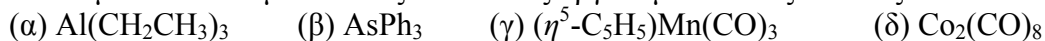


**ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ
«ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»**

Θ Ε Μ Α Τ Α

1. Ονοματίστε καθεμία από τις ακόλουθες οργανομεταλλικές ενώσεις:



2. Γράψτε τον χημικό τύπο για καθεμία από τις ενώσεις:

(α) κυκλοπενταδιενίδιο του λιθίου

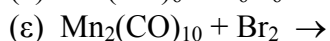
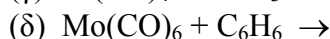
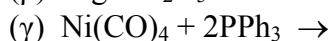
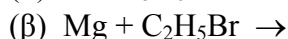
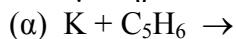
(β) δι-μ-φαινυλο-τετρααιθυλοδιαργίλιο

(γ) (εξααπτοβενζόλιο)(τετρααπτο-κυκλοεξα-1,3-διενιο)σίδηρος

(δ) εξααπτοβενζόλιο-τρικαρβονυλο-μολυβδένιο

3. Εξηγήστε ποια είναι η απλούστερη δυαδική καρβονυλική ένωση του σιδήρου και πώς παρασκευάζεται; Περιγράψτε και σχεδιάστε τη δομή της ένωσης.

4. Συμπληρώστε τις ακόλουθες αντιδράσεις:



5. Περιγράψτε τη δομή του $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ και τον τρόπο σχηματισμού των δεσμών Be–C. (Αναφέρετε τον τύπο υβριδισμού των ατόμων Be και C και σχεδιάστε την εν λόγω δομή με τις αντίστοιχες επικαλύψεις των υβριδικών τροχιακών).

6. Διατυπώστε με ένα παράδειγμα την υδροβορίωση Brown. Ποια είναι τα κύρια χαρακτηριστικά της αντίδρασης υδροβορίωσης;

7. Αναφέρετε: (α) τα τρία οργανοχλωροσιλάνια (τύπος και όνομα) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σιλικονών (σχηματισμός αλυσίδας, διακλάδωση, περάτωση αλυσίδας),
(β) πέντε βασικά πλεονεκτήματα των σιλικονών

8. Αν ισχύει ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων για την οργανομεταλλική ένωση $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$, βρείτε την τάξη του δεσμού Mo–Mo και σχεδιάστε τη δομή του συμπλόκου. (Το Mo ανήκει στην ομάδα του Cr).

9. Πώς παρασκευάζεται το φερροκένιο; Ποιο είναι το συστηματικό του όνομα; Σχεδιάστε τη δομή του και δώστε ένα παράδειγμα αρωματικής υποκατάστασης, αναγράφοντας τη σχετική χημική εξίσωση.

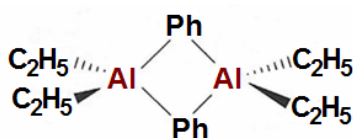
10. Αναφέρετε μία σημαντική βιομηχανική διαδικασία στην οποία να χρησιμοποιείται ως καταλύτης κάποια οργανομεταλλική ένωση. Δώστε τον τύπο του καταλύτη, την πρώτη ύλη και το παραγόμενο προϊόν.

Γράφете ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!
Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν.
Καλή επιτυχία.

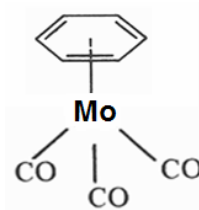
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) Τριαιθυλοαργίλιο
 (β) Τριφαινυλοαρσάνιο
 (γ) Πεντααπτοκυκλοπενταδιενυλο-τρικαρβονυλο-μαγγάνιο(I)
 (δ) Οκτακαρβονυλοδικοβάλτιο

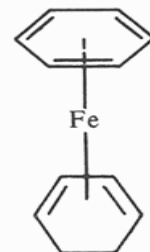
2. (α) LiC_5H_5
 (β) $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4(\mu\text{-Ph})_2$
 (γ) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$
 (δ) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$



(β)

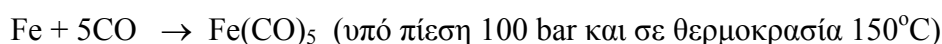


(γ)

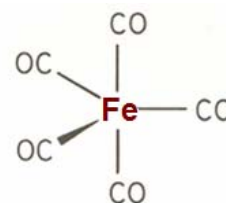


(δ)

3. Ο σίδηρος ανήκει στην Ομάδα 8 \Rightarrow το άτομο Fe διαθέτει 8 d ηλεκτρόνια \Rightarrow Κανόνας EAN \Rightarrow χρειαζόμαστε 10 ηλεκτρόνια. Κάθε ομάδα CO προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων \Rightarrow απαιτούνται 5 ομάδες CO \Rightarrow η απλούστερη δυαδική καρβονυλική ένωση του σιδήρου είναι $\text{Fe}(\text{CO})_5$
 Σύνθεση $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

