

Παραδόσεις Επικ.Καθ. Α.ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΥ

Ενδεικτικές σημειώσεις

Εισαγωγικές έννοιες

- Ιστορική αναδρομή οργανομεταλλικών ενώσεων
- Γενικές ιδιότητες - χαρακτηριστικά οργανομεταλλικών ενώσεων
- Δεσμός M-C, χαρακτηριστικά. Ενώσεις M-R (R = αλκύλιο), θερμοδυναμική – κινητική σταθερότητα, χαρακτηρισμός, β-H απόσπαση
- β-H απόσπαση, κανόνας 18 ηλεκτρονίων

- Υποκαταστάτες σ-δότες / π-αποδέκτες

- Μεταλλοκαρβονύλια

- Ολεφινικές σύμπλοκες ενώσεις

- Καρβένια, καρβίνια (Fischer, Schrock) και σύμπλοκες ενώσεις αυτών με μέταλλα μεταπτώσεως

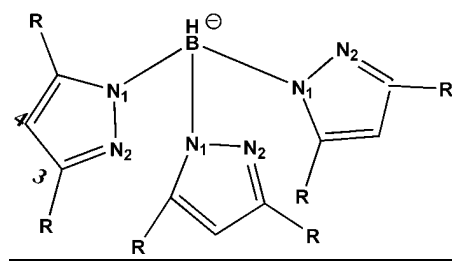
- «Αγوستικές», «αναγوستικές» αλληλεπιδράσεις, παραδείγματα

- Μεταλλοκένια, φύση του δεσμού, παραδείγματα, γενικά χαρακτηριστικά
- H₂ ως υποκαταστάτης, μεταλλικά υδρίδια. Φύση του δεσμού, παραδείγματα και μέθοδοι χαρακτηρισμού

- Μέθοδοι χαρακτηρισμού οργανομεταλλικών ενώσεων

Παραδείγματα μορίων-υποκαταστατών (σ-, π-δότες) από τη Σύγχρονη Ανόργανη Χημεία

Ενώσεις N - scorpionates (Trofimenko ligands) (σ-δότης)



1966 Trofimenko : κατηγορία πολύ χρήσιμων υποκαταστατών στη σύγχρονη Ανόργανη Χημεία : tris(pyrazol-1-yl)borate anions (Tp και άλλα ανάλογα)

- Υποκαταστάτες παρατηρητές (spectator ligands)

ΔΕΝ συμμετέχουν στην αντίδραση που λαμβάνει χώρα στα μεταλλικά κέντρα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για να κατευθύνουν τις ηλεκτρονικές/στερικές ιδιότητες του μεταλλικού ιόντος χωρίς να συμμετέχει την δραστηριότητα των συμπλόκων

- **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ των συμπλόκων μέταλλο-scorpionates**

Μοντέλα για ενεργές θέσεις μέταλλο-πρωτεϊνών ή μέταλλο-ενζύμων

- Καταλύτες για πολυμερισμό ολεφινών (Au, Cu, κλπ)

Πολυμερή ένταξης, MOFs; Ειδικές ηλεκτρονικές/μαγνητικές ιδιότητες ; Μη-γραμμικά

-Οπτικά υλικά

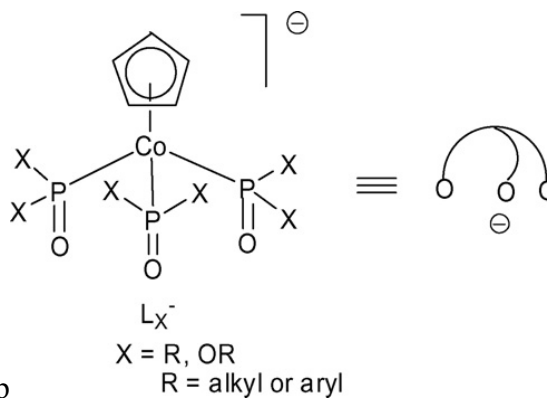
- - Ενώσεις ^{99}Tc , Re

Βιβλιογραφία

1. J. Am. Chem. Soc. (1966) 88 (8): 1842–1844.
2. Chem. Rev. 1993, 93, 943-980
3. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5652
4. S. Trofimenko, Scorpionates: Polypyrazolylborate Ligands and Their Coordination Chemistry. World Scientific Publishing Company, 1999.
5. Journal of Molecular Structure 829 (2007) 135–14

2) Ενώσεις O-Klaüi ligands, oxygen tripod (i.e., “three-footed”) ligands. (π-δότες)

-μονο-ανιονικός υποκαταστάτης 6e



ανάλογο O του υποκαταστάτη Cp

- Σχηματίζουν σύμπλοκα με ιόντα της κύριας ομάδας και μέταλλα μεταπτώσεως σε σχεδόν όλες τις οξειδωτικές βαθμίδες
- Υψηλή θερμική και υδρολυτική σταθερότητα



