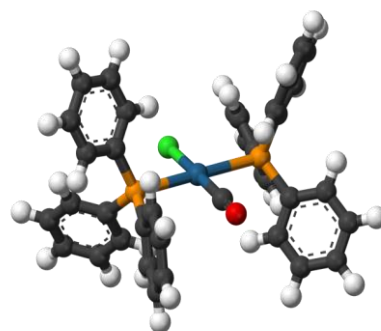


Σύνθεση μεταλλοκαρβονυλίων



πείραμα 8, 9, 10

Σύνθεση μεταλλοκαρβονυλίων

A. Παρασκευή του trans-χλωροκαρβονυλο δις-τριφαινυλοφωσφίνη ροδίου(I)

B. Παρασκευή του mer-καρβονυλο τριχλωρο δις-τριφαινυλοφωσφίνη ροδίου(III)

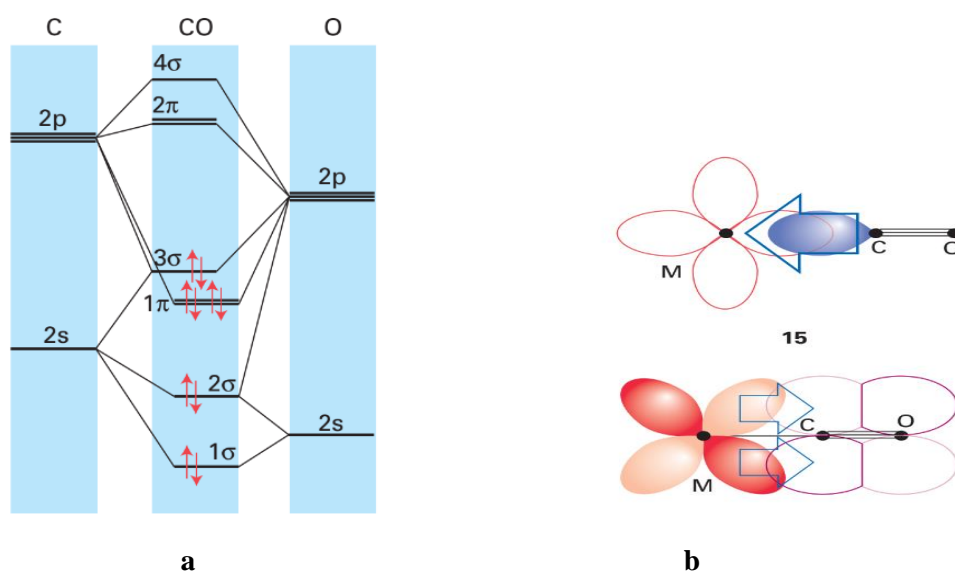
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ενώσεις στις οποίες ένα άτομο μετάλλου ενώνεται άμεσα με ένα άτομο άνθρακα είναι γνωστές σαν οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην οργανική σύνθεση και στη βιομηχανική χημεία. Τα μέταλλα στις οργανομεταλλικές ενώσεις βρίσκονται γενικά σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες και οι συνηθέστεροι υποκαταστάτες είναι: το CO (που ονομάζεται καρβονυλικός υποκαταστάτης), τα αλκένια, το $C_5H_5^-$ (ανιόν του κυκλοπενταδιενυλίου, εν συντομία Cp^-) και το C_6H_6 (βενζόλιο). Ο σχηματιζόμενος δεσμός σε αυτές τις ενώσεις περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον M. J. S. Dewar σαν αποτέλεσμα δυο παραδοχών.

1. Τα ηλεκτρόνια παρέχονται από το γεμάτο π τροχιακό της ολεφίνης σε ένα κενό σ τροχιακό του μετάλλου.
2. Τα ηλεκτρόνια «επαναχρησιμοποιούνται» από τα γεμάτα d τροχιακά του μετάλλου στα κενά π^* τροχιακά της ολεφίνης.

Αυτή η «πάρε-δώσε» διευθέτηση ηλεκτρονίων είναι ένας συνεργητικός δεσμός.