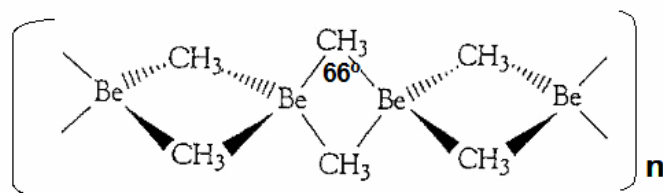


Η ένωση είναι του τύπου AB_5 (δεν υπάρχουν μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη γύρω από το κεντρικό άτομο)
 \Rightarrow μοριακή γεωμετρία, τριγωνική διπυραμιδική



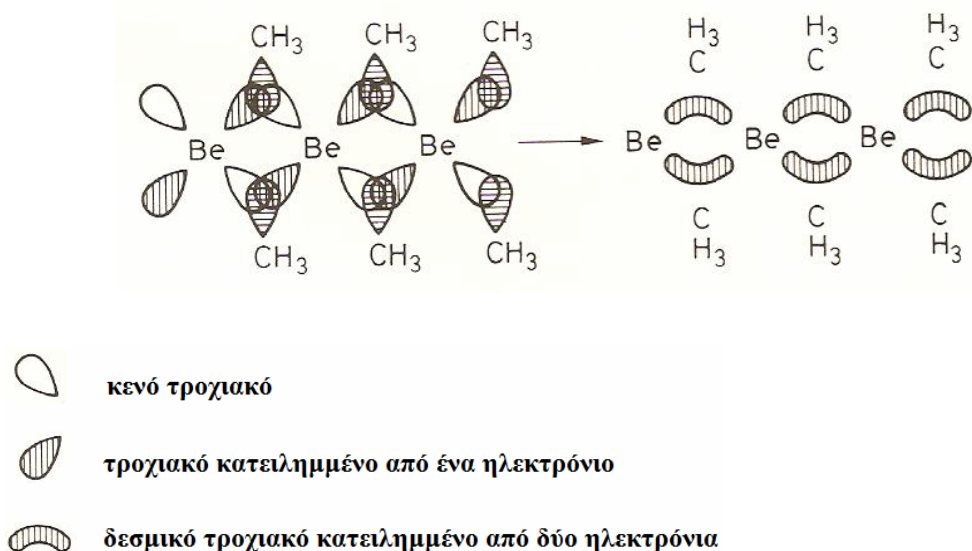
4. (α) $2\text{K} + 2\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow 2\text{KC}_5\text{H}_5 + \text{H}_2$
 (β) $\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$
 (γ) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + 2\text{PPh}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 + 2\text{CO}$
 (δ) $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3 + 3\text{CO}$
 (ε) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$

5. Το $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ είναι πολυμερές, όπως και το BeCl_2 . Η δομή του $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ είναι

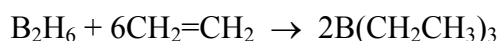


Επειδή γύρω από κάθε άτομο Be και κάθε άτομο C υπάρχουν 4 δεσμοί και καθόλου μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη, ο υβριδισμός και των δύο ατόμων Be και C είναι του τύπου sp^3 . Για τον σχηματισμό των δεσμών Be–C, το Be διαθέτει 4 υβριδικά τροχιακά sp^3 , με τα δύο εξ αυτών να κατέχονται από 1 e το καθένα, δεδομένου ότι το Be ως στοιχείο της Ομάδας II διαθέτει δύο e σθένους. Το άτομο C της ομάδας CH_3 διαθέτει επίσης 4 sp^3 υβριδικά τροχιακά, εκ των οποίων τα 3 είναι κατειλημμένα (3 δεσμοί C–H) και το τέταρτο ημικατειλημμένο. Το τροχιακό αυτό επικαλύπτεται ταυτόχρονα με δύο τροχιακά δύο γειτονικών ατόμων Be, εκ των οποίων το ένα είναι

τελείως κενό και το άλλο ημικατειλημμένο. Δημιουργούνται έτσι δύο δεσμοί (ή γέφυρες) τριών κέντρων και δύο ηλεκτρονίων. Η εικόνα μπορεί να περιγραφεί σχηματικά ως εξής:

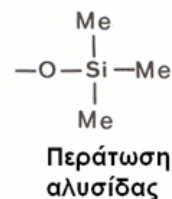
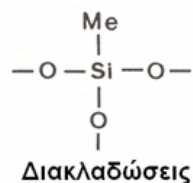
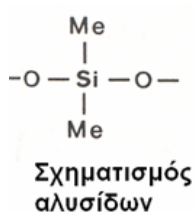


