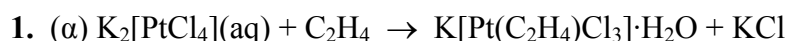


## ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ «ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»

### Θ Ε Μ Α Τ Α

1. (α) Να συμπληρωθεί η αντίδραση  $K_2[PtCl_4] + C_2H_4 \rightarrow$   
(Το προϊόν αυτής της αντίδρασης μπορεί να ληφθεί και με βρασμό μίγματος  $PtCl_2$  και  $PtCl_4$  σε αιθανόλη και επακόλουθη κατεργασία με  $KCl$ .)  
(β) Ποια είναι η σημασία αυτής παρασκευής;  
(γ) Ποια είναι η δομή του προϊόντος;
2. (α) Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις του οργανομαγνησίου  $C_2H_5MgBr$ ,  $C_5H_5MgBr$  και  $H_3CC=CMgBr$  ;  
(β) Πώς ονομάζονται οι δύο πρώτες;  
(γ) Ποιο είναι το τελικό προϊόν της αντίδρασης του  $C_2H_5MgBr$  αρχικά με ακετόνη και στο τέλος με νερό;
3. (α) Γράψετε τον τύπο του εξακαρβονυλοβαναδίου και του ανιόντος του.  
(β) Σε ποιο από τα δύο η απόσταση άνθρακα – οξυγόνου είναι μικρότερη;  
(γ) Ποιο έχει τη μικρότερη απόσταση βαναδίου – άνθρακα;
4. Εφαρμόστε τον κανόνα των 18 e για να βρείτε τη σύσταση των δυαδικών μονοπυρηνικών καρβονυλικών ανιόντων των μετάλλων από το βανάδιο μέχρι και το κοβάλτιο.
5. (α) Ποια είναι η αντίδραση Rochow-Müller και που χρησιμεύει;  
(β) Πώς χρησιμοποιούνται τα τέσσερα σημαντικότερα προϊόντα της αντίδρασης Rochow-Müller στην πολυσυμπύκνωση; (περίπτωση μεθυλοπαραγώγου).  
(γ) Πώς θα ονομάζατε τις ενώσεις  $R_2SiO$ , αν υπήρχαν;  
Γιατί δεν υπάρχουν;
6. (α) Πώς παρασκευάζονται τα closo-καρβοράνια;  
(β) Πώς προκύπτουν τα arachno-καρβοράνια και ποιος είναι ο γενικός τους τύπος;  
(γ) Πώς ονομάζεται η ένωση  $B_5CH_9$  ;

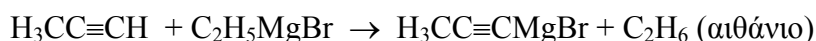
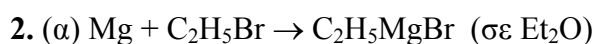
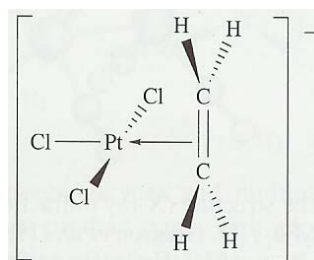
## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ



(Η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη  $SnCl_2$ )

(β) Το προϊόν  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$  ήταν το πρώτο ολεφινικό σύμπλοκο και παρασκευάστηκε το 1827 από τον Δανό φαρμακοποιό και αργότερα καθηγητή Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης W.C. Zeise, γι' αυτό και είναι γνωστό ως άλας του Zeise. Η ένωση αυτή θεωρείται και η πρώτη οργανομεταλλική ένωση.

(γ) Η δομή του ανιόντος του άλατος του Zeise είναι σχεδόν επίπεδη τετραγωνική, με το Pt(II) στο κέντρο της. Ο υποκαταστάτης αιθένιο,  $C_2H_4$ , είναι τοποθετημένος κάθετα στην υπόλοιπη τετραγωνική διάταξη  $PtCl_3$ , ελαχιστοποιώντας έτσι τις στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις.



( $C_5H_6$  και  $H_3CC \equiv CH$  περιέχουν όξινα υδρογόνα)

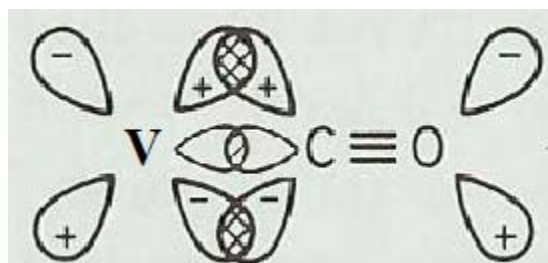
(β)  $C_2H_5MgBr$  : αιθυλομαγνησιοβρωμίδιο

$C_5H_5MgBr$  : κυκλοπενταδιενυλομαγνησιοβρωμίδιο



3. (α)  $V(CO)_6$  (με 17 e σθένους) και  $V(CO)_6^-$  (με 18 e σθένους)

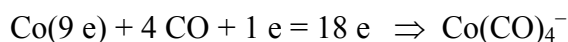
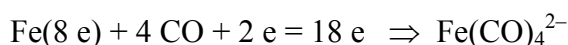
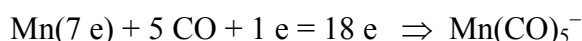
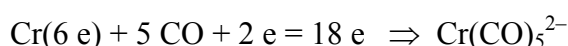
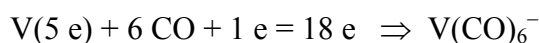
(β) (γ)



back-bonding

Το back-bonding ενισχύει τον δεσμό V–C και εξασθενεί τον δεσμό C≡O, αφού μεταφέρει ηλεκτρονική πυκνότητα σε αντιδεσμικό MO του CO. Ισχυρό back-bonding έχουμε όταν το μέταλλο έχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων, όπως συμβαίνει στο ανιόν  $V(CO)_6^-$ . Άρα, στο  $V(CO)_6^-$  ο δεσμός V–C είναι ισχυρότερος από ό,τι στο  $V(CO)_6$  και ο δεσμός C–O ασθενέστερος. Ισχυρός δεσμός σημαίνει μικρή απόσταση μεταξύ των ατόμων και αντίστροφα. Συνεπώς, μικρότερη απόσταση C–O (ισχυρότερο δεσμό C–O) έχουμε στο  $V(CO)_6$  και μικρότερη απόσταση V–C στο ανιόν  $V(CO)_6^-$ .

4. Το CO είναι δότης 2 e. Επίσης, κάθε ομάδα CO ισοδυναμεί με 2 e.

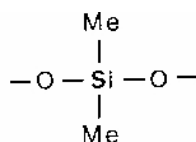


5. (α)  $Si + nRCl \rightarrow R_n SiCl_{4-n}$  (Παρουσία Cu, στους 250-550°C. Η αντίδραση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως μέγεθος κόκκων και καθαρότητα πυριτίου, παρουσία καταλυτών, θερμοκρασία, χρόνο επαφής κ.λπ.)

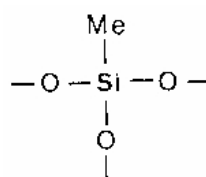
Η αντίδραση Rochow – Müller χρησιμεύει στην παραγωγή οργανοχλωροσιλανίων, τα οποία αποτελούν την πρώτη ύλη για τη σύνθεση σιλικονών.

(β) Για R = Me έχουμε:

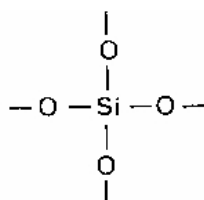
$Me_2SiCl_2$  (~80%)  $\Rightarrow$  αλυσίδες



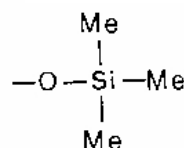
$MeSiCl_3$  (~8%)  $\Rightarrow$  διακλαδώσεις



$SiCl_4$  (~1%)  $\Rightarrow$  διαπλεγμάτωση



$Me_3SiCl$  (~3%)  $\Rightarrow$  περάτωση αλυσίδας



(γ)  $R_2SiO$ , ως ανάλογα των κετονών  $R_2CO$ , θα ονομάζοντο *σιλικοκετόνες*

$R_2Si=O \Rightarrow$  ο  $\pi$  δεσμός σχηματίζεται από επικάλυψη  $p - p$ . Το Si ανήκει στην 3η Περίοδο και έχει διάχυτα τροχιακά σθένους  $3p$ , με αποτέλεσμα η έκταση της επικάλυψης  $3p$  με το ανυβριδωμένο τροχιακό  $2p$  του οξυγόνου να είναι σχετικά μικρή και ο  $\pi$  δεσμός Si-O στο  $R_2Si=O$  να μην είναι σταθερός.

6. (α)  $B_{10}H_{14} + HC\equiv CH \rightarrow o-B_{10}C_2H_{12} + 2 H_2$  (σε  $Et_2S$  και στους  $90^\circ C$ )

(β) Τα *arachno*-καρβοράνια προκύπτουν από τα βοράνια  $B_nH_{n+6}$   
Γενικός τύπος *arachno*-καρβορανίων:  $B_{n-a}C_aH_{n+6-a}$

(γ)  $B_5CH_9$  : ανήκει στον γενικό τύπο  $B_{n-a}C_aH_{n+4-a}$ , δηλαδή υπάγεται στην κατηγορία των *nido*-καρβορανίων ( $H = B + 4$ ).

Ονομάζεται μονοκαρβα-*nido*-εξαβοράνιο-9