4.4 Οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων της Ομάδας 4Α (14)

Si, Ge, Sn, Pb

Χημεία οργανοπυριτίου: ένα από τα εκτενέστερα κεφάλαια της ΟΧ

Ιστορικό

Πρώτες ενώσεις Si–C: Friedel – Crafts 1863

Μέχρι 1930: Εργασίες Kipping $\Rightarrow$ ~ Si, C

Andrianov, Hyde, Rochow $\Rightarrow$ πολυμερή οργανοπυριτίου (σιλικόνες)

4.4 Οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων της Ομάδας 4Α (14)

Ποιες είναι οι σημαντικότερες εφαρμογές αυτών των ΟΕ;

❖ **Ενώσεις οργανοπυριτίου**
Σιλικόνες: υλικά με μοναδικές ιδιότητες
Παγκόσμια παραγωγή σιλικονών.

❖ **Ενώσεις του οργανοκασσιτέρου:**
➢ **ως σταθεροποιητές του PVC (αποικοδόμηση από φως και θερμότητα)**
➢ **σε προστατευτικές βαφές που παρεμποδίζουν την προσκόλληση θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων,**
➢ **ως συντηρητικά ξύλου**
➢ **ως παρασιτοκτόνα.**

❖ **Ο τετρααιθυλομόλυβδος χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως αντκτυπητικό μέσο στη μολυβδωμένη βενζίνη.**

4.4 Οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων της Ομάδας 4Α (14)

Ποιες είναι οι γενικές ιδιότητες των ΟΕ των στοιχείων της Ομάδας 4Α;

(α) Στις περισσότερες ΟΕ τα στοιχεία αυτά είναι τετρασθενή.

(β) Οι δεσμοί Ε–C είναι γενικά χαμηλής πολικότητας.

(γ) Η σταθερότητά τους προς όλα τα αντιδραστήρια ελαττώνεται από το Si προς τον Pb.

(δ) Είναι λιγότερο επιρρεπείς σε πυρηνόφιλες προσβολές σε σχέση με τις ΟΕ των στοιχείων της Ομάδας 3Α (13).

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Με ποιους τρόπους μπορούμε να συνθέσουμε ΟΕ του Si;

$SiCl_4 + 4LiR \rightarrow SiR_4 + 4LiCl$

$SiCl_4 + LiR \rightarrow RSiCl_3 + LiCl$

$SiCl_4 + 2RMgCl \rightarrow R_2SiCl_2 + 2MgCl_2$

$n\ MeCl + Si/Cu \rightarrow Me_nSiCl_{4-n}$ (n = 1 – 3) (Rochow – Müller)

Σε όλα τα μονομερή του Si με α.σ. 4 (SiR_4, $RSiCl_3$, R_2SiCl_2, κ.λπ.) η γεωμετρία γύρω από το Si είναι τετραεδρική. (Αναλογία προς C)

Δεσμοί Si–C ιδιαίτερα σταθεροί (ΔH = 318 kJ/mol)
Απόδειξη: με χλωρίωση του $SiEt_4 \Rightarrow Si(ClCH_2CH_2)_4$

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Ποια είναι τα χαρακτηριστικά της μεθόδου Rochow – Müller;

(απευθείας σύνθεση, 1945, για τη βιομηχανική παρασκευή μεθυλοχλωροσιλανίων, πρώτων υλών για την παραγωγή σιλικονών)

$$nRX + Si \xrightarrow[Cu]{250\text{-}550^{o}C} R_nSiX_{4-n}$$

Σύσταση προϊόντος ⇒ μέγεθος κόκκων, καθαρότητα Si, παρουσία καταλυτών, *T*, μάζα επαφής, χρόνος …

Για RX = MeCl, *T* = 280–440°C ⇒

$SiCl_4$ (57,6°C), $MeSiCl_3$ (66,0°C, 10–40%),

Me_2SiCl_2 (70,0°C, 30–80%), Me_3SiCl (57,7°C),

$MeSiHCl_2$ (40,7°C), $HSiCl_3$ (31,8°C)

⇒ δύσκολος ο διαχωρισμός του μίγματος

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Ποια τα προϊόντα της υδρόλυσης των οργανοχλωροσιλανίων;

- $2Me_3SiCl + 2H_2O \rightarrow 2Me_3SiOH + 2HCl$

- $2Me_3SiOH \rightarrow Me_3Si–O–SiMe_3 + H_2O$

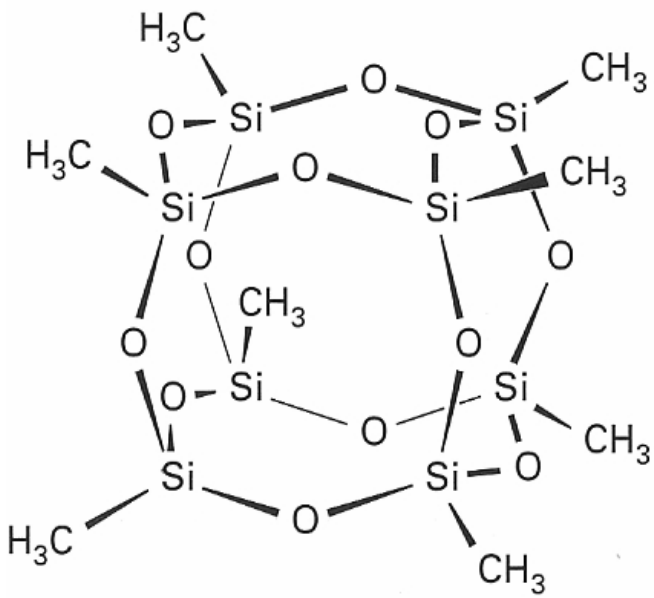
  Si–O–Si σιλοξανικός σκελετός

- $Me_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow HO[SiMe_2O]_nH + (Me_2SiO)_m$ (m=3, 4, 5, 6, …)

  αλυσίδες **κυκλικά**

- $MeSiCl_3 + H_2O \rightarrow$ πολυκυκλικά

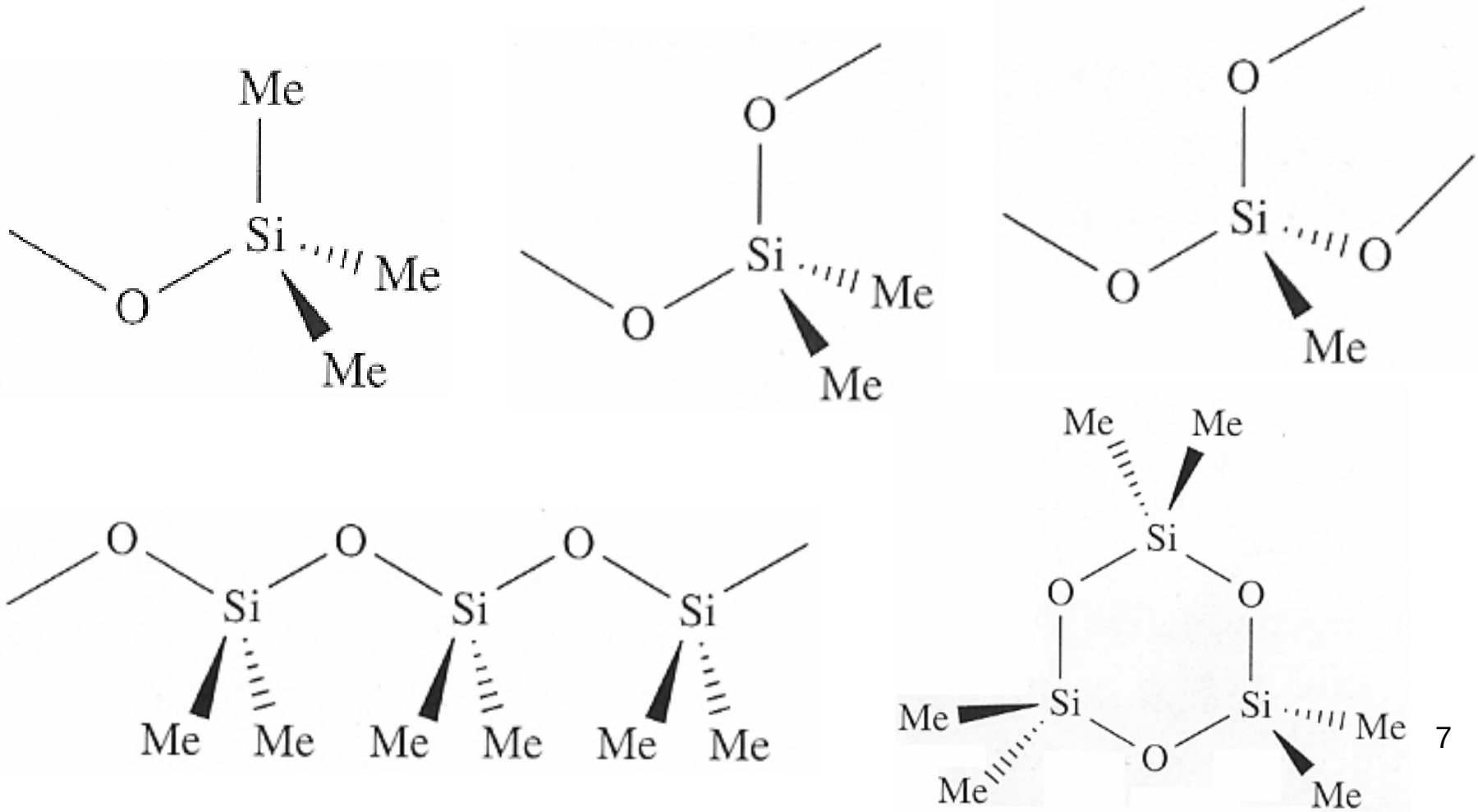
  (ενώσεις κλωβοί, cage compounds)



