4.2 Οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων των αλκαλικών γαιών, MR_2

Ca, Sr, Ba κυρίως ιοντικές, πολύ δραστικές $\Rightarrow$ Ca < Sr < Ba

Be, Mg πλέον ενδιαφέρουσες $\Rightarrow$ ενώσεις Grignard

Ενώσεις οργανοβηρυλλίου, BeR_2

Πώς παρασκευάζονται οι ενώσεις BeR_2;

$$HgMe_2 + Be \rightarrow BeMe_2 + Hg$$

$$BeCl_2 + 2RMgBr \rightarrow BeR_2 + 2MgClBr$$

$$BeCl_2 + 2LiPh \rightarrow BePh_2 + 2LiCl$$

(ανταλλαγή αλογόνου, μετάθεση: κινητήρια δύναμη $\Rightarrow$ η τάση σχηματισμού του αλογονιδίου του μετάλλου που είναι πιο ηλεκτροθετικό, δηλαδή του Li)

4.2 Οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων των αλκαλικών γαιών, MR_2

Ιδιότητες ενώσεων BeR_2

πυροφόρες, υδρολύονται εύκολα

Ως οξέα Lewis σχηματίζουν ενώσεις προσθήκης,

π.χ. $BeR_2 \cdot 2Et_2O$

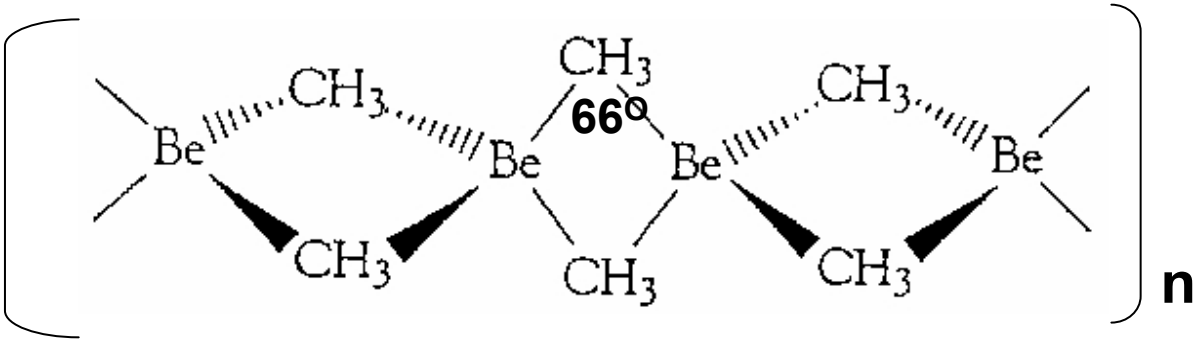
Δύσκολα απομονώσιμες ελεύθερες

$BeMe_2(g) \Rightarrow$ μονομερές, γραμμικό (Be–C 170 pm)

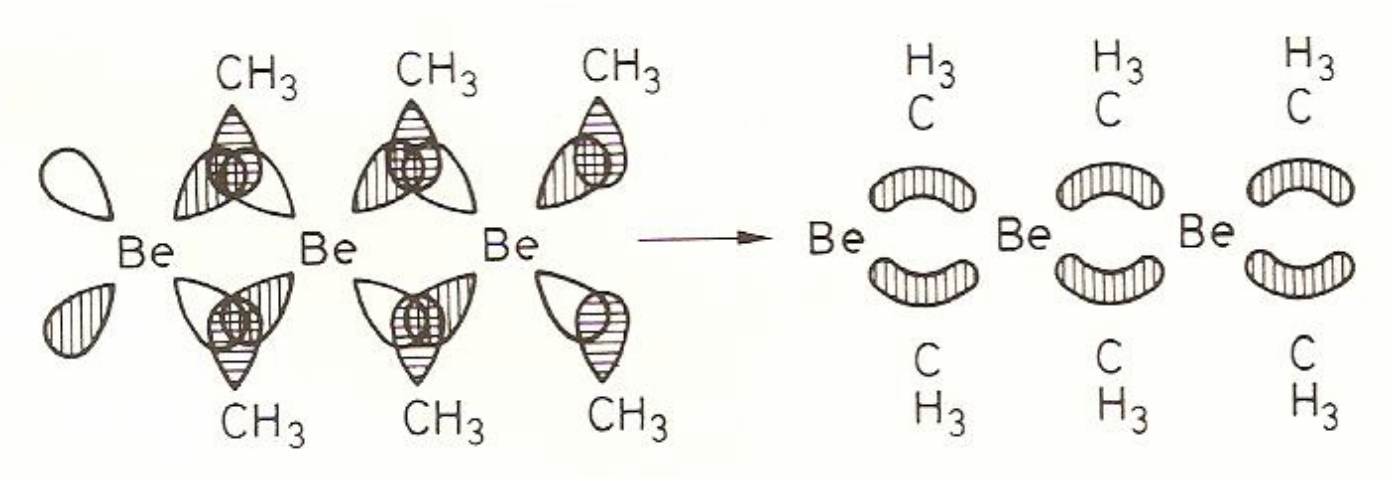
Ποιος είδος υβριδισμού δείχνει το Be;

