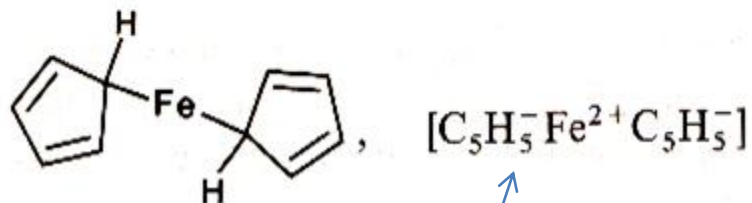
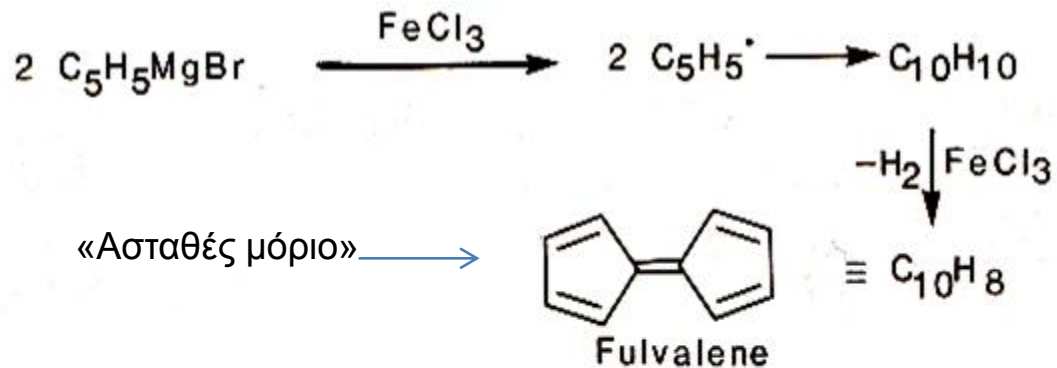


Μεταλλοκένια

Η σύνθεση του φεροκενίου και η **λανθασμένη** προτεινόμενη δομή του ως σ-σύμπλοκο



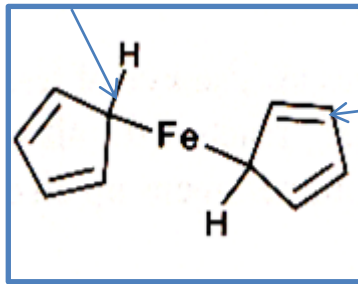
σ-σύμπλοκο

άλας

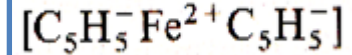
Απομονώθηκε ένα πορτοκαλί στερεό
ιδιαίτερα σταθερό μέχρι τους 500 °C.
Το φεροκένιο Cp_2Fe .
Αρωματικός χαρακτήρας

Οι δομές που αρχικά προτάθηκαν από τους Keally, Pauson **δεν συμφωνούσαν** με τις ιδιότητες της νέας ενώσεως

$\nu(\text{C-H})$ αλειφ.



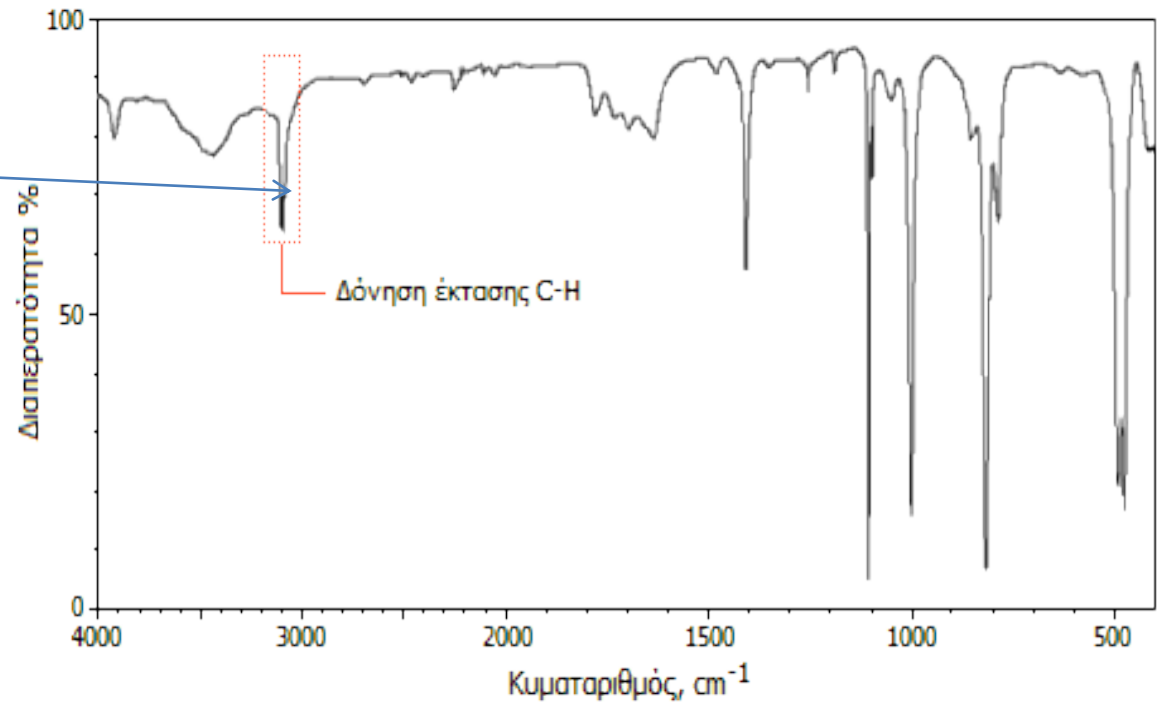
$\nu(\text{C-H})$ αρωμ



Ιοντική ένωση

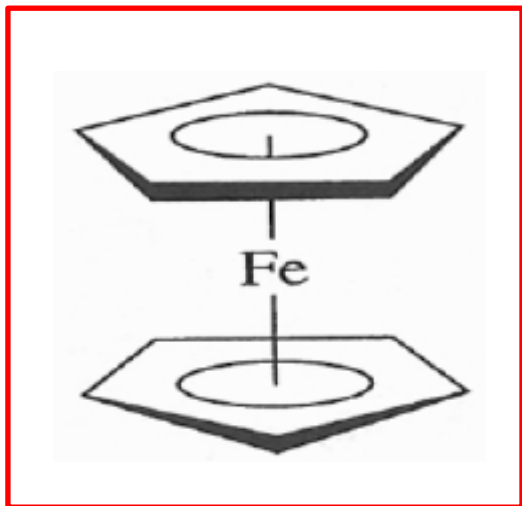
σ-ομοιοπολική σύνδεση

Η δόνηση $\nu(\text{C-H})$ αρωμ. Από μόνη της **δεν δικαιολογεί** τις προτεινόμενες δομές. Θα έπρεπε να υπάρχει στο φάσμα υπερύθρου και η $\nu(\text{C-H})$ αλειφ., η οποίο λείπει.



