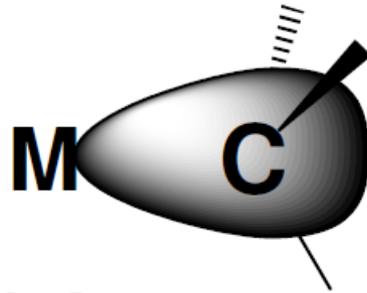


ORGANOMETALLI POLARI



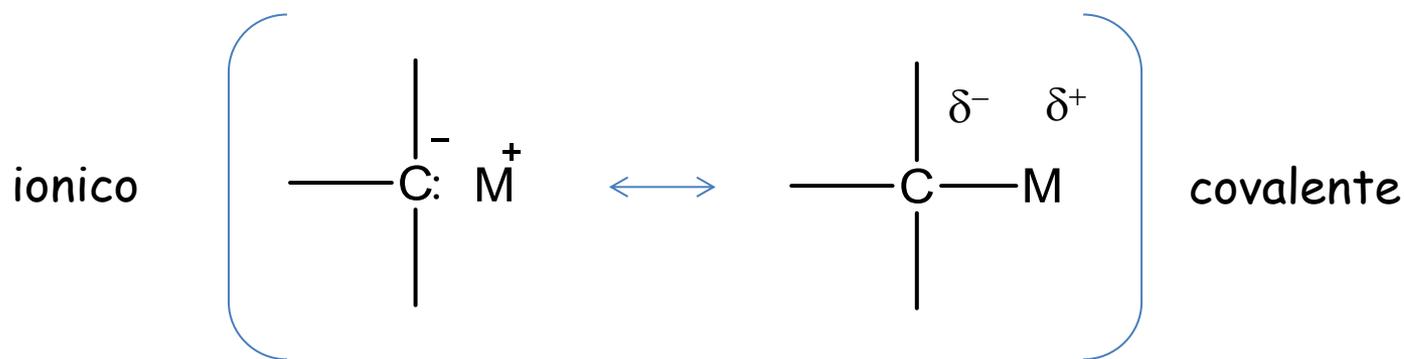
I A

| | | | | |
|--|------------------|--|--|-----------------|
| | 2.1 H | H—C $\Delta el. = 0.4$ C.I. = 4% | | IV A |
| Li—C $\Delta el. = 1.5$ C.I. = 43% | 1.0 Li | | | 2.5 C |
| Na—C $\Delta el. = 1.6$ C.I. = 47% | 0.9 Na | 1.2 Mg | Mg—C $\Delta el. = 1.3$ C.I. = 34% | |
| K—C $\Delta el. = 1.7$ C.I. = 51% | 0.8 K | | | |

COMPOSTI ORGANOMETALLICI

Sono composti che contengono un legame C-Metallo (R-M) dove R è un residuo organico e M un metallo monovalente (Na, Li) o bivalente (Mg).

In genere il legame è polare ed è rappresentato da una formula di risonanza



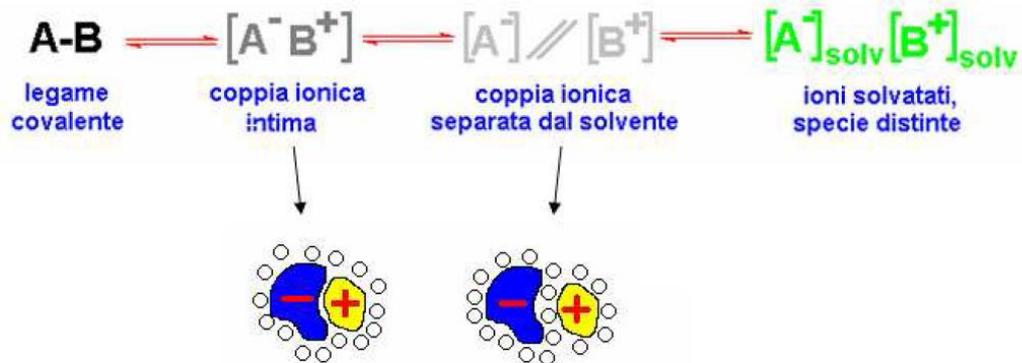
La polarizzazione si esprime come «percentuale di carattere ionico» è influenzata dal metallo coinvolto e dal solvente in cui l'organometallico è solubilizzato.

Base più forte
più reattivo

| legame | % Ionico |
|--------|----------|
| C-K | 51 |
| C-Na | 47 |
| C-Li | 43 |
| C-Mg | 35 |
| C-Zn | 18 |
| C-Cd | 15 |
| C-Cu | 9 |

Più usati

Nucleofilo migliore
meno reattivo



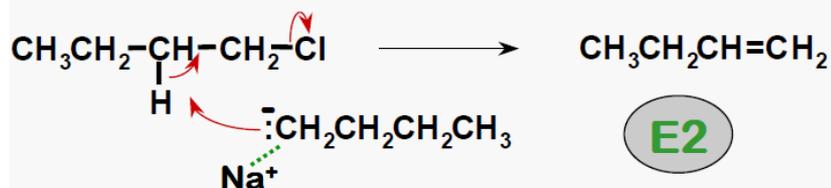
Organometallici da metalli monovalenti (K, Na) sono molto reattivi (R-M, base molto forte).



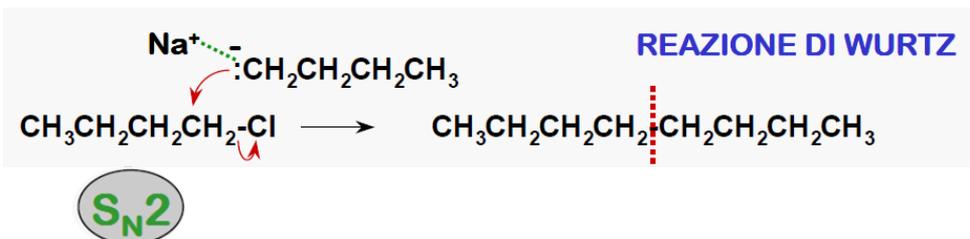
Problemi:

Deidroalogenazione (E2)

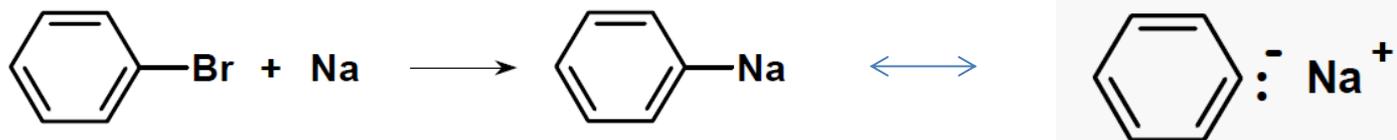
ELIMINAZIONE



Formazione di dimeri (reazione di Wurtz) (S_N2)