6. Πρόκειται για αντίδραση παρεμβολής της αλκενικής ομάδας στον δεσμό B–H ενός βορανίου:



Χαρακτηριστικά: (α) τοποεκλεκτική (regioselective) Ακολουθεί κατεύθυνση Anti-Markovnikov (το H του δεσμού B–H προστίθεται στον C του διπλού δεσμού με τα λιγότερα άτομα H)
 (β) Στερεοεκλεκτική (stereoselective): *cis* προσθήκη (προσθήκη της ομάδας B–H στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού)
 (γ) Αντιστρεπτή (reversible) \Rightarrow ισομερείωση ολεφινών (π.χ., από την ολεφίνη $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ μπορούμε να λάβουμε την ισομερή της $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)

7. Σχηματισμός αλυσίδας: Me_2SiCl_2 (διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο)
 Σχηματισμός διακλάδωσης: MeSiCl_3 (μεθυλοτριχλωροσιλάνιο)
 Περάτωση αλυσίδας: Me_3SiCl (τριμεθυλοχλωροσιλάνιο)



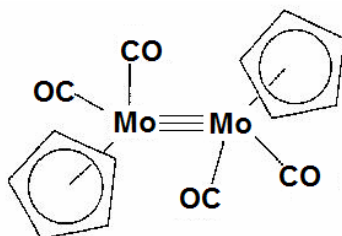
(β) Βασικά πλεονεκτήματα των σιλικονών:

- Εξαιρετική θερμική σταθερότητα
- Αντοχή στην οξείδωση
- Ελάχιστη θερμική εξάρτηση ιξώδους (εφαρμογή ως λιπαντικά)
- Καλές διηλεκτρικές ιδιότητες
- Υδρόφοβες ιδιότητες
- Φυσιολογικά αβλαβείς (εφαρμογή στην πλαστική χειρουργική)

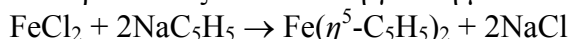
8. Για κάθε μεταλλικό κέντρο (άτομο Mo) έχουμε:

Mo: Ομάδα 6 \Rightarrow το κάθε άτομο Mo διαθέτει 6 d ηλεκτρόνια \Rightarrow Κανόνας EAN \Rightarrow χρειαζόμαστε 12 ηλεκτρόνια. Κάθε ομάδα CO προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό μέταλλο \Rightarrow οι 2 ομάδες CO προσφέρουν $2 \times 2 = 4$ ηλεκτρόνια και η ομάδα $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ προσφέρει 5 ηλεκτρόνια \Rightarrow συνολικά, για κάθε άτομο Mo συγκεντρώνουμε $6 + 4 + 5 = 15$ ηλεκτρόνια \Rightarrow μέχρι τα 18 απαιτούνται 3 ηλεκτρόνια

Άρα, ο δεσμός Mo–Mo θα πρέπει να είναι τριπλός.

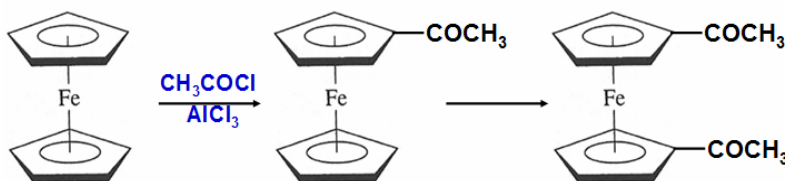


9. Το φερροκένιο παρασκευάζεται κατά τη γενική μέθοδο παρασκευής μεταλλοκενίων:

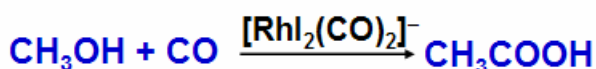


Το συστηματικό του όνομα είναι δις(πεντααπτοκυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος(II)

Παράδειγμα αρωματικής υποκατάστασης (ακυλίωση Friedel-Crafts):



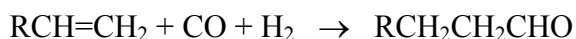
10. 1. Σύνθεση οξικού οξέος (μέθοδος Monsanto): καταλύτης $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$



2. Πολυμερισμός αλκενίων (Μέθοδος Ziegler – Natta: καταλύτης $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 + \text{TiCl}_4$)
αιθυλένιο ή προπυλένιο \Rightarrow πολυαιθυλένιο (πολυπροπυλένιο)

3. Υδρογόνωση αλκενίων (καταλύτης Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$)
π.χ. αιθυλένιο \Rightarrow αιθάνιο

4. Υδροφορμυλίωση (προσθήκη CO και H_2 σε αλκένια παρουσία $\text{Co}_2(\text{CO})_8$)



\Rightarrow παραγωγή αλδευδών \Rightarrow αλκοόλες \Rightarrow διαλύτες, πλαστικοποιητές, απορρυπαντικά ...