Η συναρμογή της ομάδας του CO είναι επίσης συνεργητική. Ο καρβονυλικός υποκαταστάτης παρέχει το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, που εντοπίζεται στον άνθρακα, σε ένα κενό σ τροχιακό του μετάλλου και το μέταλλο «επιστρέφει» ηλεκτρόνια από το γεμάτο π τροχιακό του στο κενό π^* τροχιακό του καρβονυλίου όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



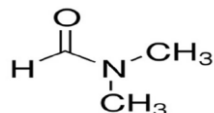
Εικόνα 1 : a) Διάγραμμα μοριακών τροχιακών του CO b) Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας του δεσμού M-CO

Η παροχή ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα π^* τροχιακά του καρβονυλίου επηρεάζει σημαντικά τη δόνησης τάσης του δεσμού C-O του καρβονυλίου. Στο ελεύθερο CO αυτή εμφανίζεται στους 2143cm^{-1} . Καθώς το μέταλλο παρέχει ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο π^* τροχιακό, η τάξη δεσμού του καρβονυλίου θα μειωθεί (ένα αντιδεσμικό τροχιακό πληρώνεται), και η δόνηση τάσης θα εμφανιστεί πιο κοντά προς τους 1700cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του κετονικού καρβονυλίου, C=O. Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι ως εκ τούτου ένας ευαίσθητος δείκτης της φύσης του δεσμού στα μεταλλοκαρβονύλια.

Τα μεταλλοκαρβονύλια παρασκευάζονται συνήθως με άμεση επίδραση ενός μετάλλου με αέριο μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η αντίδραση είναι πάρα πολύ επικίνδυνη, γιατί το CO δεσμεύεται μη αντιστρεπτά από την αιμογλοβίνη και επομένως είναι πάρα πολύ τοξικό. Σε αυτήν την αντίδραση όμως το CO παράγεται insitu (μέσα

στο σύστημα αντίδρασης) χρησιμοποιώντας το πολύ ασφαλέστερο αντιδραστήριο το διμεθυλοφορμαμίδιο σαν πηγή της ομάδας CO.

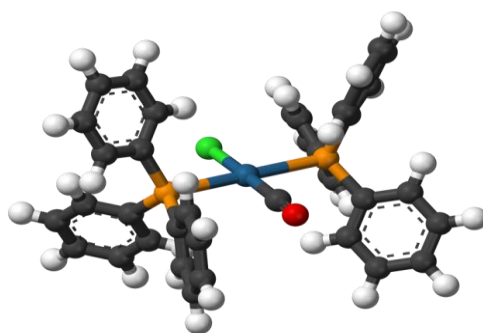
Το N-N-Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)



είναι ένας πολικός, απρωτικός διαλύτης με υψηλό σημείο ζέσεως (153° C), ο οποίος όταν θερμανθεί, σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο ζέσεώς του διασπάται, σε ένα πολύ μικρό ποσοστό, δίνοντας μοωοξείδιο και διμεθυλαμίνη:



Σε αυτή την ενότητα πειραμάτων παρασκευάζεται αρχικά ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του ροδίου, το trans-χλωροκαρβονυλο δις-τριφαινυλοφωσφίνη ρόδιο(I), εικόνα 2, αντιδρώντας ένυδρο χλωριούχο ρόδιο(III) με τριφαινυλοφωσφίνη σε διαλύτη DMF.

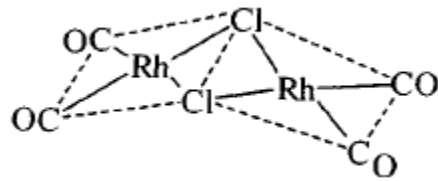


Εικόνα 2 : δομή της $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Τα στάδια σύνθεσης της ένωσης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα αντιδράσεων.

