

**ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ
«ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»**

Θ Ε Μ Α Τ Α

1. (I) Ποιες από τις ακόλουθες ενώσεις είναι οργανομεταλλικές και σε ποια κατηγορία οργανομεταλλικών ανήκουν;

(α) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (β) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (γ) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$ (δ) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (ε) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$

(II) Δώστε τα ονόματα των οργανομεταλλικών ενώσεων.

2. Τι ονομάζουμε οξειδωτική προσθήκη; Δώστε ένα παράδειγμα οξειδωτικής προσθήκης με οργανομεταλλικές ενώσεις διατυπώνοντας και την αντίστοιχη χημική εξίσωση.

3. (α) Τι ονομάζουμε π-οξύτητα στην Οργανομεταλλική Χημεία;

(β) Σε ποιο από τα δύο σύμπλοκα $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMe})_2$ και $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCl}_3)_2$ ο φωσφινικός υποκαταστάτης εμφανίζει μεγαλύτερη π-οξύτητα;

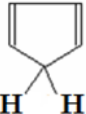
4. Συμπληρώστε τις ακόλουθες αντιδράσεις:

(α) πεντακαρβονύλιο του σιδήρου + κυκλοοκτατετραένιο \rightarrow

(β) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{περίσσεια } \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

(γ) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow$

(δ) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na} \rightarrow$

(ε) $\text{Li} +$  \rightarrow

5. (α) Τι ονομάζουμε υδροφορμυλίωση; Διατυπώστε την αντίστοιχη χημική εξίσωση.

(β) Πώς ονομάζεται ο καταλύτης υδροφορμυλίωσης και πώς αντιδρά με υδρογόνο;

Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!

Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν.

☺ Καλή επιτυχία.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (I) (α) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: Μη οργανομεταλλική ένωση, διότι δεν υπάρχει ούτε ένας δεσμός μεταξύ Si C (το Si συνδέεται με τα άτομα O)

(β) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: Μη οργανομεταλλική ένωση, διότι δεν υπάρχει δεσμός μεταξύ μετάλλου ή μεταλλοειδούς με C (το S που συνδέεται με τα δύο άτομα C είναι αμέταλλο).

(γ) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$: Οργανομεταλλική ένωση, το Mo συνδέεται με τα άτομα C των βενζολικών δακτυλίων. Ανήκει στα αρένια που είναι ενώσεις σάντουιτς (Σελ. 49).

(δ) $\text{HMn}(\text{CO})_5$: Οργανομεταλλική ένωση, διότι Mn συνδέεται με τα άτομα C των καρβονυλομάδων. Ανήκει στα μεταλλοκαρβονυλικά υδρίδια.

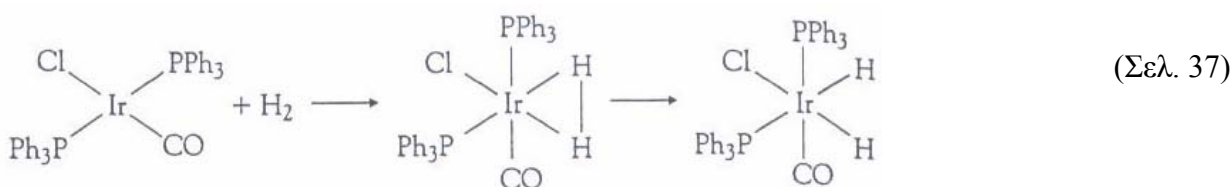
(ε) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$: Οργανομεταλλική ένωση, διότι Mg συνδέεται με άτομο C της βουτυλομάδας. Ανήκει στην κατηγορία των ενώσεων Grignard.

(II) (γ) δις(εξαπτο-βενζόλιο)μολυβδένιο(0)

(δ) υδριδοπεντακαρβονυλομαγγάνιο(I)

(ε) *n*-βουτυλομαγνησιοβρωμίδιο ή βρωμίδιο του βουτυλομαγνησίου (Σελ. 11)

2. Οξειδωτική προσθήκη είναι ένας τύπος χημικής αντίδρασης, κατά την οποία ένας υποκαταστάτης ενώνεται με το κεντρικό άτομο M μιας ένωσης αυξάνοντας τον αριθμό οξείδωσης του M κατά 2 μονάδες. Κλασικό παράδειγμα στην Οργανομεταλλική Χημεία αποτελεί η προσθήκη H_2 στο σύμπλοκο Vaska $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$:

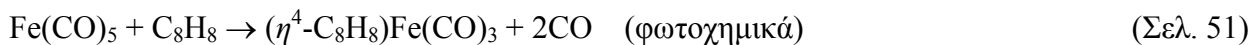


3. (α) Στην Οργανομεταλλική Χημεία, όταν ένα μεταβατικό μέταλλο συνδέεται με υποκαταστάτες (L), όπως CO, PR_3 (φωσφίνες), ολεφίνες κ.λπ., τότε το μέταλλο δέχεται ηλεκτρονική πυκνότητα από αυτούς τους L, αλλά ταυτόχρονα επιστρέφει ηλεκτρονική πυκνότητα στους L από συμπληρωμένα *d* τροχιακά σε κενά (συνήθως *π* αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, MO) των L. Δηλαδή, ένας τέτοιος L δρα ταυτόχρονα και ως βάση και ως οξύ κατά Lewis. Η ικανότητα ενός L να δρα ως οξύ κατά Lewis, δεχόμενο ηλεκτρονική πυκνότητα από το μέταλλο σε κενό MO του τύπου *π*, ονομάζεται *π* οξύτητα.

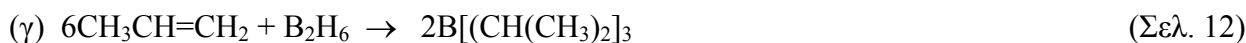
Σε μια φωσφίνη PX_3 , η οξύτητα αυξάνεται προφανώς όταν οι ομάδες X έλκουν ηλεκτρόνια. Επειδή το Cl είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό από την ομάδα CH_3 , στο σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCl}_3)_2$, ο φωσφινικός υποκαταστάτης (PCl_3) θα εμφανίζει μεγαλύτερη *π* οξύτητα και ο δεσμός Ir-P στο

σύμπλοκο αυτό θα ισχυροποιείται σε σχέση με τον δεσμό Ir-P στο σύμπλοκο $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMe})_2$ (Σελ. 38).

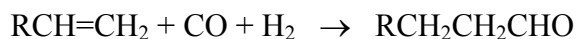
4. (α) πεντακαρβονύλιο του σιδήρου + κυκλοοκτατετραένιο \rightarrow



(β) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{περίσσεια } \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiOH} + \text{HCl}$



5. (α) Υδροφορμυλίωση είναι η καταλυτική αντίδραση προσθήκης CO και H_2 σε αλκένια προς σχηματισμό αλδευδών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία:



(β) Ο καταλύτης υδροφορμυλίωσης είναι το οκτακαρβονυλοδικοβάλτιο, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, το οποίο αντιδρά με H_2 προς σχηματισμό υδριδίου:

