Organometalni spojevi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala

Knez, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:764017

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Knez

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Organometalni spojevi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Neposredni voditelj rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, 2024. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 15. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 6. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VII

§ 1. UVOD 1

§ 2. ORGANOMETALNI SPOJEVI ALKALIJSKIH I ZEMNOALKALIJSKIH METALA 5

2.1. Organometalni spojevi alkalijskih metala 5

2.1.1. Alkalijski metali 5

2.1.2. Litij 6

2.1.3. Natrij i kalij 8

2.1.4. Rubidij i cezij 9

2.2. Organometalni spojevi zemnoalkalijskih metala 10

2.2.1. Zemnoalkalijski metali 10

2.2.2. Berilij 11

2.2.3. Magnezij 14

2.2.4. Kalcij, stroncij i barij 17

2.3. Zaključak 19

§ 3. LITERATURNI IZVORI 20

§ Sažetak

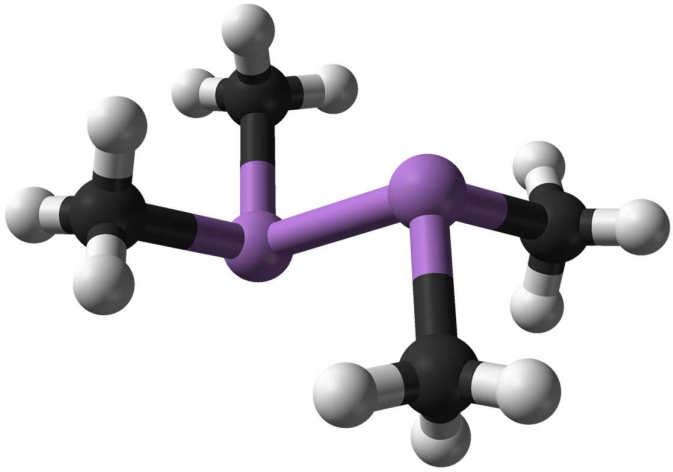
Organometalni spojevi su spojevi u kojima postoji metal-ugljik veza. Svoju raznoliku primjenu u nizu reakcija nalaze zbog različitih kemijskih svojstava metalnog centra na koji su vezani ligandi, zbog velikog broja oksidacijskih stanja koji većina metala može posjedovati, različitih vrijednosti elektronegativnosti danih metala i velikog broja liganada koji se mogu na različite načine vezati na metalni centar. Neke od glavnih reakcija u kojima sudjeluju organometalni spojevi su primjerice reakcije transmetalacije, oksidativna adicija, reduktivna eliminacija, ciklometalacija, reakcije prijenosa elektrona. Nalaze široku primjenu u industriji kao homogeni katalizatori, pogotovo u organskoj sintezi i petrokemijskoj industriji. Skoro svi industrijski procesi koji uključuju polimere dobivene iz alkena se oslanjaju na katalizatore koji spadaju u organometalne spojeve. Također, skoro svi procesi u kojima je jedan od reaktanata ugljikov monoksid ili vodik koriste organometalne spojeve kao katalizatore. Nadalje, mnogo poluvodiča neophodnih za kompjutere se dobivaju reakcijama iz trimetilgalija, trimetilindija, trimetilantimona i trimetilaluminija.[1]

Iako su neophodni u mnogim industrijskim procesima, tijekom zadnjih desetljeća se pojavio rastući problem zbog štetnosti na okoliš i ljudsko zdravlje nekih organometalnih spojeva. Mnoga istraživanja pokazala su da je veliki dio organometalnih spojeva, pogotovo težih prijelaznih metala, jako toksičan i štetan za okoliš, poput tetraetilolova koje se dodavalo benzinu. Aktivno se traže zamjene spojevima štetnim za okoliš i zdravlje, a neophodni su za industrijske potrebe. Jedno od obećavajućih područja koja bi mogla zamijeniti neke štetne organske i toksične organometalne reagense je polje organometalnih spojeva alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Zbog njihove male toksičnosti i velike dostupnosti mogli bi biti savršeni reagensi u mnogim reakcijama. Ali zbog veličine te teme, nemoguće ju je u potpunosti obuhvatiti, te će se ovaj rad odnositi samo na najbitnije primjere i obilježja organometalnih spojeva s-bloka uz osvrt na njihove buduće primjene.

§ 1. UVOD

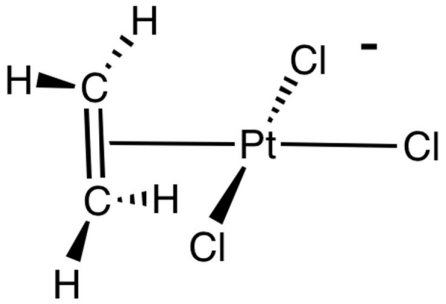
Organometalni spojevi su vrlo velika skupina spojeva u kojima postoji direktna veza metal-ugljik. Potrebno ih je razlikovati od koordinacijskih spojeva s organskim ligandima koji u svojoj strukturi sadrže ugljik, ali se veza s metalnim centrom ne ostvaruje preko ugljika. Često se, uz alkalijske, zemnoalkalijske i prijelazne metale, kemija organometalnih spojeva bavi i spojevima metaloida poput bora, silicija i selenija sa organskim molekulama. Bitno je napomenuti da anorganski ligandi sa ugljikom, CO ili CN^-, koji se vežu s metalnim centrom preko ugljika, ne spadaju u organometalne spojeve, već u koordinacijske spojeve, primjerice $[Ni(CO)_4]$ odnosno $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$.[2]

Organometalna kemija vuče svoje početke od 18. st. sa sintezom prvih organometalnih spojeva. Većina znanstvenika otkriće prvog sintetiziranog i izoliranog organometalnog spoja pripisuju Louis Claude Cadetu 1760. godine za sintezu tetrametildiarsina poznatog još i pod nazivom „Cacodil“ (slika 1).[3]



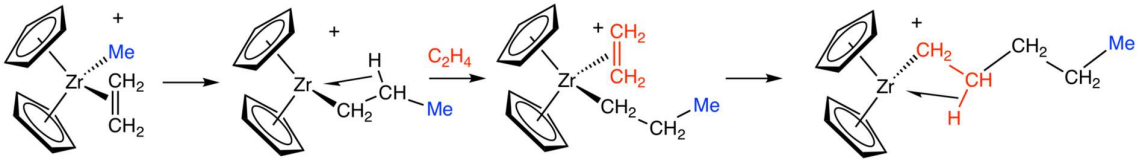
Slika 1. Struktura tetrametildiarsina dobivena difrakcijom rentdgenskog zračenja na jediničnom kristalu prikazana modelom štapića gdje crna boja predstavlja atome ugljika, bijela vodik, a ljubičasta arsen. Slika preuzeta sa stranice https://en.wikipedia.org/wiki/Cacodyl

Nakon Cadeta, mnogi znanstvenici počinju istraživati to područje, primjerice W. C. Zeise koji je izolirao prvi organometalni kompleks platine $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ (Zeisova sol, slika 2), E. Frankland koji je izolirao organocinkov spoj dimetilcink, $[Zn(CH_3)_2]$. Brojni organometalni spojevi potom su priređeni koristeći koordinacijske spojeve $[M(CO)_x]$ kao polazne supstancije.



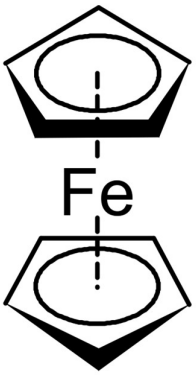
Slika 2. Prikaz kompleksnog aniona Zeisove soli. Slika preuzeta sa stranice https://en.wikipedia.org/wiki/Zeise%27s_salt

Interes za organometalnu kemiju raste sa razvojem petrokemijske industrije gdje su se organometalni spojevi pokazali kao nezamjenjivi katalizatori u reakcijama polimerizacije alkena u procesima dobivanja primjerice polietilena i polipropilena. Interes za organometalnu kemiju kulminira krajem 20. st. s Nobelovim nagradama K. Ziegleru i G. Natta-i za njihov rad na Ziegler-Natta katalizatoru. Postoji nekoliko vrsta Ziegler-Natta katalizatora, ali većina ih u svojoj strukturi sadrži vezane ciklopentadienilne ione $C_5H_5^-$ (Cp) i služe za polimerizaciju terminalnih alkena (idealizirana i pojednostavnjena struktura Ziegler-Natta pretkatalizatora je Cp_2ZrCl_2 koji stupa u reakciju s nekoliko kofaktora kako bi se preveo u svoje aktivno stanje $Cp_2^+ZrCH_3$, slika 3).[4]



Slika 3. Pojednostavljeni prikaz reakcije polimerizacije etena pomoću aktiviranog Ziegler-Natta katalizatora. Slika preuzeta sa stranice https://en.wikipedia.org/wiki/Ziegler%E2%80%93Natta_catalyst

Posebno zalužni su G. Wilkinson i E. O. Fischer za rad na metalocenima, takozvanim „sendvič spojevima“, te priznanju organometalne kemije kao jedne od grana kemije. „Sendvič spojevi“ su kemijski spojevi u organometalnoj kemiji gdje je metalni centar povezan kovalentnim vezama s dva aromatska prstena preko više ugljikovih atoma. Posebna skupina „sendvič spojeva“ su metaloceni koji su generalno građeni od dva ciklopentadienilna aniona Cp^- i metalnog centra u oksidacijskom stanju II.[5] Jedan takav primjer je ferocen $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ prikazan na slici 4.



