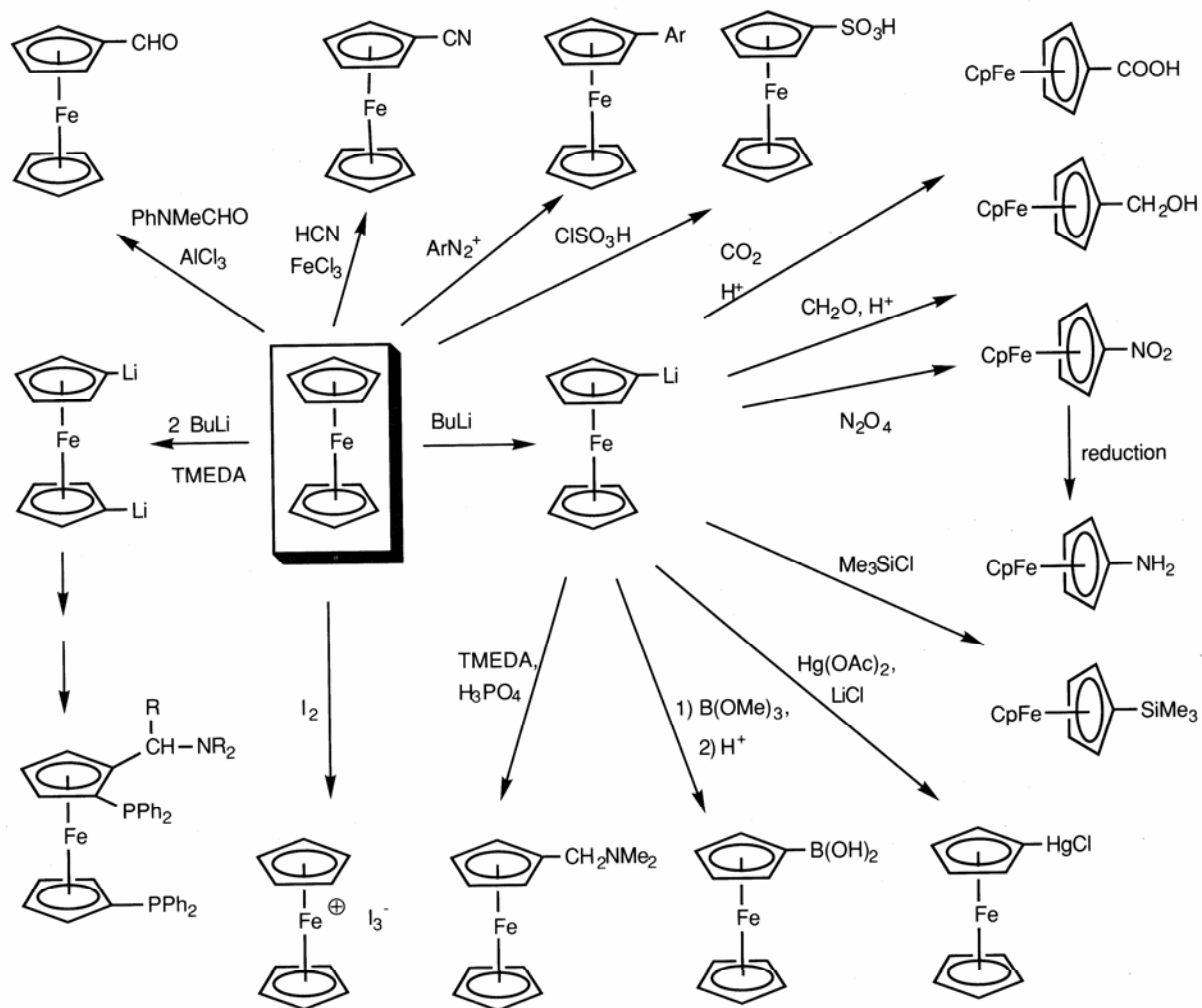


To co się pisze jako dwie kreski we wzorze ferrocenu to w rzeczywistości bardzo złożony układ orbitali (łącznie 18 sztuk) d - π , z których część jest wiążąca, a część antywiążąca, przy czym niemożliwe jest ustalenie na których orbitalach są elektrony pochodzące od metalu a na których te pochodzące od ligandów. Narysowanie całego układu orbitali w przestrzeni jest w zasadzie niewykonalne, bo one się nawzajem przenikają.

Ferroceny topią się w temp. 160-170 °C i są całkowicie stabilne aż do temperatur rzędu 250 °C.

Kompleksy cyklopentadienyłowe własności 2:

Raz utworzone wiązanie cp-M w zasadzie nie ulega zerwaniu nawet w bardzo drastycznych warunkach, co umożliwia traktowanie ferrocenów jak zwykłych arenów:

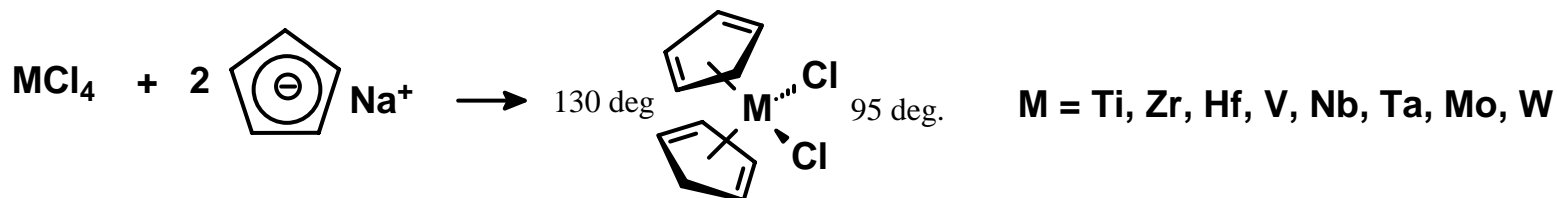


Warto zauważyć, że wszystkie te reakcje to substytucja aromatyczna i że nawet tak silny nukleofil jak BuLi nie jest w stanie zerwać wiązania cp-M.

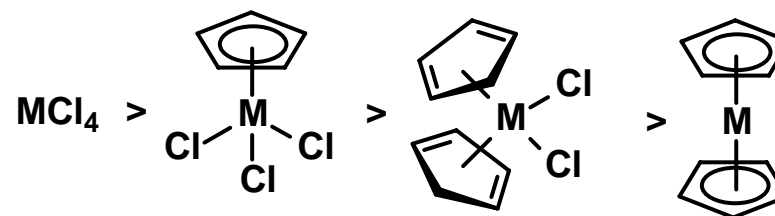
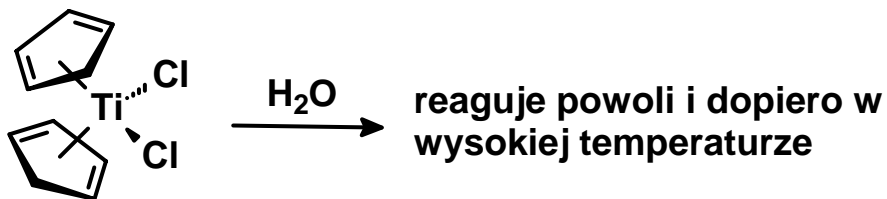
Możliwość modyfikowania ligandów cp przydaje się do modyfikowania aktywności katalitycznej tych kompleksów, gdyż umożliwia „regulację” gęstości chmury elektronowej wokół samego metalu.

Kompleksy cyklopentadienylowe typu „bent” :

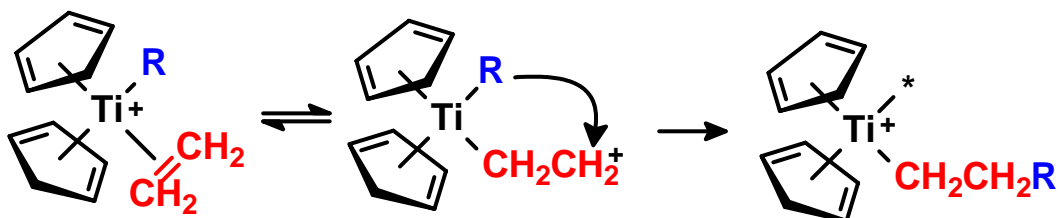
Kompleksy metalocenowe są zbyt trwałe aby odgrywać rolę katalityczną, jednak po dodaniu innych ligandów uzyskuje się bardzo użyteczne katalitycznie związki:



Obecność dwóch innych ligandów powoduje przesunięcie się ligandów cp „do tyłu”. Ligandy te mają działanie silnie stabilizujące całą strukturę i obniżającą reaktywność wiązań z innymi ligandami np.:



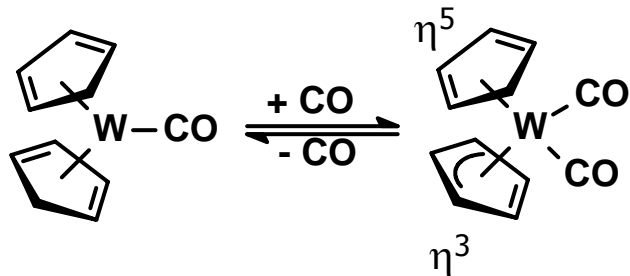
Dodatkową zaletą ligandów cp jest silny wpływ na geometrię całej cząsteczki, która często okazuje się idealna z katalitycznego punktu widzenia:



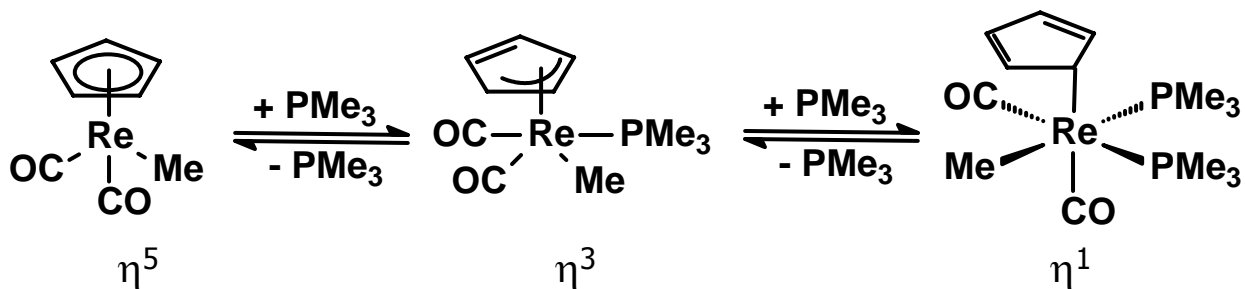
Przykładowe zastosowanie ligandów cp w katalizatorach Zieglera-Natta. Istotny jest niewielki kąt między R i CH_2CH_2+

Kompleksy cp – efekt „poślizgu”:

W niektórych przypadkach ligand cp posiada zdolność „poślizgu” – polegającą na chwilowej lub trwałej zmianie liczby dostarczanych elektronów do układu:

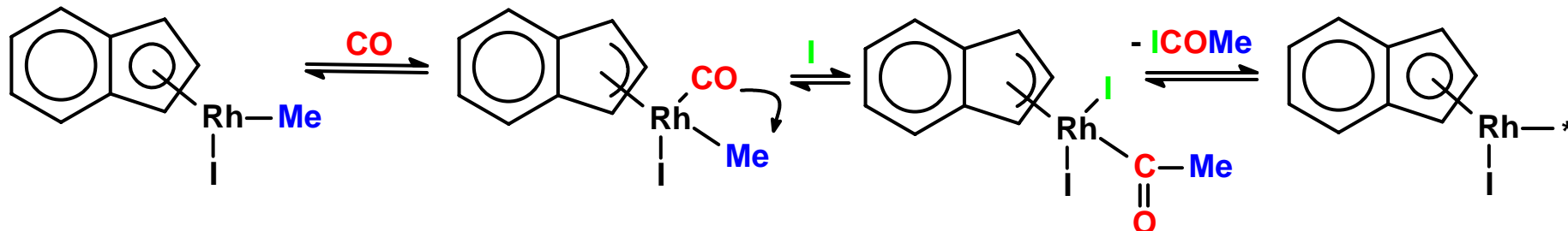


Jeden cp jest η^5 a drugi η^3 – gdyż inaczej układ nie spełniałby reguły 18VE, przy czym nie da się powiedzieć, który jest który, bo są one równocenne na skutek występowania rezonansu



Każdy z trzech związków udało się wyodrębnić i scharakteryzować rentgenograficznie

Efekt „poślizgu” wykorzystuje się przy projektowaniu katalizatorów. Np.: katalizator IV generacji do syntezy Monsanto (metanol \rightarrow kw. octowy):

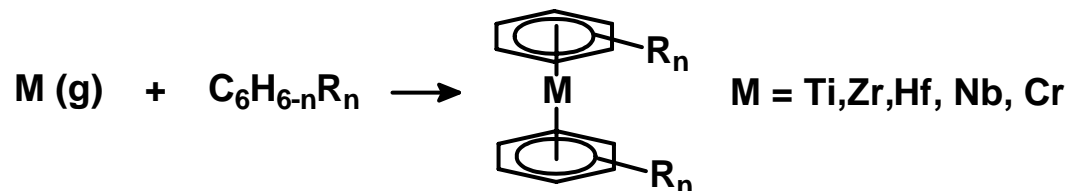


π -kompleksy – ligandy arylowe:

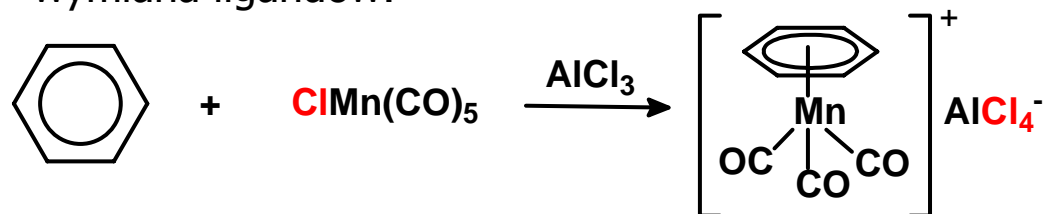
Kompleksy arenowe przypominają swoim własnościami kompleksy cp – ale są bardziej kłopotliwe w syntezie i jednocześnie wiązanie M-Ar jest słabsze od wiązania M-cp.

Otrzymywanie:

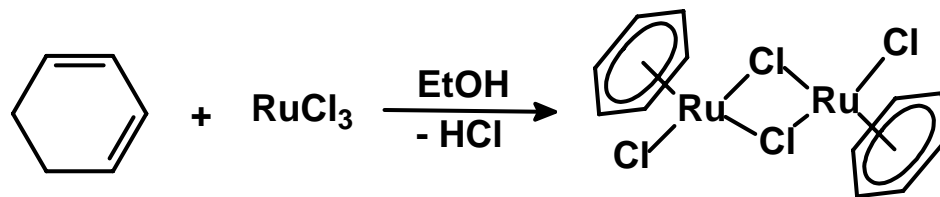
Bisarylowe – jedyna sensowna synteza:



Półsandwichowe – wymiana ligandów:



Półsandwichowe – przez redukcje dienów:



Arylowe typu „bent” nie istnieją z powodu zawady sterycznej ligandów aromatycznych.

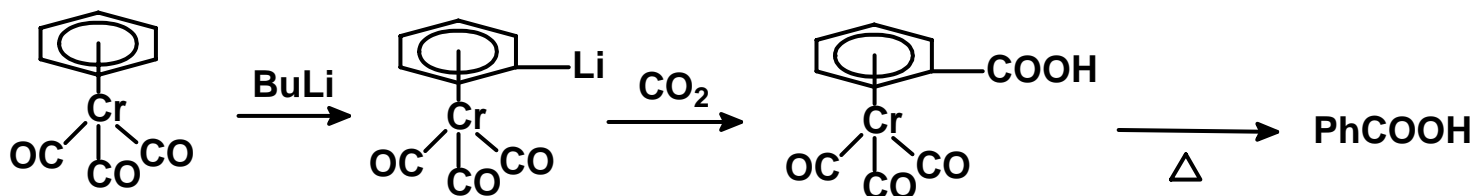
Ligandy arylowe - zastosowania:

Jako ligandy modyfikujące własności katalizatorów są rzadko stosowane gdyż:

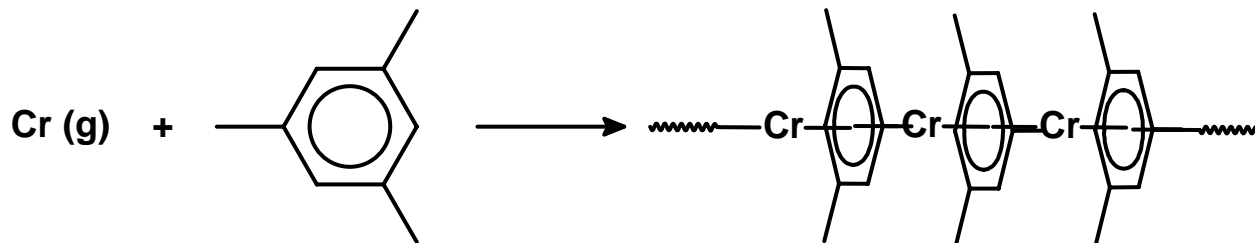
- trudniejsza synteza
- gorszy efekt stabilizujący – nie można otrzymać kompleksów typu „bent”
- słabsze wiązanie M-Ar na skutek braku elementu częściowego przeniesienia ładunku na ligand
- nie występuje efekt „poślizgu”

Czasami jednak jest stosowany gdy bardzo potrzebny jest ligand η^6

Przyłączanie metali do arenów przez wiązanie π -d przydaje się jednak do ułatwiania wbudowywania grup do arenów, gdyż metal „uczula” areny na atak nukleofilowy:



Polimeryczne kompleksy arenowe „multidecker” – znalazły zastosowanie jako anizotropowe, suche elektrolity:



Przez następne 2 godziny:

Kataliza metaloorganiczna procesów na skalę przemysłową – przykłady „projektowania” katalizatorów.