

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ «ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»

Θ Ε Μ Α Τ Α

1. Για τις ακόλουθες ομάδες, η τάση σχηματισμού γεφυρωτικών δομών είναι $PR_2^- > X^- > H^- > Ph^- > R^-$.

Προτείνετε και σχεδιάστε τις δομές των ενώσεων με τους εξής εμπειρικούς τύπους (α) $AlEt_2Ph$, (β) $B(i-Pr)_3$, (γ) $MgEtBr$ (σε αιθέρα), (δ) $AlHMe_2$, (ε) $BeMe_2$. Πώς ονομάζονται οι ενώσεις αυτές βάσει των μοριακών τους δομών; (X = αλογόνο, R = αλκύλιο).

2. Δίνονται τα μεταλλοκαρβονύλια $Mn_2(CO)_{10}$ και $Fe(CO)_5$, καθώς και οι υποκαταστάτες βουταδιένιο και κυκλοπενταδιενύλιο. Ποια μονοπυρηνικά μεταλλοκαρβονυλικά παράγωγα είναι πιθανά;

3. Θέλετε να παρασκευάσετε φερροκένιο και για το σκοπό αυτό χρειάζεστε C_5H_5Li . Στη διάθεσή σας βρίσκονται οι ουσίες: κανονικό βουτυλοχλωρίδιο, μεταλλικό λίθιο, πετρελαϊκός αιθέρας, χλωροφόρμιο, μονομερές κυκλοπενταδιένιο και τα αέρια άζωτο και αργό.

(α) Δώστε με χημικές εξισώσεις την πλήρη παρασκευαστική πορεία που θα ακολουθήσετε για να φθάσετε στο C_5H_5Li , επιλέγοντας τις απαραίτητες ουσίες από αυτές που δίνονται παραπάνω.

Δικαιολογήστε τις επιλογές σας, όπου χρειάζεται.

(β) Ονοματίστε τα κύρια προϊόντα των αντιδράσεων και περιγράψτε σε 10-12 το πολύ σειρές τη δομή τους και τον χαρακτήρα του δεσμού μετάλλου – άνθρακα.

4. Το μονοξείδιο του άνθρακα, σε αρκετές περιπτώσεις παρασκευής μεταλλοκαρβονυλίων, δρα ταυτόχρονα ως αντιδρών και ως αναγωγικό. Δίνονται οι ουσίες: Re_2O_7 , CO, Cl_2 , Na, H_3PO_4 .

Χρησιμοποιώντας τις ουσίες αυτές, δώστε με χημικές εξισώσεις τον τρόπο παρασκευής των εξής απλούστερων ενώσεων του ρηνίου:

(α) δυαδική καρβονυλική ένωση,

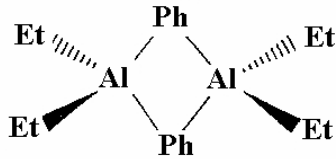
(β) ρηνιοκαρβονυλικό ανιόν,

(γ) ρηνιοκαρβονυλικό υδρίδιο,

(δ) ρηνιοκαρβονυλικό χλωρίδιο

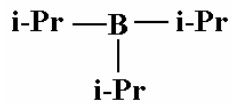
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) Δεσμοί ηλεκτρονικού ελλείμματος (εντοπισμένοι πολυκεντρικοί δεσμοί)



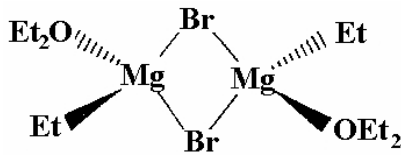
Διμερισμός μέσω γεφυρών Ph (βάσει της δεδομένης κατάταξης των ομάδων).
Όνομα: Διμερές διαιθυλοφαινυλοαργίλιο ή δι-μ-φαινυλο-τετρααιθυλοδιαργίλιο

(β) sp^2 υβριδισμός του B, συνεπώς, μόριο επίπεδο τριγωνικό, μονομερές



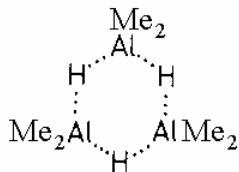
Όνομα: τρι(ισοπροπυλο)βόριο.