Φάσμα υπερύθρου του φερροκενίου

Η πραγματική δομή του (Cp_2Fe) τύπου ***π*-«σάντουιτς»** προτάθηκε από δυο διαφορετικά εργαστήρια μετά την πρωτότυπη λανθασμένη εργασία των Keally, Pauson



E.-O. Fischer (1918-2007)



G. Wilkinson (1921-1996)

Μοιράστηκαν το Βραβείο Nobel Χημείας το 1973



R.-B. Woodward (1917-1979)



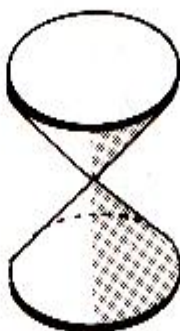
Προέβλεψε την **αρωματικότητα** του φερροκενίου

Προσδιορισμός της **πραγματικής** δομής του φεροκενίου από τους Fischer, Wilkinson

1952 E. O. Fischer: **“Double-cone structure”**

based on:

- *X-ray structural analysis (compare the electron density contour lines)*
- *diamagnetism*
- *chemical behavior*



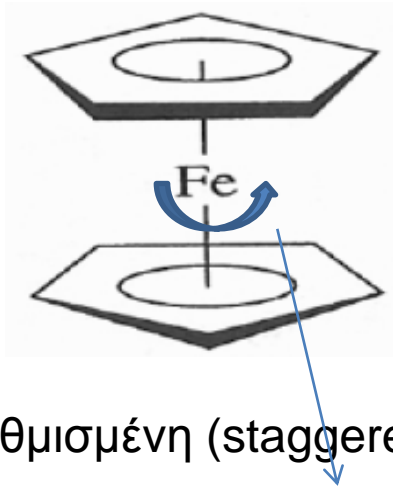
1952 G. Wilkinson, R. B. Woodward: **“Sandwich structure”**

based on:

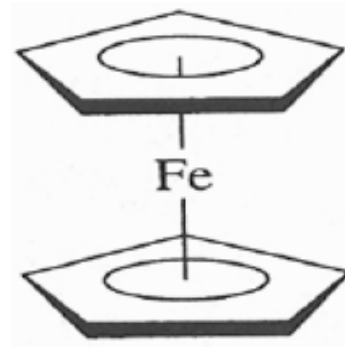
- *IR spectroscopy*
- *diamagnetism*
- *dipole moment = 0*



Τύποι διαμόρφωσης(conformations) φερροκενίου



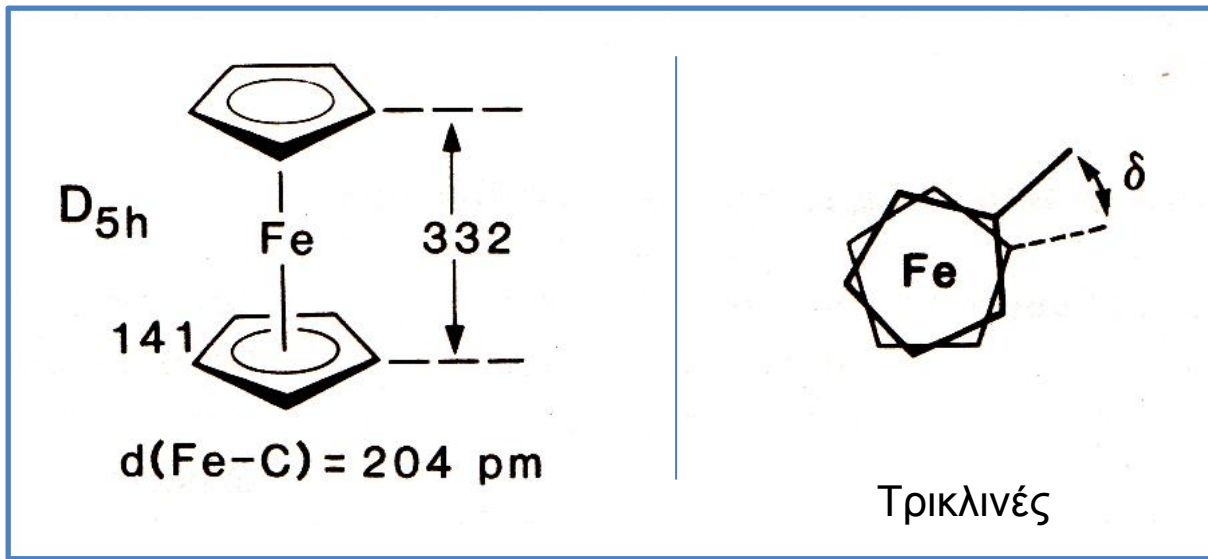
Διαβαθμισμένη (staggered)



Καλυπτική ή εκλειπτική (eclipsed)

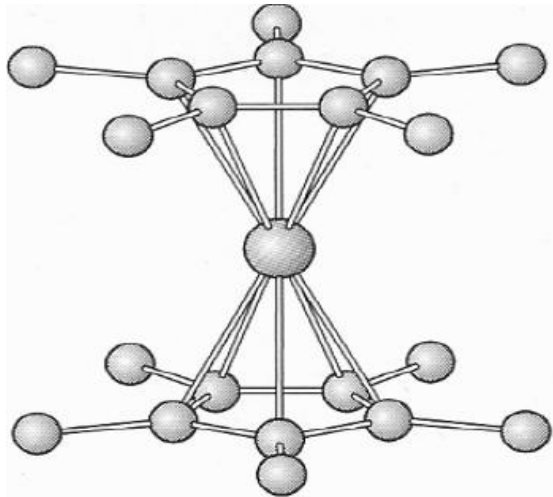
$E_{\text{περιστροφής}}$ πολύ μικρό $\sim 4 \text{ kJ/mol}$

- Σε αέρια φάση οι δύο κυκλοπενταδιενυλικοί δακτύλιοι έχουν διαμόρφωση **καλυπτική**.
- Σε στερεά φάση, η πιο συνηθισμένη διαμόρφωση είναι η **διαβαθμισμένη**.
 - Η δομή που υιοθετείται στον κρύσταλλο εξαρτάται από τις δυνάμεις συσσωρεύσεως στον κρύσταλλο (crystal packing forces).
 - Τα υποκατεστημένα παράγωγα (ομάδα R πάνω στο δακτύλιο) προτιμούν την διαβαθμισμένη διαμόρφωση για στερικούς λόγους



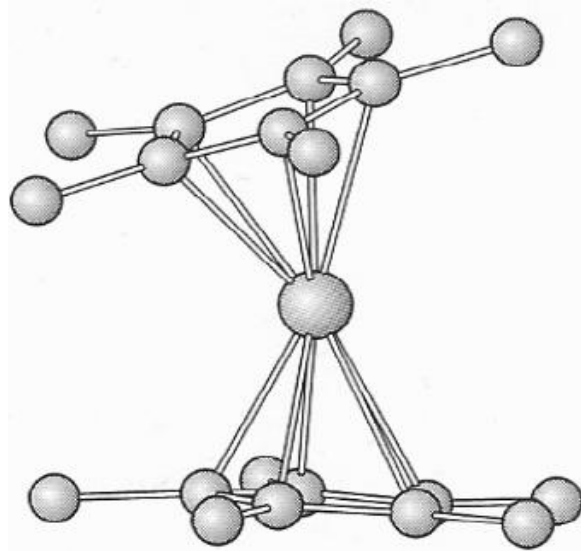
Το Cr_2Fe κρυσταλλώνει σε 3 διαφορετικά συστήματα (πολυμορφισμός)

