

Organometalni spojevi prijelaznih metala d-bloka

Medaković, Damjan

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:677461>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

ORGANOMETALNI SPOJEVI PRIJELAZNIH METALA *d*-BLOKA

ZAVRŠNI RAD

DAMJAN MEDAKOVIĆ

Matični broj: 453

Split, rujan 2021.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

ORGANOMETALNI SPOJEVI PRIJELAZNIH METALA d -BLOKA

ZAVRŠNI RAD

DAMJAN MEDAKOVIĆ

MATIČNI BROJ: 453

Split, rujan 2021.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY**

**ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF THE *d*-BLOCK
TRANSITION METALS**

BACHELOR THESIS

DAMJAN MEDAKOVIĆ

Parent number: 453

Split, September 2021

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: Doc.dr.sc. Boris-Marko Kukovec

ORGANOMETALNI SPOJEVI PRIJELAZNIH METALA *D*-BLOKA

Damjan Medaković, 453

Sažetak:

Kemija organometalnih spojeva smatra se u isto vrijeme starim i novim dijelom znanosti. Spojevi koji posjeduju najmanje jednu kovalentnu vezu između atoma ugljika i atoma metala nazivaju se organometalni spojevi. Metal u metalnim karbonilima istog koordinacijskog broja poput oksidacijskog stanja podliježe 18–elektronskom pravilu. Mingosovo pravilo nalazi primjenu pri brojanju ukupnog broja valentnih elektrona organometalnih spojeva *d*-bloka. Tim pravilima određivanjem broja elektrona dolazi se do spoznaje o strukturi određenog spoja. Organometalni spojevi prijelaznih elemenata su nestabilni zbog nepopunjenih *d*-orbitala i težnje organskih skupina da se eliminiraju kao olefini uz stvaranje metalnih hidrida (eliminacija vodika u β -položaju). Problem nestabilnosti rješava se odabirom adekvatnih liganada poput stabilizacijskih (CO) ili onih koji nemaju β -vodik ($W(CH_2SiMe_3)_6$) ili onih čijem je β -vodu teško pristupiti ($Cr(CMe_3)_4$). Ligandi koji čine komplekse s metalima prijelazne skupine elemenata su alkeni, alilni, dienski, polienski i kompleksi s cikličkim polienima. Najvažnije organometalne reakcije su supstitucija CO liganda, eliminacija β -vodika, eliminacija α -vodika, oksidativna adicija, te migracija vodika i alkila.

Ključne riječi: organometalni spojevi, 18 elektronsko pravilo, Mingosovo pravilo

Rad sadrži: 29 stranica, 17 slika, 3 tablice, 10 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof.dr.sc. Vesna Sokol, predsjednik
2. Doc.dr.sc. Marina Zekić, član
3. Doc.dr.sc. Boris-Marko Kukovec, član-mentor

Datum obrane: 28.9.2021

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, (Ruđera Boškovića 35, Split).

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Undergraduate study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 6, held on the 15 and 16 december 2020

Mentor: Assist.prof. Boris-Marko Kukovec

ORGANOMETAL COMPOUNDS OF D-BLOCK

Damjan Medaković, 453

Abstract

The chemistry of organometallic compounds is considered to be both an old and a new part of science. Compounds that possess at least one covalent bond between a carbon atom and a metal atom are called organometallic compounds. Metal in metal carbonyls of the same coordination number as the oxidation state is subject to the 18 - electronic rule. The Mingos rule finds application in counting the total number of valence electrons of *d*-block organometallic compounds. By these rules, the number of electrons determines the structure of a particular compound. Organometallic compounds of transition elements are unstable due to unfilled *d*-orbitals and the tendency of organic groups to be eliminated as olefins with the formation of metal hydrides (elimination of hydrogen in the β -position). The problem of instability is solved by selecting adequate ligands such as stabilizing (CO) or those that do not have β -hydrogen ($W(CH_2SiMe_3)_6$) or those whose β -hydrogen is difficult to access ($Cr(CMe_3)_4$). Ligands that form complexes with transition metals are alkene, allyl, diene, polyene and cyclic polyenes. The most important organometallic reactions are CO ligand substitution, β -hydrogen elimination, α -hydrogen elimination, oxidative addition, and hydrogen and alkyl migration.

Keywords: organometallic compounds, 18 electron rule, Mingo rule,

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Prof. Vesna Sokol, chair person
2. Assist. Prof. Marina Zekić, member
3. Assist.Prof. Boris-Marko Kukovec, advisor

Defence date: 28.9.2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, (Ruđera Boškovića 35, Split).

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-Tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc.dr.sc. Borisa-Marka Kukovca, u razdoblju od siječnja do rujna 2021. godine.

Srdačno zahvaljujem svome mentoru doc.dr.sc. Borisu-Marku Kukovcu na velikoj pomoći pri izradi završnog rada, savjetima i strpljivosti.

Najveće zahvale mojoj obitelji koji su mi omogućili studiranje i bili podrška tijekom cijelog dosadašnjeg školovanja.

SAŽETAK

Kemija organometalnih spojeva smatra se u isto vrijeme starim i novim dijelom znanosti. Spojevi koji posjeduju najmanje jednu kovalentnu vezu između atoma ugljika i atoma metala nazivaju se organometalni spojevi. Metal u metalnim karbonilima istog koordinacijskog broja poput oksidacijskog stanja podliježe 18–elektronskom pravilu. Mingosovo pravilo nalazi primjenu pri brojanju ukupnog broja valentnih elektrona organometalnih spojeva *d*-bloka. Tim pravilima određivanjem broja elektrona dolazi se do spoznaje o strukturi određenog spoja. Organometalni spojevi prijelaznih elemenata su nestabilni zbog nepopunjenih *d*-orbitala i težnje organskih skupina da se eliminiraju kao olefini uz stvaranje metalnih hidrida (eliminacija vodika u β -položaju). Problem nestabilnosti rješava se odabirom adekvatnih liganada poput stabilizacijskih (CO) ili onih koji nemaju β -vodik ($W(CH_2SiMe_3)_6$) ili onih čijem je β -vodiku teško pristupiti ($Cr(CMe_3)_4$). Ligandi koji čine komplekse s metalima prijelazne skupine elemenata su alkeni, alilni, dienski, polienski i kompleksi s cikličkim polienima. Najvažnije organometalne reakcije su supstitucija CO liganda, eliminacija β -vodika, eliminacija α -vodika, oksidativna adicija, te migracija vodika i alkila.

ABSTRACT

The chemistry of organometallic compounds is considered to be both an old and a new part of science. Compounds that possess at least one covalent bond between a carbon atom and a metal atom are called organometallic compounds. Metal in metal carbonyls of the same coordination number as the oxidation state is subject to the 18 - electronic rule. The Mingos rule finds application in counting the total number of valence electrons of *d*-block organometallic compounds. By these rules, the number of electrons determines the structure of a particular compound. Organometallic compounds of transition elements are unstable due to unfilled *d*-orbitals and the tendency of organic groups to be eliminated as olefins with the formation of metal hydrides (elimination of hydrogen in the β -position). The problem of instability is solved by selecting adequate ligands such as stabilizing (CO) or those that do not have β -hydrogen ($W(CH_2SiMe_3)_6$) or those whose β -hydrogen is difficult to access ($Cr(CMe_3)_4$). Ligands that form complexes with transition metals are alkene, allyl, diene, polyene and cyclic polyenes. The most important organometallic reactions are CO ligand substitution, β -hydrogen elimination, α -hydrogen elimination, oxidative addition, and hydrogen and alkyl migration.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| UVOD..... | 1 |
| ZADATAK ZAVRŠNOG RADA..... | 2 |
| 1. POVIJEST ORGANOMETALNIH SPOJEVA..... | 2 |
| 2. SVOJSTVA ORGANOMETALNIH SPOJEVA..... | 5 |
| 3. PODJELA ORGANOMETALNIH SPOJEVA..... | 5 |
| 4. SPOJEVI SA SIGMA (σ) KOVALENTNIM VEZAMA..... | 6 |
| 5. METALNI KARBONILI I NJIHOVA SINTEZA..... | 7 |
| 6. 18-ELEKTRONSKO PRAVILO..... | 10 |
| 7. MINGOSOVO PRAVILO KOD METALNIH KLASTERA..... | 12 |
| 8. KLASIFIKACIJA LIGANADA..... | 13 |
| 9. ALKENSKI LIGANDI..... | 14 |
| 10. DIENSKI I POLIENSKI LIGANDI..... | 15 |
| 11. ALILNI LIGANDI..... | 16 |
| 12. KOMPLEKSI S CIKLIČKIM POLIENIMA..... | 17 |
| 12.1. CIKLOBUTADIENSKI KOMPLEKSI..... | 17 |
| 12.2. CIKLOPENTADIENSKI KOMPLEKSI..... | 18 |
| 12.2.1. KOMPLEKSI KOJI SADRŽE η^5 - CIKLOPENTADIENIL LIGANDE - PRIMJENA..... | 20 |
| 12.3. METALOARENSKI KOMPLEKSI..... | 20 |
| 12.4. CIKLOOKTATETRAENSKI KOMPLEKSI..... | 21 |
| 13. KOMPLEKSI KARBENA I KARBINA..... | 21 |
| 14. TIPOVI ORGANOMETALNIH REAKCIJA..... | 22 |
| 14.1. SUPSTITUCIJA CO LIGANDA..... | 22 |
| 14.2. MIGRACIJA ALKILA I VODIKA..... | 23 |
| 14.3. OKSIDATIVNA ADICIJA..... | 24 |
| 14.4. ELIMINACIJA VODIKA U β -POLOŽAJU (REDUKTIVNA ELIMINACIJA)..... | 26 |
| 15. ZAKLJUČAK..... | 26 |
| 16. LITERATURA..... | 27 |

