

**Πληροφορίες για Συγγράμματα, Διδακτέα ύλη, Εξετάσεις,  
Αποτελέσματα Εξετάσεων και πολλές πολλές άλλες  
Χρήσιμες Πληροφορίες, στο site**

**[www.chemistry.upatras.gr/~klouras](http://www.chemistry.upatras.gr/~klouras)**

# Εισαγωγή

- Ποια η σπουδαιότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων (ΟΕ)
- ❖ Ρόλος των ΟΕ στη βιομηχανία:
- ❖ Σιλκόνες,  $PbR_4$ ,  $SnR_4$
- ❖ Βιομηχανική Οργανομεταλλική Χημεία
- ❖ Σύνθεση οξικού οξέος (μέθοδος Monsanto)  $[RhI_2(CO)_2]^-$
- ❖ Πολυμερισμός αλκενίων (καταλύτης Ziegler–Natta)
- ❖ Υδρογόνωση αλκενίων (καταλύτης Wilkinson)
- ❖ Υδροφορμυλίωση [καταλύτης  $Co_2(CO)_8$ ]
- Ποια νέα πεδία της ΟΧ δημιουργήθηκαν τα τελευταία χρόνια
- ❖ Βιο-οργανομεταλλική Χημεία,
- ❖ Οργανομεταλλική Χημεία Περιβάλλοντος

# Εισαγωγή

➤ Πώς ορίζεται η Οργανομεταλλική Χημεία (ΟΧ)

Παραδείγματα ΟΕ

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Na}^+\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{RCOONa}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KCN}$ ,

χηλικά σύμπλοκα

# Εισαγωγή

➤ Πώς ο ορισμός της ΟΧ μπορεί να γίνει πιο ακριβής



Αλογόνα, ελαφρά χαλκογόνα (O, S), P (φωσφόρος)  $X_P = 2,1$

B, Si, As (Μεταλλοειδή) Χημεία Οργανομεταλλοειδών

➤ Ποια στοιχεία του Π.Π. σχηματίζουν ενώσεις με δεσμούς E–C

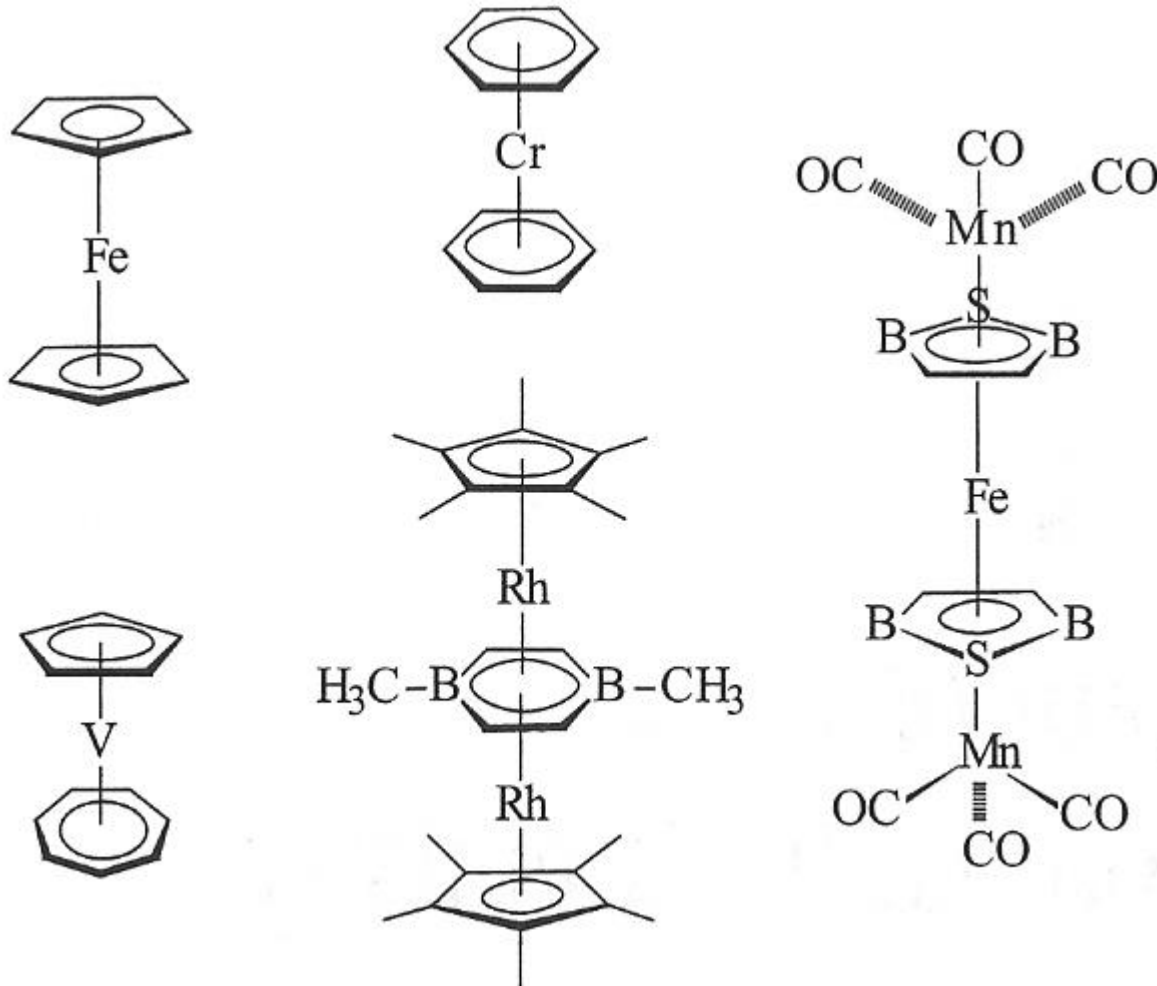


➤ Σε τι διαφέρει η ΟΧ από την «κλασική» Ανόργανη και Οργανική Χημεία

4 σημαντικές διαφορές !!!

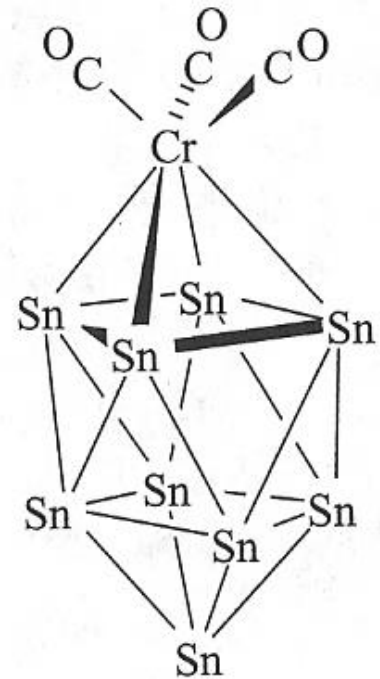
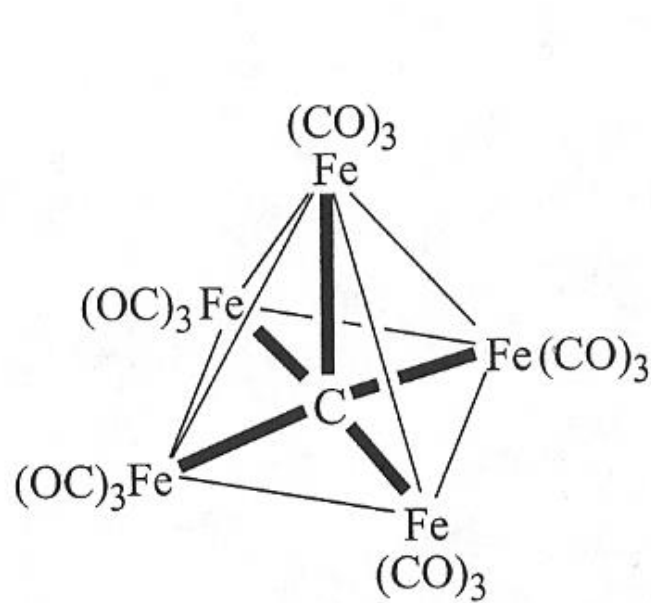
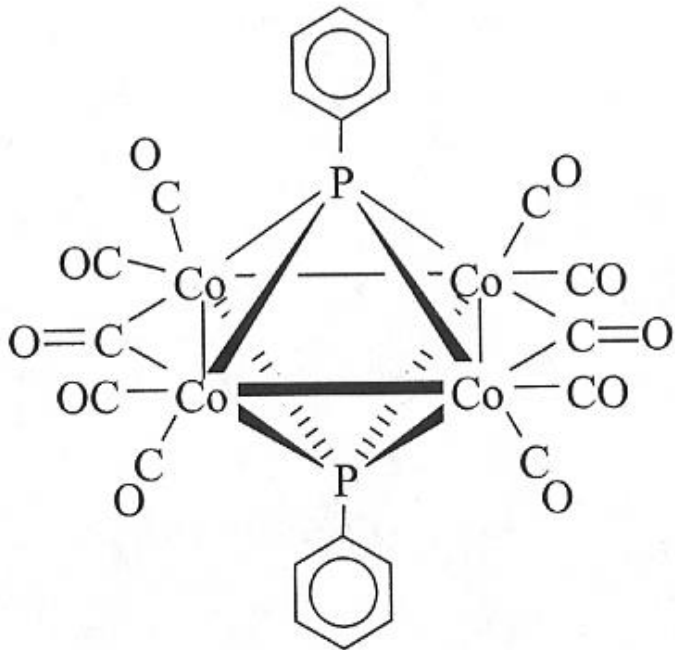
# Εισαγωγή