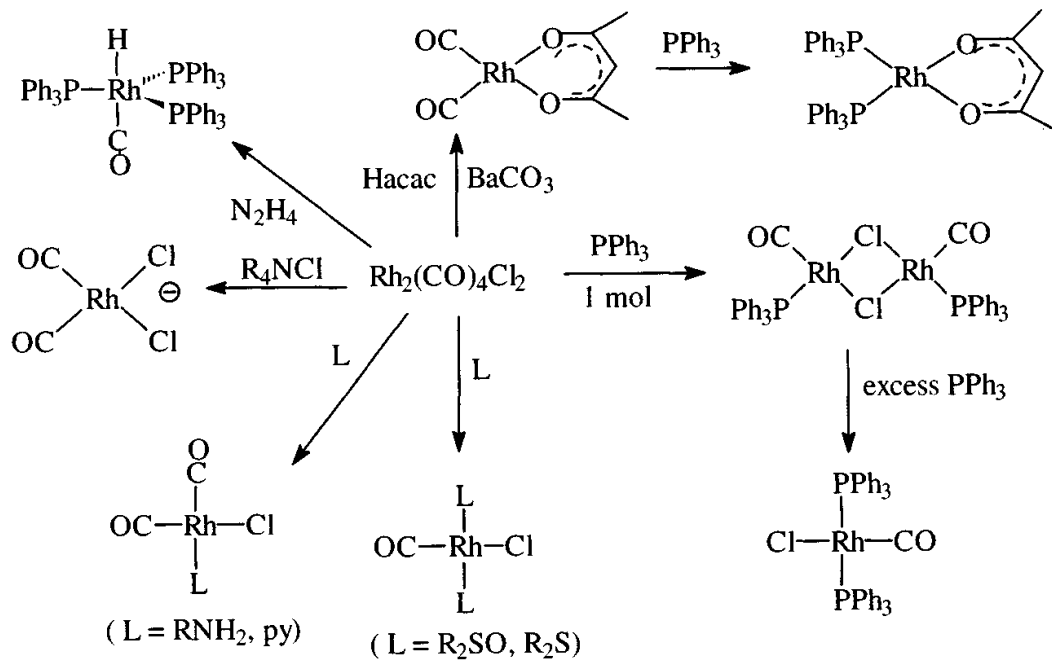
a)





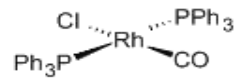
Εικόνα 3 : δομή του $[RhCl(CO)_2]_2$

b)

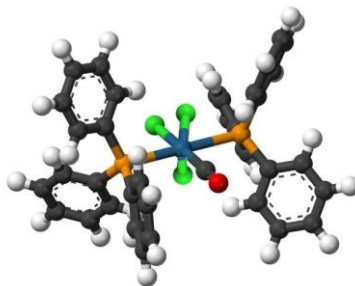
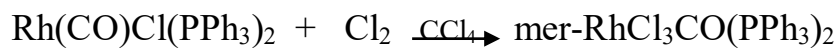


Εικόνα 4 : αντιδράσεις του $[RhCl(CO)_2]_2$ (Cotton, 1997)

Απομόνωση του $RhCl(CO)(PPh_3)_2$



Προσθήκη χλωρίου στο παραπάνω επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο, οδηγεί στη σύνθεση μιας εξα-ενταγμένης ένωσης του ροδίου(III), στο mer-καρβονυλτριχλωροδισ (τριφαινυλοφωσφίνη) ρόδιο(III), εικόνα 5. Η αντίδραση αυτή είναι μια οξειδωτική προσθήκη, class B.



Εικόνα 5 : δομή της $\text{RhCl}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Προϋπάρχουσα γνώση

Οργανομεταλλικές ενώσεις, Μεταλλοκαρβονύλια

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Ένυδρο χλωριούχο ρόδιο(III) (CAS No 20765-98-4): Αυτή η ένωση είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή και απορρόφησης μέσω του δέρματος. Προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη

Τριφαινυλοφωσφίνη (CAS No 603-35-0): Αυτή η ένωση είναι ένα ήπιο δακρυγόνο, αλλά επειδή έχει χαμηλή τάση ατμών, ο χειρισμός μικρών ποσοτήτων δεν προκαλεί πρόβλημα. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση. Μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα όργανα (νευρικό σύστημα) ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση λόγω εισπνοής.

