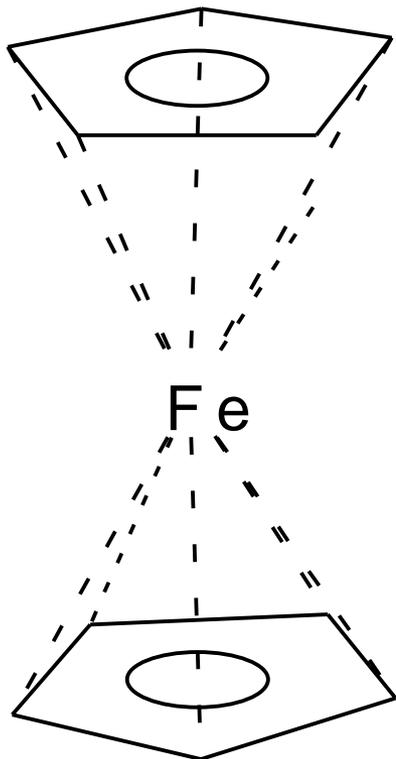


Composti Metallorganici



1952: risoluzione della struttura del Ferrocene (dicyclopentadienilferro)

Indeterminazione della classificazione basata sul numero e tipo di legami coinvolti nel composto organometallico

Classificazione:
Apticità, n° di atomi di **C** del gruppo organico legati (o *strettamente associati*) al metallo centrale **η**

η^1 monoapto, **η^2** diapto, **η^3** triapto, etc., fino a **η^8** octoapto

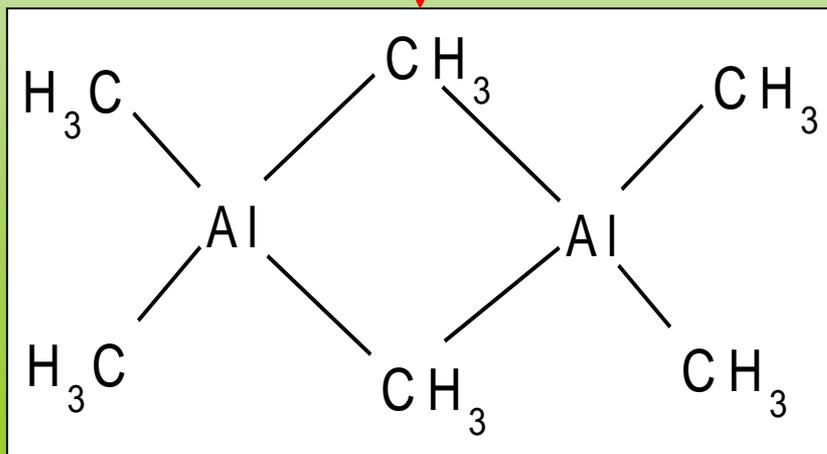
Distinzione tra

Apticità, n° di atomi di **C** del gruppo organico legati (o *strettamente associati*) al metallo centrale

Connettività del Metallo: n° di atomi di M legati simultaneamente al gruppo organico