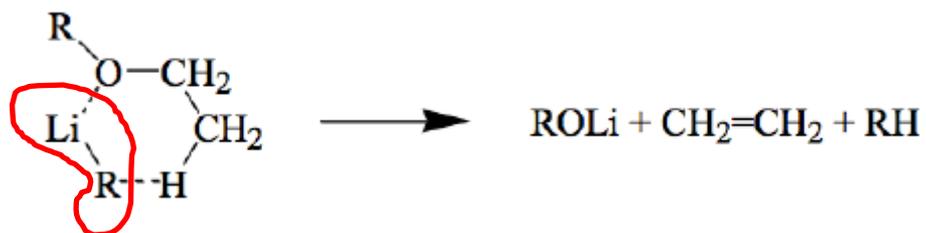
L'unico composto organosodio stabile è il fenil sodio



base molto forte, con elevato carattere ionico.

Composti più utilizzati sono quelli del **Li**, **R-Li**:

- Il legame è covalente
- Reagiscono violentemente con ossigeno, acqua e solventi protici.
- Hanno solubilità in solventi non polari (idrocarburi), eteri; gli eteri subiscono, lentamente, la metallazione.



- Sono generalmente liquidi o solidi basso fondenti, dotati di elevata volatilità. Vanno usati a bassa temperatura (-78° C).
- Incendiabili all'aria.
- Le soluzioni commerciali sono generalmente in esano.
- Attenzione nel prelievo

Formazione composti organolitio R-Li

1. Sintesi diretta:

Reazione di alogenuro alchilico con il metallo (Li^0)



R: 1° , 2° , alcuni 3° , vinile, fenile

X: reattività dell'alogeno alcano aumenta nel senso $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ (meglio Br)

Il Li metallico viene conservato sotto paraffina, viene pulito, tagliato e messo in solvente inerte.

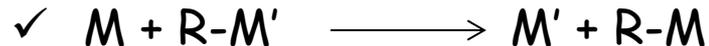
Solventi aprotici, anidri: eteri, benzene, pentano, diossano, THF, DME, DEE

Si lavora a bassa temperatura -78°C (ghiaccio secco/acetone) per rallentare la reazione di accoppiamento di Wurtz.

Si lavora in assenza di O_2 , CO_2



2. Per reazione di scambio (transmetallazione)



driving force è la differenza di energia di formazione tra R-M' e R-M.



RM' utilizzati: M' = Hg, Tl, Pb, Bi stabili all'aria, facili da preparare ma molto tossici



Il residuo R che presenta il carbanione più stabilizzato tende a legarsi all'elemento metallico più elettropositivo.

L'ordine di stabilità è: allile > benzile > alchenile > arile > ciclopropile



In questo caso la reazione è spostata a destra perché il Ph₄Sn precipita e può essere allontanato.

3. Per reazione di scambio H/metallo(metallazione)

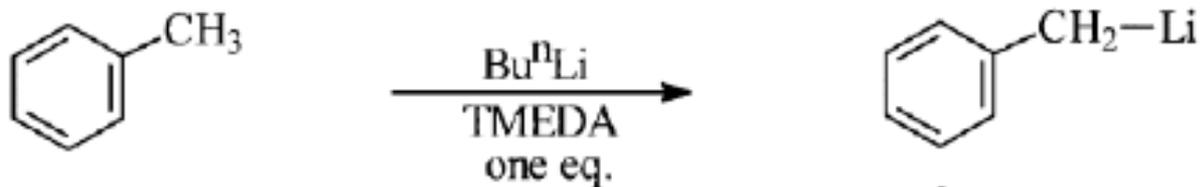
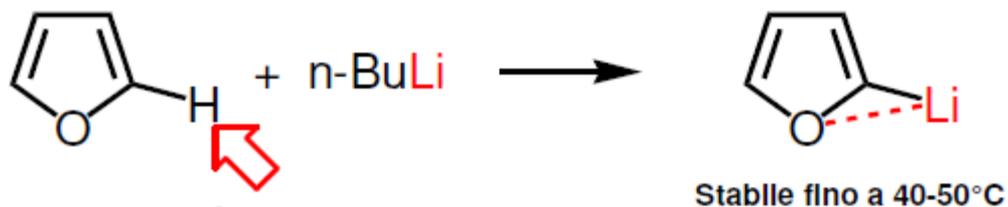


Sono reazioni di equilibrio!

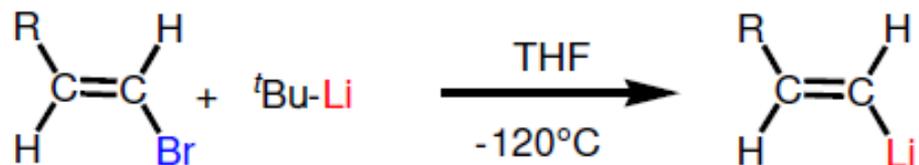
La reazione è spostata verso destra se R'-H è più acido di R-H (R-H pKa \approx 37-47)



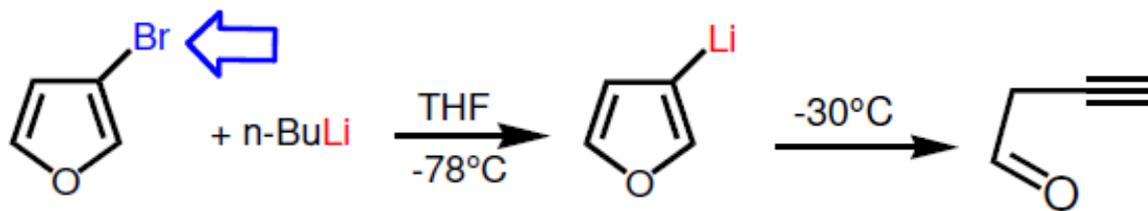
La reazione è molto lenta ed è facilitata dall'aggiunta nell'ambiente di reazione di una base (t-BuO⁻, TMEDA)



4. Per reazione di scambio alogeno/metallo



Quando R = alchile, la reazione è stereospecifica con ritenzione di configurazione.



