

Erdalkalimetalle – Be, Mg, Ca, Sr, Ba

<https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/lehre/vorlesungen-bachelor/anorganische-chemie-iv-ch17/>

Leibniz

■ 4. Metall/Elementorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente

» Erdalkali-Elemente

- Berylliumorganyle (Synthese, Struktur, Eigenschaften)
- Magnesiumorganyle (Synthese, Struktur, Bindung, Verwendung)
- Calcium-, Strontium-, Bariumorganyle



- Elektronegativität fällt in der Reihe:

$\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$

viel stärker als für die Alkalimetalle

- Reaktivität (Polarität) der M-C Bindung nimmt von Be zum Ba zu !
- Oxidationsstufe +II
 - Bildung von **homoleptischen** (binären) Komplexen MR_2
 - Bildung von **heteroleptischen** (ternären) Komplexen R-M-X

Leibniz

1. Beryllium

Bisher wenig untersucht, da:

Be-C

- a) extrem Giftig (wirklich?)
- b) schwer zu handhaben (Luft- und feuchtigkeitsempfindlich)

Synthese:

- a) Transmetallierung

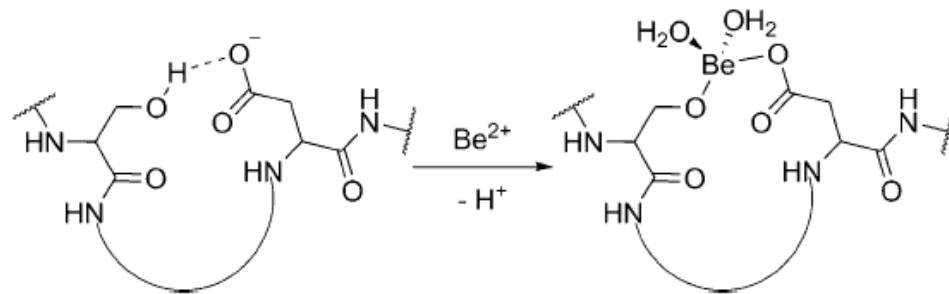


- b) Metathese



Toxizität von Beryllium

- Seit 2010, 13 Fälle von Berilliose (davon 2 tödlich)
- Im Vergleich: 4232 Silikose-Fälle (1469 tödlich)
- Gefährdungspotential mit dem des Asbests zu vergleichen
- Akute und chronische Vergiftungen, besonders Stäube gefährlich
- Autoimmun-Reaktion von T-Zellen (Lymphozyten) auf Be^{2+} → Sarkoidose ähnlicher Verlauf, Nachweis der Be-Aussetzung
- Biomechanismen immer noch ungeklärt → äußerste Vorsicht



T. McCleskey, D. Ehler, T. Keizer, D. Asthagiri, L. Pratt, R. Michalczyk, B. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5.

Toxizität von Beryllium

- Arbeitsplatzgrenzwert für Beryllium von $0,060 \mu\text{g}/\text{m}^{-3}$
- Rauch einer Zigarette kann bis zu $0,074 \mu\text{g}$ Be enthalten
- Laborarbeiten mit Beryllium bergen kein hohes Expositionsrisiko (!)
- Das toxische Potential dem von löslichen Hg- und As-Verbindungen ähnlich, aber KCN wesentlich toxischer
- Sichere Handhabung durch Synthesechemiker möglich (!)
- Be von internationalen Kernenergiebehörden stark reglementiert, als Reflektor in Brennzellen und Kernwaffen eingesetzt
- Alternative: Ausbau von Be-Fenstern aus X-Ray-Anoden

Be-Gewinnung

- „Knacken“ von X-Ray-Anoden (Vorsicht: Hochvakuum)



Berylliumorganyle: Struktur

Be(II) hat einen sehr kleinen Ionenradius ($\text{Be}^{2+} = 34 \text{ pm}$)
(zum Vergleich Ionenradius $\text{Li}^+ = 78 \text{ pm}$)

- Be^{2+} ist extrem hart (HSAB) !
- Be^{2+} ist stark Lewis-sauer
- Um die Koordinationssphäre (Ladung) abzusättigen werden $2e^-$ Mehrzentren-Bindungen gebildet.

BeR₂-Verbindungen sind Oligo- oder Polymere

Be-Organyle: Exoten

- Cambridge Structural Database für Be-Verbdg. mit C-, N-, P-Bindungen

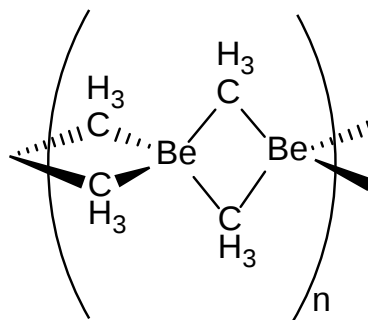
	C*	N	P
Be	59	116	4
Mg	647	1334	39
Zn	1386	15953	126
Al	3504	3188	195

*Stand 2016

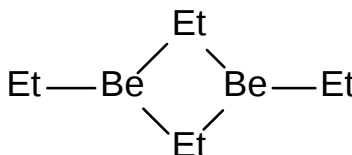
- EN (1.57) ähnlich der von Zn (1.65) und Al (1.61)
- Häufig verbrückende Gruppen Cl, H, CH₃
- ⁹Be-NMR als Sonde für die chemische Umgebung
- 100% natürliche Häufigkeit, Spin 3/2 (Quadrupolkern)

Be-Organyle: Exoten

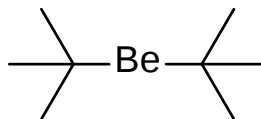
- BeMe_2 (sp^3): $d(\text{Be}-\text{Be})$ 210 ppm, $\angle(\text{BeCBe})$ 66°



- BeEt_2 (sp^2): Dimer in Benzol, Flüssigkeit, Bp. 94°C (4 Torr)

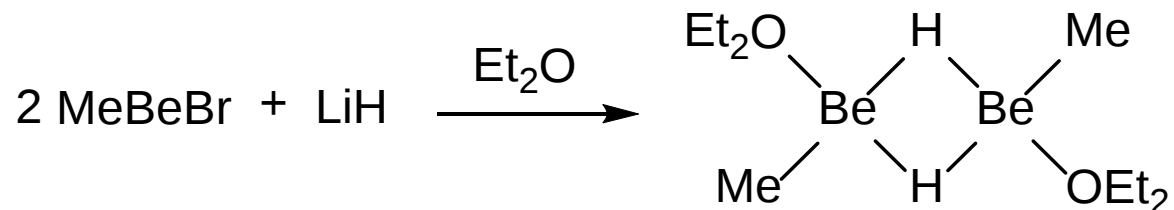


- $\text{B}(\text{tBu})_2$ (sp): Monomer, aber β -Eliminierung



Be-Organyle

- In Organoberylliumhydriden laut ^1H -NMR Spektroskopie H-Brücken
→ gegenüber Alkyl-Brücken bevorzugt

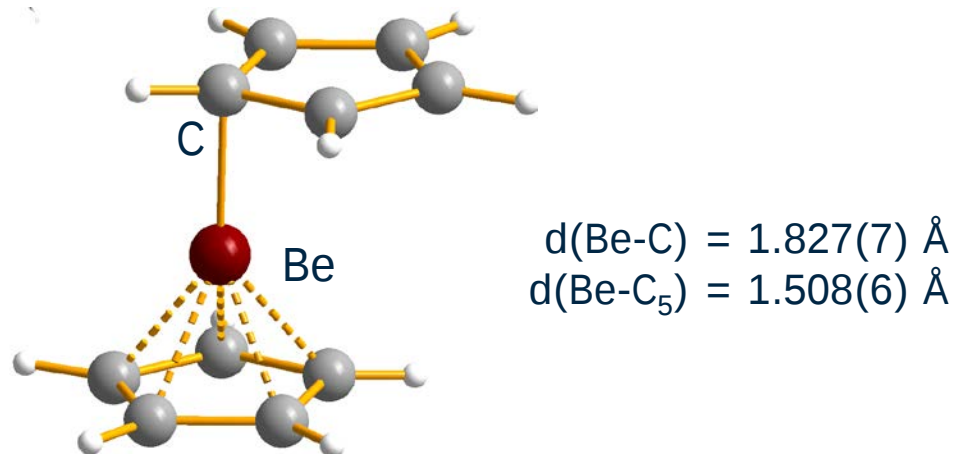


- In Analogie zu den Mg-Verbindungen werden bei Mischungen aus BeR_2 und BeX_2 Schlenk-ähnliche Gleichgewichte beobachtet



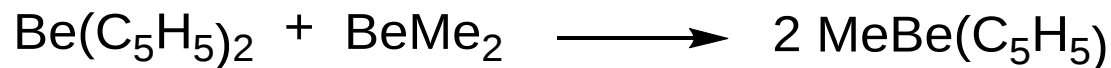
Beryllocene

- Beryllocen ein struktureller Problemfall: 1984 Tieftemperatur X-Ray durch Beattie et al.
- „Slipped“ Sandwich Struktur, Cp-Cp-Abstand in idealer Sandwichstruktur kleiner als halber vdW-Abstand zweier Cp-Anionen

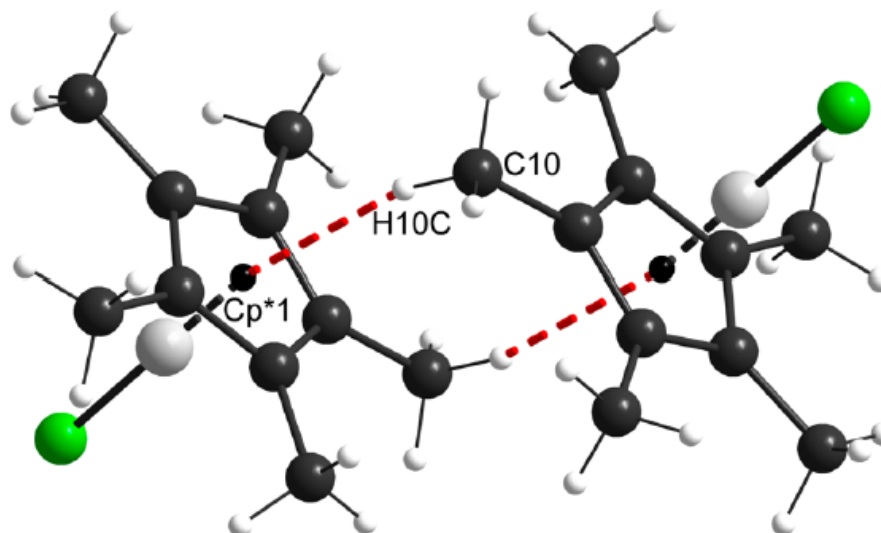


Beryllocene

- Halbsandwichkomplexe bei Reaktion von Cp_2Be und Me_2Be



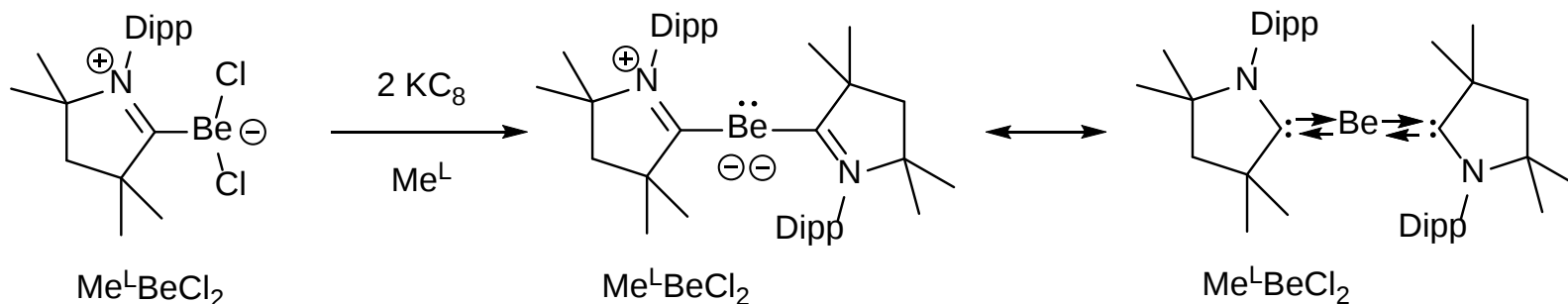
- Grignard-analoge Cp^*BeX Verbindungen strukturell charakterisiert



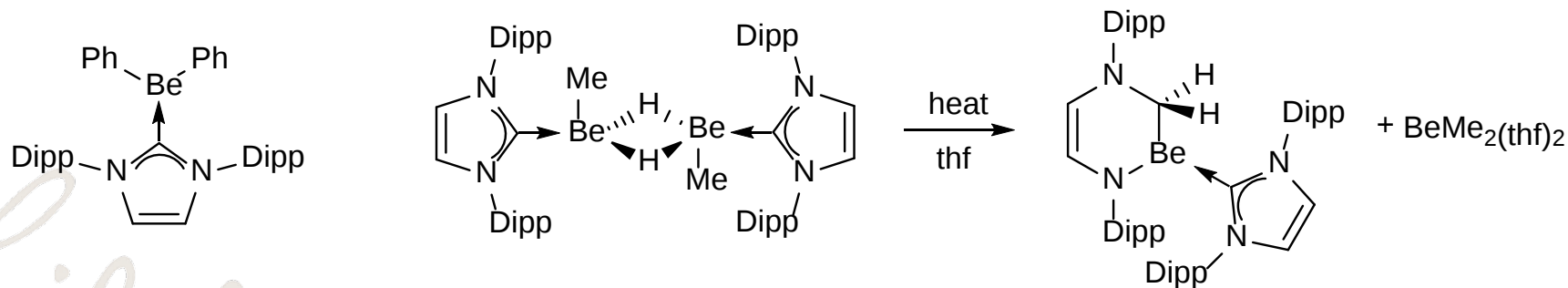
D. Naglav, B. Tobey, A. Neumann, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2015**, *34*, 3072.