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Τι κοινό έχουν όλα τα προϊόντα υδρόλυσης των R_nSiCl_{4-n} ;

Περιέχουν τετραεδρικά ενωμένο πυρίτιο και την ομάδα O–Si–O.



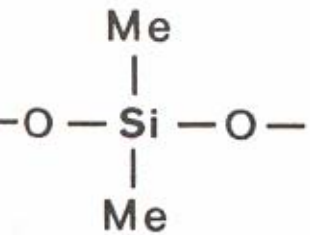
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Πώς γίνεται η βιομηχανική παραγωγή ακατέργαστων σιλικονών;

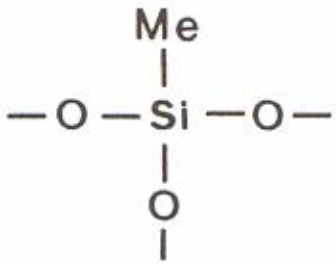
Υδρόλυση οργανοχλωροσιλανίων και επακόλουθη θερμική επεξεργασία παρουσία καταλυτικών ποσοτήτων H_2SO_4, συνήθως μετά από προσθήκη ορισμένων αντιδραστηρίων διακλάδωσης.

Ποια είναι η σύσταση του λαμβανόμενου από την αντίδραση Rochow – Müller μίγματος των οργανοχλωροσιλανίων και πώς χρησιμοποιείται καθένα από αυτά;

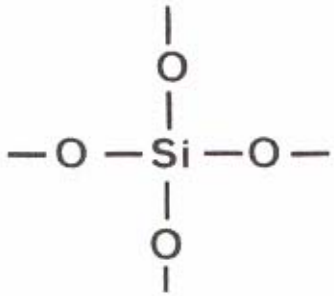
Me_2SiCl_2	$MeHSiCl_2$	$MeSiCl_3$	$SiCl_4$	Me_3SiCl	Δισιλάνιο
ca. 80%	3%	8%	1%	3%	5%



