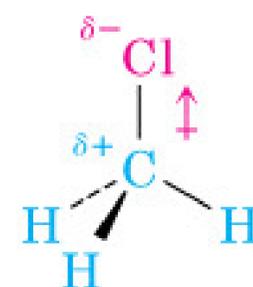
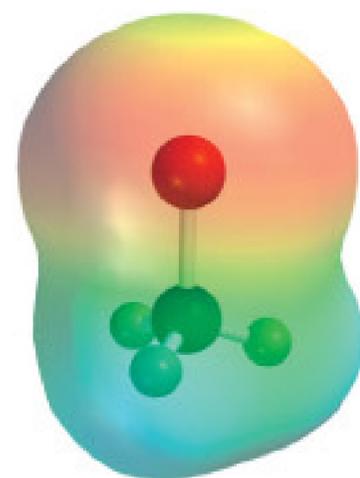


9. Composti organo-metallici

- (1) Preparazione di composti organo litio, organomagnesio e organocuprati.
- (2) ~~Reazioni di accoppiamento catalizzate da palladio (reazione di Suzuki).~~

FIGURA 2.3 (a) Nel clorometano, CH_3Cl , il legame C–Cl è un legame covalente polare; (b) nel metillitio, CH_3Li , il legame C–Li è un legame covalente polare. Le rappresentazioni generate dal computer, dette mappe di potenziale elettrostatico, fanno uso di colori per mostrare le distribuzioni di carica calcolate: rosso per le zone ricche di elettroni, blu per le zone povere di elettroni.

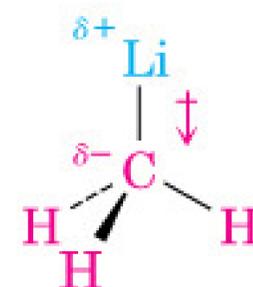
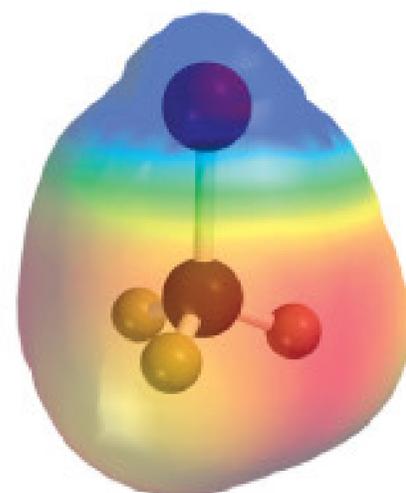
(a)



Clorometano

$$\begin{array}{l} \text{Cloro: EN} = 3.0 \\ \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \hline \text{Differenza} = 0.5 \end{array}$$

(b)



Metillitio

$$\begin{array}{l} \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \text{Litio: EN} = 1.0 \\ \hline \text{Differenza} = 1.5 \end{array}$$

Composti organometallici del magnesio e del litio

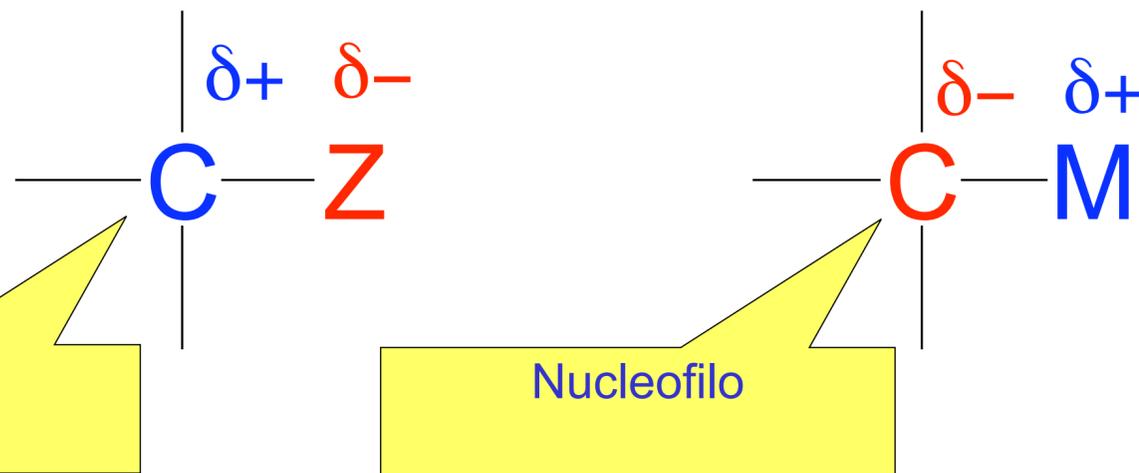
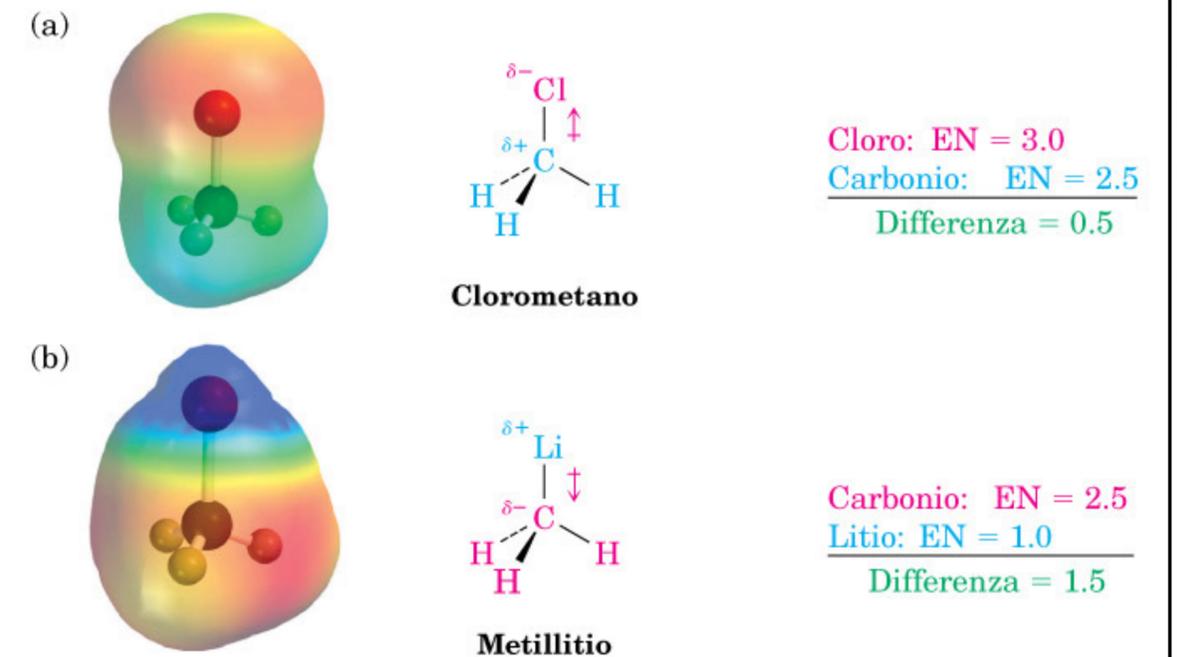


FIGURA 2.3 (a) Nel clorometano, CH_3Cl , il legame C-Cl è un legame covalente polare; (b) nel metillitio, CH_3Li , il legame C-Li è un legame covalente polare. Le rappresentazioni generate dal computer, dette mappe di potenziale elettrostatico, fanno uso di colori per mostrare le distribuzioni di carica calcolate: rosso per le zone ricche di elettroni, blu per le zone povere di elettroni.