- σε $T > 164 \text{ K}$ στο μονοκλινές σύστημα \Rightarrow Οι δακτύλιοι στην διαβαθμισμένη διαμόρφωση
- σε $T < 110 \text{ K}$ στο ορθορομβικό \Rightarrow Οι δακτύλιοι στην εκλειπτική διαμόρφωση
- Σε $T < 164 \text{ K}$ στο τρικλινές \Rightarrow Τα μόρια αποκλίνουν της εκλειπτικής διαμόρφωσης κατά $\delta = 9^\circ$



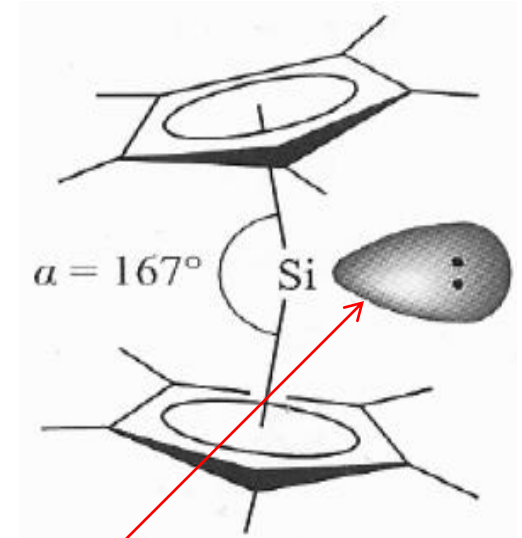
(α)

Δακτύλιοι Cr σε
διαβαθμισμένη
διαμόρφωση



(β)

Cr κεκλιμένοι λόγω μονήρους ζεύγους e



Ιονικός ως προς ομοιοπολικό δεσμό

Τα Cr_2Cr , Cr_2Fe , Cr_2Co  Κυρίως ισχυρή ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ M-Cr

Ιδιαιτερότητα των ενώσεων Cr_2Mg και Cr_2Be σχετικά με το πρόβλημα της ιονικής ως προς την ομοιοπολική σύνδεση

❑ Cr_2Mg κυρίως ιοντικός δεσμός παρά τις δομικές ομοιότητες με το φερροκένιο

❑ Cr_2Be . Η δομή του είναι ασυνήθιστη και ακόμη και σήμερα «υπό συζήτηση». Ο δεσμός στο Cr_2Be θεωρείται ότι είναι κυρίως ιονικός.

Στη στερεά φάση

Για το Cr_2Be επικρατέστερη είναι μια δομή μετατοπισμένου «σάντουιτς» $(\eta^1\text{-Cr})(\eta^5\text{-Cr})\text{Be}$ με τους δύο δακτυλίους Cr σε διαβαθμισμένη διαμόρφωση

Σε διάλυμα (πρόσφατο παράδειγμα από τη βιβλιογραφία)

Ισορροπία μεταξύ 2 «ισοδύναμων» διαμορφώσεων. Σε κάθε διαμόρφωση το άτομο του Be ταλαντεύεται μεταξύ 2 δακτυλίων Cr οι οποίοι κινούνται «μπρος-πίσω» (ως προς το άτομο του Be)

❑ Το Cr_2Mn θεωρείται πολύ ιονική ένωση. Η σταθερότητα ημισυμπληρωμένης στοιβάδας (ιόν Mn(II) με d^5 ηλεκτρονιακή κατάσταση) θεωρείται υπεύθυνη για την παραπάνω «ανωμαλία»

Τα παραδείγματα αναλύονται στις παραδόσεις του μαθήματος

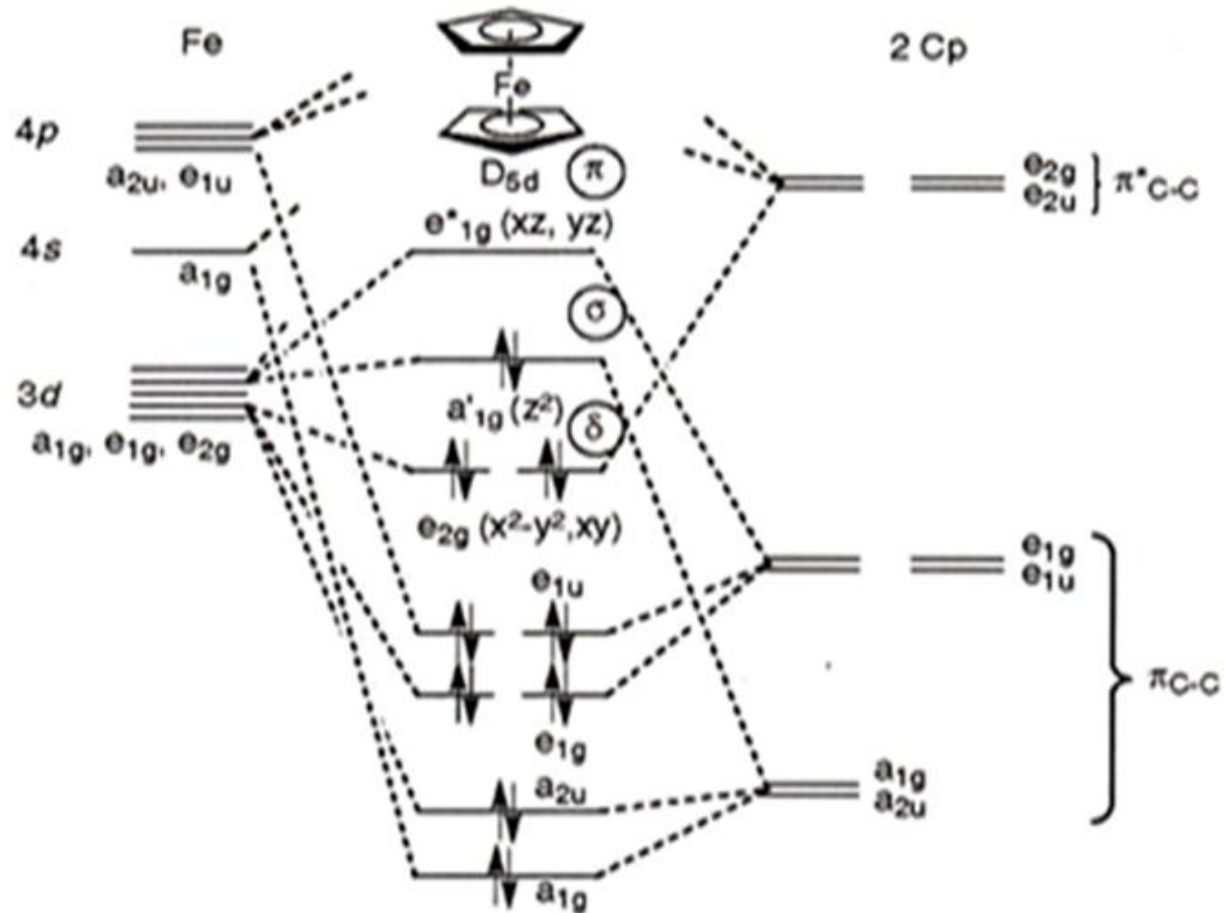
Ο κ. 18 e εφαρμόζεται στο φερροκένιο.
Στα άλλα παράγωγα δεν εφαρμόζεται !