- **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

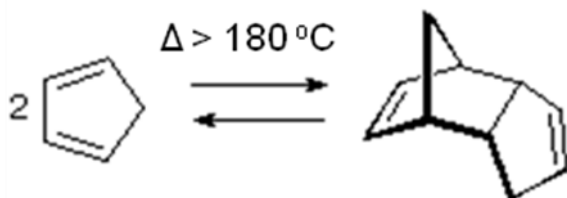
- Πολύ χρήσιμοι υποκαταστάτες με μεγάλο εύρος εφαρμογών και στην οργανομεταλλική χημεία (ως καταλύτες)- ομογενής κατάλυση (υδρογόνωση, υδροφορμυλίωση) – καταλυτικοί πολυμερισμοί
- Ως ιονοφόρα για την μεταφορά ιόντα αλκαλικών μετάλλων μέσω μεμβρανών

Βιβλιογραφία

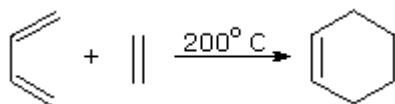
1. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 627-637
2. *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007) 2266–2279
3. *Chem. Ber. Recueil* 1997, 130, 1223-1229

3) Ο υποκαταστάτης κυκλοπενταδιένιο Cp

Αντίδραση παρασκευής



Σε Θ δωμ, αποσυντίθεται λόγω αντίδρασης Diels-Alder,



- Γενικές ιδιότητες

-υγρό χαμηλού Σ.Ζ

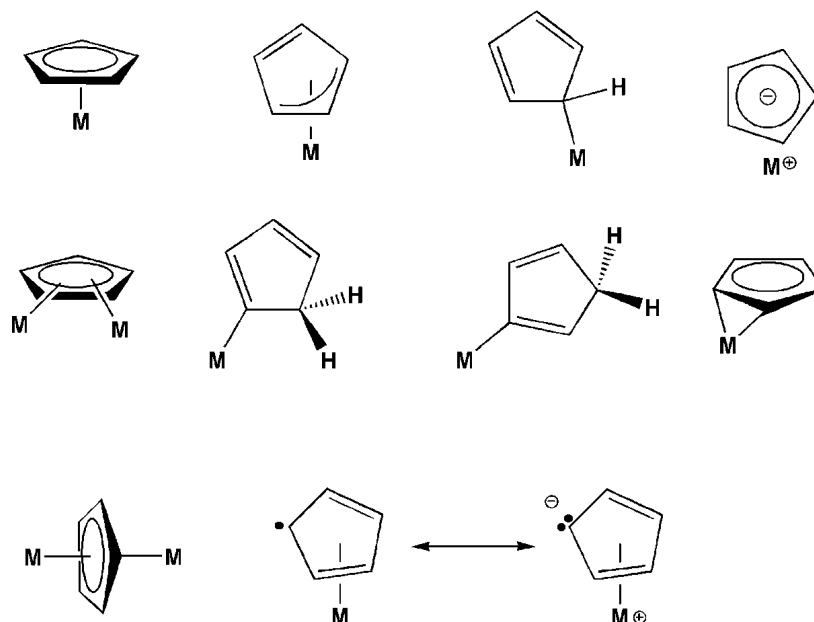
-ασθενές οξύ, αντιδρά εύκολα με βάσεις

-αποτελεί βασικό αντιδραστήριο για Παρασκευή οργανομεταλλικών ενώσεων

Προτεινόμενη Βιβλιογραφία

Inorganic Chemistry, "Principles of Structure and Reactivity", J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, fourth edition 1999. και η απόδοση στα ελληνικά από Ν. Χατζηλιάδη, Θ. Καμπανό και Σ. Περλεπέ, εκδόσεις ΙΩΝ

Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη Cr

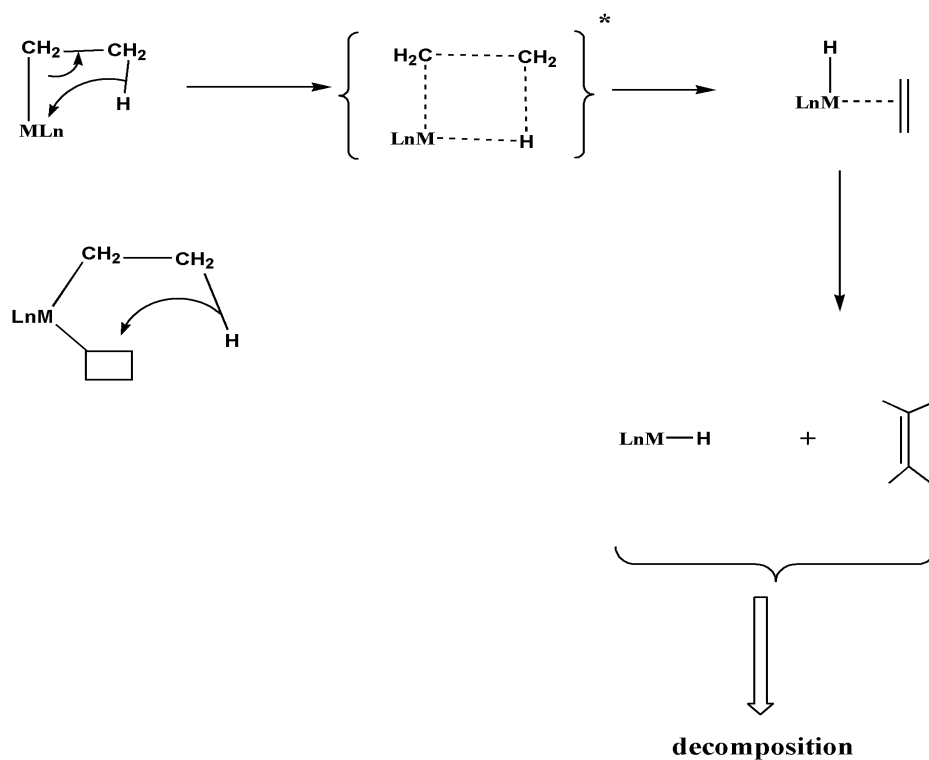


B) β -H απόσπαση, κανόνας 18 ηλεκτρονίων, γενικά χαρακτηριστικά οργανομεταλικών ενώσεων

Προτεινόμενη Βιβλιογραφία

1. Inorganic Chemistry, "Principles of Structure and Reactivity", J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, fourth edition 1999. και η απόδοση στα ελληνικά από Ν. Χατζηλιάδη, Θ. Καμπανό και Σ. Περλεπέ, εκδόσεις ΙΩΝ.
2. Γ. Πνευματικάκη, «Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μεταπτώσεως» ΟΕΔΒ, ΑΘΗΝΑ
3. "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", R.H. Crabtree, New York: Wiley 2001
4. "Organometallics. A concise introduction". C. Elschenbroich, A. Salzer VCH, 1992

β - υδρογονική απόσπαση



- Απαιτείται μια **θέση -cis** ως προς το M
- Η όλη αντίδραση είναι **σύγχρονη**-ταυτόχρονο σπάσιμο του δ. C-H και δημιουργία των δ. M-C, M-H
- Η αντίδραση είναι πολύ πιο γρήγορη για τα d-M αλκύλια από τα αλκύλια στοιχείων της κύρια ομάδας.
- η **β-H** μπορεί να μπλοκαρισθεί – μειωθεί σε έκταση, δηλαδή η μεταβατική κατάσταση γίνεται αδρανής όταν:
 - α) ο σχηματισμός ολεφίνης είναι στερικά ή ενεργειακά μη επιθυμητός
 - β) ο οργανικός υποκαταστάτης Δεν διαθέτει H σε β- θέση
 - γ) το άτομο είναι κορεσμένο στερικά (δεν υπάρχει κενή θέση ένταξης)

κανόνας 18 ηλεκτρονίων

**Δυνατότητα πρόβλεψης για την σύσταση ενώσεων M.M (d- στοιχεία)
ΔΕΝ εφαρμόζεται σε f- στοιχεία**

- Υπάρχουν 2 τρόποι υπολογισμού **ομοιοπολικό και ιονικό μοντέλο**
 - Ομοιοπολικό: μέταλλα σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα
 - Ιονικό: μέταλλα σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα



Πρώτα βρίσκουμε την οξειδωτική βαθμίδα στο M

- **CO, C₂H₄ και ενώσεις τους με Μέταλλα μεταπτώσεως**

Βιβλιογραφία

1. Inorganic Chemistry, "Principles of Structure and Reactivity", J.E. Huheey, E.A. Keiter, R..L. Keiter, fourth edition 1999.
2. "Advanced Inorganic Chemistry", F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, sixth edition, John Wiley & Sons, Inc. 1999.
3. Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μεταπτώσεως, Γ. Α. Πνευματικάκη, ΟΕΔΒ, ΑΘΗΝΑ
4. Παραδόσεις του μαθήματος

- **αγοστικές και ανα-γοστικές αλληλεπιδράσεις**

Βιβλιογραφία

- 1). "Advanced Inorganic Chemistry", F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, sixth edition, John Wiley & Sons, Inc. 1999.
- 2). M. Brookhart, M.L.H. Green, G. Parkin, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104, 6908