Eine Be(0)-Verbindung

- Braunschweig et al. zeigten 2016 erstmals die Stabilisierung von elementarem Be(0) mit Hilfe von CAAC's



- Weitere Be-NHC Addukte bekannt

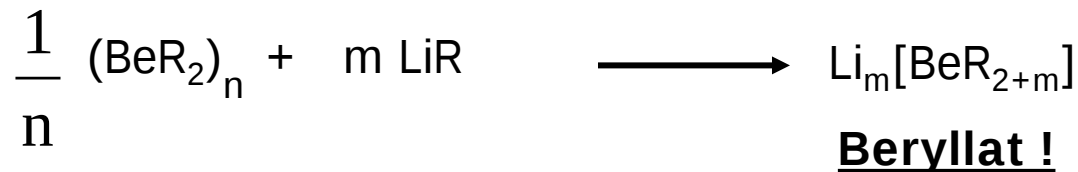


M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098.

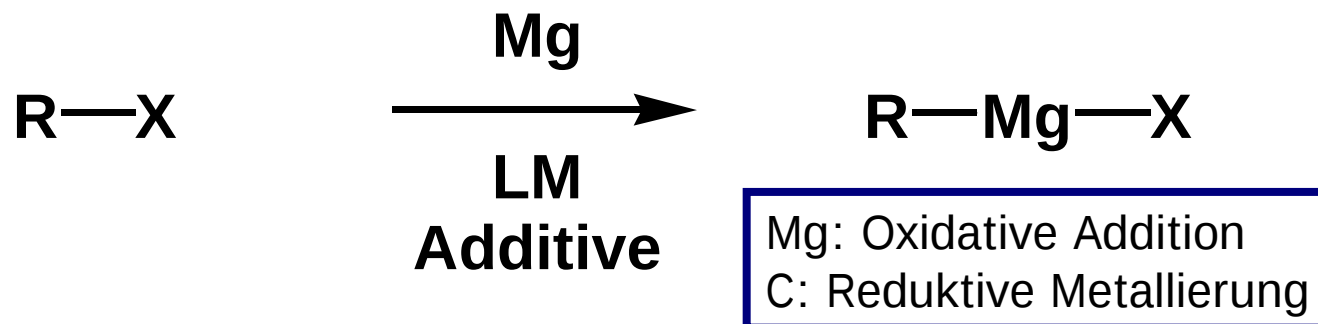
Be-Alkyle:

Starke Lewis-Säuren!

- Bildung von Oligo- und Polymeren
- Bildung von At-Komplexen und Solvens-Addukten



Magnesium Organyle: Grignard-Verbindungen

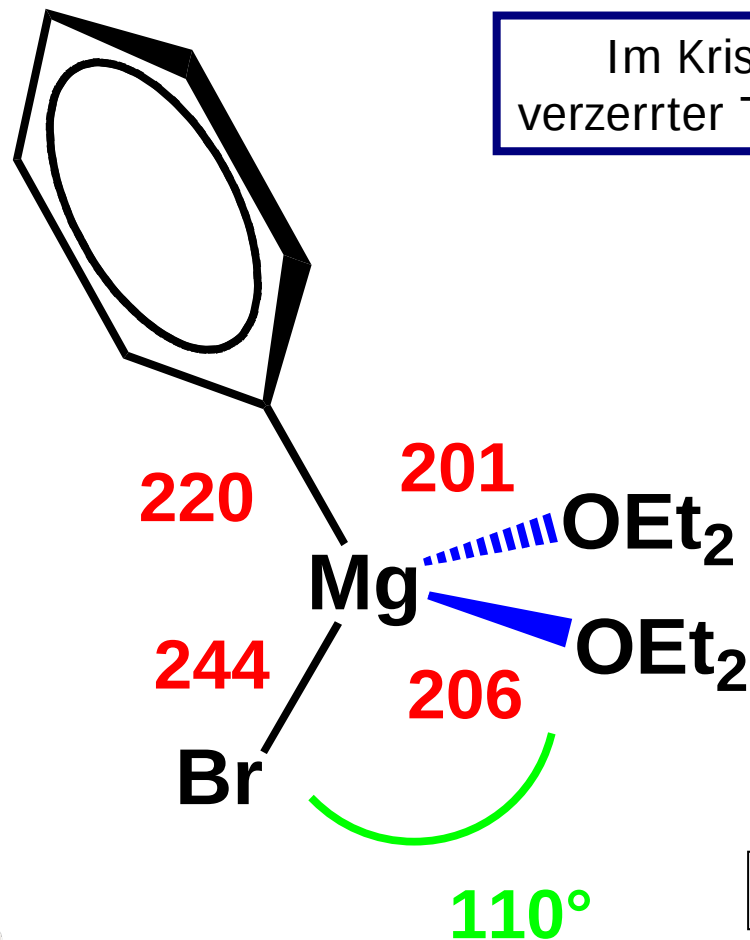


LM: Et₂O, THF, Dioxan, DCM

Additive: I₂, 1,2-Dibrommethan, Dioxan, TMEDA,
(Aktivierung) HgCl₂ oder **Hg → Amalgam**, Ultraschall, LiCl

Mg 98,5% reicht aus (99,99% tut es aber auch)
Pulver: neu, inert gelagert, sonst kontaminiert
Späne (wenig kontaminierte Oberfläche)
Rieke Mg: MgCl₂ + Li/Naphthalin → **Mg + LiCl**

Grignard-Reagenzien: Struktur



Magnesiumorganyle: Darstellung

1.) Grignard-Verbindungen (R-Mg-X)

a) Direktsynthese



b) Metathese



Schwer zu trennen!!

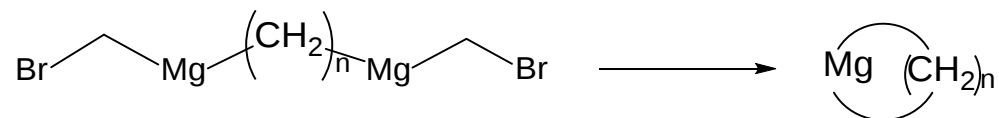
Muss man überhaupt trennen ?

Magnesiumorganyle: Darstellung

2.) MgR_2 Verbindungen



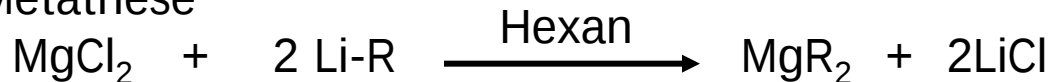
z.B. Magnesa-Cyclen:



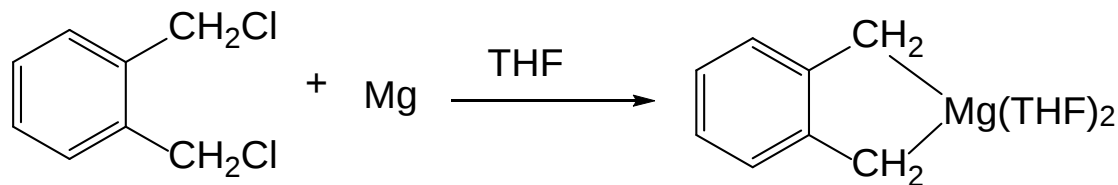
b) Transmetallierung



c) Metathese



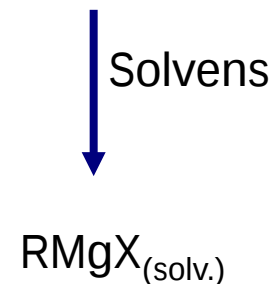
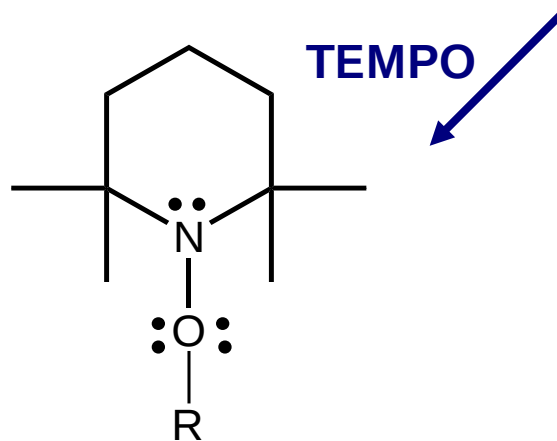
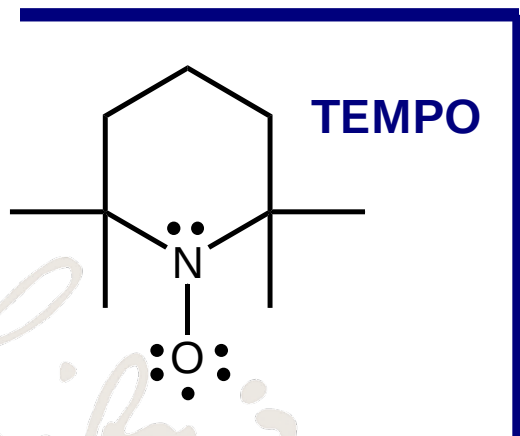
d) Direktsynthese



Magnesiumorganyle

Bildungsmechanismen:

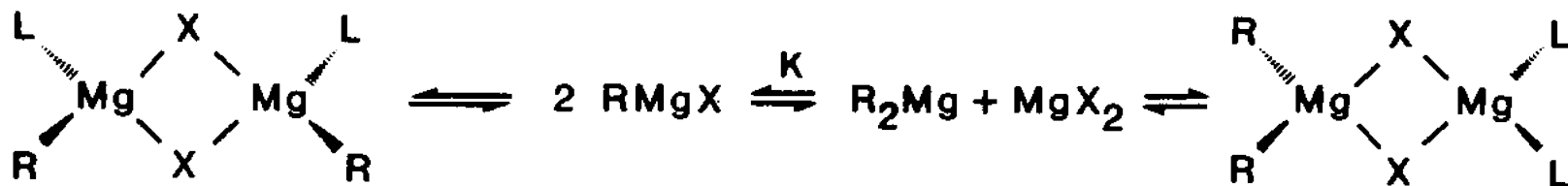
- trotz vielfältiger Anwendung und Untersuchung zumindest umstritten
- eine Rolle spielt möglicherweise ein Elektronentransfer (ET)
- indirekter Beweis ist das Auftreten eines Radikals in Gegenwart von Radikalfängern (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-nitroxyl, TEMPO)



Das Schlenkgleichgewicht

SCHLENK-Gleichgewicht:

- beschreibt das Verhalten in LÖSUNG
- Halogenbrücken werden bevorzugt vor Alkylbrücken ausgebildet



leider ist die Wirklichkeit komplizierter!

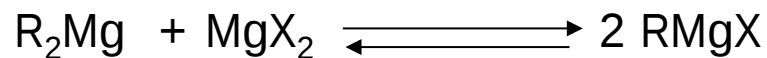
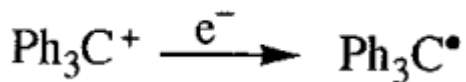
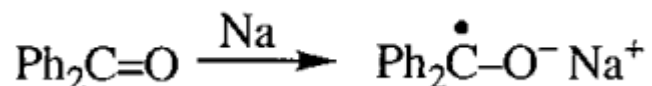
W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann.* **1928**, 463, 98 ± 227

Das Schlenkgleichgewicht



W. Schlenk
(1879 - 1943)

Radikalchemie

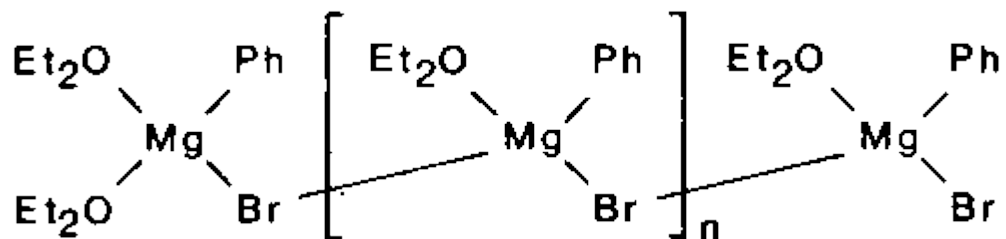


	S	K
MeMgBr	Et ₂ O	320
	THF	3.5-4.0
PhMgCl	THF	1.7
PhMgBr	THF	3.8-4
	Et ₂ O	55-62
EtMgBr	Et ₂ O	482
EtMgI	Et ₂ O	630

Bestimmung des RLi - Gehaltes

SCHLENK-Gleichgewicht:

- in THF meist monomer als $\text{RMgX} \cdot 2 \text{ THF}$
- in Diethylether monomer nur in Verdünnung, sonst polymere Ketten



- Einflußfaktoren: Solvens, Konzentration, R (für R = t-Bu nur Monomere), Temperatur

RMgX / RLi Brände

- Nicht mit CO₂ löschen! (RCO₂)₂Mg / RCO₂Li
- Nicht mit H₂O löschen (**Schiffsbrände**)!
- Reagieren mit Halon! R 1111 = CHFClBr
R 13 = BrCF₃ (Bromtrifluormethan, Freon FE 13B1)
- Pulver- oder Schaumlöscher verwenden
- Feuerlöscher und Sand vorher bereitstellen

Grignard-Reaktionen



Inerte Atmosphäre

- Ballontechnik (OC)
- HV-Schlenk-Line/Schlenk-Technik (AC)

Schlenktechnik

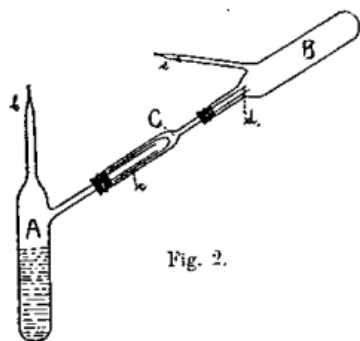


Fig. 2.

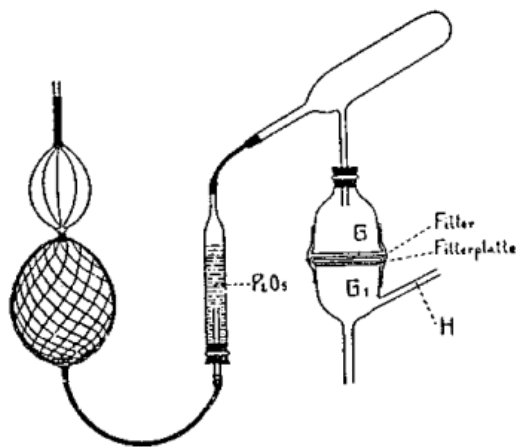


Fig. 4.