	VCp ₂	CrCp ₂	MnCp ₂	FeCp ₂	CoCp ₂	NiCp ₂	
NEV	15e	16e	17e	18e	19e	20e	
e* _{1g} (xy, yz)	==	==	↑↑	==	↑	↑↑	π bond
a* _{1g} (z ²)	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	σ bond
e _{2g} (x ² -y ² , xy)	↑↑	↑↑↓↓	↑↑	↑↑↓↓	↑↑↓↓	↑↑↓↓	δ (back-bonding)
unpaired electrons (n)	3	2	5	0	1	2	
$\sqrt{n(n+2)}$	3.87	2.83	5.92	0	1.73	2.93	
μ(μ _B) exper.	3.84	3.20	5.81	0	1.76	2.86	
color	purple	scarlet	brown	orange	purple	green	

Electronic structure (see the MO diagram of ferrocene), theoretical magnetic moment ($\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$), n being the number of unpaired electrons, experimental magnetic moment in $\mu_B =$ Bohr magnetons, and color of neutral metallocenes MCp₂.

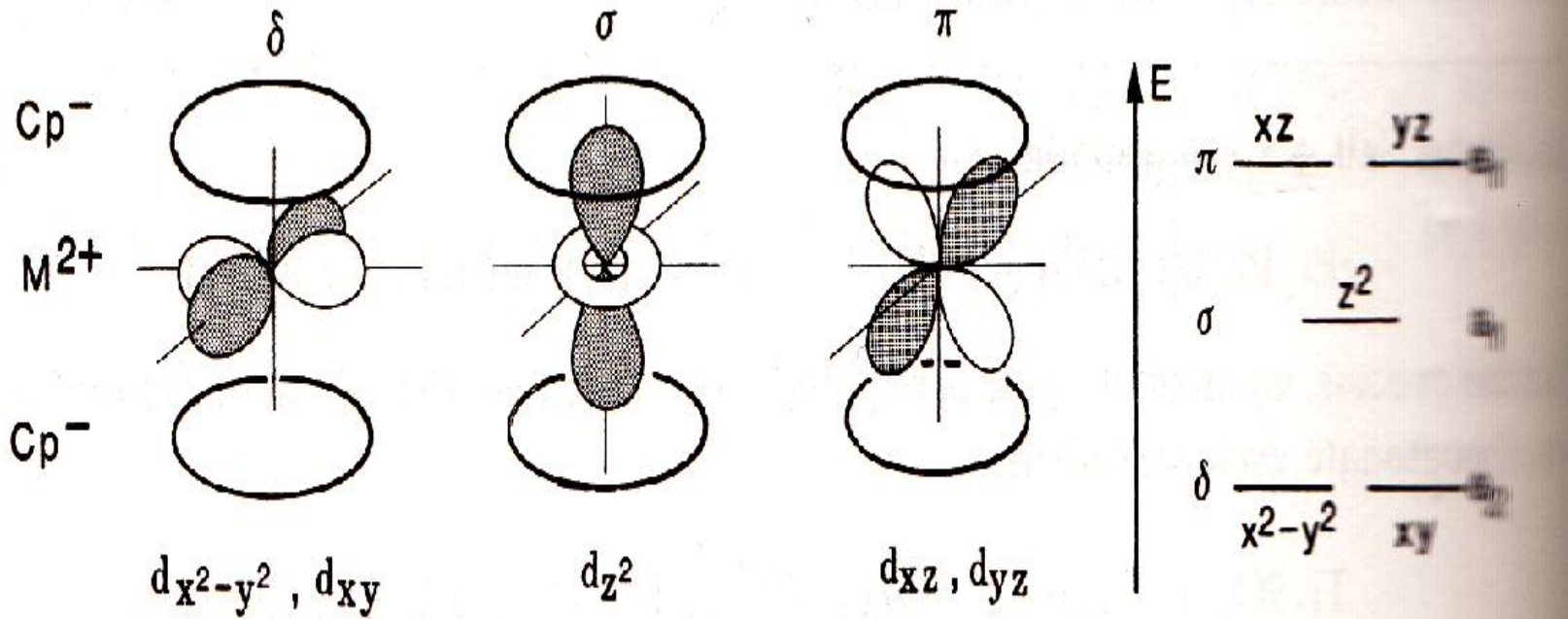
Ηλεκτρονιακή δομή, θεωρητική μαγνητική επιδεκτικότητα, χρώμα των μεταλλοκενίων MCp₂

