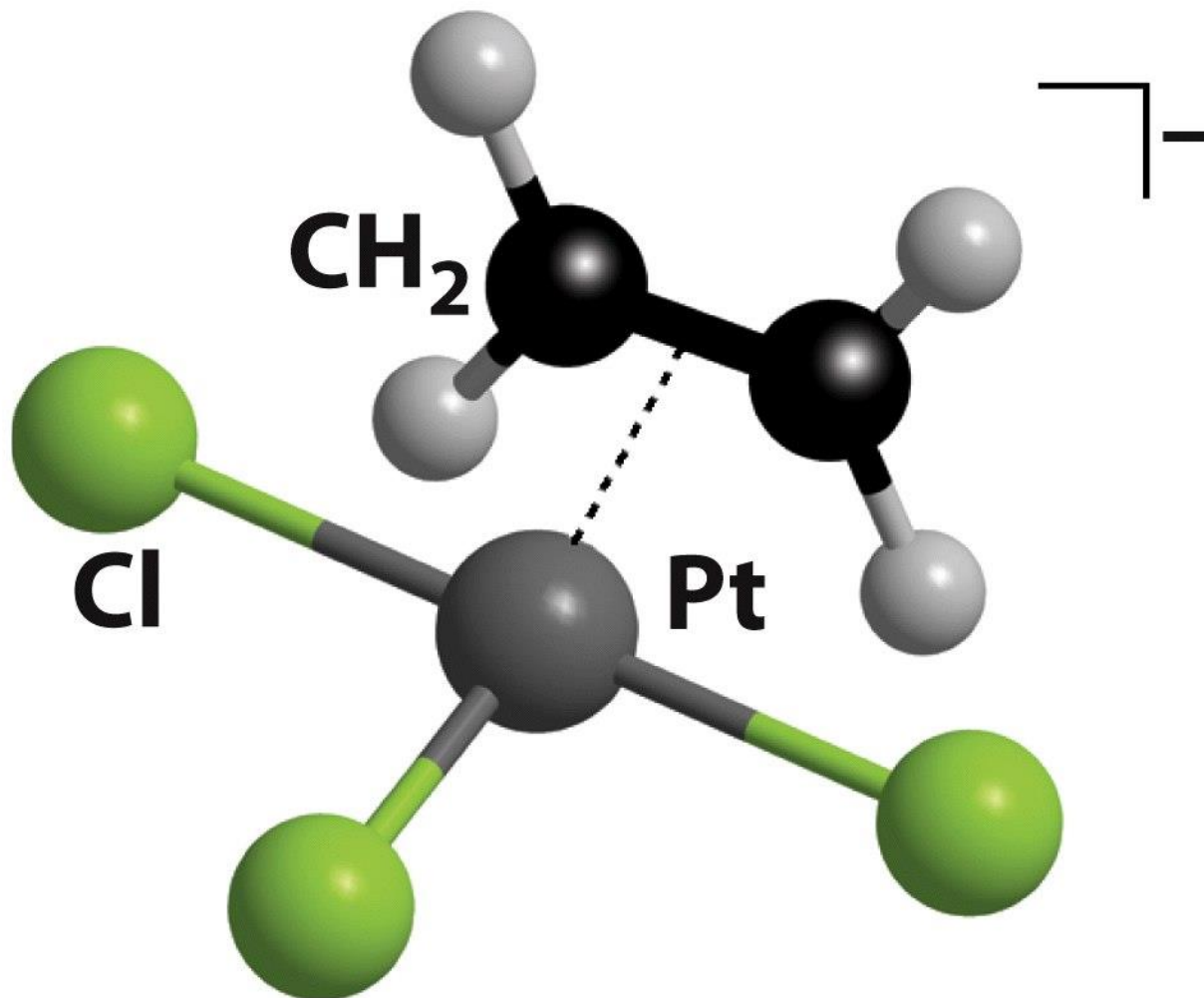


## Complessi di coordinazione (Werner's type complexes)

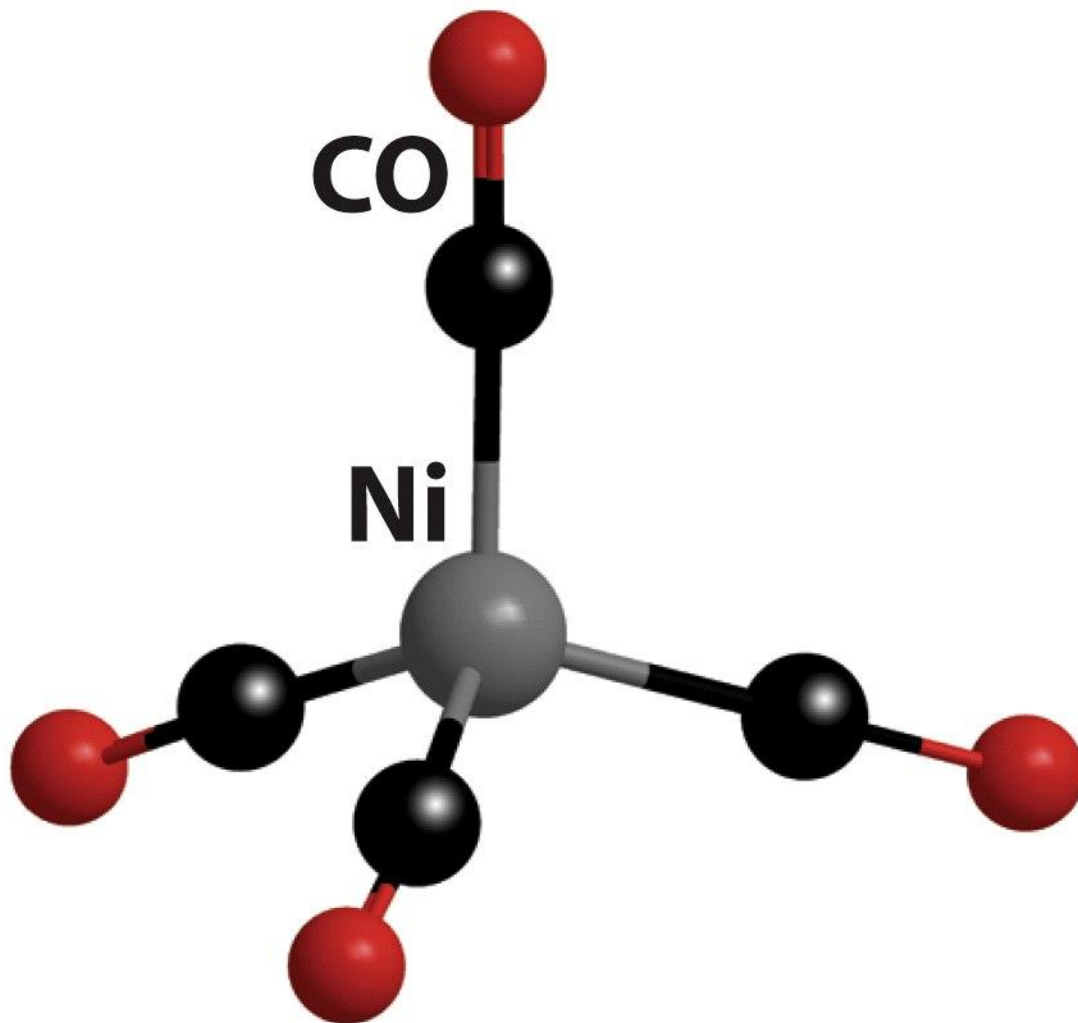
- Hanno tipicamente leganti semplici,  $\sigma$ -donatori e  $\pi$ -donatori
- normalmente sono carichi
- hanno numero variabile (i.e. non fisso) di elettroni d
- sono (di solito) solubili in acqua

## Composti organometallici (almeno un legame M–C)

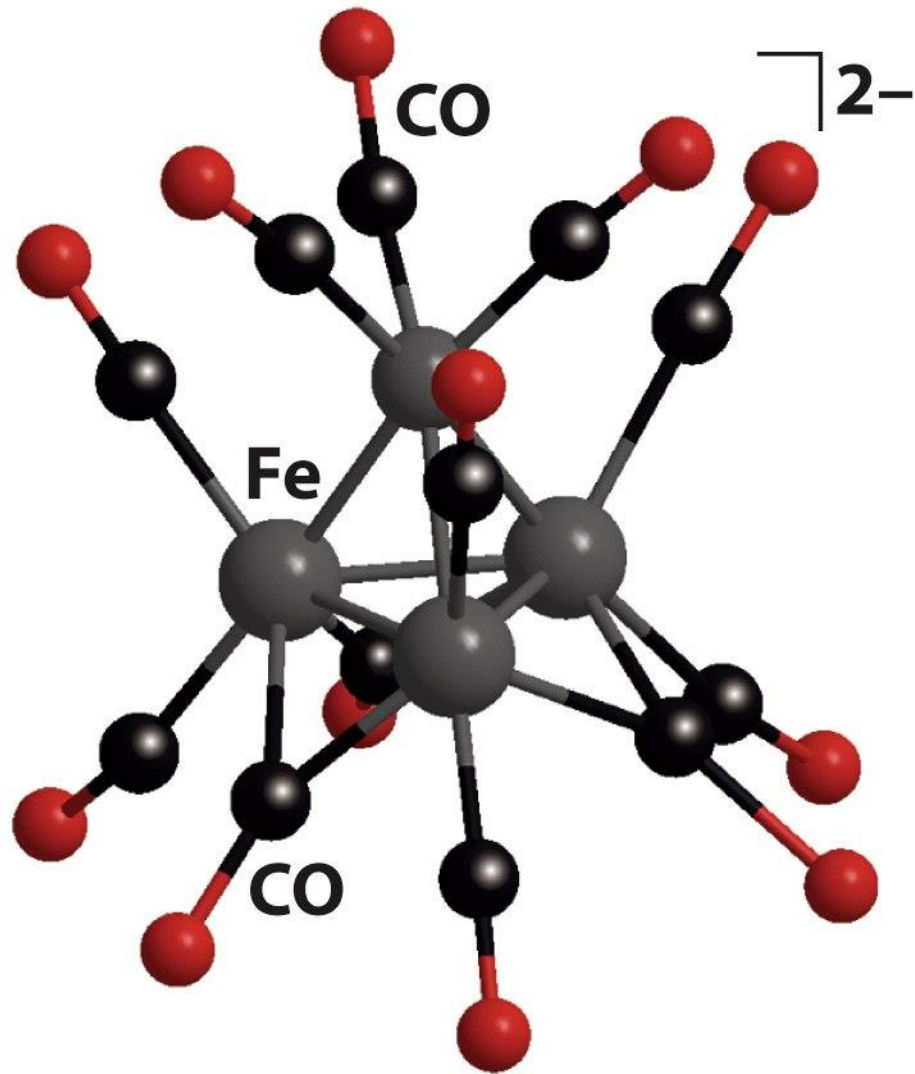
- sono spesso neutri
- hanno numero fisso di elettroni d (configurazioni elettroniche stabili a 16 o 18 elettroni)
- sono solubili in solventi organici (e.g. THF)
- spesso hanno proprietà che sono molto più simili a quelle dei composti organici che dei sali inorganici (e.g. bassi punti di fusione)