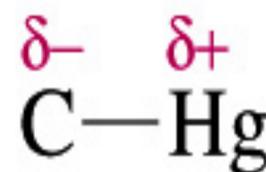
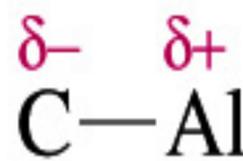
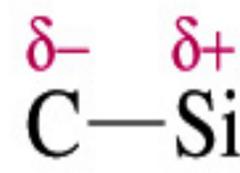
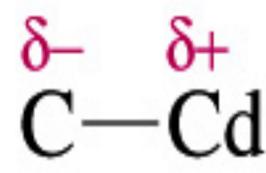
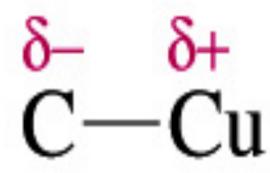
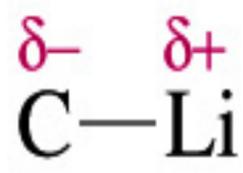
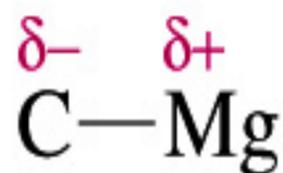
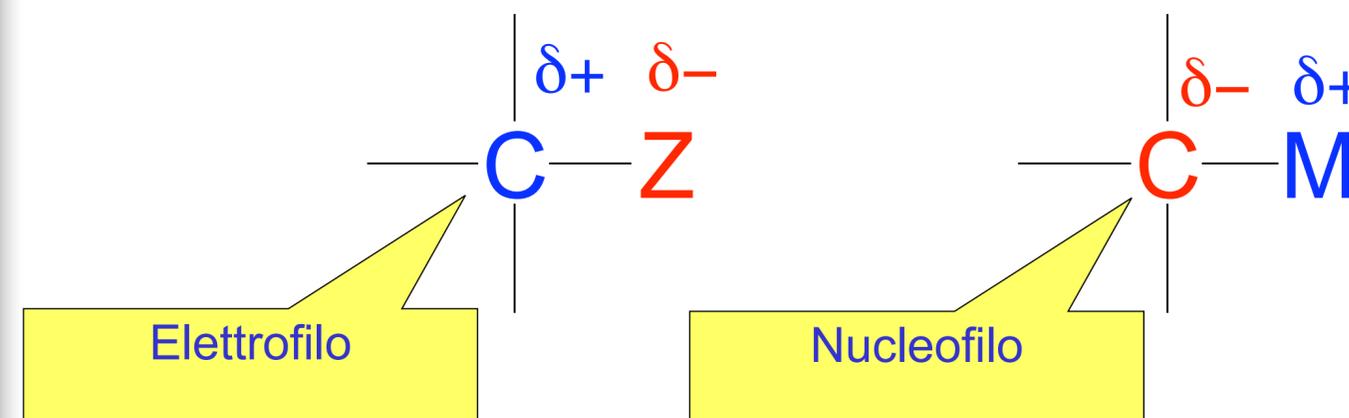


Composti organometallici: composti che contengono un legame carbonio-metallo

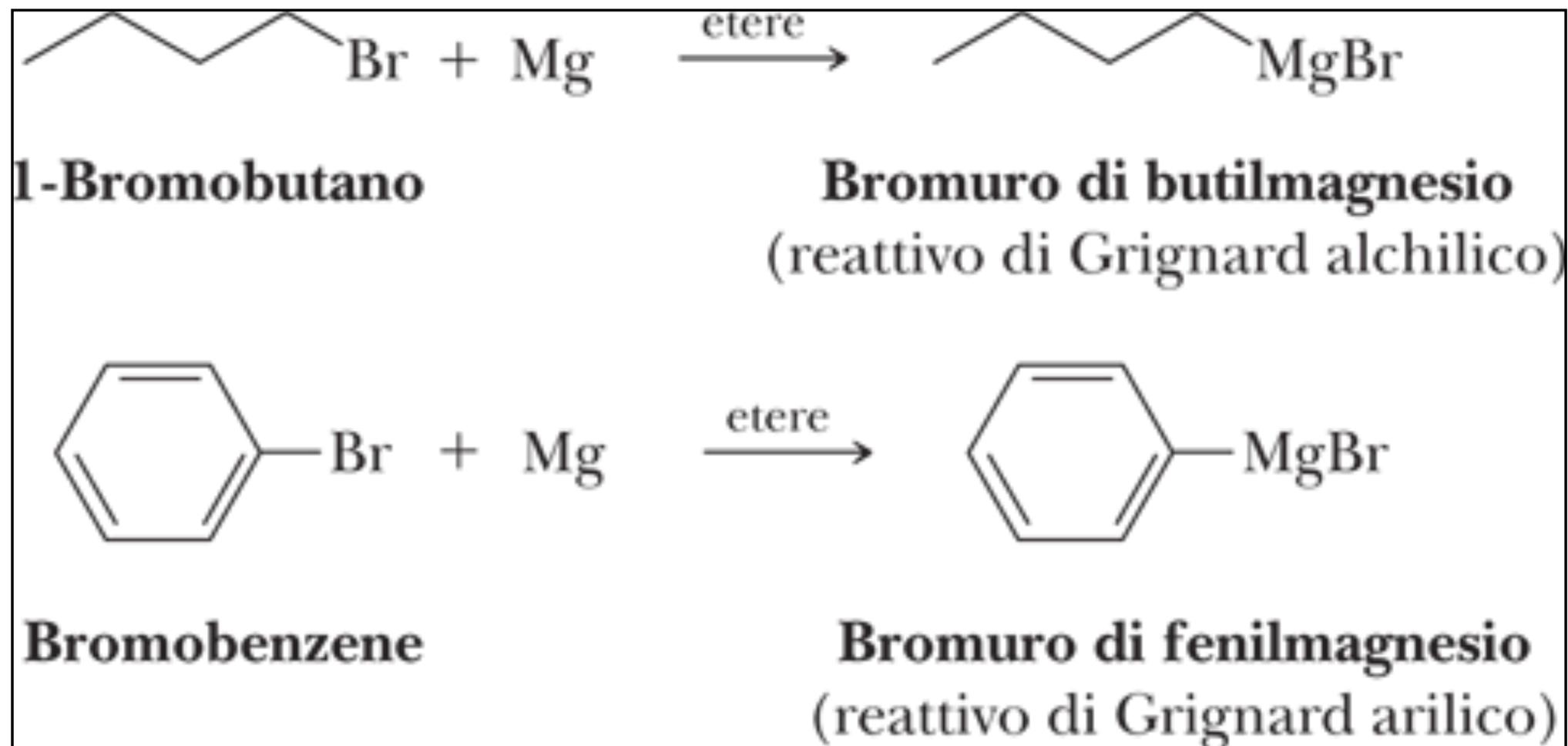
Tabella 12.1 Percentuale di carattere ionico di alcuni legami carbonio-metallo

| $\delta^- \delta^+$ C—M | Differenza di elettronegatività | Percentuale di carattere ionico* |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| C—Li | 2.5 - 1.0 = 1.5 | 60 |
| C—Mg | 2.5 - 1.2 = 1.3 | 52 |
| C—Al | 2.5 - 1.5 = 1.0 | 40 |
| C—Zn | 2.5 - 1.6 = 0.9 | 36 |
| C—Sn | 2.5 - 1.8 = 0.7 | 28 |
| C—Cu | 2.5 - 1.9 = 0.6 | 24 |
| C—Hg | 2.5 - 1.9 = 0.6 | 24 |

*Percentuale di carattere ionico = $\frac{E_C - E_M}{E_C} \times 100$

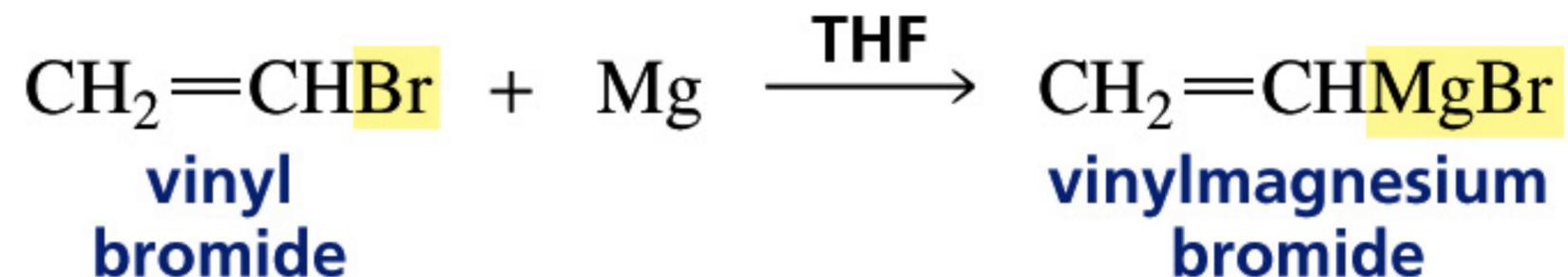


Composti organometallici del magnesio e del litio: Preparazione e struttura

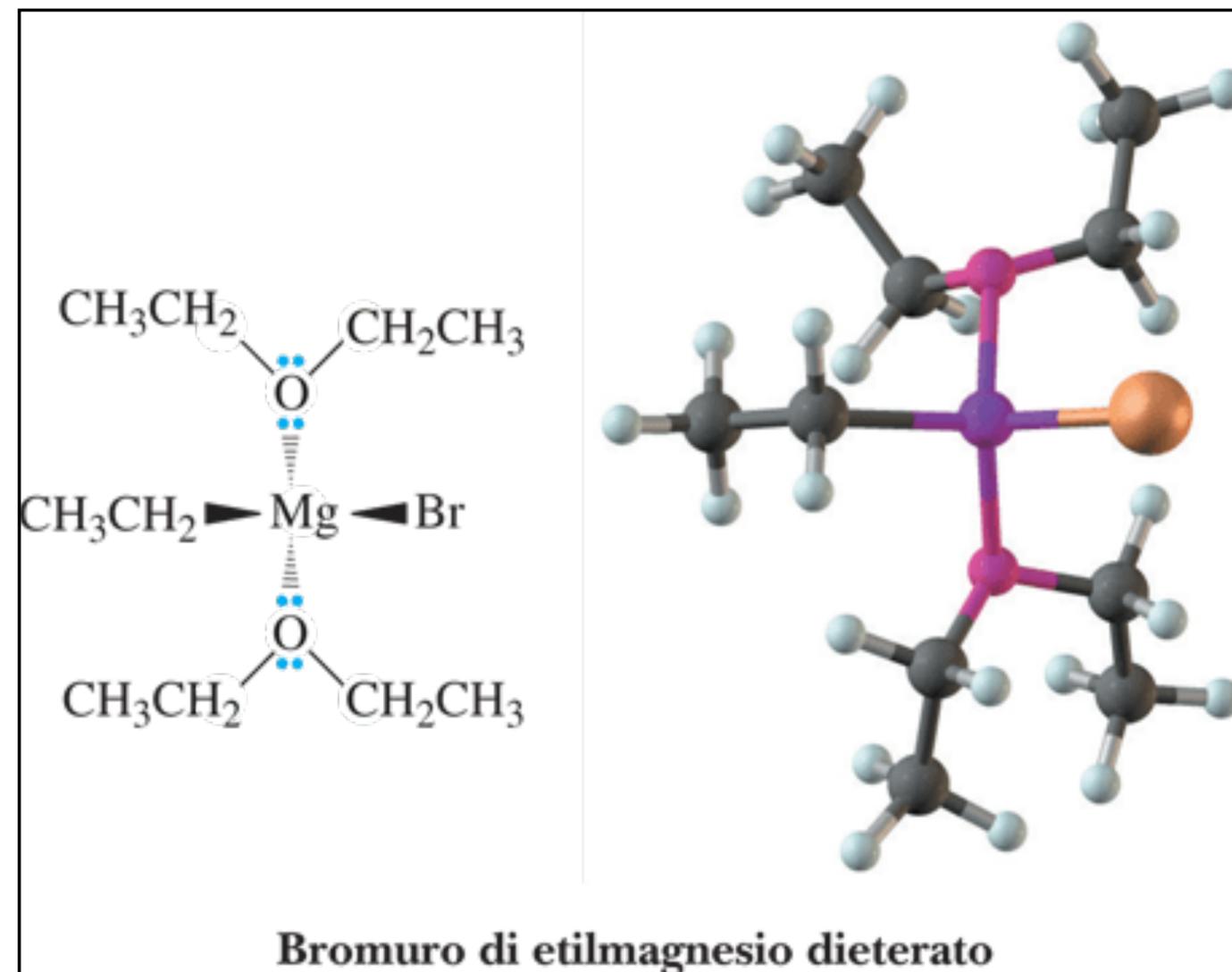
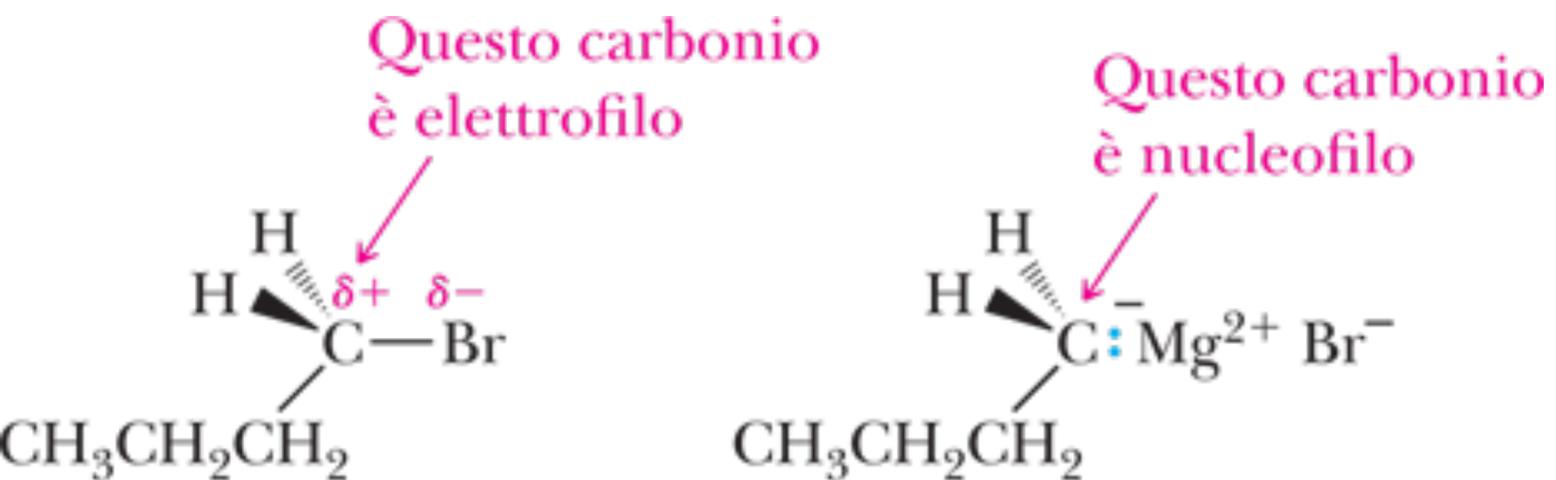


un composto di organomagnesio

- preparato per aggiunta di un alchil, aril o alchenil alogenuro a Mg metallico in dietil etere o THF

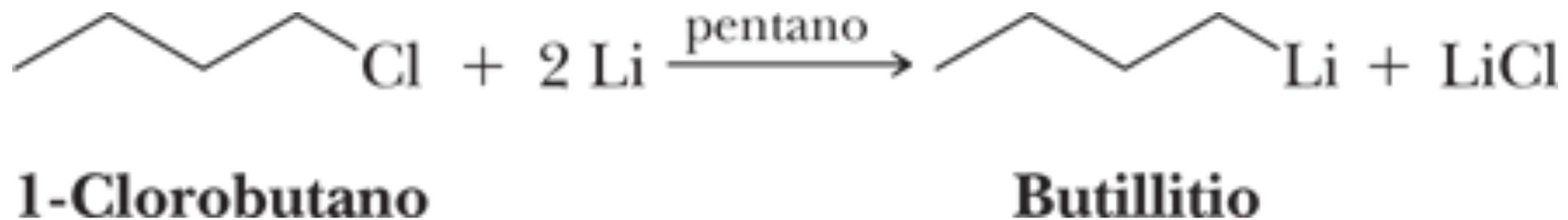


Bromuro di etilmagnesio dieterato, un reattivo di Grignard solvatato dall'etere.

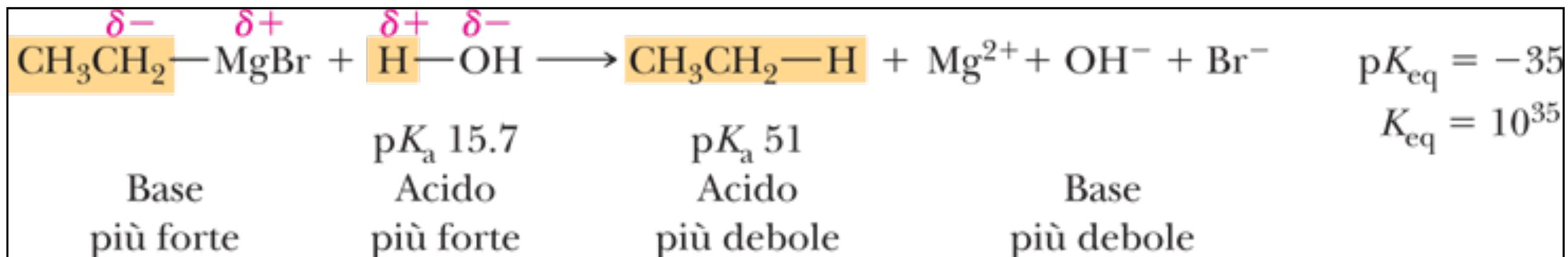


In tale complesso solubile in etere, il magnesio si comporta da acido di Lewis, mentre l'etere si comporta da base di Lewis

I composti organometallici del litio vengono preparati per trattamento di un alogenuro alchilico, arilico o alchenilico con due equivalenti di litio metallico, come è mostrato nella preparazione del butillitio. In



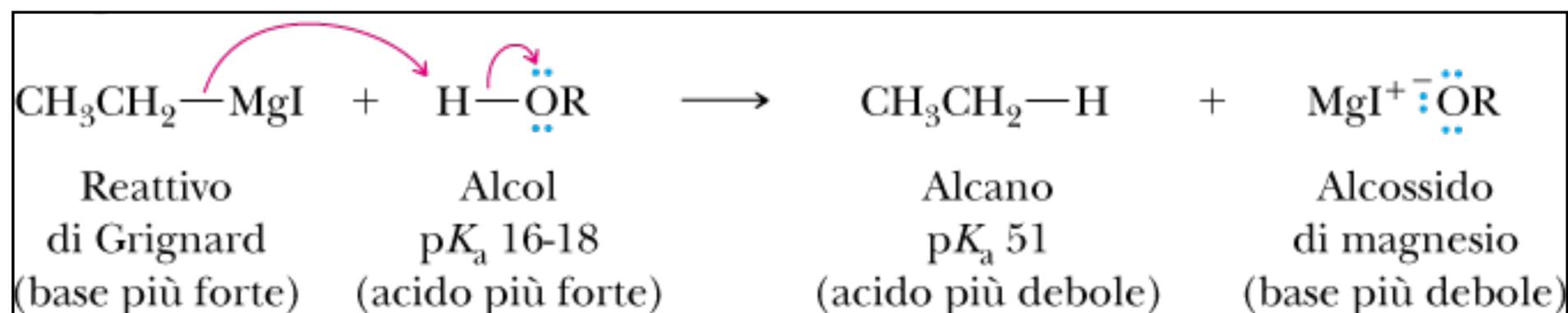
B. Reazione con gli acidi protici



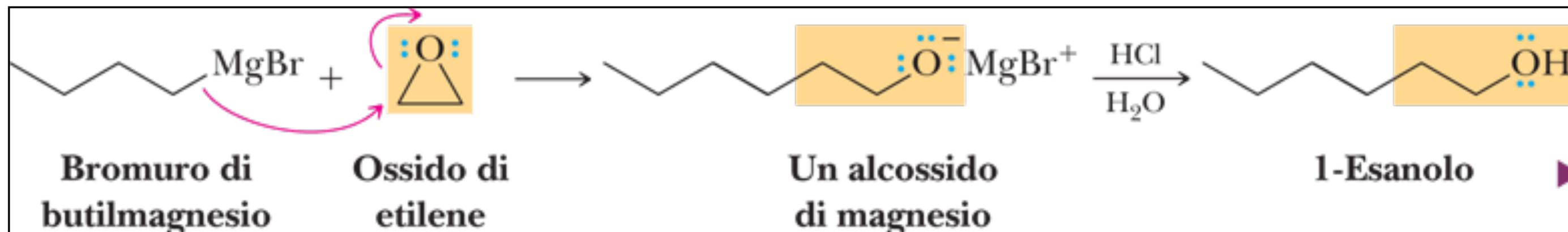
Sia i composti organometallici del magnesio sia quelli del litio sono basi molto forti che reagiscono rapidamente con qualsiasi acido (donatore di protoni) più forte dell'alcano dal quale derivano.

| R_2NH | $\text{RC}\equiv\text{CH}$ | ROH | HOH | ArOH | RSH | RCOOH |
|-----------------------|----------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|----------------|
| pK_a 38–40 | pK_a 25 | pK_a 16–18 | pK_a 12.7 | pK_a 9–10 | pK_a 8–9 | pK_a 4–5 |
| Ammine | Alchini | Alcoli | Acqua | Fenoli | Tioli | Acidi |
| 1° e 2° | terminali | | | | | carbossilici |