Slika 4. Strukturni prikaz ferocena, prvog okarakteriziranog metalocena. Slika je preuzeta sa stranice https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene

Kemija organometalnih spojeva alkalijskih i zemnoalkalijskih metala započinje sredinom 19. st., ali je doživjela svoj pravi uspon s otkrićem organolitijevih spojeva početkom 20. st u laboratoriju Wilhelm Schlenka i Joanna Holtza, te dodjelom Nobelove nagrade V. Grignardu i P. Sabatieru za njihov rad na Grignardovom reagensu. Naime, organomagnezijevi spojevi korišteni su po prvi puta u organskoj sintezi . W. Schlenk i J. Holtz otkrili su da organolitijevi spojevi mogu sudjelovati u velikom broju reakcija, primjerice kao nukleofili u reakcijama adicije na nezasićene organske spojeve, u reakcijama transmetalacije s elementima glavnih

skupina i prijelaznih metala, kao katalizatori za stvaranje ugljik-ugljik veze u organskim molekulama,... Nakon njihovog otkrića, pojavio se velik interes za kemiju organometalnih spojeva s-bloka. Danas su najzastupljeniji i najbolje istraženi organometalni spojevi litija i magnezija od elemenata s-bloka, ali konstantno se rade nova istraživanja kako bi se otkrile nove primjene organometalnih spojeva alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, pogotovo u području zelene kemije zbog njihove niske toksičnosti u usporedbi s organometalnim spojevima prijelaznih metala.

Glavni razlozi istraživanja organometalnih spojeva su njihove mogućnosti da kataliziraju mnoge reakcije ili kao reagensi dovode do postizanja inače teško ostvarivih reakcija u laboratorijskim uvijetima. Većina njihovih kemijskih, a time i katalitičkih svojstva proizlazi iz razlike u elektronegativnosti između ugljika i metala, odnosno prirodi te veze. Zbog veličine područja organometalne kemije, u ovom radu će fokus biti najbolje istraženim i najzastupljenijim organometalnim spojevima 1. i 2. skupine u organskoj i anorganskoj sintezi, odnosno spojevima elemenata s-bloka.[6]

§ 2. ORGANOMETALNI SPOJEVI ALKALIJSKIH I ZEMNOALKALIJSKIH METALA

2.1. Organometalni spojevi alkalijskih metala

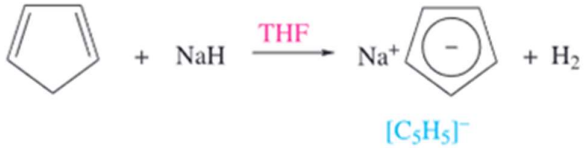
2.1.1. Alkalijski metali

Alkalijske metale čine elementi prve skupine, a to su litij, natrij, kalij, rubidij, cezij i francij. Francij se često izostavlja iz rasprava o alkalijskim metalima jer jedini poznati izotopi francija su umjetni, među kojima je najstabilniji radioaktivan s kratkim vremenom poluraspada (23 min). Alkalijski metali posjeduju elektronsku konfiguraciju vanjske ljuske ns^1 i najstabilnije oksidacijsko stanje I. Druga energija ionizacije je toliko visoka za alkalijske metale da se može govoriti da je oksidacijsko stanje II u realnim laboratorijskim uvijetima nemoguće. U prirodi se ne mogu naći kao čisti elementi, već isključivo u spojevima. Natrij i kalij su vrlo česti u Zemljinoj biosferi i dobro su zastupljeni u Zemljinoj kori za razliku od litija, rubidija i cezija. Vrlo su reaktivni, te reagiraju eksplozivno s vodom.[7]