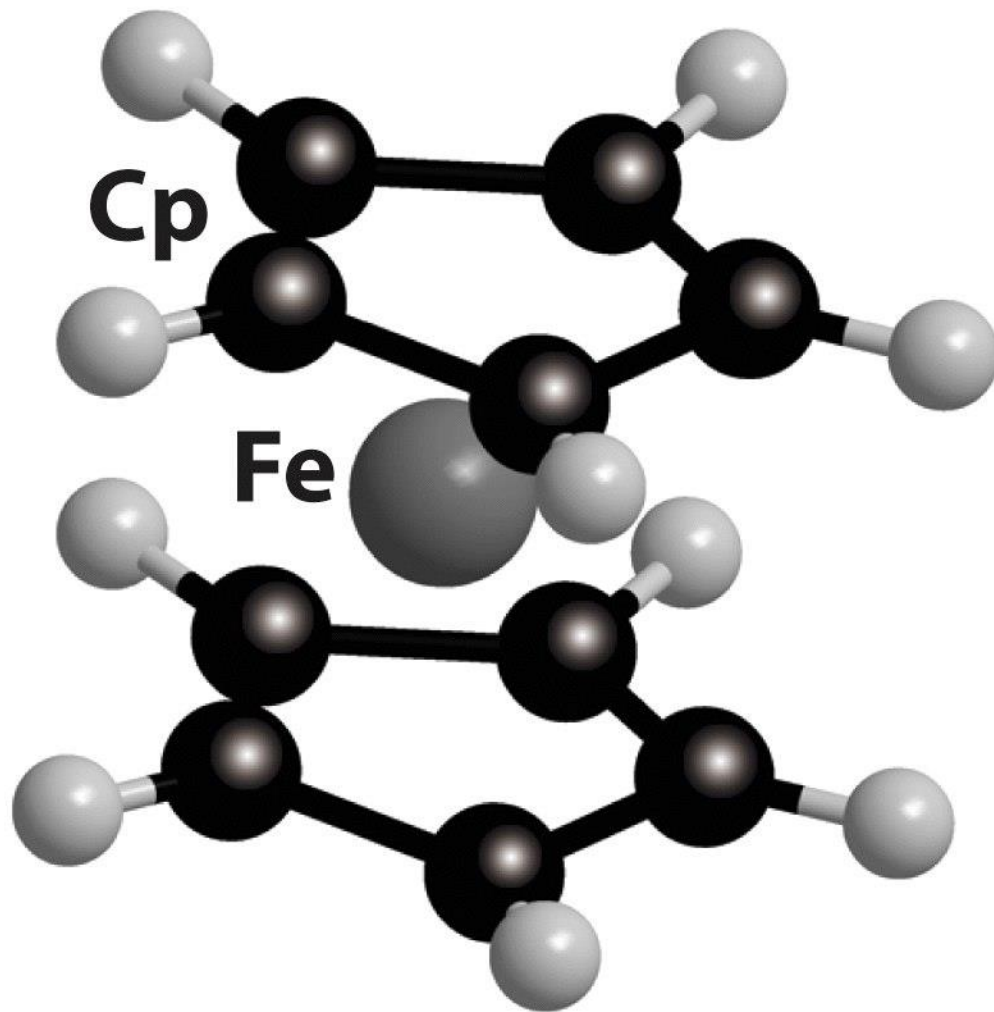
Sale di Zeise, 1827



Mond, Langer, Quinke, 1890



Hieber, 1930-....



Ferrocene, 1951 (IR, X-ray, NMR)

**1973**

**Premio Nobel**  
per la Chimica Organometallica  
degli elementi del blocco d

Ernst-Otto Fisher (Monaco di Baviera)  
e  
Geoffrey Wilkinson (Londra)

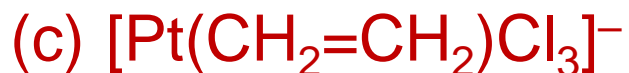
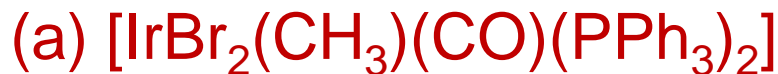
# Conta degli elettroni: metodo della donazione di coppie elettroniche

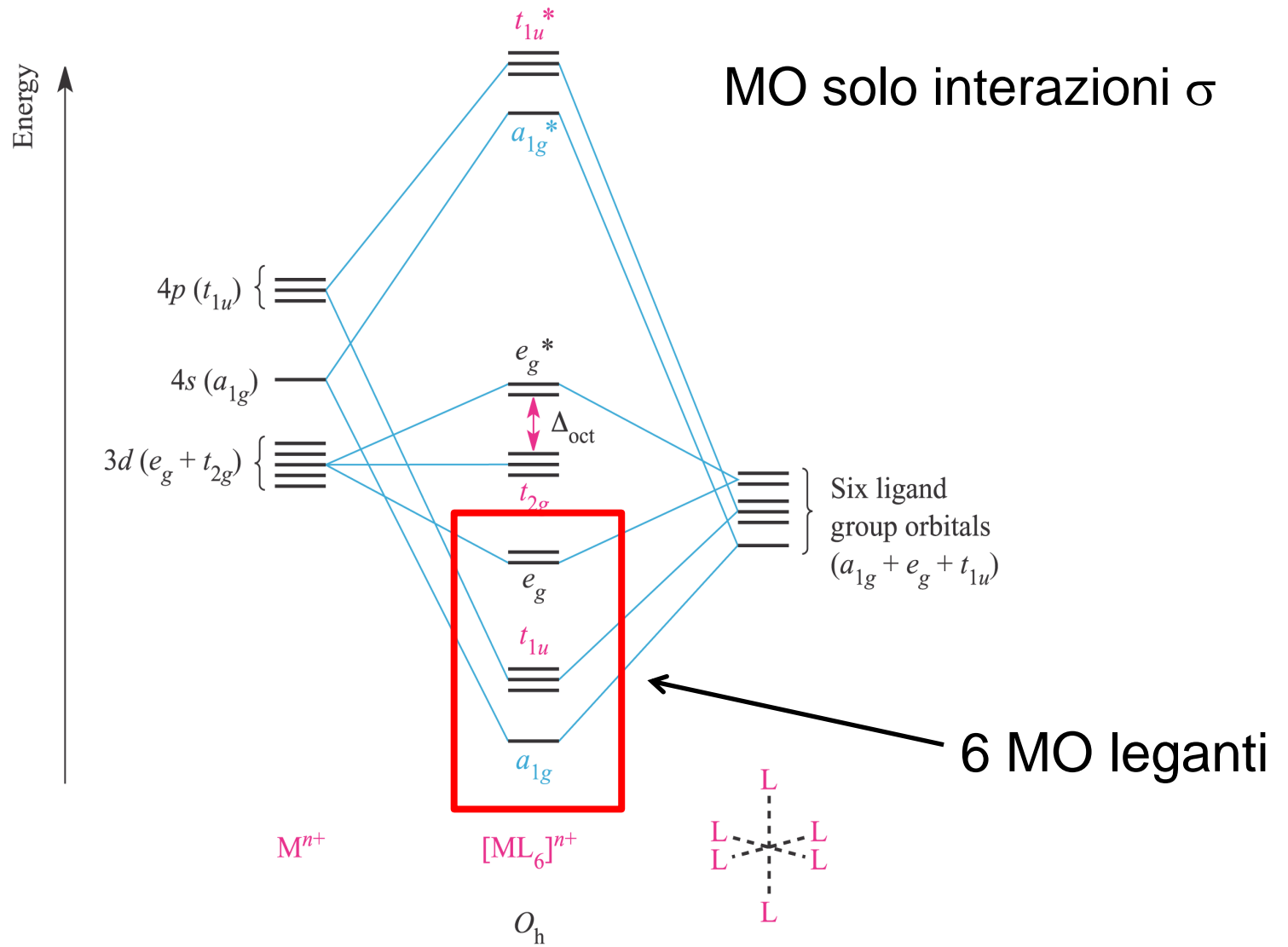
Ligand	Formula	Electrons donated
Carbonyl	CO	2
Phosphine	PR <sub>3</sub>	2
Hydride	H <sup>-</sup>	2
Dihydrogen	H <sub>2</sub>	2
$\eta^1$ -Alkyl, -alkenyl, -alkynyl, and -aryl groups	R <sup>-</sup>	2
$\eta^2$ -Alkene	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	2
$\eta^2$ -Alkyne	RCCR	2
Dinitrogen	N <sub>2</sub>	2
Butadiene	CH <sub>2</sub> =CH—CH=CH <sub>2</sub>	4
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6
$\eta^3$ -Allyl	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4
$\eta^5$ -Cyclopentadienyl	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	6

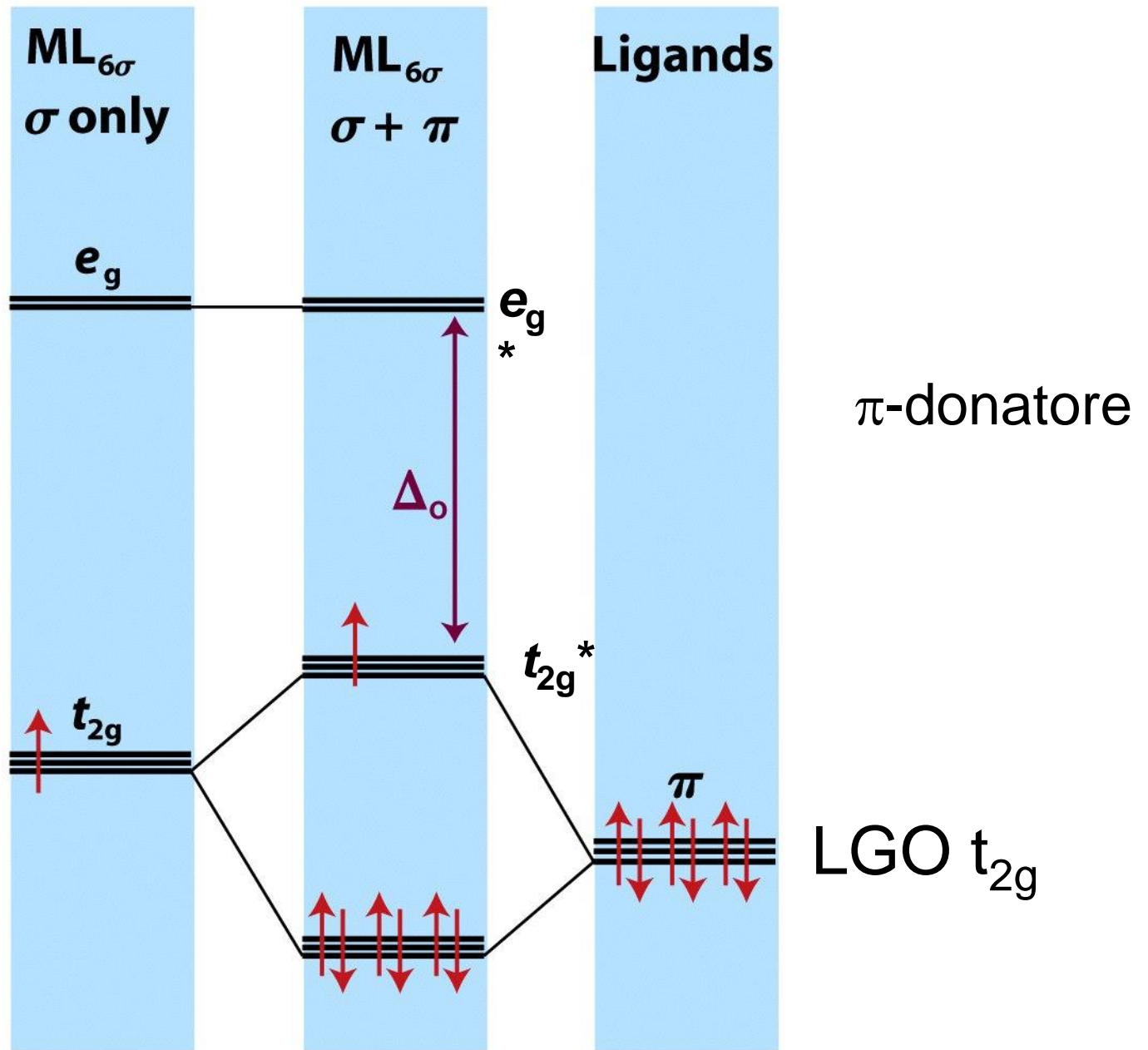
\* We use this method throughout this book.

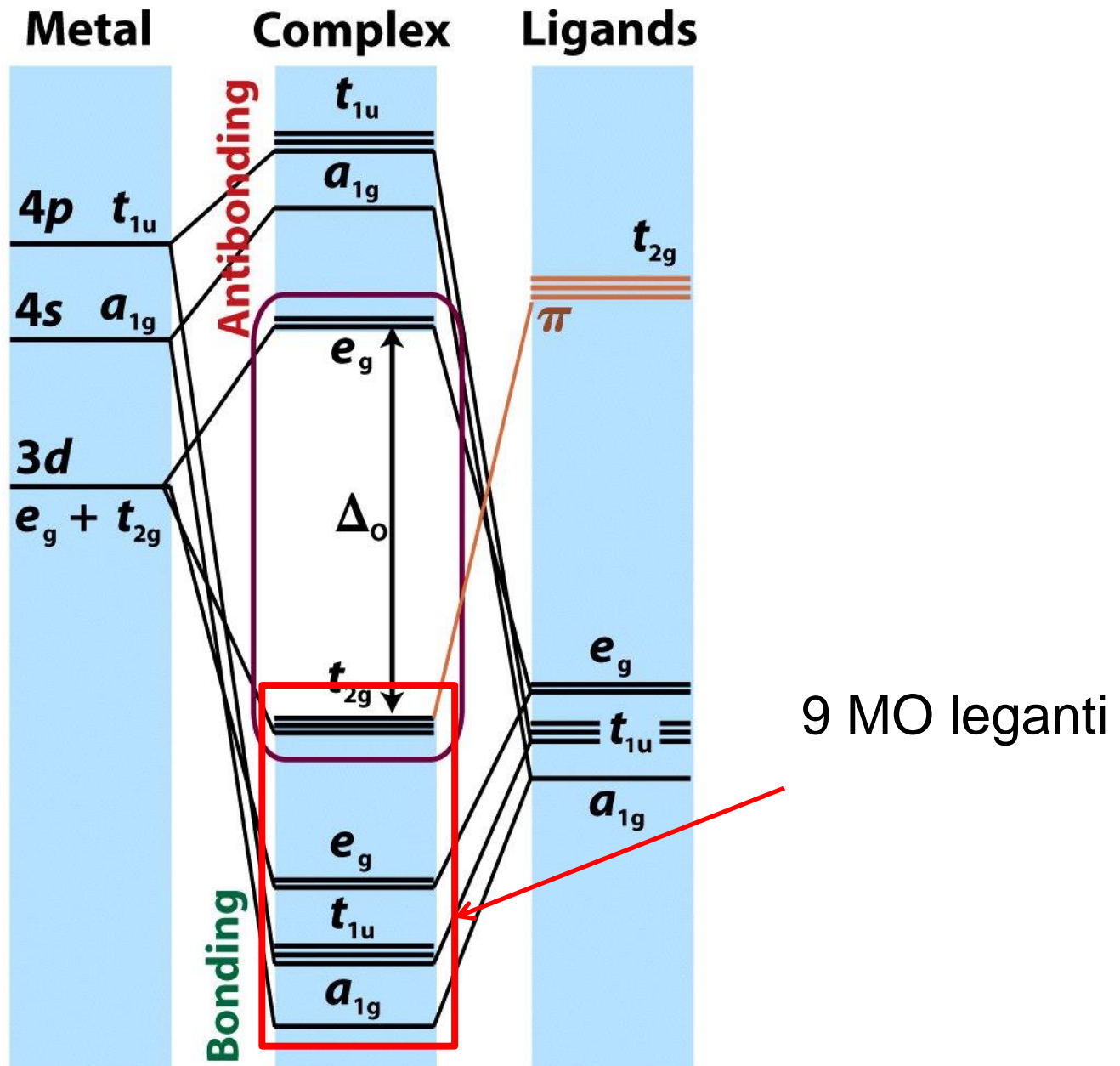


- Il *numero di ossidazione* dell'atomo metallico è dato dalla carica totale del complesso meno le eventuali cariche dei leganti.
- Il *numero di elettroni* forniti dal metallo corrisponde a quello del suo Gruppo meno il suo numero di ossidazione.
- Il *numero totale di elettroni* è la somma del numero di elettroni sull'atomo metallico e del numero di elettroni forniti dai leganti.

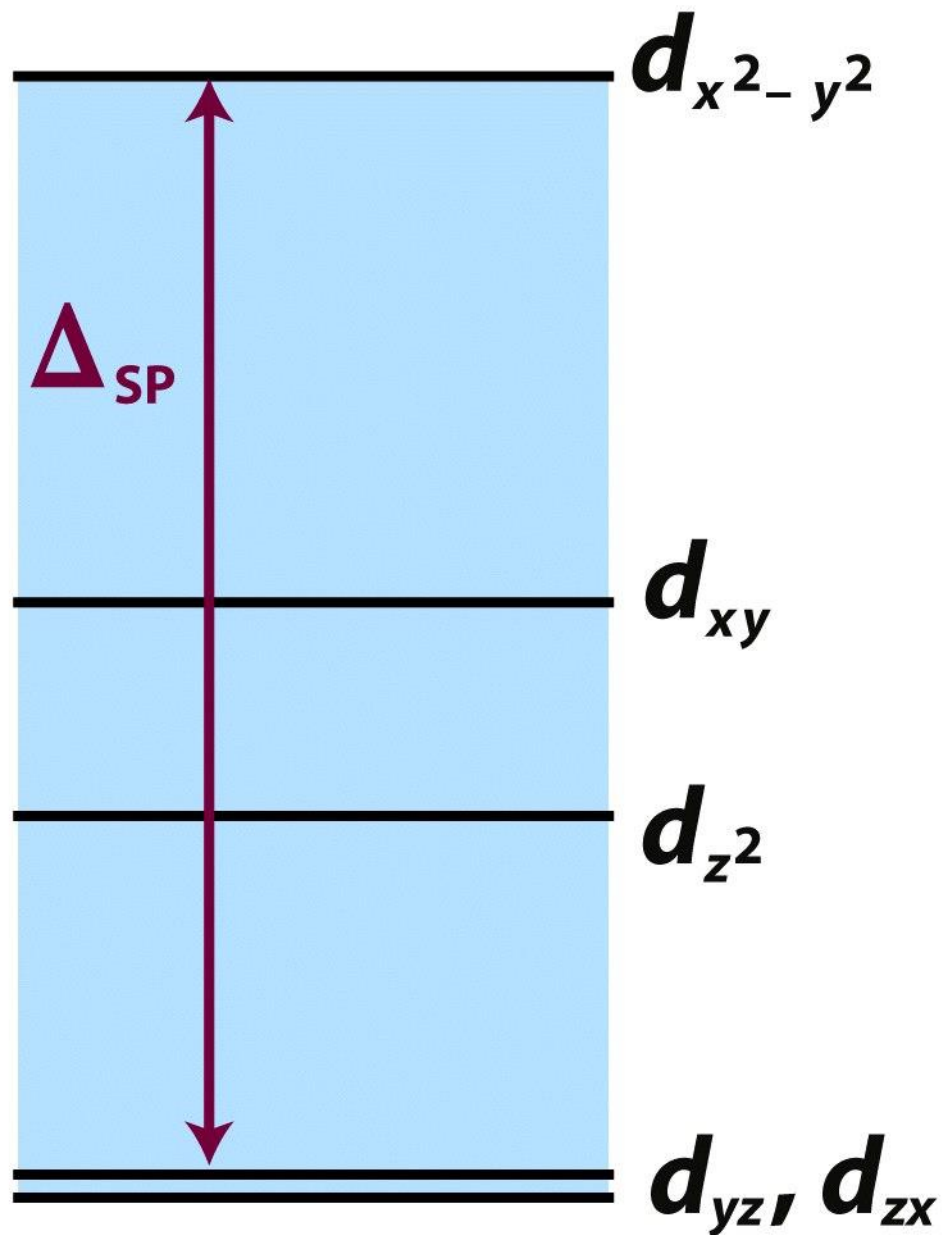




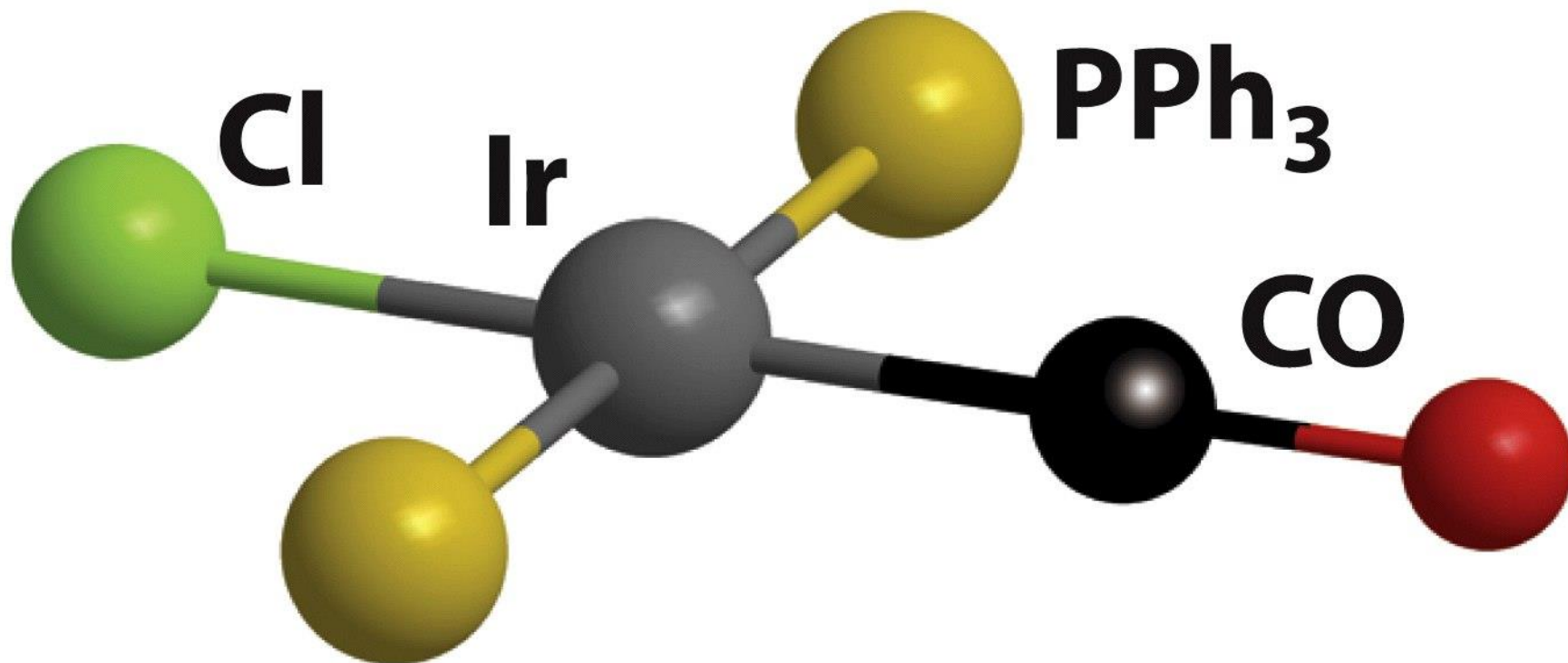




Livelli di energia per gli orbitali molecolari in un complesso ottaedrico avente leganti a campo forte ( $\pi$  accettori)



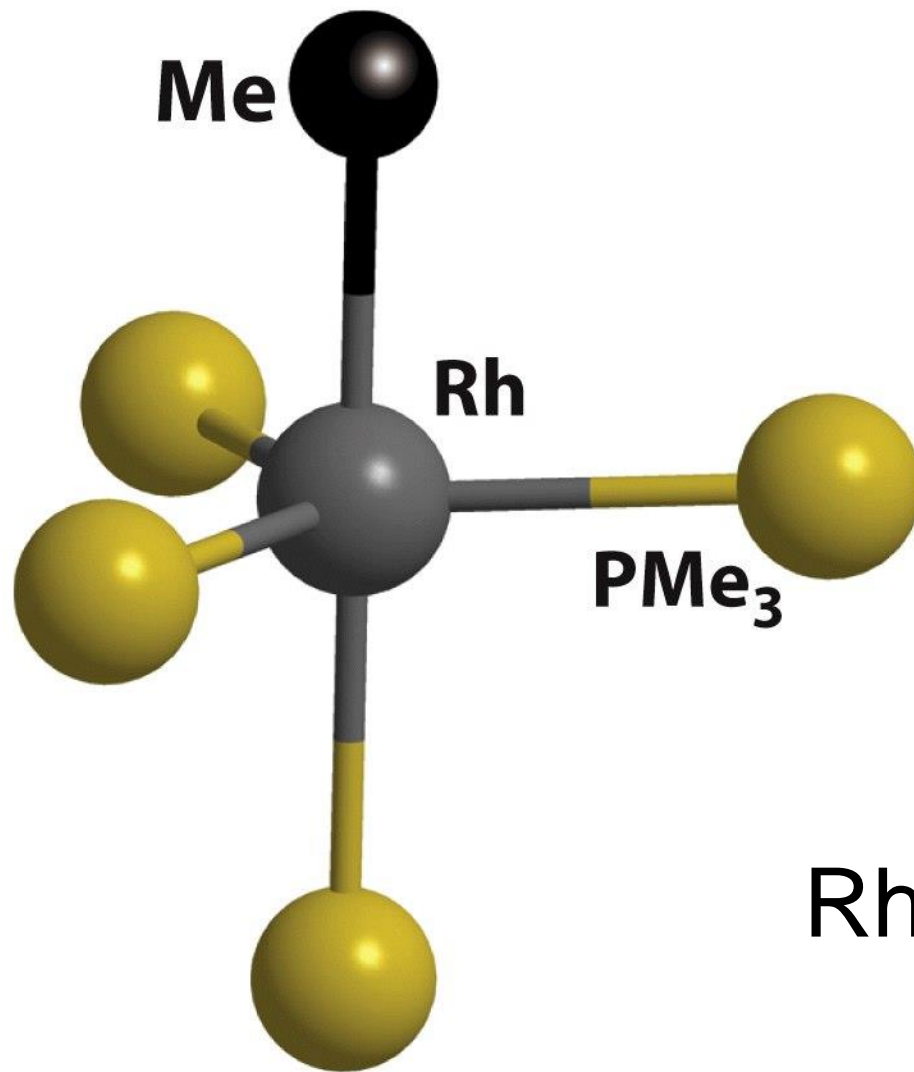
Livelli di energia degli orbitali molecolari d in un complesso planare-quadrato con leganti a campo forte.



Complesso di Vaska (16 e)

**Table 21.1** Validity of the 16/18-electron rule for *d*-metal organometallic compounds

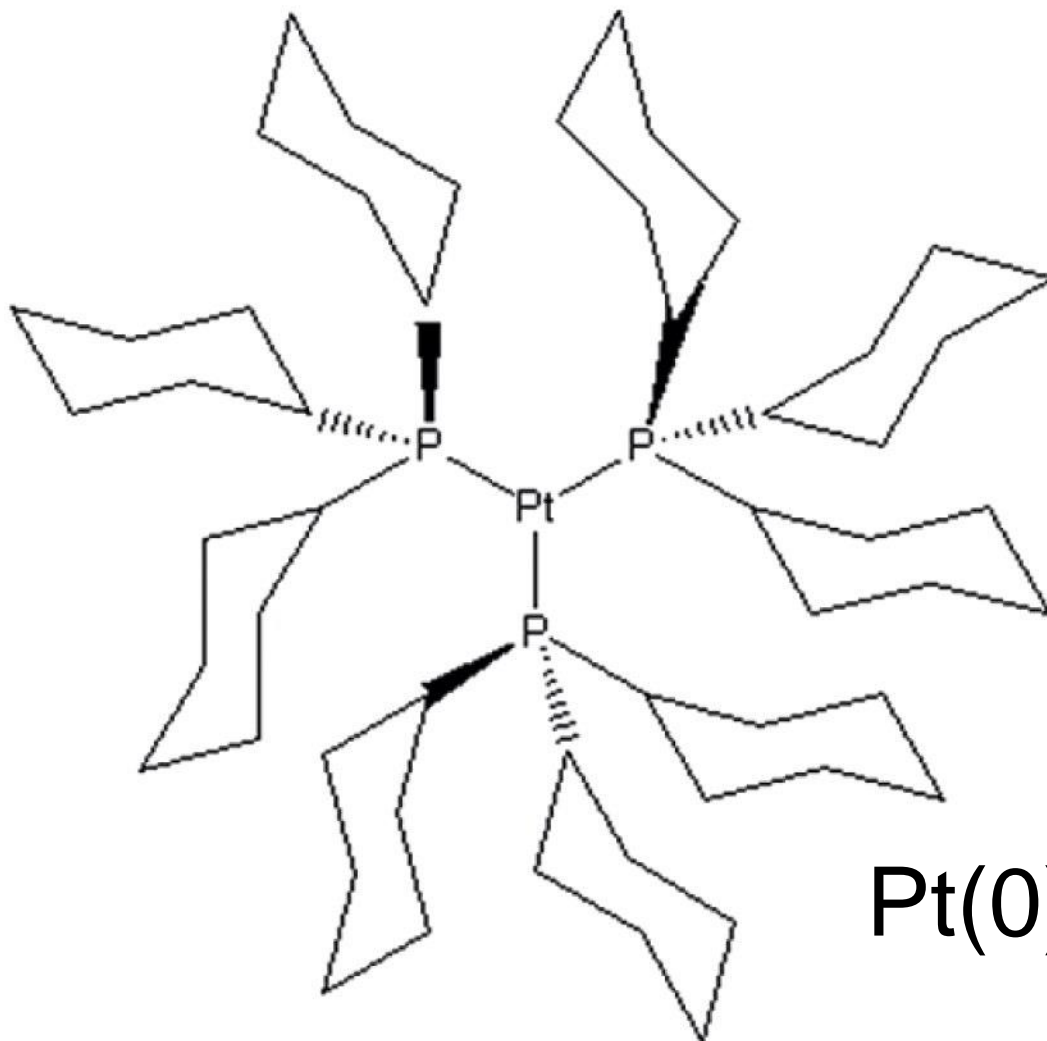
Usually less than 18 electrons			Usually 18 electrons			16 or 18 electrons	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt



Rh(I), 18 e<sup>-</sup>







Pt(0), 16 e<sup>-</sup>

**[Pt(Pcy<sub>3</sub>)], cy=cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>**

# Eccezioni alla regola dei 18 elettroni

$[\text{V}(\text{CO})_6]$	17 elettroni
$[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$	12 elettroni
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$	17 elettroni
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]_2$	18 elettroni

Cr–Cr (eptacoordinazione)

# Regole di Nomenclatura

## Nome esteso

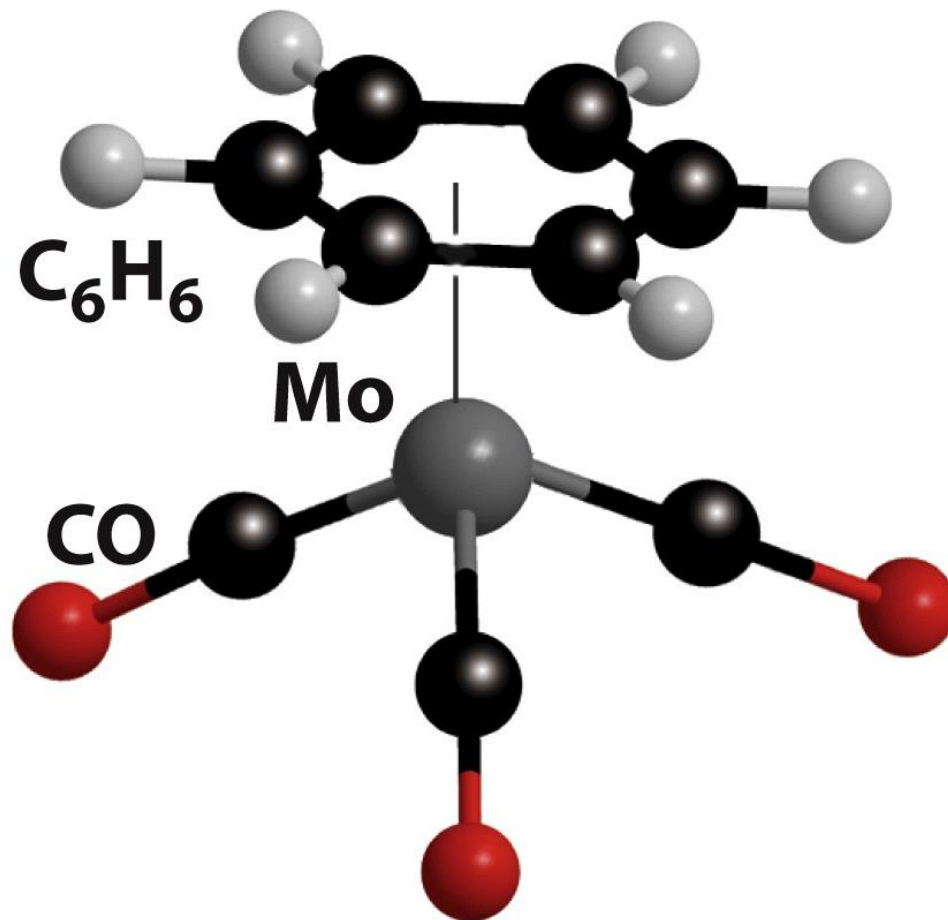
Una parola unica:

- Leganti elencati in ordine alfabetico,
- ev. con coefficienti (di, tri, tetra,... o bis, tris, tetrakis,..)
- seguiti dal nome del metallo,
- seguito dal suo numero di ossidazione in parentesi.

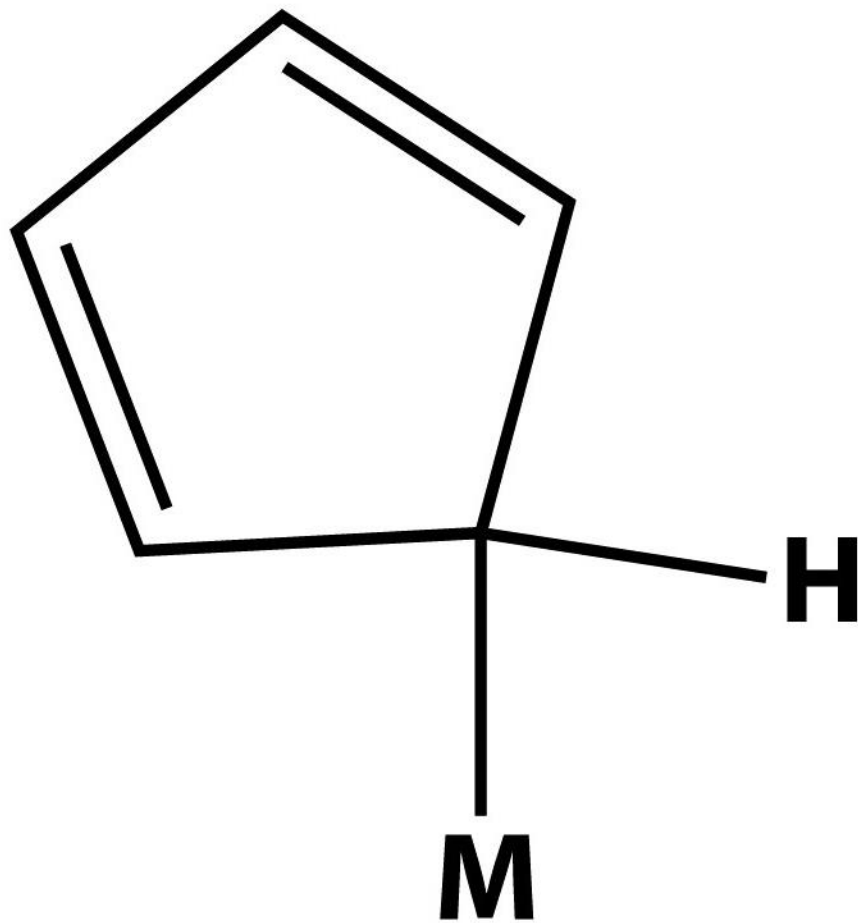
## Formula

- Simbolo del metallo,
- seguito dai leganti in ordine alfabetico (basato sui loro simboli chimici)

Non sempre l'ordine dei leganti è lo stesso nei due casi



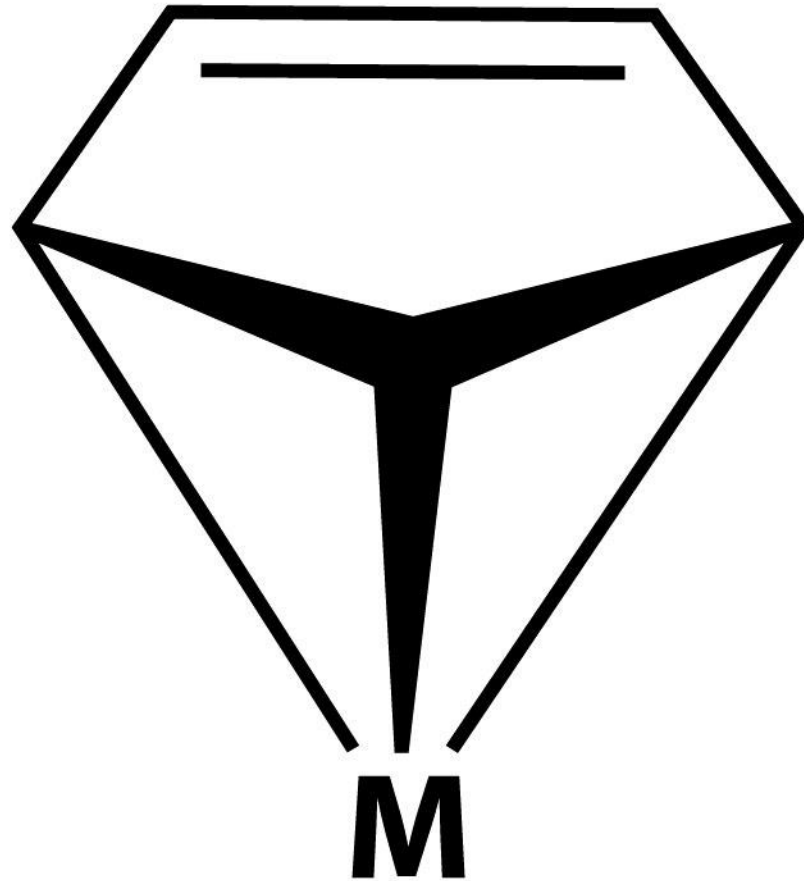
benzene(tricarbonile)molibdeno(0)  
*benzenemolibdeno-tricarbonile*



**Apticità =** numero di atomi del legante che - formalmente - si ritiene siano direttamente legati all'atomo metallico

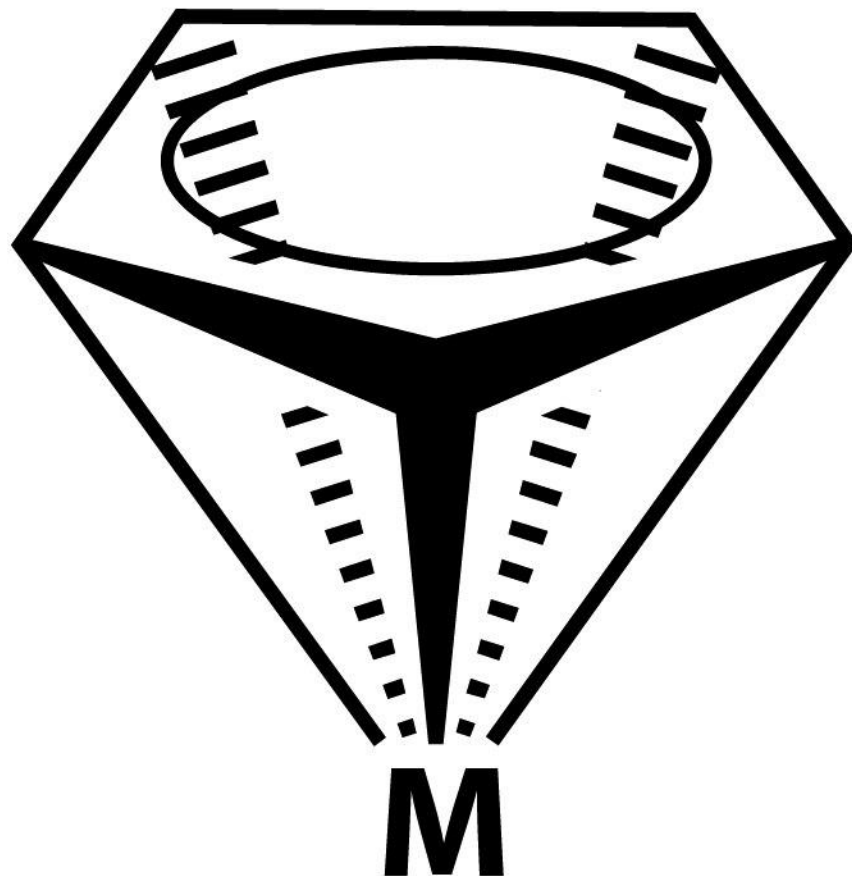
**$\eta^1$ -Cyclopentadienyl**

2 elettroni



**$\eta^3$ -Cyclopentadienyl**

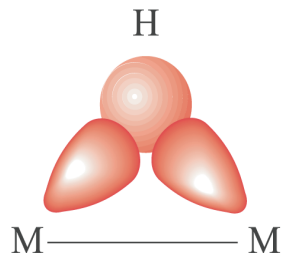
4 elettroni



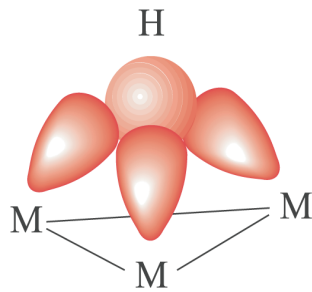
**$\eta^5$ -Cyclopentadienyl**

6 elettroni

# Leganti a ponte

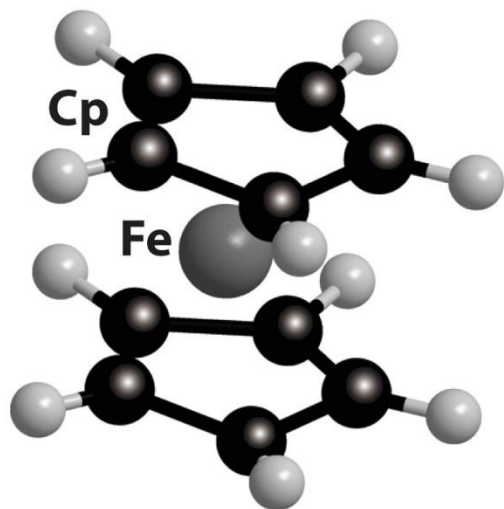


$\mu_2$ -H

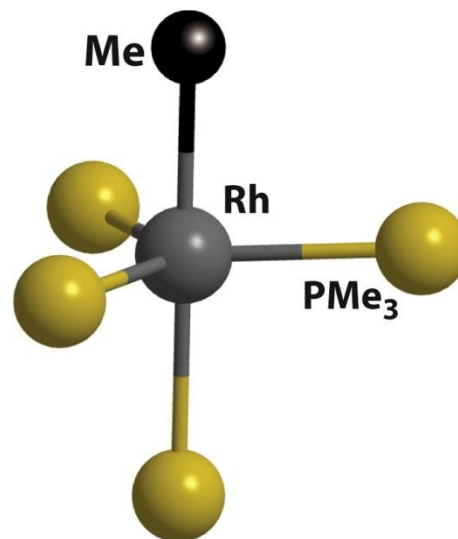


$\mu_3$ -H

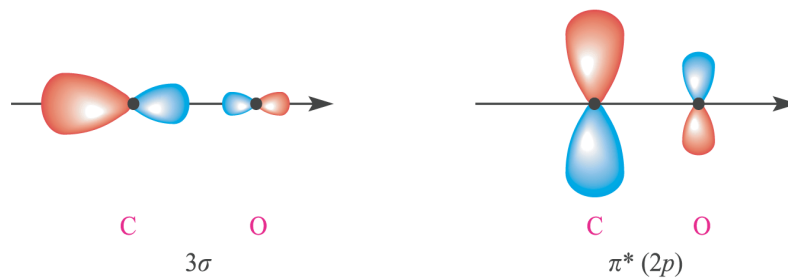
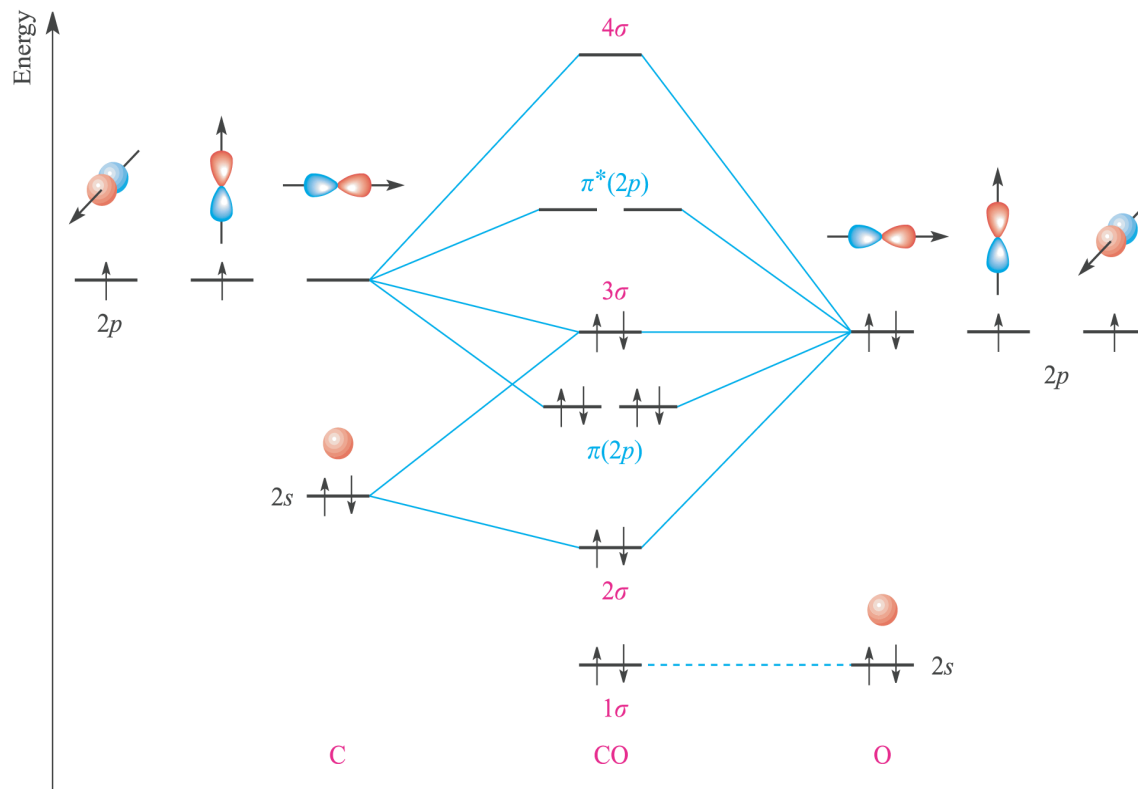




bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)ferro(II)

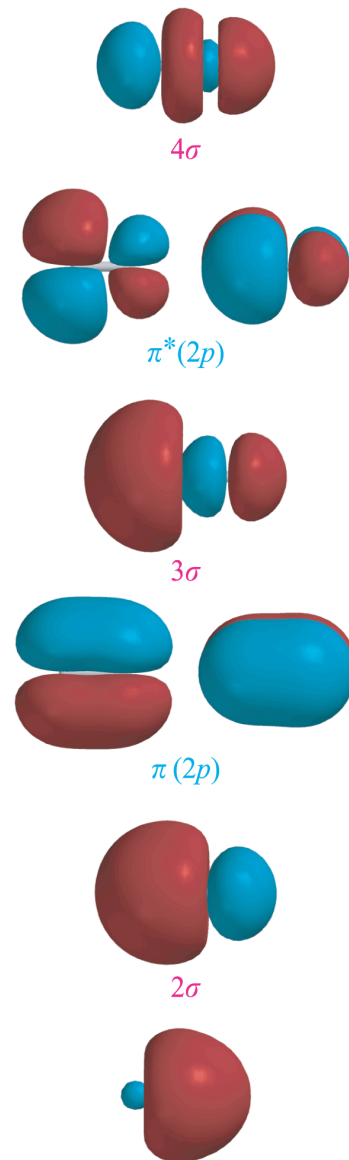
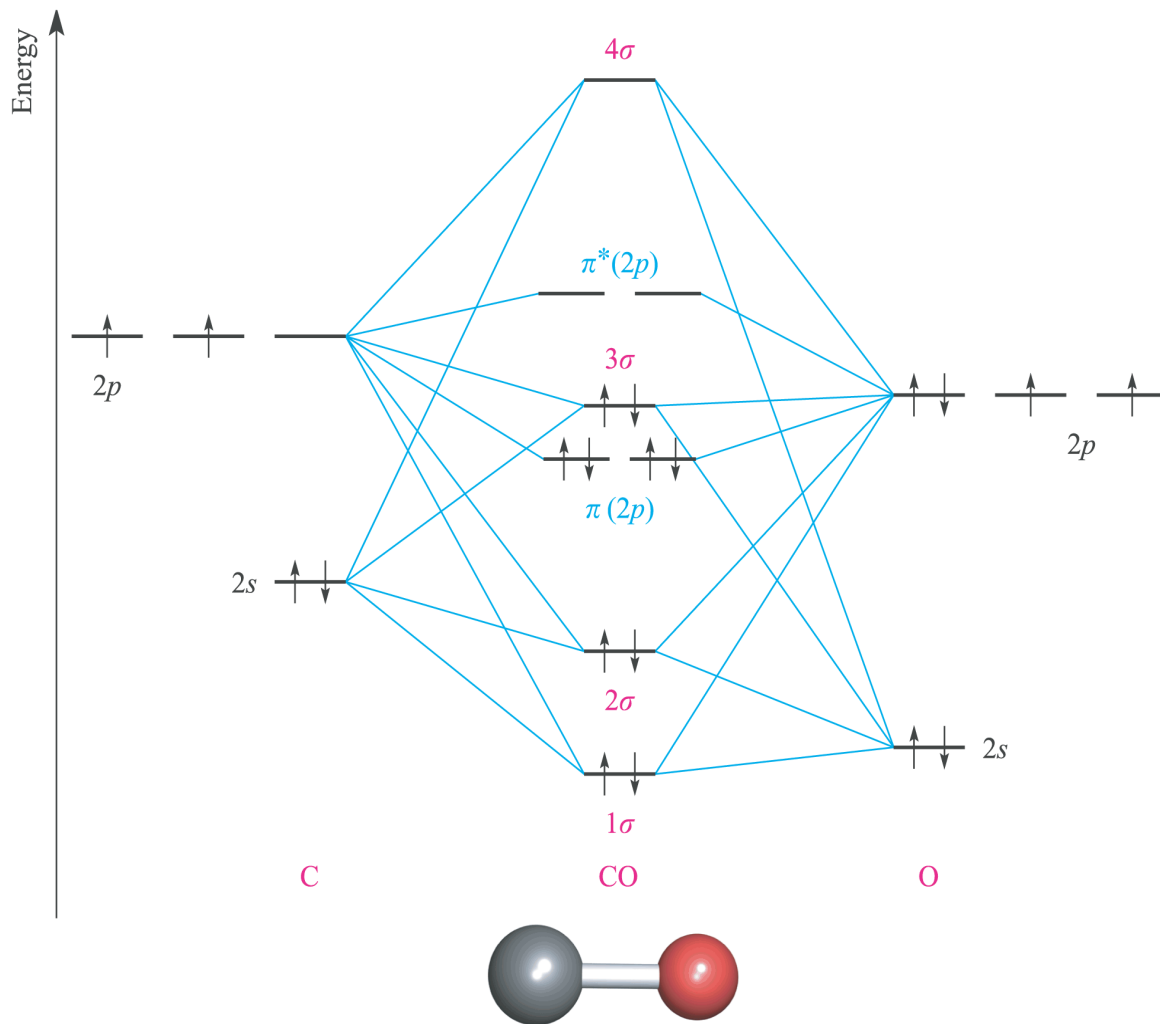


metiltetrakis(trimetilfosfina)rodio(I)

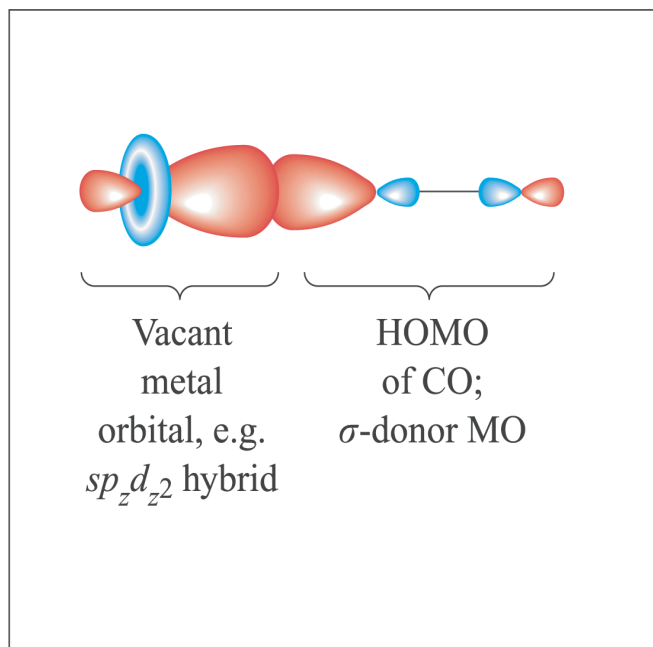
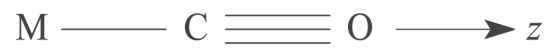


(a)

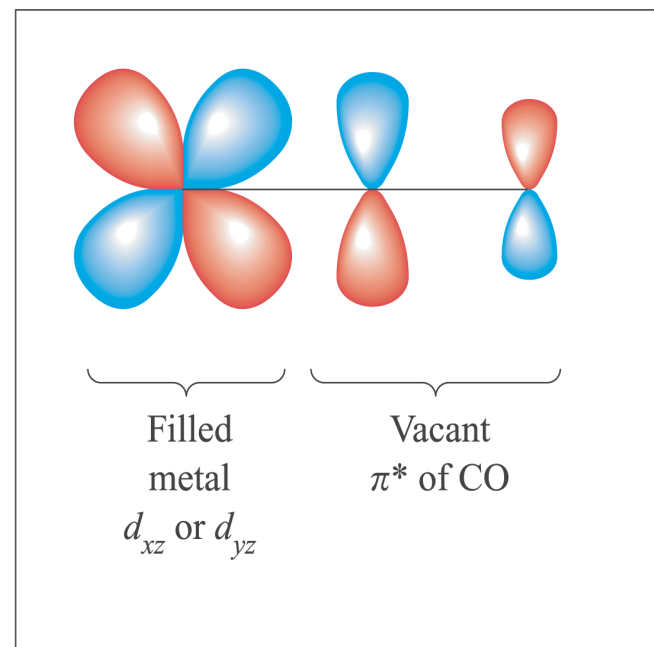
Il diagramma semplificato degli orbitali molecolari di CO



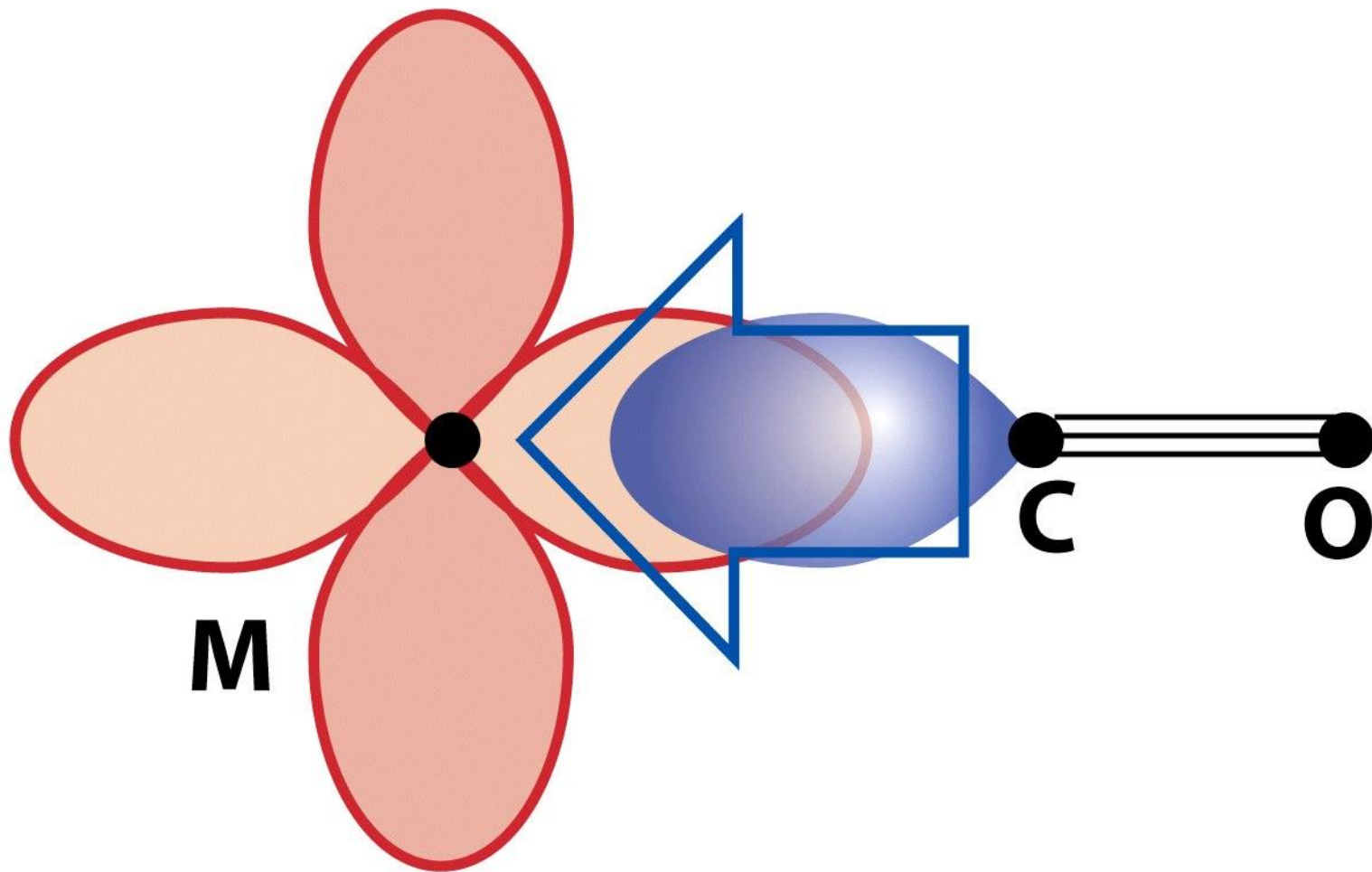
Il diagramma degli orbitali molecolari di CO mostra che l'HOMO ( $3\sigma$ ) ha simmetria  $\sigma$  ed è costituito essenzialmente da un lobo su C che si proietta verso l'esterno. Il LUMO ha simmetria  $\pi$ .

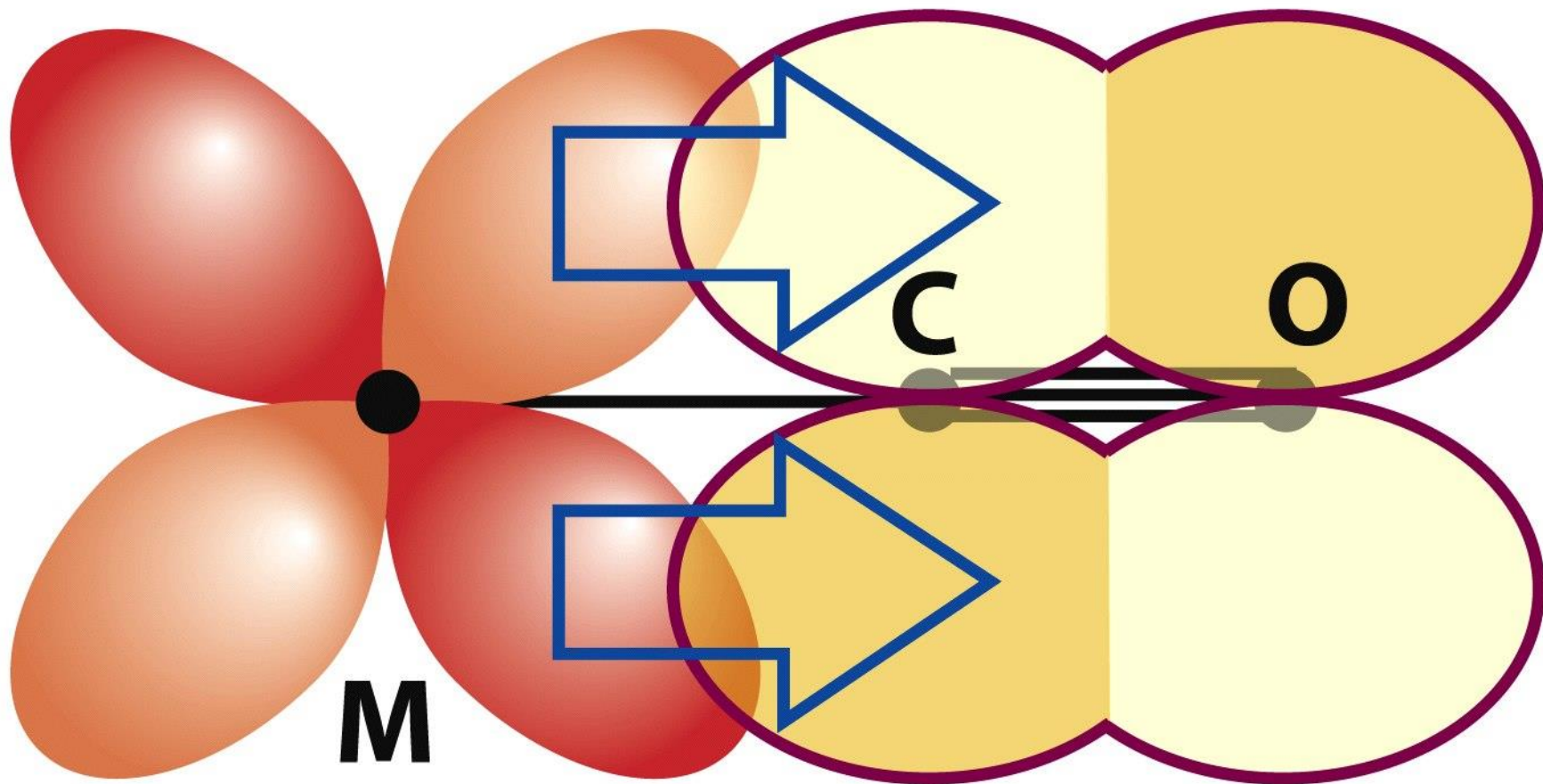


CO-to-M donation  
(a)



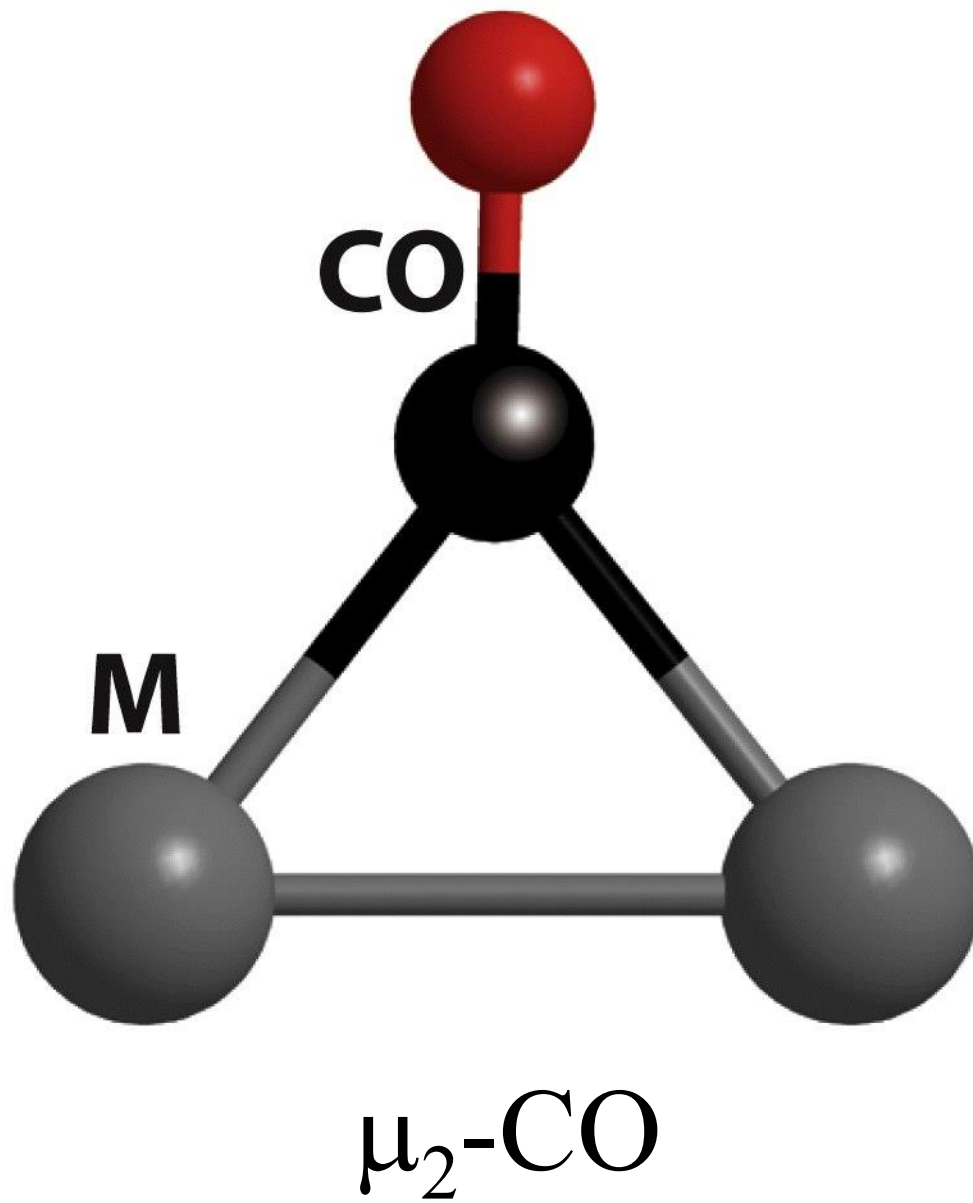
M-to-CO back-donation  
(b)



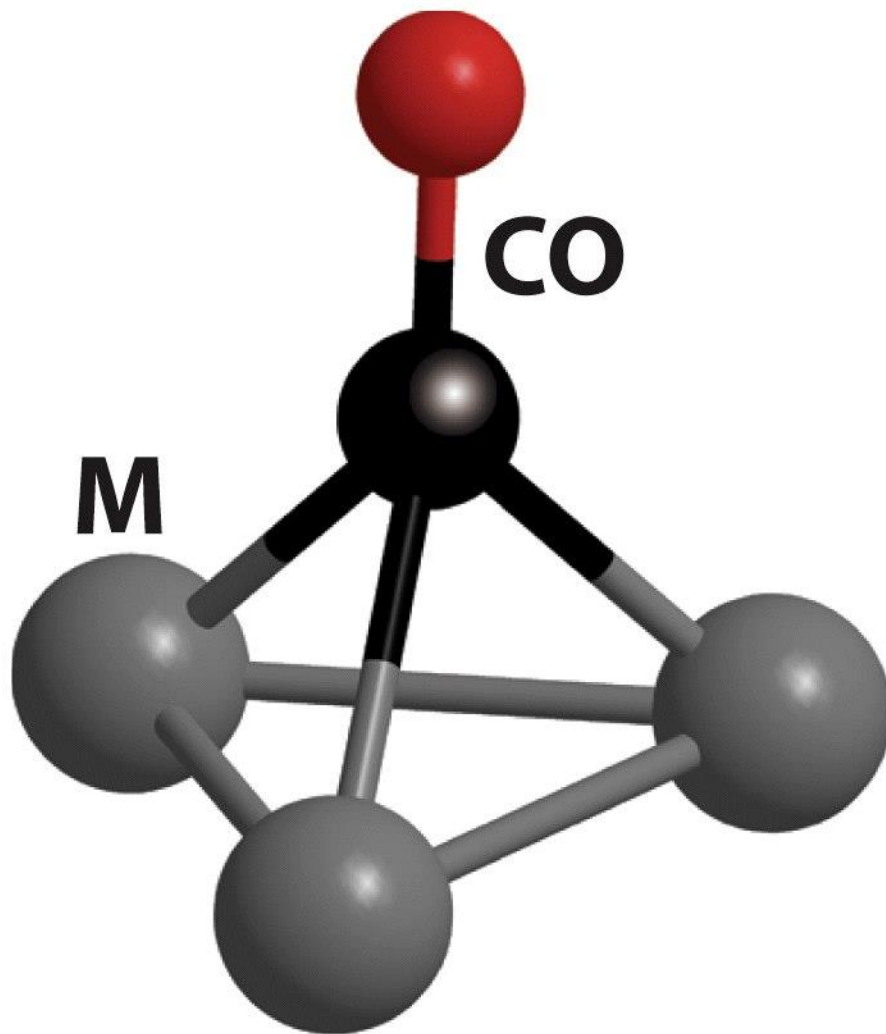


**Table 21.3** The influence of coordination and charge on CO stretching wavenumbers

Compound	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
CO	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



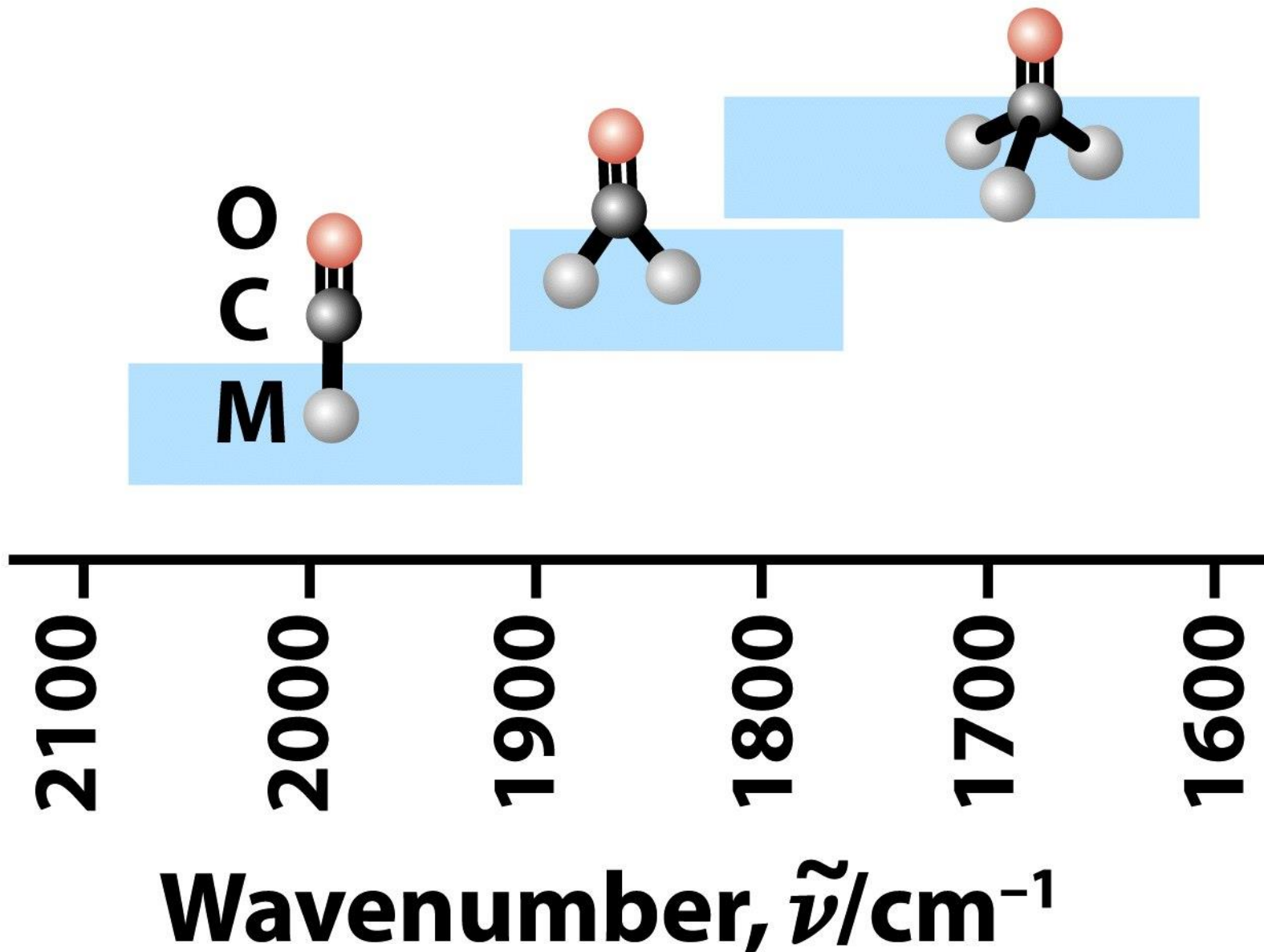




**M**

**CO**

$\mu_3$ -CO



Intervalli approssimati per le bande di vibrazione del CO nei metallocarbonili neutri.