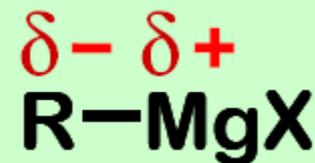
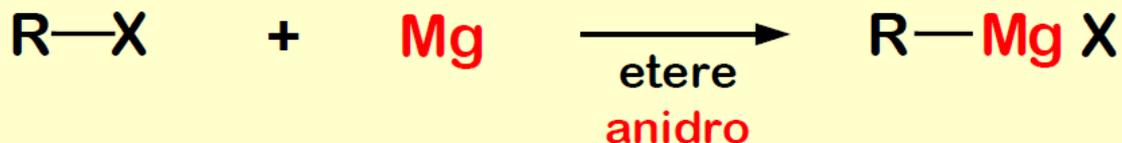
Quando l'alogeno è il bromo (o lo iodio), lo scambio alogeno-metallo è più veloce dello scambio idrogeno-metallo.

Composti organometallici da metalli bivalenti (Mg)

Composti di Grignard: R-MgX

Il Mg è stabile e non dà problemi di conservazione perché si copre di uno strato di ossido che lo protegge.

PREPARAZIONE



R = 1°, 2°, 3°, arile

Compatibili con Grignard anche gruppi tipo: -C=C-, alchino, R-O-R, R-NR₂.

No composti contenenti gruppi acidi (OH, NH, NHR, SH, -C≡CH, COOH)

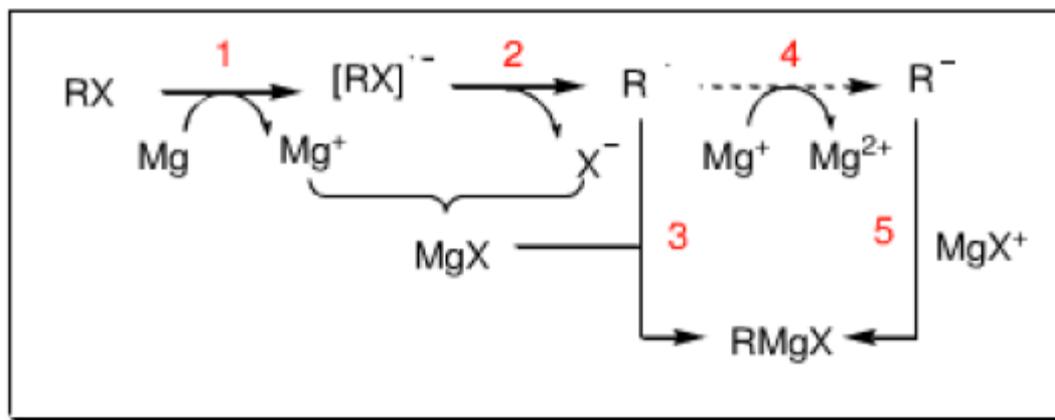
VELOCE R-I > R-Br > R-Cl LENTO

costoso,
non
facilmente
disponibile

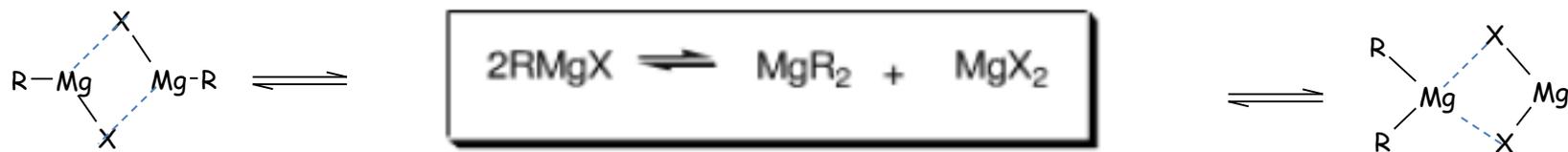
buon
compromesso

meno reattivo,
ma facile da
preparare o
comprare

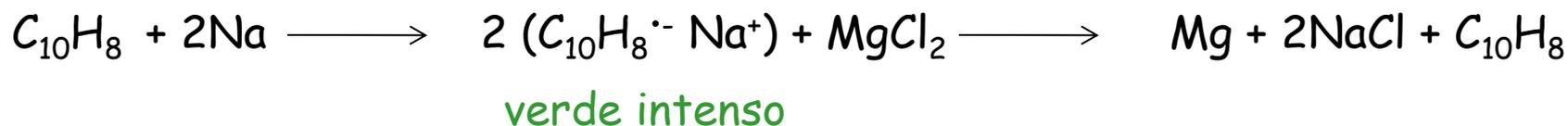
1. Il trasferimento di 1 e⁻ dal Mg⁰ all'alogenuro,
2. Il radicale anionico formatosi ha vita breve e decade per dare il radicale organico e l'alogenuro anionico X⁻
3. X⁻ si additiona a Mg⁺ per dare MgX
4. quindi un secondo set di reazioni avviene passaggi 4 e 5



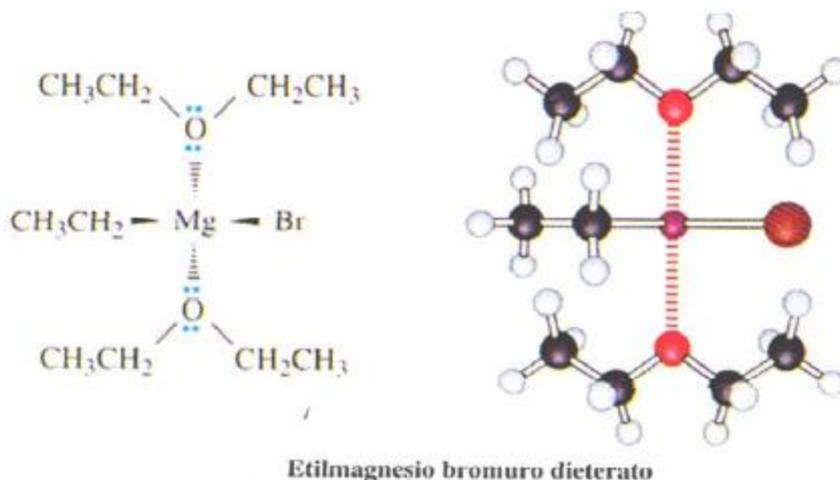
In realtà in soluzione esiste un equilibrio:



Altro metodo è la formazione in situ del Mg metallico. In questo caso si può utilizzare anche il cloruro.