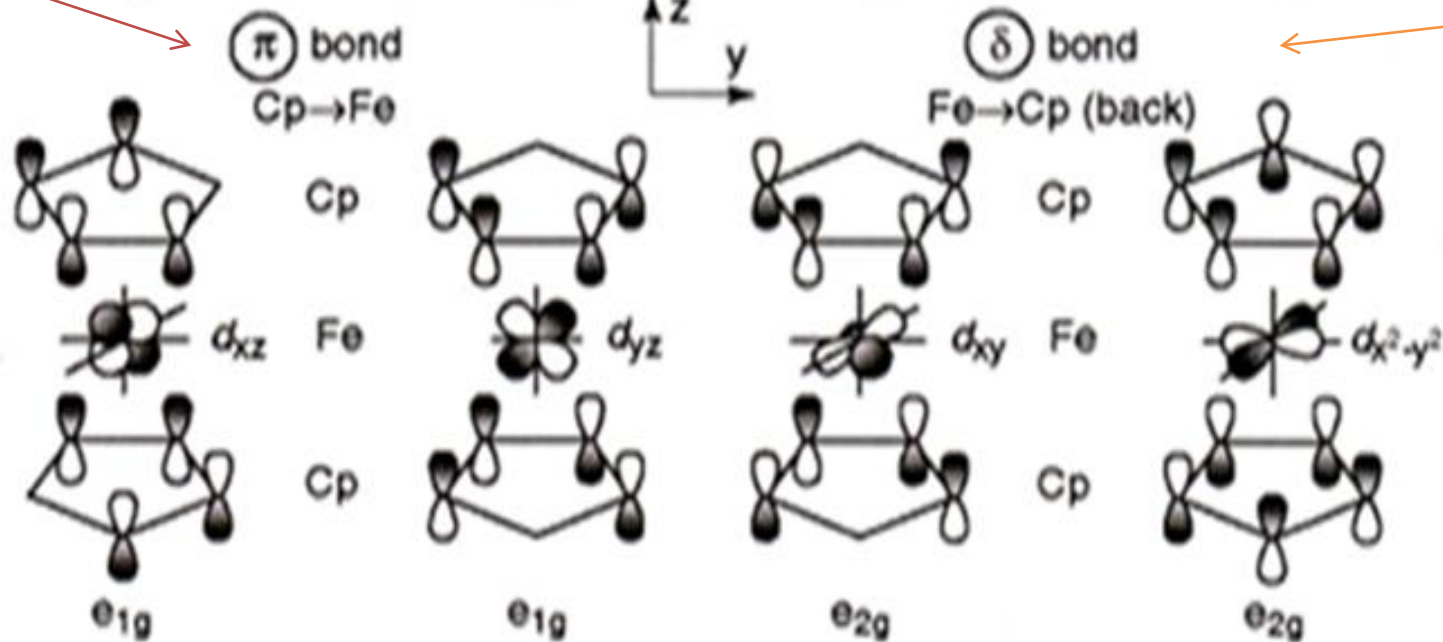
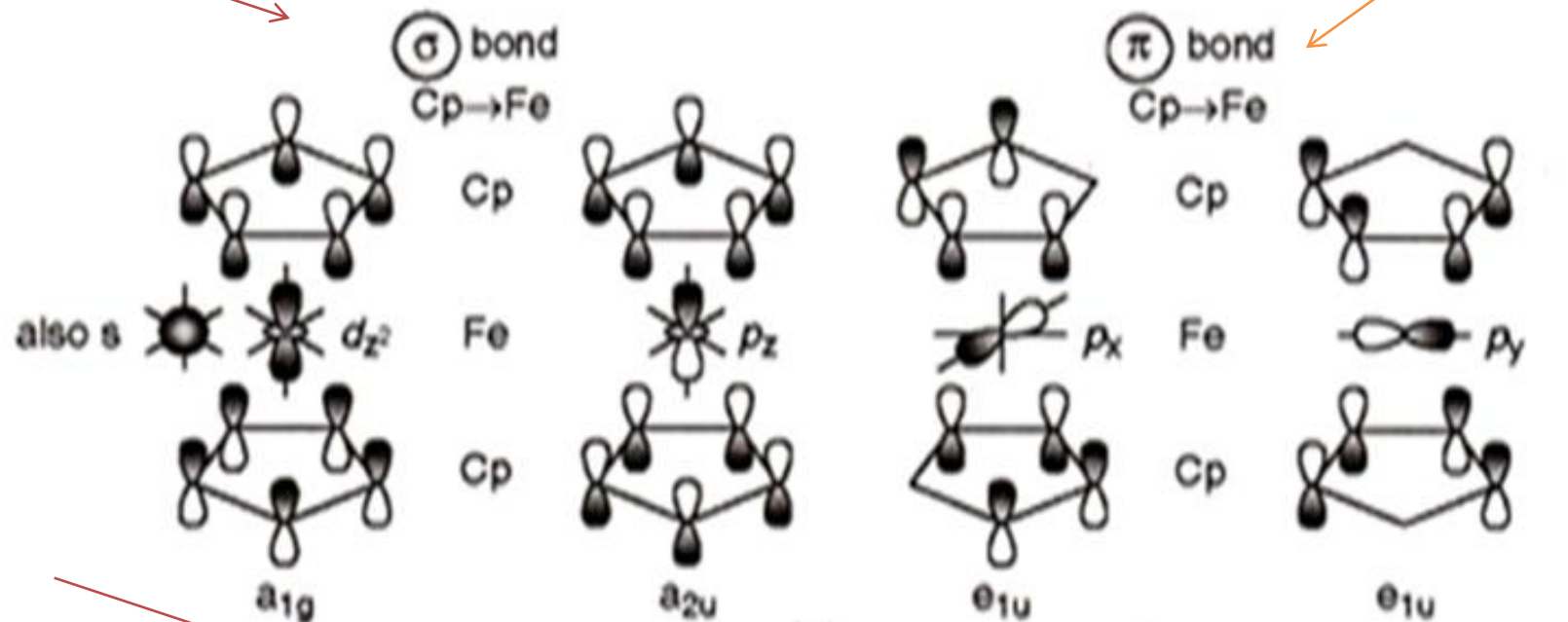
Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών του φερροκενίου



Επανάσταση στη σ . Δεσμού η πρόταση δ . M-L μεταξύ M και π -τροχιακών του C_5H_5

Τα είδη των δεσμικών αλληλεπιδράσεων στα μεταλλοκένια





Ο υποκαταστάτης κυκλοπενταδιένιο (Cp)

1901, KCp, Thiele, C₅H₆ + K, σε βενζόλιο

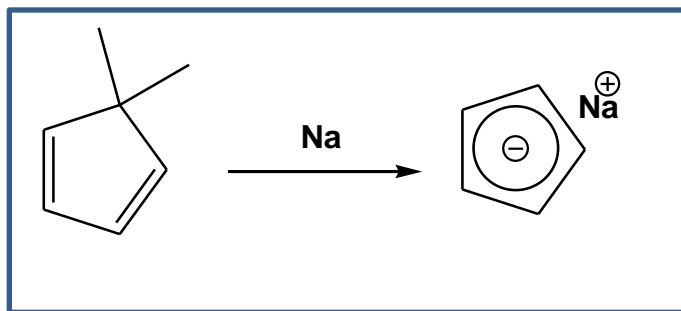
1951, Ferrocene

Spectator ligand (υποκαταστάτης παρατηρητής)

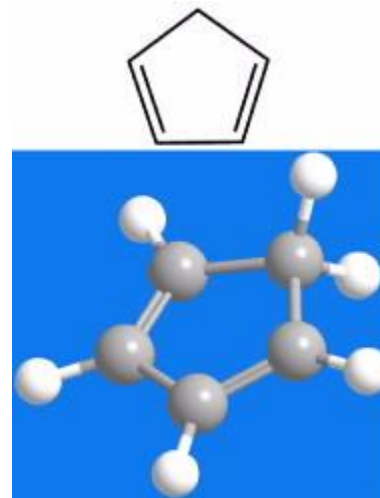
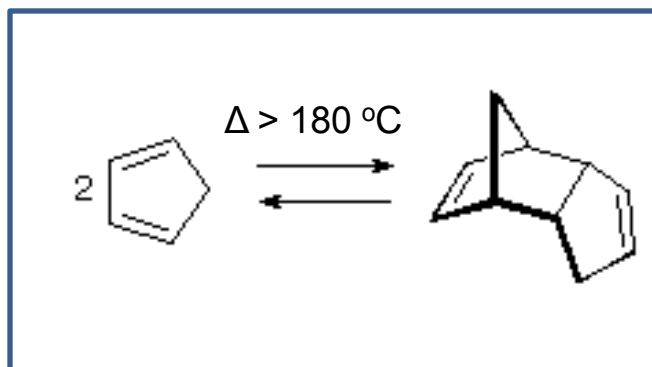
Κυρίως εντάσσεται με τον η⁵ τρόπο ένταξης → Δότης 5 ή και 6e