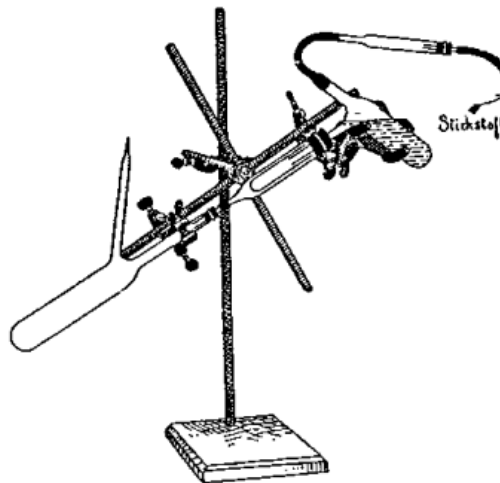


Fig. 3.

W. Schlenk in
Methoden Org. Chem.
(Houben-Weyl)
Bd. 4, 2.Aufl. ,
1924, S. 720 - 978;

1924 verfasste Schlenk ein Kapitel über metallorganische Chemie in *Die Methoden der Organischen Chemie*, in dem er die Handhabung luft- und feuchtigkeits-empfindlicher Substanzen in einer Glasapparatur beschrieb. Die Technik, die den Namen Schlenk weltweit bekannt gemacht hat, wurde in vielen Handbüchern und Übersichtsartikeln erläutert.

Inertgastechniken: Ballon

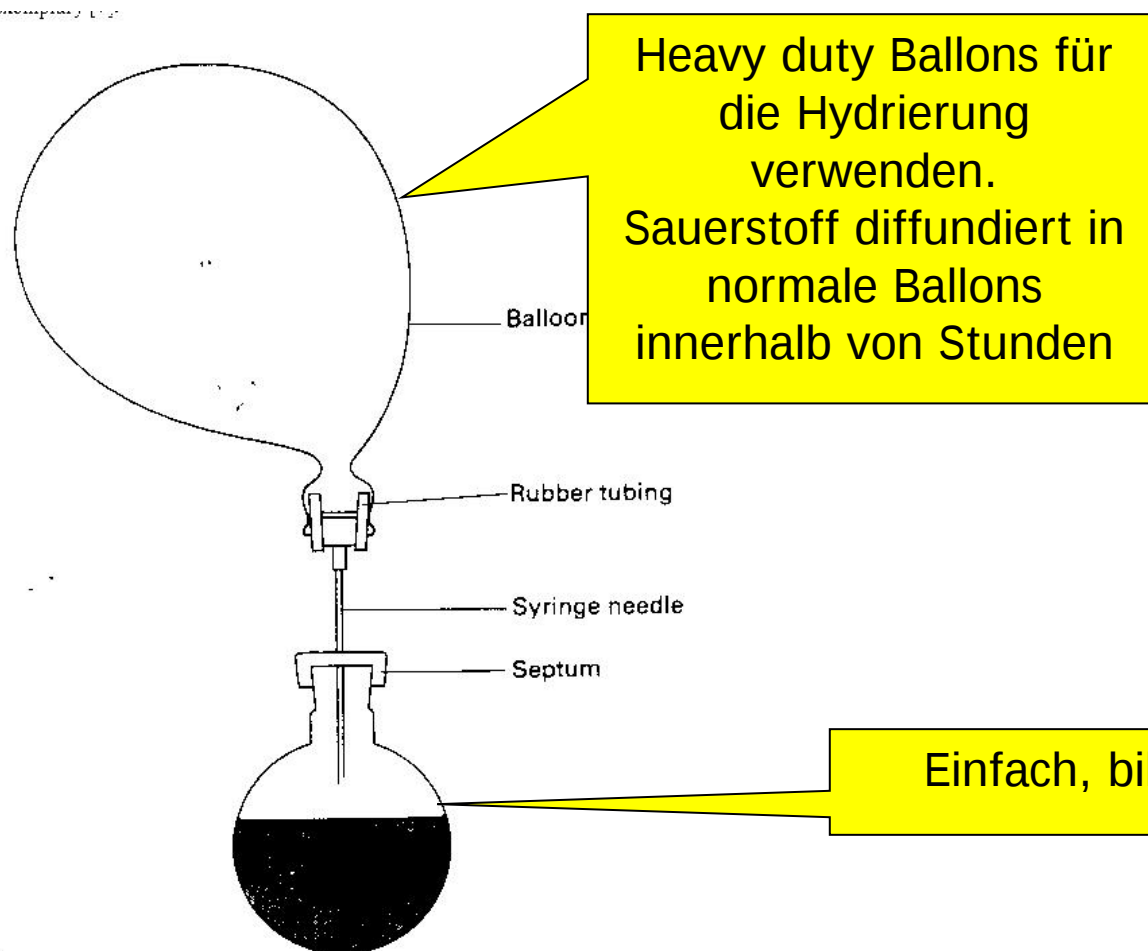


FIG. 2.4. Balloon method for maintaining an inert atmosphere.

Transfer von LM unter Schutzgas

Schutzgaseinlass

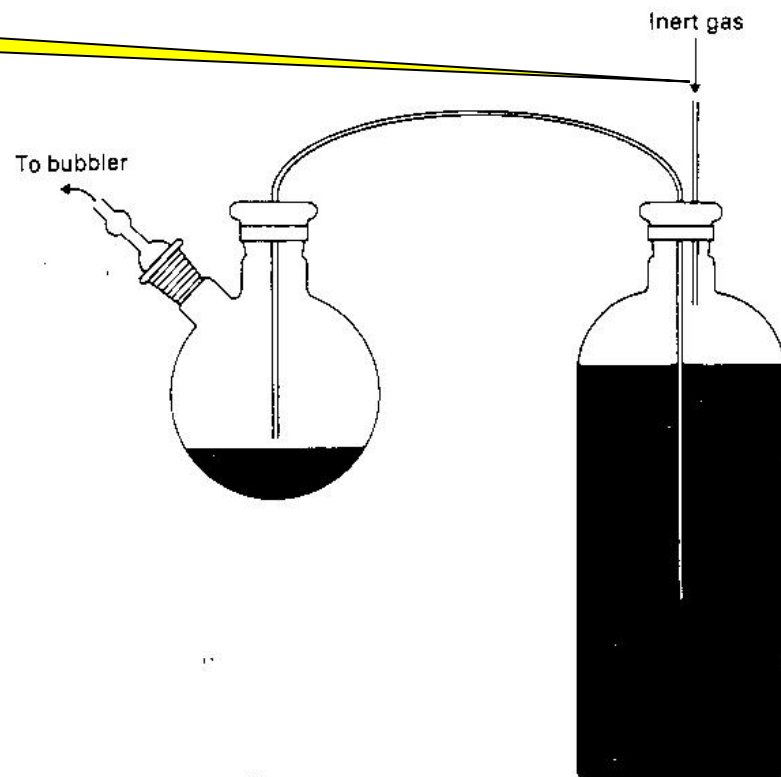
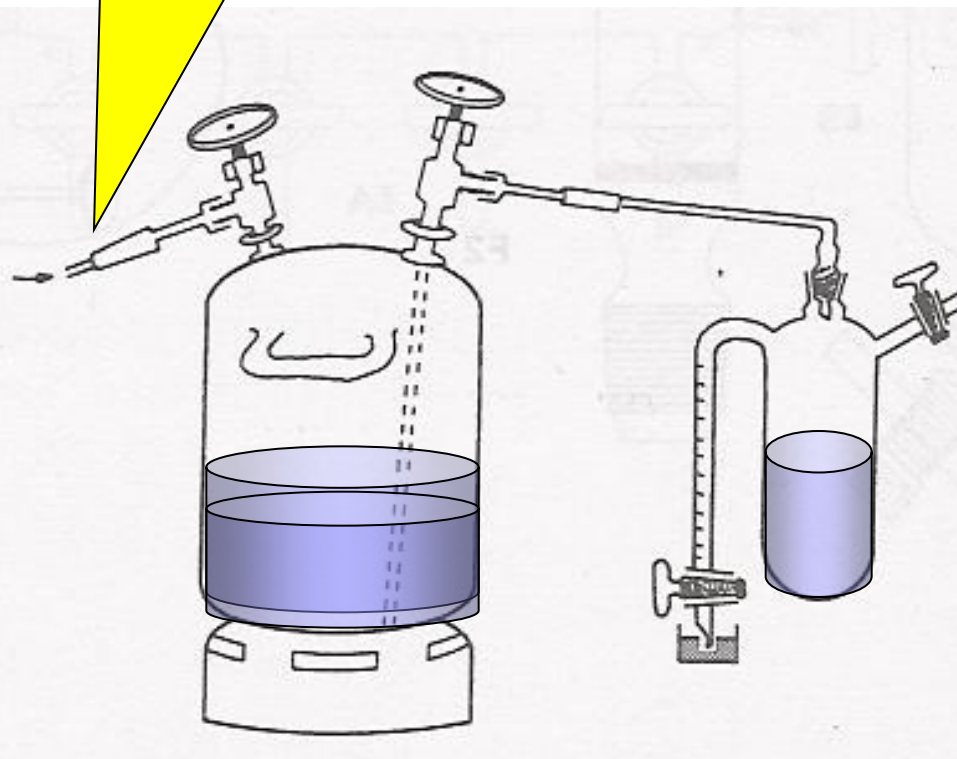


FIG. 2.6. Transfer by means of a double-ended needle.

Wann ist ein Glaskolben trocken?

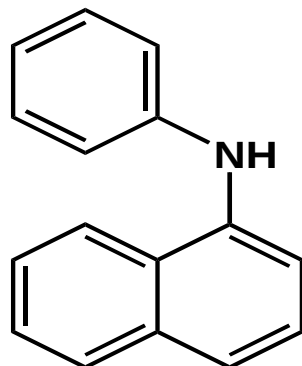
2 mg H₂O = 0.1 mmol

Temperatur	t
■ 120°C	24 h
■ 140°C	2h
■ 100°C/2 mbar	Minuten

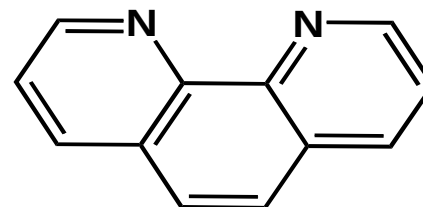
(Meine Meinung) Antwort: NIE

Titration von RMgX

- Aliquot in trockenem THF oder Et₂O lösen.
- Mit 2-Butanol gegen Indikator titrieren