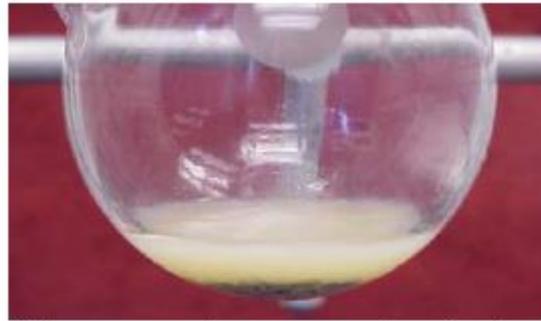


Il solvente stabilizza la forma RMgX , quindi l'importanza di usare eteri (Et_2O , THF, $i\text{-Pr}_2\text{O}$, Diossano), i doppietti dell'O negli orbitali vuoti, 3p, del Mg:





Si aggiunge al Mg, in etere (DEE, THF), l'alogenuro e la miscela diventa opaca; la reazione parte generalmente subito.



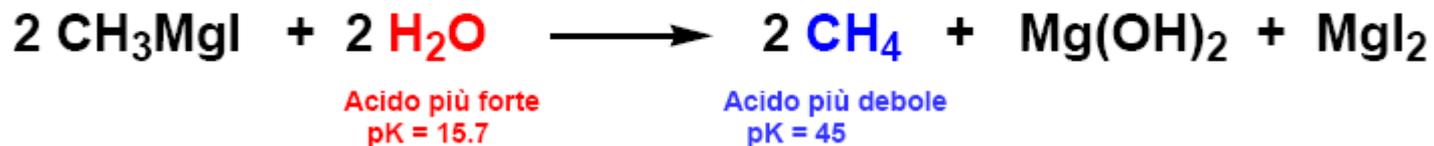
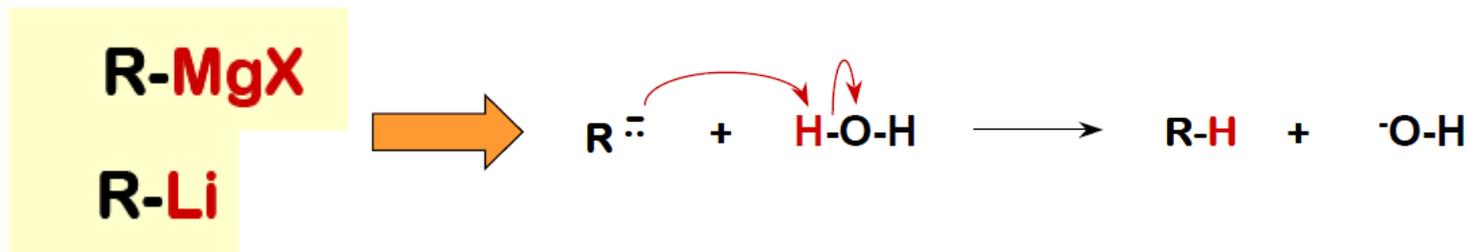
Per velocizzare la reazione si può aggiungere I_2 oppure $BrCH_2CH_2Br$ (che evolve come $CH_2=CH_2$) che formano MgI_2 e $MgBr_2$ e successivamente la specie MgX^+ che rientra nell'equilibrio di formazione del Grignard.

Tappo a calce sodata!

REAZIONI DEI COMPOSTI ORGANOLITIO $R-Li$ E DEI REATTIVI DI GRIGNARD $R-Mg-X$

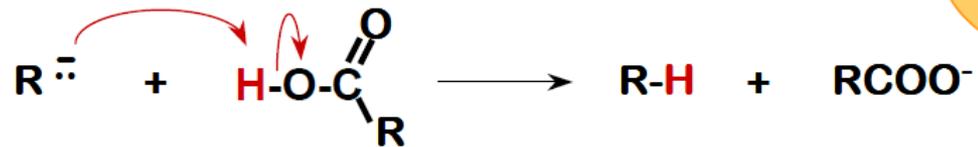
REATTIVITA' COME **BASI FORTI**:

Si comportano da base perché i loro acidi coniugati sono molto deboli (alcani, alcheni o areni, pK_a 60-45)



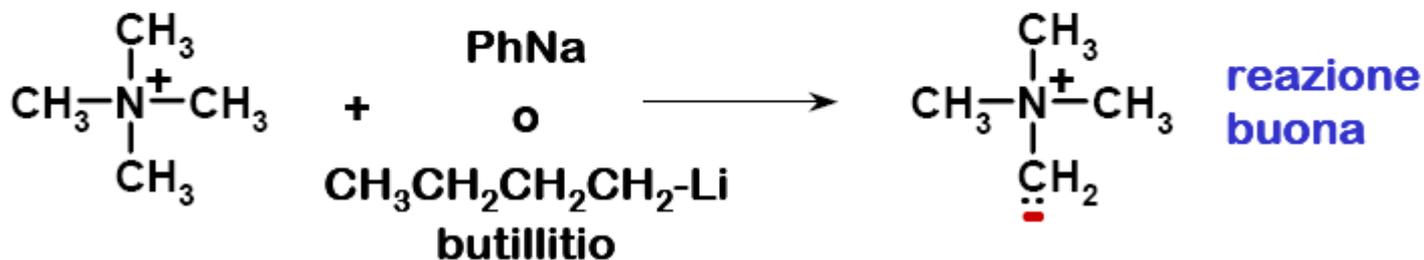
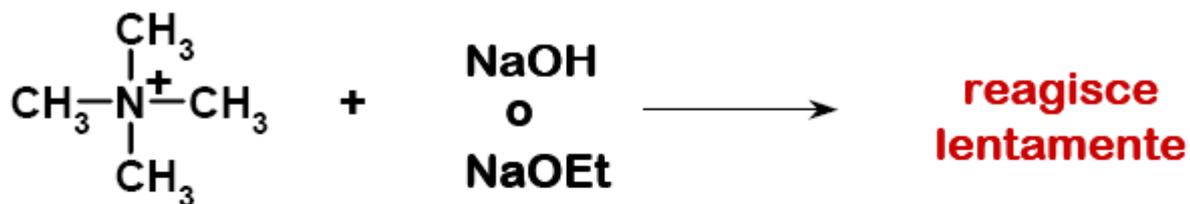
Qualsiasi legame **-O-H**, **-S-H**, o **-N-H**
 è sufficientemente acido da reagire.

