

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ «ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»

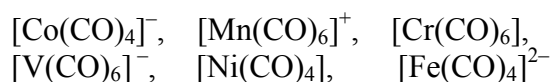
Θ Ε Μ Α Τ Α

1. Έχοντας στη διάθεσή σας τα άλατα CrCl_3 , VCl_3 και CoCO_3 , τα μέταλλα Fe, Na και Al καθώς και τα αέρια CO και H_2 , υποδείξετε με χημικές αντιδράσεις τρόπο παρασκευής των απλούστερων δυνατών μεταλλοκαρβονυλίων των παραπάνω μεταβατικών μετάλλων.

2. (α) Ποια σύμπλοκα σχηματίζουν το Mn και το Co με υποκαταστάτες ταυτόχρονα την καρβονυλο- και κυκλοπενταδιενυλο-ομάδα;

(β) Ποιο το πιθανό προϊόν της αντίδρασης καθενός από τα δύο αυτά σύμπλοκα με κυκλοεξαδιένιο-1,3; (Γράψετε τη σχετική χημική εξίσωση και σχεδιάστε τη δομή των συμπλόκων που προκύπτουν).

3. Δίνονται τα μεταλλοκαρβονυλικά παράγωγα:



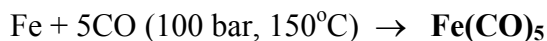
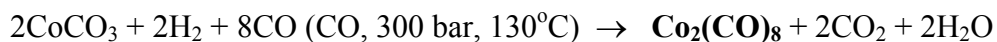
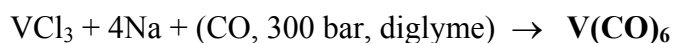
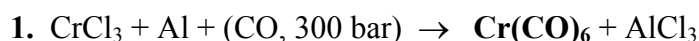
Σε ποια περίπτωση περιμένετε η συχνότητα δονήσεως τάσεως, ν_{CO} , να έχει την υψηλότερη και σε ποια τη χαμηλότερη τιμή; Εξηγήστε.

4. Το κυκλοπενταδιενυλομαγγανιοτρικαρβονύλιο αντιδρά με κυκλοεξαδιένιο-1,3 παρέχοντας ένα μονοπυρηνικό π-ολεφινικό σύμπλοκο. Να διατυπωθεί η αντίστοιχη χημική εξίσωση και να ερμηνευθεί ο δεσμός Mn-καρβονύλιο και Mn-ολεφίνη.


5. (α) Πώς και κάτω από ποιες συνθήκες αντιδρούν τα μέταλλα Li, Mg και Si με $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$;

(β) Ποια η σημασία των αντίστοιχων αντιδράσεων;

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ



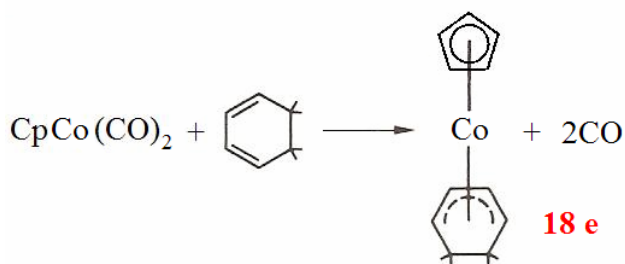
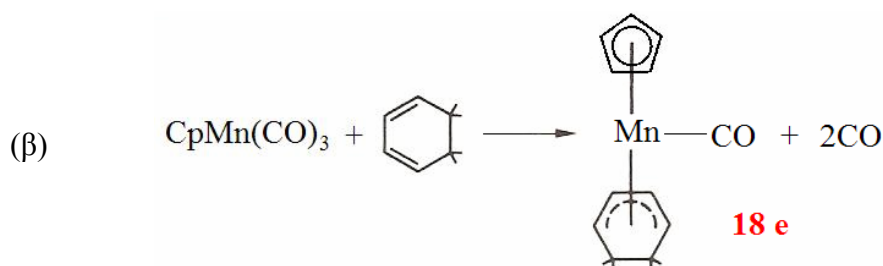
2. Mn (Ομάδα 7) \Rightarrow 7 e σθένους, Co (Ομάδα 9) \Rightarrow 9 e σθένους,
Cp δότης 5 e, CO δότης 2 e

