

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ «ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»

Θ Ε Μ Α Τ Α

1. Ρώσοι επιστήμονες που ανέλυσαν κρυσταλλογραφικά το κυκλοπενταδιενυλικό σύμπλοκο $(C_5H_5)_4Zr$ κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι στο μόριο αυτό περιέχεται ένας δακτύλιος ($\eta^1-C_5H_5$) και τρεις δακτύλιοι ($\eta^5-C_5H_5$). Αμερικανοί συνάδελφοί τους όμως δεν αποδέχονται το αποτέλεσμα αυτό [J.L. Calderon et al, Journal of American Chemical Society **93** (1971) 3592].

(α) Ποιο κατά τη γνώμη σας ήταν το βασικό επιχείρημα των Αμερικανών επιστημόνων σε αυτή τους την άρνηση;

(β) Πώς θα ονομαζόταν το σύμπλοκο $(C_5H_5)_4Zr$ στην περίπτωση που η πρώτη άποψη ήταν σωστή;

(γ) Ποια ήταν η πρώτη ένωση με δακτυλίους ($\eta^5-C_5H_5$);

(δ) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των αντίστοιχων δυαδικών συμπλόκων του Co και του Ni;

(ε) Ποιο από τα δυαδικά κυκλοπενταδιενυλικά σύμπλοκα των μετάλλων Mn, Fe, Co και Ni είναι σταθερότερο; Γιατί;

2. Επάνω σε εξακαρβονυλομολυβδένιο επιδρούμε αρχικά με φαινυλολίθιο και, αφού οξινίσουμε το διάλυμα, επιδρούμε με διαζωμεθάνιο.

(α) Να γραφεί η σειρά των αντιδράσεων.

(β) Σε ποια κατηγορία συμπλόκων υπάγεται το τελικό προϊόν;

(γ) Ποιους τύπους δεσμών μετάλλου – άνθρακα διακρίνετε στο τελικό προϊόν και σε τι διαφέρουν αυτοί μεταξύ τους;

3. Δίνονται οι ομάδες $(\eta^5-C_5H_5)Cr$, $(\eta^5-C_5H_5)Mn$, $(\eta^5-C_5H_5)Ti$, $(\eta^5-C_5H_5)Ni$, $(\eta^5-C_5H_5)Co$, $(\eta^5-C_5H_5)Fe$

και οι υποκαταστάτες CH_3 , CO , $\eta^5-C_5H_5$, C_6H_6 (βενζόλιο) και Cl .

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

(β) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι αυτών των συμπλόκων;

4. Με πρώτη ύλη το 1-βουτένιο και το σύμπλοκο $Et_3N \cdot BH_3$, δείξτε με χημικές εξισώσεις πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις:

(α) 1-βουτανόλη, (β) *n*-βουτυλοϊωδίδιο, (γ) 1-βουτανικό οξύ

5. Δίνεται το σύμπλοκο $(\eta^4-C_8H_8)MCl(CH_3)(CO)_2$.

Γνωρίζοντας ότι ισχύει ο κανόνας του δραστικού ατομικού αριθμού,

(α) Προσδιορίστε το μεταβατικό μέταλλο της 2ης σειράς που συμβολίζει το M.

(β) Υπολογίστε τον αριθμό συντάξεως του M.

(γ) Βρείτε ποια είναι η οξειδωτική κατάσταση του M.

(δ) Ονοματίστε το σύμπλοκο και σχεδιάστε τη δομή του.