R-Li
R-MgBr



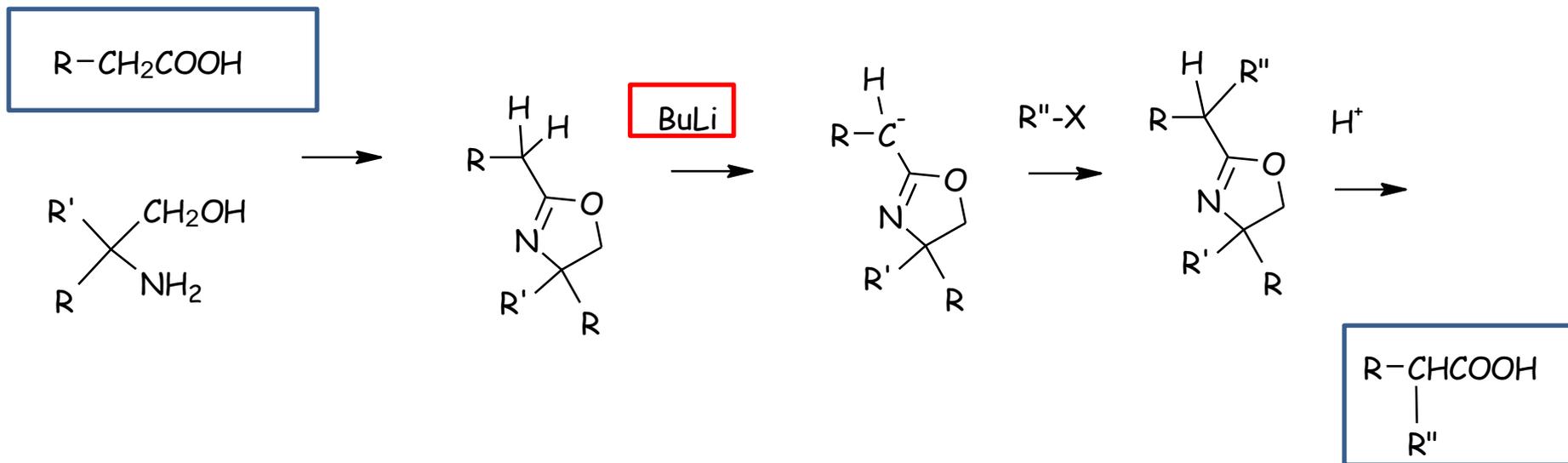
Altri donatori di protoni per organometalli

| | | | | | | | |
|---------------|-----------------------|----------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|------------------------|
| | R_2NH | $\text{RC}\equiv\text{CH}$ | ROH | HOH | ArOH | RSH | RCO_2H |
| pK_a | 30-35 | 25 | 16-18 | 15.7 | 9-10 | 8-9 | 4-5 |

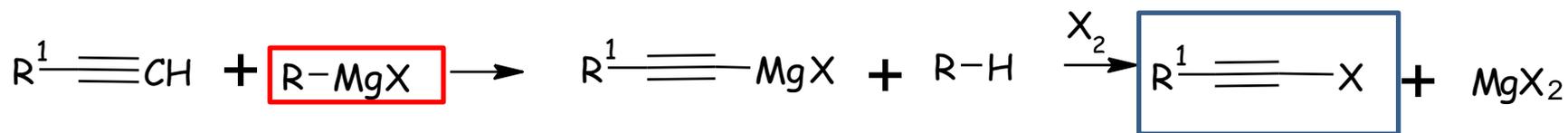


C:⁻ è una base più forte di O:⁻ poiché l'ossigeno è più elettronegativo e porta meglio la carica. Per la stessa ragione è più forte di NH₂⁻.

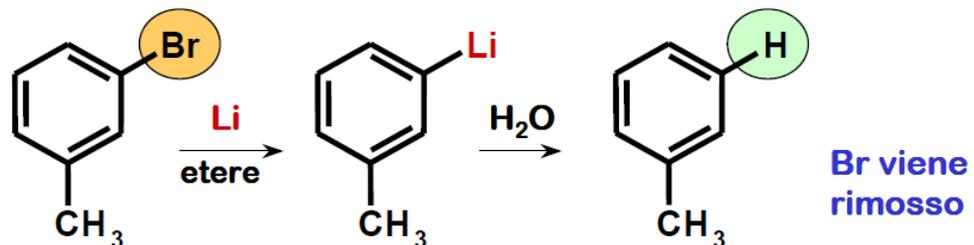
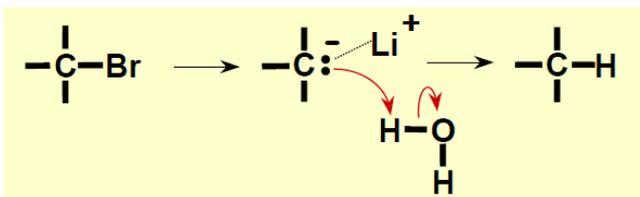
✓ Alchilazione di acidi carbossilici in posizione alfa:



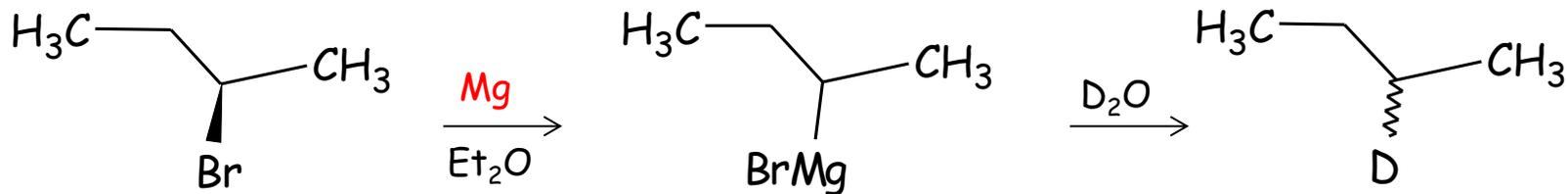
✓ Alogenazione dell'alchino



✓ Eliminazione di alogeno

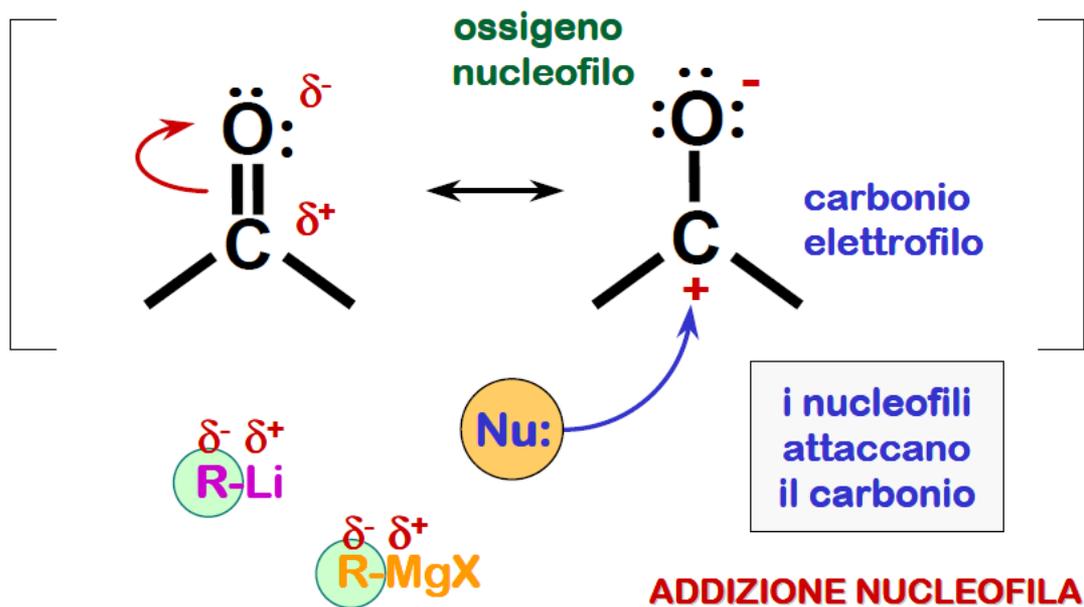


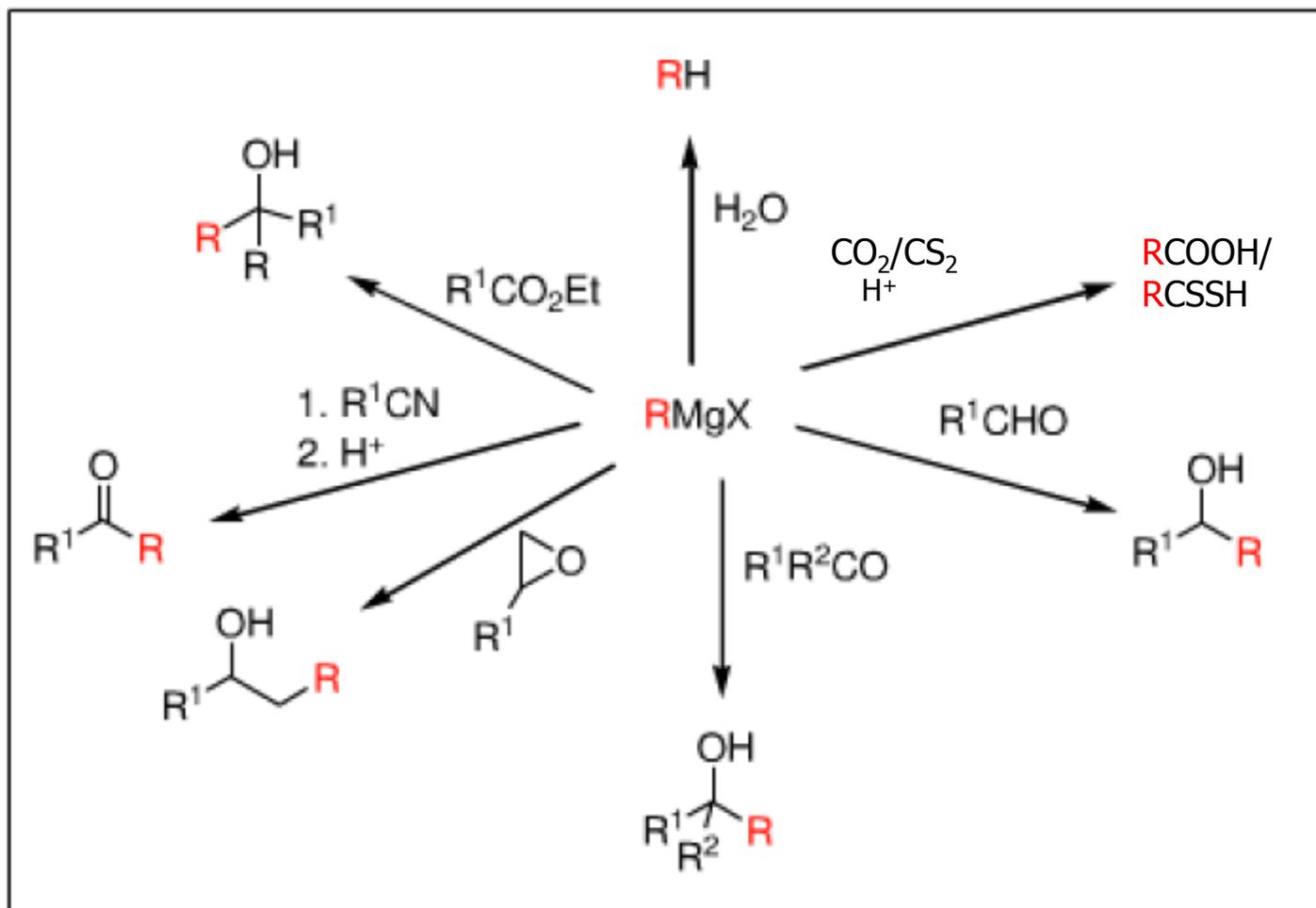
✓ Introduzione del deuterio



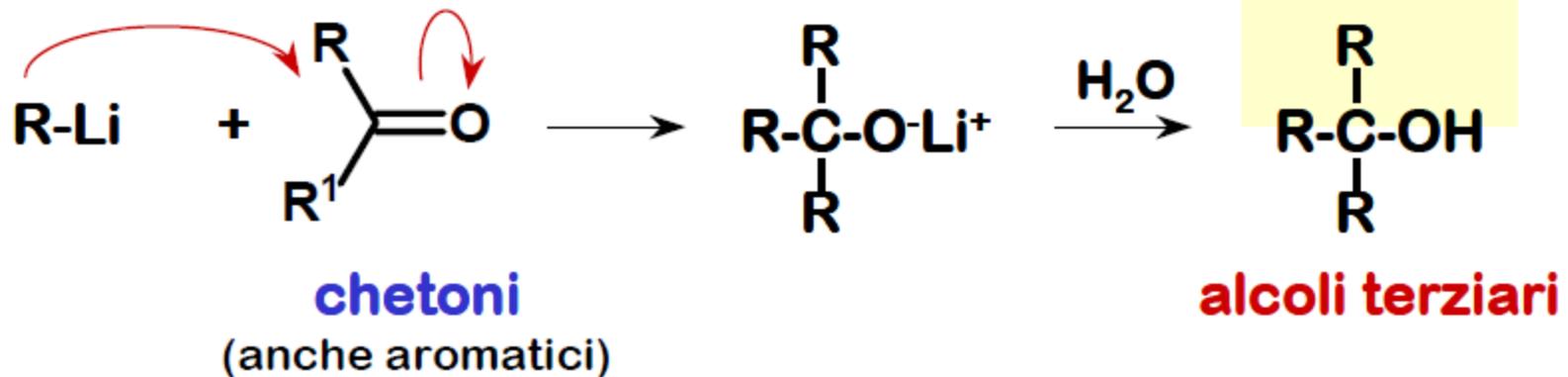
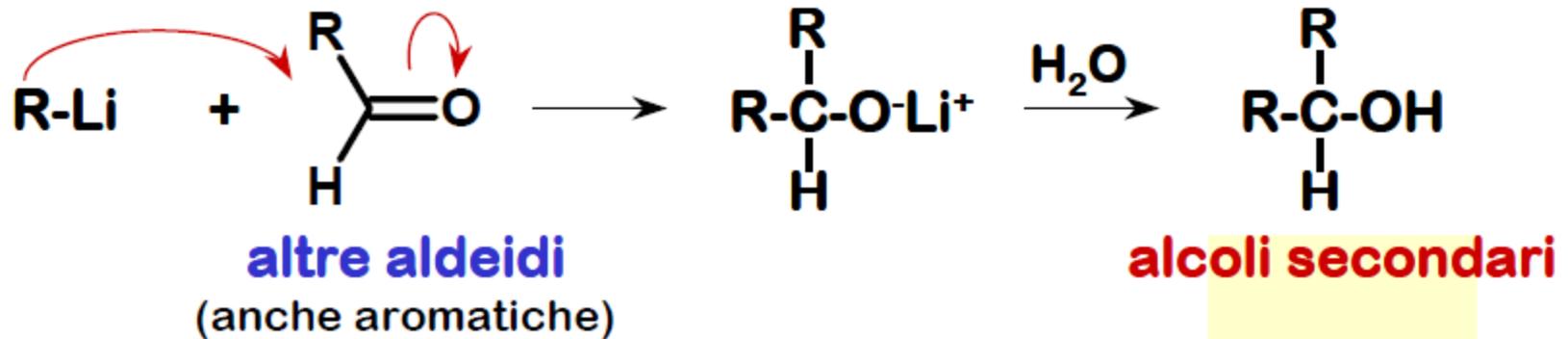
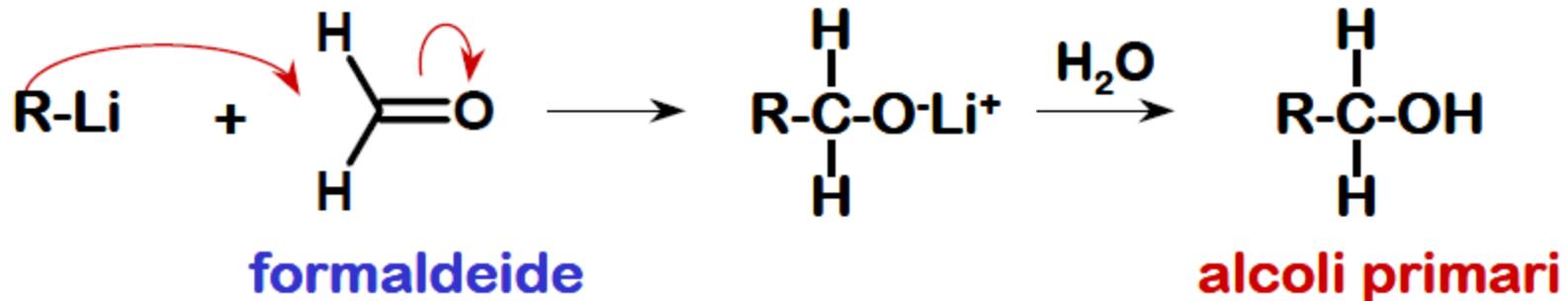
REATTIVITA' COME **NUCLEOFILO**:

Si comportano come nucleofili per le spiccate proprietà nucleofile del carbonio legato al metallo (fornitori di carbanioni). Quindi reagiscono con tutti quei composti che presentano un centro elettrofilo (alogenuri alchilici, composti carbonilici, epossidi...)



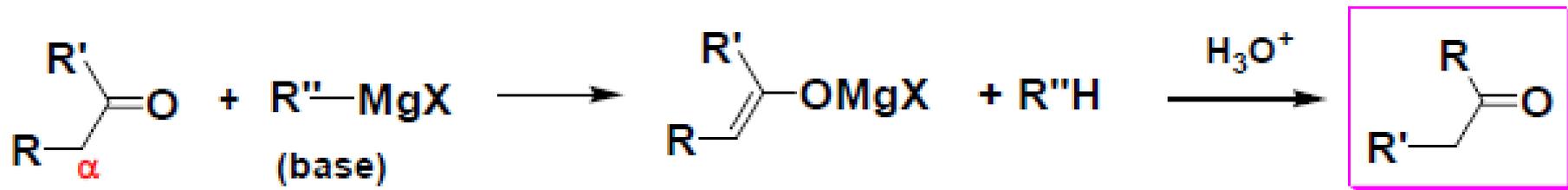


Reazione di RLi (o RMgX) con formaldeide, aldeidi e chetoni.