N-N-Διμεθυλοφορμαμίδιο (CAS No 68-12-2): Αυτή η ένωση είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή προσρόφησης μέσω του δέρματος. Το υγρό και ατμοί είναι εύφλεκτα. Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό. Μπορεί να βλάψει το έμβryo. Οι ατμοί ερεθίζουν τα μάτια και τις βλεννογόνους μεμβράνες. Το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο θεωρείται ισχυρή τοξίνη του ήπατος. Πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

Χλωροφόρμιο (CAS No 67-66-3): Αυτή η ένωση είναι ναρκωτικό. Είναι επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος. Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό. Είναι τοξικό σε περίπτωση εισπνοής. Μπορεί να προκαλέσει υπνηλία ή ζάλη. Είναι ύποπτο για πρόκληση καρκίνου και για πρόκληση βλάβης στο έμβryo. Προκαλεί βλάβες στα όργανα ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση. Χρησιμοποιήστε το μόνο κάτω από τον **απαγωγό**.

Τετραχλωράνθρακας (CASNo 56-23-5): Αυτή η ένωση κατατάσσεται στα καρκινογόνα αντιδραστήρια. Είναι τοξικό σε περίπτωση κατάποσης, σε επαφή με το δέρμα ή σε περίπτωση κατάποσης. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση. Είναι ύποπτο για πρόκληση καρκίνου. Προκαλεί βλάβες στα όργανα ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση. Είναι επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις. Βλάπτει τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον καταστρέφοντας το όζον στην ανώτερη ατμόσφαιρα. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/ εκνεφώματα. Να αποφεύγεται η ελευθέρωση στο περιβάλλον. Χρησιμοποιήστε το μόνο κάτω από τον **απαγωγό**.

Αιθανόλη (CAS No 67-66-3): Η αιθανόλη μπορεί να είναι θανατηφόρα σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης μέσω δέρματος σε μεγάλες ποσότητες. Φαίνεται να έχει επιπτώσεις στη γονιμότητα και στην ανάπτυξη του εμβρύου. Υγρό και ατμοί είναι πολύ εύφλεκτα. Οι ατμοί μπορούν να «ταξιδέψουν» σημαντικές αποστάσεις αποτελώντας σημαντικές πηγές ανάφλεξης.

Διαιθυλαιθέρας (CAS No 60-29-7): Ο διαιθυλαιθέρας είναι ένας υπερβολικά εύφλεκτος διαλύτης. Οι ατμοί «έρπουν» και «ταξιδεύουν» σημαντικές αποστάσεις αποτελώντας σημαντικές πηγές ανάφλεξης. Με έκθεση σε υγρασία έχει την τάση να σχηματίζει υπεροξειδία, τα οποία είναι εκρηκτικά. Μπορεί να προκαλέσει υπνηλία ή ζάλη. Παρατεταμένη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα δέρματος ή σκάσιμο.

Υπερμαγγανικό Κάλιο (CAS No 7722-64-7): Η ένωση αυτή είναι ισχυρότατο οξειδωτικό και οι χειρισμοί απαιτούν προσοχή, είναι αναφλέξιμο υλικό. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες. Είναι πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.

HCl (CAS No 7647-01-0): Το πυκνό υδροχλωρικό οξύ διατίθεται συνήθως σε διάλυμα 37% w/w (M_r : 36,36 πυκνότητα $d=1,20\text{g/ml}$, η συγκέντρωση είναι περίπου 12M). Το οξύ είναι υπερβολικά διαβρωτικό. Διαβρώνει μέταλλα. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη/αναθυμιάσεις/αέρια/σταγονίδια/ ατμούς/ εκνεφώματα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τμήμα Α. Σύνθεση του trans-χλωροκαρβονυλδισ (τριφαινυλοφωσφίνη) ροδίου(I)

Σε μια σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100ml τοποθετήστε μαγνητάκι ανάδευσης, 4 ml DMF και εν συνεχεία 50mg ένυδρο χλωριούχου ρόδιο(III). Η φιάλη στην οποία προστίθεται το DMF πρέπει να είναι στεγνή, καθώς παρουσία νερού το DMF υδρολύεται

Προσαρμόστε έναν ψυκτήρα στη φιάλη, τοποθετήστε τη συσκευή σε ελαιόλουτρο και θερμάνετε υπό ανάδευση με τη βοήθεια θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα. Το διάλυμα θα πρέπει να θερμανθεί με αναρροή (reflux), έως ότου το χρώμα αλλάξει από σκούρο καφέ σε κίτρινο του λεμονιού (~20 λεπτά).

Ψύξτε το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου. Απομακρύνετε κάθε στερεό που πιθανόν να υπάρχει με διήθηση «τύπου κενού». Για να πραγματοποιήσετε αυτή τη διήθηση, μετατρέψτε σε χωνί διήθησης μια πιπέτα pasteur, χρησιμοποιώντας λίγο βαμβάκι. Μεταφέρετε το διάλυμα στο «χωνί» με τη βοήθεια μιας άλλης πιπέτας pasteur. Πλύνετε το χωνί με μικρή ποσότητα DMF και βεβαιωθείτε ότι δεν έχει μείνει καθόλου καρβονύλιο του ροδίου(I). Το υγρό συλλέγεται σε κωνική φιάλη των 50ml. Τοποθετείστε το δοχείο της αντίδρασης στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**. Προσθέστε στο διάλυμα προσεκτικά και σε μικρές ποσότητες 200 mg τριφαινυλοφωσφίνης, έως ότου δεν παρατηρείται έκλυση αερίου.

ΠΡΟΣΟΧΗ: Το αέριο το οποίο εκλύεται είναι μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι πολύ τοξικό.

Με το τέλος της προσθήκης θα πρέπει να καταβυθιστούν κίτρινοι λαμπεροί κρύσταλλοι του προϊόντος.

Απομόνωση του προϊόντος

Για να ολοκληρωθεί η καταβύθιση προσθέστε μερικές σταγόνες απόλυτης αιθανόλης και ψύξτε το διάλυμα σε παγόλουτρο που περιέχει αλάτι για 30 λεπτά. Διηθήστε τους κρυστάλλους και πλύνετε τους με 1,5ml απόλυτη αιθανόλη και εν συνεχεία με 1,5ml αιθέρα. Μεταφέρετε τους κρυστάλλους σε φιαλίδιο ζύγισης και ξηράνετε σε λάμπα IR.



Εικόνα 6: η ένωση $RhCl(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

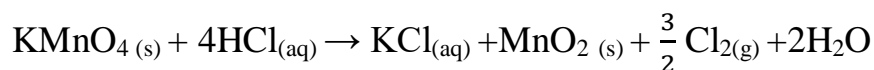
Παρασκευάστε ένα δισκίο του προϊόντος με KBr και πάρτε το φάσμα IR. Προσδιορίστε τη συχνότητα δόνησης του CO. Συγκρίνετε με την συχνότητα δόνησης του ελεύθερου CO.

Τμήμα Β. Σύνθεση του *mer*-καρβονυλοτριχλωροδισ (τριφαινυλοφωσφίνη) ροδίου(III)

ΠΡΟΣΟΧΗ: Η παρακάτω αντίδραση πρέπει να γίνει στον απαγωγό και να εργαστείτε ανά ομάδες.