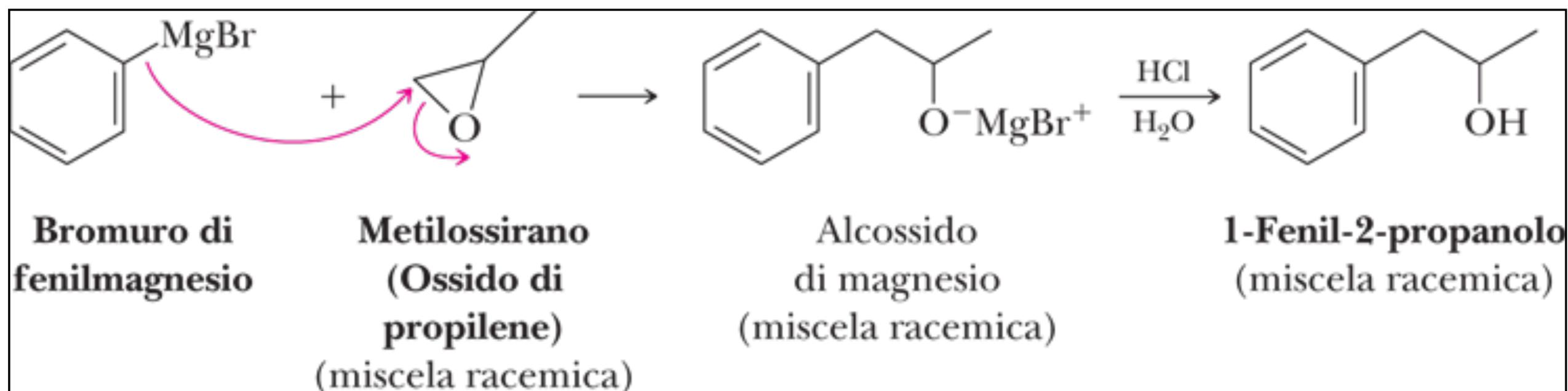
Dal momento che le reazioni con questi composti sono molto veloci, i reattivi di Grignard e i composti organometallici non possono essere preparati da organoalogenuri che contengano anche questi gruppi funzionali. Inoltre, non possono essere preparati da organoalogenuri che contengano gruppi nitro o carbonilici, con i quali reagiscono.



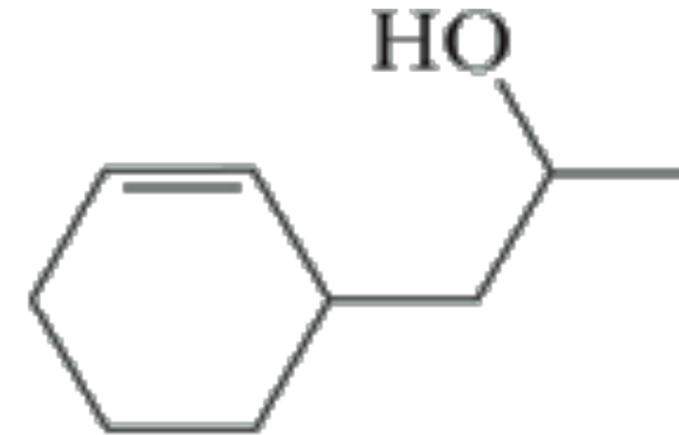
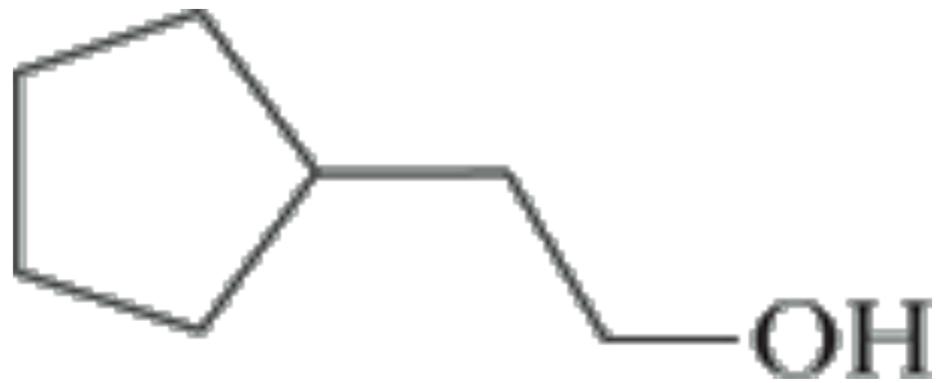
C. Reazioni con gli ossirani (Epossidi)



Nella reazione di un ossirano sostituito, il prodotto principale corrisponde all'attacco del reattivo di Grignard sul carbonio meno impedito dell'anello ossiranico con una reazione di tipo SN₂.

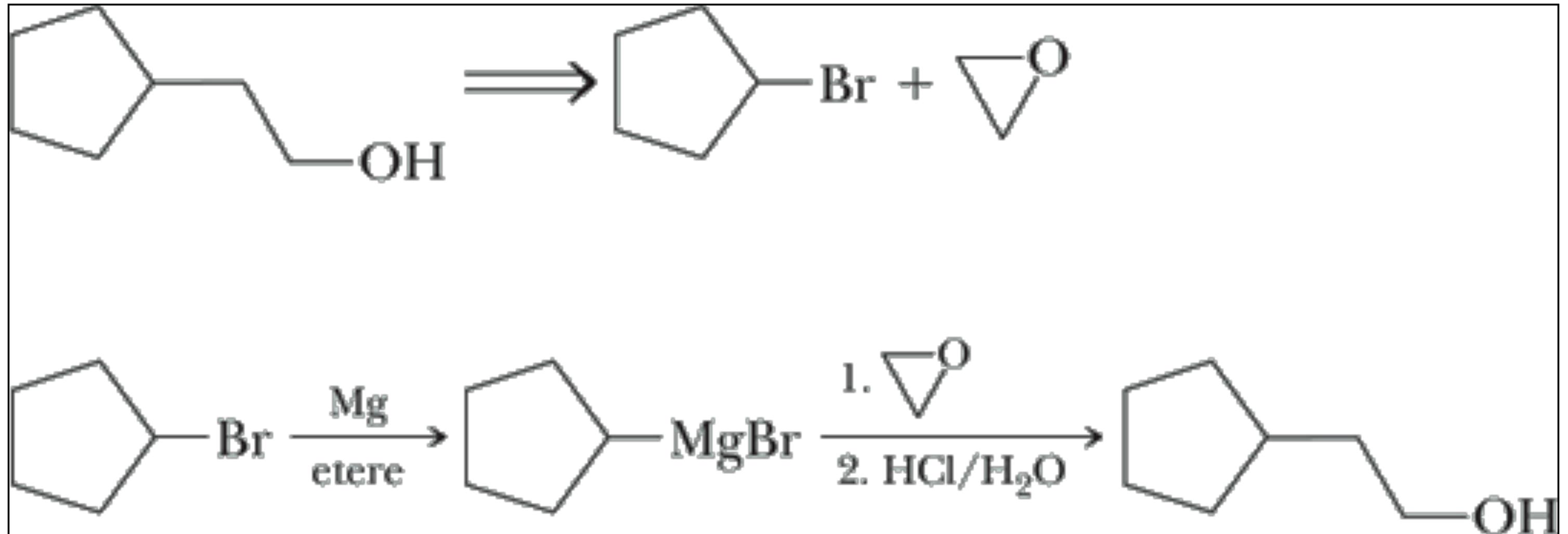


PROBLEMA: Mostrare come si possono preparare i seguenti alcoli da un organoalogeno e da un ossirano.