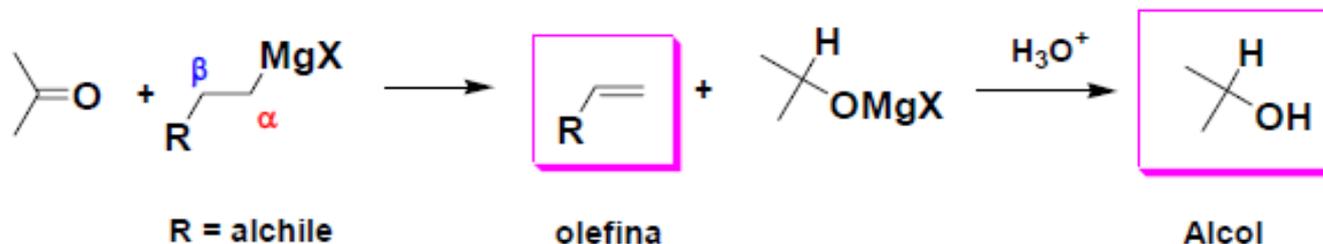
Dalla reazione dei chetoni con i reattivi di Grignard ci possono essere reazioni competitive:

✓ Caso in cui nel chetone di partenza abbiamo un H in alfa:

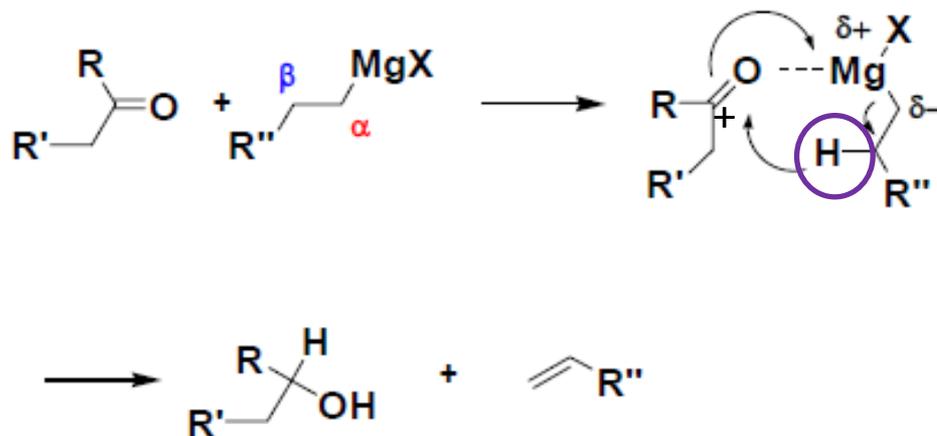


Per idrolisi acida si ottiene il chetone di partenza

✓ Caso in cui nel reattivo di Grignard abbiamo un H in beta:



Meccanismo



Si forma un alcool ma senza introduzione del residuo presente nel Grignard

Per la sintesi dei chetoni si usano composti organometallici meno reattivi del Grignard, ad es. composti del cadmio (o zinco):

Il reattivo di Grignard subisce transmetallazione con un metallo più elettronegativo del magnesio

II A

| | |
|--------------|-----|
| C.I.= 34% | 1.2 |
| Mg | |

Il legame C-M^(IIB) ha un carattere molto meno polare rispetto a quello del legame C-M^(IIA) tali organometalli sono molto meno basici e molto più nucleofili dei reattivi di Grignard.

II B

d¹⁰s²

| | |
|-------------|-----|
| C.I. 19% | 1.6 |
| Zn | |

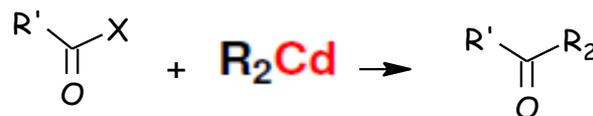
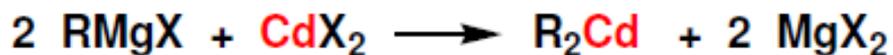
Zn

| | |
|-------------|-----|
| C.I. 16% | 1.7 |
| Cd | |

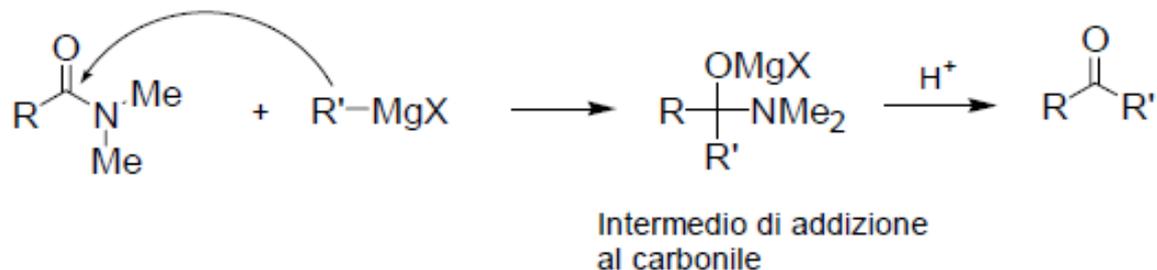
Cd

| | |
|------------|-----|
| C.I. 9% | 1.9 |
| Hg | |

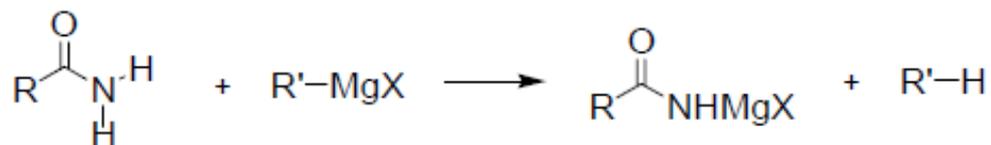
Hg



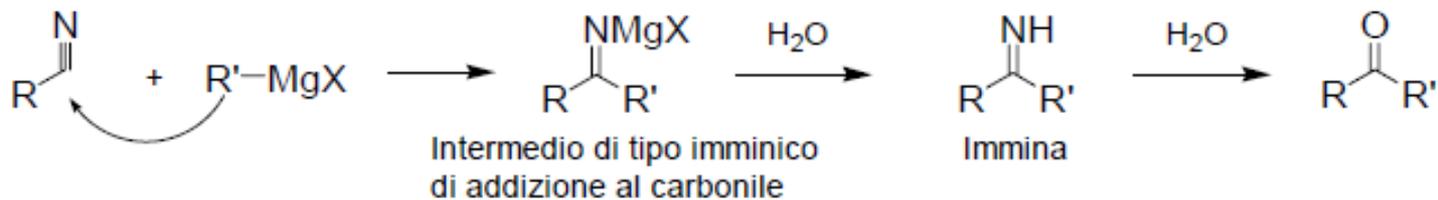
✓ Reazioni con ammidi N,N-disostituite



Attenzione nel caso:



✓ Reazioni con nitrili





Per la sintesi si usa biossido di carbonio solido (ghiaccio secco)

Nel caso in cui sia necessario utilizzare un reattivo di Grignard su una funzione sensibile (alcool...) è necessario prima di tutto proteggere la funzione; la funzione alcolica per es. come silil-derivato:

