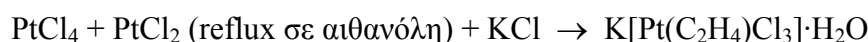


**ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ
«ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»**

Θ Ε Μ Α Τ Α

1. Αναφέρετε δύο σημαντικές διαφορές που κάνουν την Οργανομεταλλική Χημεία να ξεχωρίζει από την κλασική Ανόργανη και Οργανική Χημεία. Δώστε από ένα παράδειγμα.

2. Το 1827, ο Δανός Χημικός W.C. Zeise παρασκεύασε το πρώτο ολεφινικό σύμπλοκο, το γνωστό ως Άλας του Zeise, κατά τη (μη στοιχειομετρική) αντίδραση

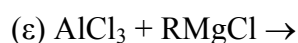
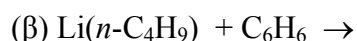


Η δομή του συμπλόκου έγινε γνωστή σχεδόν 150 (!) χρόνια αργότερα. Σχεδιάστε τη δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ και περιγράψτε εν συντομία τον σχηματισμό του δεσμού Pt-C₂H₄.

3. (α) Διατυπώστε την πλέον συνηθισμένη χημική εξίσωση παρασκευής του φεροκενίου

(β) Αναφέρετε και σχεδιάστε δύο τύπους διαμόρφωσης (conformations) του φεροκενίου, ένα για την αέρια φάση και έναν για τη στερεά φάση.

4. (I) Συμπληρώστε τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



(II) Ποια είναι η δομή και η σπουδαιότητα του προϊόντος της εξίσωσης (α);

5. Πώς ερμηνεύεται ο σχηματισμός δεσμών στο $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$;

Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά!

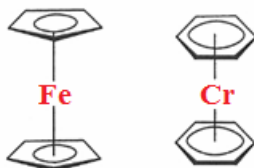
Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!

Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν.

☺ Καλή επιτυχία.

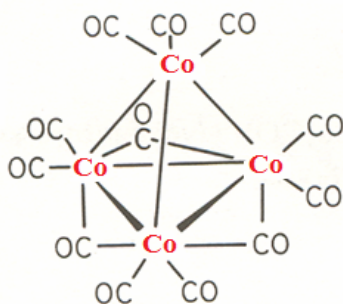
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) Ενώσεις sandwich : Ενώσεις αποτελούμενες από απεντοπισμένα π συστήματα οργανικών υποκαταστατών, με το μέταλλο ανάμεσά τους εν είδει σάντουιτς:



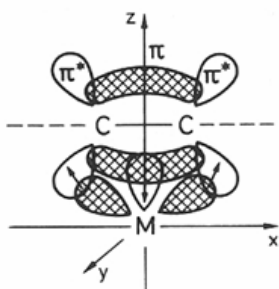
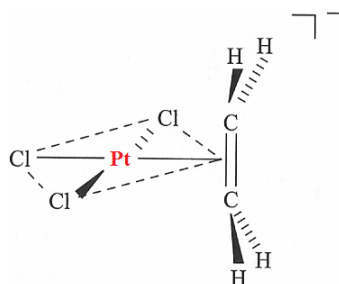
(β) Ενώσεις με μεταλλικά cluster (βοτρυοειδείς ενώσεις)

2, 3 ή περισσότερα άτομα μετάλλου (M), που φέρουν υποκαταστάτες κυρίως ομάδες CO, συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς M–M (απλούς, διπλούς, τριπλούς ή τετραπλούς):



2. Δομή του συμπλόκου

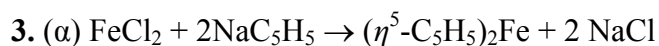
Επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του Pt^{2+}



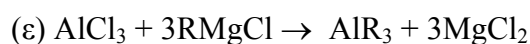
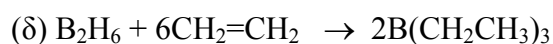
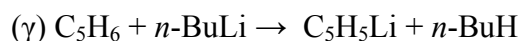
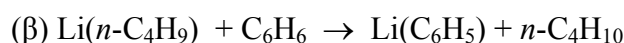
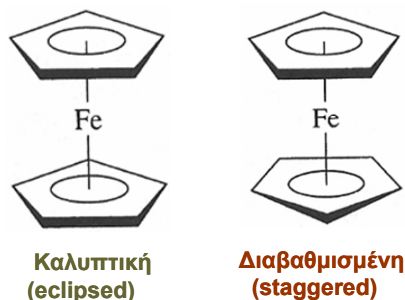
Τρόπος σχηματισμού του δεσμού μετάλλου – ολεφίνης

Ουσιαστικά πρόκειται περί διπλού δεσμού μεταξύ μετάλλου και αιθυλενίου. Η σ συνιστώσα του δεσμού προκύπτει από την επικάλυψη κενού d τροχιακού του κεντρικού μετάλλου με το ένα τμήμα του πλήρους δεσμικού τροχιακού του αιθυλενίου (ligand to metal donation).

Η π συνιστώσα του δεσμού προκύπτει από επικάλυψη δύο λοβών των κενών αντιδεσμικών π^* μοριακών τροχιακών του αιθυλενίου με λοβούς κατειλημμένων d τροχιακών του μετάλλου (metal to ligand donation, back bonding)



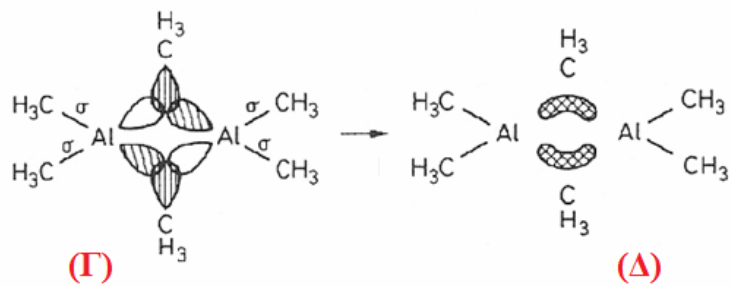
(β) Σε αέρια φάση οι δύο κυκλοπενταδιενυλικοί δακτύλιοι έχουν διαμόρφωση καλυπτική. Σε στερεά φάση, η πιο γνωστή διαμόρφωση είναι η διαβαθμισμένη:






(II) Το $\text{Li}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$, γνωστό ως “BuLi”, είναι τετραμερές, $(n\text{-BuLi})_4$, σε THF και Et_2O και εξαμερές, $(n\text{-BuLi})_6$, σε υδρογονάνθρακες(RH).

Γενικώς, τα LiR (ιδίως LiCH_3 ή MeLi και $\text{Li}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$ ή BuLi) είναι πολύ σημαντικά ως συνθετικά αντιδραστήρια. Είναι ανάλογα των αντιδραστηρίων Grignard, αλλά δραστικότερα από αυτά.

5. Το κάθε άτομο Al διαθέτει 4 sp^3 υβριδικά τροχιακά με τα τρία εξ αυτών ημι-κατειλημμένα και ένα τελείως κενό τροχιακό (Σχήμα Α). Σε κάθε μεθυλομάδα, το άτομο C διαθέτει 4 sp^3 υβριδικά ημι-κατειλημμένα τροχιακά. Έτσι, σχηματίζει τρεις σ δεσμούς με ισάριθμα άτομα H, ενώ ένα τροχιακό παραμένει ημι-κατειλημμένο (Σχήμα Β). Από πλευράς αργιλίου, καθένα από τα δύο άτομα σχηματίζει δύο σ δεσμούς με δύο μεθυλομάδες, αφήνοντας ένα ημι-κατειλημμένο τροχιακό και ένα τελείως κενό. Οι τέσσερις συνολικά μεθυλομάδες που συνδέονται με αυτό τον τρόπο αποτελούν τις τέσσερις ακραίες μεθυλομάδες που βλέπουμε στο Σχήμα (Γ). Στο ίδιο Σχήμα βλέπουμε την επικάλυψη των υπόλοιπων δύο τροχιακών σθένους καθενός ατόμου Al με το ημι-κατειλημμένο τροχιακό μιας γεφυρωτικής μεθυλομάδας. Έτσι, σχηματίζονται δύο δεσμοί τριών κέντρων – δύο ηλεκτρονίων ($\text{Al} \dots \text{CH}_3 \dots \text{Al}$). Τα δεσμικά τροχιακά που προκύπτουν έχουν σχήμα μπανάνας (Σχήμα Γ).



-  κενά τροχιακά
-  τροχιακά κατειλημένα από 1 ηλεκτρόνιο
-  τροχιακά κατειλημένα από 2 ηλεκτρόνια