

**ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ  
«ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»**

**Θ Ε Μ Α Τ Α**

1. Ποια από τα μέταλλα Mg, Mo, Mn, Sn, Sr, Zn μπορούν να σχηματίσουν καρβονυλικά σύμπλοκα; Γιατί;
2. Ποια είναι η αιτία πολυμερισμού των ενώσεων LiR;
3. (α) Τι είναι η μέθοδος Monsanto και ποια η σημασία της; (Διατυπώστε τη σχετική χημική εξίσωση).  
(β) Ποιος είναι ο χημικός τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη; Ισχύει γι' αυτόν ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων; Τι ονομάζουμε οξειδωτική προσθήκη;
4. Ποια κοινή εφαρμογή έχουν οι ενώσεις RMgX και RLi; Σε τι διαφέρουν αυτές ως προς τη δραστηριότητα; Διατυπώστε μια αντίδραση που να δείχνει αυτή τη διαφορά δραστηριότητας.
5. (α) Τι ονομάζουμε υδροφορμυλίωση; Αναγράψτε μια γενική χημική εξίσωση.  
(β) Δώστε το όνομα του καταλύτη που χρησιμοποιούμε στην υδροφορμυλίωση και σχεδιάστε τη δομή του. Ποιο είναι το απλούστερο υδρίδιο που μπορεί να προέλθει από αυτόν;
6. Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του φερροκενίου εμφανίζει μία μόνο κορυφή. Εξηγήστε.
7. Διατυπώστε τις χημικές εξισώσεις παρασκευής τριαιθυλοβορίου με τη μέθοδο Brown και τη μέθοδο Grignard.
8. Ποια από τα καρβονύλια του σιδήρου δεν μπορούν να υπάρχουν;  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2+}$ . Εξηγήστε.
9. Ποιο είναι το άλας του Zeise; (Δομή). Ποια είναι η σημασία αυτού του άλατος; Πώς σχηματίζεται ο δεσμός μετάλλου – οργανικού υποκαταστάτη;
10. Ο σιλοξανικός σκελετός αποτελεί κοινό γνώρισμα όλων των σιλικονών. (α) Διατυπώστε τις χημικές εξισώσεις σχηματισμού του απλούστερου σιλοξανικού σκελετού. (β) Η αρχική ένωση εν προκειμένω αποτελεί προϊόν της μεθόδου Rochow. Ποια είναι τα άλλα δύο σημαντικά προϊόντα αυτής της μεθόδου; Πώς ονομάζονται οι τρεις ενώσεις;

Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά!  
Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!  
**Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν αξιολογούνται.**  
☺ Καλή επιτυχία.

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Μόνο τα μεταβατικά μέταλλα που διαθέτουν *ταυτόχρονα* πλήρη και κενά *d* τροχιακά μπορούν να σχηματίσουν καρβονυλικά σύμπλοκα, διότι ο δεσμός M–CO προϋποθέτει όχι μόνο προσφορά ηλεκτρονικού ζεύγους από το CO προς το μέταλλο, αλλά **κυρίως** επιστροφή ηλεκτρονικής πυκνότητας από τροχιακά σθένους του μετάλλου, κατάλληλης ενέργειας και συμμετρίας (σχηματισμός του back bonding).

Αυτή τη δεύτερη προϋπόθεση πληρούν μόνο τα μεταβατικά μέταλλα. Έτσι, από τα δεδομένα μέταλλα αποκλείουμε τα Mg, Sn και Sr ως μη μεταβατικά, αλλά και τον Zn που δεν διαθέτει κενά τροχιακά σθένους για την πρώτη συνιστώσα του δεσμού M–CO. Η απάντηση λοιπόν είναι, τα μέταλλα Mo και Mn.

2. Σε ένα απλό μόριο LiR, ο αριθμός των *e* σθένους είναι πολύ μικρός για να συμπληρώσει όλα τα διαθέσιμα τροχιακά σθένους του Li προς σχηματισμό δεσμών  $2K - 2e$ .

⇒ Στα ολιγομερή (LiR)<sub>n</sub>, το έλλειμμα αυτό σε *e* αντιμετωπίζεται με τον σχηματισμό δεσμών πολλών κέντρων, π.χ.  $4K - 2e$  (Εδώ τα *e* είναι περιζήτητα !)

3. (α) Είναι μια καταλυτική μέθοδος παραγωγής οξικού οξέος μέσω της καρβονυλίωσης της μεθανόλης. Η σημασία της είναι μεγάλη, δεδομένου ότι το οξικό οξύ, κύριο προϊόν της χημικής βιομηχανίας, παράγεται σε τεράστιες ποσότητες μέσω αυτής της μεθόδου.



(β) Καταλύτης:  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ . Το Rh ανήκει στην ομάδα του κοβαλτίου (Ομάδα 9) και συνεπώς διαθέτει 9 ηλεκτρόνια σθένους. Κάθε άτομο I διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο και κάθε ομάδα CO είναι δότης δύο ηλεκτρονίων. Λαμβάνοντας υπόψη και το φορτίο  $-1$ , έχουμε συνολικά:  $9 + 2(1) + 2(2) + 1 = 16$  ηλεκτρόνια σθένους για το Rh. Συνεπώς, δεν ισχύει ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων.

Οξειδωτική προσθήκη είναι η σύνταξη μιας ένωσης σε ένα μεταλλικό κέντρο με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού οξειδωσης του μετάλλου κατά δύο μονάδες. Εν προκειμένω, προστίθεται  $\text{CH}_3\text{I}$  στον καταλύτη  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ .

4. Και οι δύο κατηγορίες ενώσεων αποτελούν χρήσιμα *αλκυλιωτικά μέσα*:

Το Li είναι το πλέον αναγωγικό μέταλλο και οι ενώσεις RLi είναι πιο δραστικές από τις ενώσεις RMgX. Οι τελευταίες, κατά τις αλκυλιώσεις, δεν παράγουν στο τέλος άλατα, π.χ.

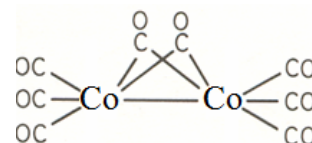


Η ίδια αντίδραση, με περίσσεια RLi, οδηγεί στο άλας  $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]^- \text{Li}^+$

5. (α) Υδροφορμυλίωση είναι η ταυτόχρονη προσθήκη CO και H<sub>2</sub> σε ένα διπλό δεσμό ολεφίνης παρουσία καταλύτη:



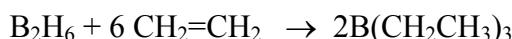
(β) Καταλύτης:  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  οκτακαρβονύλιο του δικοβαλτίου(0)



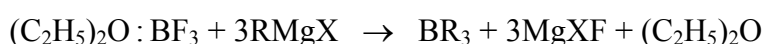
Το απλούστερο υδρίδιο είναι το  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ : Τετρακαρβονυλο-υδρίδιο του κοβαλτίου(-1)

6. Στο φερροκένιο,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ , ο Fe συνδέεται και με τα πέντε άτομα C κάθε δακτυλίου  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Αν οι δύο δακτύλιοι ήταν ακίνητοι σε τυχαίες θέσεις, τότε θα είχαμε διαφορετικά περιβάλλοντα για τα άτομα H και θα καταγράφονταν περισσότερα του ενός σήματα. Επειδή όμως οι δακτύλιοι περιστρέφονται ταχύτατα ο ένας σε σχέση με τον άλλο (fluxionality), το πείραμα NMR δεν προλαβαίνει να διακρίνει καθένα από τα διαφορετικά περιβάλλοντα των υδρογονοατόμων και έτσι δίνει ένα μοναδικό σήμα και για τα δέκα άτομα H.

7. (α) Υδροβορίωση Brown (παρεμβολής της αλκενικής ομάδας ανάμεσα στο δεσμό B–H)



(β) Μέσω αντίδρασης Grignard



(X = αλογόνο)

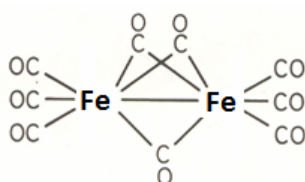
8. Εφαρμογή του κανόνα του EAN (Effective Atomic Number ή κανόνα των 18 ηλεκτρονίων)

Fe 8η Ομάδα  $\Rightarrow$  8 d ηλεκτρόνια.

Κάθε ομάδα CO είναι δότης 2 ηλεκτρονίων  $\Rightarrow$  οι ομάδες CO παρέχουν  $4 \times 2 = 8$  ηλεκτρόνια. το Στο ανιόν  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  υπάρχουν και 2 ηλεκτρόνια από το διπλό αρνητικό φορτίο  $\Rightarrow$  συνολικά έχουμε  $8 + 8 + 2 = 18$  e. Επομένως, το ανιόν  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  μπορεί να υφίσταται.

Με τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε ότι το  $\text{Fe}(\text{CO})_6$ , με 20 e σθένους για το άτομο Fe δεν έχει πιθανότητες ύπαρξης. Το αυτό ισχύει και για το κατιόν  $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2+}$  με 16 e σθένους.

Το  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  έχει την ακόλουθη δομή:



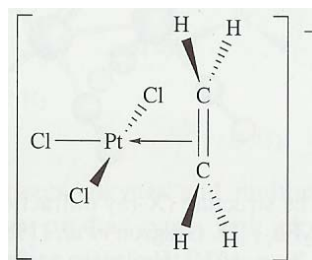
Για το κάθε άτομο Fe ισχύει, ως προς τον κανόνα του EAN:

Fe 8η Ομάδα  $\Rightarrow$  8 d ηλεκτρόνια, +  $(3 \times 2 = 6$  e για τις τερματικές ομάδες CO) +  $(3 \times 1 = 3$  e για τις γεφυρωτικές ομάδες CO) + 1 e (από τον δεσμό Fe – Fe) = 18 e. Άρα, η ένωση αυτή πιθανόν να υπάρχει.

9. Το άλας του Zeise,  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 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 μετάλλου – ολεφίνης.

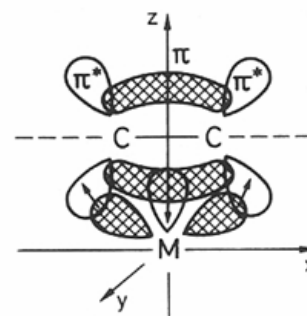
Η δομή του συμπλόκου ανιόντος εικονίζεται παραπλεύρως.

Ο υποκαταστάτης αιθένιο,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , είναι τοποθετημένος κάθετα στην υπόλοιπη τετραγωνική διάταξη  $\text{PtCl}_3$ , ελαχιστοποιώντας έτσι τις στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις.



Σχηματισμός του δεσμού μετάλλου – ολεφίνης:

Η ολεφίνη παρέχει ηλεκτρονική πυκνότητα από τον  $\pi$ -δεσμό ( $\pi$ -δεσμικό μοριακό τροχιακό) σε κενό d τροχιακό του μετάλλου και το μέταλλο επιστρέφει ηλεκτρονική πυκνότητα σε κενό  $\pi^*$  αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό της ολεφίνης (back-bonding).



10. (α)  $2\text{Me}_3\text{SiCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Me}_3\text{SiOH} + 2\text{HCl}$  (υδρόλυση του δεσμού Si – Cl)

$2\text{Me}_3\text{SiOH} \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (συμπύκνωση)

Si–O–Si σιλοξανικός σκελετός

(β)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  = χλωροτριμεθυλοσιλάνιο (ή χλωρίδιο του τριμεθυλοσιλανίου)

$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  = διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο (για σχηματισμό αλυσίδων του πολυμερούς)

$\text{MeSiCl}_3$  = τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (για σχηματισμό διακλαδώσεων του πολυμερούς)