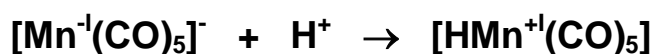


Comportamento acido-base dei complessi

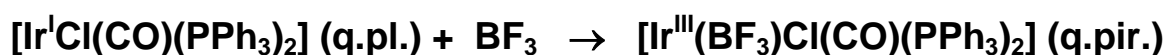
- un complesso, saturo elettronicamente, può comportarsi da base di Lewis:



- un complesso, insaturo elettronicamente, può comportarsi da acido di Lewis:

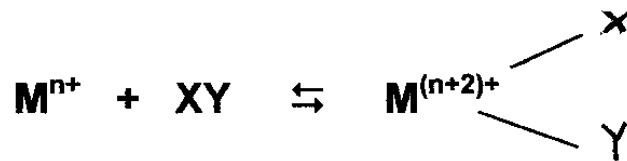


- un complesso può comportarsi da base di Lewis o da acido di Lewis in reazioni diverse:



Addizione ossidativa

- nella reazione di **addizione ossidativa**, un complesso si comporta contemporaneamente da acido e da base di Lewis; nel caso più generale, è una reazione di equilibrio del tipo:

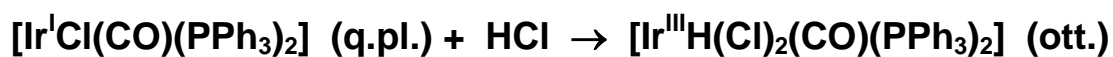


- la reazione coinvolge la rottura del legame X-Y (attivazione del legame) ed è uno degli **stadi iniziali nei cicli catalitici** (aggancio del substrato)
- nella reazione di addizione ossidativa **il metallo aumenta di due unità** sia il suo **stato di ossidazione formale** che il suo **numero di coordinazione**
- la reazione di addizione ossidativa non avviene solo con i metalli di transizione:

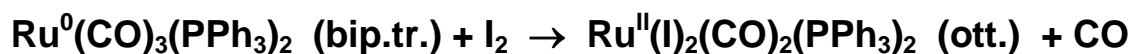


- perché possa verificarsi occorre che:
 - a) ci sia **densità elettronica non legante su M**
 - b) ci siano due **stati di ossidazione possibili per M**
 - c) ci siano **posizioni coordinative libere su M**

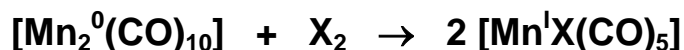
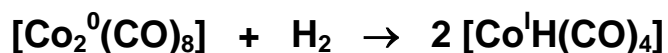
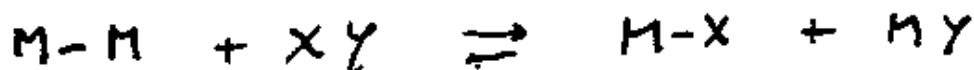
- l'addizione ossidativa su un complesso a $16e^-$ porta ad un complesso a $18e^-$, es.



- l'addizione ossidativa su un complesso a $18e^-$ porta all'espulsione di un legante (il numero di coordinazione aumenta di un'unità), es.

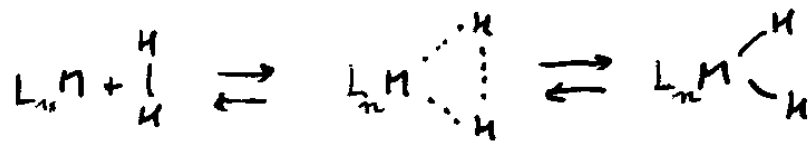


- l'addizione ossidativa può avvenire anche su complessi bimetallici; in tal caso l'aumento dello stato di ossidazione è di un'unità per centro metallico:

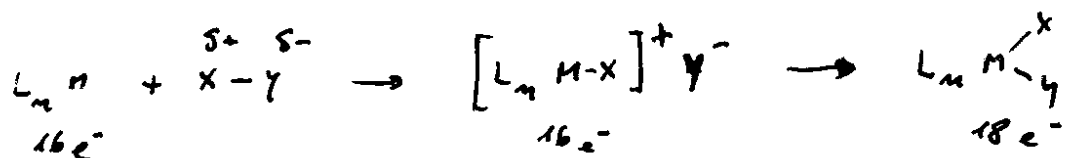


meccanismo della reazione di addizione ossidativa

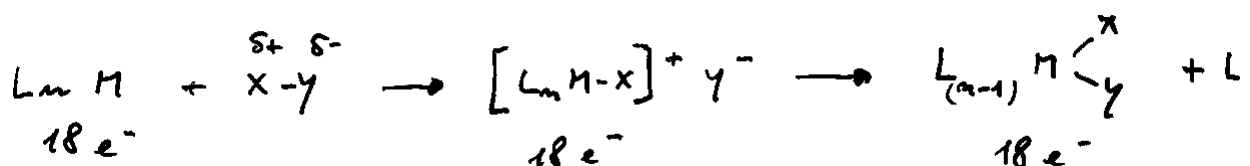
- ❖ se il legame X-Y è poco polare, è possibile che si formi uno stato di transizione a 3 centri; per esempio con H_2 la densità elettronica da M passa a σ^* di H_2 , indebolendo il legame H-H e provocandone la rottura



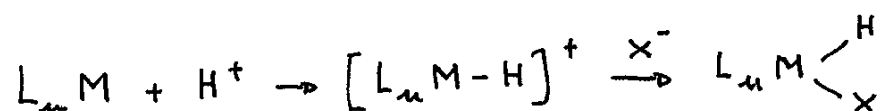
- ◆ in questo caso i due nuovi leganti X e Y sono in cis (salvo successive isomerizzazioni al prodotto stabile termodinamicamente)
- ❖ se il legame $X^{\delta+}-Y^{\delta-}$ è polare, è possibile che avvenga un attacco di X^+ su M a dare un intermedio (o un complesso attivato) cui segue l'attacco di Y^-



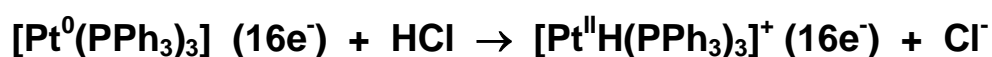
- ◆ in questo caso l'ingresso di Y^- può essere in cis o in trans
- ◆ l'attacco di X^+ può avvenire anche su un complesso a $18e^-$, poiché il frammento X^+ non dona elettroni, in questo caso l'attacco di Y^- comporta l'espulsione di un legante



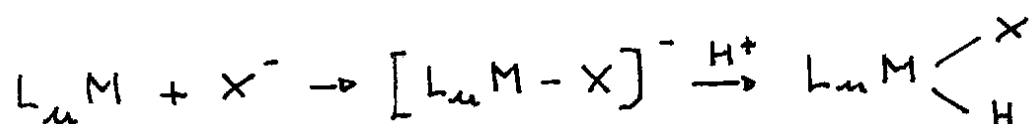
- con un acido **HX**, prima si ha la protonazione del complesso, poi l'associazione di X^- :



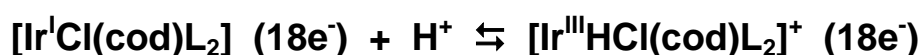
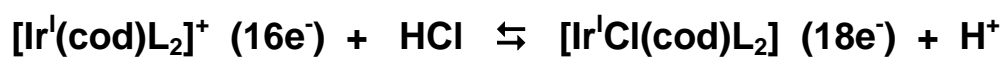
Tale meccanismo è favorito da leganti “ancillari” σ -basici, da carica negativa del complesso e da basso stato di ossidazione formale del metallo:



- con un acido **HX**, in casi più rari, si ha prima l'associazione di X^- , poi la protonazione del complesso:

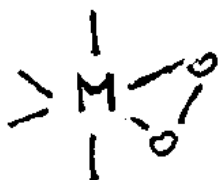


Tale meccanismo è favorito da leganti “ancillari” π -acidi, da carica positiva del complesso e da alto stato di ossidazione formale del metallo:

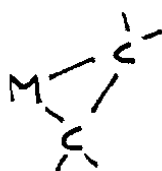


- se il legame X-Y è un legame singolo, la molecola XY si spacca e il legame si rompe omoliticamente (H_2 , X_2) oppure eteroliticamente (HX)
- se il legame X-Y è un legame multiplo, la molecola XY normalmente non si rompe ma forma un complesso in cui è presente un anello a tre atomi, es.

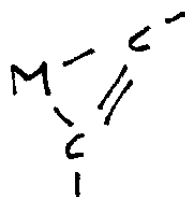
addizione di $O_2 \rightarrow$ perossometallato:



addizione di alcheni \rightarrow metallaciclopropano:



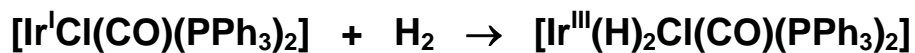
addizione di alchini \rightarrow metallaciclopropene:



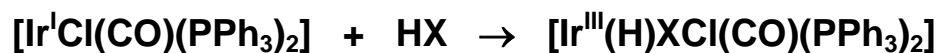
Esempi di reazioni di addizione ossidativa

❖ addizione di H₂

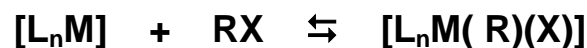
(nonostante l'elevata energia del legame H-H (450 KJ/mole) avvengono abbastanza facilmente)



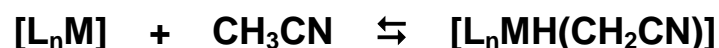
❖ addizione di HX



❖ addizione di RX (alogenuri alchilici) e di RC(O)X (alogenuri acilici)



❖ addizione di RH (quando l'idrogeno ha carattere acido, CH₃CN)



Ciclometallazione

- Un **ciclometallato** è un complesso che incorpora un metallo in un ciclo; in senso più stretto è un complesso contenente una connettività di legami σ -**E-M-C**, dove E è un atomo donatore di un doppietto elettronico, M è un atomo di metallo e C è un atomo di carbonio a sua volta legato a E.
- Una **ciclometallazione intermolecolare** è una reazione di addizione tra un substrato E-CH e un M, in cui il metallo entra a far parte di un ciclo mediante formazione di un legame **E→M** e di un legame **M-C**.

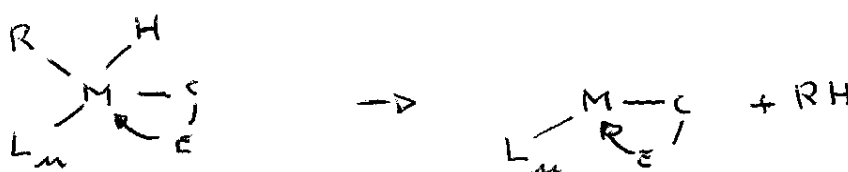


- Una **ciclometallazione intramolecolare** è una reazione di addizione ossidativa del frammento CH di un substrato E-CH già coordinato ad un M con formazione di un legame **M-C** e di un legame **M-H**.

N.B. la reazione all'inizio può coinvolgere la formazione di interazioni agostiche

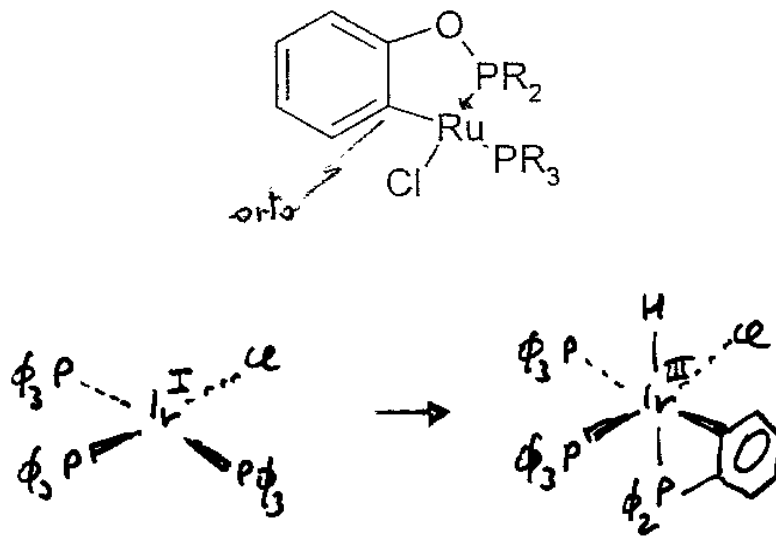


e può procedere con una reazione di eliminazione riduttiva, dopo la formazione del ciclometallato.



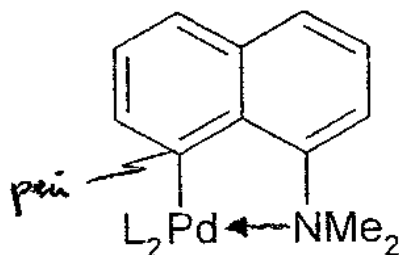
Orto-metallazione

- è un caso particolare di ciclometallazione, in cui un atomo di H in **posizione orto** di un fenile presente su un legante coordinato viene sostituito dal metallo (l'atomo di H può rimanere coordinato a sua volta al metallo).



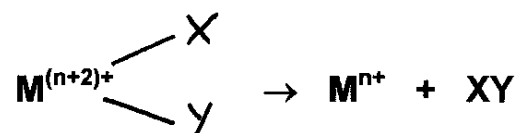
Peri-metallazione

- è un caso particolare di ciclometallazione, in cui un atomo di H in **posizione peri** di un policiclico presente su un legante coordinato viene sostituito dal metallo (l'atomo di H può rimanere coordinato a sua volta al metallo).



Eliminazione riduttiva

- la reazione inversa dell'addizione ossidativa è l'**eliminazione riduttiva**, che, nel caso più generale, è del tipo:



- la reazione coinvolge la rottura spontanea dei legami M-X e M-Y e la formazione del legame X-Y ed è lo **stadio finale nei cicli catalitici** (rilascio del prodotto) (ovviamente nel ciclo catalitico è auspicabile che il substrato che si addiziona sia diverso dal substrato che si stacca)
- nella reazione di eliminazione riduttiva **il metallo diminuisce di due unità** sia il suo **stato di ossidazione formale** che il suo **numero di coordinazione**
- la reazione di eliminazione riduttiva non avviene solo con i metalli di transizione:



(redox interna)

Esempi di reazioni di eliminazione riduttiva

- i due gruppi che si ricombinano decoordinandosi spontaneamente dal centro metallico si trovano in cis, con un meccanismo intramolecolare, es. aldeide, alcano, alcol, chetone.

