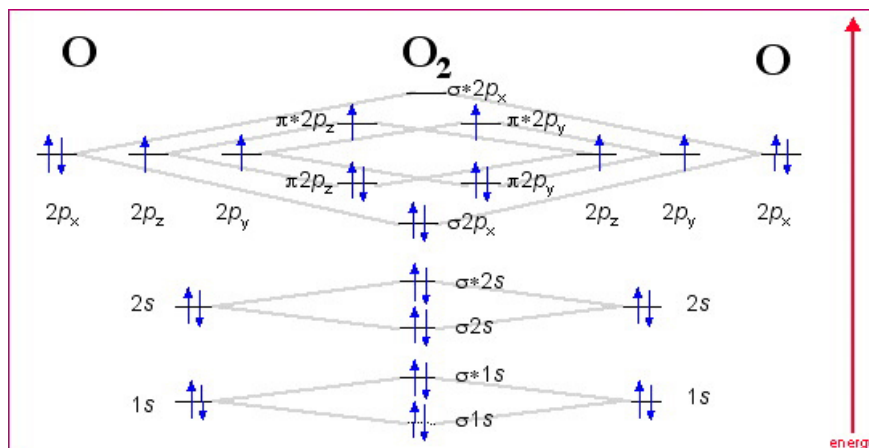
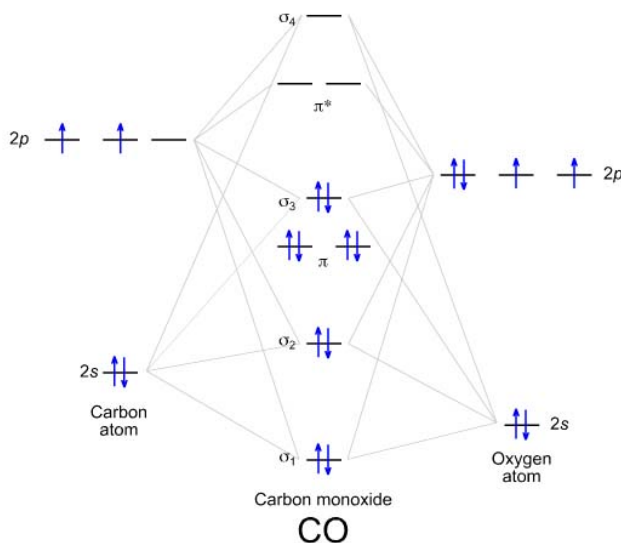


ΜΕΤΑΛΛΟΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ: Μια Κλασσική εφαρμογή του π-δεσμού

Απαραίτητες γνώσεις για την κατανόηση των μεταλλοκαρβονυλίων είναι αυτές που αφορούν την κατασκευή ενεργειακών διαγραμμάτων μοριακών τροχιακών σε ομοδιατομικά μόρια, π.χ. O_2 .

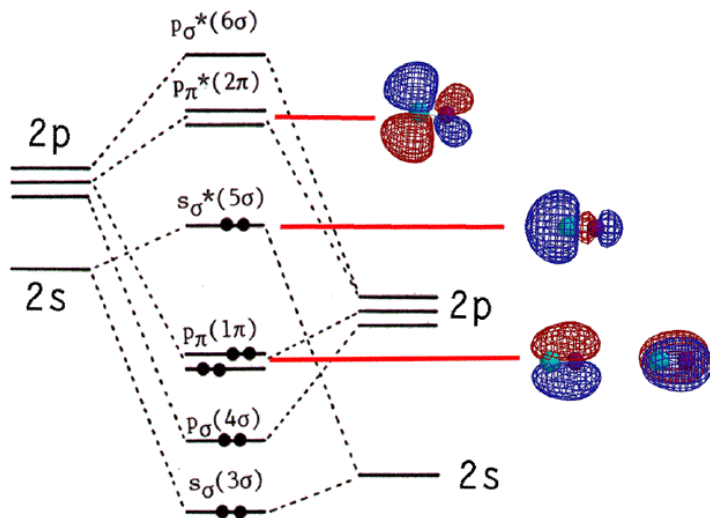


Τα μεταλλοκαρβονύλια είναι σύμπλοκες ενώσεις που περιέχουν δεσμό M-CO. Το ενεργειακό διάγραμμα τροχιακών του CO δίνεται παρακάτω:



Είναι φανερό ότι το CO έχει ένα πλήρες σ τροχιακό (σ_3) το οποίο είναι το HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και ένα κενό τροχιακό (π^*) που είναι το LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Αυτός είναι ο λόγος που το CO μπορεί να δράσει συγχρόνως και σαν σ -βάση και σαν π -οξύ.

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται μια εναλλακτική παρουσίαση του παραπάνω διαγράμματος.



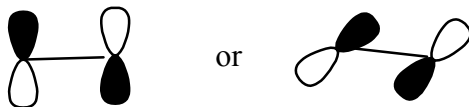
Από το παραπάνω σχήμα «απομονώνουμε» τα τροχιακά HOMO και LUMO.

HOMO



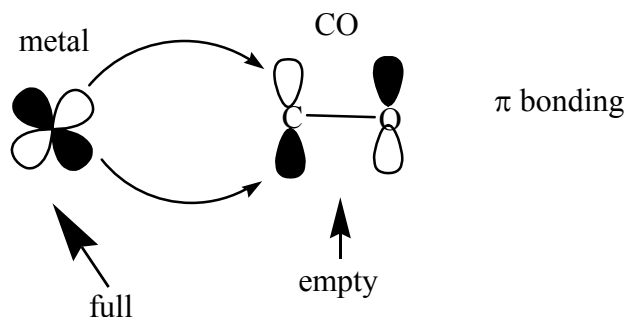
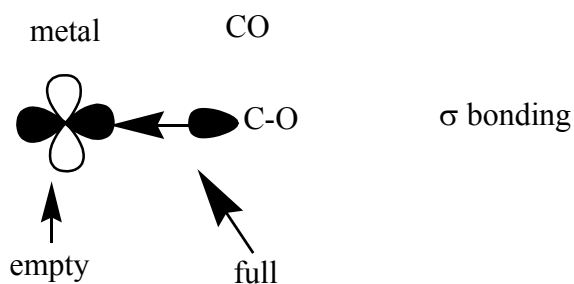
bonding

LUMO



antibonding

Όταν το CO δρα ως υποκαταστάτης σε μεταλλικό κέντρο το σ μοριακό τροχιακό (πλήρες) δρα ως ασθενής δότης προς το μεταλλικό κέντρο σχηματίζοντας σ δεσμό.



Αξιοσημείωτες παρατηρήσεις:

- (1) Το M πρέπει να έχει αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα. Ιδανικά σε πολύ χαμηλό αριθμό οξείδωσης.
- (2) Τοποθετώντας ηλεκτρονική πυκνότητα σε αντιδεσμικά τροχιακά του CO μειώνεται η τάξη δεσμού στο CO.

Η δονητική φασματοσκοπία (vibrational spectroscopy) μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για τις ενώσεις των μεταλλοκαρβονυλίων. Παρακάτω παρατίθεται Πίνακας με συχνότητες δόνησης του δεσμού C-O δείχνοντας πώς αυτές μεταβάλλονται ανάλογα με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο μέταλλο.

Ένωση	Συχνότητα δόνησης (cm^{-1})
CO (gas)	2143
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750