N° di elettroni del legante coinvolti nel legame con il Me

N° di coordinazione dell'atomo di Carbonio



Monoapto, connettività 2, n° di coordinazione 5

Numero

Esempi

η^1 -monoapto	Alchil (-R), aril (-Ar), perfluoro (-R _f), acil ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$), σ -allil (-CH ₂ CH=CH ₂), σ -etinil (-C \equiv CR), CO, CO ₂ , CS ₂ , isonitrili (RNC).
	carbeni ($=\text{CR}_2$, $=\text{C} \begin{array}{l} \text{OR}' \\ \text{R} \end{array}$, $=\text{C} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{NHAr} \end{array}$, =Cciclo, ecc).
	carbini ($\equiv\text{CR}$, $\equiv\text{CAr}$), carburo (C).
η^2 -diapto	alcheni ($\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$), perfluoroalcheni (es. C ₂ F ₄).
	alchini (-C \equiv C-), ecc. (I dieni non coniugati sono bis-diapto).
η^3 -triapto	π -allil ($\diagup\text{C}-\text{C}-\text{C}\diagdown$)
η^4 -tetraapto	Dieni coniugati (es. butadiene), derivati ciclobutadienici.
η^5 -pentaapto	Dienili (es. derivati ciclopentadienilici e derivati cicloeptadienilici).
η^6 -esaapto	Areni (es. benzene, benzeni sostituiti), cicloeptatriene, cicloocta-1,3,5-triene.
η^7 -eptapto	Tropilio (cicloeptatrienil).
η^8 -octapto	Ciclooctatetraene.

Leganti monoapto (η^1)

Derivati alchilici e
arilici come donatori
di 1 elettrone



Donazione
simultanea del
singolo elettrone
a più atomi
metallici

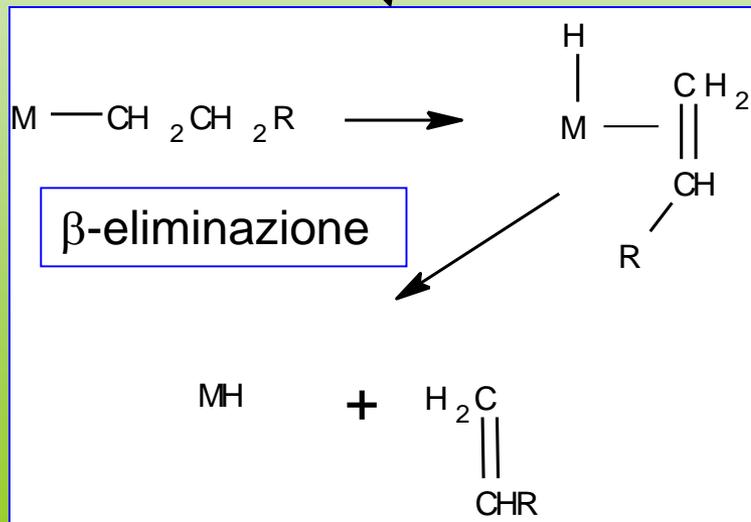


CO come
donatore di una
coppia elettronica
in grado di legare
da 1 a 3 atomi
metallici

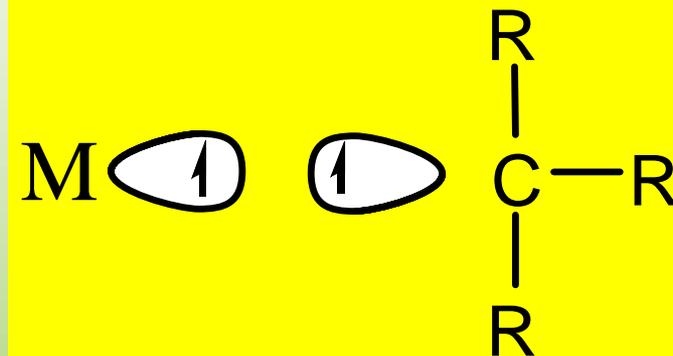
Metallo alchili

Reattivi di Grignard
(metalli della serie
principale) come
precursori dei derivati
alchilici e arilici

Instabilità dovuta
alla β -eliminazione



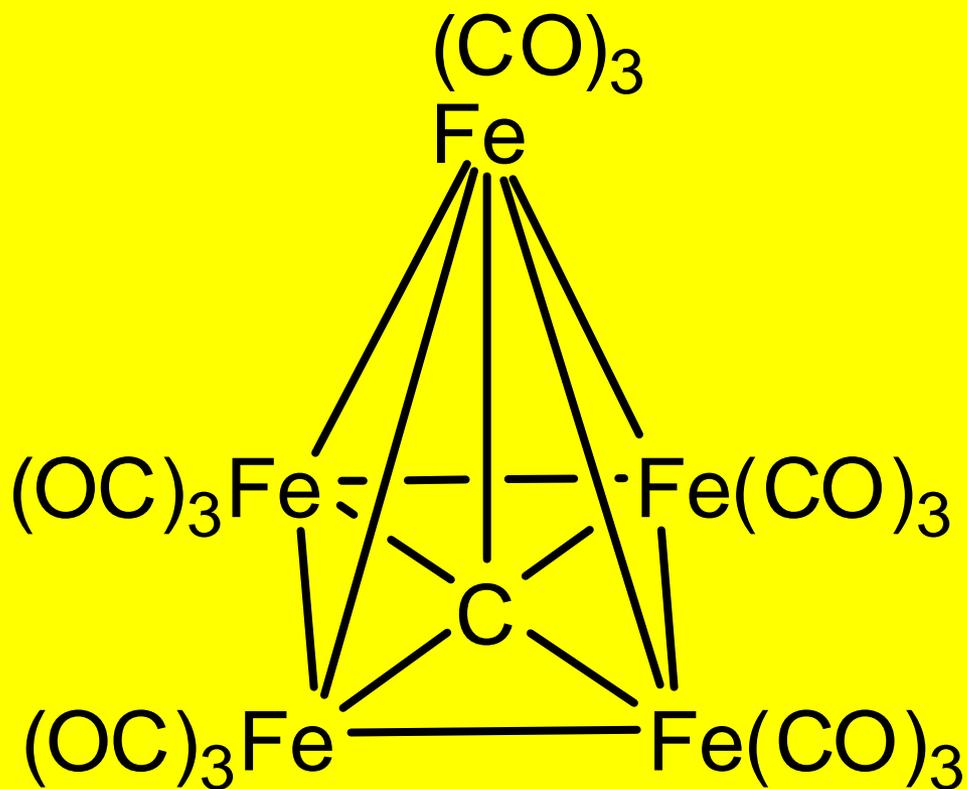
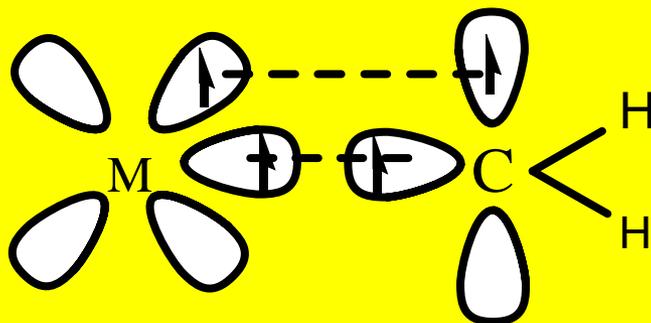
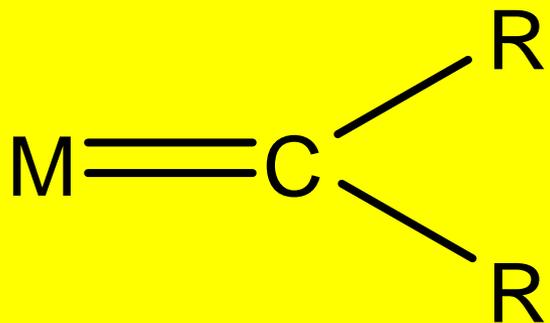
legame σ C-M. Aumento della
stabilità dei derivati alchilici e arilici in
combinazione con potenziali π
accettori



Stabilità
crescente: alchile < arile < arile-o-
sostituito < etinile ($-\text{C}\equiv\text{CH}$)

Sintesi





**Complessi
Carbenici,
Carbinici e
Carburici**

Carbonilici

Quasi tutti i metalli di transizione formano composti in cui il monossido di carbonio agisce come legante.