Organometalni spojevi alkalijskih metala spadaju u bitnu skupinu organometalnih spojeva radi njihove široke primjene u raznim kemijskim reakcijama organske i anorganske sinteze. Zbog velike razlike u elektronegativnosti između ugljika i metala prve skupine, organoalkalijski spojevi su jaki nukleofili. Od svih organoalkalijskih metala, organolitijevi spojevi su najbolje istraženi i najzastupljeniji u laboratorijskoj primjeni zbog dijagonalne sličnosti litija s magnezijem, te sličnosti organolitijevih spojeva s organomagnezijevim spojevima poznatijima pod imenom „Grignardov reagens“. Natrijevi i kalijevi spojevi su prisutni u manjoj mjeri zbog njihove manje stabilnosti. Organometalni spojevi alkalijskih metala su vrlo reaktivni i moraju se držati izolirani od zraka i vlage, primjerice NaMe gori eksplozivno u zraku, dok se LiBu raspada u Et_2O, te je zato vrlo bitan izbor otapala kada se koriste u reakcijama. Organometalni spojevi alkalijskih metala se generalno mogu pripraviti s organskim molekulama koje imaju kiseli vodikov atom u svojoj strukturi, primjerice alkini ili ciklopentadien.[8]

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

$$MeC{\equiv}CH + K[NH_2] \longrightarrow K^{+}[MeC{\equiv}C]^{-} + NH_3$$



2.1.2. Litij

Litij je najlakši metal 1. skupine i ujedno metal najmanje gustoće (0.53 g cm^{-3}). U usporedbi s ostalim alkalijskim metalima, slabije je reaktivan, iako i dalje reagira burno s vodom, čvršći je i ima više talište i vrelište od očekivanog. Takva anomalija litija se objašnjava „dijagonalnom sličnošću“ elemenata 2 periode, odnosno to nam govori da je litij sličniji po svojim svojstvima magneziju nego ostalim alkalijskim elementima.

Organometalni spojevi litija se mogu pripremiti na više načina, među kojima je i standardni proces pripreme organoalkalijskih spojeva s organskom molekulom s izrazito kiselim ugljikom, ili npr. reakcija alkil, vinil ili aril halogenida s litijem.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}Br + 2\,Li \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2{-}Li + LiBr$$

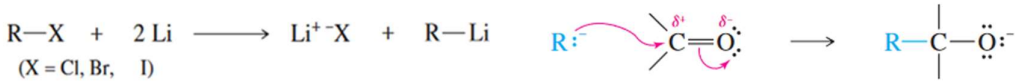
Odabir otapala je vrlo važan u reakcijama s organolitijevim spojevima jer kao i ostali organoalkalijski spojevi vrlo su reaktivni te se spontano zapali na zraku ili reagiraju s otapalom. Uz veću stabilnost organolitijevih spojeva od ostalih spojeva u skupini, još je bitna razlika da su litijevi spojevi topljivi u nepolarnim otapalima. Alkillitijevi spojevi su polimeri u čvrstom stanju, a u organskim otapalima ovisno o otapalu mogu nastati vrste različite nuklearnosti.[8]

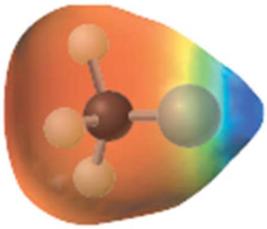
Tablica 1: Stupanj agregacije nekih litijevih alkila na sobnoj temperaturi.[5]

Spoj	Otapalo	Glavna prisutna vrsta
LiMe	Ugljikovodici	$(LiMe)_6$
LiMe	Eteri	$(LiMe)_4$
Li^nBu	Ugljikovodici	$(Li^nBu)_6$
Li^nBu	Eteri	$(Li^nBu)_4$
Li^nBu	THF na niskoj temperaturi	$(Li^nBu)_4 \leftrightarrow 2(Li^nBu)_2$
Li^tBu	Ugljikovodici	$(Li^tBu)_4$
Li^tBu	Et_2O	$(Li^tBu)_2$
Li^tBu	THF	Li^tBu

Slika 5. Struktura $(LiMe)_4$ određena difrakcijom rentgenskog zarčenja na jediničnom kristalu . Slika preuzeta iz knjige C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005.

Organolitijevi spojevi imaju veliku važnost u kemijskoj sintezi. Jedna od njihovih najbitnijih uloga je što može poslužiti kao izvor organskih skupina (alkilnih, arilnih, vinilnih) drugim organskim spojevima s elektron odvlačećim skupinama. Druga važna uloga je prevođenje trihalogenida bora u organoborane. U tim reakcijama organolitijevi spojevi zbog razlike u elektronegativnosti između ugljika i litija, stvaraju parcijalni negativni naboj na ugljiku, te on reagira kao jako reaktivni karbanion.[8]





Slika 6. Prikaz elektrostatskog potencijala metillitija gdje plava boja odgovoara području male elektronske gustoće, a crvena boja području velike elektronske gustoće. Slika preuzeta iz L. G. Wade Jr., Organic chemistry, eight edition, Whitman College

2.1.3. Natrij i kalij

Natrij je alkalijski element treće periode. Iako je litij prvi element alkalijskih metala, možemo reći da je natrij prvi element skupine koji pokazuje sva glavna svojstva te skupine. Natrij i kalij imaju jako slična kemijska i fizikalna svojstva. Puno su mekši od litija, reagiraju puno burnije od litija, ali se kao i litij moraju čuvati u nepolarnom organskom otapalu kako ne bi došli u kontakt s vodom i kisikom iz zraka.[7]

Organometalni spojevi natrija i kalija su bili otkriveni puno ranije nego organolitijevi spojevi, ali pošto su puno nestabilniji i reaktivniji od litijevih, većina istraživanja oko njih su provedena u novije vrijeme. Uz standardnu metodu dobivanja zajedničku svim organoalkalijskim spojevima, organometalne spojeve natrija i kalija možemo prirediti i reakcijom transmetalacije s dialkilživinim spojevima.[8]

$$HgMe_2 + 2Na \longrightarrow 2NaMe + Hg$$

Organometalni spojevi natrija i kalija nisu topljivi u nepolarnim otapalima za razliku od organolitijevih spojeva. Njihova glavna uloga je kao donori reaktivnih karbanionskih vrsta poput organolitijevih spojeva, te kao početni reagensi za pripremu metalocena (natrijev ciklopentadien). Zadnjih desetljeća se polagano povećava broj istraživanja koja uključuju organometalne spojeve natrija i kalija jer s napretkom tehnologije je puno lakše rukovati s njima, a puno su pristupačniji i jeftiniji za industriju od litija.

2.1.4. Rubidij i cezij

Rubidij i cezij su najteži elementi alkalijskih metala zastupljeni u prirodi. Dijele sva svojstva kao i natrij i kalij, uz povećanu reaktivnost.

Ne postoji puno istraživanja o organometalnim spojevima rubidija i cezija, što se može objasniti zbog nekoliko prisutnih faktora. Za razliku od natrija i kalija, puno su manje zastupljeni u Zemljinoj kori. Također, u usporedbi s prethodnim elemenatima I skupine , rubidij i cezij su toliko reaktivni da se s njima također mora raditi u inertnoj atmosferi. Na kraju, može se pratiti trend rasta reaktivnosti organometalnih spojeva u skupini od litija prema natriju i kaliju, te se može pretpostaviti da bi organometalni spojevi rubidija i cezija bili jako nestabili.[8]

2.2. Organometalni spojevi zemnoalkalijskih metala

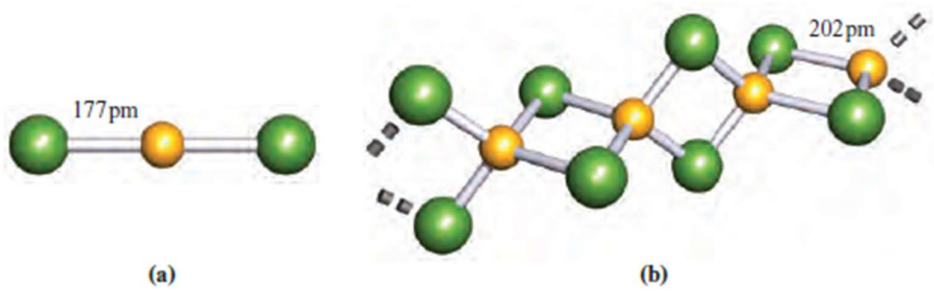
2.2.1. Zemnoalkalijski metali

Zemnoalkalijski metali su elementi druge skupine. Slično kao i kod alkalijskih metala, svi elementi u skupini osim prvoga imaju vrlo slična kemijska i fizikalna svojstva, iako postoje neka odstupanja. Svi su sjajni, srebrnobijeli, mekani, reaktivni metali male gustoće, temperature taljenja i vrenja. U prirodi se, kao i alkalijski metali, ne nalaze u elementarnom stanju, već samo u obliku spojeva (osim radija koji se u prirodi nalazi samo kao produkt radioaktivnog raspada uranija i torija). Kemija zemnoalkalijskih metala je dobro proučena te jako dobro prati trend niz skupinu, osim berilija koji zbog malog polumjera i visoke gustoće naboja je sličniji kemiji aluminija nego ostalih pripadnika svoje skupine. Također kemija radija nije dobro proučena zbog njegovog kratkog vremena poluraspada i nedostatka dobrog izvora radija, ali se zbog vrlo dobrih poklapanja kemije ostalih zemnoalkalijskih metala, s vrlo velikom sigurnošću njegova svojstva mogu ekstrapolirati. Mg, Ca, Sr, Ba su vrlo reaktivni i reaktivnost raste s atomskom masom, reagiraju s vodom egzotermno dajući pritom lužine i reagiraju lako s halogenima pri čemu nastaju ionski halogenidi.[9]

Za razliku od organometalnih spojeva alkalijskih metala, kod spojeva zemnoalkalijskih metala ne postoji prevelika sličnost u sintezi i primjeni. To se može pretpostaviti s manjom razlikom elektronegativnosti elemenata druge skupine i značajnijeg kovalentnog karaktera veze u spojevima. Berilij tvori primarno kovalentne organometalne spojeve, dok preostali metali skupine imaju sve manji kovalentni karakter s porastom atomske mase metala. Od organometalnih spojeva su najpoznatiji organometalni spojevi magnezija, pogotovo podskupina aliklnih i arilnih magnezijevih halogenida poznatih pod nazivom „Grignardov reagens“. „Grignardov reagens“ je kao vrlo jak nukleofil i jaka baza dobro zastupljen u sintezi organske kemije pri adiciji alkilnih ili arilnih grupa na elektron deficijentni ugljik. Kao i alkalijski organometalni spojevi, i zemnoalkalijski organometalni spojevi su jako reaktivni i tijekom njihove upotrebe se treba paziti na odabir otapala jer s vodom reagiraju burno (kod organometalnih spojeva težih zemnoalkalijskih metala i u kontaktu sa zrakom reagiraju burno).[10]

2.2.2. Berilij

Berilij je najmanji i najlakši pripadnik druge skupine. Za razliku od nekih drugih lakših elemenata, nalazi ga se vrlo malo na Zemlji. Na Zemlji se pojavljuje samo u obliku spojeva poput berila i krisoberila. Zbog svog malog polumjera i velike gustoće naboja, posjeduje veliki ionizacijski potencijal i jak polarizacijski utjecaj u spojevima te zbog toga tvori predominantno kovalentne veze. Kao i litij, dolazi do „dijagonalne sličnosti“ berilija s aluminijem zbog tih svojstava, ali ta sličnost je puno izraženija nego između litija i magnezija. Za razliku od ostalih pripadnika svoje skupine, ne reagira s vodom pri sobnoj temperaturi, tek pri vrlo visokim temperaturama. Kao što smo ranije spomenuli, njegovi spojevi ostvaruju se nastajanjem kovalentne veze, uključujući i njegove halogenide (za razliku od ostatka skupine koja tvori ionske halogenide). Većina binarnih spojeva berilija(II) su polimeri, primjerice $BeCl_2$ (slika 7), u čvrstom stanju s uređenom ili amfoternom strukturom. Tek u plinovitoj fazi dolazi do disocijacije većine berilijevih binarnih spojeva te nastaju linearne molekule.



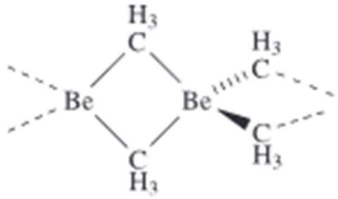
Slika 7. Prikaz $BeCl_2$ u a) plinovitoj fazi i b) čvrtoj fazi. Žuta boja predstavlja atome berilija, a zelena atome klora. Slika preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

Organometalni spojevi berilija također imaju vrlo izražen kovalentni karakter veze kao i ostali spojevi berilija. Spojevi berilija se također odlikuju jako velikom reaktivnošću čak i u usporedbi s organometalnim spojevima drugih zemnoalkalijskih metala. Slično kao i ostali organometalni spojevi s-bloka, pri njihovom rukovanju treba se paziti na reaktivnost s vodom i zrakom. Spojevi berilija se raspadaju u vodi, ali za razliku od litijevih organometalnih spojeva, spojevi berilija se spontano zapale na zraku. Organometalni spojevi berilija se najbolje pripremaju reakcijama transmetalacije, odnosno zamjenom metala organoživinih(II) spojeva ili organolitijevih spojeva.

$$HgMe_2 + Be \xrightarrow{383\,K} Me_2Be + Hg$$

$$2PhLi + BeCl_2 \xrightarrow{Et_2O} Ph_2Be + 2LiCl$$

Kao i većina binarnih spojeva berilija, $BeMe_2$ je u plinovitoj fazi linearna molekula s vezama pretežito kovalentnog karaktera, dok je u čvrstom stanju polimer (slika 8) čija struktura sliči onoj od $BeCl_2$. Ali za razliku od $BeCl_2$, u polimeru $(BeMe_2)_n$ zbog nedostatka elektrona dolazi do nastajanja trocentrične dvoelektronske veze kao u slučaju BeH_2. Kako metilnu skupinu mijenjamo s većim alkilima, dolazi do smanjenja stupnja polimerizacije i već ako stavimo tert-butil, on je monomer pri svim uvijetima.[8]



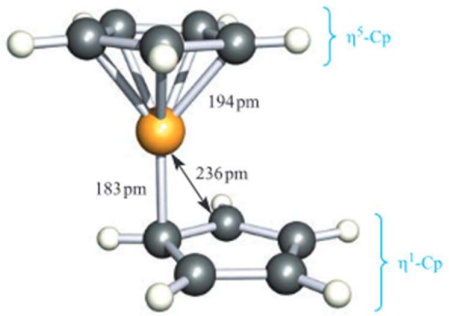
Slika 8. Prikaz strukture $BeMe_2$ u čvrstom stanju

Za organometalnu kemiju berilija jedan od važnih liganada je ciklopentandienida ($[C_5H_5]^-$). Može se pripremiti reakcijom u bezvodnom otapalu natrijeva ciklopentadienida i berilijeva(II) klorida.

$$2Na[Cp] + BeCl_2 \rightarrow Cp_2Be + 2NaCl$$

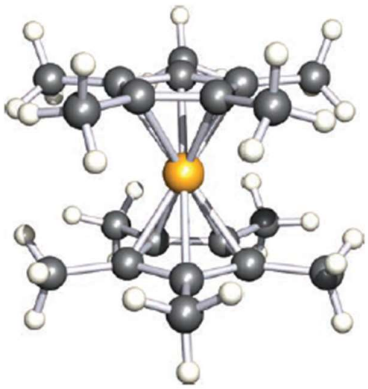
U čvrstom stanju je pretpostavljena struktura $Be(\eta^1\text{-}Cp)(\eta^5\text{-}Cp)$, ali to se nije slagalo s podatcima spektroskopije NMR dobivenima pri raznim temperaturama koji su pokazivali da su svi ugljici i vodici ekvivalentni. Simbol η (eta) predstavlja haptičnost liganda. Haptičnost je pojam u koordinacijskoj kemiji gdje je ligand vezan na metalni centar preko niza atoma koji svi zajedno doniraju jedan elektron. U ovom slučaju (slika 9) bi to značilo da se η^1-Cp veže kao ligand preko jednog ugljikovog atoma koji donira elektron metalnom centru, dok η^5-Cp prsten se veže kao ligand preko svih pet ugljikovih atoma koji svi zajedno doniraju jedan elektron metalnom centru. Ali se struktura na slici 9 nije slagala s dobivenim podatcima

spektroskopije NMR, te se došlo do zaključka da u otopini dolazi do promjene načina vezivanja prstenova, odnosno Cp prstenovi se izmjenjuju između η^1 i η^5 načina koordinacijskog vezanja.



Slika 9. Pretpostavljena struktura FBe(η^1-Cp)(η^5-Cp)] u čvrstom stanaju. Slika je preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

Ako se umjesto Cp kao ligand stavi potpuno metilirani Cp, ne dolazi do navedenog procesa, te su oba prstena vezana η^5 načinom. Takav oblik „sendvič kompleksa“ [Be(η^5-CpMe$_5$)$_2$] gdje metal leži između dva η^5 liganda nazivamo metalocenima (slika 10).



Slika 10. Prikaz strukture Be(η^5-CpMe$_5$)$_2$ u čvrstom stanju dobiven difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu. Slika preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005,

Usprokos zanimljivosti kemije organometalnih spojeva berilija i njihovoj potencijalnoj primjeni zahvaljujući neobično velikoj reaktivnosti, kemija berilija je jako loše istražena. Istraživanja su limitirana na akademska istraživanja, što se može objasniti visokom cijenom i toksičnošću berilija i njegovih derivata.

2.2.3. Magnezij

Magnezij je 2. element skupine zemnoalkalijskih metala. Sjajni, srebrni metal niske gustoće i jake kemijske reaktivnosti. Magnezij je osmi najzastupljeniji element u Zemljinoj kori po masi. S vodom reagira puno sporije i manje burno od težih elemenata svoje skupine pri čemu nastaje otopina magnezijeva hidroksida i vodik. Reagira sa zrakom pri čemu nastaje tanki film magnezijeva oksida na metalu koji sprječava daljnje reakcije. Magnezij je treći najkorišteniji strukturni metal uz aluminij i željezo. Pretežito se koristi u proizvodnji legura.