Αδρανές σε ηλεκτρόφιλη προσθήκη

Το 80% των οργανομεταλλικών, ξεκινά από Cp

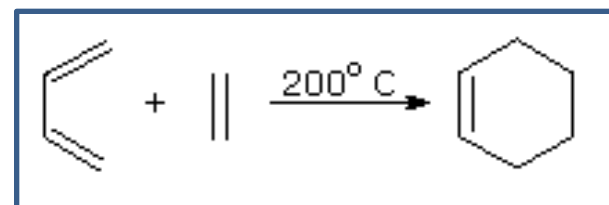


Ο υποκαταστάτης κυκλοπενταδιένιο Cr

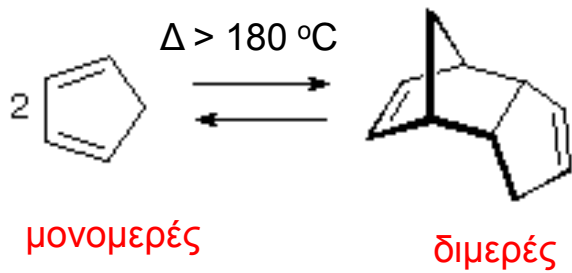


Γενικά χαρακτηριστικά

- Δύσοσμο υγρό χαμηλού ΣΖ
- Ασταθές σε Θπ, λόγω αντίδρασης Diels–Alder, δίνει αυθόρμητα το διμερές του.
- Παρασκευάζεται από το διμερές με πυρόλυση
- Ασθενές οξύ με $pK_a = 15$



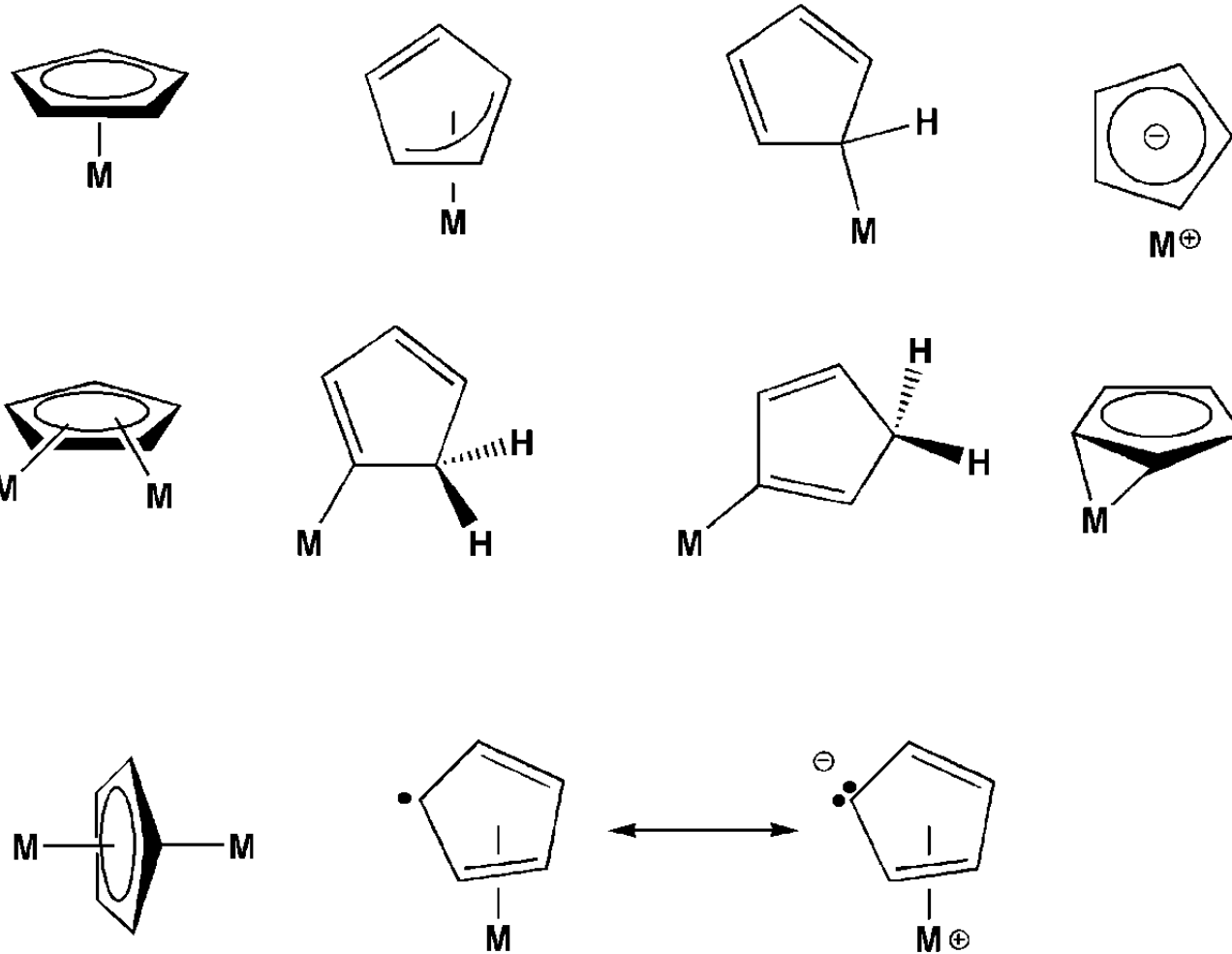
MCr, M = Li, K, Na, Cs, Tl
“sandwich” complexes



Διάταξη πυρόλυσης του διμερούς



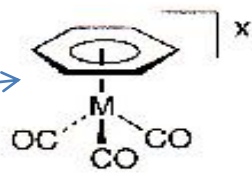
Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη Cr



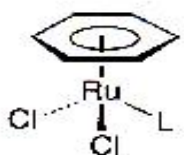
Σύμπλοκα αρενίων

Κυρίως C₆H₆ και υποκατεστημένα παράγωγα

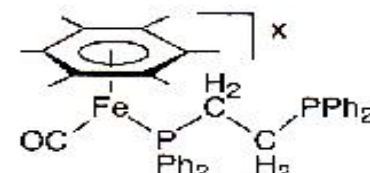
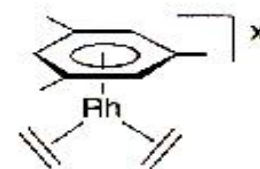
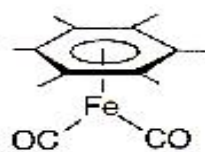
η^6



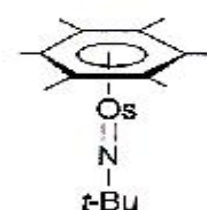
$x = 0$: Cr, Mo, W
 $x = 1$: Mn, Re



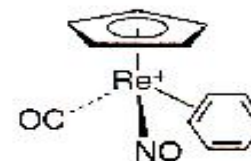
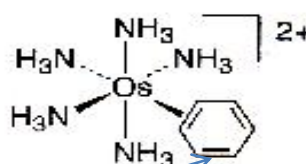
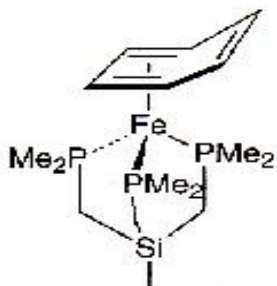
L = CO, PR₃, etc.



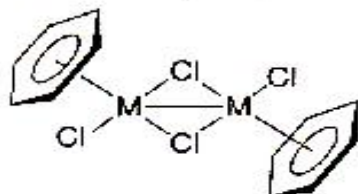
$x = 0$ (18e) or 1 (17e)



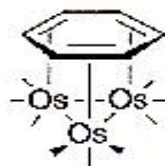
η^4



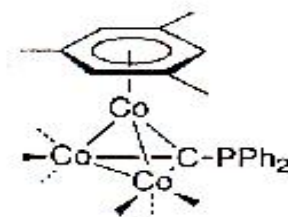
η^2



M = Ru or Os



Os₃(C₆H₆)(CO)₉

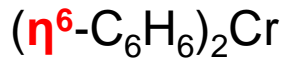


Arene complexes with various hapticities of the arene ligand

Σύμπλοκα αρενίων με ποικίλες απτικότητατες του υποκαταστάτη αρενίου



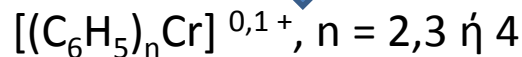
Hein, (1916)



Χαρακτηρίστηκε το 1954

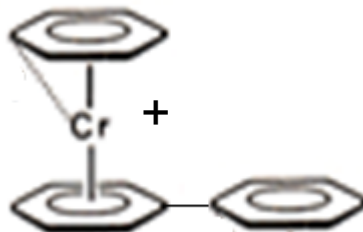
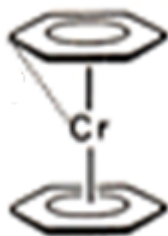


ενώσεις Hein «πολυφαινυλχρωμίου»

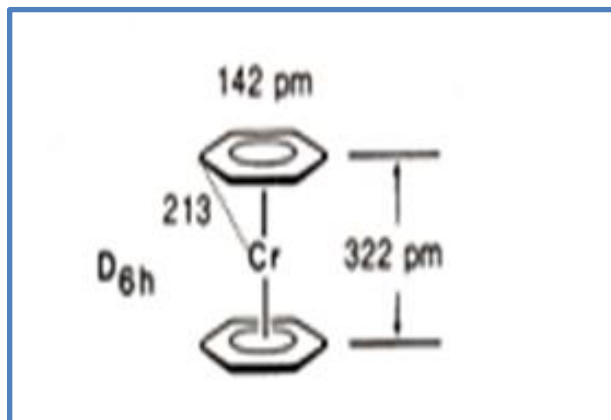
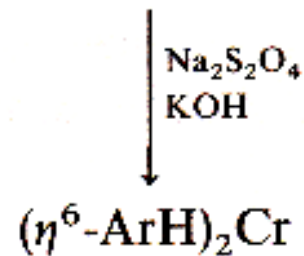
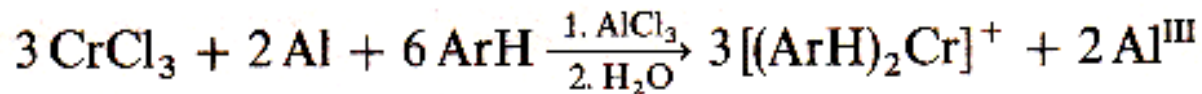


Στην **πραγματικότητα** περιέχουν

ομάδες (C_6H_6) και $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)$ υπό μορφή «σάντουιτς»



1955, η σύνθεση Fischer-Hafner έλυσε το πρόβλημα

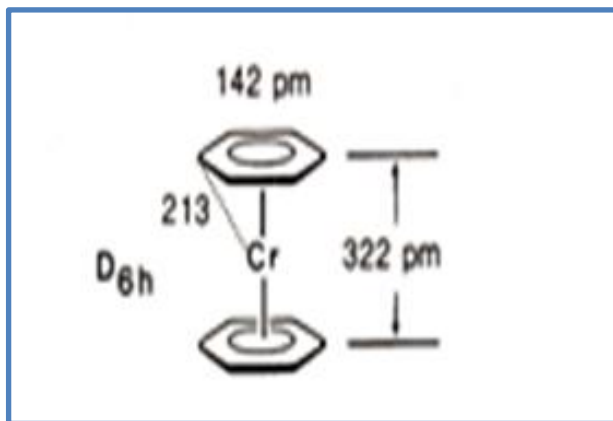


Jellinek 1966

μαύρο προϊόν

πολύ πιο ευαίσθητο στον αέρα από το φερροκένιο

Δεν «επιβιώνει» στις συνθήκες αντίδρασης αρωματικής υποκατάστασης



Εκλειπτική διαμόρφωση

IR, neutron diffraction :



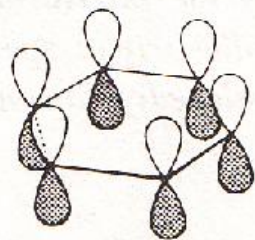
Εντοπισμένα ζεύγη ηλεκτρονίων,
εναλλασσόμενοι δ. C-C

e diffraction, low temperature X-ray :

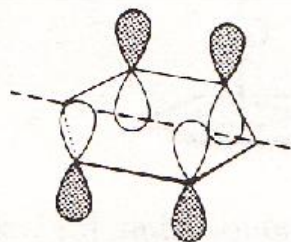


Ισομηκείς δ. C-C

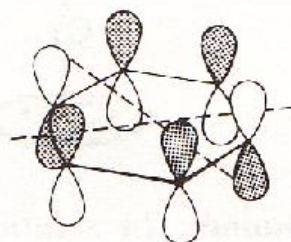
Αυτή επικρατεί



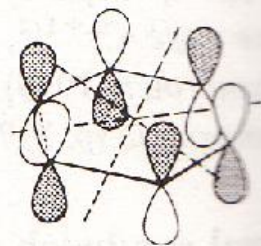
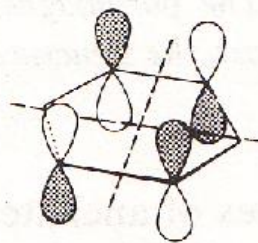
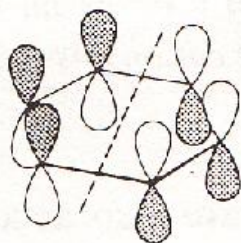
a_{2u}