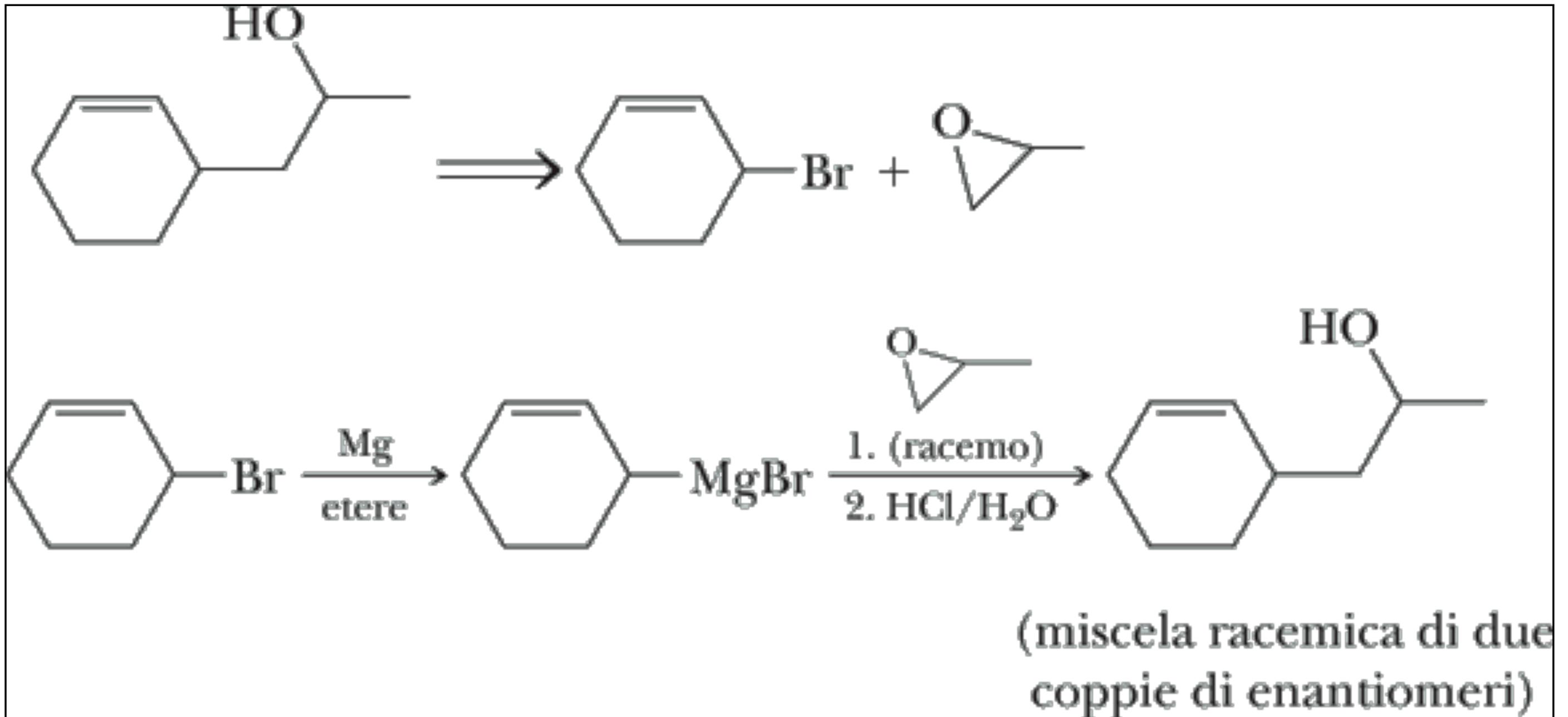


(miscela racemica
di due coppie
di enantiomeri)

PROBLEMA: Mostrare come si possono preparare i seguenti alcoli da un organoalogeno e da un ossirano.

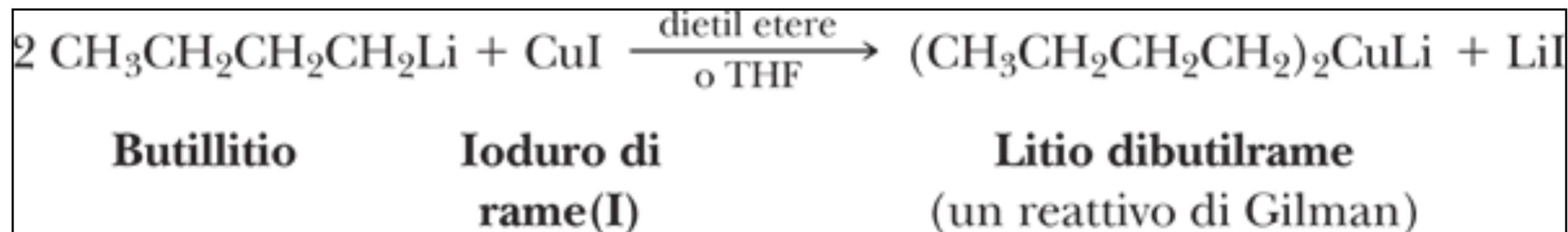


PROBLEMA: Mostrare come si possono preparare i seguenti alcoli da un organoalogeno e da un ossirano.



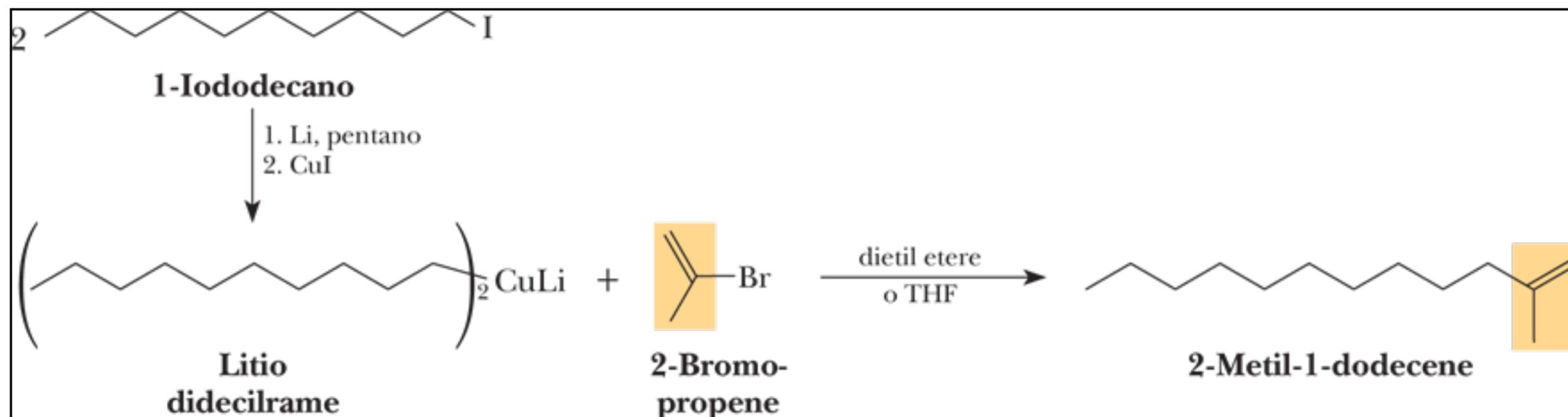
Litio diorganocuprati o dialchilcuprati di litio o Reagenti di litio di organò rame (reattivi di Gilman)

A. Preparazione e struttura

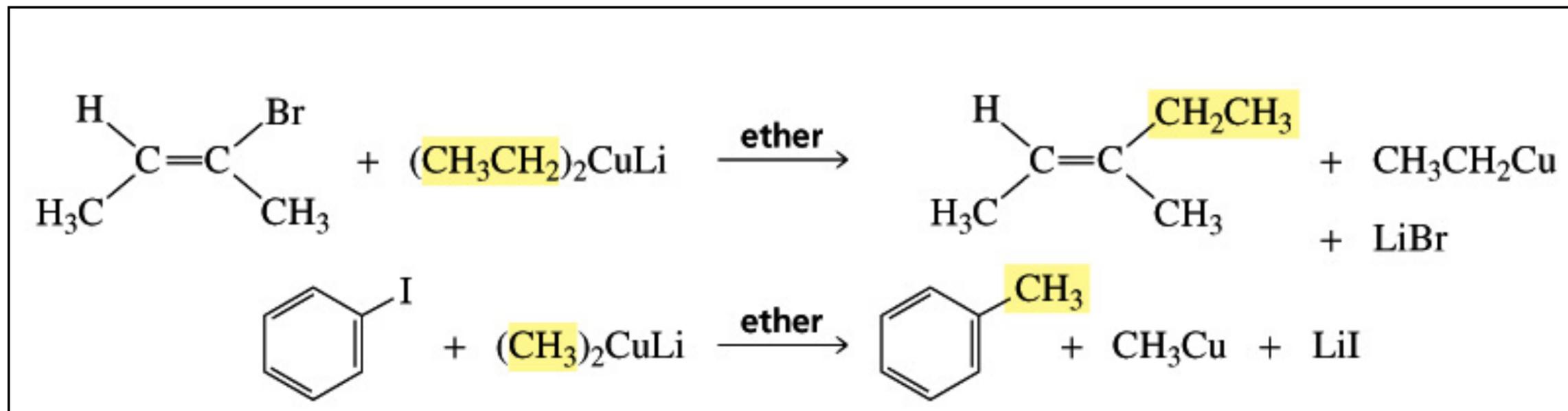
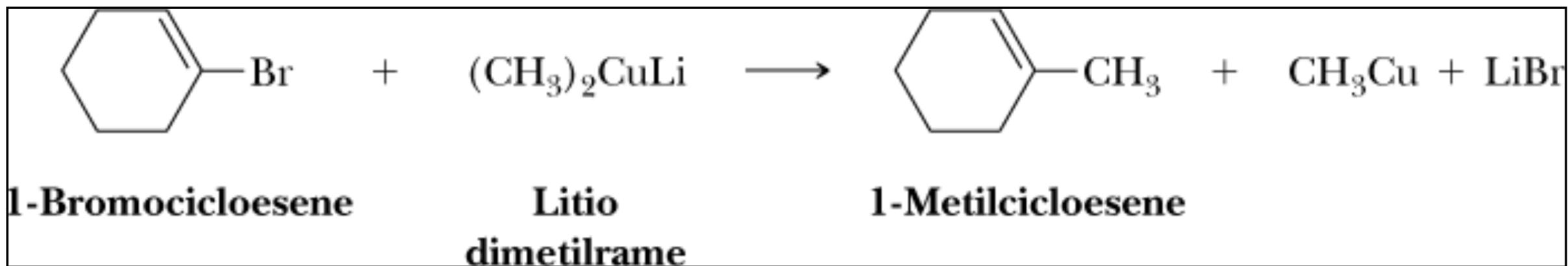
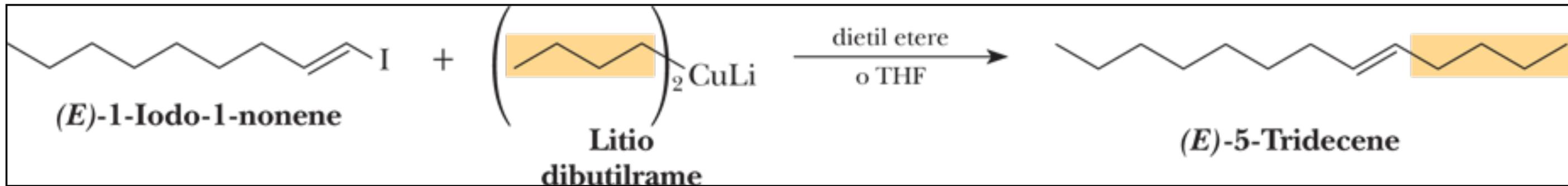


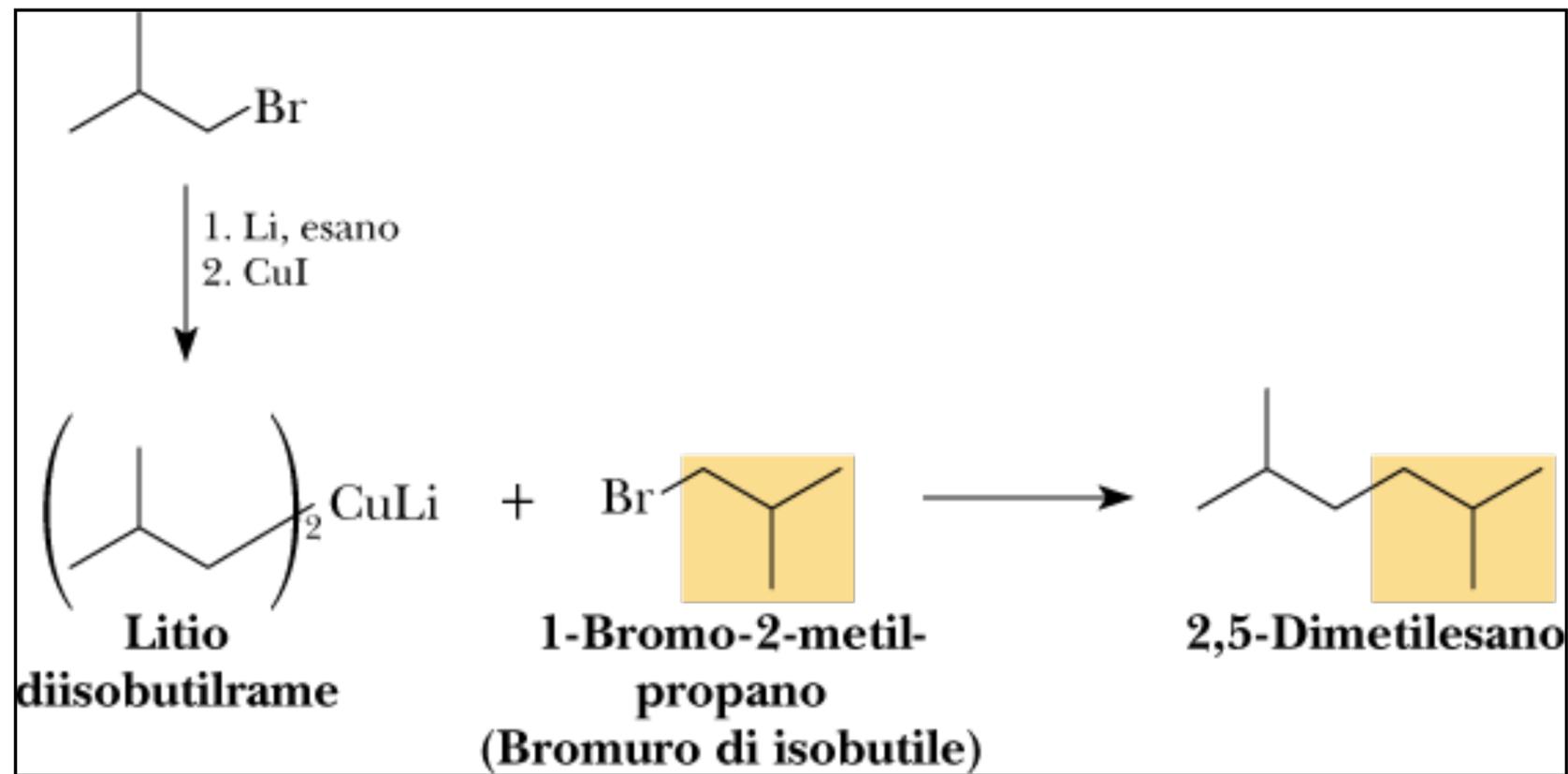
Un composto organometallico subisce transmetallazione se viene aggiunto ad un alogenuro metallico in cui il metallo sia più elettronegativo di quello del composto organometallico (En del Li 1.0) (En del Cu 1.8)

B. Accoppiamento con composti organoalogenati

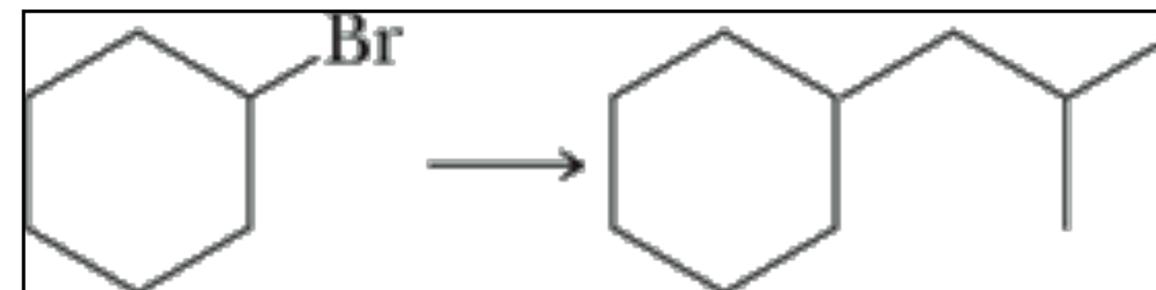
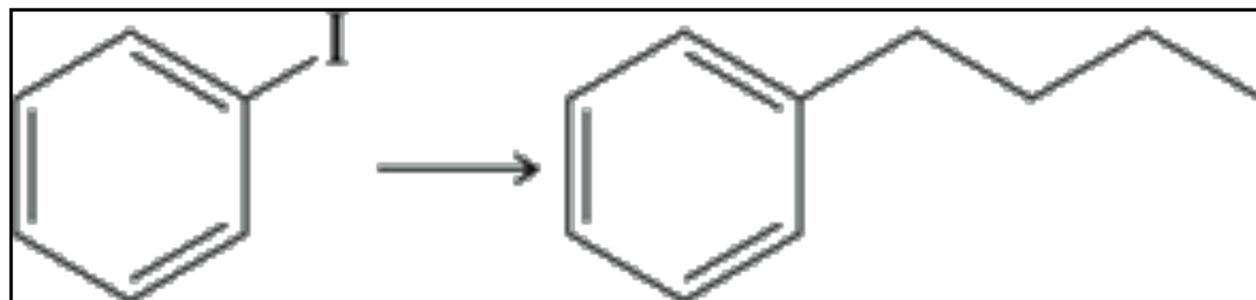


B. Accoppiamento con composti organoalogenati

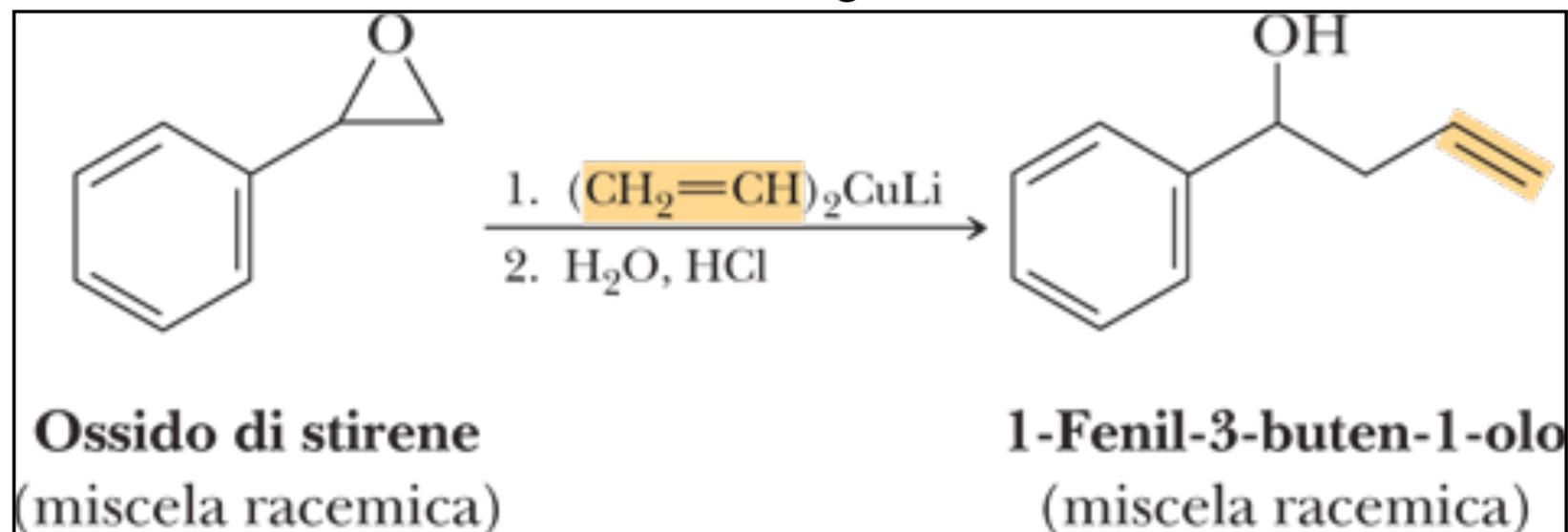




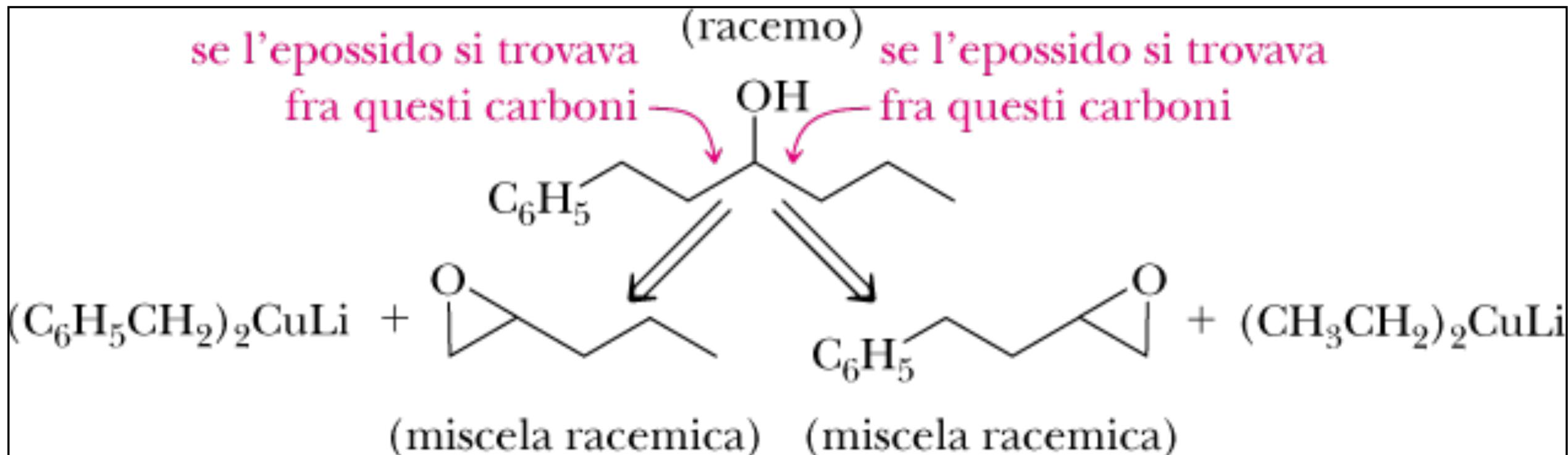
Spiegare come si può realizzare ciascuna delle seguenti conversioni utilizzando un litio diorganocuprato.



C. Reazione con gli ossirani



Mostrare due combinazioni di un epossido e di un reattivo di Gilman per preparare l'1-fenil-3-esanolo racemico.



9. Composti organo-metallici

- (1) Preparazione di composti organo litio, organomagnesio e organocuprati.
- (2) ~~Reazioni di accoppiamento catalizzate da palladio (reazione di Suzuki).~~