(α) Ενώσεις sandwich (απεντοπισμένα π συστήματα οργανικών L + μέταλλο ανάμεσά τους)



# Εισαγωγή

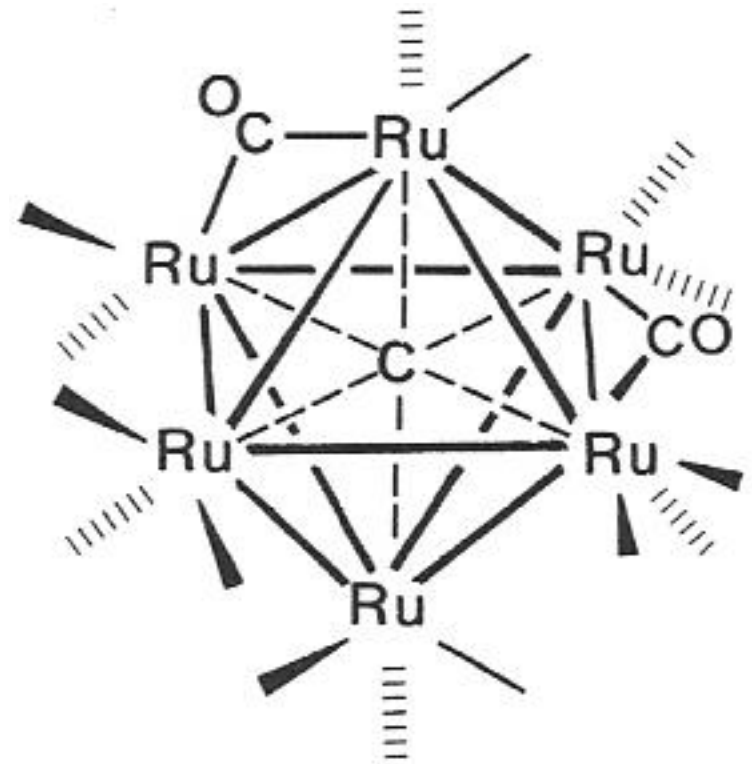
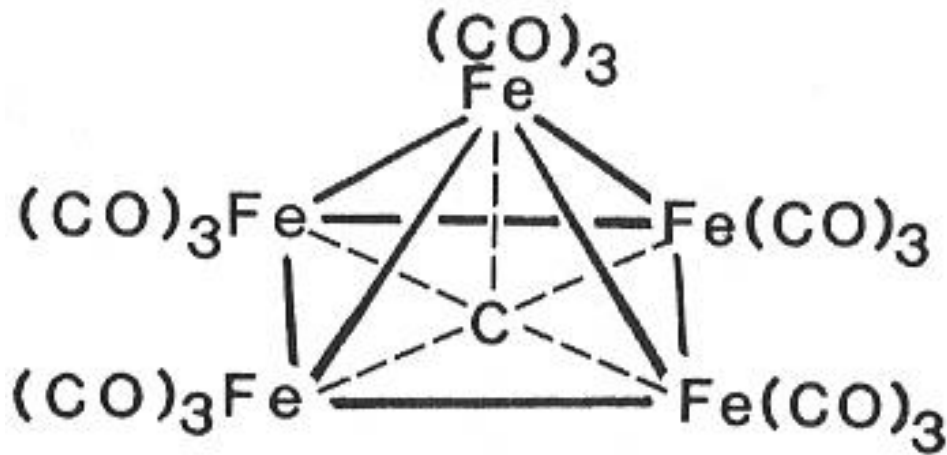
(β) Ενώσεις με μεταλλικά cluster (βοτρυοειδείς ενώσεις)  
2, 3 ή περισσότερα άτομα M, με L = CO (κυρίως), συνδέονται  
μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς M – M (απλούς, διπλούς,  
τριπλούς ή τετραπλούς)



# Εισαγωγή

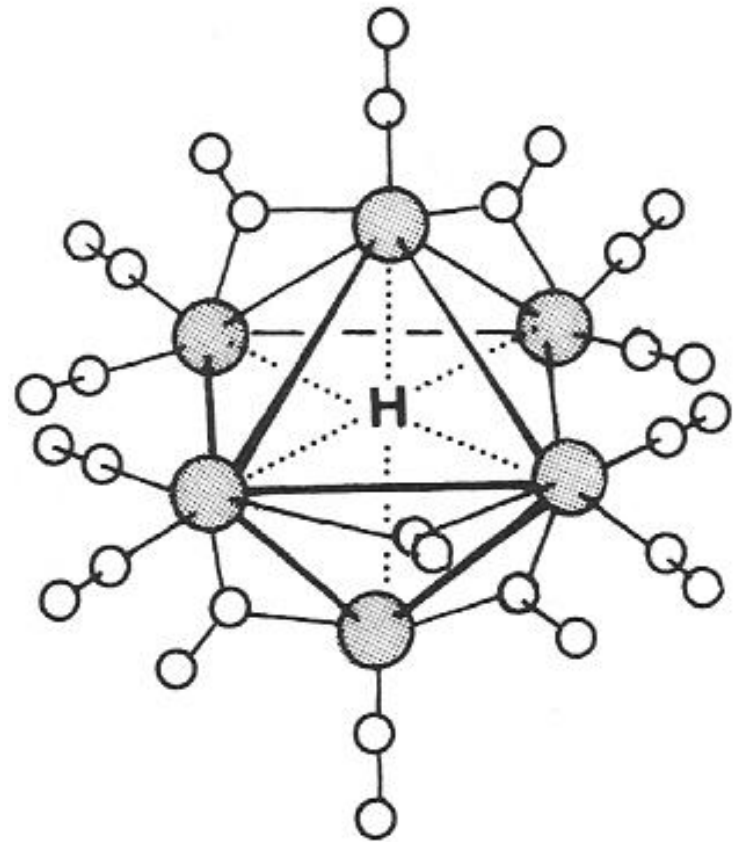
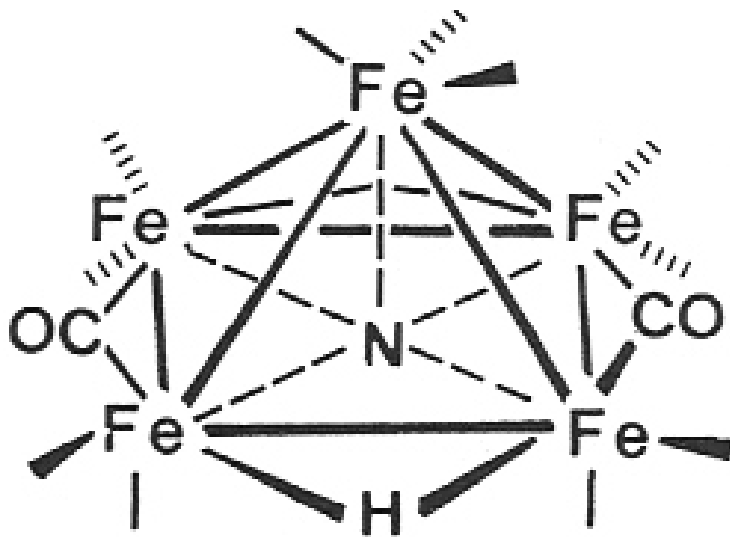
## (γ) Καρβιδικά (carbide) cluster

Εγκλωβισμένο άτομο C μέσα σε cluster ατόμων M, συνδεδεμένο με 5, 6 ή και περισσότερα άτομα M !!!



# Εισαγωγή

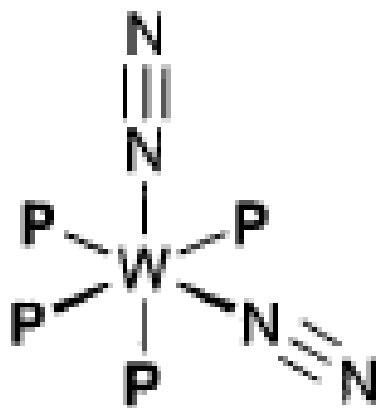
(δ) Νιτριδικά (nitride) και υδριδικά (hydride) cluster  
Εγκλωβισμένο άτομο N ή H μέσα σε cluster ατόμων M,  
συνδεδεμένο με 5, 6 ή και περισσότερα άτομα M !!!





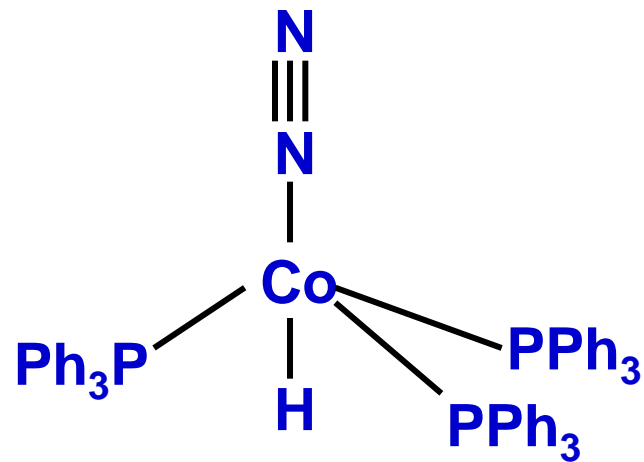
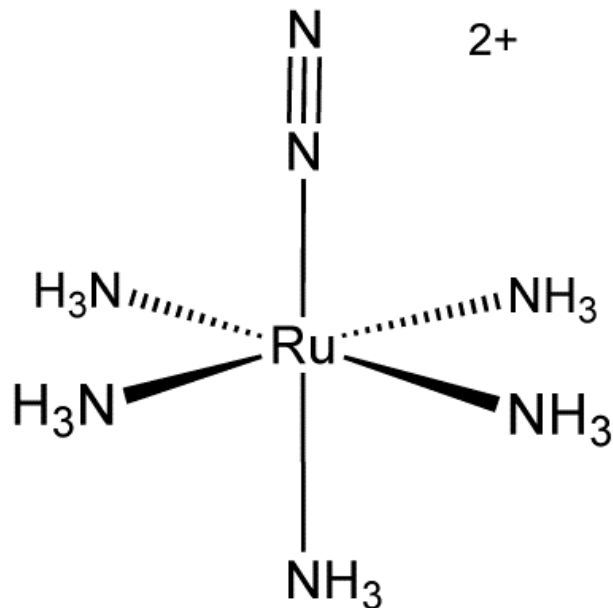
# Εισαγωγή

Στις ΟΕ υπάγονται συχνά και ενώσεις με  $L \sim CO$  (π.χ.  $N_2$ ,  $NO$ ).  
Επίσης, πολλές ΟΕ περιέχουν  $L = PR_3$  και  $H$



1

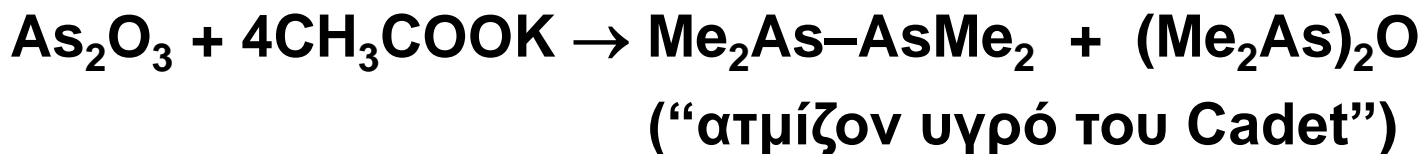
$P = PMe_2Ph$



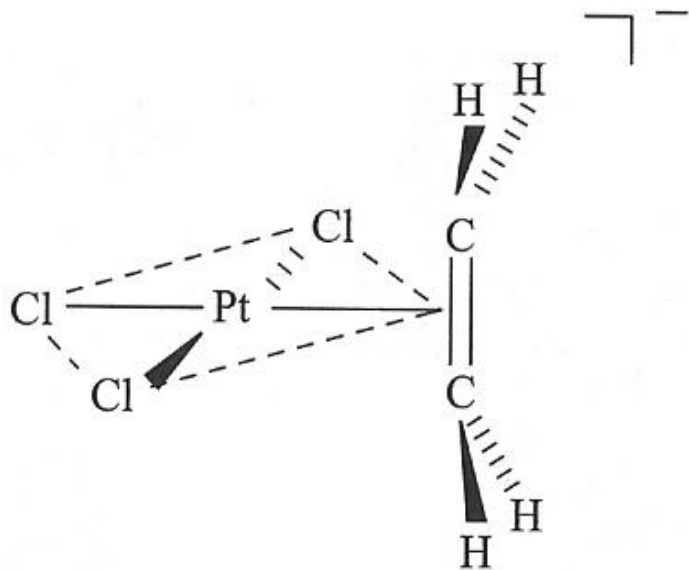
# Μερικά ιστορικά σχόλια

## ➤ Ποια είναι η πρώτη ΟΕ

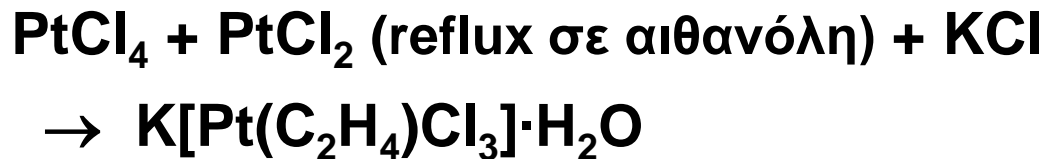
L. C. Cadet (1760, Παρίσι, στρατιωτικό φαρμακείο, παρασκευή συμπαθητικής μελάνης από άλατα Co)



## Bunsen (1848 διευκρίνιση σύστασης)



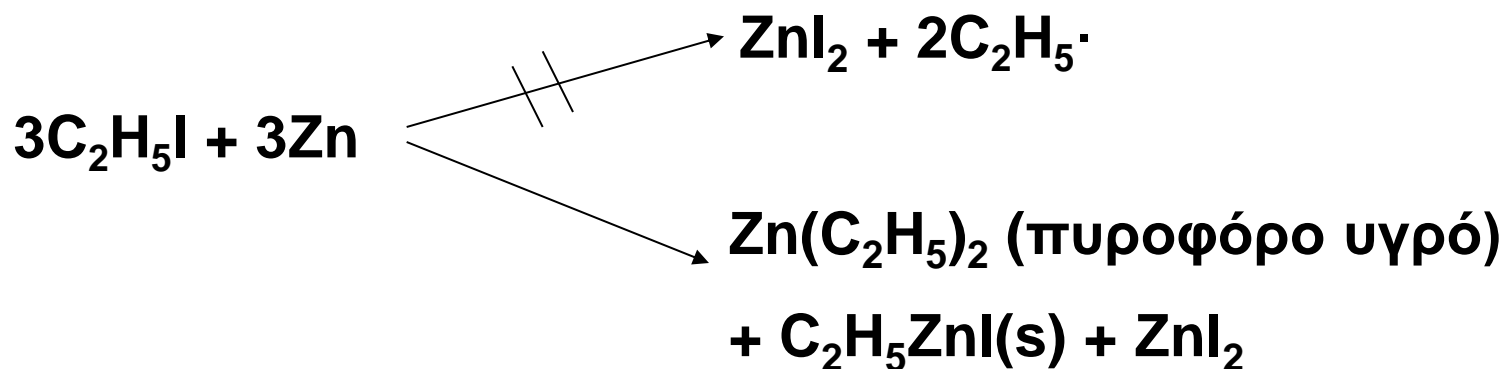
1827 Άλας του Zeise (1ο ολεφινικό σύμπλοκο)



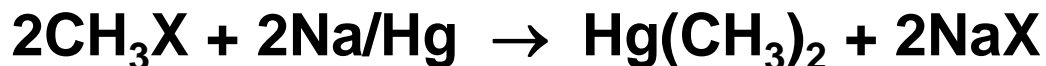
Δομή 1975!

# Μερικά ιστορικά σχόλια

□ 1849/50 E. Frankland (μαθητής Bunsen, Marburg, ρίζα αιθυλίου)



1852/60 E. Frankland [ $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ]



**Frankland:**

Αντιδράσεις μεταφοράς αλκυλίου (Alkyl transfer reactions)

Εισαγωγή όρων: σθένος (valency) και organometallic

# Μερικά ιστορικά σχόλια

□ 1868 M.P. Schützenberger

$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  (πρώτο μεταλλοκαρβονυλικό σύμπλοκο)

□ 1890 L. Mond (Ιδρυτής της Imperial Chemical Industries)

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  πρώτο δυαδικό μεταλλοκαρβονύλιο

(καθαρισμός Ni)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$

□ 1899 P. Barbier, V. Grignard (Nobel 1912)

αντικατάσταση Zn από Mg: αντί  $\text{ZnR}_2 \Rightarrow \text{RMgX}$

αντιδραστήρια Grignard: δραστικότερα στη μεταφορά R

**! Οργανική σύνθεση (200 papers μέχρι 1905)**

# Μερικά ιστορικά σχόλια

➤ Από τι χαρακτηρίζεται η περίοδος 1870–1950 της ΟΧ

Έρευνα ΟΕ με σ δεσμούς

Grignard, Schlenk, Kipping, Gilman, Ziegler, Rochow,  
Nesmeyanov

Μεταλλοκαρβονύλια

Hieber (> 1930)

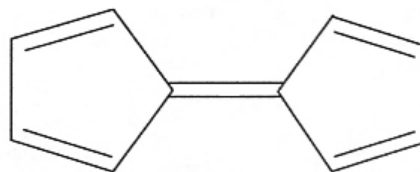
➤ Πότε αρχίζει η σύγχρονη εποχή της ΟΧ

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  : φερροκένιο, 1η ένωση sandwich

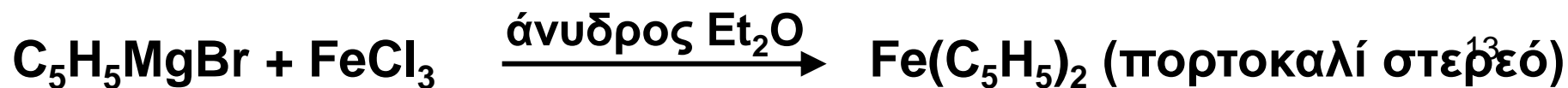
T.J. Kealy & P.L. Pauson, *Nature* 1951, 168 1039-1040

S.A. Miller, J.A. Tebboth & J.F. Tremaine *J. Chem. Soc.* 1952  
632-635

Kealy & Pauson:

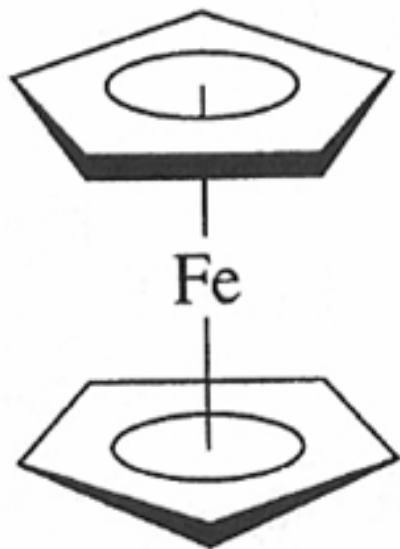


(φουλβαλένιο)

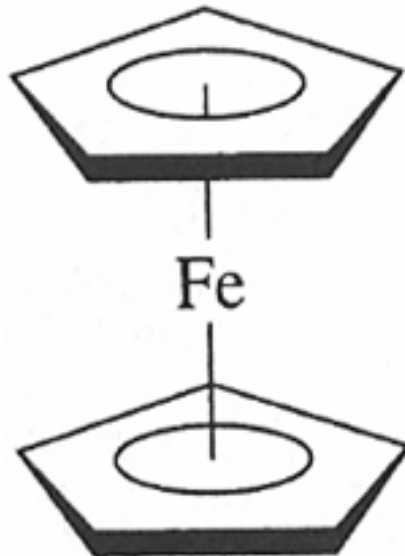


# Μερικά ιστορικά σχόλια

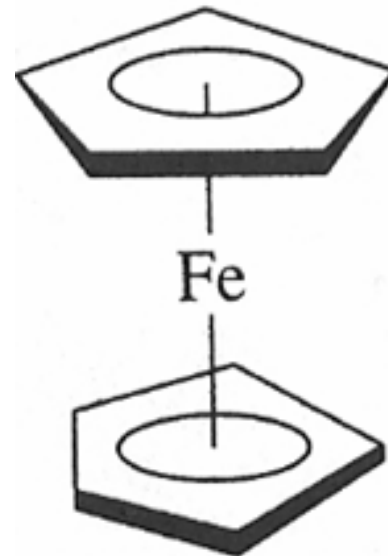
## Τύποι διαμόρφωσης (conformations) φερροκενίου



**Διαβαθμισμένη  
(staggered)**



**Καλυπτική  
(eclipsed)**



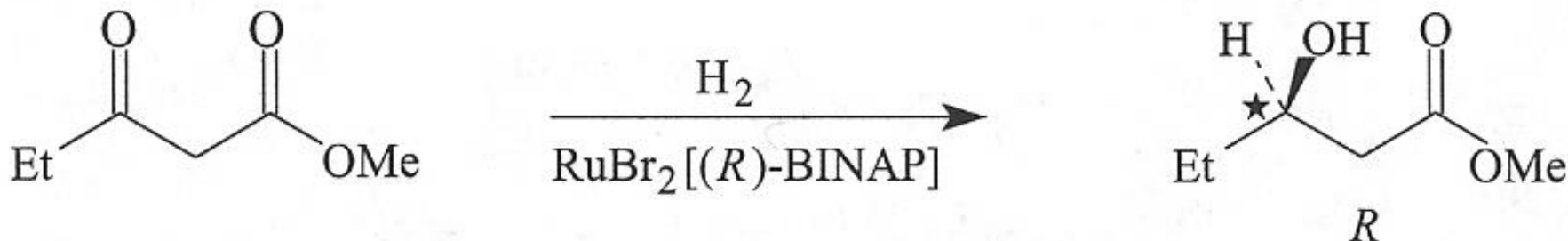
**Ετεροκλινής  
(skew)**

**Αμέσως μετά: χιλιάδες ενώσεις sandwich**

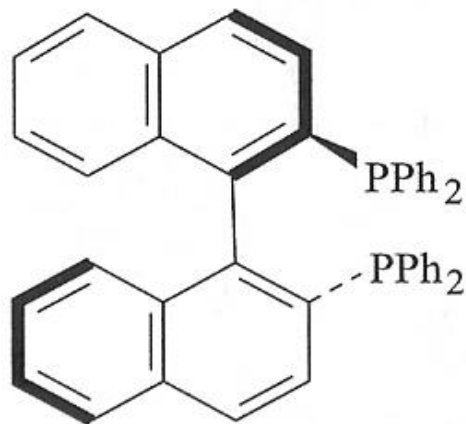
# Μερικά ιστορικά σχόλια

Τα τελευταία χρόνια: οργανομεταλλικά σύμπλοκα MM με χειρικούς L (chiral L) = καταλύτες στο σχηματισμό ειδικών εναντιομερών χειρικών ενώσεων

(η εναντιοεκλεκτικότητα προσεγγίζει αυτή των ενζυμικών συστημάτων!!)



**(*R*)-BINAP**

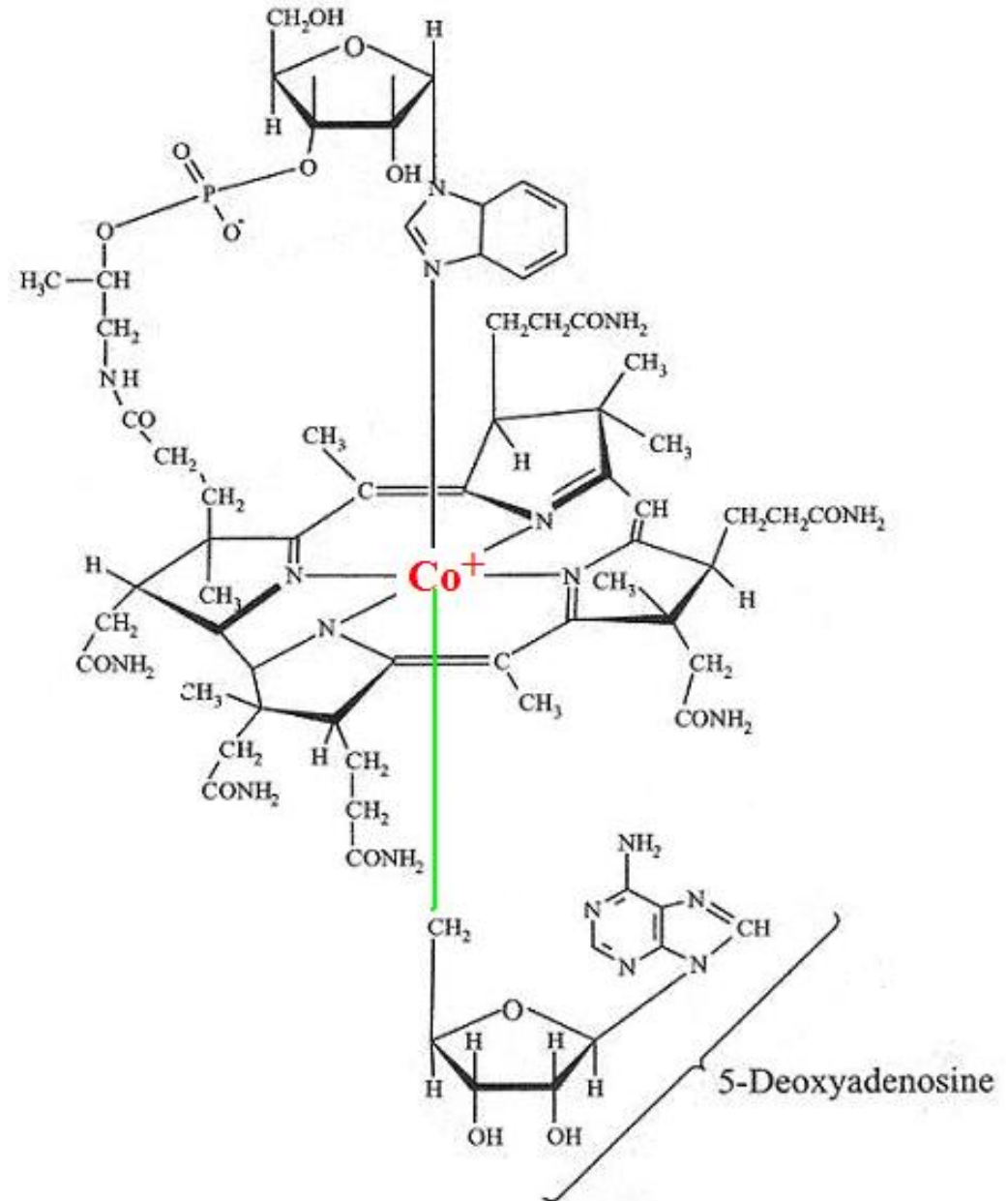


# Μερικά ιστορικά σχόλια

Το συνένζυμο της  
βιταμίνης B12:  
Η παλιότερη γνωστή ΟΕ

Φυσικό προϊόν,  
σύμπλοκο του Co(III) με  
έναν σ δεσμό Co – C.

Καταλύει 1,2-μεταθέσεις  
(shifts) σε βιοχημικά  
συστήματα:





# 1. Ονοματολογία οργανομεταλλικών ενώσεων

## Μερικοί κοινοί υποκαταστάτες στην ΟΧ

Τύπος	Συστηματικό όνομα	Εναλλακτικό όνομα (και σύντμηση)
CO	καρβονυλο	
CH <sub>3</sub> -	μεθυλο	(Me)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	αιθυλο	(Et)
CH <sub>2</sub> =CH-	αιθυλενο	βινυλο
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	1-μεθυλοαιθυλο	ισοπροπυλο (i-Pr)
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	2-προπενυλο	αλλυλο
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -	2-μεθυλοπροπυλο	ισοβουτυλο (i-Bu)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	1,1-διμεθυλοαιθυλο	<i>tert</i> -βουτυλο ( <i>t</i> -Bu)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -	κυκλοπενταδιενυλο	(Cp)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	φαινυλο	(Ph)
H <sub>2</sub> C=	μεθυλενο	
HC≡	μεθυλιδινο	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	τριφαινυλοφωσφίνη	PPh <sub>3</sub>

# 1. Ονοματολογία οργανομεταλλικών ενώσεων

## (A) ΟΕ στοιχείων του s block

Όνομα L (από προηγούμενο πίνακα) + όνομα μετάλλου

$\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$  φαινυλολίθιο,  $\text{Li}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$  *n*-βουτυλολίθιο

Ενώσεις με σημαντικό ιοντικό χαρακτήρα  $\Rightarrow$  ως άλατα

$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$  ναφθαλινίδιο του νατρίου

$\text{KC}_5\text{H}_5$  κυκλοπενταδιενίδιο του καλίου

## (B) ΟΕ στοιχείων του p block

Όπως οι οργανικές ενώσεις

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  τετρααιθυλομόλυβδος (ή τετρααιθύλιο του μολύβδου)

Επίσης, σε αναλογία με τους υδρογονάνθρακες:

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  τετραμεθυλοπυρίτιο ή τετραμεθυλοσιλάνιο

$\text{B}(\text{CH}_3)_3$  τριμεθυλοβόριο ή τριμεθυλοβοράνιο

$\text{As}(\text{CH}_3)_3$  τριμεθυλοαρσενικό ή τριμεθυλοαρσάνιο

# 1. Ονοματολογία οργανομεταλλικών ενώσεων

(Γ) ΟΕ στοιχείων του *d* block

(α) με  $\sigma$  δεσμούς  $\Rightarrow$  όπως οι οργανικές ενώσεις

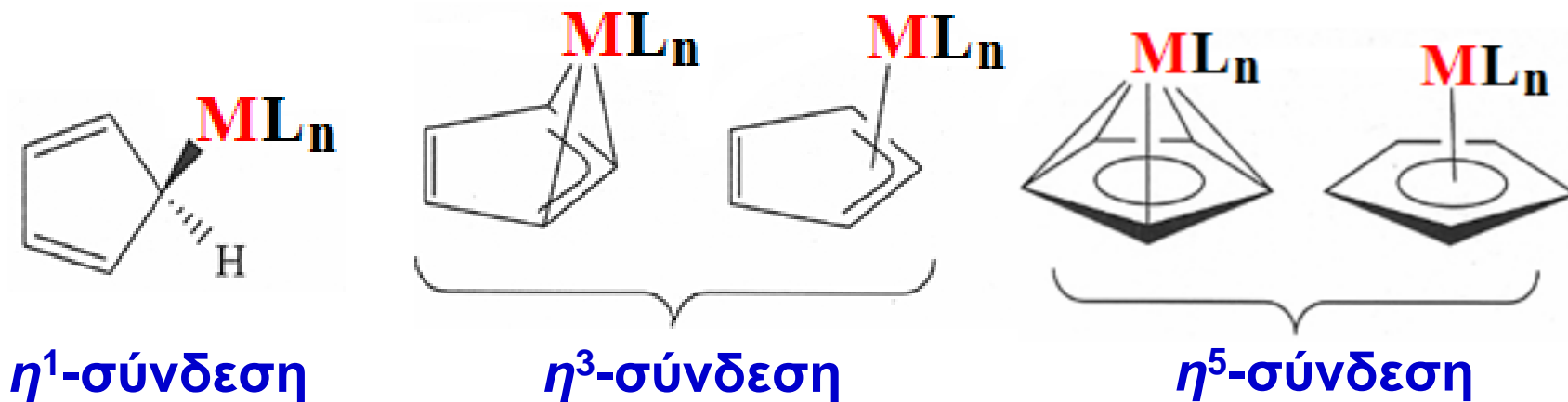
$\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  τετραμεθυλοτιτάνιο

(β) με  $\pi$  δεσμούς  $\Rightarrow$

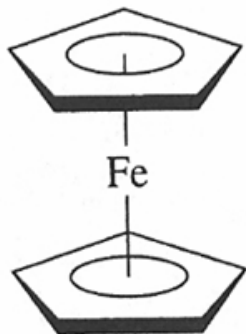
Σύστημα ονοματολογίας βασισμένο στο ελληνικό πρόθεμα

**απτο** ( $\eta^n$  ή  $h^n$ ) άπτω = αγγίζω, πιάνω

$n$  = ο αριθμός των ατόμων C του L που συνδέονται με το M  
μονοαπτο  $\eta^1$ , διαπτο  $\eta^2$  ή  $h^2$ , τριαπτο  $\eta^3$ , τετραπτο  $\eta^4$ , πενταπτο  $\eta^5$ , εξαπτο  $\eta^6$ , επταπτο  $\eta^7$ , οκταπτο  $\eta^8$

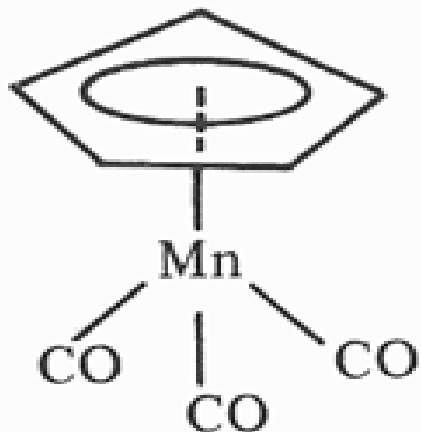


# 1. Ονοματολογία οργανομεταλλικών ενώσεων



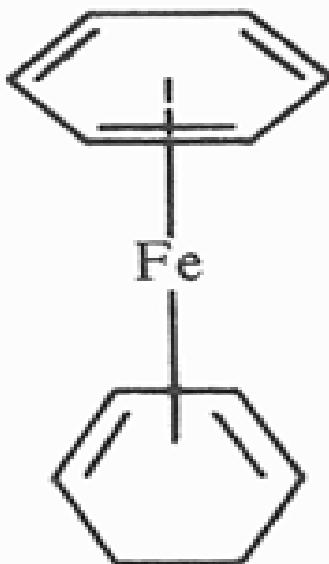
$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  (φεροκένιο)

δισ(πενταπτο-κυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος



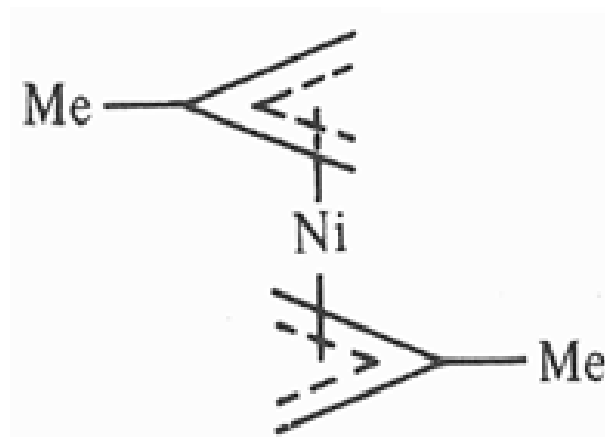
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$

πενταπτοκυκλοπενταδιενυλο-τρικαρβονυλο μαγγάνιο(I)



$\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{C}_6\text{H}_8)$

(εξαπτοβενζόλιο) (τετραπτο-κυκλοεξα-1,3-διενιο) σίδηρος



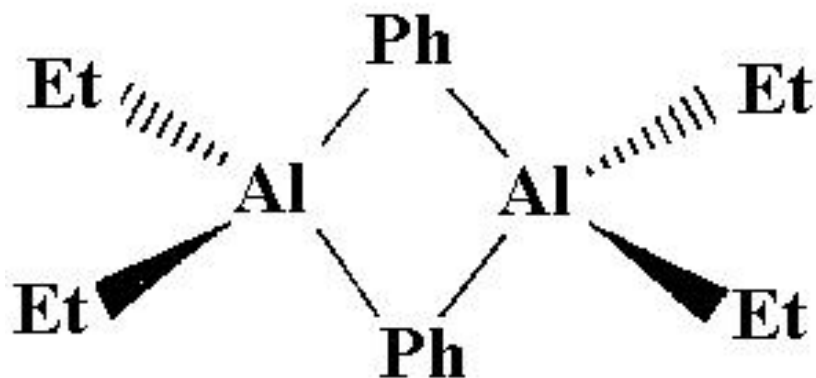
$\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHMeCH}_2)_2$

δισ(τριαπτο-2-μεθυλο-αλλυλο) νικέλιο

# 1. Ονοματολογία οργανομεταλλικών ενώσεων

Χημικά είδη που συνδέουν δύο μεταλλικά κέντρα χαρακτηρίζονται με το πρόθεμα  $\mu$

Παράδειγμα



δι- $\mu$ -φαινυλο-τετρααιθυλοδιαργίλιο

# Άσκηση 1

Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις

(α)  $t\text{-BuLi}$ , (β)  $\text{EtMgCl}$ , (γ)  $\text{HgMe}_2$ , (δ)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$

(ε)  $\text{Me}_2\text{AlOEt}$  (στ)  $\text{Ph}_2\text{AsBr}$

(α) τριτοταγές βουτυλλίθιο

(β) χλωρο-αιθυλο μαγνήσιο (αιθυλομαγνησιο-χλωρίδιο)

(γ) διμεθυλοϋδράργυρος

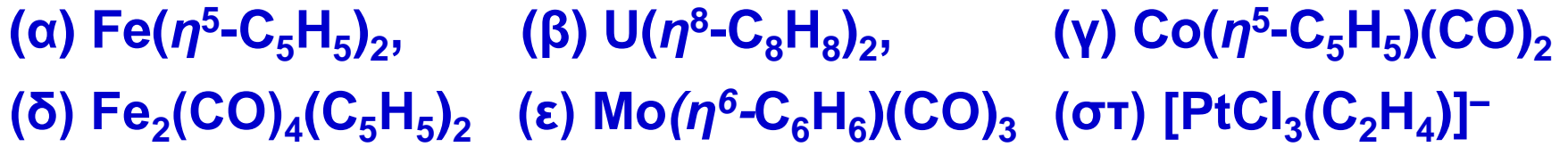
(δ) διχλωρο-διμεθυλο πυρίτιο (διχλωρο-διμεθυλο-σιλάνιο)

(ε) αιθοξυ-διμεθυλο αργίλιο

(στ) βρωμο-διφαινυλο αρσενικό

# Άσκηση 2

Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις



(α) δις( $\eta^5$ -κυκλοπενταδιενυλο) σίδηρος(II) (φερροκένιο)

(β) δις( $\eta^8$ -κυκλοοκτατετραενυλο) ουράνιο(IV) (ουρανοκένιο)

(γ) ( $\eta^5$ -κυκλοπενταδιενυλο)(δικαρβονυλο) κοβάλτιο(I)

(δ) δις( $\eta^5$ -κυκλοπενταδιενυλο)(τετρακαρβονυλο) δισίδηρος(0)

(ε) βενζόλιο(τρικαρβονυλο) μολυβδένιο(0)

(στ) τριχλωρο(αιθυλένιο) λευκοχρυσικό(II) ιόν

# Άσκηση 3

Γράψτε τους τύπους των παρακάτω ενώσεων:

(α) δισ(πενταφθοροφαινυλο) κάδμιο

(β) χλωροβινυλο-τριχλωρο σιλάνιο

(γ) διχλωροδισ(πενταπτο-κυκλοπενταδιενυλο)τιτάνιο  
(τιτανοκένιο)

(δ) εξαφαινυλο δικασσίτερος

(ε) χλωροτρις(τριφαινυλοφωσφίνη) ρόδιο(I)

(στ) δεκακαρβονυλο διμαγγάνιο(0)

(ζ) τετρααιθυλο μόλυβδος





## 2. Εύρεση φορτίων

Υποκαταστάτης	Τυπικό φορτίο	Παρεχόμενα e
H	-1	2
F, Cl, Br, I	-1	2
CN	-1	2
$\mu$ -F, $\mu$ -Cl κ.λπ.	-1	4
CO	0	2
$\mu$ -CO	0	2
PR <sub>3</sub> , PX <sub>3</sub>	0	2
CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> κ.λπ.	-1	2
$\mu$ -CH <sub>3</sub>	-1	2
NO	0	3

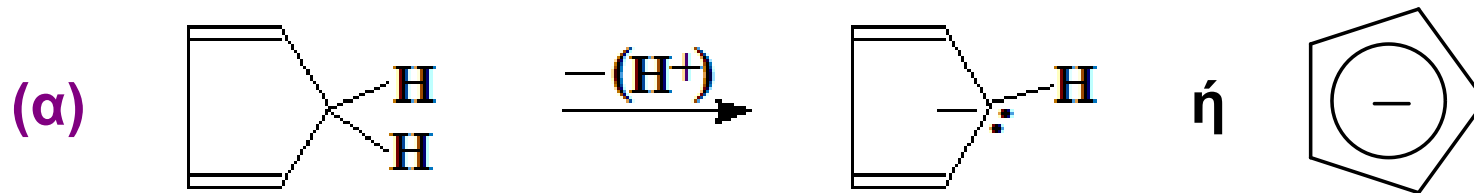
!! Συμβατικά, στην οργανική ομάδα R που συνδέεται με το M αποδίδουμε ως φορτίο το -1.

## 2. Εύρεση φορτίων

Μέθοδοι για την εύρεση του αριθμού των  $e$  και των φορτίων των  $L$

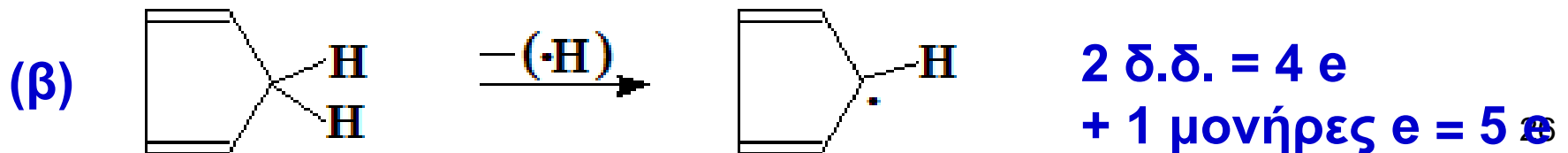
(α) Ιοντική μέθοδος:  $L$  ως ανιοντική ομάδα

(β) Μέθοδος ριζών:  $L$  ως ρίζα



$$2 \delta.\delta. = 4 e$$

$$+ 1 \text{ μονήρες } HZ = 6 e$$

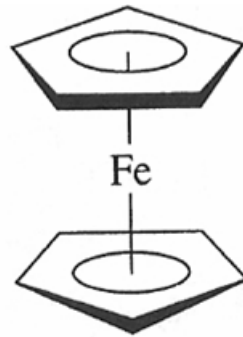
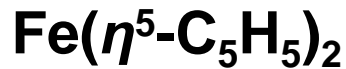


$$2 \delta.\delta. = 4 e$$

$$+ 1 \text{ μονήρες } e = 5 e$$

## 2. Εύρεση φορτίων

Εφαρμογή των δύο μεθόδων στο παράδειγμα του φερροκενίου

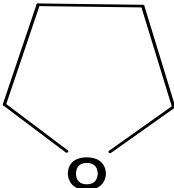


Ιοντική μέθοδος		Ομοιοπολική μέθοδος ή μέθοδος των ριζών	
$\text{C}_5\text{H}_5^-$	6 e <sup>-</sup>	$\text{C}_5\text{H}_5^\cdot$	5 e <sup>-</sup>
$\text{C}_5\text{H}_5^-$	6 e <sup>-</sup>	$\text{C}_5\text{H}_5^\cdot$	5 e <sup>-</sup>
$\text{Fe}^{2+} (d^6)$	6 e <sup>-</sup>	$\text{Fe}^0 (d^8)$	8 e <sup>-</sup>
Συνολικά e <sup>-</sup>	18 e <sup>-</sup>	Συνολικά e <sup>-</sup>	18 e <sup>-</sup>

### 3. Διαλύτες στην Οργανομεταλλική Χημεία

!! Οι αντιδράσεις στην ΟΧ δεν πραγματοποιούνται σχεδόν ποτέ σε υδατικά διαλύματα αλλά σε οργανικούς διαλύτες (ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ή Ar)

#### Μερικοί κοινοί διαλύτες στην ΟΧ

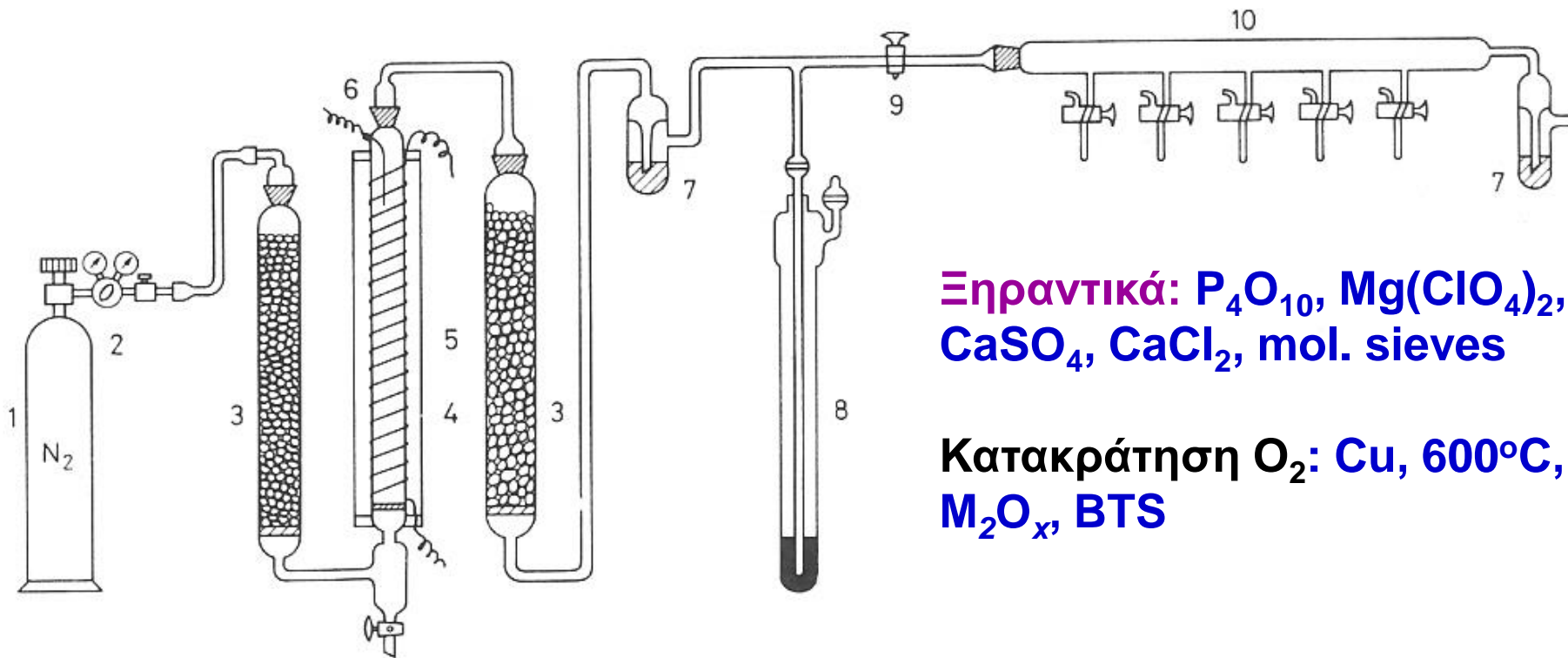
Συστηματικό όνομα	Τύπος	Εμπειρικό όνομα/σύντμηση
Διχλωρομεθάνιο	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DCM
2-Προπανόλη	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	Ισοπροπανόλη
2-Προπανόνη	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Ακετόνη
Διαιθυλαιθέρας	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Αιθέρας
Οξακυκλοπεντάνιο		Τετραϋδροφουράνιο, THF

# Εργαστηριακές τεχνικές στην ΟΧ

## Σύνθεση και απομόνωση των ΟΕ

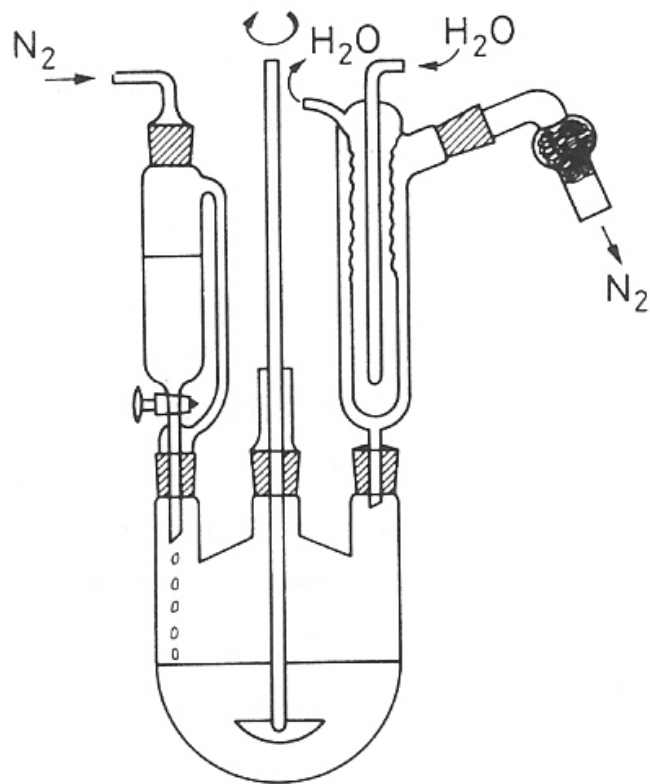
- Ευαισθησία των ΟΕ έναντι ατμοσφαιρικού  $O_2$ ,  $CO_2$ , υγρασίας, φωτός
- Παλαιές εργαστηριακές τεχνικές και σύγκριση με νέες  
**Alfred Stock, Inorganic Syntheses, Organic Syntheses**
- Πώς καθαρίζονται οι διαλύτες  
**Na (ROR, RH),  $LiAlH_4$  (ROR, THF),  $P_4O_{10}$ ,  $CaCl_2$  (Cl-διαλύτες),  
molecular sieves, MgO, CaO**
- Είδη εργαστηριακών τεχνικών  
**Γραμμές κενού**  
**Τεχνικές εργαστηριακού πάγκου**
- Αδρανή (προστατευτικά) αέρια,  $N_2$  και Ar

# Σχήμα γραμμής καθαρισμού αζώτου ή αργού

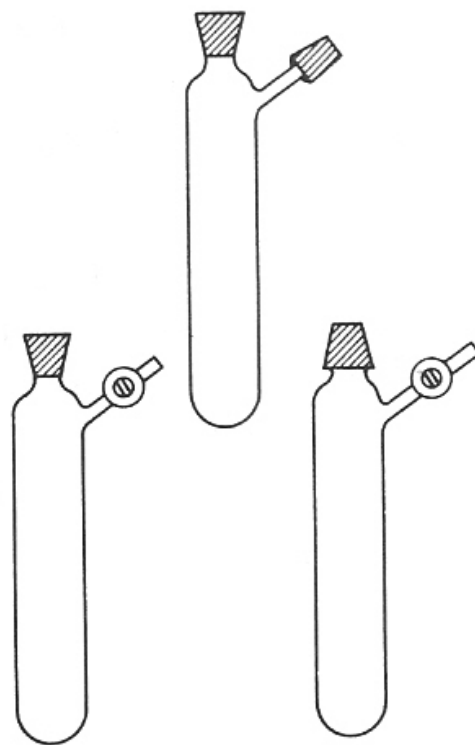


- (1) οβίδα αζώτου, (2) μετρητής πίεσεως, (3) ξηραντική στήλη, (4) σωλήνας κατακράτησης οξυγόνου, (5) ενεργό υλικό πληρώσεως, (6) ηλεκτρική θέρμανση, (7) απαριθμητής φυσαλίδων, (8) ασφαλιστική βαλβίδα με υδράργυρο, (9) στρόφιγγα διακοπής, (10) γραμμή διανομής

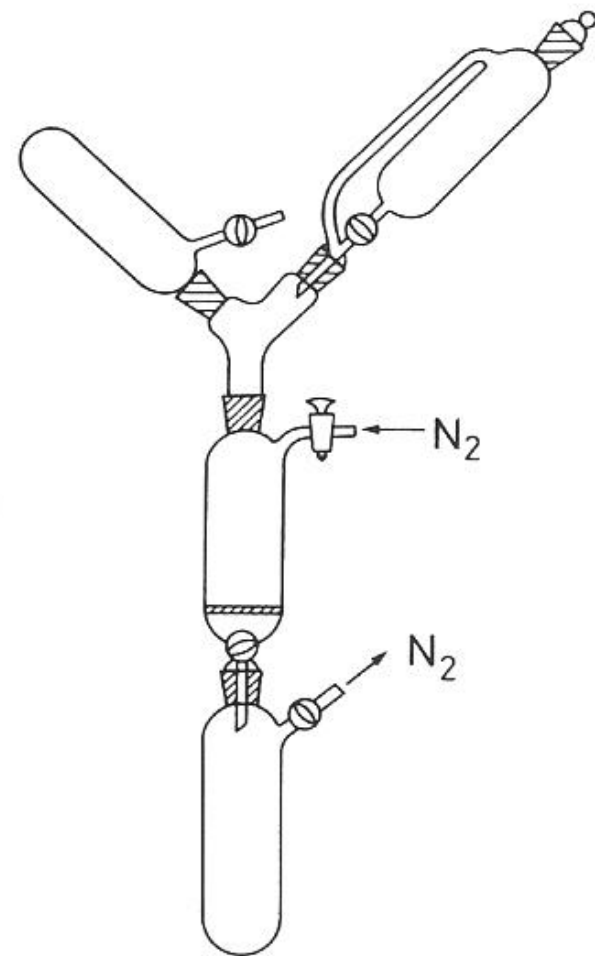
# Εργαστηριακός εξοπλισμός



Φιάλη αντιδράσεων  
για συνθέσεις κάτω  
από αδρανή  
ατμόσφαιρα



Σωλήνες Schlenk

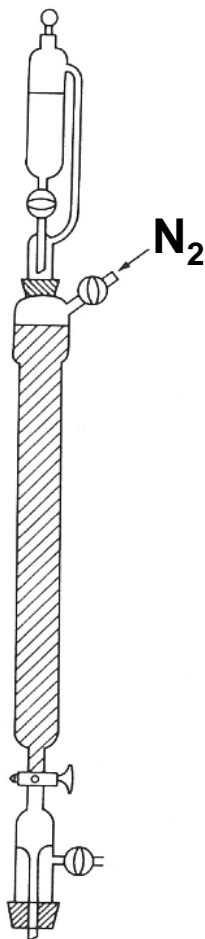


Συσκευή για διήθηση  
και ανακρυστάλλωση  
κάτω από αδρανή  
ατμόσφαιρα

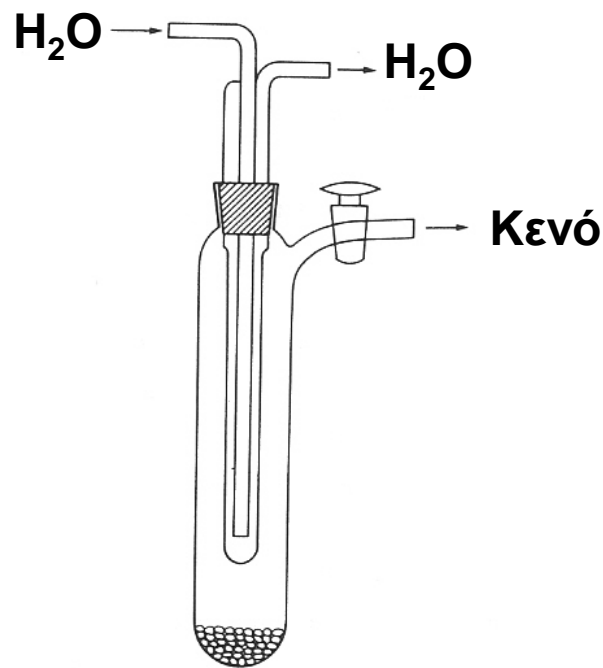
# Απομόνωση και καθαρισμός ΟΕ

Απόσταξη  
Ανακρυστάλλωση  
Χρωματογραφία  
Εξάχνωση

silica gel  
 $\beta$ -alumina  
fluorosil  
(MgO + silica)



Χρωματογραφική στήλη



Συσκευή εξαχνώσεως



# Ανάλυση και χαρακτηρισμός δομής

➤ Κλασικές και σύγχρονες μέθοδοι ανάλυσης

➤ Στοιχειακή ανάλυση

➤ Φασματοσκοπικές μέθοδοι

IR + Raman

NMR ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ -NMR)

MS

Περίθλαση ακτίνων X

Περίθλαση ηλεκτρονίων

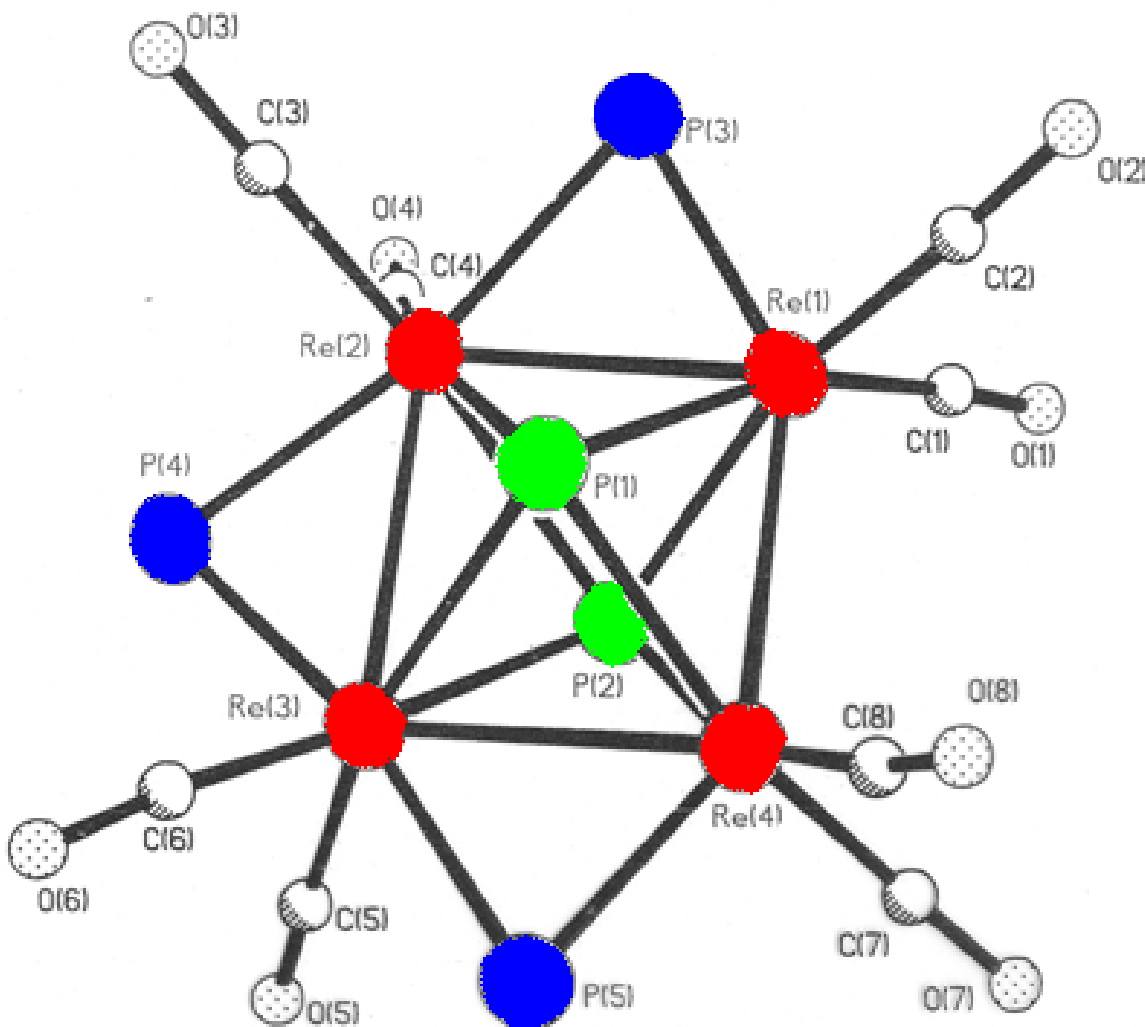
Περίθλαση νετρονίων (Θέση υδρογονατόμων)

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Επίπεδα ενέργεια των MO)

Φασματοσκοπία Mössbauer (OE Sn, Fe, Sb)

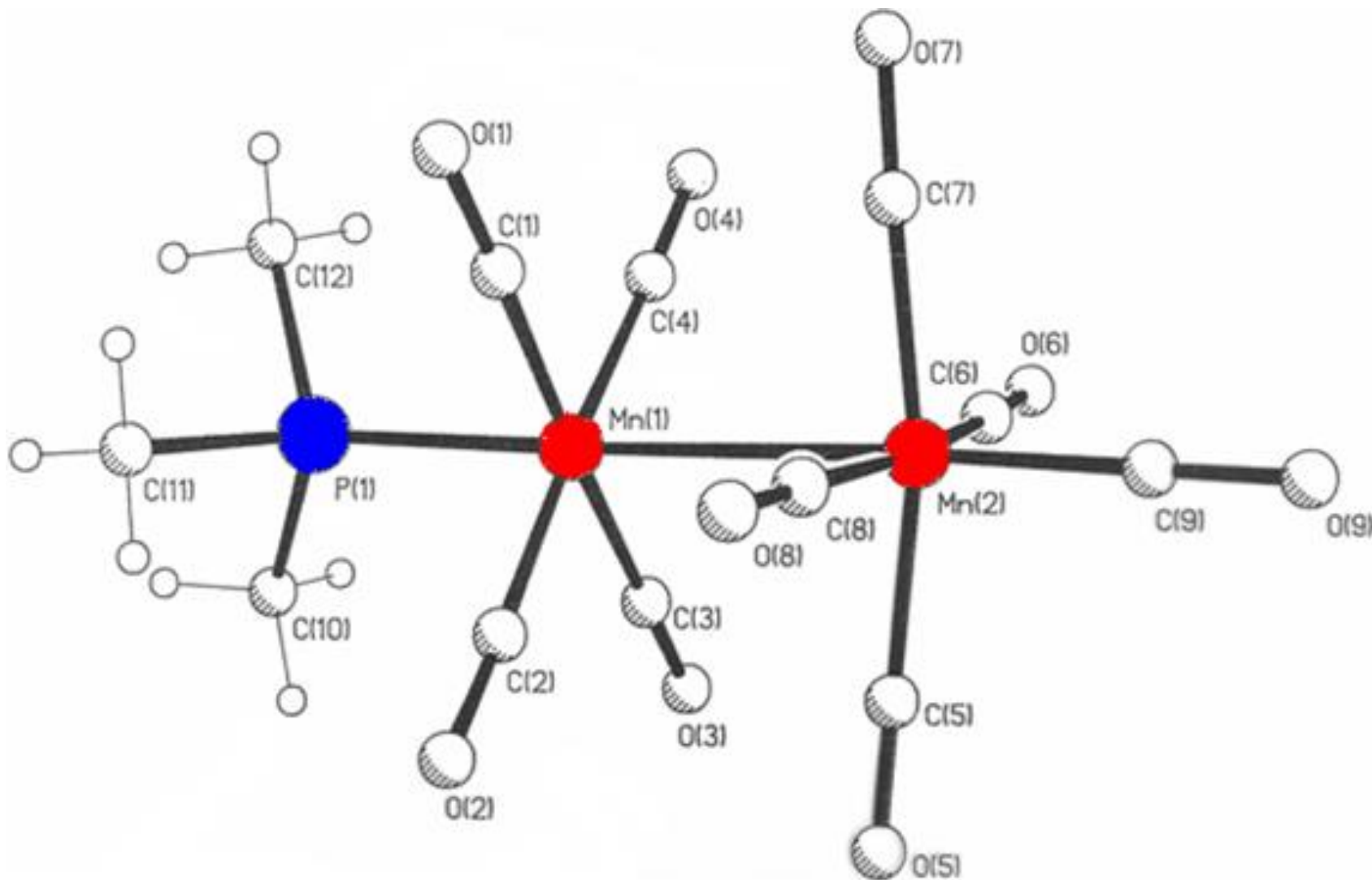
Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR)

# Η μοριακή δομή του cluster $[\text{Re}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_3(\mu_4\text{-PPh})_2]$



**Tris  
( $\mu$ -diphenylphosphido)  
bis( $\mu_4$ -phenylphosphido)  
octacarbonyl-  
tetrarhenium**

# Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{PMe})_3]$



**Trimethylphosphin nonacarbonyl dimanganese**