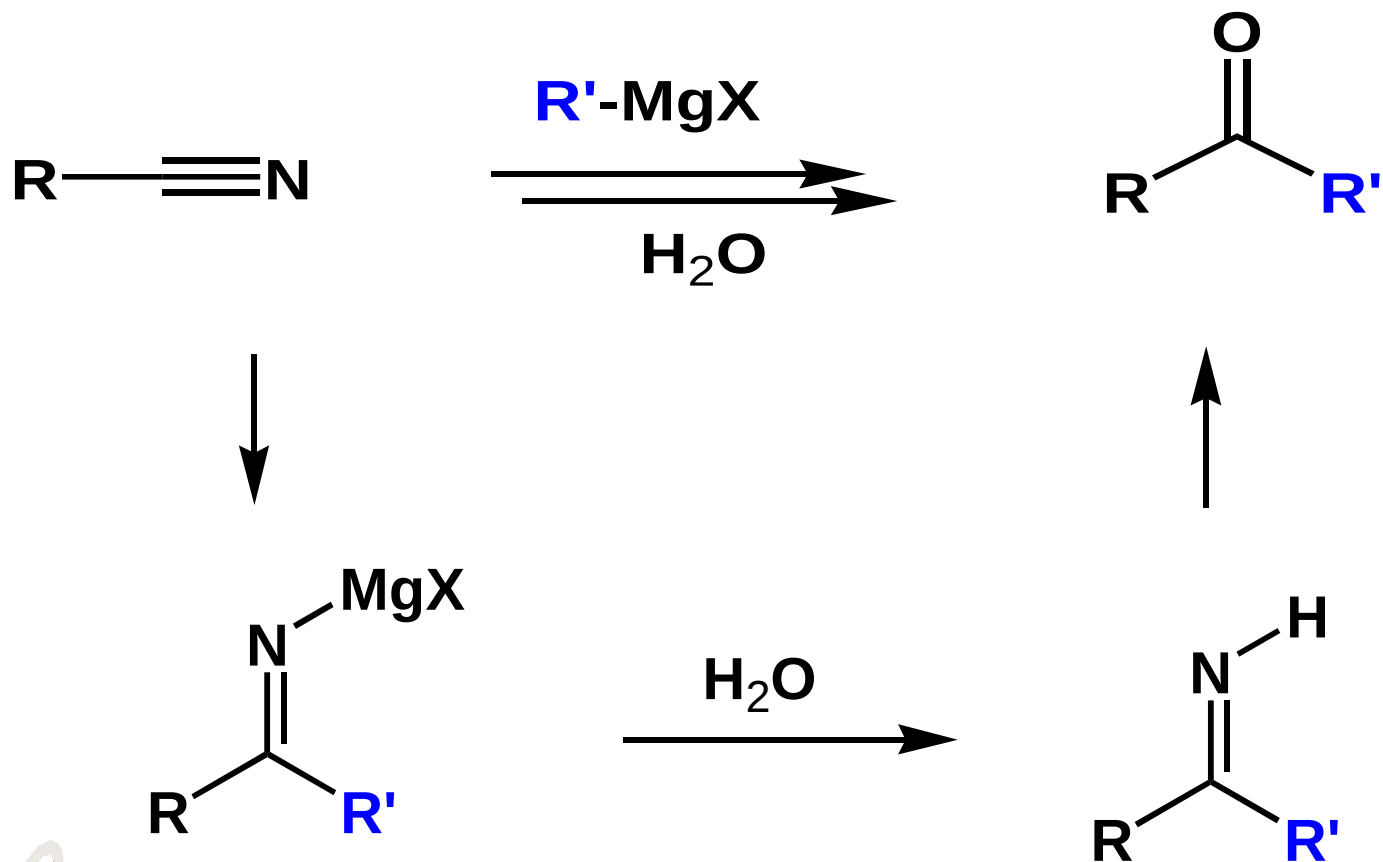


N-Phenylnaphthylamin

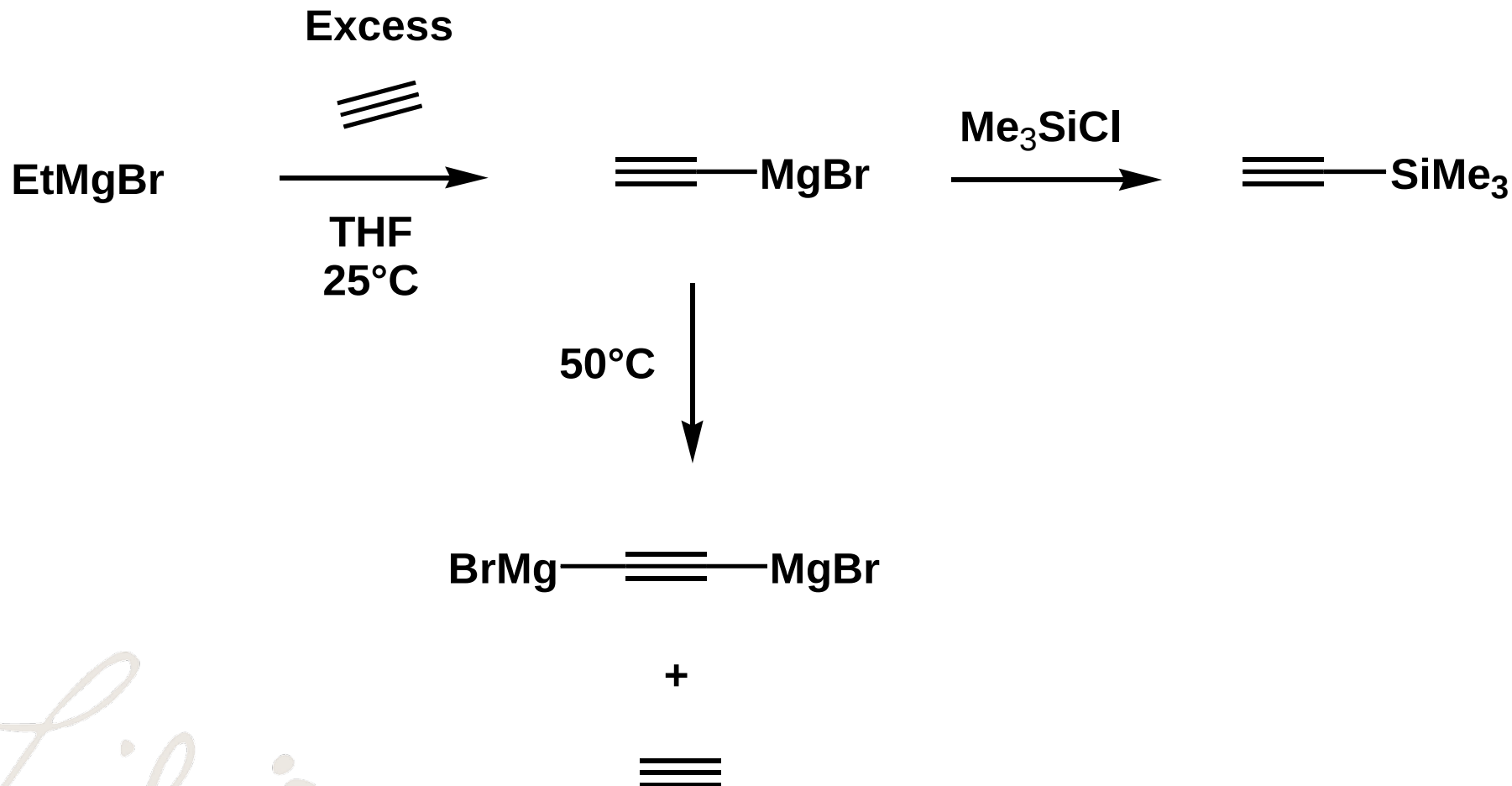


1,10-Phenanthroline

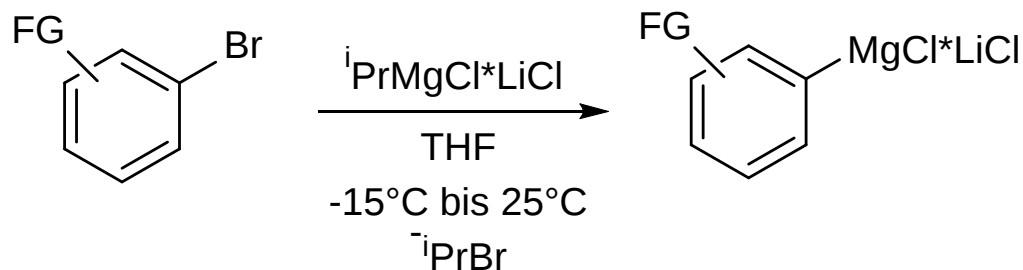
Reaktionen von R-Mg-X: Addition an Nitrile



TMS-Acetylen

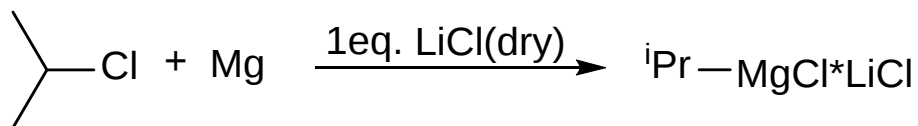


Turbo-Grignard's



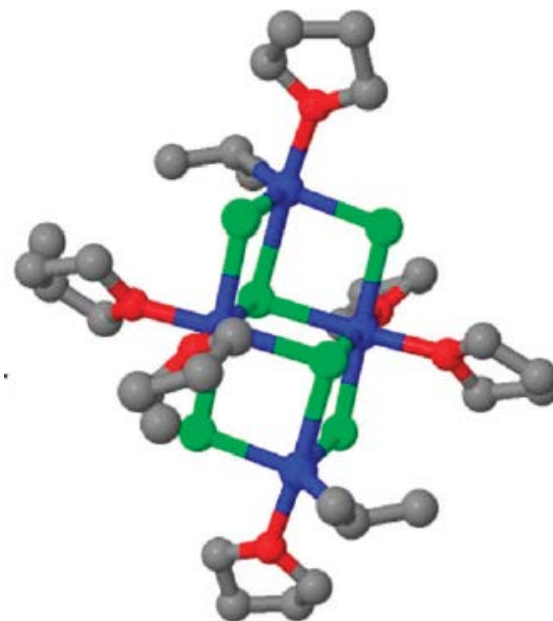
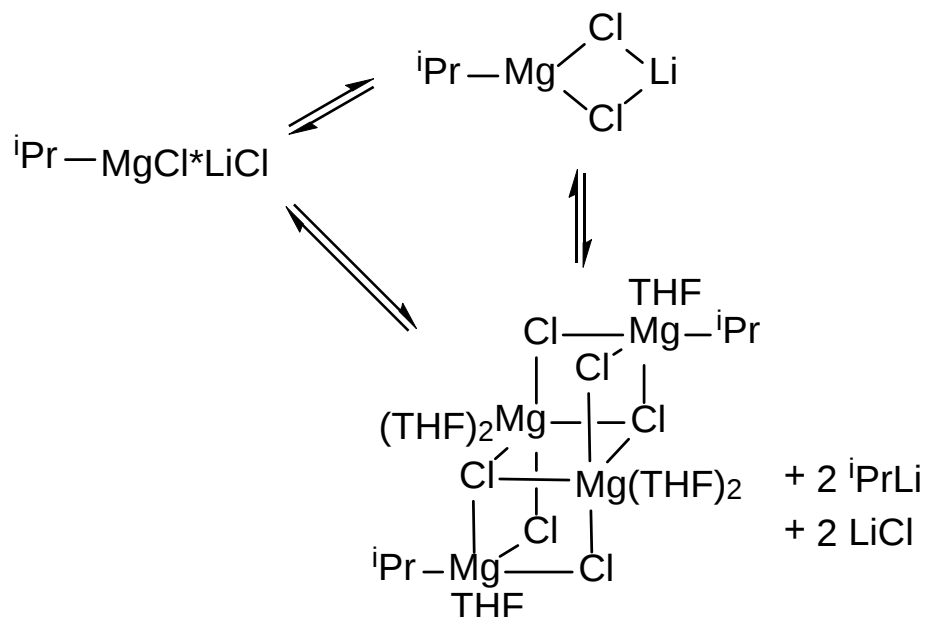
FG = F, Cl, Br, CN, CO₂R, OMe

- Zugabe stöchiometrischer Mengen LiCl zu ⁱPrMgCl bewirkt eine signifikant gesteigerte Reaktivität des Grignard-Reagenzes im M-Hal-Tausch an funktionalisierten Arenen



A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396.

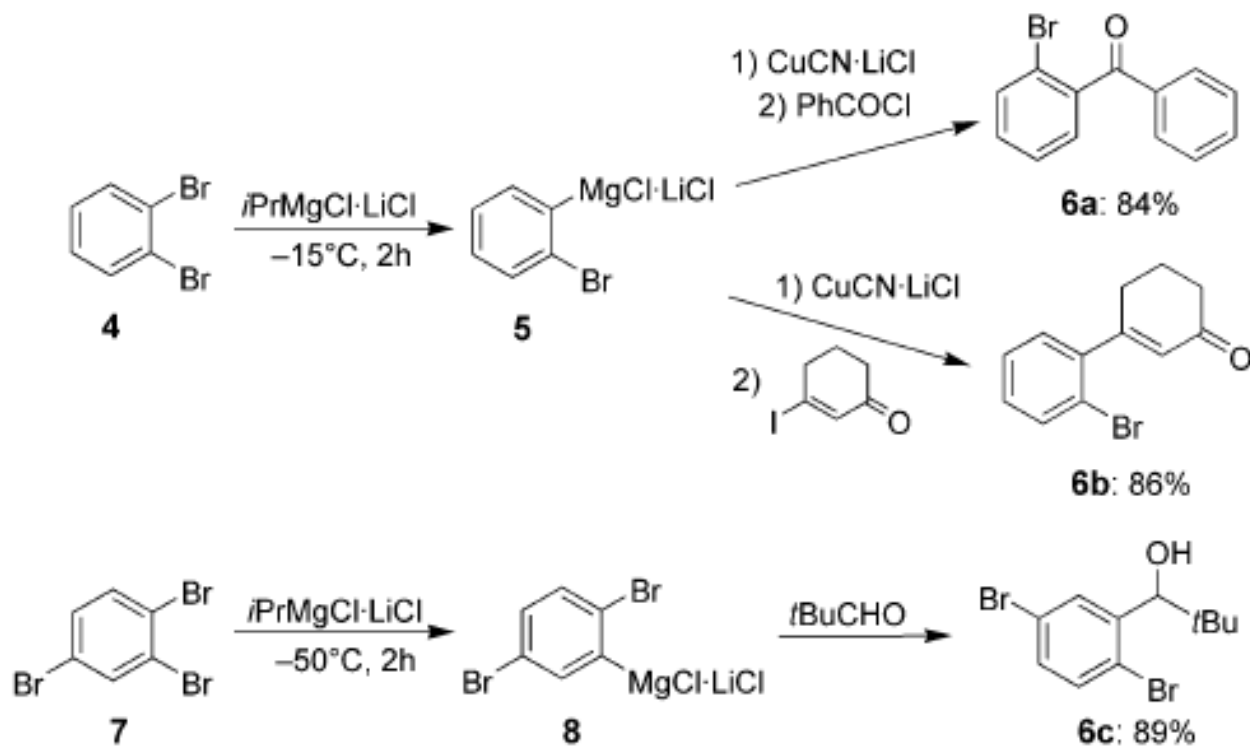
Höher lithiierte Verbindungen



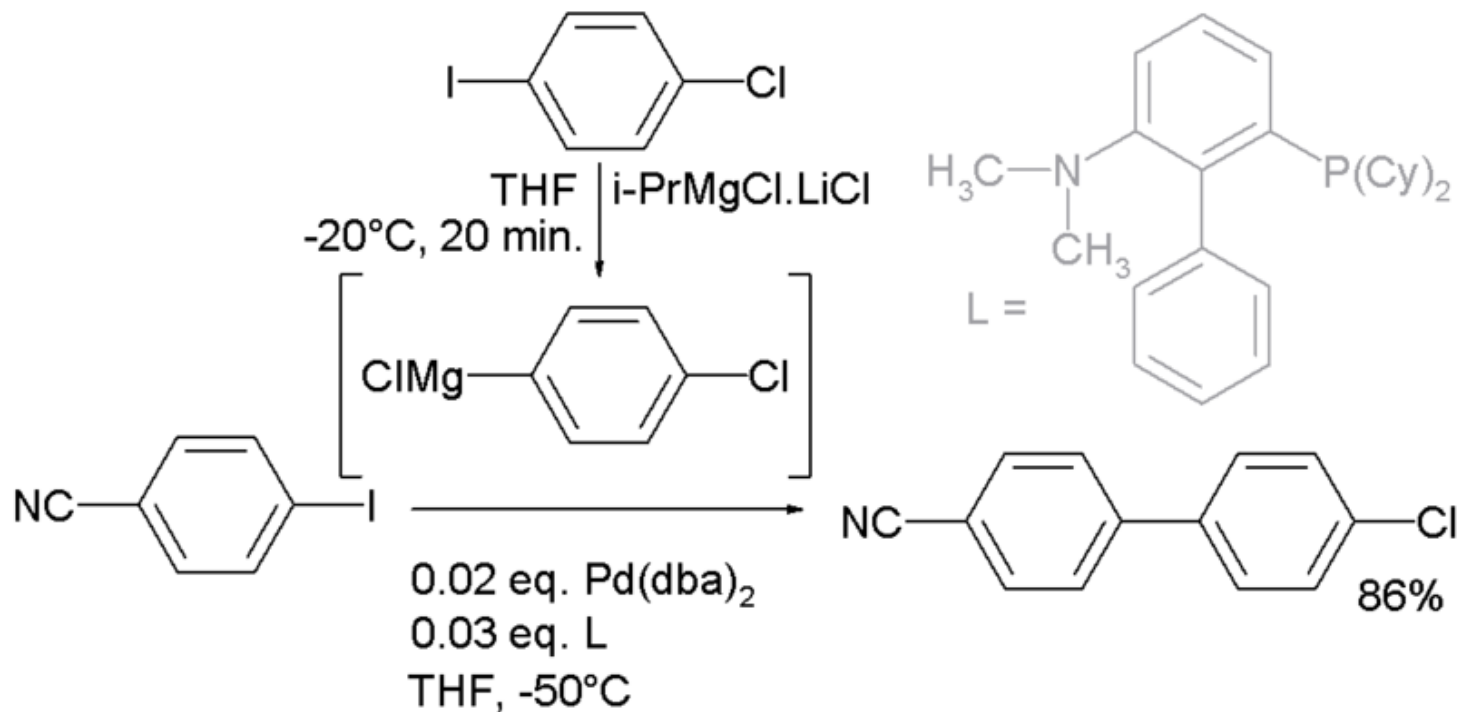
- von Knochel angenommene Vierring-Struktur konnte kristallografisch nicht belegt werden, viel mehr eine stark aggregatisierte Form → was ist das Geheimnis?

