

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ «ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»

Θ Ε Μ Α Τ Α

(Σε παρένθεση ο αριθμός των μονάδων, Μ)

1. (9Μ) Δίνονται οι ομάδες

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$
και οι υποκαταστάτες CH_3 , CO , $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, C_6H_6 (βενζόλιο) και Cl .

(α) Ποια ουδέτερα οργανομεταλλικά σύμπλοκα είναι τα πλέον πιθανά για κάθε μέταλλο;

(β) Γράψτε τους συντακτικούς τύπους αυτών των συμπλόκων.

2. (5Μ) (α) Διακρίνετε ποιες από τις παρακάτω ενώσεις είναι οργανομεταλλικές και ποιες όχι:
 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $(\text{CO})_5\text{W}:\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$, FeC_2O_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, CH_3COOLi , $\text{C}_2\text{H}_5\text{K}$,
 $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$, $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

(β) Σε ποια κατηγορία ενώσεων ανήκει καθεμία από τις οργανομεταλλικές ενώσεις;

3. (3Μ) Να δειχθεί με τρία παραδείγματα η χρησιμότητα της υδροβορίωσης Brown στην οργανική σύνθεση.

4. (10Μ) Βρείτε τον αριθμό οξείδωσης (α.ο.) και τον αριθμό των d ηλεκτρονίων του κεντρικού μετάλλου στις ενώσεις. (Σε παρένθεση, η ομάδα στην οποία ανήκει το κεντρικό μέταλλο):

(α) $\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ (VIB)

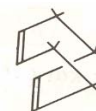
(β) $\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{OMe})$ (IVB)

(γ) $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (VIIB)

(δ) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Et}$ (VIIB)

(ε) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$ (VIIB)

5. (4Μ) Δίνεται η διπλανή διολεφίνη και ένα μεταβατικό μέταλλο (Fe). Αναφέρετε και σχεδιάστε τους τρόπους με τους οποίους η διολεφίνη μπορεί να συνδέεται με το Fe.



6. (2Μ) Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις (αριθμητικοί συντελεστές, συνθήκες αντίδρασης):

(α) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Si} \rightarrow \dots\dots\dots$ (κυριότερο προϊόν)

(β) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{Mg} \rightarrow \dots\dots\dots$

Ποια είναι η σημασία των δύο αυτών αντιδράσεων;

7. (4Μ) Με ποιο τρόπο θα παρασκευάσετε τα παρακάτω μεταλλοκαρβονύλια;

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ και $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

8. (3Μ) Έχοντας στη διάθεσή σας τις ουσίες $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Br_2 , Na και $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, δώστε με χημικές αντιδράσεις τον τρόπο παρασκευής του ετεροπυρηνικού μεταλλοκαρβονυλίου $(\text{CO})_5\text{MnCo}(\text{CO})_4$

9. (4Μ) Αναφέρετε τέσσερις τρόπους με τους οποίους μπορεί η καρβονυλική ομάδα να συνδέεται στα μεταλλοκαρβονύλια.

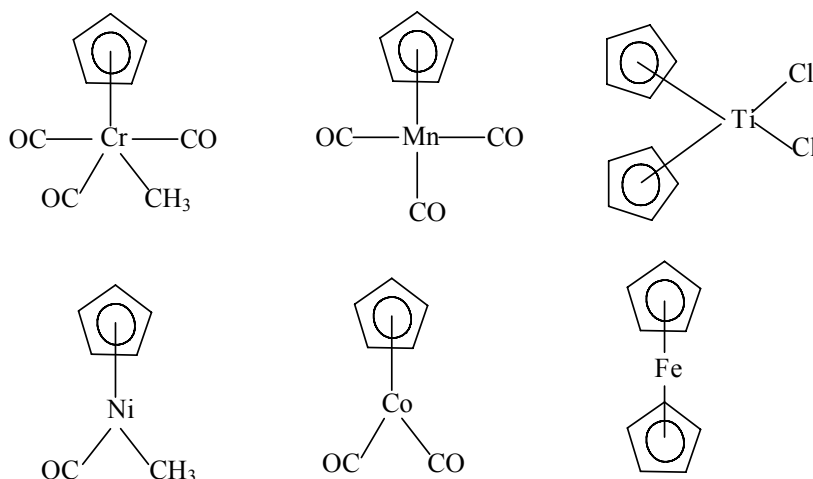
10. (6Μ) Με δεδομένο ότι οι ενώσεις $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$ και $[\text{HM}(\text{CO})_5]$ υπακούουν στον κανόνα των 18 e, προσδιορίστε το μεταβατικό μέταλλο Μ της 1ης σειράς, εφαρμόζοντας και τη μέθοδο του δότη ζεύγους ηλεκτρονίων και τη μέθοδο του ουδέτερου υποκαταστάτη.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