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Be

$BeMe_2(s) \Rightarrow$ πολυμερές με δ. 3K–2e ~ $BeCl_2(s)$ και ~ $BeH_2(s)$



Be, C $\Rightarrow$ *sp*^{3} υβριδισμός



BeR_2 με R = Et, Pr $\Rightarrow$ βαθμιαία ελάττωση βαθμού πολυμερισμού

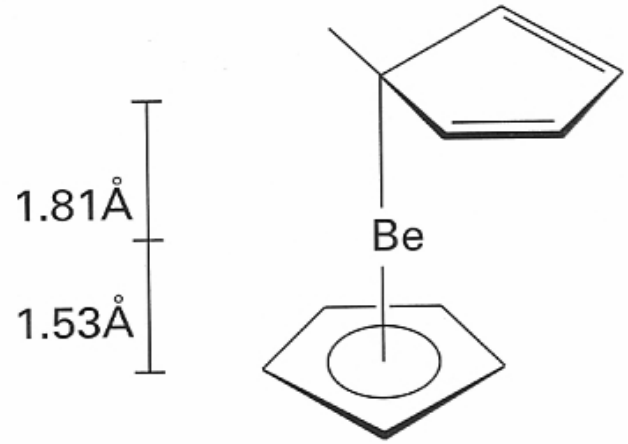
$\Rightarrow$ Be(*t*-Bu)$_2$ μονομερές κάτω από όλες τις συνθήκες !!

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Be

$BeCp_2$ (βηρυλλοκένιο)

$2NaCp + BeCl_2 \rightarrow BeCp_2 + 2NaCl$

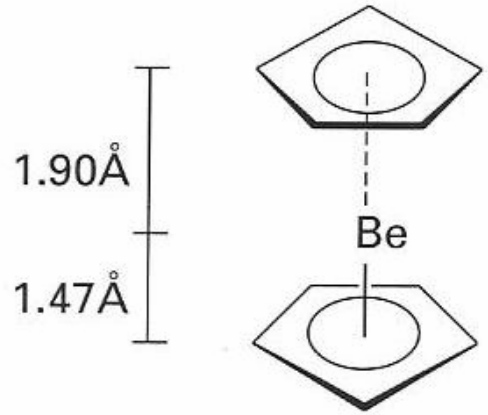
Δομή $BeCp_2$(s) ⇒ μικτή σύνταξη :
$Be(\eta^1\text{-}Cp)(\eta^5\text{-}Cp)$



Δομή $BeCp_2$(g) : λιγότερο σαφής

(α) Πιθανόν ~ $BeCp_2$(s)

(β) Ή ένα ασύμμετρο sandwich
$Be(\eta^5\text{-}Cp)_2$



Σε διάλυμα (1H NMR): όλα τα H ισοδύναμα (ακόμα και σε 163 K)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

MgR_2 και RMgX (αντιδραστήρια Grignard, πασίγνωστα)

Πώς παρασκευάζονται τα αντιδραστήρια Grignard;

(α) $Mg + RBr \rightarrow RMgBr$ (σε Et_2O, I_2)

$I_2 \Rightarrow$ ενεργοποίηση επιφάνειας Mg $\Rightarrow$ MgI_2 (δέσμευση ιχνών H_2O)

(β) $Mg + RHgBr \rightarrow RMgBr + Hg$ (καθαρά αντιδραστήρια Grignard)

Παρασκευή μη επιδιαλυτωμένων αντιδραστηρίων Grignard

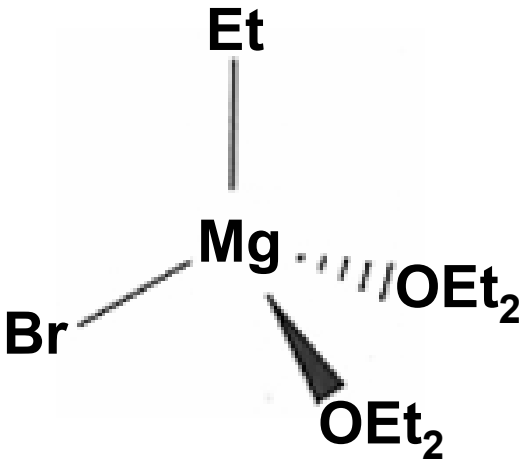
(γ) $Mg(g) + RX(g) \rightarrow RMgX$ (cocondensation, –196°C)

(δ) $MgCl_2 + 2K \rightarrow Mg_{active} + 2KCl$ (σε THF) Rieke (1977)

$Mg_{active} + C_8H_{17}F \rightarrow C_8H_{17}MgF$ (25°C, 3h, 89%!)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποια η δομή των ενώσεων RMgX;
γενικώς επιδιαλυτωμένα (solvated)



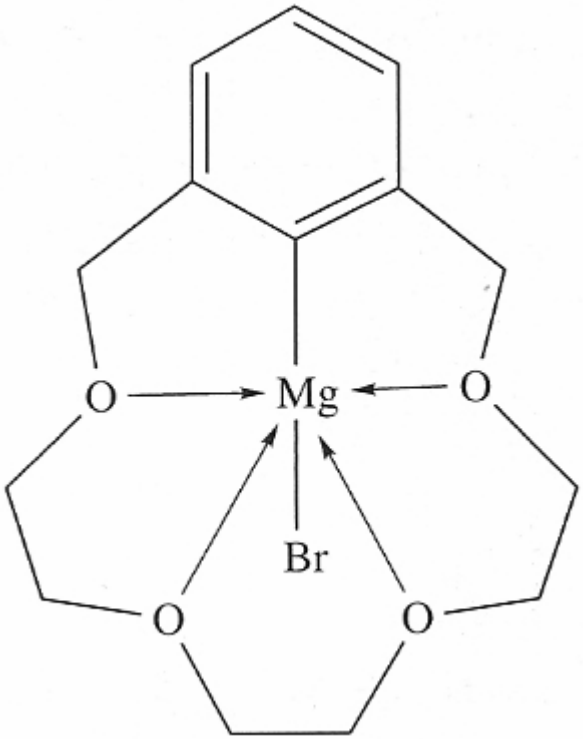
!!! Από αιθέρες, τα αντιδραστήρια Grignard κρυσταλλώνονται ως $RMgX{\cdot}2Et_2O$

γεωμετρία γύρω από Mg : τετραεδρική

π.χ. $EtMgBr{\cdot}2Et_2O$ και $PhMgBr{\cdot}2Et_2O$

Λίγα παραδείγματα με α.σ. 5 ή 6

Ο μακροκυκλικός L επιβάλλει τον υψηλό α.σ. 6 στο μεταλλικό κέντρο Mg.



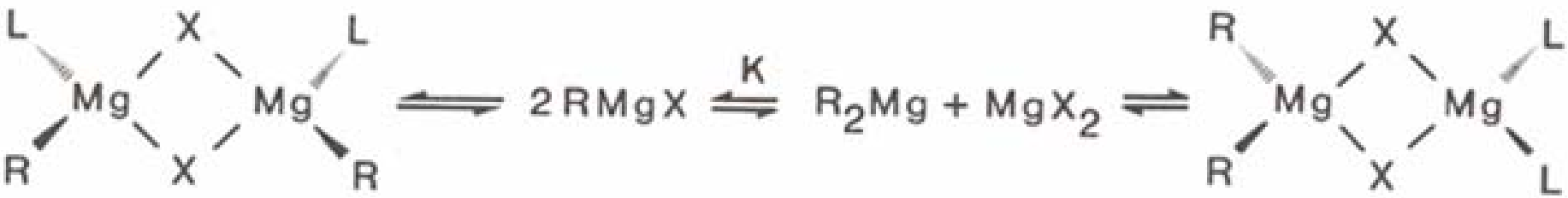
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Πώς περιγράφεται συνοπτικά η κατάσταση σε διάλυμα ενός αντιδραστηρίου Grignard, RMgX;

Ένα τέτοιο διάλυμα μπορεί να περιέχει τις χημικές οντότητες

$$RMgX,\ MgR_2,\ MgX_2,\ RMg(\mu\text{-}X)_2MgR$$

καθώς και πιο πολύπλοκες οντότητες λόγω επιδιαλύτωσης:



Ισορροπία Schlenk (1929)

L = Μόριο διαλύτη με ιδιότητες δότη ζεύγους e (συνήθως αιθέρα)

K = Σταθερά ισορροπίας

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Πώς αποδεικνύεται η κινητική της ισορροπίας Schlenk και η εξάρτησής της από τη θερμοκρασία;

(α) Ένα ισομοριακό μίγμα MgX_2 και MgR_2 σε Et_2O συμπεριφέρεται χημικά όπως ακριβώς ένα συμβατικό αντιδραστήριο Grignard RMgX

(Απόδειξη με προσθήκη $^{28}MgBr_2$ σε MgR_2: Το ραδιενεργό ^{28}Mg κατανέμεται ταχύτατα σε όλες τις οντότητες, MgX_2, RMgX και MgR_2)

(β) Με φάσματα ^{25}Mg-NMR (THF, 37°C) $\Rightarrow$ Et_2Mg (δ = 99,2 ppm), EtMgBr (δ = 56,2 ppm), $MgBr_2$ (δ = 13,9 ppm).
Στους 67°C $\Rightarrow$ ένα σήμα (coalescence)

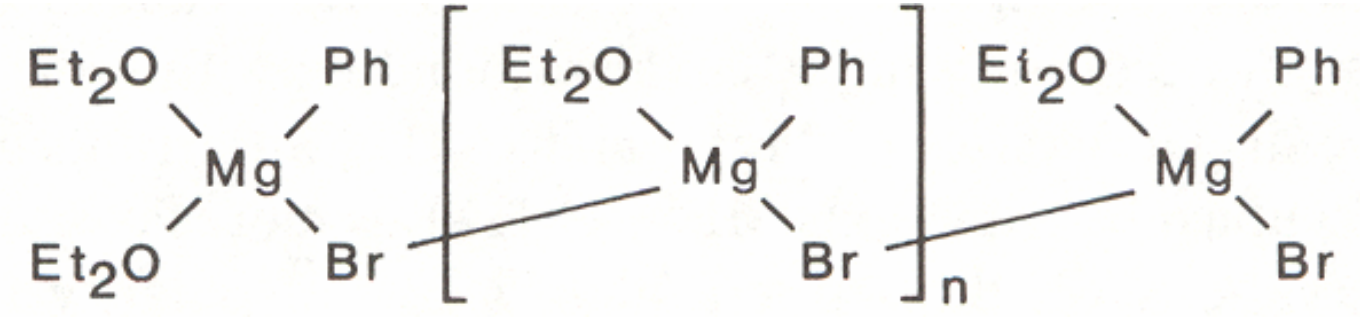
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποιοι άλλοι παράγοντες επηρεάζουν την ισορροπία Schlenk;

Διαλύτης, συγκέντρωση RMgX και φύση του R

Σε THF: RMgX μονομερές ως $RMgX(THF)_2$ σε ευρείες περιοχές συγκεντρώσεων.

Σε Et_2O: RMgX μονομερές μόνο σε αραιά διαλύματα (c < 0,1 *M*)
Σε c >> 0, 1 *M* ⇒ ολιγομερή (δακτύλιοι και αλυσίδες):



Κατά προτίμηση, γέφυρες αλογόνου και όχι αλκυλίου (3K – 2e).

***t*-BuMgX ⇒ μόνο μονομερή και διμερή**

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα οι ενώσεις Grignard;

Σε Et_2O: μικρός βαθμός διάστασης ⇒ αγωγιμότητα

$$2RMgX \rightleftharpoons RMg^+ + RMgX_2^-$$

$$RMg^+ \xrightarrow{+e^-} R\cdot + Mg \quad \text{(Κάθοδος)}$$

$$RMgX_2^- \xrightarrow{-e^-} R\cdot + MgX_2 \quad \text{(Άνοδος)}$$

Ηλεκτρόλυση

(α) Αν τα R· είναι μακράς διάρκειας ζωής ⇒ διμερισμός:

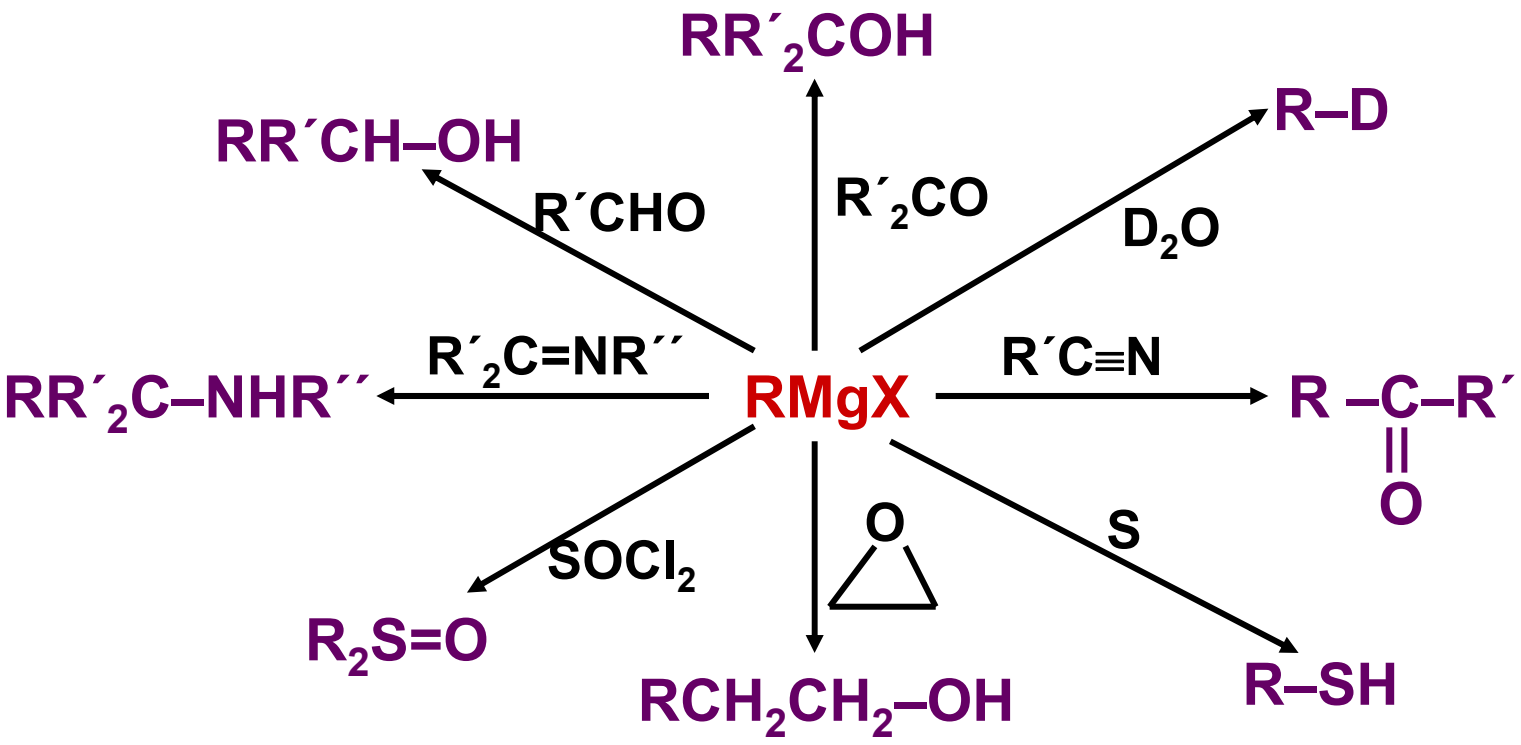
$$2PhCH_2MgBr \xrightarrow{\text{ηλεκτρολυτική σύζευξη}} PhCH_2CH_2Ph + Mg + MgBr_2$$

(β) Τα R· μπορούν να αντιδράσουν με το υλικό της καθόδου:

$$4C_2H_5MgCl \xrightarrow{\text{ηλεκτρόλυση με ηλεκτρόδια Pb}} Pb(C_2H_5)_4 + 2Mg + 2MgCl_2$$

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποιες είναι οι σημαντικότερες αντιδράσεις των ενώσεων RMgX;



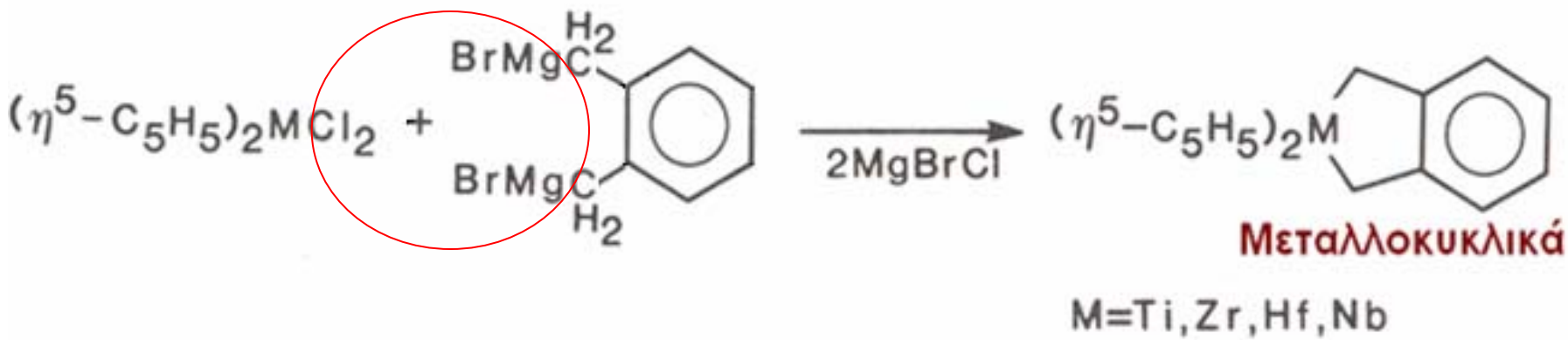
(προϊόντα μετά από υδρόλυση)

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποια κοινή εφαρμογή έχουν οι ενώσεις RMgX και RLi;

Αλκυλιωτικά μέσα:

! Λιγότερο δραστικά από τα RLi ⇒ δεν παράγουν άλατα, όπως π.χ. $[Sb(CH_3)_4]^-$ Li^+



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Πώς παρασκευάζονται οι δυαδικές ενώσεις MgR_2;

(α) $Mg + HgR_2 \rightarrow MgR_2 + Hg$

(β) $2RMgX + 2\ \text{διοξάνη} \rightleftarrows R_2Mg + MgX_2(\text{διοξάνη})_2$

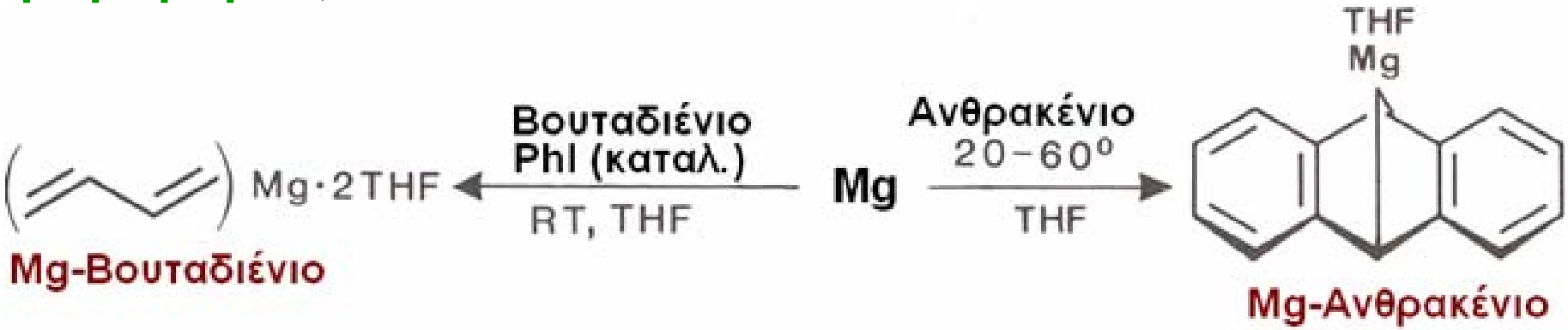
(διάλυμα) (διάλυμα) (ίζημα) $\Rightarrow$ **προς τα δεξιά**

Πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε κυκλικές ενώσεις του Mg κατά την ίδια μέθοδο;

$$2\ BrMg(CH_2)_nMgBr \xrightarrow[n = 4, 5, 6]{\text{Διοξάνη}} (CH_2)_n\ Mg + MgBr_2(\text{διοξάνη})_2\ (s)$$

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Πώς αντιδρούν ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς C=C με μαγνήσιο;



Ποιες είναι οι ιδιότητες των δύο αυτών προϊόντων;

Mg-Βουταδιένιο: Λευκό δυσδιάλυτο πολυμερές, άγνωστης δομής. Πηγή ανιόντων βουταδιενίου, αντιδραστήριο εισαγωγής των υποκαταστατών η^4-C_4H_4 σε σύμπλοκα Μ.Μ.

Mg-Ανθρακένιο: Πορτοκαλοκίτρινοι κρύσταλλοι. Μαζί με άνυδρα MX_n ($TiCl_4$, $CrCl_3$, $FeCl_2$) = Καταλύτες υδρογόνωσης (ΚΥ) του Mg υπό ήπιες συνθήκες (Bogdanovic 1980):

$$Mg + H_2\ (1\text{-}80\ bar) \rightarrow MgH_2 \quad (KY,\ THF,\ 20\text{-}65^oC)$$

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Σε τι χρησιμεύει το MgH_2 που παράγεται κατά την αντίδραση Bogdanovic;

(1) Προστίθεται σε 1-αλκένια (υδρομαγνησίωση)

(2) Παράγει (σε T>300°C) πυροφόρο Mg, ελεύθερο από διαλύτη και αλογονίδιο $\Rightarrow$ χρήση σε συνθέσεις

(3) Μέσον αποθήκευσης H_2 και για υψηλές θερμοκρασίες.

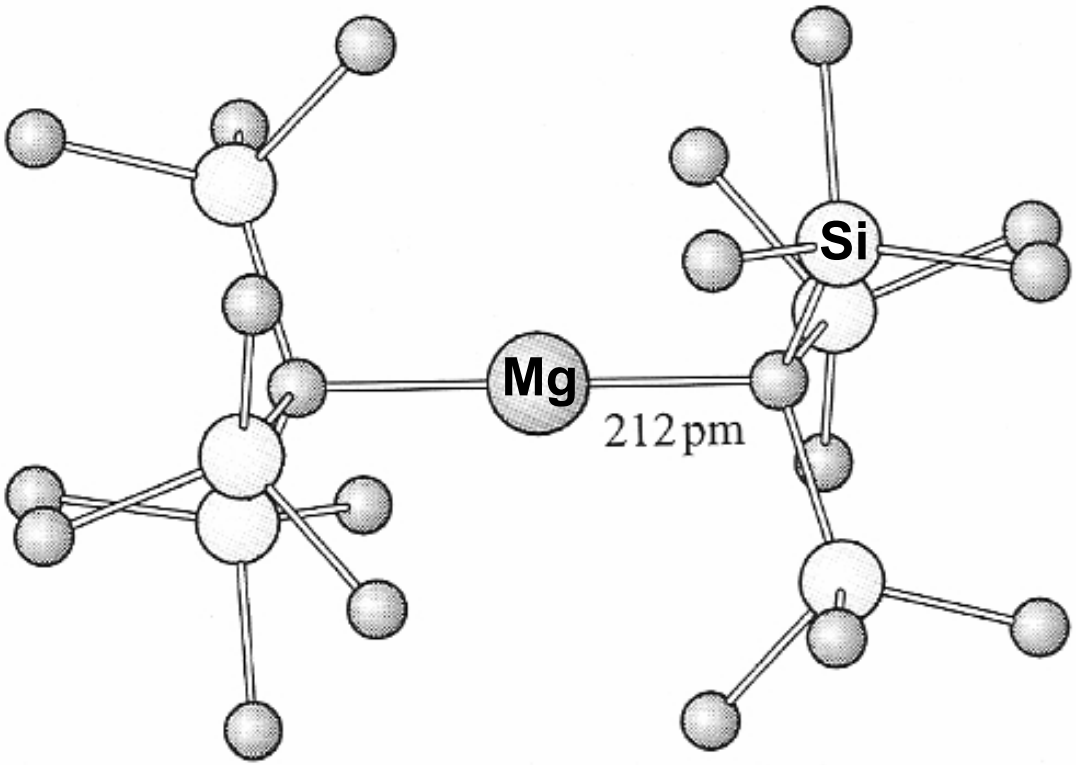
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποια η δομή των ενώσεων MgR_2;

(φαίνεται απλή αλλά δεν είναι)

MgR_2 : α.σ. 2 μόνο όταν R ογκώδες, π.χ.

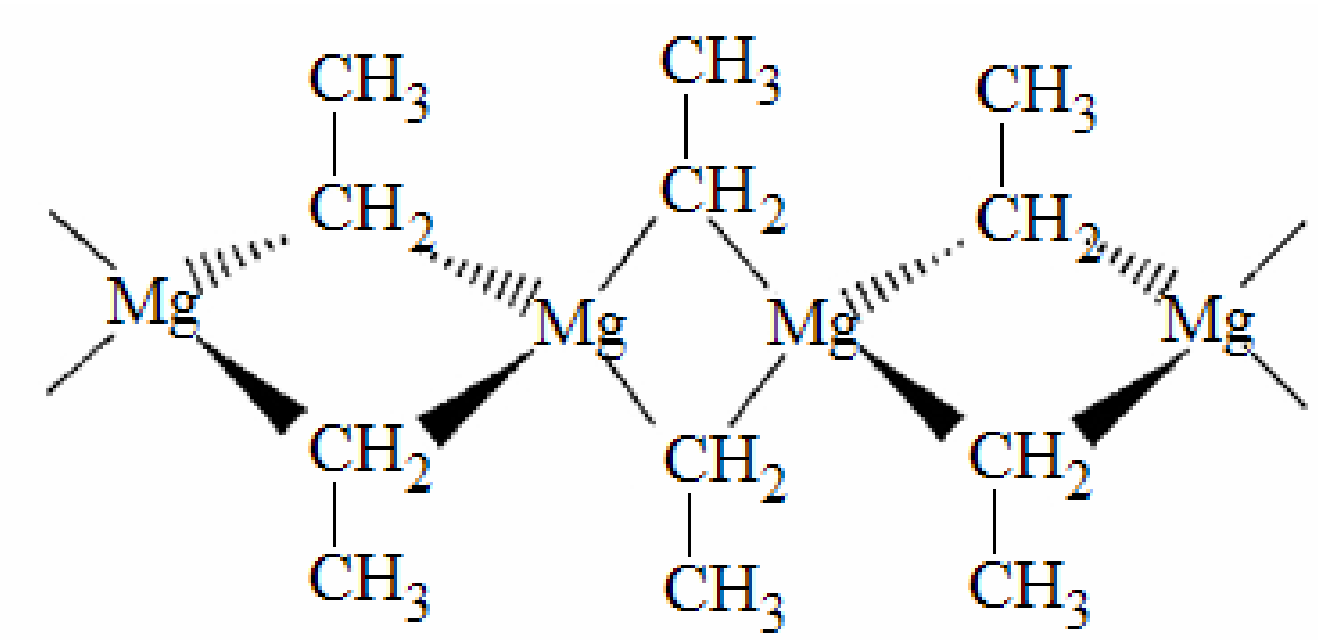
$Mg\{C(SiMe_3)_3\}_2$



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποια η δομή του $Mg(C_2H_5)_2$;

Πολυμερής αλυσιδωτή δομή, όπως το $Be(C_2H_5)_2$, με γεφυρωτικούς δεσμούς 3K–2e , Mg–Et–Mg



4 μεθυλενικές ομάδες σχεδόν τετραεδρικά γύρω από κάθε άτομο Mg (μήκος δεσμού Mg–C 2,26 A)

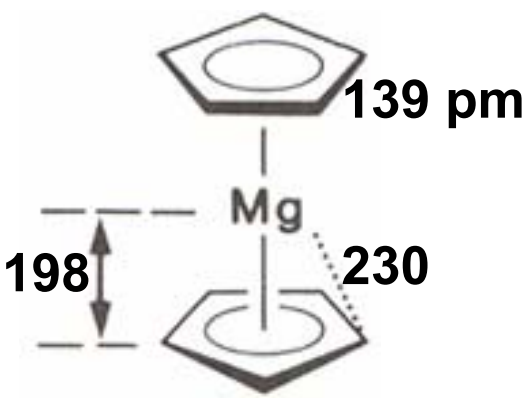
Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Μαγνησοκένιο, $Mg(C_5H_5)_2$ (Fischer, Wilkinson, 1954)

$$C_2H_5MgBr \xrightarrow[-C_2H_6]{C_5H_6,\ Et_2O} C_5H_5MgBr$$

$$2C_5H_5MgBr \xrightarrow{220^oC,\ 10^{-4}\ mbar} Mg(C_5H_5)_2 + MgBr_2$$

$$Mg + 2C_5H_6 \xrightarrow{500^oC} Mg(C_5H_5)_2 + H_2$$



Λευκοί, πυροφόροι κρύσταλλοι.

Διαλυτό σε πολικούς και απολικούς διαλύτες.

Αντιδρά εκρηκτικά με νερό.

Χρήσιμο στην εισαγωγή ομάδων C_5H_5, Cp

$$Mg(C_5H_5)_2 + MCl_2 \rightarrow M(C_5H_5)_2$$

π.χ. $Fe(C_5H_5)_2$ ή $FeCp_2$, φερροκένιο

Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

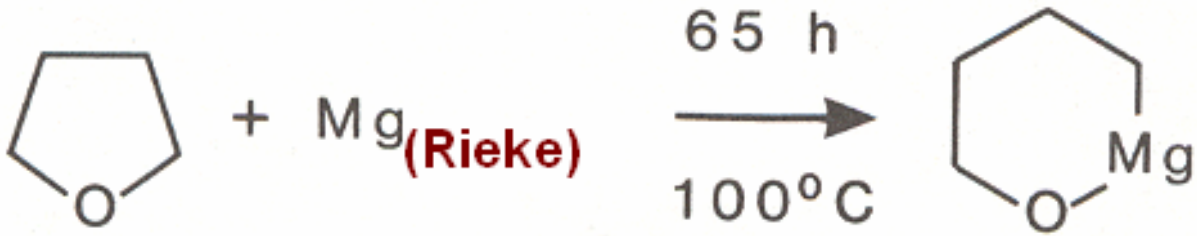
Πώς παράγονται τα υδρίδια του οργανομαγνησίου, RMgH;

!! Γέφυρες H (3K–2e) και όχι γέφυρες R

Πώς παράγονται τα αλκοξείδια RMgOR΄;

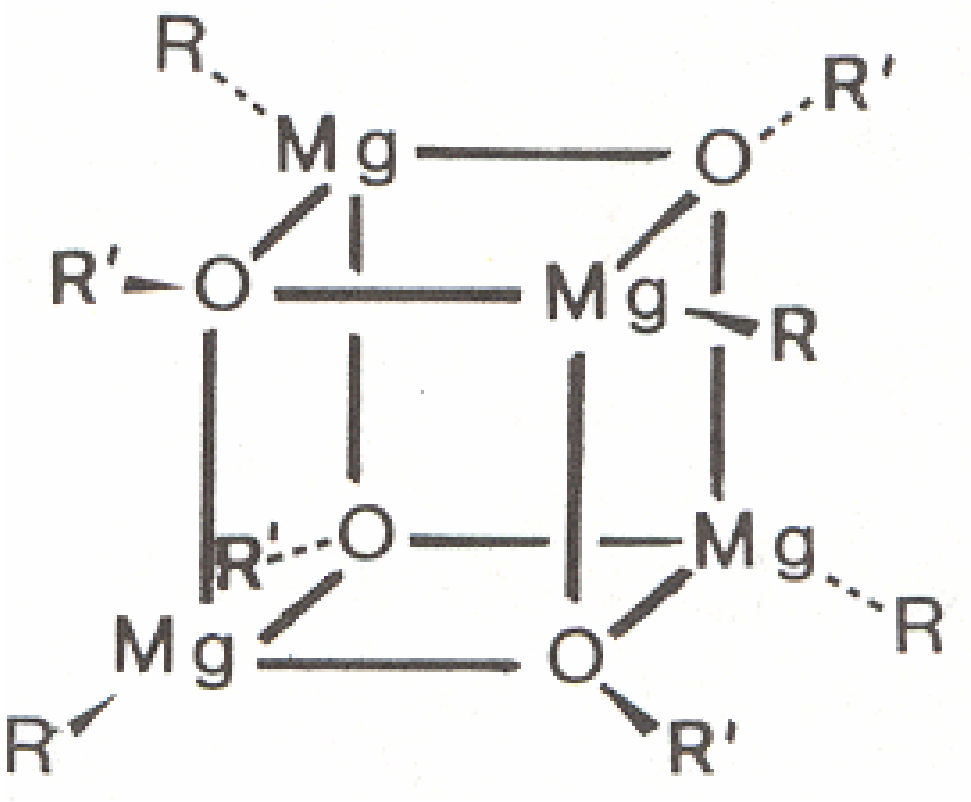
(1) Μερική αλκοόλυση $R_2Mg + R'OH \longrightarrow RMgOR' + RH$

(2) Αντίδραση αιθέρων με Mg(Rieke)



Οργανομεταλλικές ενώσεις του Mg

Ποια δομή έχουν τα ολιγομερή αλκοξείδια $(RMgOR')_n$;



Δομή ετεροκυβανίου $(AB)_4$

λόγω της ικανότητας των ανιοντικών ομάδων OR^- να δρουν ως τριπλά γεφυρωτικοί υποκαταστάτες.