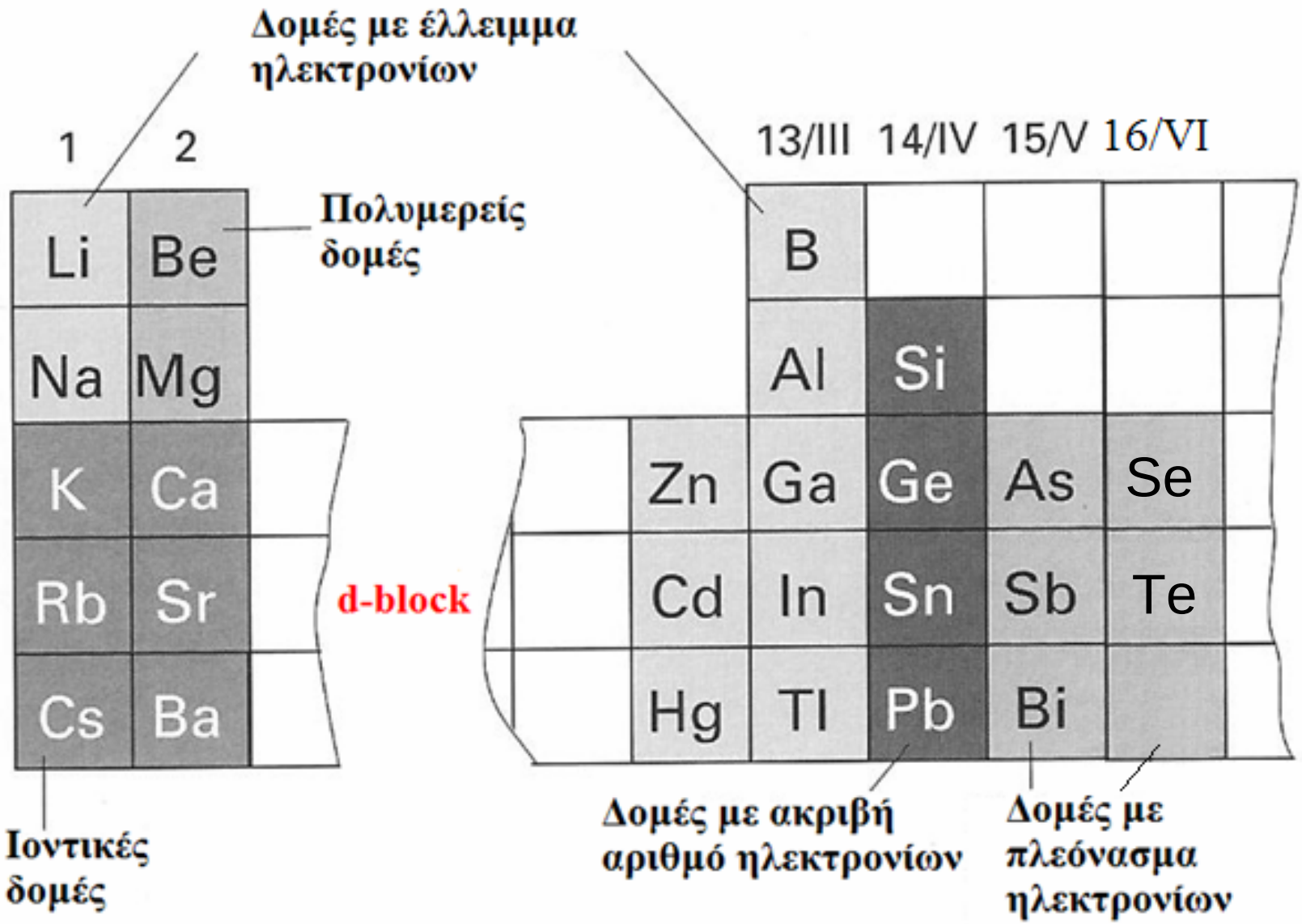
4. ΟΕ των στοιχείων των κυρίων ομάδων



4.1 ΟΕ αλκαλιμετάλλων, MR (M = Na, K, Rb)

Τι είδους ΟΕ σχηματίζουν τα αλκαλιμέταλλα Na, K, Rb

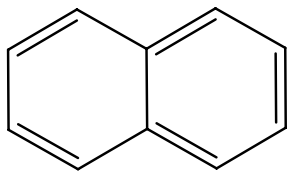
Ιοντικές, ασταθείς, πυροφόρες

Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις MR

Οργανικές ενώσεις με όξινα H

$$2Na + 2C_5H_6 \rightarrow 2Na^+[C_5H_5]^- + H_2$$

$$2Na + 2EtC{\equiv}CH \rightarrow 2Na^+[EtC{\equiv}C]^- + H_2$$

Na + 

(ναφθαλένιο)

$$\xrightarrow[\text{ή THF}]{\text{σε υγρή } NH_3} Na^+[C_{10}H_8]^-$$

μεταφορά e^-

παραμαγνητική ανιοντική ρίζα
ναφθαλίδιο του νατρίου
(βαθυκύανο)

4.1 ΟΕ αλκαλιμετάλλων, MR (M = Na, K, Rb)

Γενική μέθοδος παρασκευής:

Αντιδράσεις ανταλλαγής μετάλλων (transmetallation reactions)

$$Hg(CH_3)_2 + 2M \rightarrow 2MCH_3 + Hg$$

(άχρωμα στερεά)

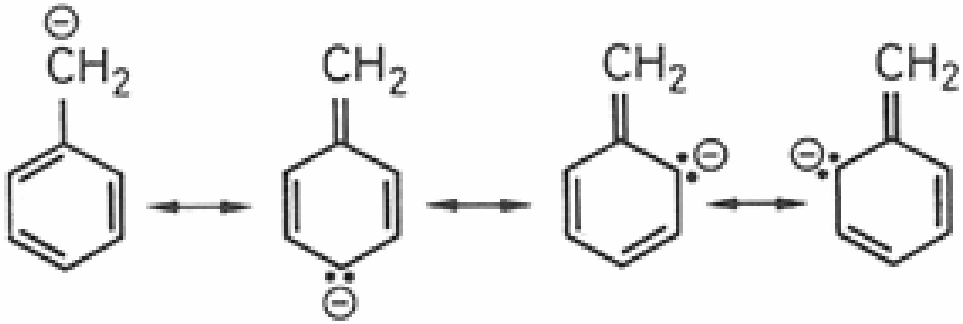
$$NaH + Ph_3CH \rightarrow Na^+[Ph_3C]^- + H_2$$

(ερυθρό)

$$NaH + PhCH_3 \rightarrow Na^+[PhCH_2]^- + H_2$$

(ερυθρό)

τριφαινυλομεθυλο- και βενζυλο-ενώσεις
⇒δομές συντονισμού (απεντοπισμός φορτίου)
⇒ αυξημένη σταθερότητα !!!



Ενώσεις του οργανολιθίου, LiR

Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις LiR

$n\text{-}C_4H_9Cl + 2Li \rightarrow Li(n\text{-}C_4H_9) + LiCl$ (“BuLi”)

$Li(n\text{-}C_4H_9) + C_6H_6 \rightarrow Li(C_6H_5) + n\text{-}C_4H_{10}$

$C_5H_6 + n\text{-}BuLi \rightarrow C_5H_5Li + n\text{-}BuH$

Κάτω από ποιες συνθήκες παρασκευάζονται οι ενώσεις MR

N_2, Ar (MR εξαιρετικά ευαίσθητα, NaMe πυροφόρο)

Διαλύτες (RH, π.χ.εξάνιο)

Σε $Et_2O \Rightarrow$ διάσπαση π.χ. n-BuLi $\Rightarrow$ n-BuH, C_2H_4 και LiOEt

Παρουσία υγρασίας $\Rightarrow$ $n\text{-}BuLi + H_2O \rightarrow n\text{-}BuH + LiOH$

Διαφορές: LiR σταθερότερα από MR (M = Na, K, Rb)

LiR διαλυτά σε RH, χαμηλά σ.τ. $\Leftrightarrow$ MR αδιάλυτα, ιοντικά, > σ.τ.

Η δομή των ενώσεων LiR

$(LiR)_n$ ολιγομερή τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση !!!

Από πού εξαρτάται ο βαθμός πολυμερισμού των ενώσεων LiR

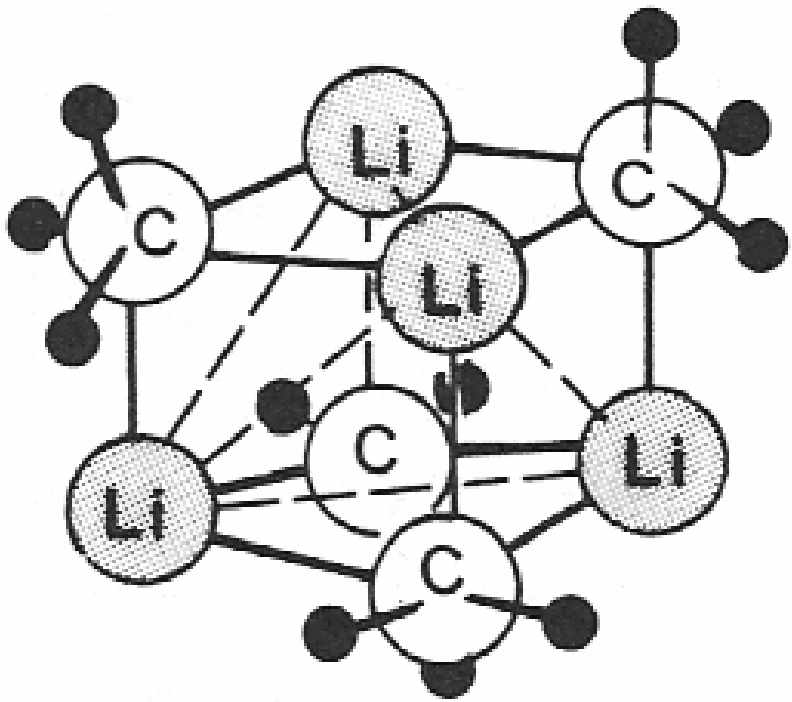
Βαθμός πολυμερισμού *n* = *f* (φύση R και διαλύτης)
RH ευνοούν τον πολυμερισμό ↔ ROR ελαττώνουν τον βαθμό πολυμερισμού

$Li_4(CH_3)_4$ (σε THF, Et_2O), $Li_6(CH_3)_6$ (σε RH)
$(n\text{-BuLi})_4$ (σε THF, Et_2O), $(n\text{-BuLi})_6$ (σε RH)

$(LiR)_4$: τα άτομα Li σχηματίζουν ένα τετράεδρο
$(LiR)_6$: τα άτομα Li σχηματίζουν ένα οκτάεδρο

Η δομή των ενώσεων LiR

Δομή του $(LiMe)_4$ ή $Li_4(CH_3)_4$

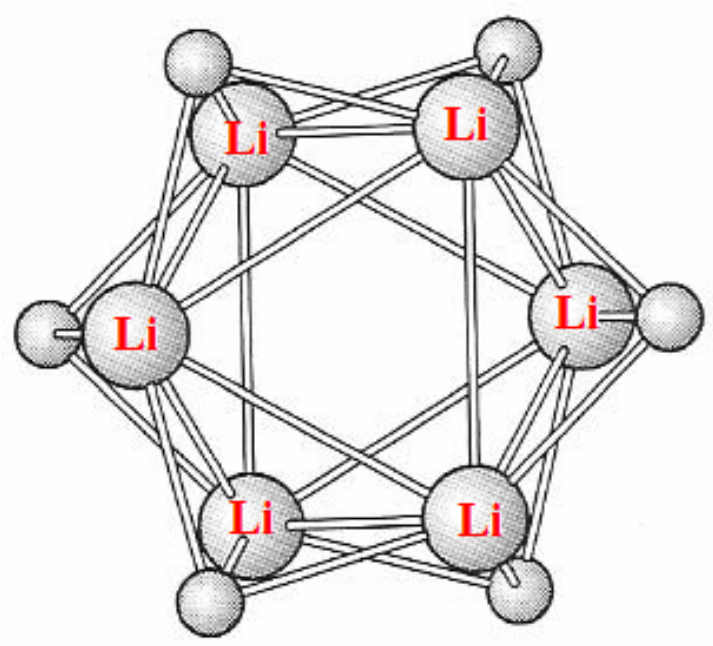


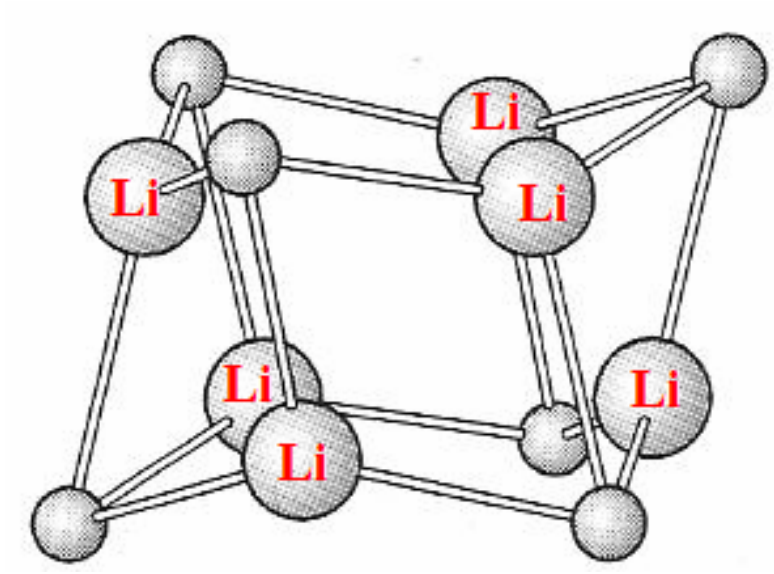
Τα άτομα Li ορίζουν ένα τετράεδρο, ενώ η μονάδα Li_4C_4 μπορεί να περιγραφεί ως ένας παραμορφωμένος κύβος.

Το μέσο μήκος δεσμού Li–Li είναι 261 pm (Στο μόριο Li_2 είναι 267 pm, στο μεταλλικό λίθιο 304 pm)

Η δομή των ενώσεων LiR

Δομή του $Li_6(C_6H_{11})_6$



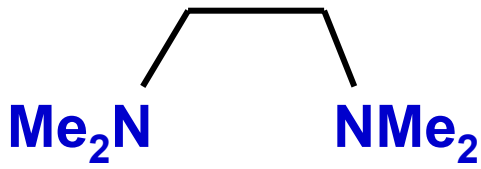


Τα άτομα Li ορίζουν ένα οκτάεδρο, ενώ ο πυρήνας Li_6C_6 μπορεί να θεωρηθεί ως ένα παραμορφωμένο εξαγωνικό πρίσμα.

Οι έξι αποστάσεις Li–Li είναι μεταξύ 295-298 pm και οι άλλες έξι μεταξύ 238-241 pm

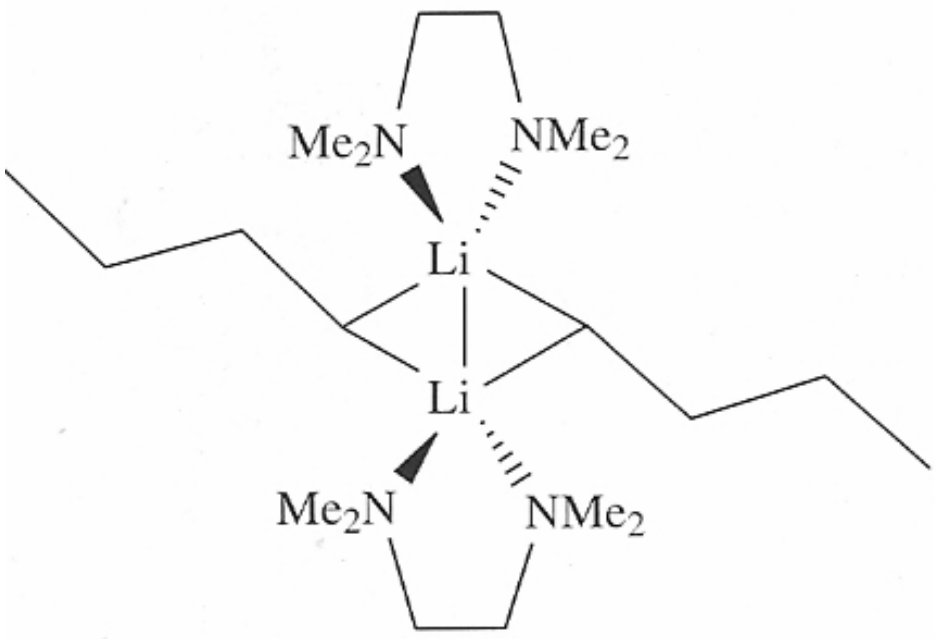
Η δομή των ενώσεων LiR

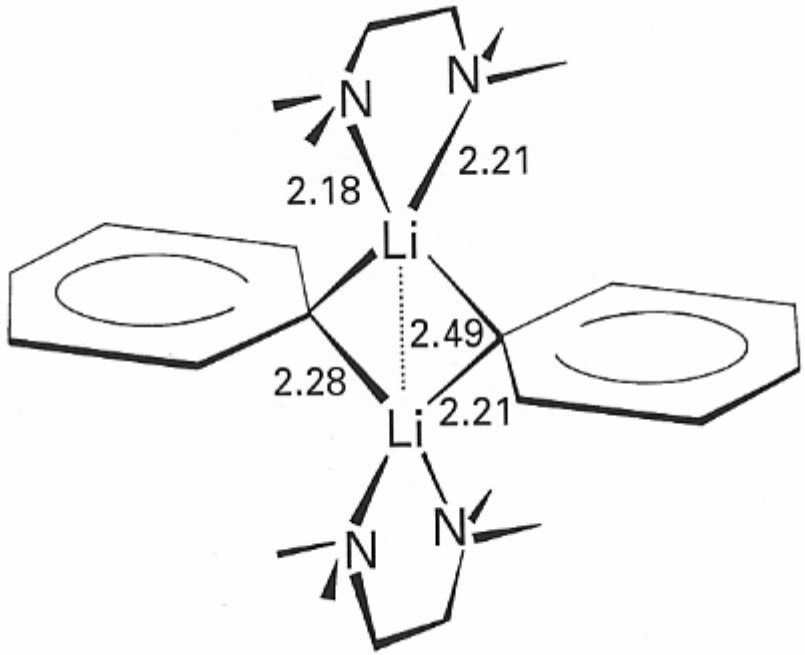
Ο υποκαταστάτης TMEDA ελαττώνει τον βαθμό πολυμερισμού



(N,N,N΄,N΄-τετραμεθυλενοδιαμίνη)
χηλικός υποκαταστάτης

⇒ **[*n*-BuLi·TMEDA]$_2$ και [LiPh·TMEDA]$_2$**





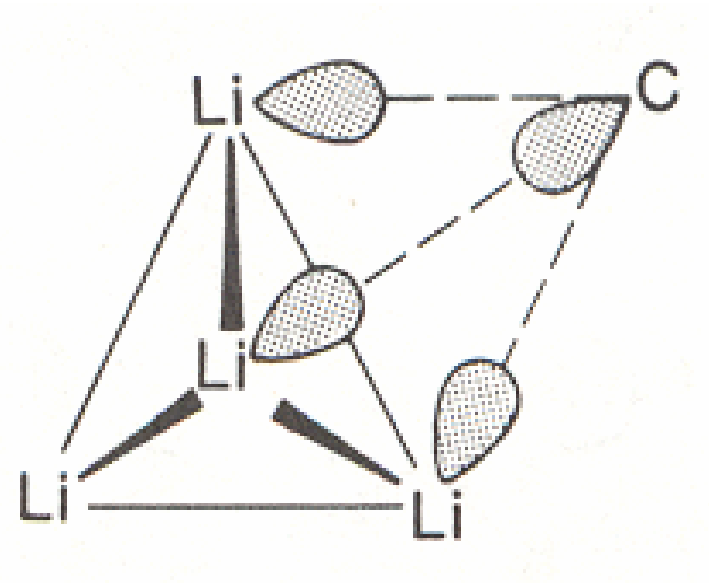
Η δομή των ενώσεων LiR

Ποια είναι η αιτία πολυμερισμού των ενώσεων LiR

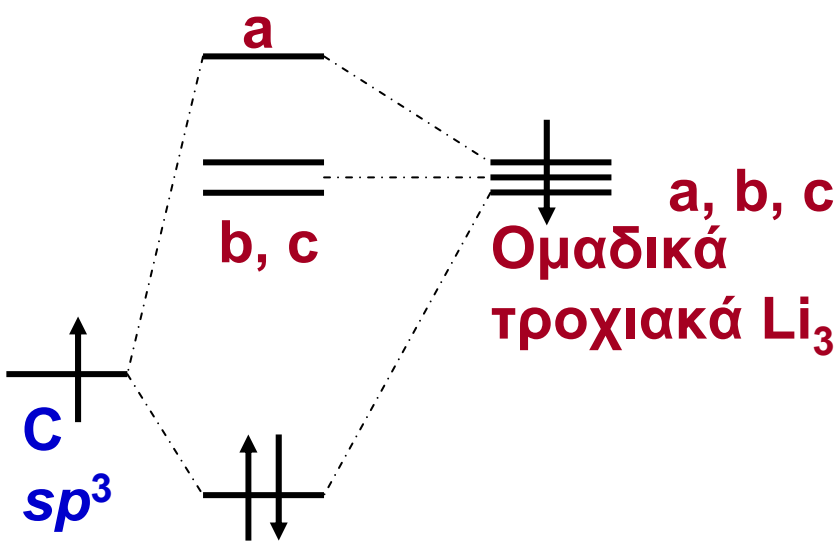
Σε ένα απλό μόριο LiR, ο αριθμός των e σθένους είναι πολύ μικρός για να συμπληρώσει όλα τα διαθέσιμα τροχιακά σθένους του Li προς σχηματισμό δεσμών 2K – 2e.

⇒ Στα ολιγομερή $(LiR)_n$, το έλλειμμα αυτό σε e αντιμετωπίζεται με το σχηματισμό δεσμών πολλών κέντρων, π.χ. 4K – 2e (Εδώ τα e είναι περιζήτητα !)

Η δομή των ενώσεων LiR



Σχηματισμός ενός MO 4K από την αλληλεπίδραση ενός Li_3 ομαδικού τροχιακού και ενός C (sp^3) υβριδικού τροχιακού. Αυτό το 4K MO είναι δεσμικό τόσο μεταξύ Li–C, όσο και μεταξύ Li–Li.



Διάγραμμα MO για έναν από τους τέσσερις δεσμούς 4K – 2e σε ενώσεις Li_4R_4

Η σπουδαιότητα των ενώσεων οργανολιθίου

LiR (ιδίως $LiCH_3$ ή MeLi και Li(*n*-C_4H_9) ή BuLi
πολύ σημαντικά ως συνθετικά αντιδραστήρια

LiR ~ αντιδραστήρια Grignard αλλά δραστικότερα !

1. Μετάλλωση: Li–R + R´–H $\rightleftharpoons$ R–H + Li–R´

Προς τα δεξιά, καθώς η οξύτητα του R´–H μεγαλώνει

π.χ. C_6H_6 + *n*-C_4H_9Li $\rightleftarrows$ C_6H_5Li + *n*-C_4H_{10}

C_6H_6 πιο όξινο από *n*-C_4H_{10}

Η σπουδαιότητα των ενώσεων οργανολιθίου

2. Αποπρωτονίωση ιόντων οργανοφωσφονίου, π.χ. $Ph_3PCH_3^+$

$$Ph_3PCH_3^+ + LiR \rightarrow RH + \{Ph_3\overset{\oplus}{P}–\overset{\ominus}{C}H_2 \longleftrightarrow Ph_3P{=}CH_2\} + Li^+$$

(υλίδιο) (υλένιο)

$$\xrightarrow[\text{Αντίδραση Wittig}]{R_2CO} Ph_3P{=}O + R_2C{=}CH_2$$

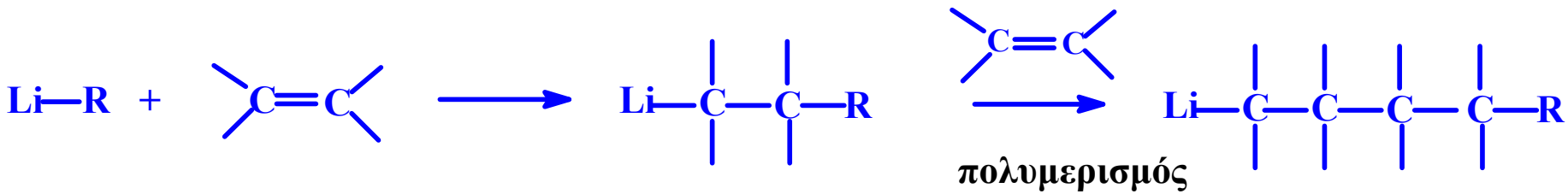
Πού χρησιμεύει η αντίδραση Wittig;

Σύνθεση ολεφινών με τον δ.δ. στο τέλος!

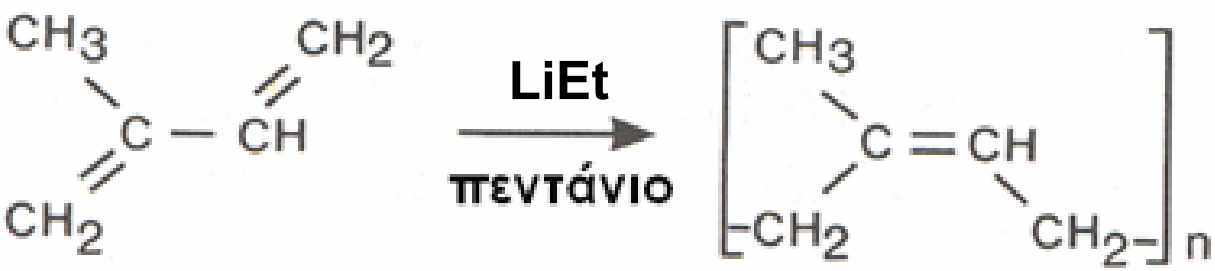
Η σπουδαιότητα των ενώσεων οργανολιθίου

3α. Προσθήκη σε πολλαπλό δεσμό C–C (καρβολιθίωση)

Πώς γίνεται η προσθήκη Li–R + C = C



Έτσι προέκυψε η ευρείας κλίμακας εφαρμογή των ενώσεων LiR !

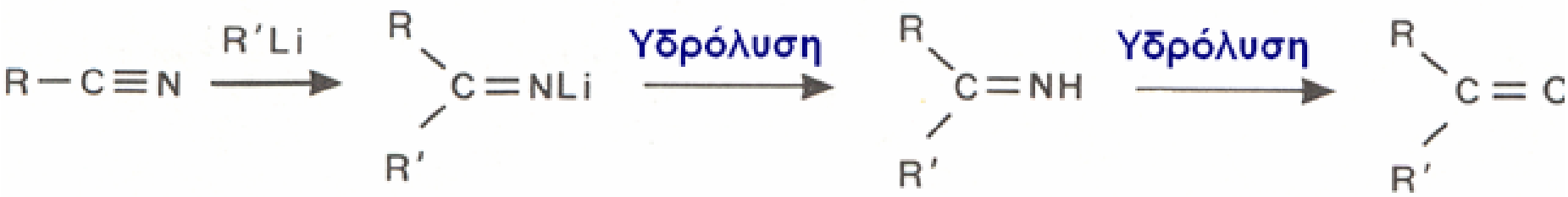


cis-1,4 πολυϊσοπρένιο
(Συνθετικό καουτσούκ)

Ισοπρένιο

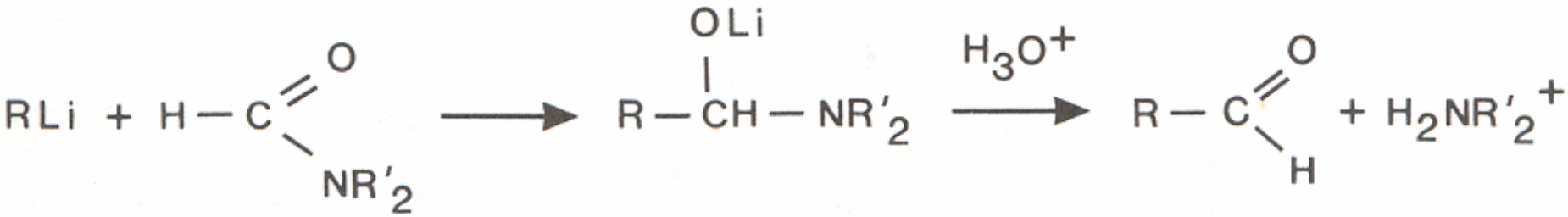
Η σπουδαιότητα των ενώσεων οργανολιθίου

3β. Προσθήκη σε πολλαπλό δεσμό C–N



Από νιτρίλια ⇒ κετόνες !!

3γ. Προσθήκη σε δεσμό C=O (~ Grignard)

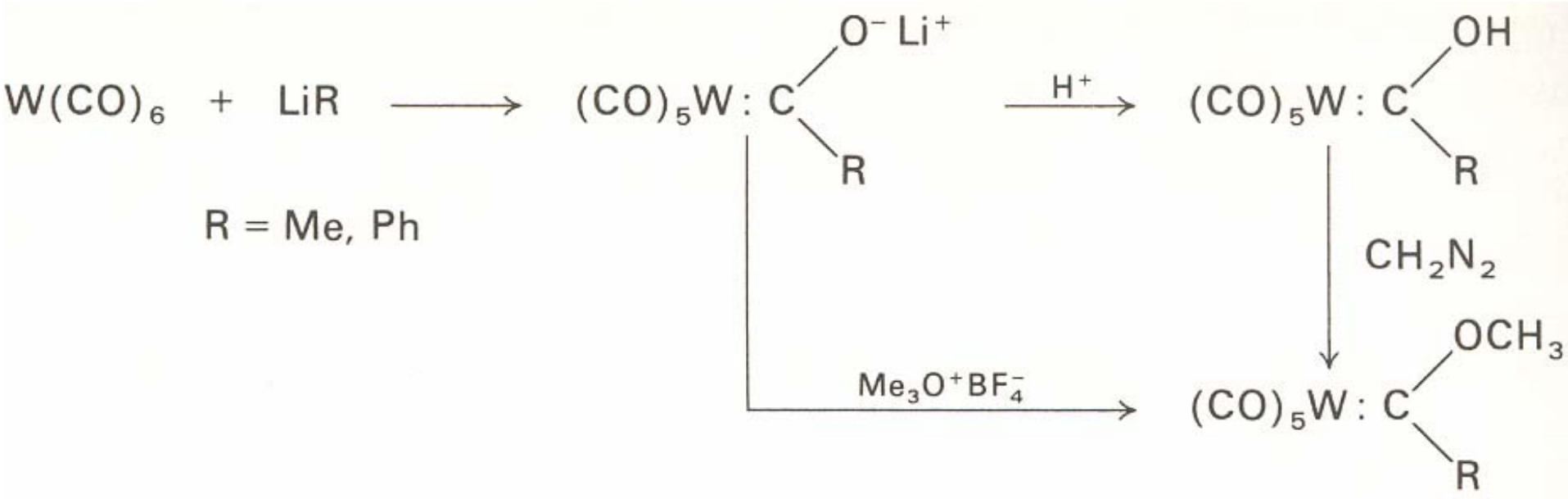


Από N,N΄-διμεθυλοφορμαμίδιο ⇒ αλδεΰδες !!

Η σπουδαιότητα των ενώσεων οργανολιθίου

3δ. Προσθήκη σε ελεύθερο :C≡O: ⇒ μικρής σημασίας

3ε. Ποια η σημασία της προσθήκης LiR σε CO των $M(CO)_n$;



Η αντίδραση οδήγησε στην ανακάλυψη των καρβενικών συμπλόκων!! (E.O. Fischer, 1964, Νόμπελ Χημείας 1973)

Η σπουδαιότητα των ενώσεων οργανολιθίου

4α. Αντιδράσεις με αλογονίδια Ομάδων Α

$3LiR + BCl_3 \rightarrow BR_3 + 3LiCl$ ($SnPh_4$, $SbMe_3$)

Ο σχηματισμός του LiCl = η κινητήρια δύναμη

$\Leftarrow$ Li = το πιο ηλεκτροθετικό μέταλλο

$LiR + BR_3 \rightarrow BR_4^- Li^+$

$LiR + MgBr_2 \rightarrow RMgBr + LiCl$ ($MeSiCl_3$, $MeSnCl_3$)

4β. Αντιδράσεις με αλογονίδια Ομάδων Β

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3Cl + LiC_3H_5 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3(\eta^1\text{-}C_3H_5) + LiCl$

σ / π - μετάθεση $\downarrow$ –CO

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)$

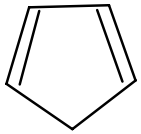
Αντίδραση σύζευξης συνοδευόμενη συχνά από αντίδραση εκτόπισης υποκαταστάτη

Άσκηση 4.1

Να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις

(α) $2HC{\equiv}CH + 2Na \rightarrow$

(β) $MeC{\equiv}CH + KNH_2 \rightarrow$

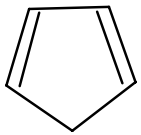
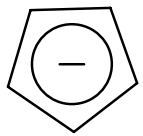
(γ)  $+ NaH \xrightarrow{THF}$

Απάντηση

(α) $2HC{\equiv}CH + 2Na \rightarrow 2Na^+[C{\equiv}C]^{2-} + H_2$

(β) $MeC{\equiv}CH + KNH_2 \rightarrow K^+[MeC{\equiv}C]^- + NH_3$

(όξινο υδρογόνο)

(γ)  $+ NaH \xrightarrow{THF}$ Na^+  $+ H_2$

$[C_5H_5]^-$ ή Cp^-