κυκλοεξαδιένιο-1,3 
δότης 4 e

Εφαρμογή του κανόνα των 18 e:

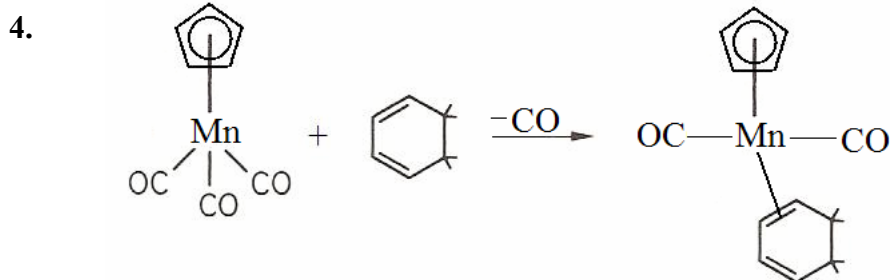
(α) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ $[5 + 7 + (3 \times 2)] = 18 \text{ e}$

$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ $[5 + 9 + (2 \times 2)] = 18 \text{ e}$



3. $\nu(\text{CO}_{\text{gas}}) 2143 \text{ cm}^{-1}$ $:\text{C}\equiv\text{O}:$

Όταν η ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο αυξάνεται, η συχνότητα ν_{CO} και η τάξη δεσμού (τ.δ.) στο CO ελαττώνονται, αφού εκχωρείται περισσότερο ηλεκτρονικό φορτίο σε αντιδεσμικά τροχιακά του CO. Στην περίπτωση αυτή ενισχύεται το back-bonding, δηλαδή ο δεσμός M–C εις βάρος του δεσμού C–O, ο οποίος εξασθενεί (μετατόπιση της ν_{CO} προς χαμηλότερες τιμές) \Rightarrow τη χαμηλότερη τιμή θα έχει η ν_{CO} για το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (υψηλότερη ηλεκτρονική πυκνότητα) και τη μεγαλύτερη τιμή θα έχει η ν_{CO} για το σύμπλοκο $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ (μικρότερη ηλεκτρονική πυκνότητα).



Για την ερμηνεία των δεσμών M–CO και M–ολεφίνη, βλ. Σελίδα 24 και Εικ. 2.9 και 2.10 στη [Βασική Οργανομεταλλική Χημεία](#)

5. $2 \text{Li} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{LiC}_2\text{H}_5 + \text{LiCl}$ (Σε υδρογονάνθρακα, π.χ. εξάνιο και αδρανή ατμόσφαιρα. Σε αιθέρες, οι ενώσεις LiR διασπούν το δεσμό C–O).

Ενώσεις LiR : Σημαντικές στην οργανική σύνθεση. Δρουν με ανάλογο τρόπο, όπως τα αντιδραστήρια Grignard αλλά είναι πολύ πιο δραστικές από αυτά. Χρησιμοποιούνται στη σύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων των στοιχείων του τομέα *p* από τα αντίστοιχα αλογονίδια. Τα αλκύλια του λιθίου παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον στον στερεοειδικό πολυμερισμό των αλκενίων προς σχηματισμό συνθετικού καουτσούκ.

$\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ (Σε απόλυτο αιθέρα ή THF και αδρανή ατμόσφαιρα.

Ενεργοποίηση με ίχνη ιωδίου)

Ένωση Grignard : αλκυλιωτικό μέσο στην οργανική σύνθεση

$\text{Si} + n\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{SiCl}_{4-n}$ (Παρουσία Cu, στους 250-550°C. Η αντίδραση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως μέγεθος κόκκων και καθαρότητα πυριτίου, παρουσία καταλυτών, θερμοκρασία, χρόνο επαφής κ.λπ.)

Πρόκειται για την αντίδραση Rochow – Müller, η οποία οδηγεί στην παραγωγή οργανοχλωροσιλανίων, πρώτη ύλη για την παραγωγή σιλικονών.