(γ) sp^3 υβριδισμός του Mg (τετραεδρική συμμετρία γύρω από κάθε άτομο Mg)



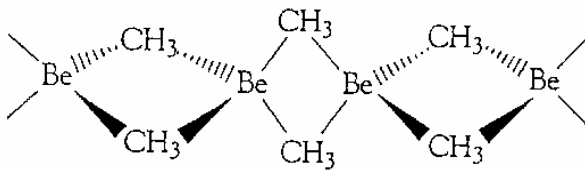
Όνομα: αιθυλομαγνησιοβρωμίδιο (διμερές, διαθερίτης)

(δ)



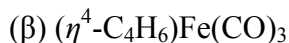
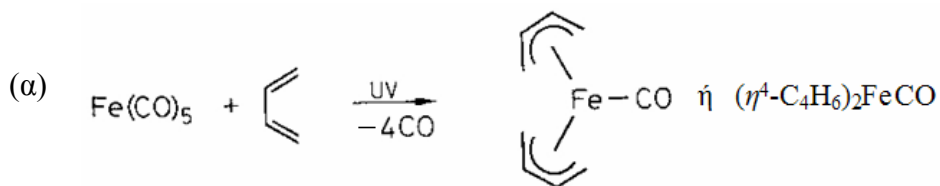
Όνομα: Διμεθυλο-αργιλιούδριδιο (τριμερές)

(ε)



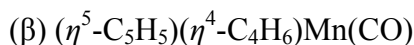
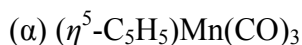
Όνομα: Πολυμερές διμεθυλοβηρύλλιο $[Be(CH_3)_2]_x$

2. Με βουταδιένιο (κανόνας 18 e)



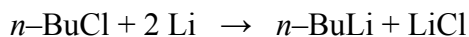
Το Mn, με 7 e σθένους, δεν μπορεί να δώσει μονοπυρηνικό καρβονυλικό σύμπλοκο με βουταδιένιο (δεν συμπληρώνεται ο αριθμός των 18 e)

Με κυκλοπενταδιένιο



Ο Fe, με 8 e σθένους, δεν μπορεί να δώσει *μονοπυρηνικό* καρβονυλικό σύμπλοκο με κυκλοπενταδιενύλιο (δεν συμπληρώνεται ο αριθμός των 18 e)

3. Κανονικό βουτυλοχλωρίδιο = $n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} = n\text{-BuCl}$



Η αντίδραση γίνεται σε πετρελαϊκό αιθέρα που είναι αδρανής διαλύτης. Το CHCl_3 , ως διαλύτης, θα αντιδρούσε με το Li, το $n\text{-BuLi}$ και το LiCp. Χρησιμοποιούμε το Ar ως προστατευτικό αέριο, επειδή είναι πιο αδρανές και βαρύτερο από το $\text{N}_2(\text{g})$.



Προτεινόμενη δομή ανακλίντρου ή οκταέδρου για τα 6 άτομα Li

Οι ομάδες R συνδέονται ταυτόχρονα με τρία άτομα Li.

Οι δεσμοί μετάλλου – άνθρακα σε τέτοια πολυπυρηνικά συστήματα είναι μη εντοπισμένοι και ερμηνεύονται από τη θεωρία MO (απεντοπισμός των ηλεκτρονίων των sp^3 υβριδικών τροχιακών των ατόμων C στο cluster που σχηματίζουν τα άτομα Li).

Εναλλακτικά (θεωρία δεσμού σθένους) έχουμε ιοντικό δεσμό ανάμεσα στα θετικά φορτισμένα πολύεδρα Li_6 και τις οργανικές ομάδες που βρίσκονται υπό μορφή καρβανιόντων. Ο δεσμός όμως αυτός έχει σημαντικά ποσοστά ομοιοπολικού χαρακτήρα.

$\text{CpLi} =$ κυκλοπενταδιενίδιο του λιθίου,

Το ανιόν C_5H_5^- (Cp^-) έχει 6π ηλεκτρόνια και είναι αρωματικό σύστημα, οπότε ως ανιόν σταθεροποιείται αρκετά.

4. Το ρήνιο, Re, ανήκει στην ομάδα του μαγγανίου, Mn, δηλαδή στην Ομάδα 7 και το απλούστερο δυαδικό καρβονύλιό του είναι το $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