(α) Βάσει του κανόνα των 18 e θα έχουμε:

| Μέταλλο | Αριθμός e σθένους | Συμμετοχή υποκαταστατών | Ισοστάθμιση e | Πλέον πιθανό σύμπλοκο |
|---------|-------------------|--|------------------|--|
| Cr | 6 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (5), 3 CO (6), CH ₃ (1) | 18 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ |
| Mn | 7 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (5), 3 CO (6) | 18 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ |
| Ti | 4 | $2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (10), 2 Cl (2) | 16 (εξαιρέση) | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ |
| Ni | 10 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (5), CO (2), CH ₃ (1) | 18 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})\text{CH}_3$ |
| Co | 9 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (5), 2 CO (4) | 18 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ |
| Fe | 8 | $2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (10) | 18 | $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ |

(β)



2. (α) Δεν είναι οργανομεταλλικές οι ενώσεις:

FeC₂O₄ : οξαλικός σίδηρος(II) (ιοντικός δεσμός μεταξύ Fe και O)

CH₃COOLi : οξικό λίθιο (ιοντικός δεσμός μεταξύ Li και O)

Ca(OC₂H₅)₂ : αιθοξυ-ασβέστιο (ιοντικός δεσμός μεταξύ Ca και O)

(β) H₂Fe(CO)₄ Μεταλλοκαρβονυλικά υδρίδια

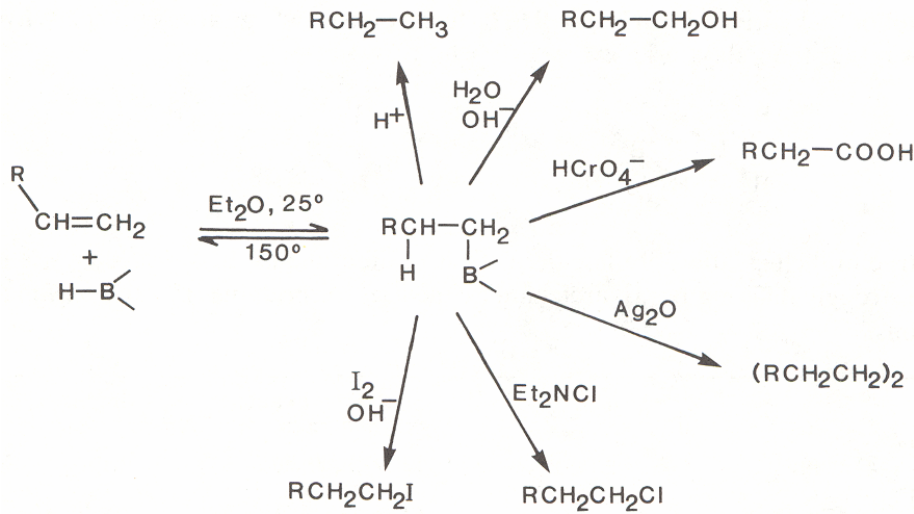
(CO)₅W:C(OH)CH₃ Μεταλλοκαρβενικά σύμπλοκα

(CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃ Δισιλοξάνια

C₂H₅K Αλκυλοαλκάλια

B₁₀C₂H₁₂ Καρβοράνια

3.



4. (α) $x + 2(0) = 0 \Rightarrow x = 0$

(β) $x + 2(-1) + (-1) + (-1) = 0 \Rightarrow x = +4$

(γ) $x + (-1) + 0 + 2(0) = 0 \Rightarrow x = +1$

(δ) $x + 5(0) + (-1) = 0 \Rightarrow x = +1$

(ε) $x + (-1) + 3(0) = +1 \Rightarrow x = +2$

Mo : $4d^5 5s^1 \Rightarrow d^6$

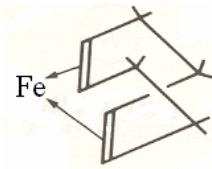
Zr : $4d^2 5s^2 \Rightarrow d^0$

Ir : $5d^7 6s^2 \Rightarrow d^8$

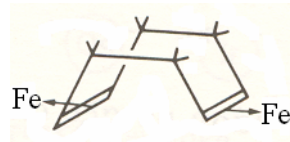
Re : $5d^5 6s^2 \Rightarrow d^6$

Ru : $4d^7 5s^1 \Rightarrow d^6$

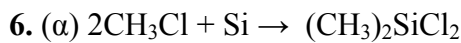
5.



Δύο μεμονωμένοι διπλοί δεσμοί δρουν ως ένας διδοντικός υποκαταστάτης



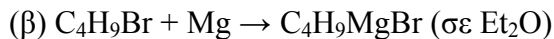
Οι δύο μεμονωμένοι διπλοί δεσμοί C=C γεφυρώνουν 2 διαφορετικά άτομα M (διπλά μονοδοντικός υποκαταστάτης)



250-550° C, καταλύτης χαλκός.

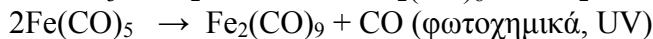
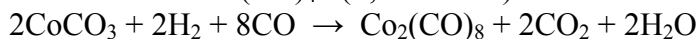
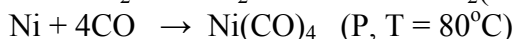
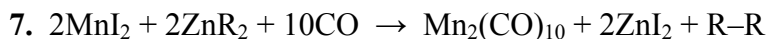
Σύσταση προϊόντος \Rightarrow μέγεθος κόκκων Si, καθαρότητα Si, παρουσία καταλυτών, θερμοκρασία, μάζα επαφής.

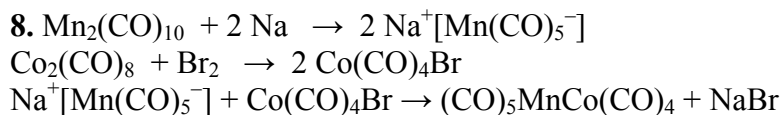
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ = κύρια πρώτη ύλη για την παρασκευή σιλικονών.



$\text{I}_2 \Rightarrow$ ενεργοποίηση επιφάνειας Mg $\Rightarrow \text{MgI}_2$ (δέσμευση ιχνών H_2O)

Μέθοδος Grignard. Αλκυλιωτικά μέσα \Rightarrow εφαρμογή στην οργανική σύνθεση

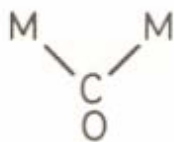




9.



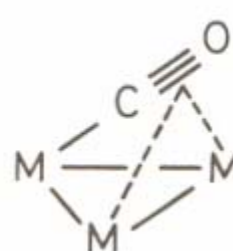
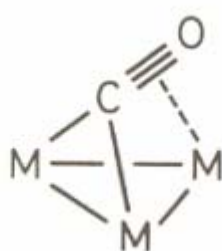
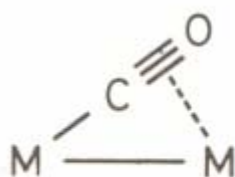
ακραία ομάδα



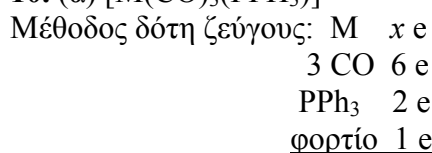
διμεταλλική γέφυρα



τριμεταλλική γέφυρα

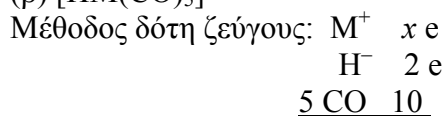


Με συμμετοχή και του π συστήματος του CO στη γεφύρωση με 1 ή 2 M



$$9 + x = 18 \Rightarrow x = 9 \Rightarrow \text{M} = \text{Co}$$

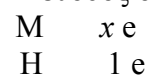
Μέθοδος ουδέτερου υποκαταστάτη
 (όπως και η μέθοδος δότη ζεύγους ηλεκτρονίων)



$$12 + x = 18 \Rightarrow x = 6 \text{ (για M}^+\text{)}$$

για το M $\Rightarrow x = 7 \Rightarrow \text{M} = \text{Mn}$

Μέθοδος ουδέτερου υποκαταστάτη



$$11 + x = 18 \Rightarrow x = 7 \Rightarrow \text{M} = \text{Mn}$$