F. Blasberg, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2012**, 31, 1001

Einige Beispiele



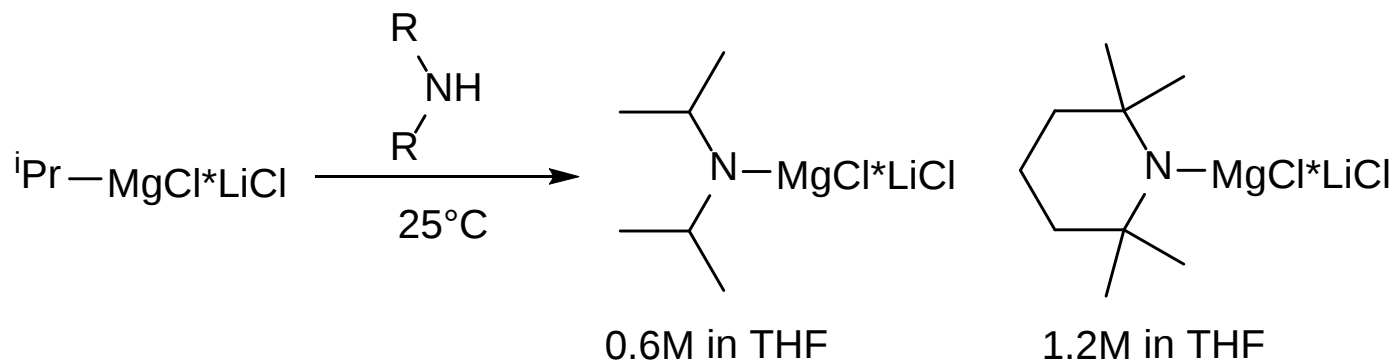
Höher lithiierte Verbindungen



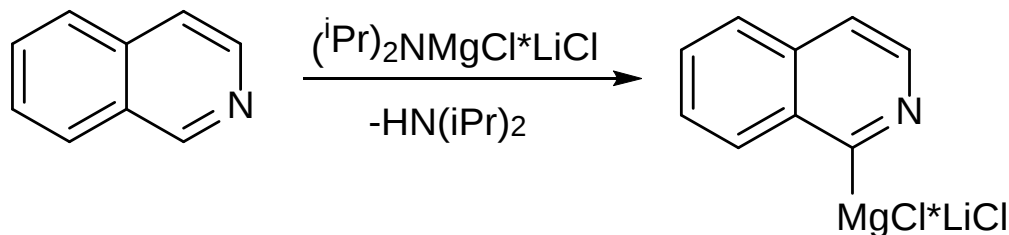
Pd-Catalyzed Kumada-Corriu Cross-Coupling Reactions at Low Temperatures Allow the Use of Knochel-type Grignard Reagents Ruben Martin and Stephen L. Buchwald J. Am. Chem. Soc.; **2007**; 129(13) pp 3844 - 3845; (Communication)

A LiCl-Mediated Br/Mg Exchange Reaction for the Preparation of Functionalized Aryl- and Heteroarylmagnesium Compounds from Organic Bromides Arkady Krasovskiy, Paul Knochel Angewandte Chemie International Edition Volume 43, Issue 25, Pages 3333 - 3336 **2004**

turbo-Hauser-Basen

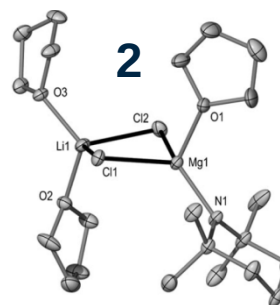
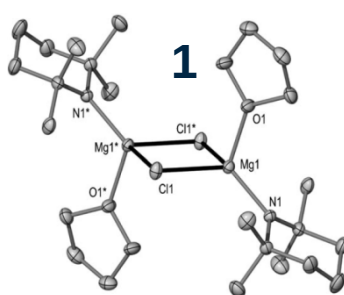
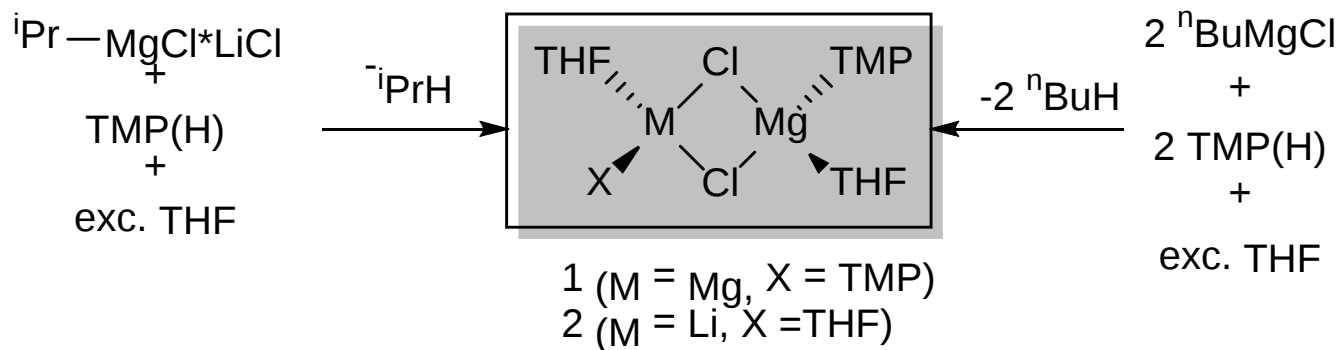


- Mg-Amide wichtige Basen in der organischen Chemie: aber schlechte Löslichkeit!
- Zusatz von LiCl zu Hauser-Basen ermöglicht chemoselektive, aromatische C-H-Deprotonierung/Magnesierung von z.B. Isochinolin



A. Krasovskiy, V. Krasovskaja, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024.

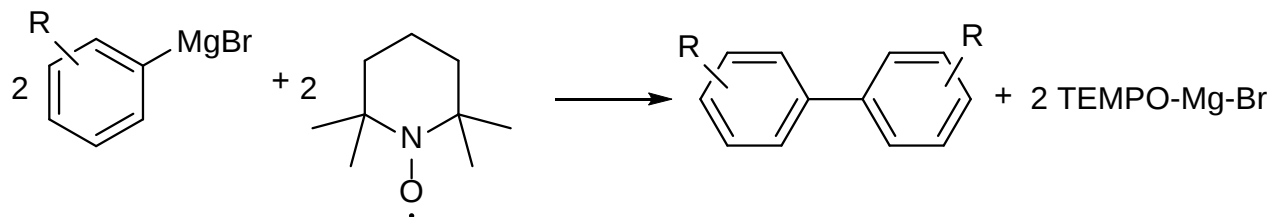
Struktur der turbo-Hauser-Basen



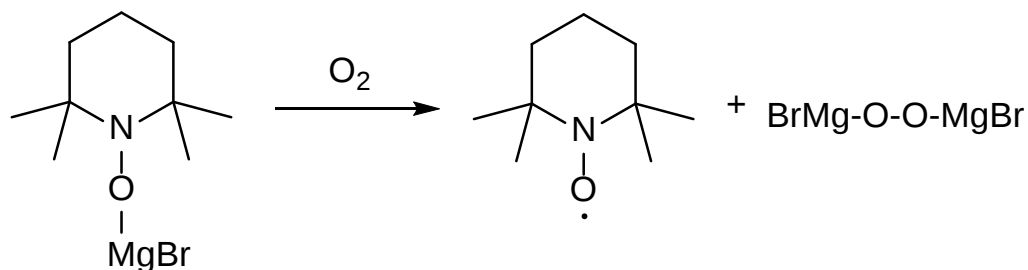
- Potentiell hemi-labiler THF-Ligand im kovalenten Cluster → Koordinationsstelle für Substrat
- Endständige Mg-TMP Bindung einfacher zu brechen

P. Garcí'a-A'lvarez, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey and C. T. O'Hara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 8079.

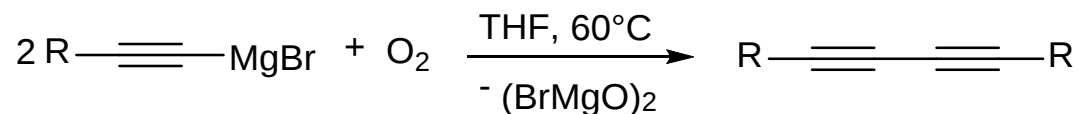
Kreuzkupplung mit Sauerstoff



- Homokupplung von Aryl-, Akenyl- und Alkynyl-Grignard-Verbindungen in Gegenwart des persistenten Radikals TEMPO



- Regenerierung von TEMPO in Gegenwart von $\text{O}_2 \rightarrow$ nur kat. Mengen TEMPO nötig



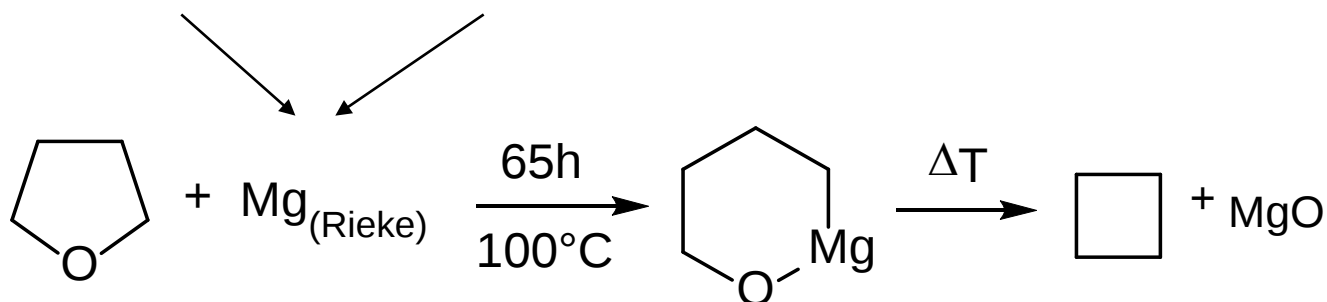
- Kupplung von Alkynyl-Grignards ohne TEMPO-Zusatz in Gegenwart von O_2

M. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9690.

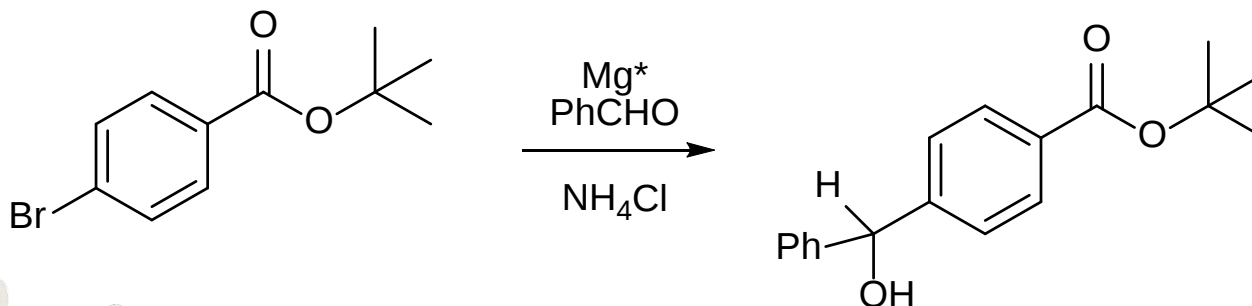
Rieke-Magnesium

Viel billiger
Mg + LiCl

MgCl₂ + Li/Naphtalid



- Magnesierung unaktivierter Substrate bei tiefen Temperaturen

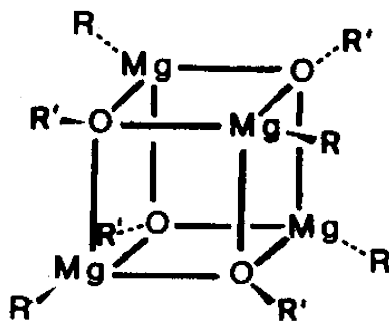


R. D. Rieke, *Science* **1989**, 246, 1260.

Beispiel Phenyllithium

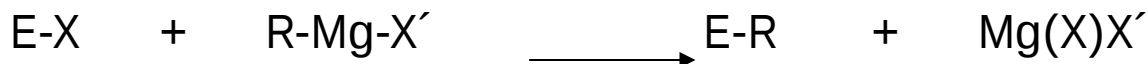
Reaktionen:

- Strukturell interessant sind Alkoxide des Typs R-Mg-OR'



Heterocuban (AB)₄

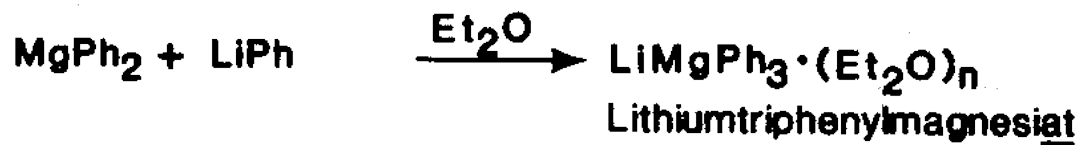
- grundsätzlich dienen GRIGNARD-Reagenzien in der Organometall-Chemie als Alkylierungsmittel



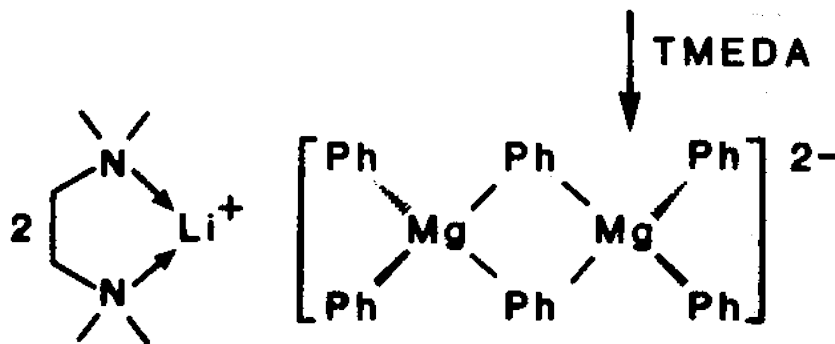
E = z.B. P, Sb, Si, Ge, ÜM

n-BuLi vs. t-BuLi

- **weniger reaktiv** als RLi
- erzeugt **keine** „at“-Komplexe des Typs $\text{Mg}[\text{MR}_n]_2$
- wohl aber „at“-Komplexe mit RLi des Typs LiMgR_3



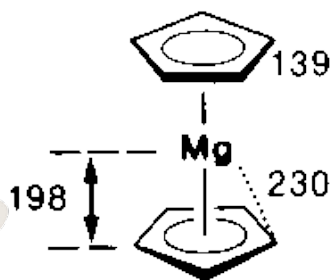
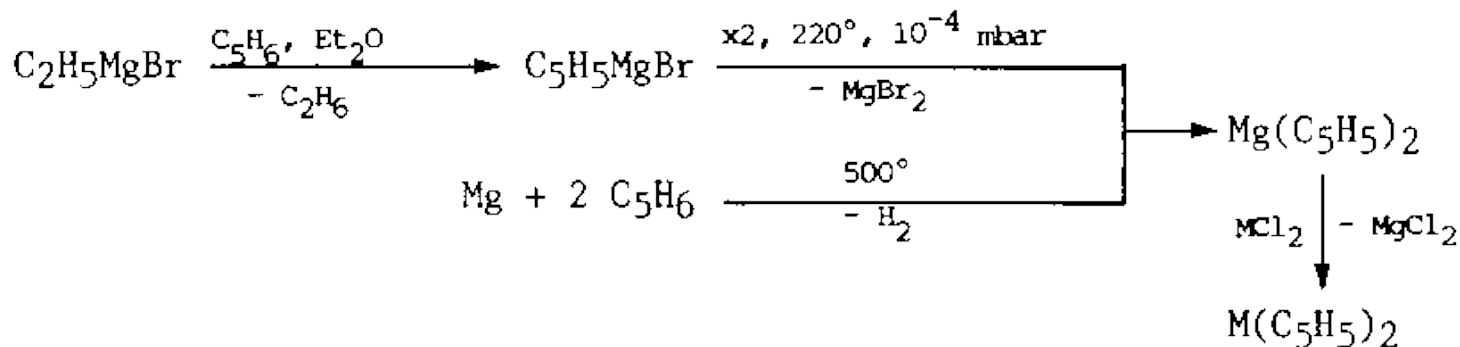
Lösung



Kristall

When things go bad...

- Reagenz zur schonenden Einfügung von Cp-Resten in Verbindungen



$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, weisse, pyrophore Kristalle, Sublimation ab $50^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ mbar}$, löslich sowohl in unpolaren als auch in polaren aprotischen Solvenzien, stürmische Hydrolyse. Die Strukturparameter gelten für $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Kristall (Röntgenbeugung, E. WEISS, 1975). In der Gasphase liegen geringförmig aufgeweitete Bindungsabstände und eine Bevorzugung der ekliptischen Konformation vor (Elektronenbeugung, HAALAND, 1975).

Allgemeines zur Cp-Chemie

- Triebkraft für Verwendung von Cp_2Mg ist die thermodynamisch begünstigte **Bildung von MgCl_2**
- Grundsätzlich ist die Bindungssituation für Cp-Reste jedoch **verwirrend**
- **Bindungstypen:**
 - ionogen** in LiCp , NaCp , MgCp_2
 - kovalent** in FeCp_2
- Hinzu kommen **zusätzliche Einflüsse** durch Substitution der C-Atome (MeCp , Me_5Cp (**Cp^***), t-BuCp , ...)
- **Besonderheiten von Cp^* :**
 - Zunahme der π -Donor Fähigkeit (Abnahme der Akzeptoreigenschaften)
 - Kovalent zugunsten von ionogen in ÜM-Komplexen
 - kinetische Stabilisierung des jeweiligen Zentralatoms (Cp^*)
 - Schwächung intermolekularer WW (kaum noch polymere Strukturen), (Erhöhung von Dampfdruck und Löslichkeit)

Lithiierung von Ferrocen

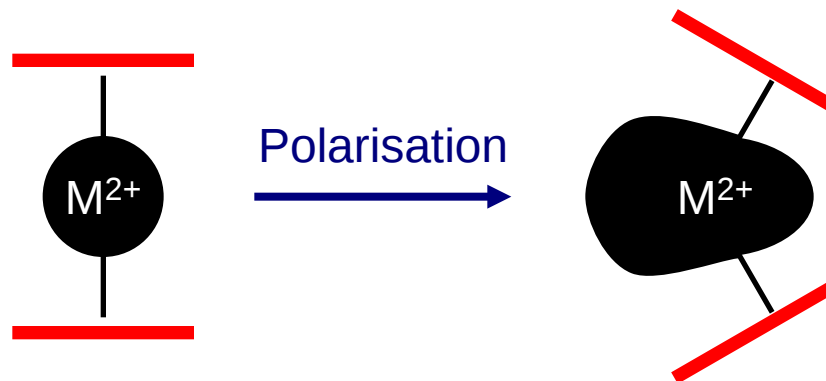
■ Warum Winkelung?

M	M(Cp*) ₂		MF ₂
	Xray	ED	
Mg	180	180	180
Ca	147	154	140
Sr		149	108
Ba	131	148	100

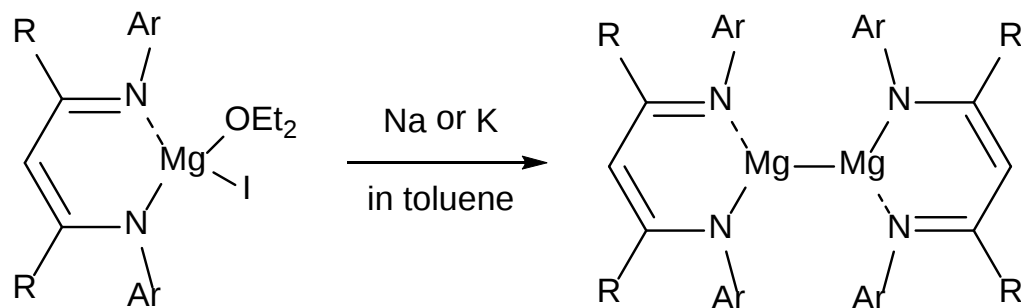
Linear vs. Gewinkelt ?

$$\Delta E = 4 - 12 \text{ kJ/mol}$$

Sehr dynamische Strukturen!

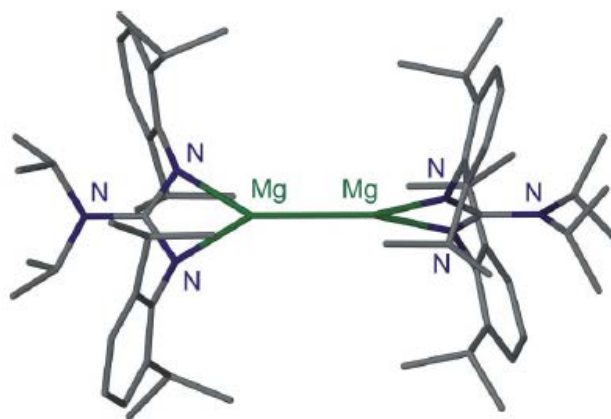


Mg(I)-Verbindungen



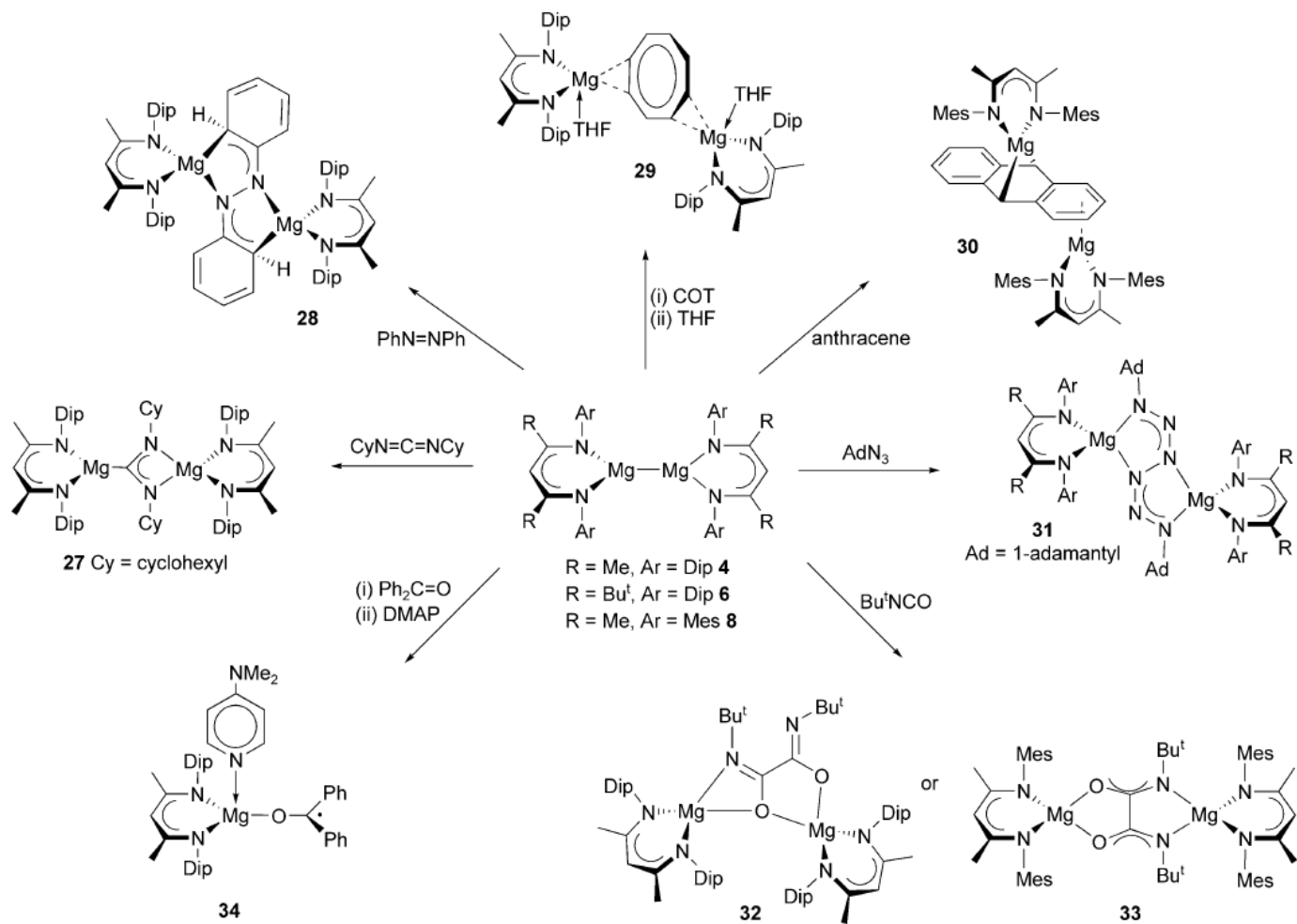
Ar = Dipp, Mes, Dep, Xyl
R = Me, ^tBu

- „bottable“ Mg(I)-Verbindungen (Mp ca. 300°C), d(Mg-Mg) = 2.80 - 2.88 Å



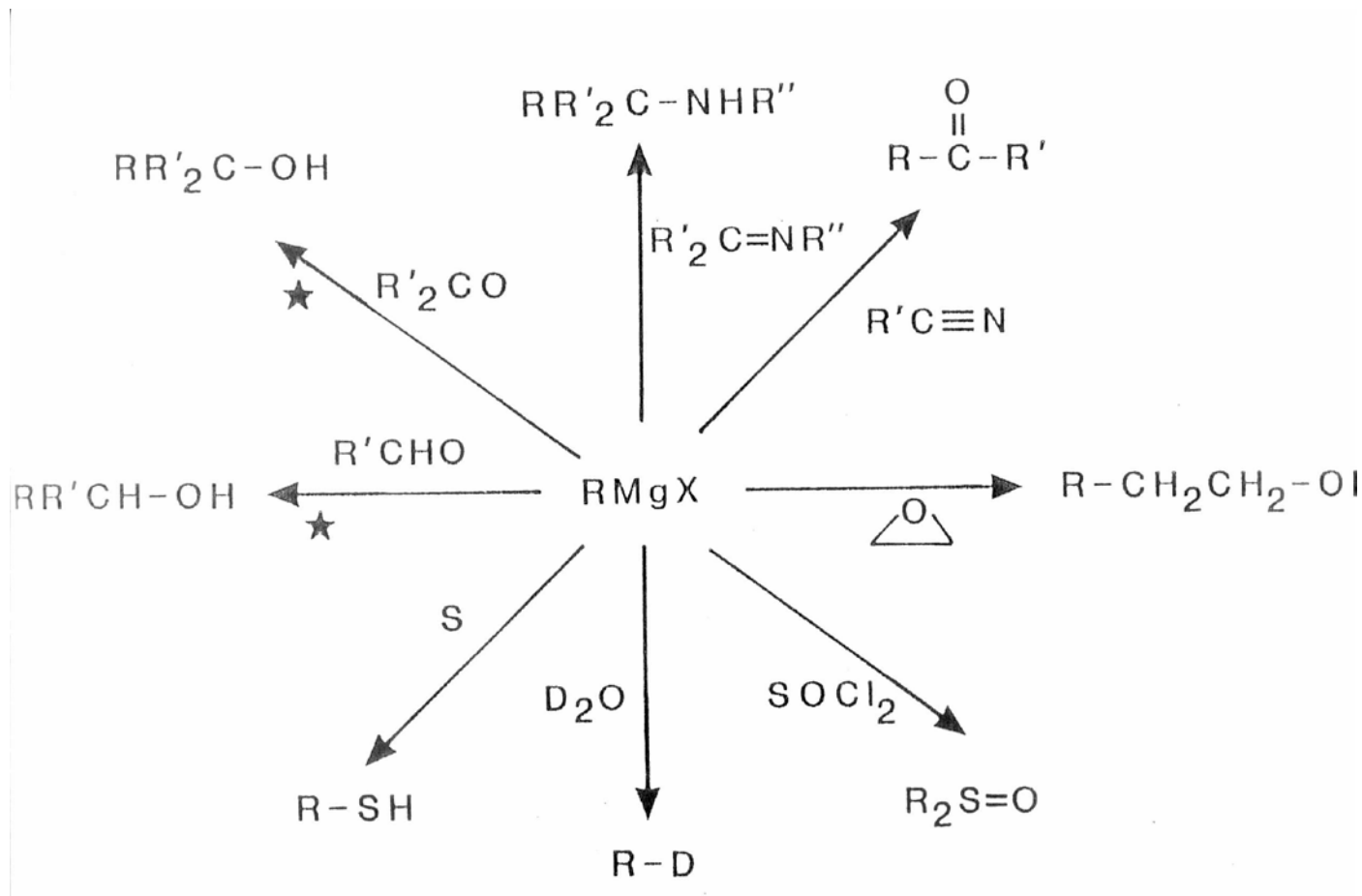
S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 938.

Mg(I)-Verbindungen



C. Jones, A. Stasch, *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 5659.

Zusammenfassung: Verwendung Mg-Organyle





Leibniz

- Besitzen im Gegensatz zum Magnesium kaum technische Relevanz



- Bestandteil von militärischen Sprengstoffen
- heiß brennende (sauerstoffaufnehmende) Zündsätze



- Initiator zur Herstellung von hochgeordnetem Polyacrylnitril



- Initiator zur Herstellung von hochgeordnetem Polyacrylnitril

*Analoge Verfahren mit Alkalimetallverbindungen sind bekannt
Und größtenteils patentrechtlich geschützt!
z.B.: die Polymerisation von Siloxanen*

- Calcium Carbid



F. Wöhler 1862
verzerres NaCl Gitter



Acetylen

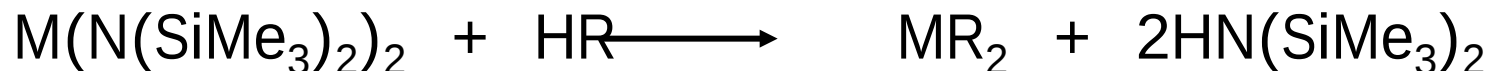
Leibniz

“**Nicht nur schwere Grignard-Verbindungen**”

J. S. Alexander, K. Ruhland-Stenge *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2781

Synthese:

1.) Transaminierung



2.) Direkte Metallierung



J. S. Alexander, K. Ruhland-Stenge *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2781.

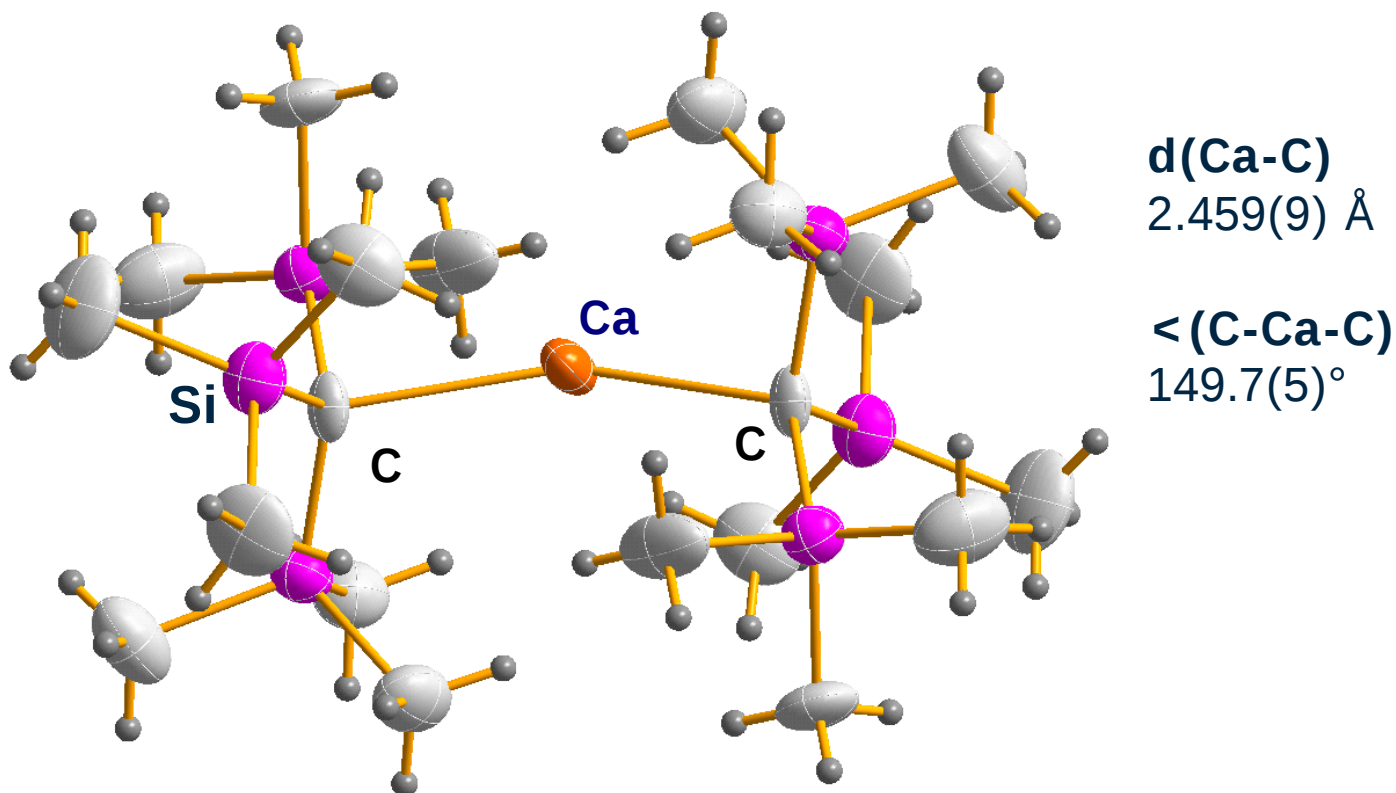
3.) Aromat-Eliminierung



4.) Transmetallierung



Historische Beispiele

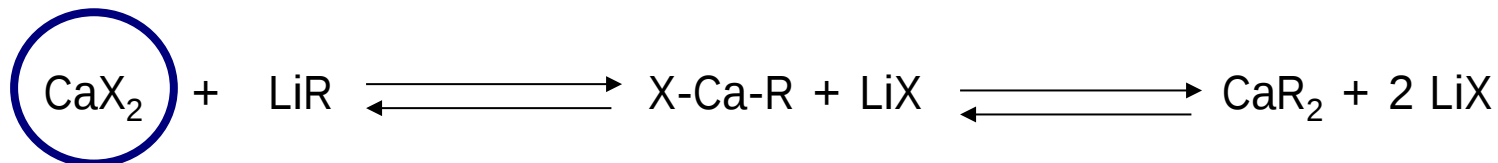


- 1997 1. Struktur eines rein σ -gebundenen Ca-Organyls
- Zugabe von einem Überschuss Et₂O führt zur Etherspaltung

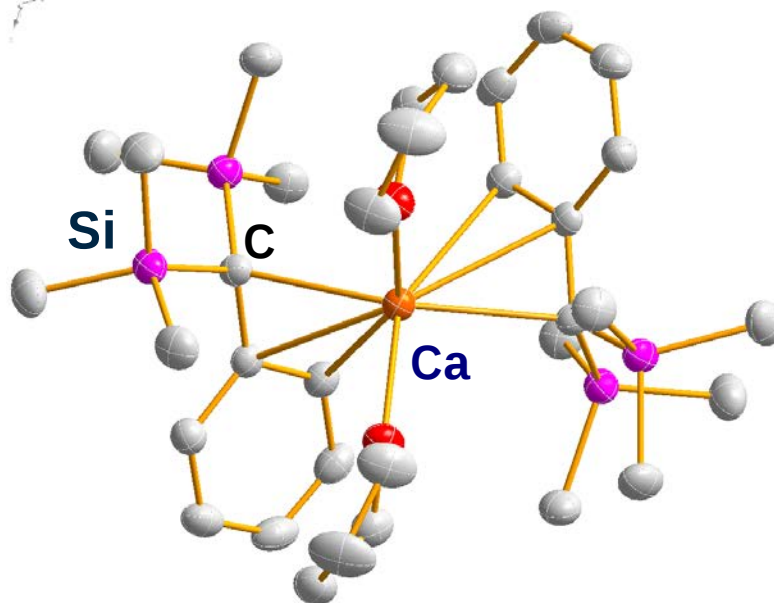
C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961.

Darstellung von Ca-Organynen

Problem: Schlenk Gleichgewicht bei Synthese durch Salz-Metathese

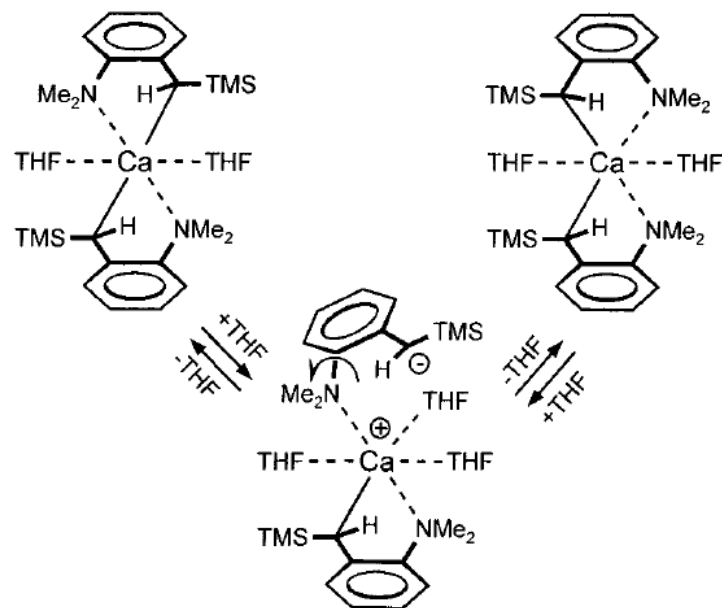
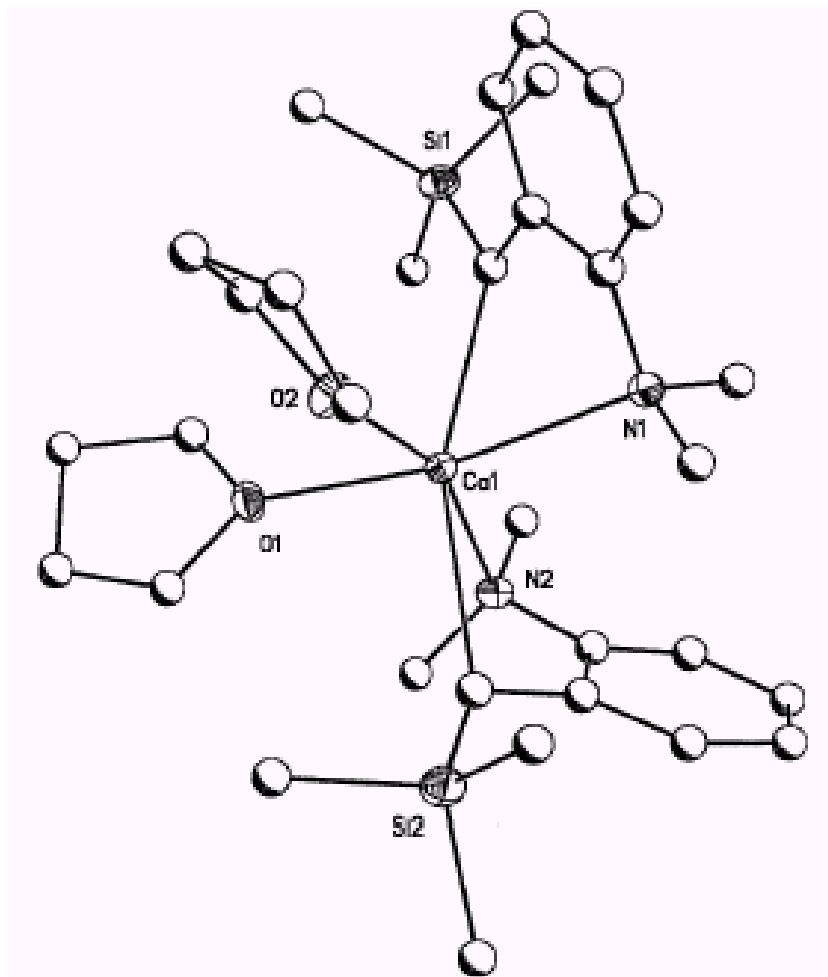


Abhilfe durch mehrfach-koordinierende Liganden !



F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010.

Donor-stabilisierte Ca-Organyle

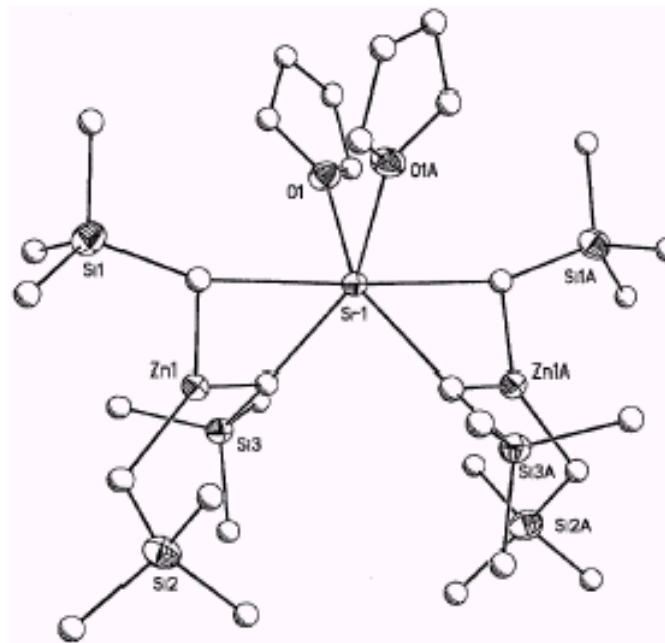
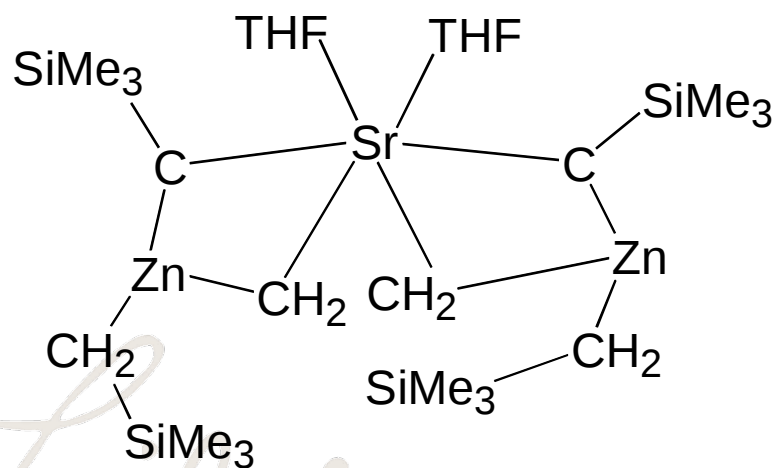
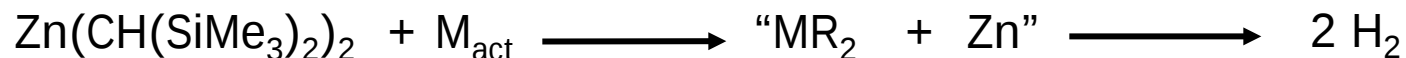


- Active catalyst for the anionic polymerization of styrene
- Ataktische polymere in „lebender“ Polymerisation → Blockcopolymere

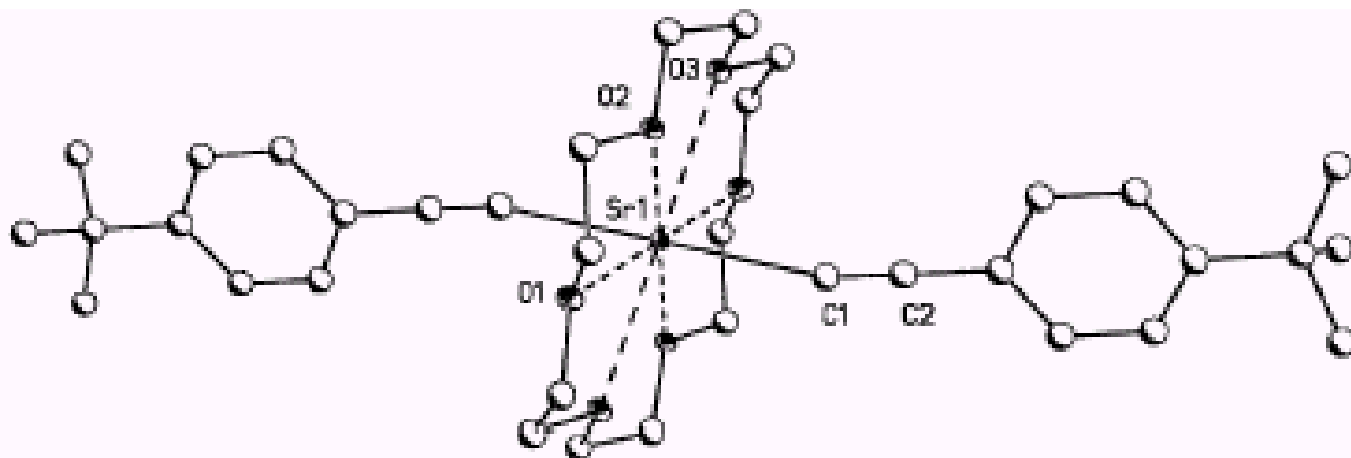
S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, 20, 1044.

At-Komplexe der Erdalkalimetalle

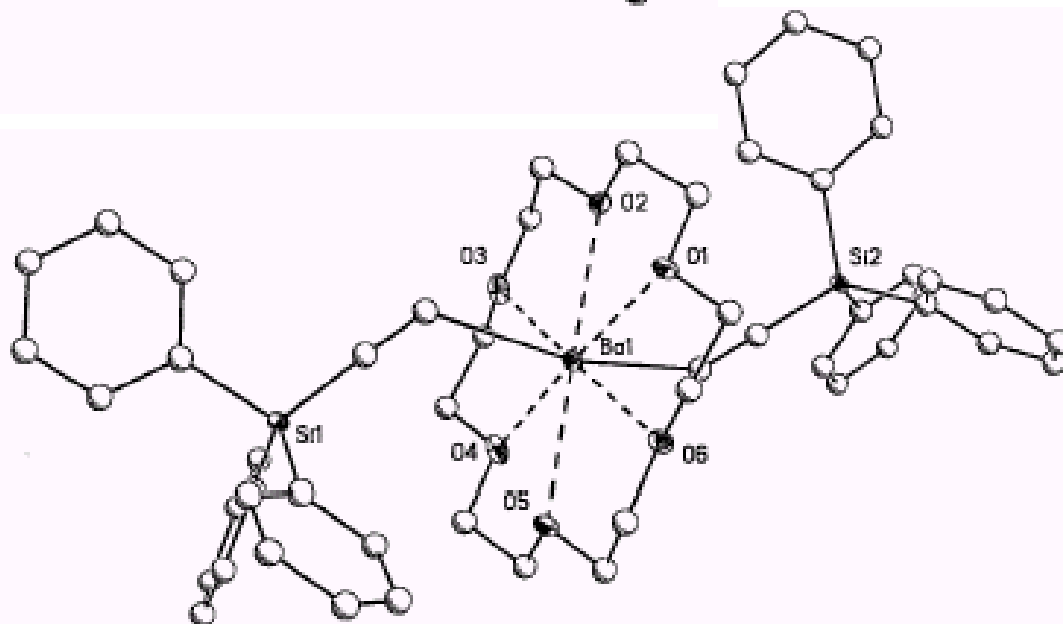
Synthese:



Acetylide des Strontiums und Bariums

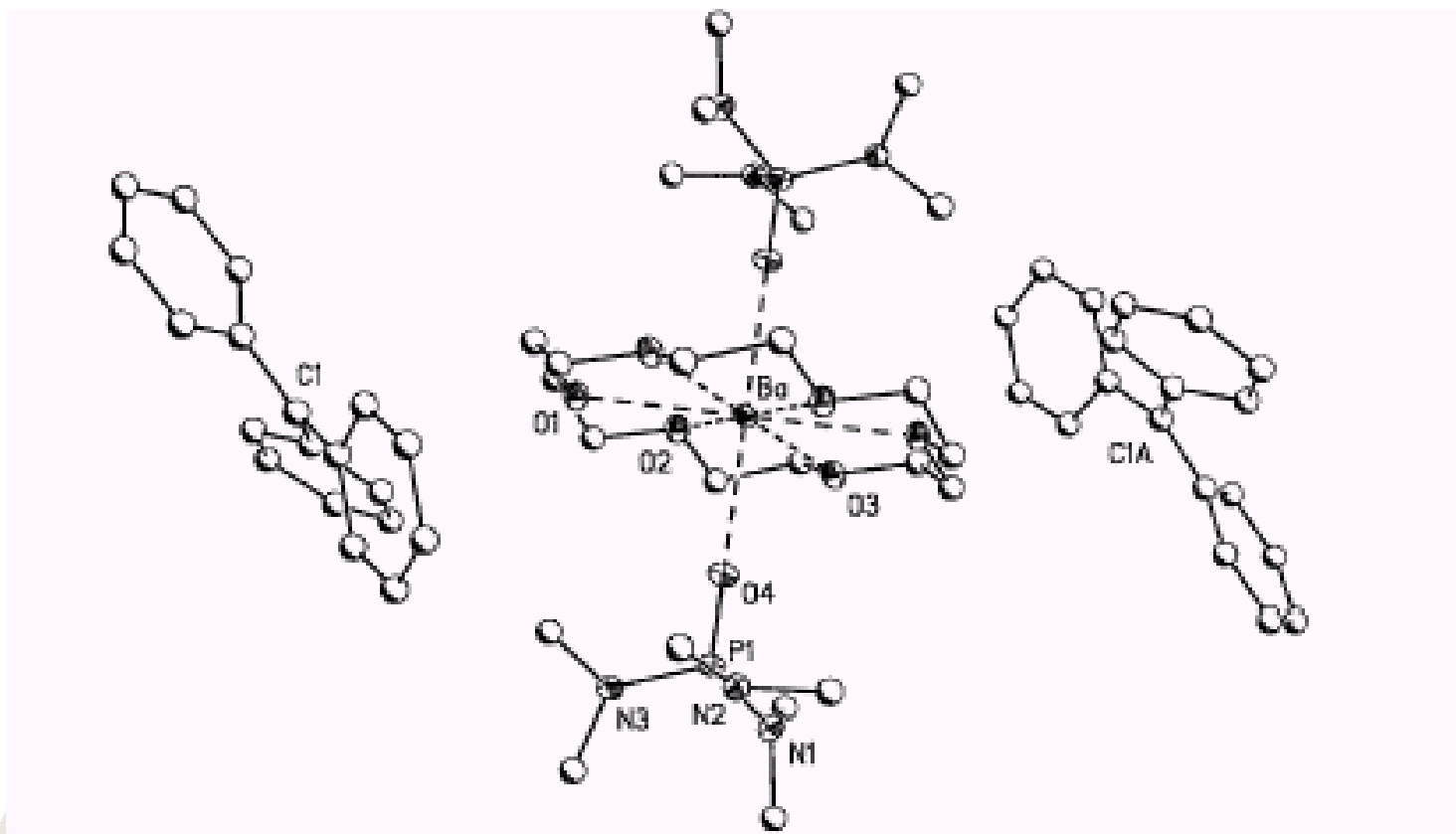


**Stabilisierung durch
den Zusatz von
Kronenethern**

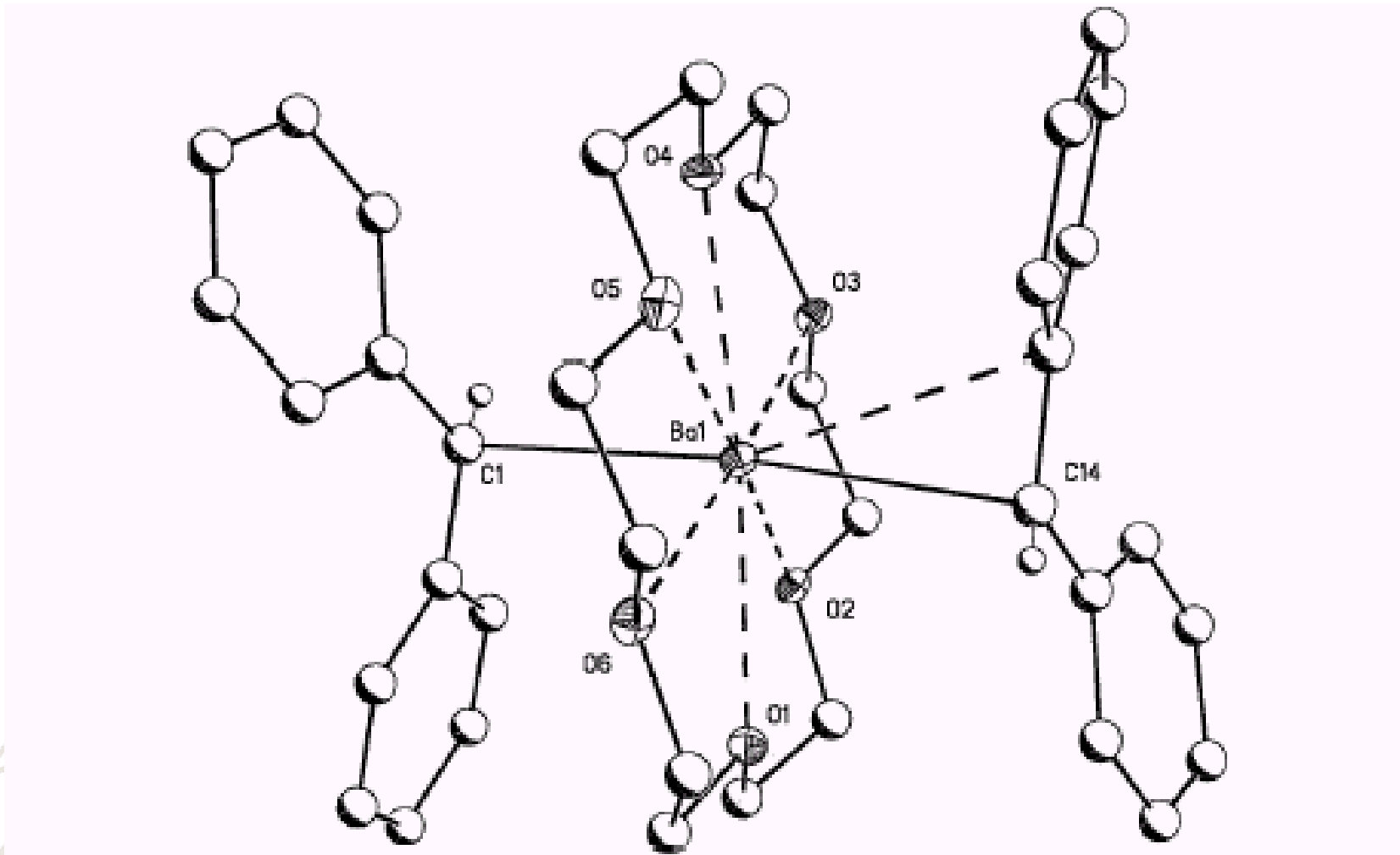


Triphenylmethan Ba-Komplexe

Struktur eines Triphenylmethan Ba-Komplexes mit HMPA



Diphenylmethan Ba-Komplexe



- Warum sind beide Gruppen gemeinsam abhandelbar ?
- Wo liegen die wesentlichen Unterschiede ?
- Wo liegen Gemeinsamkeiten ?
- Welche Bedeutung haben beide Gruppen in der Vergangenheit und Heute ?
- Der elektropositive Charakter der Metalle nimmt in der Reihenfolge:

Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Cd, Hg ab. Warum ist dies so?

- Herausragende Bedeutung der Organomagnesiumreagenzien