UVOD

Kemija organometalnih spojeva istovremeno se smatra starim i novim dijelom znanosti. Organometalni spojevi su spojevi koji sadrže jednu ili više ugljik-metal veza (C-M). Prijelazni metali u periodnom sustavu nalaze se od 3. do 12. skupine. Glavna razlika organometalnih spojeva metala *d*-bloka i organometalnih spojeva glavnih metala je što je uz postojanje donorske σ -veze također prisutna π -veza čije međusobne interakcije stvaraju sinergiju [1,2]. Razlozi veće reaktivnosti i nestabilnosti organometalnih spojeva prijelaznih metala nasuprot metala glavnih skupina leže u nepopunjenosti *d*-orbitala prijelaznih metala, te u težnji organskih komponenti da se eliminiraju iz samog kompleksa u obliku olefina (ciklički ili lančasti spoj s barem jednom nezasićenom (dvostrukom) vezom). Kemija organometalnih spojeva prijelaznih metala *d*-bloka više ovisi o svojstvima liganada (osobito ako ligand zauzima više koordinacijskih mjesta) nego o položaju metala u periodnom sustavu elemenata. Organometalni spojevi *d*-bloka dijele se s obzirom na vrstu liganada s kojima grade komplekse, a sami ligandi sistematiziraju se s obzirom na broj elektrona koje daju za stvaranje zajedničke veze metal-ligand. S obzirom na zajedničke elektrone koji sudjeluju u stvaranju veza metal-ligand podjela je na alkenske, dienske i polienske ligande, zatim alilne i komplekse s cikličkim polienima. Organometalni spojevi u kojima se veza metal-ugljik ostvaruje donorsko-akceptorskom interakcijom karakteristika je *d*-bloka prijelaznih elemenata. Da bi metalni atom mogao ostvariti takvu vezu treba imati nepopunjenu *d*-orbitalu, a nezasićena organska molekula (ligand) praznu protuveznu molekulsku orbitalu. Najjednostavniji primjer takvog tipa veze jest veza metala i ugljikova monoksida u karbonilima metala i ujedno je dokaz važnosti spomenute sinergije [1,2]. Nastajanje ovakvih vrsta spojeva čini osnovnu razliku između organometalnih spojeva prijelaznih metala tipa $\text{Fe}(\text{CO})_3$ i metala koji pripadaju glavnim skupinama periodnog sustava elemenata tipa Grignardov reagens, RMgX ($X =$ halogen, $R =$ alkil ili aril) [1]. Kod organometalnih spojeva *d*-bloka prisutna je sinergija koja je izražena preko međusobnog doniranja elektrona u dva smjera: ligand-metal i metal-ligand [2].

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Radi boljeg razumijevanja organometalnih spojeva prijelaznih metala objašnjeni su modeli brojanja elektrona s obzirom na oksidacijsko stanje i karakter veze: kovalentni i ionski model. Obrađeni su kompleksi metalnih karbonila koji su jedna od najpoznatijih vrsta organometalnih spojeva prijelaznih metala. Metalni karbonili su kompleksi prijelaznih metala i ugljikovog monoksida u ulozi liganda. Objašnjeno je kako se pomoću poznavanja ukupnog broja valentnih elektrona može odrediti struktura kompleksa. Cilj ovog završnog rada je omogućiti bolje razumijevanje organometalnih spojeva i prikazati neke primjere njihove primjene kao što su medicinska upotreba modificiranog ferocena i sinteza octene kiseline Monsanto procesom [1,2].

1. POVIJEST ORGANOMETALNIH SPOJEVA

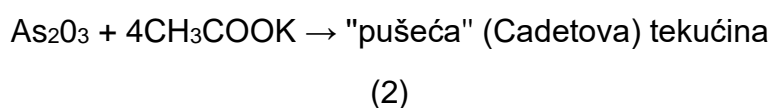
Kemiju organometalnih spojeva istovremeno smatramo starom i novom granom kemije. Spada pod staru granu znanosti zato što je prvi spoj otkriven prije više od 200 godina od strane Stromeyera koji je 1809. godine otkrio da se talina živina(II) acetata skrutne pri čemu se oslobađa octena kiselina. Stromeyer nikada nije odlučio dalje istraživati i pokušati izolirati sami spoj. Tek 1984. godine znanstvenik Grdenić objašnjava o kakvom je zapravo spoju riječ. Radi se o merkuriranoj octenoj kiselini koja je nastala reakcijom automerkuriranja živina(II) acetata. Pokazalo se da zagrijavanjem živina(II) acetata bez otapala ili u acetanhidridu nastaje isti spoj tj. kondenzacijski polimer trimerkurirane octene kiseline. Opisani postupak prikazan je jednadžbom (1) [2].



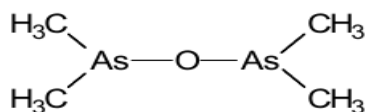
(1)

Spoj se u literaturi može pronaći pod imenom merkuretin. Njegovom hidrolizom u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini nastaje tri(kloromerkurio)octena kiselina, $(\text{ClHg})_3\text{CCOOH}$ koja iz dimetil-sulfoksidne (DMSO) otopine kristalizira kao solvat s DMSO (1:1) kome je određena kristalna i molekulska struktura rentgenskom strukturnom analizom. Time je riješeno pitanje Stromeyerovog spoja [2].

Znanstvenik Bunsen pridonosi organometalnoj kemiji tako što rješava pitanje karakterizacije Cadetove tekućine. To je otrovni destilat koji se dobiva reakcijom zagrijavanja arsena i kalijeva acetata prikazan jednadžbom (2) [2,6].

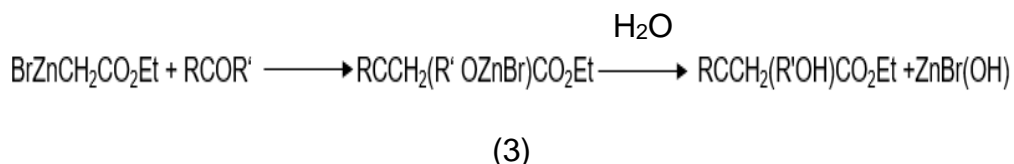


Bunsen uspijeva izolirati 1848. godine glavnu komponentu elementarnog sastava $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O}$ i naziva ga kakodil-oksidi. Danas se zna da je ime spoja bis(dimetilarsanil)-oksid prikazano slikom 1 [2].



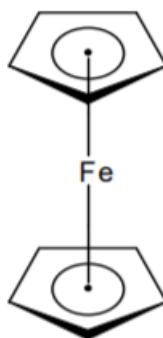
Slika 1. Struktura bis(dimetilarsanil)-oksida.

Franklandova otkrića (1849.) dietilcinka i etilcinkova jodida koje je dobio reakcijom elementarnog cinka s etil-jodidom potiču S. N. Reformatskog (1887.) na pripremu bromocink-etilacetata koji predstavlja prvi organometalni reagens. Taj reagens se koristi u organskoj kemiji za reakcije prevođenja α -bromoestera u β -hidroksiestere ili β -ketoestere. Reakcija je prikazana jednadžbom (3). Na ovome primjeru vidimo važnost organometalnih spojeva u organskim sintezama [2].



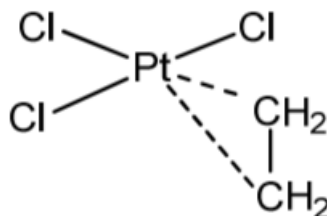
P. Barbier (1899.) i V. Grignard (1900.) uvode u organsku sintezu organomagnezijske spojeve koji dobivaju na važnosti zbog veće reaktivnosti od organocinkovih spojeva. Za razvoj metode uporabe organometalnih spojeva u sintezi zaslužni su također znanstvenici: M. S. Kharasch, A. A. Morton, H. Gilman, G. Wittig i K. Ziegler [2].

Kemija organometalnih spojeva svrstava se pod nove znanosti zbog otkrića kompleksa ferocena, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. Strukturni prikaz ferocena dan je slikom 2 [2].



Slika 2. Strukturni prikaz ferocena.

Rješavanjem njegove strukture otkriven je dotad nepoznat tip kemijske veze između metala i nezasićene organske molekule što je omogućilo objašnjavanje prirode kemijske veze Zeiseove soli koja se do tada smatrala adicijskim spojem formule pisane kao $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zeiseova sol prvi je spoj između prijelaznog metala i olefina i ujedno prvi platinski kompleks s etenom, $[\text{PtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Platinin ion je planarne koordinacije s tri klorova atoma u vrhovima kvadrata, dok je os ugljik-ugljik veze etena okomita na tu ravninu, a opisana struktura prikazana je slikom 3 [2].



Slika 3. Strukturna formula Zeiseove soli.

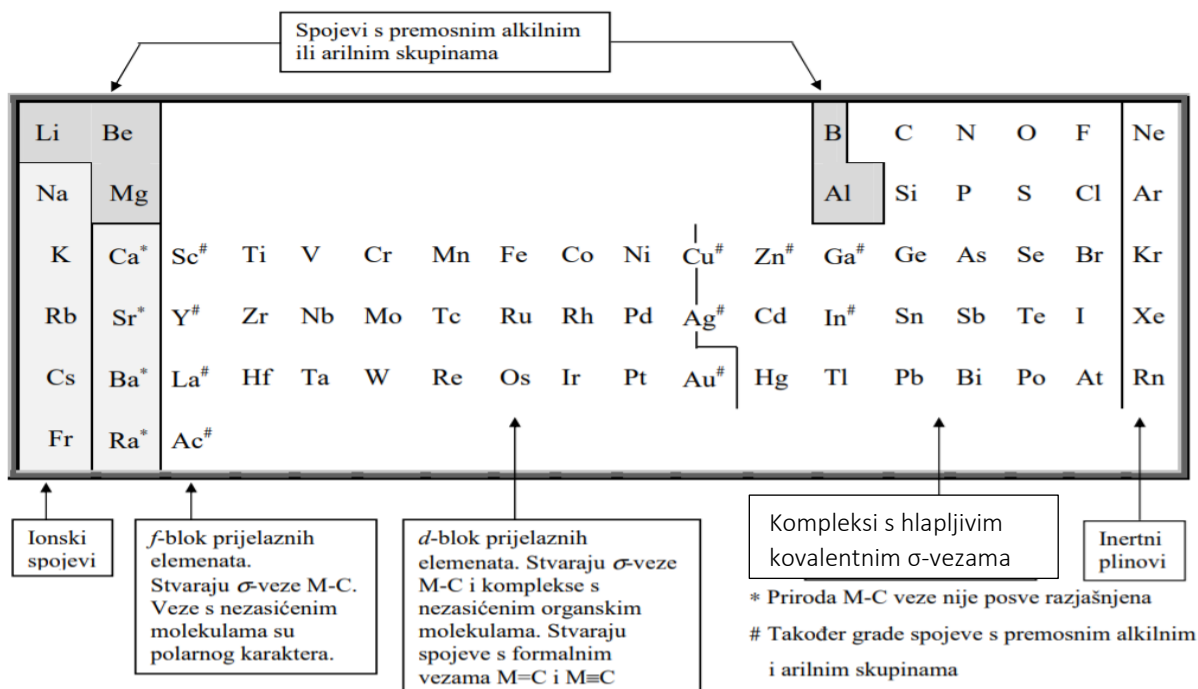
Otkrićem ferocena dobivena je mogućnost boljega razumijevanja same kemijske veze zahvaljujući postojanju metoda određivanja strukture poput difrakcije rentgenskih zraka i spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije. Organometalni spojevi prijelaznih elemenata danas pronalaze široku primjenu kao specifični reagensi u organskoj sintezi i koriste se kao intermedijeri u mnogim katalitičkim procesima čije će se primjere detaljnije prikazati u poglavlju u kojem će biti opisana sinteza organometalnih spojeva [2,4].

2. SVOJSTVA ORGANOMETALNIH SPOJEVA

Fizikalna svojstva organometalnih spojeva sličnija su onima u organskim nego u anorganskim spojevima. Organometalni spojevi se pri sobnoj temperaturi javljaju u obliku kristalnih tvari s niskim talištima, rjeđe u obliku tekućina niskih vrelišta i plinova. Topljivi su obično u polarnim organskim otapalima kao što je toluen, različiti eteri ili diklormetan. Kemijska svojstva i termička stabilnost spojeva analogne kemijske strukture znaju se prilično razlikovati. Tako je tetrametilsilan, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, stabilan danima pri $500\text{ }^\circ\text{C}$, dok se tetrametiltitanij, $(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$, trenutačno raspada već pri sobnoj temperaturi. Slične se razlike opažaju i u kinetičkoj stabilnosti tih spojeva prema oksidaciji. Tako su neki spojevi inertni na djelovanje kisika pri sobnoj temperaturi kao npr. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ili $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ za razliku od drugih kao što su $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ili $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ koji se na zraku spontano zapale [1,2].

3. PODJELA ORGANOMETALNIH SPOJEVA

Najčešća podjela organometalnih spojeva je prema tipu veze metal-ugljik. Ugljikov atom je znatno elektronegativniji od atoma metala (koeficijent elektronegativnosti za ugljikov atom iznosi 2,5 po Paulingovoj skali) pa je očekivano da će ionske veze stvarati samo s atomima izrazito elektropozitivnih elemenata, dok će s ostalima graditi kovalentne veze. Periodni sustav elemenata možemo grubo podijeliti na područja različitih tipova organometalnih spojeva: ionski spojevi, *f*-blok prijelaznih elemenata, *d*-blok prijelaznih elemenata, hlapljivi kompleksi koji sadrže kovalentne σ -veze M-C i inertni plinovi prikazano slikom 4 [2].



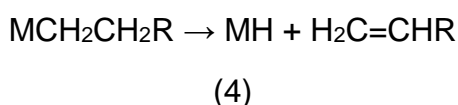
Slika 4. Tipovi organometalnih spojeva u periodnom sustavu elemenata.

U ovome radu dalje ćemo se fokusirati na organometalne spojeve *d*-bloka prijelaznih elemenata koji su specifični po tome što sadrže ne samo σ -veze nego također π -veze što nije uobičajeno za organometalne spojeve metala glavnih skupina. Kemija organometalnih spojeva prijelaznih metala *d*-serije više ovisi o svojstvima liganada (osobito ako ligand zauzima više koordinacijskih mjesta) nego o položaju metala u periodnom sustavu elemenata [2].

4. SPOJEVI SA SIGMA (σ) KOVALENTNIM VEZAMA

Kovalentne veze pronađene su u organometalnim spojevima svih elemenata osim u onih koji stvaraju ionske veze. Metali glavnih skupina periodnog sustava elemenata Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi stvaraju homoleptičke spojeve tj. spojeve tipa MR_n koji sadrže n σ -kovalentnih veza metal-ugljik nastalih od istovrsne R (organske skupine = alkil ili aril), pri čemu n predstavlja tipičnu valenciju metala. Heteroleptički spojevi su vrsta spojeva kod kojih su na metal vezane dvije ili više raznih organskih skupina. Analogni spojevi s prijelaznim metalima su nestabilni kao npr. Me_4Ti ili se ne mogu izolirati kao npr. Et_2Ni . Opisana svojstva spojeva s prijelaznim metalima posljedica su kinetičkih čimbenika i potječe od nepopunjenih *d* orbitala više nego što ovise o samim

svojstvima veze metal-ugljik. Ovaj problem se može riješiti odabirom odgovarajućih stabilizirajućih liganada koji povećavaju kinetičku stabilnost stvaranjem njihovih alkilnih ili arilnih derivata. Takvi ligandi su ugljikov monoksid, trialkilfosfini, ciklopentadienilna skupina ili dipiridil jer oni popunjavanjem praznih *d*-orbitala metalnoga atoma povećavaju kinetičku stabilnost spoja. Tako je pri sobnoj temperaturi nestabilan Me_4Ti , dok je $\text{Me}_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ stabilan. Težnja organske skupine da se eliminira kao olefin (tzv. β -eliminacija) uz nastajanje metalnog hidrida (prikazano jednadžbom (4)) drugi je razlog nestabilnosti organometalnih spojeva prijelaznih metala sa σ -kovaletnim vezama [2].



Ovaj problem rješava se odabirom liganada (alkilnih skupina) koji sprječavaju β -eliminaciju što je moguće izvesti s alkilnim skupinama koje nemaju β -atom vodika tipa $\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$ ili odabirom alkilne skupine čiji se β -atom vodika ne može približiti metalu kao npr. $\text{Cr}(\text{CMe}_3)_4$. Za kraj treba spomenuti da su σ -kovaletne veze prijelaznih elemenata približne jakosti s onima ostvarenim s metalima glavnih skupina. Energije veza M–C za metale glavnih skupina opadaju u skupinama periodnog sustava, jer u svakoj skupini prema dolje valentne *s*- i *p*-orbitale postaju difuznije pa je njihovo preklapanje s kompaktnim *2s/2p*-orbitalama ugljikova atoma smanjeno. Nasuprot tome, jakost metal-ugljik veze prijelaznih elemenata raste prema dolje, tako da najčvršće veze s ugljikom stvaraju elementi trećega niza prijelaznih metala. Ta se važna razlika objašnjava elektronskom gustoćom valentnih *3d*-, *4d*-, odnosno *5d*-orbitala [2].

5. METALNI KARBONILI I NJIHOVA SINTEZA

Metalni karbonili su spojevi koji se sastoje od metala iz skupine prijelaznih elemenata periodnog sustava i CO kao liganda. CO gradi mnoge komplekse s prijelaznim metalima zahvaljujući svojstvu da uz postojanje σ -veze između metala i liganda, postoji još veza koja je ostvarena zahvaljujući protuveznoj π^* -orbitali molekule CO koja djeluje kao akceptor elektrona. Neki primjeri stabilnih neutralnih monomernih karbonila koji sadrže ≤ 6 metalnih atoma su: $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i $\text{Fe}(\text{CO})_5$. $\text{V}(\text{CO})_6$ jedini je od monomernih karbonila

paramagnetičnih svojstava (s jednim nesparenim elektronom pri sobnoj temperaturi, 17e-kompleks), dok za ostale navedene karbonile vrijedi 18-elektronsko pravilo. U tablici 1. dani su primjeri najvažnijih metalnih karbonila i njihova fizikalna svojstva [1].