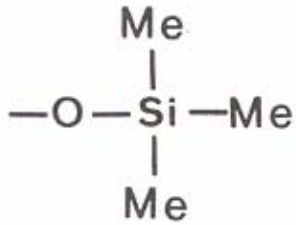
Σχηματισμός αλυσίδων



Διακλαδώσεις



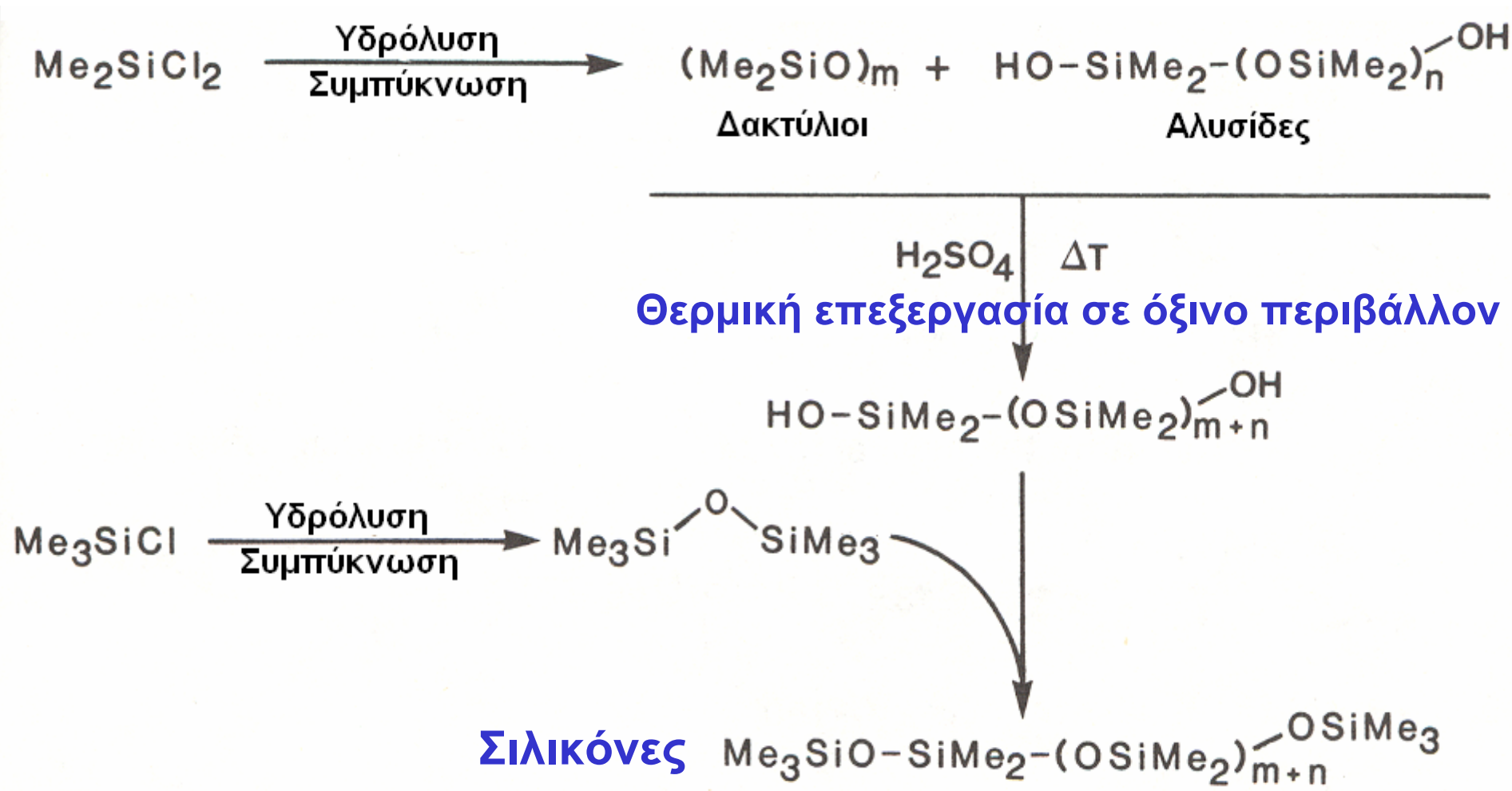
Διαπλεγμάτωση (cross-linking)



Περάτωση αλυσίδας

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Ποιες αντιδράσεις περιγράφουν τη βιομηχανική παραγωγή σιλικονών;



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Από πού εξαρτάται η υφή των σιλικονών;

Ανάλογα με τη δομή του σιλοξανικού σκελετού, λαμβάνονται λάδια, ελαστομερή ή ρητίνες σιλικόνης.

Ποια είναι τα βασικά πλεονεκτήματα των σιλικονών;

- **Εξαιρετική θερμική σταθερότητα**
- **Αντοχή στην οξείδωση**
- **Ελάχιστη θερμική εξάρτηση ιξώδους (εφαρμογή ως λιπαντικά)**
- **Καλές διηλεκτρικές ιδιότητες**
- **Υδρόφοβες ιδιότητες**
- **Φυσιολογικά αβλαβείς (εφαρμογή στην πλαστική χειρουργική)**

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

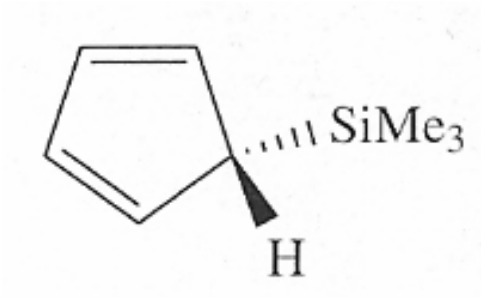
Ποια κυκλοπενταδιενυλικά παράγωγα είναι γνωστά από το Si;