- 1) Benchè il CO formi legami molto forti con il metallo, non viene considerato una base di Lewis.
- 2) I metalli che legano il CO si trovano sempre in uno stato di ossidazione basso, zero ed in alcuni casi negativo.
- 3) Nel 99% dei casi, i complessi metallocarbonilici rispettano la regola dei 18 elettroni

Le geometrie molecolari dei complessi carbonilici semplici sono generalmente compatibili con la teoria del VSEPR

Complessi mono- e polinucleari

Mono

Bi

Tri

Tetra

Esa

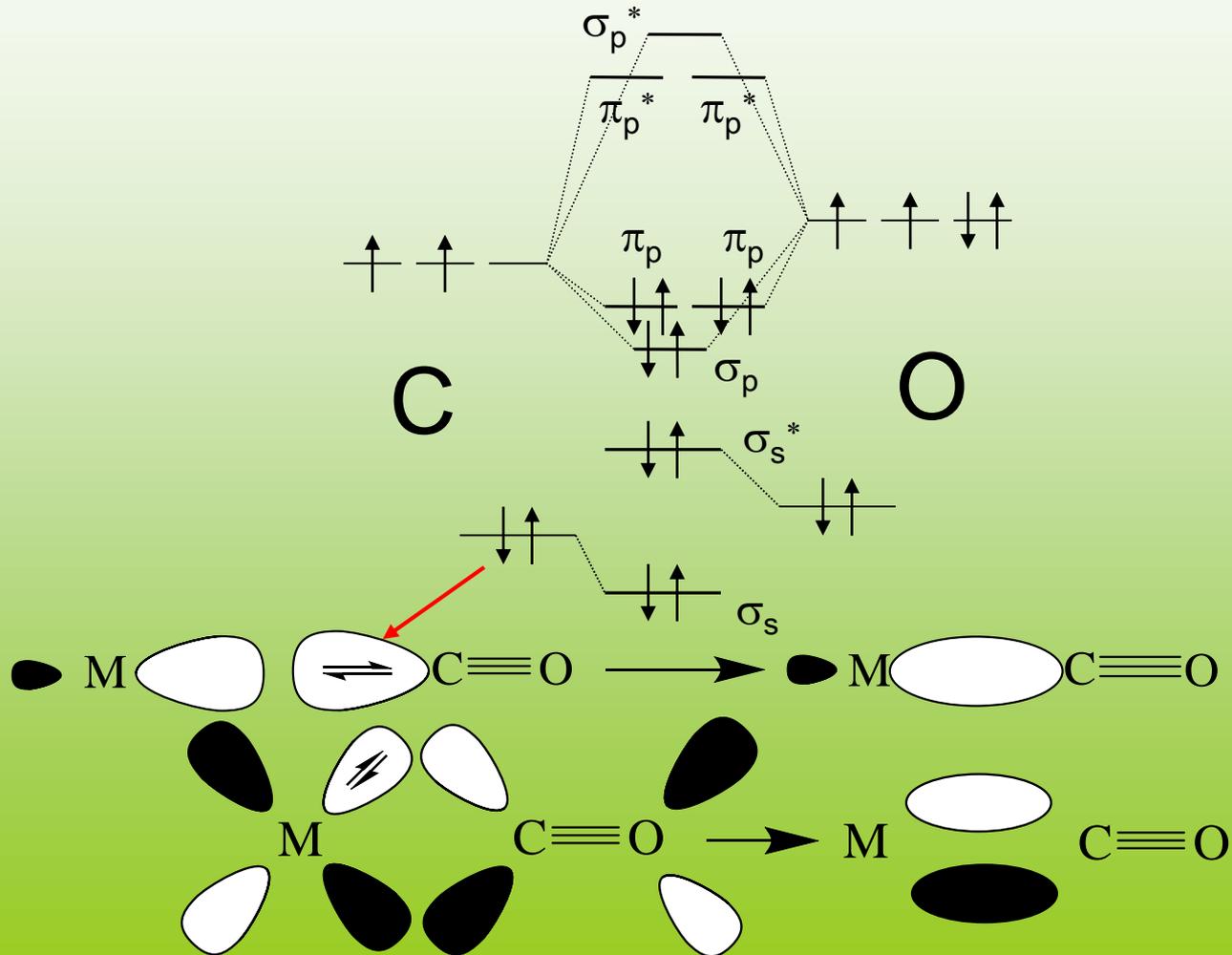


*Non rispetta la regola dei 18 elettroni

N.B.: I metallo-carbonili neutri binari (formati solo dal metallo e dai gruppi CO), è ristretta all'area centrale degli elementi del blocco **d**. I carbonilici degli elementi al di fuori di questa area sono molto instabili o anionici o richiedono altri leganti oltre il CO per la stabilizzazione (dispon. di orb. **d** del metallo per la donaz. e retrodon.)

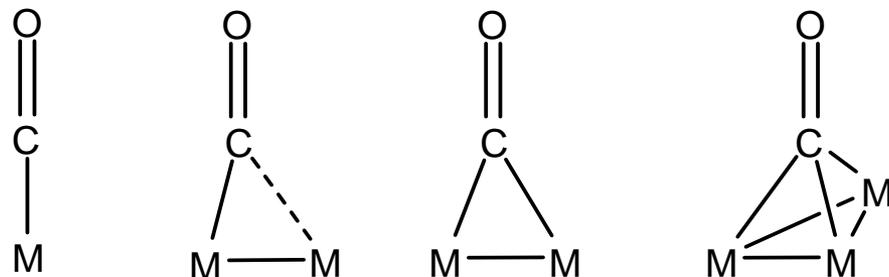
Il legame

Donazione σ del CO al metallo e retrodonazione del metallo su π^* del CO



CO terminale e a ponte
simmetrico e asimmetrico

Retrodonazione e
aumento della lunghezza
del legame CO (misure
infrarosso)



Efficacia dei σ donatori



Efficacia dei π donatori



Reazione diretta



Sintesi

Fotolisi o termolisi

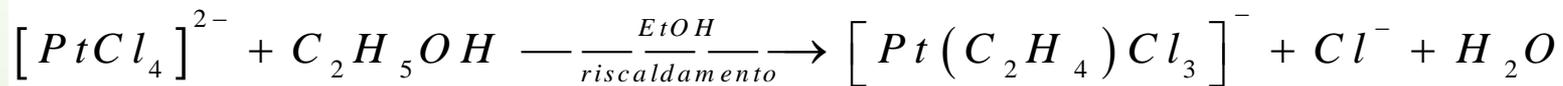


Carbonilazione riduttiva

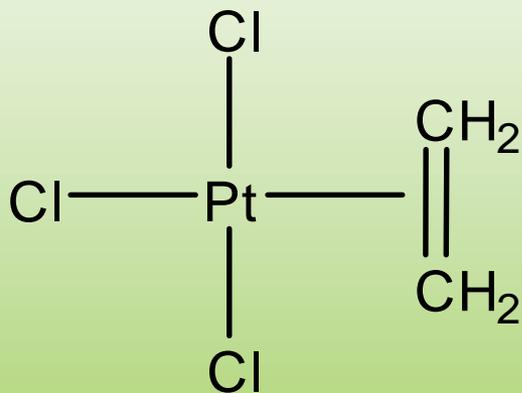


Leganti diapto (η^2)

Complessi olefinici e acetilenici



Sale di Zeise

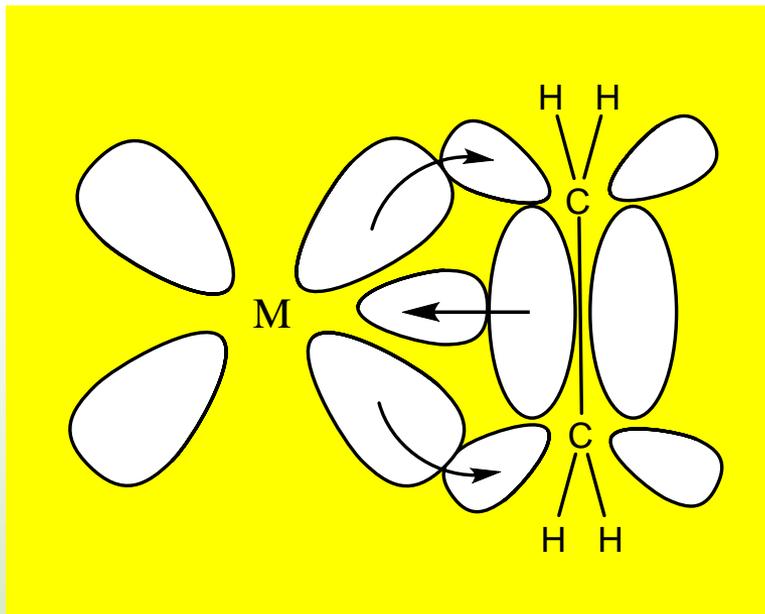


Complessi simili si formano con ioni argento, solubili in soluzione acquosa e che vengono usati nella separazione degli idrocarburi insaturi dagli alcani

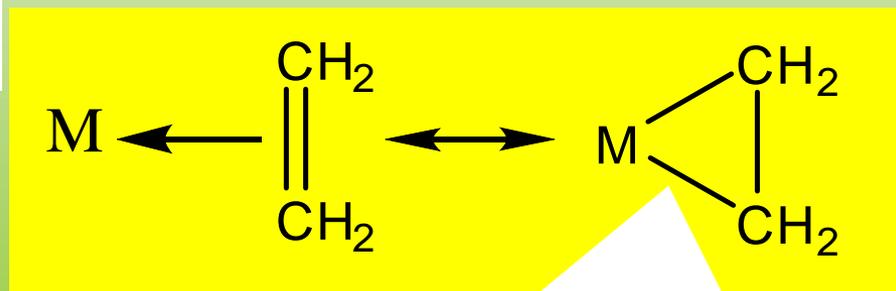
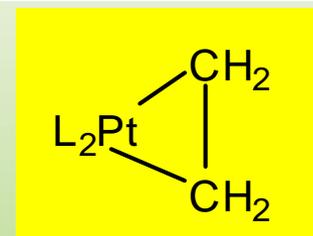
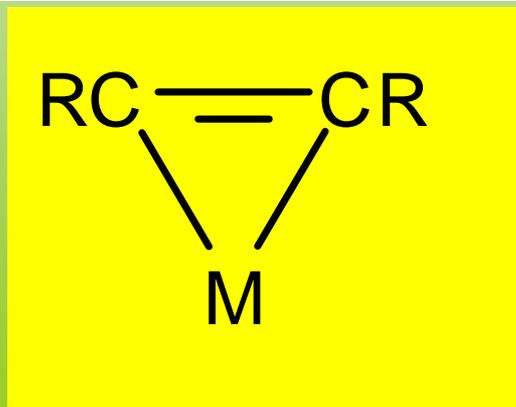
Analogamente al caso del CO, il legame olefina-metallo è di tipo σ donazione dall'olefina al metallo e retrodonazione π dal metallo all'olefina. La capacità del legante di accettare elettroni π cresce all'aumentare dell'elettronegatività dei sostituenti sul C ($C_2F_4 > C_2H_4$). Inoltre, come nel caso del CO, generalmente solo gli atomi metallici in bassi s.o. sono buoni π -donatori, con conseguente stabilizzazione del complesso olefinico

Donazione e retrodonazione nel legame M-olefine

In casi estremi in cui il metallo è particolarmente ricco di elettroni, la retrodonazione comporta la formazione di un ciclo a 3, simile al ciclopropano



A dimostrazione di ciò, gli acetileni che sono più elettronegativi degli alcheni e dunque migliori π accettori, il legame è rappresentato come:

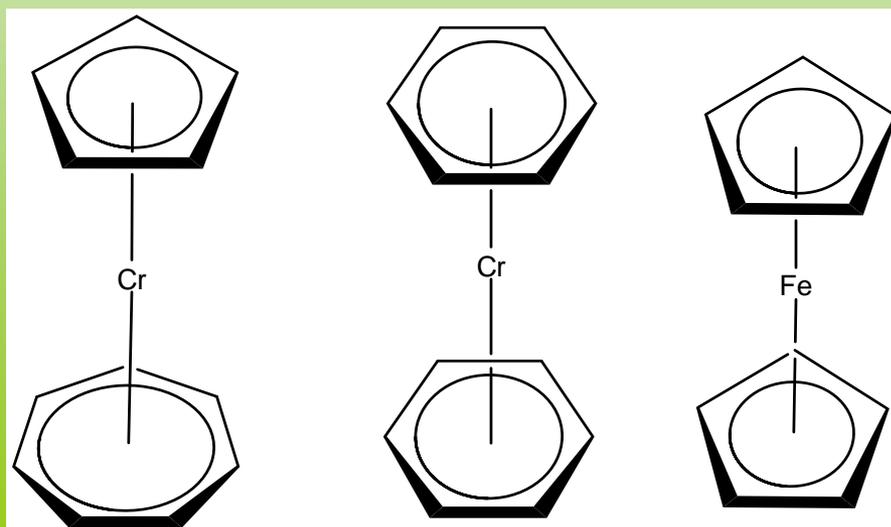


Struttura favorita da metalli elettron ricchi e da sostituenti fortemente elettron attrattori

Metalloeni

La chimica organometallica fece balzi in avanti dai primi anni 50, quando venne dimostrata la struttura del ferrocene, $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. Prima di quella, le idee riguardo alle interazioni dei leganti includevano soltanto il legame covalente coordinato (per esempio, M-CO) ed il legame covalente (per esempio, M-CH_3). Fu rivoluzionario nella teoria del legame proporre un legame metallo-legante tra un metallo e gli orbitali π di C_5H_5 . Il ferrocene fu il primo di molti complessi che divennero noti come metalloeni, un nome che nacque poiché essi presentavano reazioni simili a quelle delle molecole aromatiche.

Per ovvie ragioni complessi, in cui si trovò un atomo di metallo tra due anelli paralleli carbociclici, divennero noti come composti "sandwich".



Gran parte di questi complessi obbediscono alla regola dei 18 elettroni, anche se non viene seguita così scrupolosamente come dai complessi carbonili e nitrosili e dai loro derivati.

Per esempio, oltre al ferrocene, sono conosciuti composti $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ per la maggior parte degli altri elementi della prima serie di transizione ($M = \text{V, Cr, Mn, Co, Ni}$) e questi non possono obbedire alla regola dei 18 elettroni. Comunque, solo il ferrocene mostra una stabilità termica eccezionale (stabile fino a 500 C°) e non viene ossidato dall'aria. Inoltre, il cobaltocene, una specie con 19 elettroni, viene facilmente ossidata nello ione cobaltocene con 18 elettroni, $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$, che riflette molto della stabilità termica del ferrocene.

Sono comuni i complessi ciclopentadienile carbonile misti: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_4]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_3]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2]$ e $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{CO})]_2$.

E' da notare come, contrariamente ai composti carbonilici semplici, in questi composti gli elementi con numero atomico dispari (V, Mn e Co) formano monomeri e gli elementi con numero atomico pari (Cr, Fe e Ni) formano dimeri. I derivati del ciclopentadienile sono ora conosciuti per ogni metallo del gruppo principale e di transizione della tavola periodica e per la maggior parte dei metalli del blocco *f*.