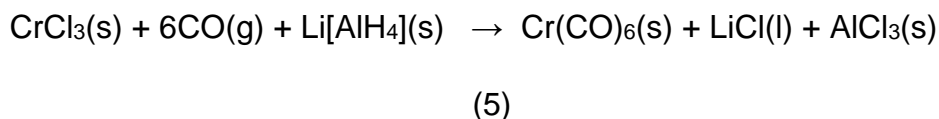
Tablica 1. Metalni karbonili prijelaznih elemenata i njihova fizikalna svojstva.

| Prvi niz <i>d</i> -bloka | Svojstva | Drugi niz <i>d</i> -bloka | Svojstva | Treći niz <i>d</i> -bloka | Svojstva |
|------------------------------------|---|------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|
| V(CO) ₆ | plavo zeleni kristali, pirofori | | | | |
| Cr(CO) ₆ | bezbojni kristali, stabilni na zraku, sublimiraju | Mo(CO) ₆ | | W(CO) ₆ | |
| Mn ₂ (CO) ₁₀ | zlatno žuti kristali, stabilni na zraku | Tc ₂ (CO) ₁₀ | | Re ₂ (CO) ₁₀ | |
| Fe(CO) ₅ | žuta tekućina, stabilna na zraku | Ru(CO) ₅ | | Os(CO) ₅ | |
| Fe ₂ (CO) ₉ | zlatne pločice, stabilne na zraku | Ru ₂ (CO) ₉ | nestabilan | Os ₂ (CO) ₉ | Nestabilan |
| Fe ₃ (CO) ₁₂ | crna krutina | Ru ₃ (CO) ₁₂ | | Os ₃ (CO) ₁₂ | |
| Co ₂ (CO) ₈ | narančasto crveni kristali, osjetljivi na zraku | Rh ₂ (CO) ₈ | nestabilan | | |
| Co ₄ (CO) ₁₂ | crna krutina | Rh ₄ (CO) ₁₂ | | Ir ₄ (CO) ₁₂ | |
| Co ₆ (CO) ₁₆ | crna krutina | Rh ₆ (CO) ₁₆ | | Ir ₆ (CO) ₁₆ | |
| Ni(CO) ₄ | bezbojna tekućina, osjetljiva na zraku, toksična | | | | |

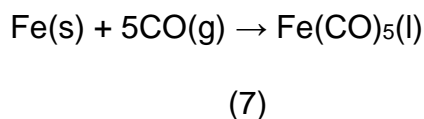
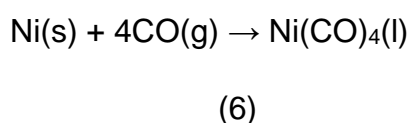
Organometalne komplekse također mogu graditi i drugi π-akceptorski ligandi kao što su CN⁻, NO⁺, N₂, CS, SO₂ i PF₃. CN⁻ je bogat elektronima i dobar je σ-donor, ali slab π-akceptor pa stoga gradi mnoge klasične komplekse Wernerova tipa (metali u visokim oksidacijskim stanjima). Drugi spomenuti ekstrem, NO⁺, je vrlo jak elektron-akceptorski agens. On s metalom ostvaruje linearnu vezu M-NO i tada djeluje kao NO⁺, ali ako NO preuzme elektron i prijeđe u NO⁻ ostvaruje se veza s metalom pod kutom. Primjerice, u [IrCl(CO)(NO)(PPh₃)₂]⁺ kut Ir-N-O iznosi 124°. N₂ i CS ligandi općenito stvaraju spojeve s metalima u niskim oksidacijskim stanjima i njihovi spojevi prilično podsjećaju na karbonile. SO₂ je vrlo jak π-akceptor koji se poput NO veže s metalima na različite načine ovisno o broju raspoloživih elektrona za vezu. PF₃ je π-akceptorski ligand sličnog karaktera onome u CO [2].

Sinteza većine jednostavnih metalnih karbonila odvija se reduktivnom karbonilacijom, odnosno djelovanjem ugljikovog monoksida i reducensa na

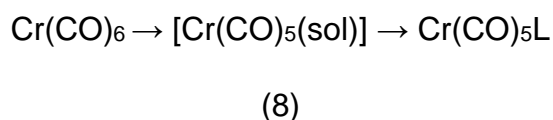
metalnom oksidu, halogenidu ili drugim spojevima. Primjer ove reakcije dan je jednadžbom (5) [1].



Jedini karbonili dobiveni djelovanjem CO na fino dispergirani metal su toksični $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i $\text{Fe}(\text{CO})_5$ čije je dobivanje prikazano jednadžbama (6) i (7). Sinteza $\text{Ni}(\text{CO})_4$ odvija se pri uvjetima od 298 K i 1 bara dok se sinteza $\text{Fe}(\text{CO})_5$ odvija ispod 200 bara i temperaturi od 420 do 520 K [1].

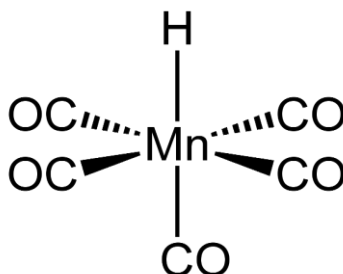


Polimetalni karbonili obično se priređuju iz mononuklearnih karbonila. Organometalni spojevi s različitim ligandima pripremaju se supstitucijskim reakcijama. Primjer može biti zamjena CO fosfinskim ligandom. Gubitak prve molekule CO u $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ide lako i brzo čak pri sobnoj temperaturi. Ligandi CO mnogo su jače vezani na metale šeste (kromove) skupine i disocijacija se mora inicirati ili termičkim ili fotokemijskim putem. Supstitucija CO acetonitrilom izvodi se refluksiranjem acetonitrilne otopine metalnog karbonila u struji dušika što ujedno omogućuje izlazak CO iz reakcijske smjese. Često se aktivacija izvodi ozračivanjem UV-lampom, pri čemu nastaje labilan intermedijarni kompleks s otapalom, a potom nastupa zamjena izlazeće skupine. Opisani postupak prikazan je shemom preko jednadžbe (8) [2]. (sol=metalne soli kao npr. CrCl_3 , L=ligand kao npr. CO)



6. 18-ELEKTRONSKO PRAVILO

18-elektronsko pravilo/pravilo efektivnog atomskog broja nastalo je zbog nemogućnosti teorije kristalnog polja da adekvatno opiše svojstva kompleksa koji sadrže ligande ugljikovog monoksida, nezasićene ugljikovodike ili alkil- i aril-fosfine [1,2]. Kako bi atomi prijelaznih metala ostvarili stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog plina moraju sadržavati 18 elektrona. Orbitale metala i liganda se kombiniraju tvoreći molekulske orbitale ako imaju usporedive energije i pogodnu simetriju. Vrijedi za metalne karbonile te je vrlo važno kako bi se predvidjela struktura i stehiometrija kovalentnih spojeva. U pravilu su iskorištene sve valentne orbitale metala te nema praznih orbitala niskih energija. Većina organometalnih spojeva metala *d*-bloka se ponaša u skladu s 18-elektronskim pravilom. Ligandi se tretiraju kao neutralne strukture kako bi se izbjeglo dodjeljivanje oksidacijskog stanja metalnom atomu pri brojanju elektrona. Za nulto oksidacijsko stanje broj valentnih elektrona jednak je broju skupine u kojoj se metalni atom nalazi (npr. $x(\text{broj skupine})$ Cr=6) [1]. S obzirom na donorne atome razvila su se dva modela brojanja elektrona, a to su kovalentni i ionski koji se razlikuju jedino po tome potječu li elektroni s metala ili liganda. Uzmimo za primjer kompleks $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (slika 5), ovdje je vodikov atom jednoelektronski ligand (1e) i koordiniran je na 17e-fragmentnom $\text{Mn}(\text{CO})_5$, jer manganov atom ima 7 valentnih elektrona ($x = 7$ za Mn), a ligand CO gledamo kao dvoelektronski (2e) i donosi ukupno 10 elektrona. Opisani način brojanja elektrona navedenog spoja je kovalentni model i zadovoljava 18 elektronsko pravilo jer $18 \text{ ve} = 1e$ (vodikov atom) + $7e$ (Mn) + $10e$ (CO) [1,2].



Slika 5. Strukturna formula kompleksa $\text{HMn}(\text{CO})_5$.

U ionskom modelu taj bi se kompleks smatrao hidridom u kojem je H^- dvoelektronski (2e) ligand vezan na 16e-fragment $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, gdje manganov

atom ima 6 elektrona kojima pribrojimo ukupno 10e od liganda CO te dobijemo zbroj od 16 elektrona. U ionskom modelu vodikov atom ima 2e jer je elektronegativniji od mangana pa se dodatni elektron dodjeljuje njemu umjesto manganu. Kovalentni model odgovara više kompleksima nižeg oksidacijskog stanja, dok ionski bolje opisuje komplekse u kojima je metal visokog oksidacijskog stanja [2].

U danoj tablici 2. dani su uobičajeni ligandi i brojenje njihovih elektrona s obzirom na model. Znanstvenik Green uvodi nomenklaturu gdje se simbol L koristi za označavanje neutralnih liganda kao što su CO, NH₃, dok se X koristi za ligande tipa H i Cl (halogenidi). Ostatak tablice prikazuje proširenje nomenklature kao na primjer za benzen koji se sastoji od 3 C=C veze i stoga dobiva oznaku L₃. Alilna skupina može djelovati s pomoću alkilnog i etenskog fragmenta pa zato ima oznaku LX. Ta se nomenklatura u obliku delokaliziranih orbitala opisuje preko haptičnosti liganda (haptičnost = koordinacija liganda ka metalnome centru koristeći se neprekidnim nizom atoma) i označava se grčkim slovom η (eta), uz oznaku broja koji nam govori koliko atoma iz molekule liganda ostvaruje vezu s M. Opisano možemo vidjeti na primjeru bis(pentahaptociklopentadienil)željezu, (η⁵-C₅H₅)Fe, gdje svih pet ugljikovih atoma iz ciklopentadienilnog aniona ostvaruje vezu s atomom željeza (M = prijelazni metal) [2].

Tablica 2. Brojenje elektrona u kovalentnom i ionskom modelu.

| Ligand | Tip ^a | Kovalentni model | Ionski model |
|--|------------------|------------------|--------------|
| Me, Cl, Ph (fosfin), η ¹ -alil, NO(nelinearan) ^b | X | 1e | 2e |
| CO, NH ₃ , C ₂ H ₄ | L | 2e | 2e |
| 3-alil, η ³ -acetat | LX | 3e | 4e |
| NO(linearan) ^b | LX | 3e | 2e |
| η ⁴ -butadien | L ₂ | 4e | 4e |
| η ⁵ -Cp (ciklopentadienil) | L ₂ X | 5e | 6e |
| η ⁶ -benzen | L ₃ | 6e | 6e |

(a-Greenovo objašnjenje nomenklature)

(b-linearni NO koji se po ionskom modelu uzima kao NO⁺)

7. MINGOSOVO PRAVILO KOD METALNIH KLASTERA

Ovaj se način određivanja struktura naziva još i Mingosovim načinom brojanja ukupnog broja valentnih elektrona (Mingosovo pravilo) [1]. Molekularni kompleksi koji sadrže metal-metal veze koje čine trokutastu ili neku veću strukturu nazivaju se metalnim klasterima, također kompleksi s najjednostavnijim linearnim metal-metal vezama spadaju u metalne klasterne. Stoga se svaki metalni kompleks koji sadrži vezu između dva metalna iona naziva se metalnim klasterom [4]. Sada će se vidjeti na primjerima kako iz poznavanja broja valentnih elektrona može se doći do informacija o strukturama određenih spojeva. Detaljan pregled ovisnosti valentnih elektrona o strukturi je prikazan u tablici 3.

Metalni klasteri koji sadrže 48 valentnih elektrona najčešće imaju trokutaste strukture [1]. Primjer takvog kompleksa je $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ koji ima $(3 \times 8) + (12 \times 2) = 48$ valentnih elektrona [1]

Kod ovog kompleksa po jednome atomu rutenija ide 8 valentnih elektrona, pošto su 3 atoma rutenija, ukupno je 24 valentna elektrona od strane rutenija. Po molekuli CO idu 2 valentna elektrona, pošto je ukupno 12 molekula CO, ukupno su 24 valentna elektrona od strane CO. Zaključak: $24e$ (za Ru) + $24e$ (za CO) = 48 valentnih elektrona

Metalni klasteri koji sadrže 60 valentnih elektrona najčešće imaju strukturu tetraedra. [1] Primjer takvih kompleksa su:

$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ima $(4 \times 9) + (12 \times 2) = 60$ valentnih elektrona [1]

Za ovaj kompleks po jednome atomu iridija ide 9 valentnih elektrona, a za svaku molekulu CO pridodaje se 2 valentna elektrona. Iz navedenih informacija dolazi se do zaključka: $36e$ (za Ir) + $24e$ (za CO) = 60 valentnih elektrona

Metalni klasteri koji sadrže 86 valentnih elektrona najčešće imaju strukturu oktaedra. [1] Primjer takvih kompleksa su:

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ima $(6 \times 9) + (16 \times 2) = 86$ valentnih elektrona [1]

Za ovaj kompleks po jednome atomu rodija ide 9 valentnih elektrona, a za svaku molekulu CO pridodaje se 2 valentna elektrona. Iz navedenih informacija zaključuje se: $54e$ (za Rh) + $32e$ (za CO) = 86 valentnih elektrona

Tablica 3. Broj valentnih elektrona određenih niskooksidacijskih metalnih klastera [1]

| Struktura klastera | Valentni elektroni |
|----------------------|--------------------|
| Trokutasta | 48 |
| Tetraedar | 60 |
| Leptirasta | 62 |
| Kvadrat | 64 |
| Trigonska bipiramida | 72 |
| Kvadratna piramida | 74 |
| Oktaedar | 86 |
| Trigonska prizma | 90 |

8. KLASIFIKACIJA LIGANADA

Organometalne spojeve *d*-bloka prijelaznih elemenata dijelimo s obzirom na vrstu liganada koji se nalaze na metalnom centru organometalnog spoja. Ligandi se sistematiziraju preko broja elektrona koji doprinose u vezu metal-ligand. Pri brojenju elektrona sve se veze metal-ligand smatraju kovalentnim. Tako se za vezu M–H uzima da potječe od metalnog atoma M \cdot i radikala H \cdot pa je H \cdot formalno 1e-donor. Za vezu M–C₅H₅ u metalnim ciklopentadienilima se također smatra da potječe od M \cdot i radikala C₅H₅ \cdot , a ne od M⁺ i C₅H₅⁻, što ima za posljedicu da se C₅H₅ smatra 5e-ligandom. Složeni ligandi se klasificiraju preko njihova broja hapto, η^n . Broj hapto predstavlja broj atoma liganda koji ostvaruje vezu s metalom. Za nezasićene ugljikovodike maksimalni broj hapto jednak je broju atoma u nezasićenoj molekuli. Svaki hapto-ugljik formalno pridonosi 1e vezi metal-ligand. Ligandi koji imaju više od jedne dvostruke veze ostvaruju vezu s prijelaznim metalom na više načina. Prije opisano 18-elektronsko pravilo je korisno u predviđanju moguće strukture tih kompleksa. Uzmimo za primjer buta-

1,3-dien koji sa željezovim karbonilom može stvarati komplekse: $(C_4H_6)Fe(CO)_4$ i $(C_4H_6)Fe(CO)_3$ čije su sheme prikazane slikom 6 [2].

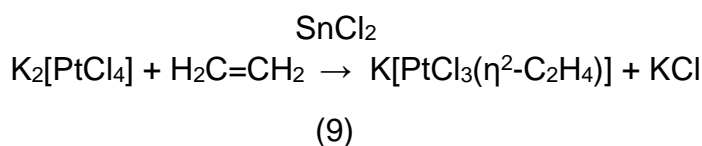


Slika 6. Pretpostavka strukture $(C_4H_6)Fe(CO)_4$ i $(C_4H_6)Fe(CO)_3$ na osnovi brojanja elektrona.

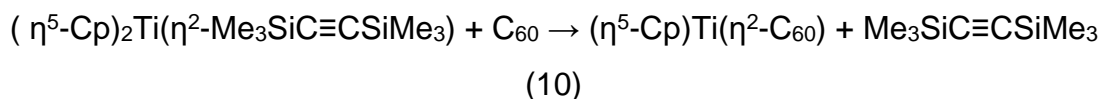
Kod kompleksa $(C_4H_6)Fe(CO)_4$ butadien djeluje kao dihapto-ligand (η^2) tj. ostvaruje vezu sa željezovim atomom samo preko jedne dvostruke veze, dok je u $(C_4H_6)Fe(CO)_3$ butadien tetrahapto-ligand (η^4) [2].

9. ALKENSKI LIGANDI

Jednostavni alkeni su $2e$ -donori, koji daju svoje π -elektrone metalu u njegove pogodno orijentirane orbitale, a prazna π^* -orbitala prihvaća elektrone iz popunjenih orbitala metala ostvarujući time povratnu vezu. Elektron-donorski odnosno akceptorski karakter alkena također ovisi o prirodi supstituenata. Tetracijanoeten je izuzetno jak elektronakceptorski ligand zbog cijano-skupine. Ako je povratna veza slaba, odnosno prijenos elektronske gustoće s metala na alken malen, supstituenti se neznatno otklanjaju od metala, a duljina veze C–C se malo poveća u odnosu na slobodan alken. Kod metala bogatih s elektronima i s elektron-akceptorskim supstituentima na alkenu povratna se veza pojačava. Supstituenti se jače otklanjaju od metalnog centra, a duljina veze C–C se povećava prema jednostrukoj C–C vezi. Kod alkenih liganada trebamo spomenuti Zeiseovu sol kod koje eten djeluje kao $2e$ - ligand, a sama sol se priprema propuštanjem etena kroz vodenu otopinu $[PtCl_4]^{2-}$ u prisutnosti Sn(II) koji uklanja Cl^- iz koordinacijske sfere platine(II). Opisani postupak je prikazan jednačbom (9) [2].

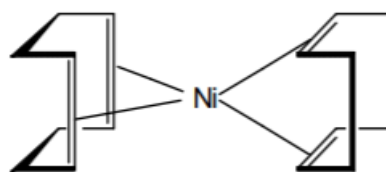


Derivati fulerena pripadaju kompleksima alkena te C₆₀ kavez ima ulogu poliena sa lokaliziranim C≡C vezama. Prikaz nastajanja prvog kompleksa fulerena od titana zamjenom alkina s fulerenom dan je jednađbom (10) (Cp = ciklopentadienilna skupina) [1].



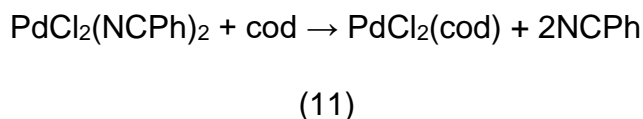
10. DIENSKI I POLIENSKI LIGANDI

Dieni (-C=C-C=C-) i polieni mogu graditi polihapto-spojeve s atomima prijelaznih metala. Poput kelatnih Wernerovih (metali visokog oksidacijskog stanja) kompleksa, ti će spojevi biti stabilniji od kompleksa s pojedinačnim ligandima. Primjerice bis(η⁴-ciklookta-1,5-dien)nikal(0) (slika 7) stabilniji je od tetrakis(η²-eten)nikla(0) [2].

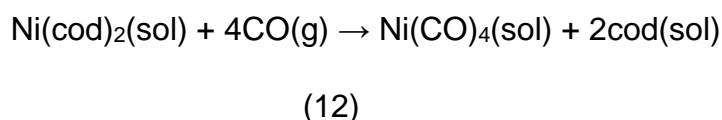


Slika 7. Strukturna formula Ni(cod)₂.

Ciklooktadien (cod) uvodi se u molekulu supstitucijskom reakcijom prikazano jednađbom (11) [2].

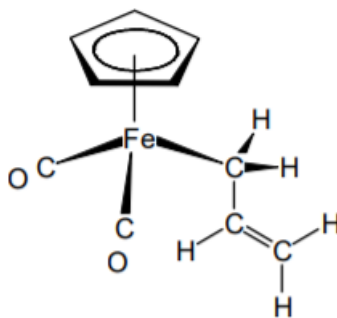


Kompleksi metala s ciklooktadienom često se uzimaju kao polazne tvari, jer su prilično stabilni što je prikazano jednađbom (12) [2].

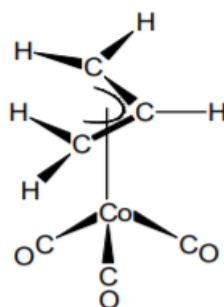


11. ALILNI LIGANDI

Alil ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$) je organski radikal, nezasićena skupina koja je sastavni dio mnogih molekula. [5]. Alilni ligand se može vezati na metalni atom na dva načina: kao monohapto-ligand (η^1) kad djeluje kao $1e^-$ donor kao u $\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))$ ili trihapto (η^3) kad djeluje kao $3e^-$ donor kao u $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$. Strukture navedenih spojeva prikazani su slikom 8 i 9 [2].

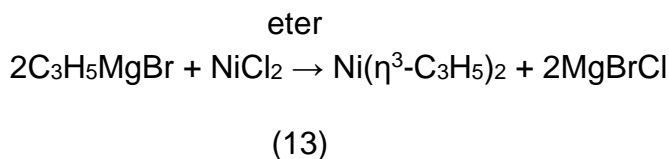


Slika 8. Strukturna formula $\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))$.



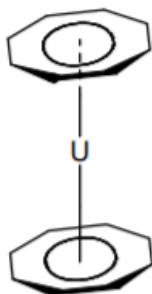
Slika 9. Strukturna formula $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$.

Zbog fleksibilnosti η^3 - alilnih kompleksa (međupretvorba egzo i endo-oblika relativno prema metalu) ti spojevi pokazuju vrlo veliku reaktivnost. Egzo znači da se supstituenti nalaze na istoj strani prstena, dok endo znači da se supstituenti nalaze na suprotnim stranama prstena. Jedan od najpoznatih načina pripreme je nukleofilni napad alilmagnezijevih halogenida na odgovarajuću metalnu sol prikazano jednadžbom (13) [2].



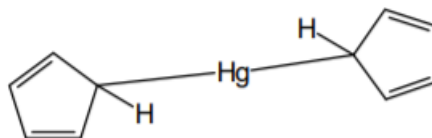
12. KOMPLEKSI S CIKLIČKIM POLIENIMA

U ovom dijelu bit će nabrojani i opisani ciklički polieni koji spadaju u najvažnije ligande u kemiji organometalnih spojeva. Ligandi koji će biti obrađeni s metalima grade metalocene kao npr. ferocen čiju smo strukturu već prikazali kada smo govorili zašto kemija organometalnih spojeva spada pod nove grane kemije. Drugi primjer metalocena je uranocen čija je struktura prikazana slikom 10. Treba napomenuti da ferocen i uranocen spadaju pod homoleptičke cikličke spojeve, a to su spojevi u kojima je na metalni atom vezano dvije ili više istih organskih liganada [2].



Slika 10. Strukturna formula uranocena.

U metalocenima metal se nalazi između dva planarna polihapto-prstena pa se ti spojevi nazivaju još i “sendvič-kompleksima”. Poznato je da ciklički polieni mogu ostvariti vezu s metalima i tako da ne utroše sve raspoložive C-atome za vezu. U tim slučajevima prsten više nije planaran. Primjer takvog kompleksa je Cp_2Hg gdje je Cp vezan kao monohapto-ligand (jedan ugljikov atom je utrošen za stvaranje veze metal-ligand prikazano slikom 11) [2].

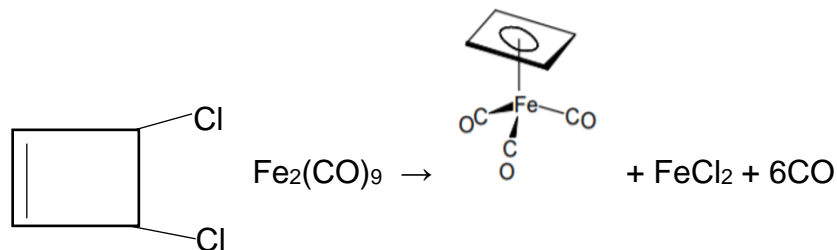


Slika 11. Strukturna formula bis(ciklopentadienil) merkurat

12.1. CIKLOBUTADIENSKI KOMPLEKSI

Najpoznatiji iz ove skupine liganada jest ciklobutadien ($4e$ -donor). Kao slobodna molekula on je nestabilan, no moguće ga je stabilizirati koordiniranjem na metale uključivo i u $\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)$. Zbog spomenute nestabilnosti

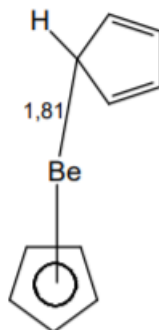
ciklobutadien se mora pripraviti u prisutnosti metala koji će ga vezati u svoju koordinacijsku sferu. Jedna od načina jest dehalogeniranje 3,4-diklorciklobut-1-ena prikazano jednadžbom (14) [2].



(14)

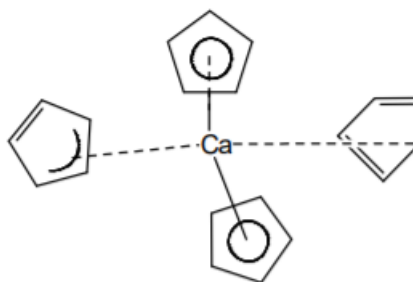
12.2. CIKLOPENTADIENSKI KOMPLEKSI

Ciklopentadienilni ligand, C_5H_5 (Cp) odigrao je značajnu ulogu u razvoju kemije organometalnih spojeva. Do danas je poznat veliki broj ciklopentadienilnih kompleksa s mnogim prijelaznim metalima. Neki imaju Cp vezan kao monohapto-ligand što se može vidjeti na primjeru Cp_2Be prikazan slikom 12 [2].



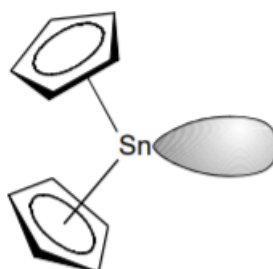
Slika 12. Strukturna formula Cp_2Be

Za strukturu Cp_2Be pri 120° je dokazano da berilijev atom nije na jedinstven način vezan na oba Cp prstena. S jednim ostvaruje tipičnu σ -kovalentnu vezu, dok je s drugim vezan na uobičajeni način korištenjem cijelog π -sustava Cp. Cp se na metal može vezati kao $3e^-$ donor, što je nađeno u kompleksu Cp_2Ca (slika 13), no i u toj je strukturi ustanovljeno više načina ostvarenja veze kalcijeva atoma i Cp. U toj je strukturi kalcijev atom pronađen u "sendviču" dvaju Cp prstena koji se nalaze međusobno pod kutom, ali istovremeno su opažene η^3 i η^1 interakcije s dva susjedna prstena [2].



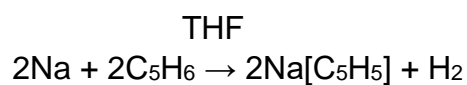
Slika 13. Strukturna formula Cp_2Ca .

Obično je Cp prisutan kao η^5 (pentahapto)-ligand kad s 5e pridonosi metal-ligand vezi kao u ferocenu, rutenocenu i ostalima. Razumljivo je da će se dva Cp prstena u Cp_2Sn smjestiti pod kutom zbog prisutnoga slobodnog elektronskog para na kositrovu atomu što je prikazano slikom 14 [2].



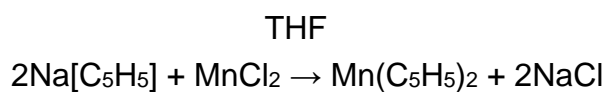
Slika 14. Strukturna formula Cp_2Sn .

Natrijev ciklopentadienid, NaCp, polazna je tvar za pripremu ostalih ciklopentadienilnih kompleksa prijelaznih metala. NaCp se pripravlja reakcijom elementarnog natrija s ciklopentadienom prikazano jednadžbom (15) [2].



(15)

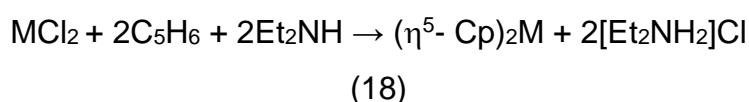
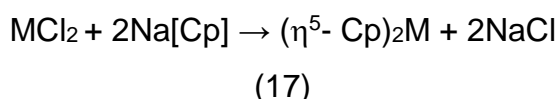
NaCp reagira s halogenidima metala d -bloka pri čemu nastaju metaloceni prikazano jednadžbom (16) [2].



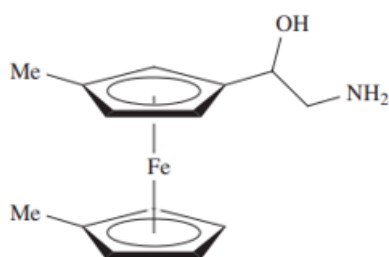
(16)

12.2.1. KOMPLEKSI KOJI SADRŽE η^5 - CIKLOPENTADIENIL LIGANDE - PRIMJENA

Jedan od najpoznatijih ciklopentadienilnih kompleksa je dijamagnetični kompleks ferocena sa strukturom „sendviča“ koji spada u obitelj kompleksa metallocena. Navedeni kompleks zadovoljava 18-elektronsko pravilo. Metaloceni prvog reda metala najčešće se dobivaju postupkom prikazanim jednađbom (17) ili drugim postupkom prikazanim jednađbom (18) [1].



Jedan derivat ferocena danas pronalazi primjenu u medicinskoj industriji. Jedan od korisnih proizvoda je mjerna olovka „Exac Tech“ koju proizvodi tvrtka Medisense Inc. Funkcija olovke je mjerenje razine glukoze u krvi što je omogućeno s položajem željeza u modificiranoj strukturi prikazanoj na slici 15. Položaj željezovog atoma olakšava prijenos elektrona između glukoze i enzima glukoze oksidaze, a očitavanje razine glukoze u krvi dobiva se za 30 sekundi. Životni vijek jedne takve olovke je oko 4000 očitavanja, a jednostavnost uporabe čini ga posebno prikladnim za korištenje kod djece koja boluju od dijabetesa [1].

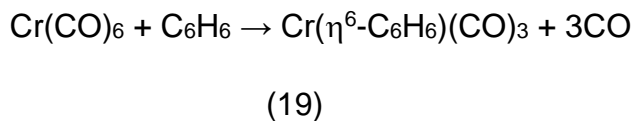


Slika 15. Derivat ferocena [1]

12.3. METALOARENSKI KOMPLEKSI

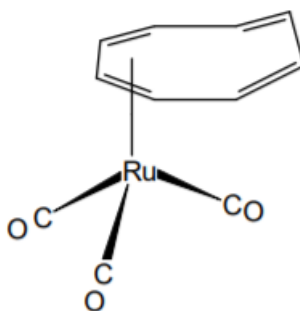
Benzen i njegovi derivati su najčešći 6e- donori kad s metalom dijele svih 6 π - elektrona. Fotokemijska aktivacija karbonila metala čest je način uvođenja neutralnih cikličkih polienskih liganada u koordinacijsku sferu metala. Primjerice

heksakarbonilkrom(0) se refluxira s arenom pri čemu nastaje arentrikarbonilkrom(0) prema jednadžbi (19) [2].



12.4. CIKLOOKTATETRAENSKI KOMPLEKSI

Ciklooktatetraen (cot) je strukturno (8 ugljikovih atoma gradi prsten) veliki ligand koji gradi vrlo raznolike strukture. Uglavnom su poznati njegovi spojevi s lantanoidima i aktinoidima. Ako koristi tek dio svog π -elektronskog sustava za stvaranje veze s metalom onda on djeluje kao η^2 -, η^4 - i η^6 -ligand i pri tome dolazi do savijanja prstena što možemo vidjeti na slici 16 [2].



Slika 16. Strukturna formula $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$

13. KOMPLEKSI KARBENA I KARBINA

Karbenski kompleksi metala formalno sadrže dvostruke veze metal-ugljik ($\text{M}=\text{C}$) i prikazuju se općom formulom $\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2$. Poznata su dva osnovna tipa karbenkih spojeva prijelaznih metala a to su Fischerov i Schrockov karben. Oni se međusobno razlikuju po načinu vezanja skupine CR_2 na metal. Karbenski kompleks Fischerovog tipa sadrži metal u niskom oksidacijskom stanju, π -akceptorske ligande L_n i π -donorske supstituente R ($-\text{OMe}$, $-\text{NMe}_2$) na karbenskom ugljiku pa takav karben djeluje kao elektrofil. Karbenski kompleks Schrockova tipa sadrži metal u visokomu oksidacijskom stanju, ne sadrži π -akceptorske ligande L_n , niti π -donorske supstituente R pa ugljikov atom djeluje kao nukleofil. Reakcijom Fischerova karbenkog kompleksa $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) s Lewisovim kiselinama (BX_3 , AlX_3 , GaX_3 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dobivaju se

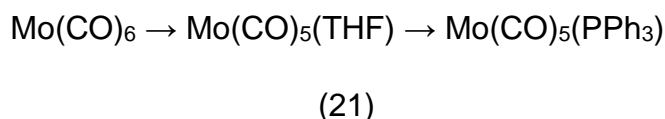
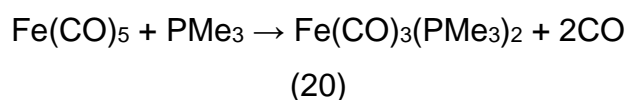
karbinski kompleksi prijelaznih metala. To su vrlo labilni spojevi koji se raspadaju pri 30-50 °C uz oslobađanje $RC\equiv CR$ [1,2].

14. TIPOVI ORGANOMETALNIH REAKCIJA

Glavne vrste transformacija liganda u metalnim centrima organometalnih spojeva su: reduktivna eliminacija, supstitucija CO liganda, eliminacija vodika u β -položaju, oksidativna adicija, te migracija vodika i alkila. Detaljnije ćemo opisati neke od navedenih organometalnih reakcija [1].

14.1. SUPSTITUCIJA CO LIGANDA

Supstitucija CO liganda odvija se toplinskom ili fotokemijskom aktivacijom tako da se na njegovo mjesto veže drugi ligand koji je također donor dva elektrona. Reakcija se može odvijati izravno između dolaznog liganda i metalnog karbonila ili zamjenom CO liganda sa slabijim ligandom poput THF. Koraci supstitucije su disocijativni. Odlazeći ligand stvara koordinacijski nezasićeni metalni centar sa 16 elektrona. Kako bi se zadovoljilo pravilo od 18-elektrona novi ligand donor s dva elektrona dolazi na slobodno mjesto. Natjecanje liganda za koordinaciju nezasićenog metalnog centra sa 16 elektrona može ometi suvišak dolaznog liganda. Primjer izravne supstitucije prikazan je preko jednadžbe (20), a primjer neizravne supstitucije prikazan je jednadžbom (21) [1].

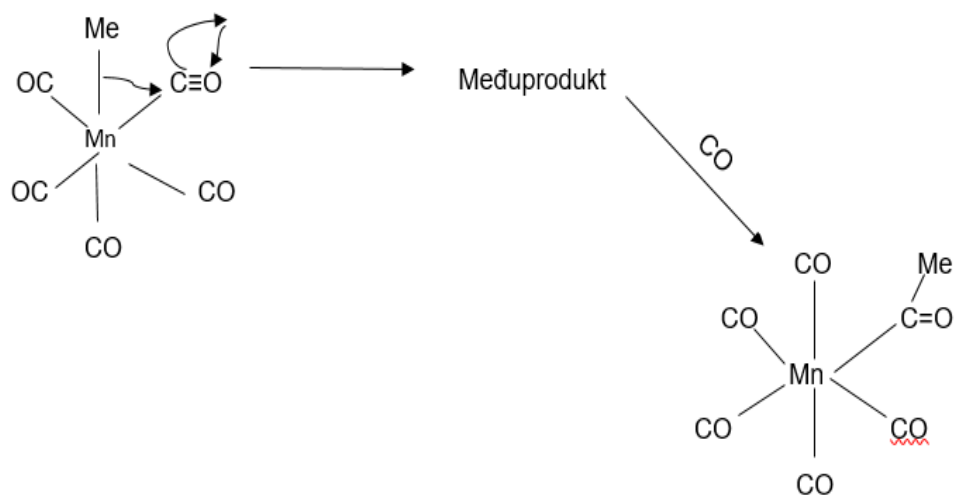


U jednadžbi (20) dan je primjer izravne supstitucije gdje se na atomu željeza 2 molekule CO zamjenjuju s 2 molekule trimetilfosfina (PMe_3), dok se u jednadžbi (21) ligand CO s metalnog atoma molibdena prvo zamjenjuje sa slabijim ligandom, u ovom slučaju THF (tetrahidrofuran), te se tek onda ligand

THF zamjenjuje s ligandom trifenilfosfinom (PPh₃) čime je prikazan primjer neizravne supstitucije liganda [1].

14.2. MIGRACIJA ALKILA I VODIKA

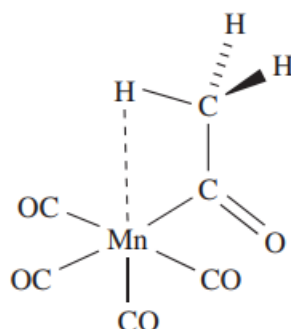
Primjer ukupne reakcije migracije alkila prikazan je jednačbom (22), drugi naziv ove reakcije je CO umetanje. U toj reakciji dolazi do prijenosa alkilne skupine na ugljikov atom CO skupine koja se u odnosu na izvorno alkilno mjesto nalazi u *cis* položaju. Alkilna skupina napušta svoje koordinacijsko mjesto, a CO dolazi na isto [1].



(22)

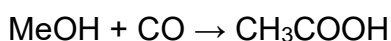
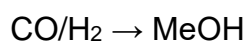
Iz dane sheme vidimo da se u isto vrijeme odvija kidanje veze između metilne skupine i centralnog atoma mangana, dok jedan od liganada CO postaje nezasićen tj. dolazi do kidanja jedne veze zbog čega će se na to mjesto uspješno vezati trenutačno slobodna metilna skupina. Na mjesto gdje je prije bio sada preseljeni metilni ligand umeće se novi ligand CO i time se završava reakcija migracije. Rezultat alkilne migracije je rast ugljikovog lanca. Međuprodukt je koordinacijski nezasićen te bi u prisustvu otapala došlo do njegove stabilizacije. U uvjetima bez otapala međuprodukt nema čvrstu stehiometriju što ne odgovara uvjetima pri *cis* konfiguraciji između acilne skupine i dolaznog CO. Iz teorijskih

razmatranja zaključeno je da međuprodukt stabiliziraju interakcije između Mn-H-C koje su prikazane Slikom 17 [1].



Slika 17. Mn-H-C interakcija [1]

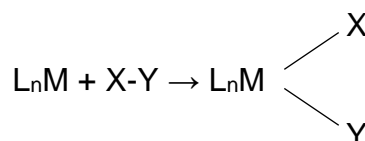
Primjer uporabe opisane reakcije CO umetanje je jedan korak u industrijskoj proizvodnji octene kiseline u Monsanto procesu. Monsanto proces glavna je komercijalna metoda proizvodnje octene kiseline. Metanol koji se može dobiti iz sintetskog plina (smjesa CO i H₂), reagira s ugljičnim monoksidom u prisutnosti katalizatora (Rh) dajući octenu kiselinu. Dobivanje octene kiseline Monsanto procesom prikazano je na Slici 18 [2,3].



Slika 18. Dobivanje octene kiseline Monsanto procesom.

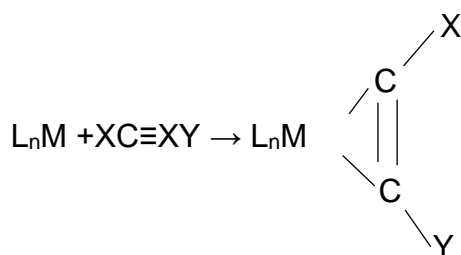
14.3. OKSIDATIVNA ADICIJA

Važan korak organometalne sinteze je oksidativna adicija. Reakcija može započeti dodavanjem molekule XY (npr. H₂) pri čemu dolazi do cijepanja veze između molekule X-Y. Opisana reakcija dana je jednačbom (23), (M=prijelazni metal, L=ligand) [1].



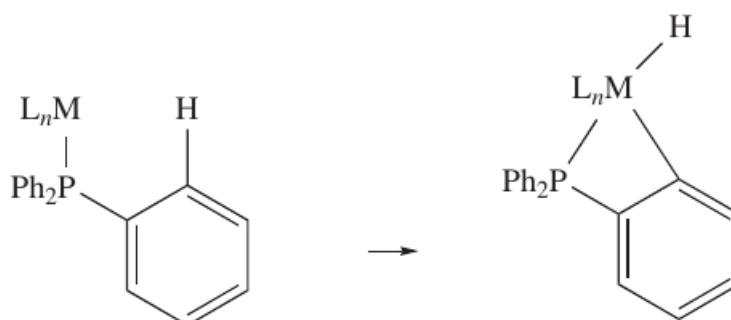
(23)

Cilj oksidativne adicije može biti formiranje metalnog cikličkog spoja prikazano jednadžbom (24) [1].



(24)

Oksidativna adicija može se provesti s ciljem dodavanja C-H veze u koraku orto-metalacije prikazano jednadžbom (25). Orto-metalacija je primjer elektrofilne aromatske supstitucije u kojoj se elektrofilni vežu isključivo na orto-položaj aromatskog spoja na metalni atom M (M=prijelazni metal) [1,7].



(25)

Iz priloženih jednadžbi i njihovog opisa dolazi se do zaključka da su ciljevi oksidativne adicije: povećanje koordinacijskog broja metala i oksidacija metalnog centra što se postiže dodavanjem molekule XY (jednadžbe (23) i (24)) ili molekule CH (jednadžba (25)). Molekula XY može biti bilo koja molekula tipa kao npr. H₂, HX (X=halogenid), RX (R=alkil, aril...). Bitno je za naglasiti da se sve navedene reakcije odvijaju kada početni metalni kompleks odgovara 16-elektronskom pravilu, te završetkom reakcije produkt odgovara 18-elektronskom pravilu. Kada početni kompleks zadovoljava 18-elektronsko pravilo, reakcija oksidativne adicije ne može započeti bez gubitka 2-elektronskog liganda (npr. u kompleksu Os(CO)₅, oksidativna adicija ne može početi dok navedeni kompleks ne izgubi jedan ligand CO) [1].

14.4. ELIMINACIJA VODIKA U β -POLOŽAJU (REDUKTIVNA ELIMINACIJA)

Ovim tipom reakcije moguća je razgradnja metalnog alkilnog kompleksa. Dolazi do prijenosa β -H atoma alkilne skupine na metal, te prijelaza u π -alken iz σ -alkilne skupine što aktivira C-H vezu. Reakciju ometaju ili sprečavaju koordinacijski zasićen središnji metalni atom, steričke smetnje i priprema derivata alkina uz odsustvo β -vodikovog atoma. Metilni derivati nisu nužno stabilni, ali su stabilniji od etilnih derivata te ne dolazi do njihove razgradnje putem eliminacije vodika u β -položaju. Neki od primjera tih derivata su: CH_2Ph , CH_2CMe_3 i CH_2CMe_3 (Ph=fenilna skupina, Me=metil) [1].

15. ZAKLJUČAK

Za bolje razumijevanje organometalnih spojeva *d*-bloka potrebno je imati osnovno razumijevanje teorija 18/16-elektronskog i Mingosova pravila pri opisivanju samih organometalnih spojeva. Svojstva organometalnih spojeva *d*-bloka više ovise o prirodi liganda nego o samoj prirodi metal-ugljik veze. Organometalne spojeve *d*-bloka prijelaznih elemenata dijelimo s obzirom na vrstu liganada koji se nalaze na metalnom centru organometalnog spoja. Ligandi se sistematiziraju preko broja elektrona koji doprinose u vezu metal-ligand. Metalni atom teži stabilnoj elektronskoj konfiguraciji, a to postiže koristeći 18-elektronsko pravilo koje ima iznimnu važnost za predviđanje strukture i stehiometrije kovalentnih spojeva. Mingosovo pravilo nalazi primjenu kod određivanja struktura jednostavnih metalnih klastera *d*-bloka. Neke od najčešćih kemijskih reakcija kojima podliježu ligandi u organometalnim spojevima su reakcije migracije vodika i alkila, supstitucija CO liganda, reduktivna eliminacija i oksidativna adicija. Organometalni spojevi prijelaznih elemenata danas pronalaze široku primjenu kao specifični reagensi u organskoj sintezi i koriste se kao intermedijeri u mnogim katalitičkim procesima [1,2]. Osim katalize organometalni spojevi pronalaze široku primjenu u područjima biologije i medicine kao organometalni lijekovi u borbi protiv raka i malarije, fluorescentna sredstva za snimanje stanica i kao sredstva pri primjeni radiološke terapije [8]. Organometalni kompleksi koriste se kao pesticidi od kojih su najpoznatiji oni koji tvore komplekse sa živom, za koju

se pokazalo da je toliko razorna, da se danas zabranjuje korištenje većine njenih spojeva zbog velike mogućnosti otrovanja za čovjeka i štetnog utjecaja na okolinu (uništavanje tla).

16. LITERATURA

[1] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Pearson Education Limited, London, 2005

[2] Zora Popović, Osnove kemije organometalnih spojeva, PMF Zagreb, 2012

[3] The Organometallic HyperTextBook, <http://www.ilpi.com/organomet/monsanto.html>, pristup 20.6.2021.

[4] Encyclopædia Britannica, <https://www.britannica.com/scienceorganometallic-compound/Metal-clusters>, pristup 30.8.2021.

[5] Proleksis enciklopedija, <https://proleksis.lzmk.hr/7978/>, pristup 5.9.2021.

[6] Wikipedia, <https://hr2.wiki/wiki/Cacodyl>, pristup 8.9.2021.

[7] Wikipedia, https://hr.wikinew.wiki/wiki/Directed_ortho_metalation, pristup 9.9.2021.

[8] Acs Publications, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/om300737y>, pristup 21.9.2021.

[9] Periodni sustav elemenata, <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/hg/spojevi.html>, pristup 21.9.2021.

[10] Oriental Journal of Chemistry, <http://www.orientjchem.org/vol31no1/unification-and-expansion-of-wade-mingos-rules-with-elementary-number-theory/>, pristup 17.9.2021.