$Me_3SiCl + NaCp \rightarrow Me_3SiCp + NaCl$

$Me_2SiCl_2 + 2NaCp \rightarrow Me_2SiCp_2 + 2NaCl$

$R_3SiCl + NaCp \rightarrow R_3SiCp + NaCl$ (R = Et, Ph, Bu, …)

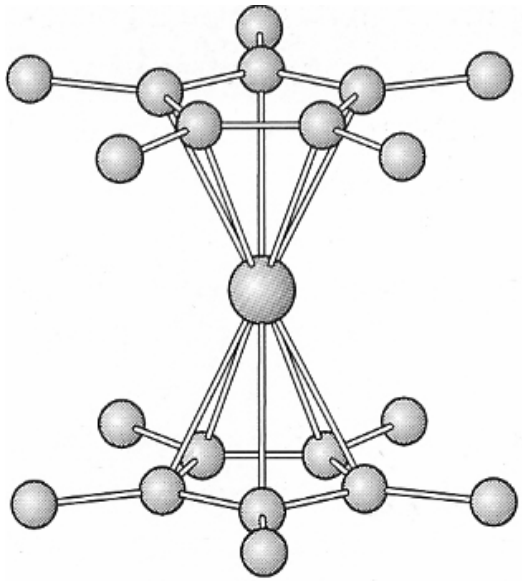
***η*^{1}-κυκλοπενταδιενυλο-τριμεθυλοσιλάνιο**

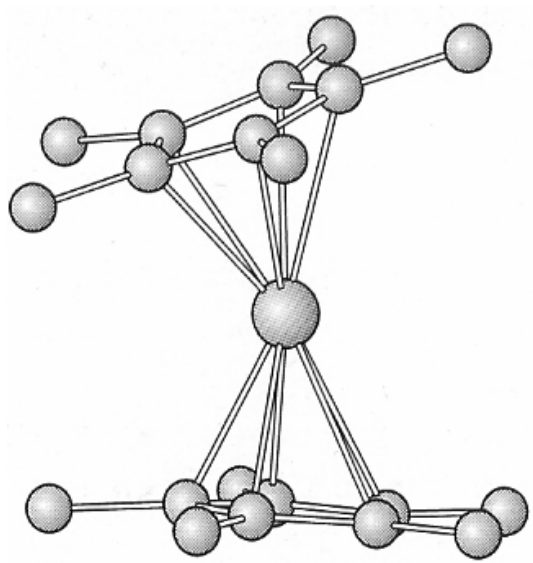


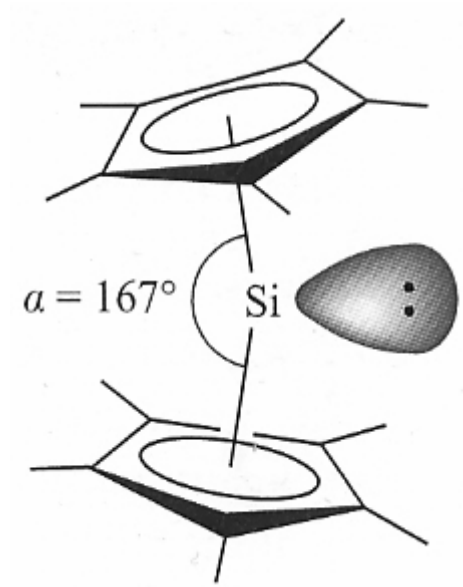
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

$(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_2SiBr_2$ + ανθρακένιο/K → $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$ (σιλυλένιο)

Δομή σε στερεά κατάσταση: δύο ανεξάρτητα μόρια με διαφορετικό προσανατολισμό δακτυλίων (μικρή ΔΕ)