6. (α) Πώς ονομάζονται οι παρακάτω ενώσεις;

C_6H_5MgI , $(\eta^1-C_5H_5)_3In$, $6,8-B_7C_2H_{13}$, $Mn(CO)_5Br$, $Et_2Si:$

(β) Να γραφούν οι τύποι των οργανομεταλλικών ενώσεων:

Διαιθυλοχλωροσιλάνιο, μεθυλοβορονικό οξύ, τριφαινυλοσιλανόλη,

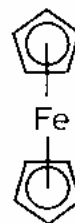
δικαρβα-*nido*-δεκαβοράνιο-12, τετρακαρβονυλοσιδηρικό νάτριο

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

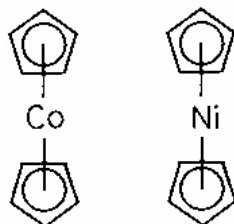
1. (α) Κανόνας των 18 e :
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) : 3 \text{ δακτύλιοι} \times 5 = 15 \text{ e}$
 $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5) : 1 \text{ δακτύλιος} \times 1 = 1 \text{ e}$
 Zr (Ομάδα 4) : 4 e
 Σύνολο: **20 e** (αντίθετο με τον κανόνα των 18 e)

(β) (μονοαπτοκυκλοπενταδιενυλο)τρεις(πενταπτοκυκλοπενταδιενυλο)ζιρκόνιο(IV)

(γ) Το φερροκένιο, δις(πενταπτοκυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος(II),
 Σημασία της ανακάλυψης του φερροκενίου:
 Εκτός των πρακτικών εφαρμογών, έγινε σημαντική διεύρυνση
 της θεωρίας περί χημικού δεσμού.



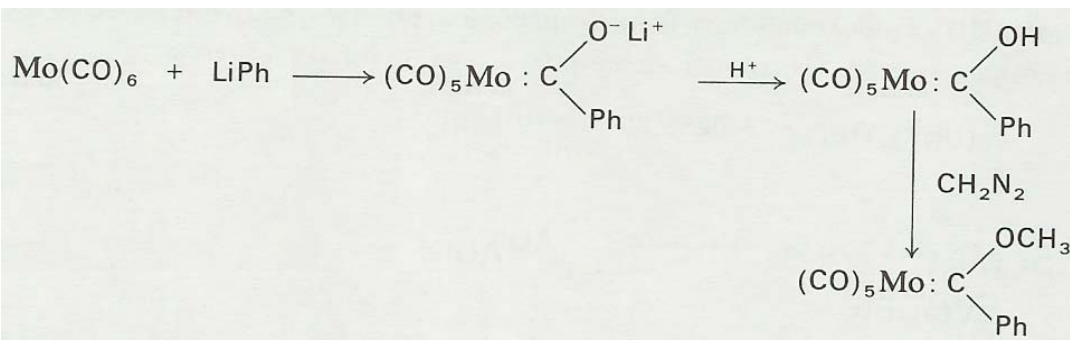
(δ)



(ε) $\text{MnCp}_2 (2 \times 5 + 7 = 17 \text{ e})$ $\text{FeCp}_2 (2 \times 5 + 8 = 18 \text{ e})$
 $\text{CoCp}_2 (2 \times 5 + 9 = 19 \text{ e})$ $\text{NiCp}_2 (2 \times 5 + 10 = 20 \text{ e})$

Σταθερότερο το FeCp_2 επειδή υπακούει στον κανόνα των 18 e.

2. (α)



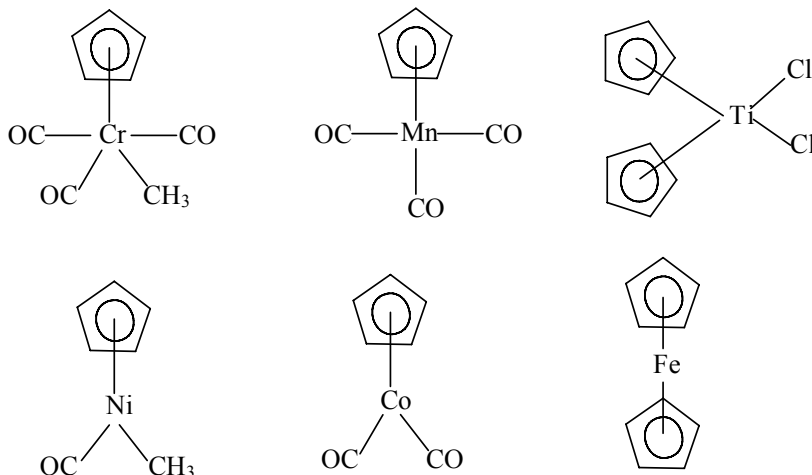
(β) Ανήκει στα καρβενικά σύμπλοκα

(γ) Δεσμός Mo–CO (ο υποκαταστάτης CO χρησιμοποιεί για το back-bonding ένα π^* MO)
 Δεσμός Mo–C(OCH₃)Ph [στον υποκαταστάτη C(OCH₃)Ph, το άτομο C χαρακτηρίζεται από sp^2 υβριδισμό, οπότε διαθέτει ένα κενό p AO, το οποίο χρησιμοποιεί για το back-bonding με το Mo].

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

Μέταλλο	Αριθμός e σθένους	Συμμετοχή υποκαταστατών (σε παρένθεση ο αριθμός e)	Ισοστάθμιση e	Πλέον πιθανό σύμπλοκο
Cr	6	$(\eta^5-C_5H_5)$ (5), 3 CO (6), CH ₃ (1)	18	$(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3CH_3$
Mn	7	$(\eta^5-C_5H_5)$ (5), 3 CO (6)	18	$(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$
Ti	4	$2(\eta^5-C_5H_5)$ (10), 2 Cl (2)	16 (εξαίρεση)	$(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$
Ni	10	$(\eta^5-C_5H_5)$ (5), CO (2), CH ₃ (1)	18	$(\eta^5-C_5H_5)Ni(CO)CH_3$
Co	9	$(\eta^5-C_5H_5)$ (5), 2 CO (4)	18	$(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$
Fe	8	$2(\eta^5-C_5H_5)$ (10)	18	$(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$

(β)



4. Μέθοδος υδροβορίωσης (Brown):

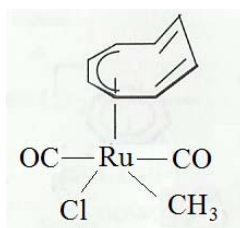


5. (α) $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{MCl}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2$: Αν x είναι ο αριθμός e που συνεισφέρει το M , θα ισχύει:
 $4 + x + 1 + 1 + (2 \times 2) = 18 \Rightarrow x = 8 \Rightarrow$ το μεταβατικό μέταλλο M ανήκει στην Ομάδα 8 (Fe, Ru, Os) και είναι το Ru (2η σειρά).

(β) Ο αριθμός συντάξεως του M είναι:
 2 (από το σύστημα των δύο διπλών δεσμών του COT) + 4 (από τους υπόλοιπους υποκαταστάτες)
 $= 6$

(γ) CO και COT είναι ουδέτερα \Rightarrow α.ο. = 0. Το Cl έχει α.ο. = -1 , όπως και το CH_3
 \Rightarrow α.ο. $M = +2$

(δ) δικαρβονυλο-χλωρο-μεθυλο-τετραπτοκυκλοοκτατετραένιο ρουθίνιο(II)



6. (α) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$: φαινυλομαγνησιο-ιωδίδιο

$(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{In}$: τρις(μονοαπτοκυκλοπενταδιενυλο)ίνδιο(III)

$6,8\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{13}$: τύπος $H = B + 6 = 7 + 6 = 13 \Rightarrow$ ανήκει στα *arachno*-καρβοράνια
 6,8-δικαρβα-*arachno*-εννεαβοράνιο-13

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$: πεντακαρβονυλο-μαγγάνιο-βρωμίδιο

Et_2Si : διαιθυλοσιλυλένιο

(β) Διαιθυλοχλωροσιλάνιο : Et_2SiHCl

μεθυλοβορονικό οξύ : $\text{CH}_3\text{B}(\text{OH})_2$

τριφαινυλοσιλανόλη : $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$

δικαρβα-*nido*-δεκαβοράνιο-12 : $5,7\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{12}$

τετρακαρβονυλοσιδηρικό νάτριο : $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Na}_2$