Σε μια σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100ml που φέρει μαγνήτη ανάδευσης τοποθετείστε 37,5mgRh(CO)Cl(PPh₃)₂ και 3,5ml χλωροφόρμιο, χρησιμοποιώντας πιπέτα pasteur. Όταν το στερεό διαλυθεί τελείως, σχηματίζεται ένα κίτρινο διάλυμα. Χρησιμοποιώντας πιπέτα αυτόματης μεταφοράς προσθέστε 1,5ml CCl₄, ο οποίος έχει κορεσθεί με χλώριο. Το διάλυμα θα γίνει αμέσως κόκκινο-καφέ.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Το διάλυμα Cl₂-CCl₄ μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί με διαβίβαση αερίου Cl₂ μέσα από CCl₄ για 30 δευτερόλεπτα. Το χλώριο μπορεί να παραχθεί είτε κατευθείαν από μια φιάλη, είτε να παραχθεί σε μια δίλιμη φιάλη που περιέχει KMnO₄. Προσθέστε στάγδην στο στερεό KMnO₄ πυκνό HCl. Το παραγόμενο αέριο χλώριο διαβιβάζεται μέσω της δεύτερης εξόδου της δίλιμης φιάλης στον CCl₄. (Είναι προφανές ότι η όλη διαδικασία διεξάγεται σε απαγωγό)



Αφήστε το μίγμα να μείνει σε ηρεμία 10 λεπτά, οπότε αρχίζει η καταβύθιση του προϊόντος. Προσαρμόστε τη φιάλη σας σε συσκευή απόσταξης και αποστάξτε όλο το διαλύτη στον ΑΠΑΓΩΓΟ. Το μίγμα CCl₄ – χλωροφόρμιου συλλέγεται από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απομόνωση του προϊόντος

Διασπείρετε το στερεό σας σε 3ml αιθανόλης, διηθήστε το μίγμα που προκύπτει και εκκλύνετε τη στερεή μάζα αρχικά με 1,5ml αιθανόλη και εν συνεχεία με 1,5ml αιθέρα. Μεταφέρετε τους κρυστάλλους σε φιαλίδιο ζύγισης και ξηράνετε σε λάμπα IR.



Εικόνα 7: Τελικό προϊόν $RhCl_3(CO)(PPh_3)_2$

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Παρασκευάστε ένα δισκίο του προϊόντος με KBr και πάρτε το φάσμα IR της ένωσής σας. Προσδιορίστε τη συχνότητα δόνησης του CO. Συγκρίνετε αυτήν τη συχνότητα δόνησης με την αντίστοιχη του προηγούμενου προϊόντος. Εξηγήστε γιατί η συχνότητα δόνησης του CO είναι υψηλότερη στο $Rh(CO)Cl_3(PPh_3)_2$ απ' ότι στο $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$ (Υπόδειξη: Μελετήστε τις οξειδωτικές καταστάσεις του Rh και την ικανότητα του μετάλλου να επαναχορηγεί ηλεκτρόνια στην καρβονυλική ομάδα)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βασική βιβλιογραφία:

Shriver & Atkins, 2010, Inorganic Chemistry, fifth edition, Oxford University Press, pp 534-543

Κεφάλαιο «d-Metal organometallic chemistry», σελ. 534-543.

COTTON S.A., Chemistry of Precious Metals, First edition, Published by Blackie Academic and Professional, 1997, pp 78-104

Κεφάλαιο «Rhodium and iridium», σελ. 78-104

Επιπλέον βιβλιογραφία:

Butler, Harrod, 1989, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές και εφαρμογές*, μετ., Κουτσολέλος, Α., Αθήνα, Κωσταράκη

Huheey, J., 1993, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές δομής και δραστηριότητα*, μετ., Χατζηλιάδης, Ν., Καμπανός, Θ., Περλεπές, Σ., 3η έκδοση, Αθήνα, Ίων

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, 2012, Inorganic Chemistry, Fourth edition, Pearson Education

Ashley L. Morris and John T. York, 2009, Quantifying the Electron-Donating Strength of Phosphine Ligands, Journal of Chemical Education, Vol. 86 No. 12.

Oxidative-Addition Reactions of Transition Metal Complexes, 1970, Jack Halpern, Department of Chemistry, The University of Chicago, Chicago, Illinois