4.3 Οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων της Ομάδας 3Α (13)

Βορίου και αργιλίου οι πλέον ενδιαφέρουσες

Ενώσεις οργανοβορίου (οργανοβοράνια), BR_3

Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις BR_3;

(α) Υδροβορίωση Brown (παρεμβολής της αλκενικής ομάδας ανάμεσα στο δεσμό Β–Η)

$$B_2H_6 + 6CH_2{=}CH_2 \rightarrow 2B(CH_2CH_3)_3$$

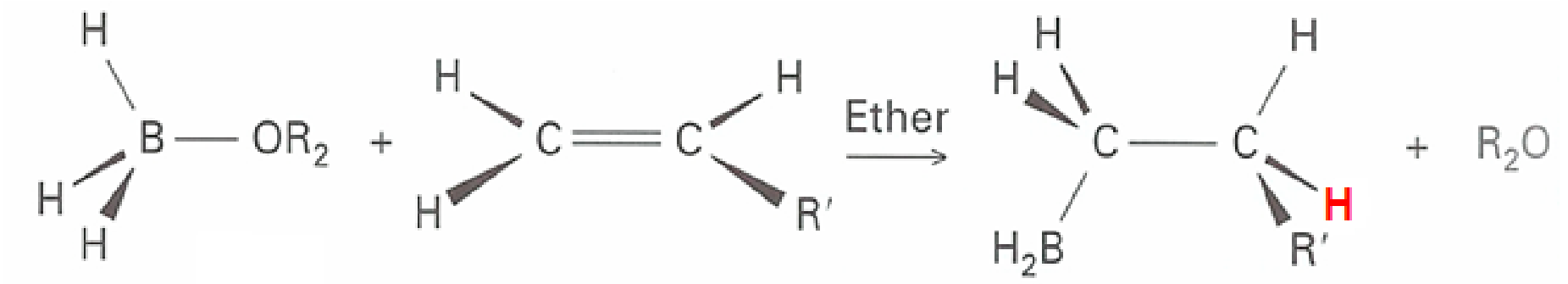
(β) Μέσω αντίδρασης Grignard

$$(C_2H_5)_2O : BF_3 + 3RMgX \rightarrow BR_3 + 3MgXF + (C_2H_5)_2O$$

(Χ = αλογόνο)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Β

Ποια είναι τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης υδροβορίωσης;



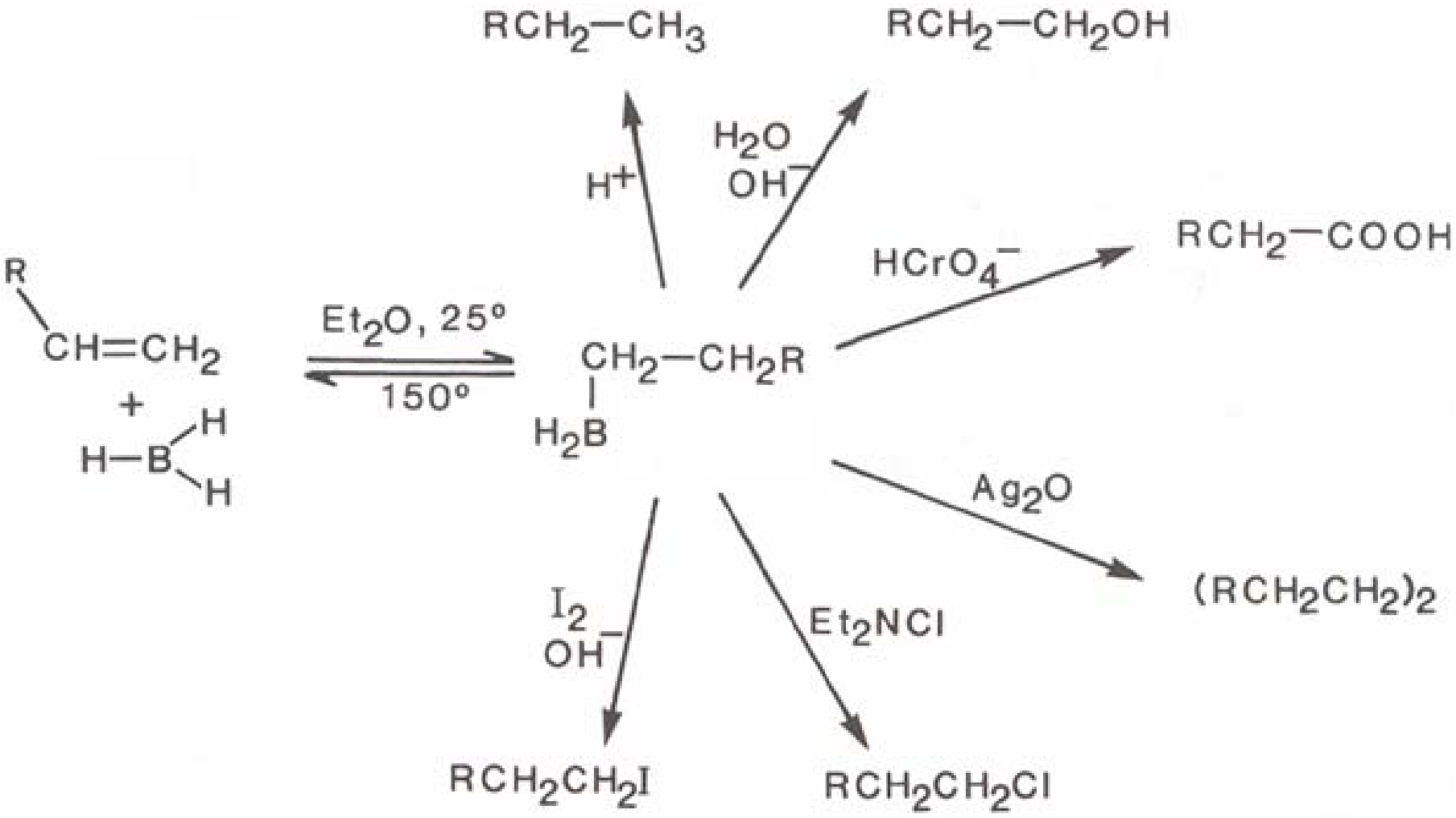
(1) Τοποεκλεκτική (regioselective): κατεύθυνση *anti*-Markovnikov, το Η του δεσμού Β–Η προστίθεται στο C του δ.δ. με τα λιγότερα Η

(2) Στερεοεκλεκτική (stereoselective): *cis* προσθήκη

(3) Αντιστρεπτή (reversible) ⇒ ισομερείωση ολεφινών

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Β

Ποια είναι τα σημαντικότερα προϊόντα της υδροβορίωσης; (H.C. Brown, 1956, Βραβείο Νόμπελ 1979)



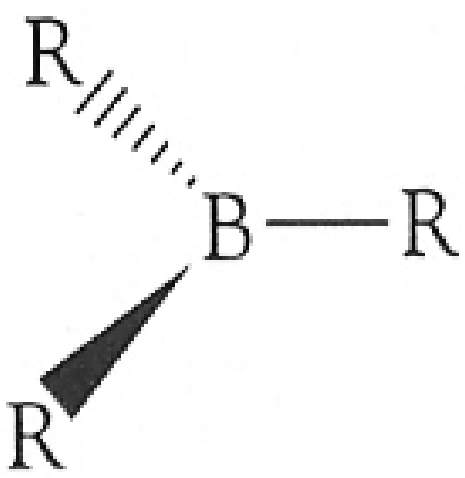
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Β

BR_3: Σταθερά στο νερό, οξειδώνονται εύκολα, πυροφόρα.

Αρυλοβοράνια είναι πιο σταθερά.

Παρουσιάζουν ηλεκτρονικό κενό (δεν ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας) ⇒ δρουν ως οξέα Lewis σχηματίζοντας εύκολα ενώσεις προσθήκης με αιθέρες κ.λπ. (δότες ζευγών ηλεκτρονίων)

Μονομερή με επίπεδη τριγωνική γεωμετρία.



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Β

Τετραφαινυλοβορικό ανιόν, $[B(C_6H_5)_4]^-$, ή $[BPh_4]^-$, ανάλογο του τετραϋδριδοβορικού ιόντος, $[BH_4]^-$

$BPh_3 + NaPh \rightarrow Na^+[BPh_4]^-$ ή

$NaBF_4 + 4PhMgBr \rightarrow Na^+[BPh_4]^- + 4MgBrF$

$NaBPh_4$ (ευδιάλυτο) = Kalignost (ανίχνευση και σταθμική ανάλυση K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, $CoCp_2^+$,…)

ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Εισαγωγή με βοράνια

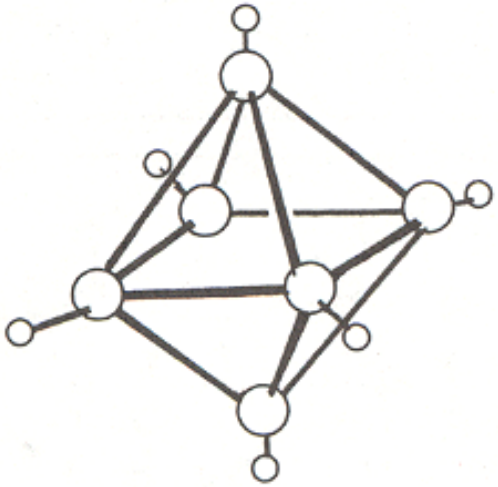
- Καθεμία από τις *n* μονάδες :Β–Η συνεισφέρει 2 σκελετικά δ. e
- Κάθε πρόσθετο ·Η συνεισφέρει 1 σκελετικό δ. e
- Ιοντικά φορτία συνυπολογίζονται στην απαρίθμηση των e

Βοράνιο	Σκελετικά δεσμικά ζεύγη e	Δομικός τύπος	Περιγραφή δομής	Παράδειγμα
B_nH_{n+2}	$n + 1$	closo	Πολύεδρο: με *n* κορυφές, 0 ελεύθερες	$B_{12}H_{12}^{2-}$
B_nH_{n+4}	$n + 2$	nido	Πολύεδρο: με *n* + 1 κορυφές, 1 ελεύθερη	B_5H_9
B_nH_{n+6}	$n + 3$	arachno	Πολύεδρο: με *n* + 2 κορυφές, 2 ελεύθερες	B_4H_{10}

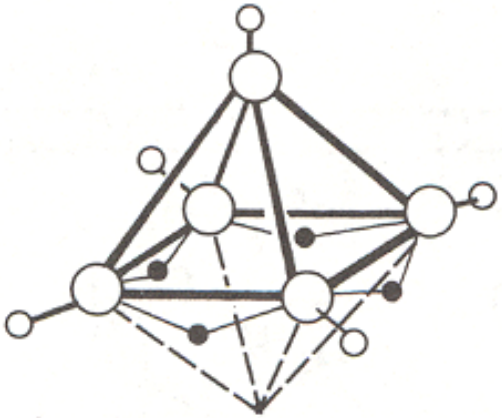
ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Πώς προκύπτουν οι δομές των προηγούμενων βορανίων $B_{12}H_{12}^{2-}$, B_5H_9, B_4H_{10};

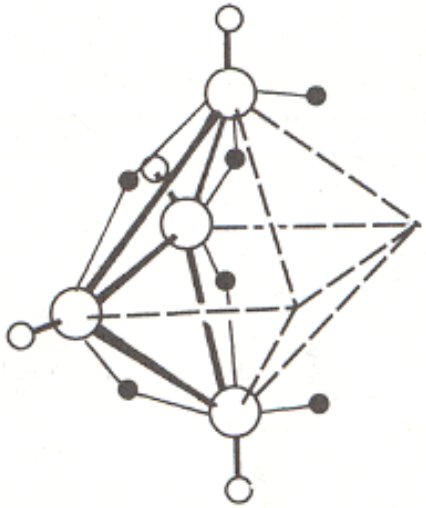
Προέρχονται από το οκτάεδρο με 0, 1, 2 κορυφές, αντίστοιχα, ελεύθερες:



$B_6H_6^{2-}$ (closo)



B_5H_9 (nido)



B_4H_{10} (arachno)

!! Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων Η, τόσο πηγαίνουμε σε πιο «ανοικτές» δομές, αφού ο αριθμός των απαιτούμενων δεσμών BBB ελαττώνεται.

ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Πώς παρασκευάζονται τα nido- και arachno-βοράνια;

$$Mg_3B_2 + H_3PO_{4\,aq} \longrightarrow B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10} \quad \text{(A. Stock, 1912 f)}$$

$$4\,NaH + B(OMe)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3\,NaOMe$$

$$2\,NaBH_4 + H_3PO_4 \longrightarrow B_2H_6 \xrightarrow[-H_2]{\Delta T} B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11} \quad \text{etc.}$$

Πυρόλυση βορανίων

Πώς παρασκευάζονται τα ανιόντα των closo-βορανίων;

$$B_2H_6 + 2\,Et_3N \longrightarrow 2\,Et_3NBH_3 \xrightarrow[-H_2]{B_4H_{10},\,190\,^\circ C} 2[Et_3NH]^+ + [B_{12}H_{12}]^{2-}$$

$$[Et_4N]BH_4 \xrightarrow[-H_2]{185\,^\circ C,\,16\,h} 2[Et_4N]^+ + [B_{10}H_{10}]^{2-}$$

Πυρόλυση τετραϋδροβορικών

ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Τι ονομάζουμε ετεροβοράνια και τι καρβαβοράνια;

Ετεροβοράνια: Βοράνια με σκελετικά ετεροάτομα: Sn, Pb, Al, ΜΜ κ.λπ.)

Καρβαβοράνια: Βοράνια με σκελετικά άτομα C.

Πώς προκύπτουν τυπικά τα καρβαβοράνια;

Από βοράνια με αντικατάσταση ομάδων BH^- από CH

⇒ π.χ. το ουδέτερο καρβαβοράνιο $B_4C_2H_6$ έχει δομή closo όπως το διανιόν $B_6H_6^{2-}$

ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Ποιο είναι και πώς σχηματίζεται το πλέον μελετημένο καρβαβοράνιο;

***ortho*-δικαρβα-closo-δωδεκαβοράνιο(12), $C_2B_{10}H_{12}$ ~ $B_{12}H_{12}^{2-}$**

$$B_{10}H_{14} + 2Et_2S \rightarrow B_{10}H_{12}(Et_2S)_2 + H_2$$

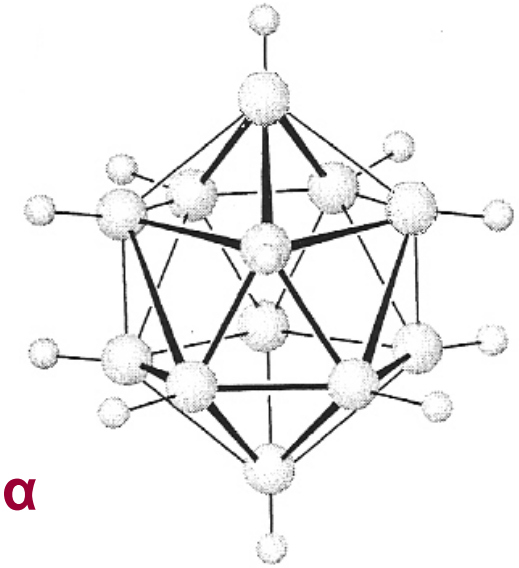
$$B_{10}H_{12}(Et_2S)_2 + HC{\equiv}CH \rightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2Et_2S + H_2$$

Ποιες μετατροπές λαμβάνουν χώρα κατά τη θέρμανση του *ortho*-δικαρβα-closo-δωδεκαβορανίου(12);

$$\textit{ortho}\text{-}B_{10}C_2H_{12} \xrightarrow{465\text{-}500\ ^oC} \textit{meta}\text{-}B_{10}C_2H_{12} \xrightarrow{615\ ^oC} \textit{para}\text{-}B_{10}C_2H_{12}$$

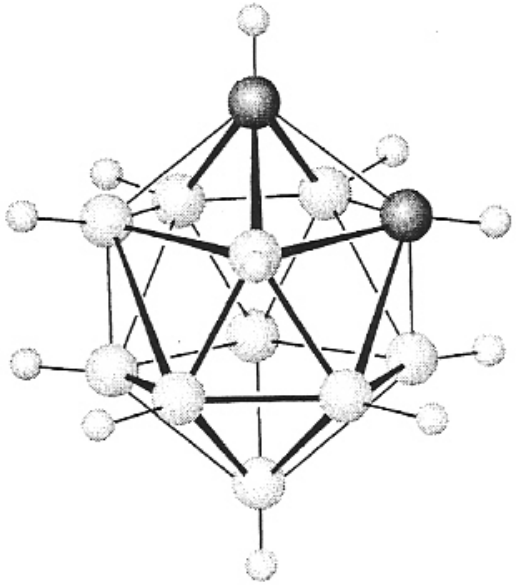
ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Ποια είναι η δομή του ανιόντος $B_{12}H_{12}^{2-}$ και των τριών ισομερών που προέρχονται από αυτό;

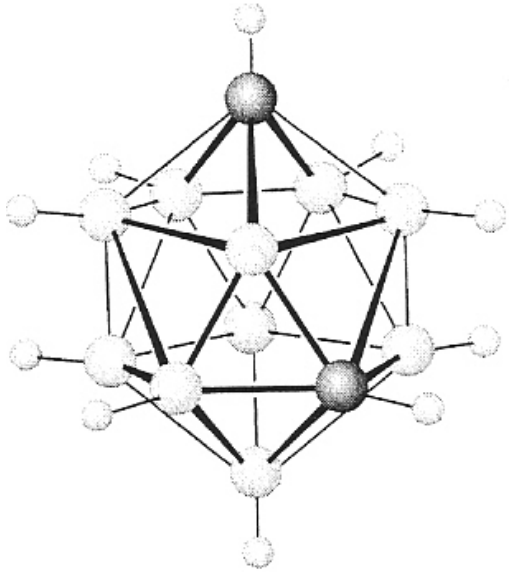


$B_{12}H_{12}^{2-}$

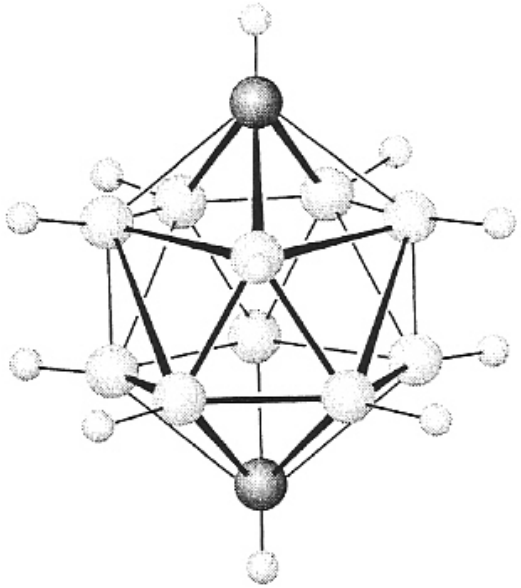
!!! Εικοσάεδρα



ortho-$B_{10}C_2H_{12}$



meta-$B_{10}C_2H_{12}$



para-$B_{10}C_2H_{12}$

ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)

Πώς παρασκευάζονται τα κατώτερα καρβοράνια;

B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11} + $HC{\equiv}CH$

$$\xrightarrow[\text{ή υψηλές θερμοκρασίες}]{\text{Ηλεκτρικές εκκενώσεις}}$$

1,5-$B_3C_2H_5$, 1,6-$B_4C_2H_6$, 2,4-$B_5C_2H_7$

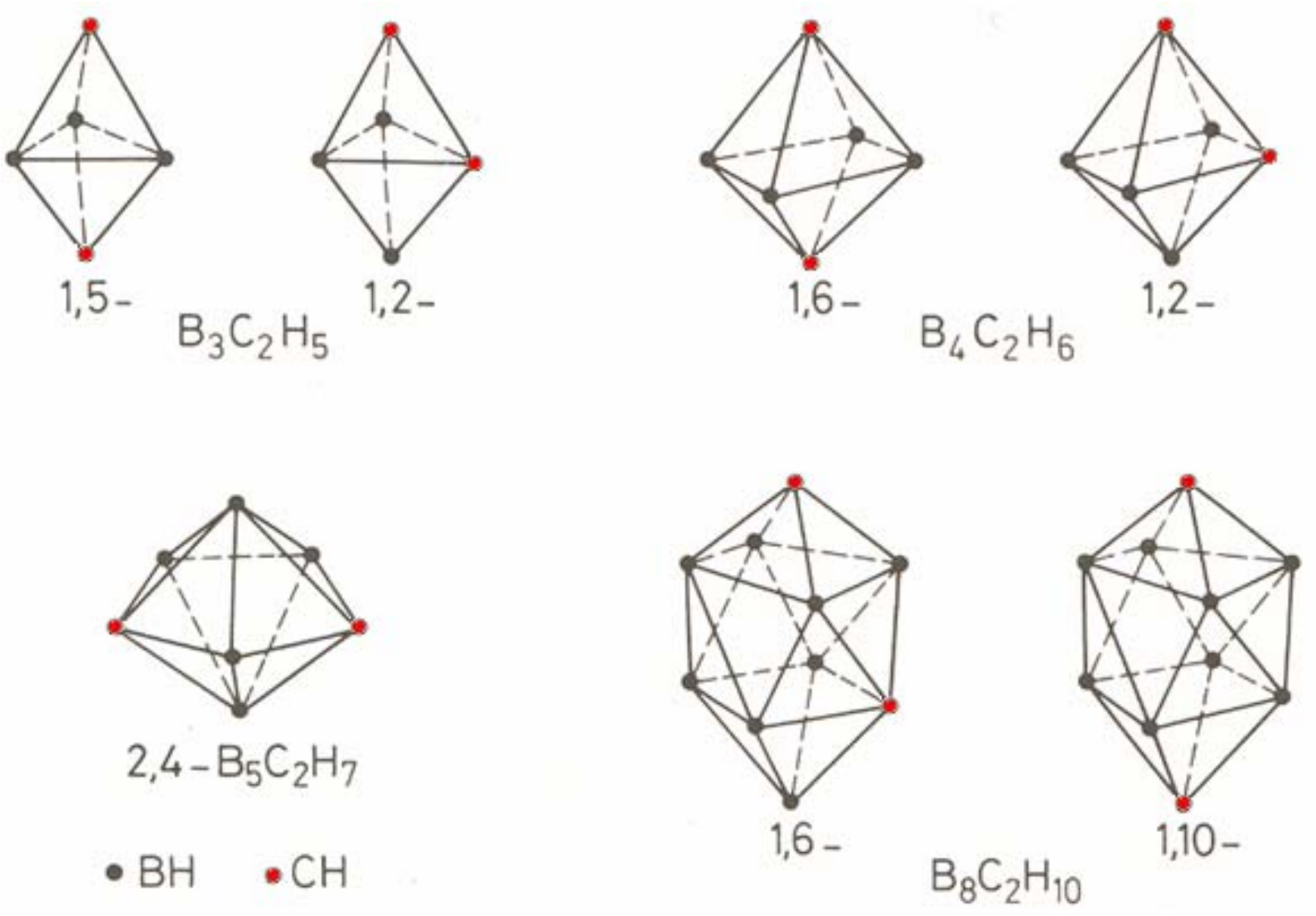
Ποιοι είναι οι γενικοί τύποι των closo-, nido- και arachno-καρβορανίων;

closo καρβοράνια $B_{n-a}C_aH_n$ $B_{10}C_2H_{12}$, $B_3C_2H_5$, $B_4C_2H_6$ (H=B+C)

nido καρβοράνια $B_{n-a}C_aH_{n+4-a}$ B_5CH_9, $B_4C_2H_8$, $B_3C_3H_7$ (H=B+4)

arachno καρβοράνια $B_{n-a}C_aH_{n+6-a}$ $B_7C_2H_{13}$ (H=B+6)

ΟΕ του Β (καρβαβοράνια ή καρβοράνια)



Δομές μερικών κατώτερων καρβορανίων (όλα είναι closo)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Al

Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις του οργανοαργιλίου, AlR_3

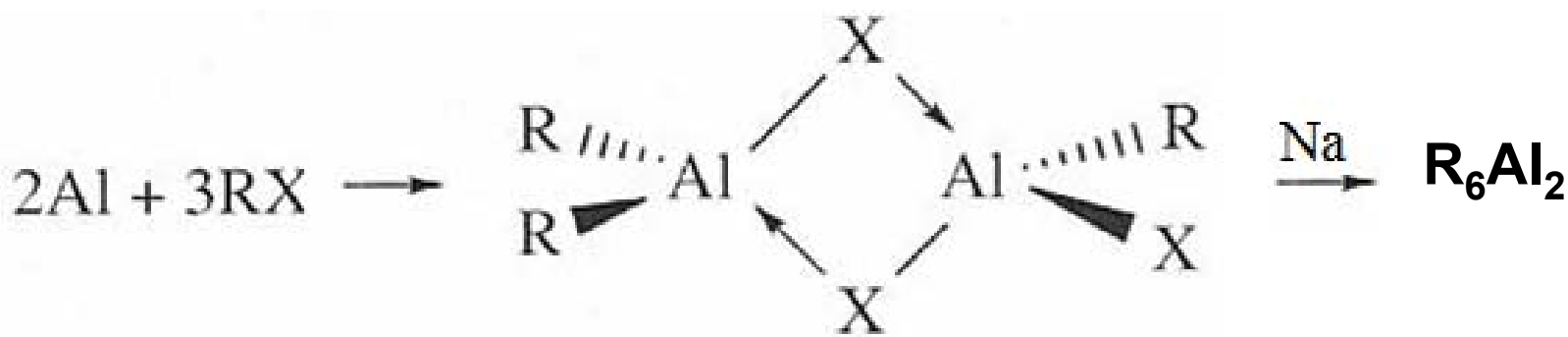
Εργαστηριακά: $2Al + 3Hg(CH_3)_2 \rightarrow Al_2(CH_3)_6 + 3Hg$

$AlCl_3 + 3RMgCl \rightarrow AlR_3 + 3MgCl_2$ (ως $AlR_3 \cdot Et_2O$)

Βιομηχανικά:

$$2Al + 3H_2 + 6CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{60\text{-}110^{o}C,\ 10\text{-}20MPa} Al_2(CH_2CH_3)_6$$

Η αντίδραση Al με αλκυλαλογονίδια, RX



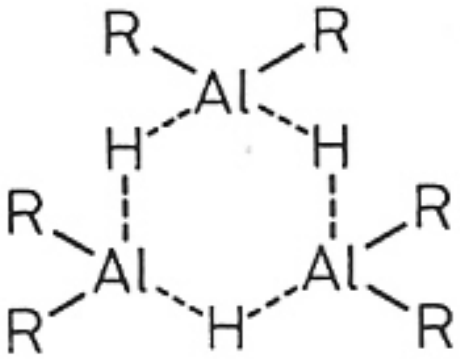
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Al

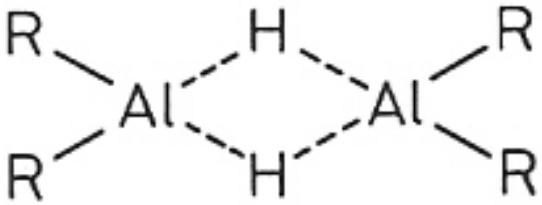
Υδρίδια του οργανοαργιλίου, AlR_2H

$2Al + 3H_2 + 4AlR_3 \rightarrow 6AlR_2H$

Ασταθή σε αέρα και νερό.
Σημαντικοί καταλύτες σε πολυμερισμό αλκενίων και άλλες ακόρεστες οργανικές ενώσεις.

Ποια η δομή των υδριδίων AlR_2H;





Σε διάλυμα ⇒ τριμερή

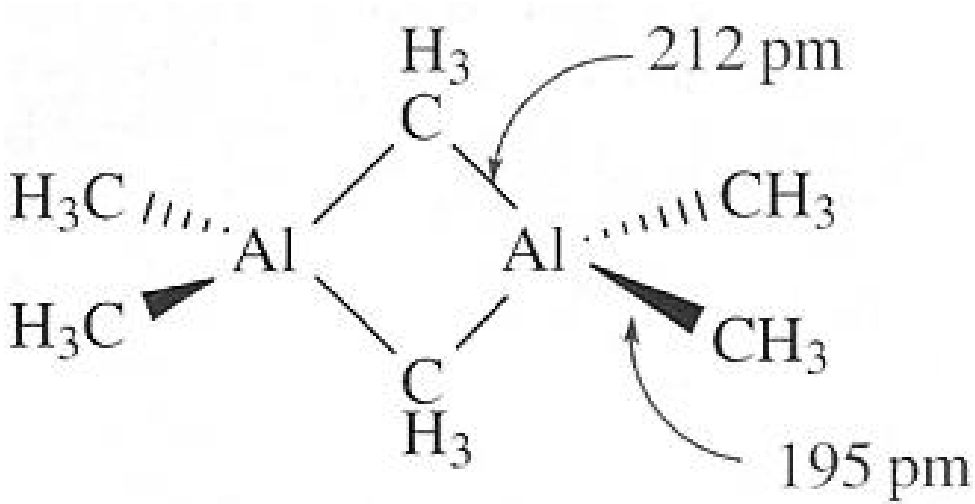
Σε αέρια φάση ⇒ διμερή

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Al

Ποια η δομή των διμερών Al_2R_6;

AlR_3 ($\leftrightarrow$ BR_3): διμερή
$Al–C_{bridge} > Al–C_{terminal}$ $\Rightarrow$

δεσμοί Al–C–Al 3K-2e
$\leftrightarrow$ δεσμοί ακραίοι Al–C 2K-2e



***d*(Al–Al) = 340 pm στο Al_2Cl_6**

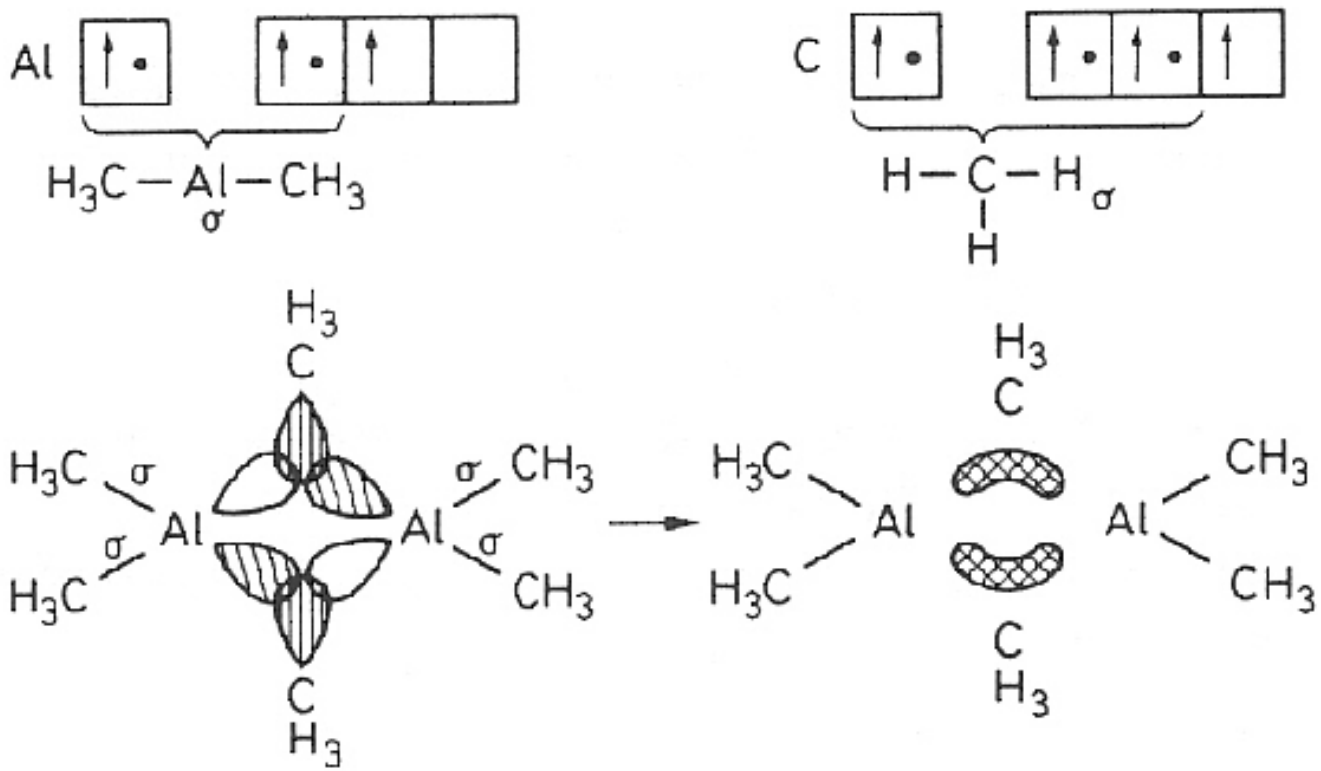
***d*(Al–Al) = 260 pm στο Al_2Me_6**

Ομοιοπολική ακτίνα Al = 126 pm

πιθανή αλληλεπίδραση Al–Al (δεσμός Al–Al)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Al

Πώς ερμηνεύεται ο σχηματισμός δεσμών 3K–2e στο $[Al(CH_3)_3]_2$;



κενά τροχιακά

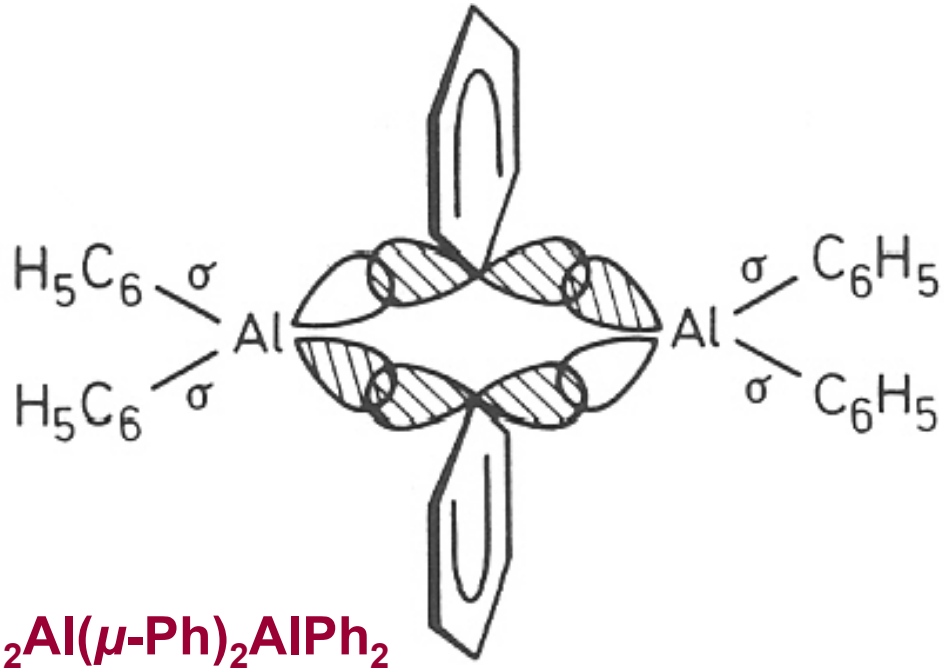
τροχιακά κατειλημμένα από 1 ηλεκτρόνιο

τροχιακά κατειλημμένα από 2 ηλεκτρόνια

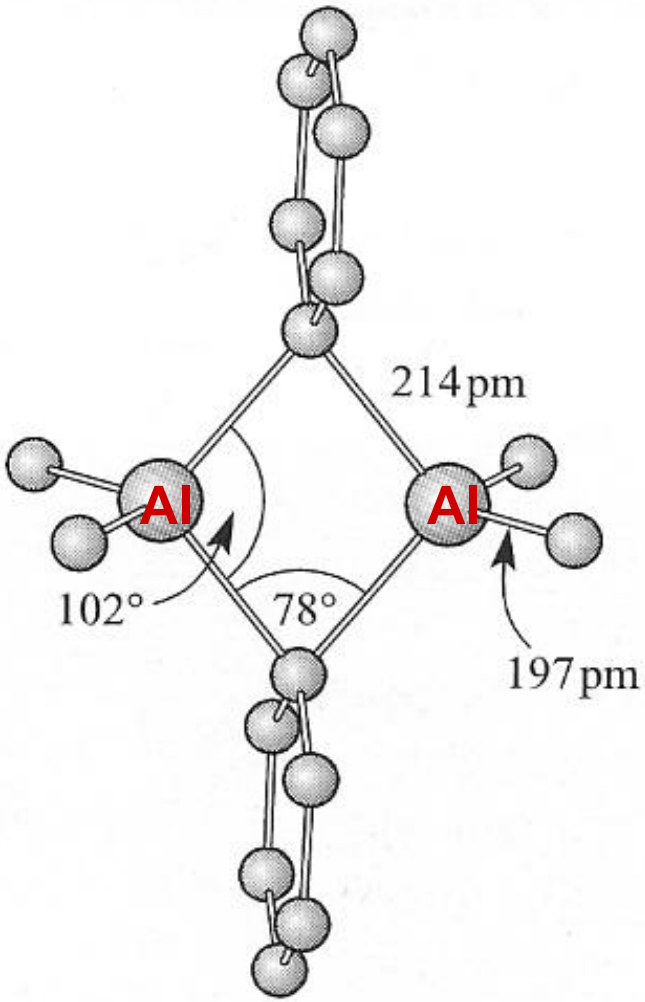
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Al

Ποια η δομή του τριφαινυλοαργιλίου;

Τριφαινυλοαργίλιο:
διμερές $Ph_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlPh_2$
όπως και το $Me_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlMe_2$
Οι γεφυρωτικές ομάδες Ph έχουν τον ίδιο προσανατολισμό και στις δύο ενώσεις.



$Ph_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlPh_2$



$Me_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlMe_2$

Οργανομεταλλικές ενώσεις των Ga, In, Tl

Από το 1980 (ιδιαίτερα σημαντικές ως πρόδρομες ενώσεις ($Me_3Ga{\cdot}NMe_3$, $Me_3In{\cdot}PEt_3$) για ημιαγώγιμα υλικά, GaAs, InP, π.χ.

$$GaMe_3(g) + AsH_3 \xrightarrow{1000–1150\ K} GaAs(s) + 3CH_4(g)$$

Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις MR_3 ;

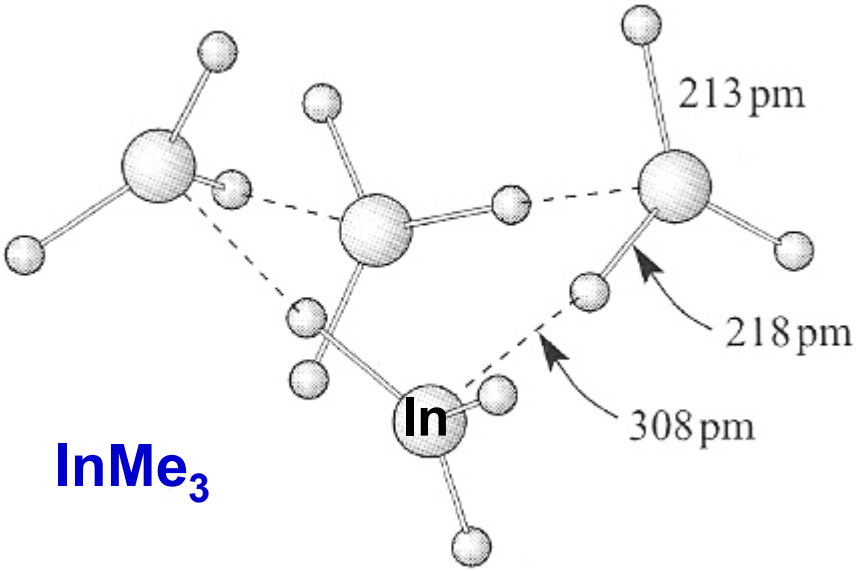
$$MBr_3 + 3RMgBr \xrightarrow{Et_2O} MR_3 + 3MgBr_2$$

$$MCl_3 + 3LiR \xrightarrow{\text{Εξάνιο}} MR_3 + 3LiCl$$

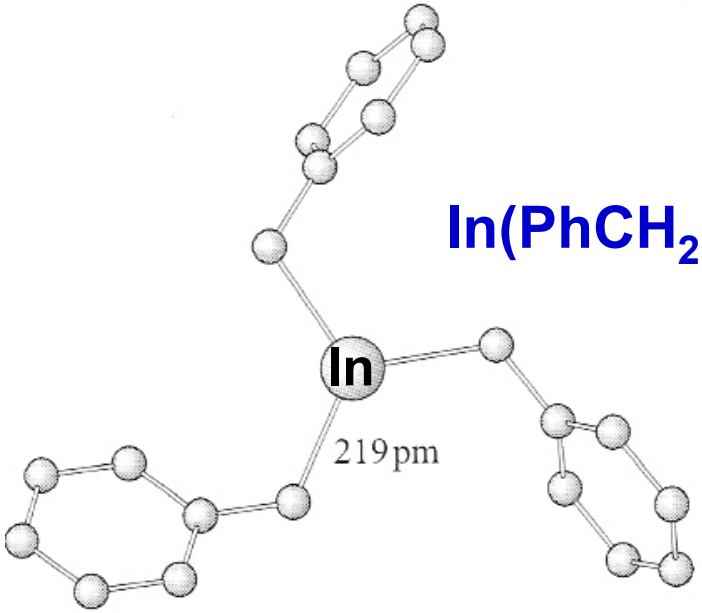
$$2LiMe + MeI + TlI \rightarrow TlMe_3 + 2LiI$$ **(ειδικά για Tl)**

Οργανομεταλλικές ενώσεις των Ga, In, Tl

- MR_3 (M = Ga, In, Tl) ⇒ μονομερή σε διάλυμα και αέρια και κατάσταση (M: επίπεδη τριγωνική σύνταξη)
- Ευαίσθητα στον αέρα και την υγρασία.
- Σε στερεά κατάσταση: υπάρχουν κυρίως ως μονομερή αλλά στις περισσότερες δομές αξιοσημείωτες είναι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, π.χ.
- $InMe_3$ περιγράφεται καλύτερα ως κυκλικό τετραμερές.
- $In(PhCH_2)_3$: ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις In με άτομα C φαινυλικών δακτυλίων διπλανών μορίων.



$InMe_3$



$In(PhCH_2)_3$