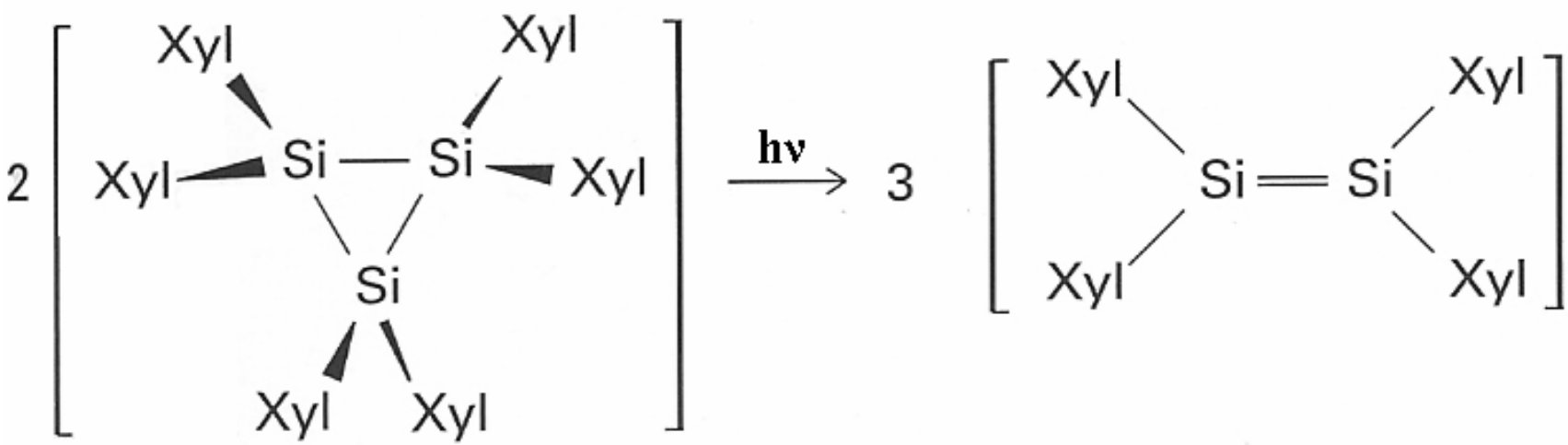
(α) Cp παράλληλοι διαβαθμισμένοι

(β) Cp κεκλιμένοι λόγω μονήρους ζεύγους e

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Si

Υπάρχουν ενώσεις με δ.δ. Si=Si ;

Όταν ογκώδεις ομάδες R εμποδίζουν τον διμερισμό ή πολυμερισμό των ενώσεων με δεσμούς Si=Si



δισιλααιθένια

Μήκη δεσμών:
Si–Si 2,36 Å Si=Si 2,16 Å

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Ge

Ποιους τύπους οργανομεταλλικών ενώσεων σχηματίζει το γερμάνιο;

Τύποι ενώσεων

Ενώσεις τετρασθενούς γερμανίου

(α) GeR_4 (τετραοργανογερμανάνια)
(β) R_nGeX_{4-n} (οργανοαλογονογερμανάνια)
(γ) $R(GeR_2)_nR$, $(GeR)_m$, $(GeR_2)_n$ (οργανοπολυγερμανάνια)
(δ) R_nGeH_{4-n} (υδρίδια οργανογερμανίου)

Ενώσεις δισθενούς γερμανίου

(ε) GeR_2 (διοργανογερμυλένια)
(στ) Ενώσεις με δ.δ. Ge=Ge
(ζ) $\cdot GeR_3$ (ελεύθερες ρίζες)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Ge

Πώς παρασκευάζονται οι ΟΕ του Ge;

Κατ' αναλογία προς τις ΟΕ του Si, π.χ.

$GeCl_4 + 4RMgCl \rightarrow GeR_4 + 4MgCl_2$ (σε Et_2O)

$nRCl + Ge/Cu \rightarrow R_nGeCl_{4-n}$

$GeCl_4 + LiR \rightarrow RGeCl_3 + LiCl$

$R_3GeCl + LiCp \rightarrow R_3Ge(\eta^1\text{-}Cp) + LiCl$

Ποιες είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων;

- GeR_4 : Θερμικά σταθερά και χημικά αδρανή.
  Οι αλογονώσεις απαιτούν καταλύτη.
- R_nGeCl_{4-n}

Αύξηση δραστικότητας στα αλογονοπαράγωγα
$\Rightarrow$ συνθετικά χρήσιμα αντιδραστήρια.

Υδρολύονται

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Ge

Πώς διατυπώνονται με χημικές εξισώσεις οι παραπάνω ιδιότητες των ΟΕ του Ge;

$$2GeR_4 + SnCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} 2Me_3GeCl + Me_2SnCl_2$$

$$2GeR_4 + X_2 \xrightarrow{AlCl_3} R_3GeCl + RCl$$

$$R_3GeX \xrightarrow{KOH/EtOH,\ H_2O} R_3GeOH$$ (γερμανόλες: σταθερά μονομερή αν R ογκώδης L)

$$Ph_3GeH + CH_2{=}CHPh \rightarrow Ph_3GeCH_2CH_2Ph$$ (υδρογερμανίωση)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Ge

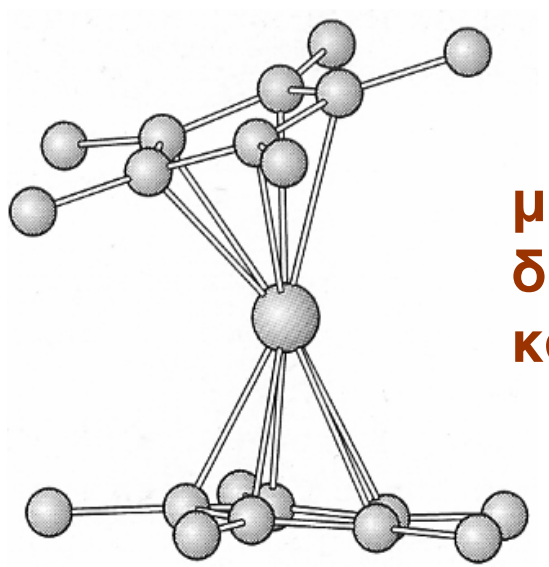
Υπάρχουν ΟΕ του δισθενούς Ge;

Υπάρχουν αλογονίδια του Ge(II) και GeR_2 (διοργανογερμυλένια)

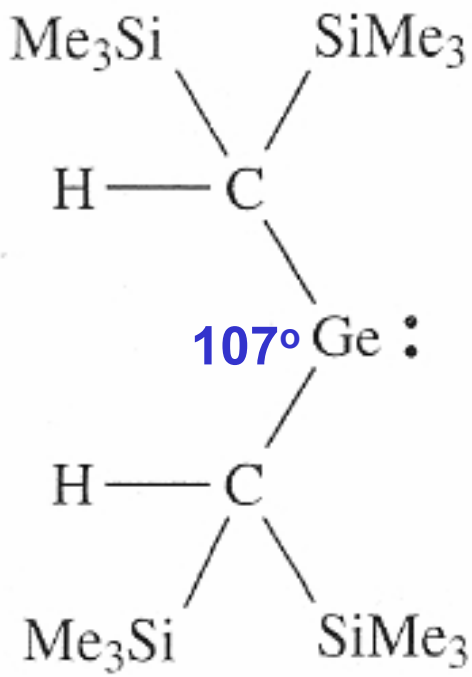
$$Me_2GeCl_2 + 2Li \rightarrow GeMe_2 + 2LiCl$$

$$GeX_2 + 2NaC_5R_5 \rightarrow Ge(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2 + 2NaX \qquad (X = Cl, Br)$$

Ποιες είναι οι δομές των ενώσεων $Ge(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2$ και $Ge\{(Me_3Si)_2HC\}_2$;



μονομερές σε διάλυμα, στερεά και αέρια φάση



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Sn

Ποια είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των ενώσεων του οργανοκασσιτέρου;

- **Πιο προσιτή η οξειδωτική κατάσταση +2**
- **Περισσότεροι πιθανοί αριθμοί σύνταξης**
- **Παρουσία γεφυρών αλογόνων**

Πώς παρασκευάζονται οι ΟΕ του Sn;

$$SnCl_4 + 4RMgBr \rightarrow SnR_4 + 4MgClBr \quad (\text{σε } Et_2O)$$

$$3SnCl_4 + 4AlR_3 \rightarrow 3SnR_4 + 4AlCl_3$$

$$SnR_4 + SnCl_4 \xrightarrow{298\ K} R_3SnCl + RSnCl_3 \xrightarrow{500\ K} 2R_2SnCl_2$$

$$SnCl_2 + HgPh_2 \rightarrow Ph_2SnCl_2 + Hg$$

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Sn

Ποιες είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων;

- **SnR_4 : Άχρωμα υγρά ή στερεά, σταθερά σε νερό και αέρα.**

- **R_nSnCl_{4-n}**

Αύξηση δραστικότητας στα αλογονοπαράγωγα
$\Rightarrow$ συνθετικά χρήσιμα αντιδραστήρια.