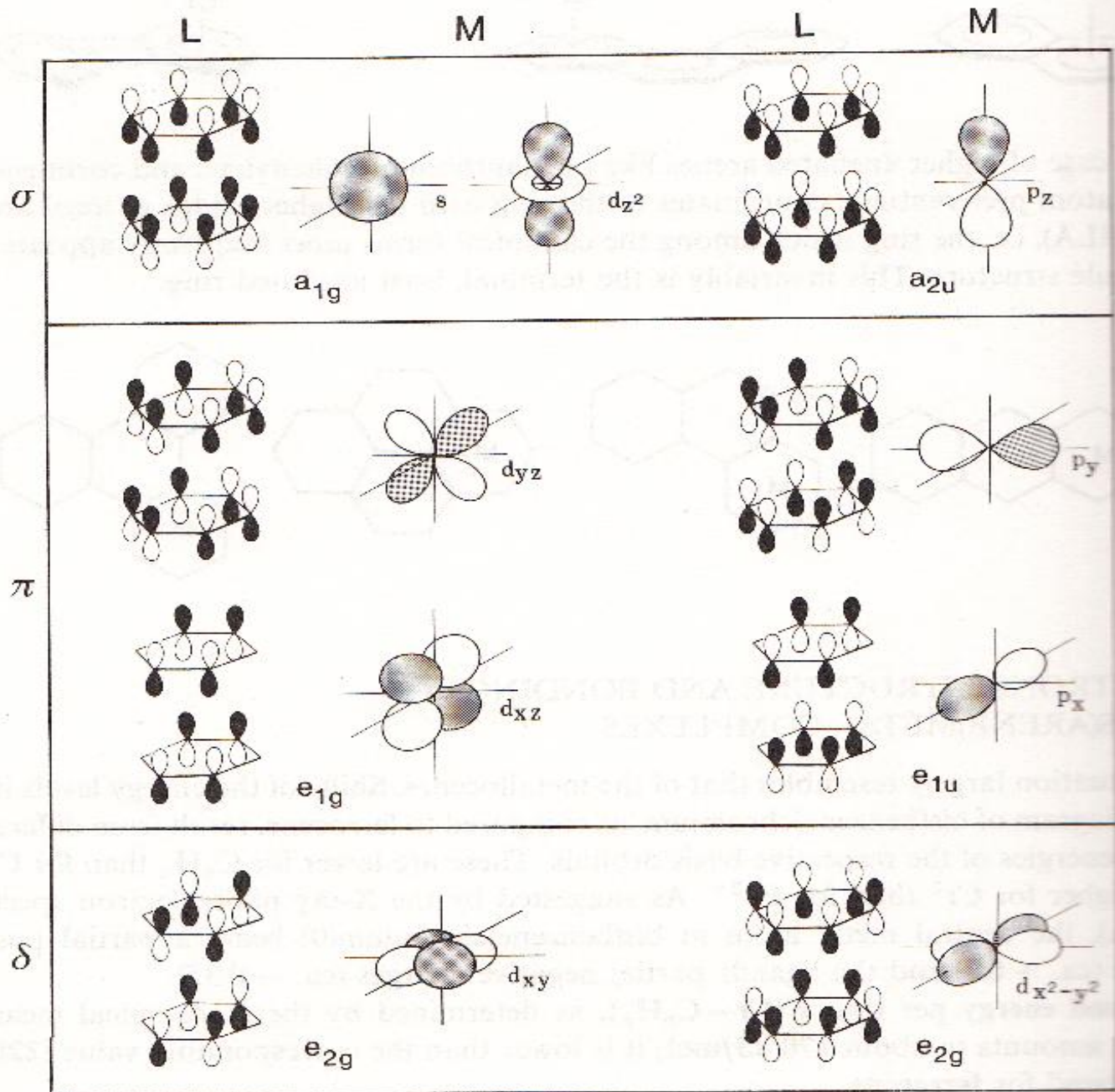
e_{1g}

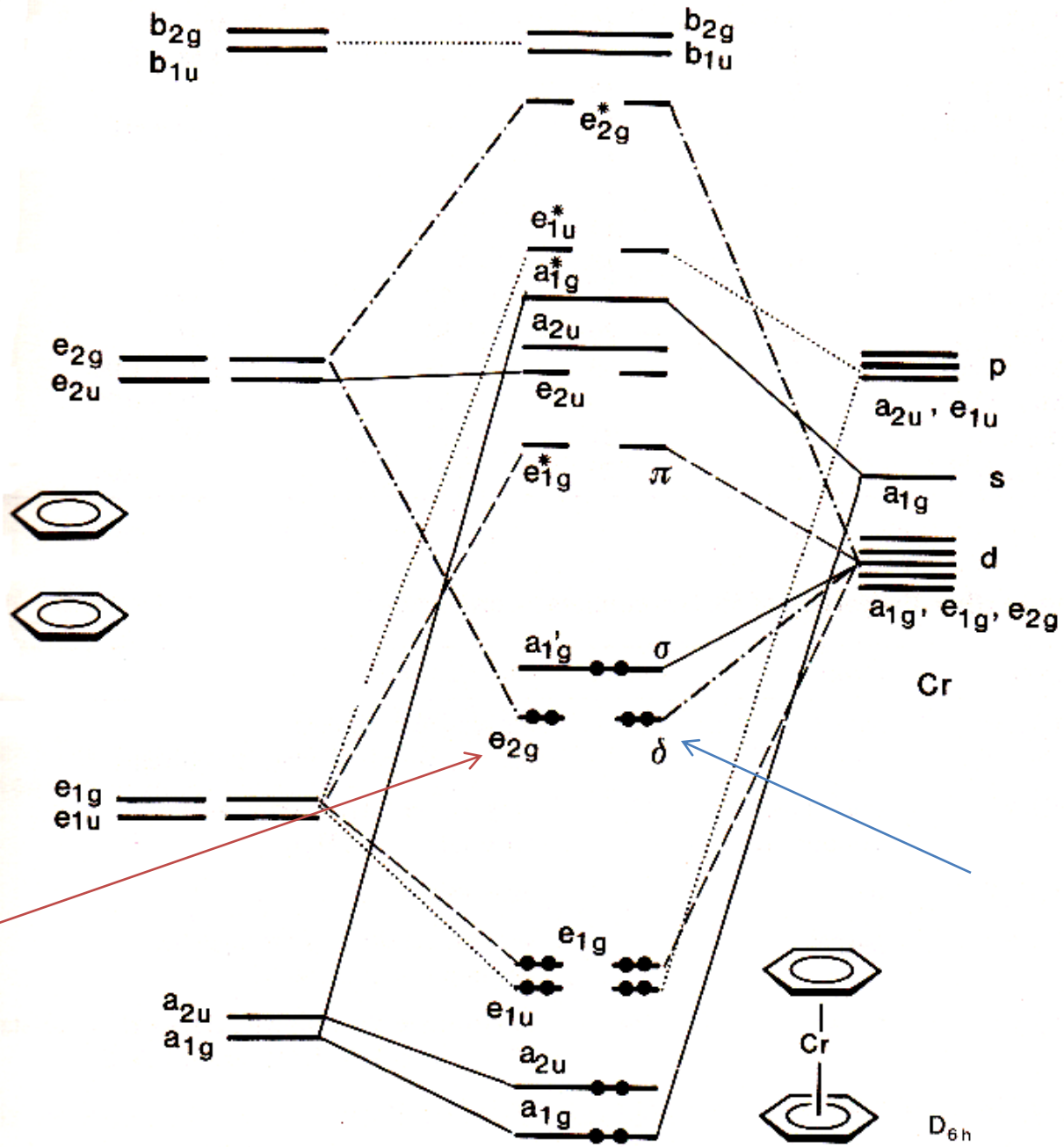


e_{2u}



b_{2g}





Μεγαλύτερη η συνεισφορά του δ- δεσμού