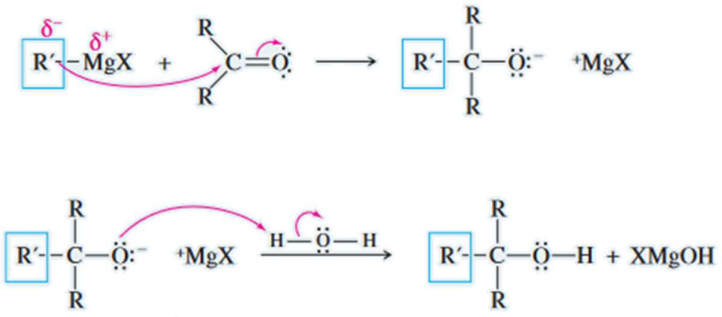
Organometalni spojevi magnezija pokazuju standardna svojstva skupine spojeva elemenata druge skupine, imaju veliku reaktivnost i lako se raspadaju u vodi. Za razliku od berilijevih analoga, organomagnezijevi spojevi nisu piroforni u zraku. Kemiju organomagnezijevih spojeva predstavljaju alkil ili aril magnezijevi halogenidi poznatiji pod nazivom „Grignardov reagens“ opće formule RMgX. „Grignardovi reagensi“ su vrlo bitni u organskoj sintezi uz organolitijeve spojeve jer poput njih njihova korisnost u organskij sintezi počiva na polarnoj vezi te ugljik reagira kao jaki nukleofil. Priprava „Grignardovih reagensa“ zahtijeva početnu aktivaciju metala uz dodatak halogena, primjerice I_2, uz dodatak alkil ili aril halogenida. Druga metoda priprave je metoda transmetalacije uz odgovarajući organoživin kompleks. Tom metodom se može dobiti čisti „Grignardov reagens“ ili čak organometalni spojevi magnezija tipa R_2Mg.

$$Mg + RX \xrightarrow{Et_2O} RMgX$$

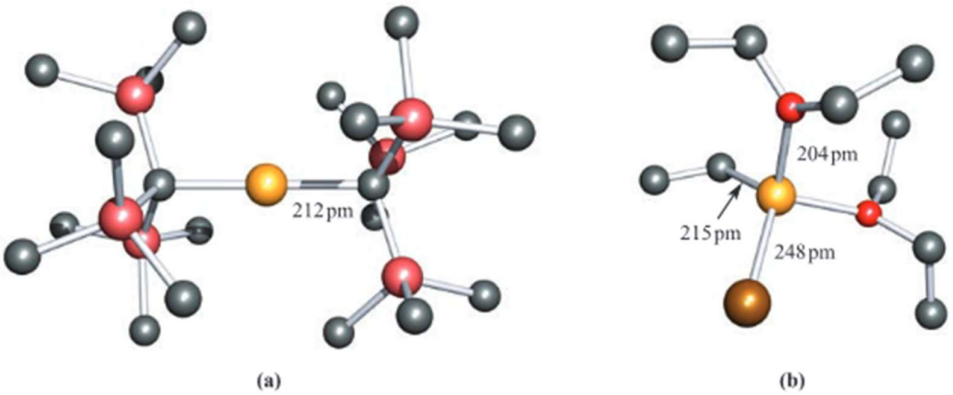
$$Mg + RHgBr \rightarrow Hg + RMgBr$$

$$Mg + R_2Hg \rightarrow Hg + R_2Mg$$

„Grignardovi reagensi“ se najčešće koriste u nukleofilnim reakcijama adicije na karbonilnu skupinu gdje djeluju kao jaki nukleofili i jake baze.

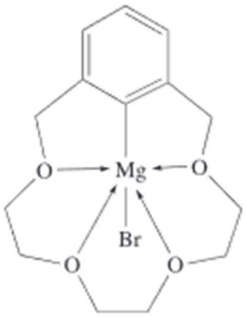


Iako se Grignardovi reagensi prikazuju kao jednostavne vrste, to je jednostavno zbog lakšeg zapisa. U stvarnosti su MgR_2 magnezijevi spojevi identificirani u čvrstom stanju kada su ligandi posebno velike, razgranate skupine poput $[C(SiMe_3)_3]^-$. Grignardovi reagensi su često dodatno koordinirani molekulama otapala pri čemu je magnezij tetraedarske koordinacije, kao što je to pokazano na primjeru $EtMgBr{\cdot}2Et_2O$ (slika 11).



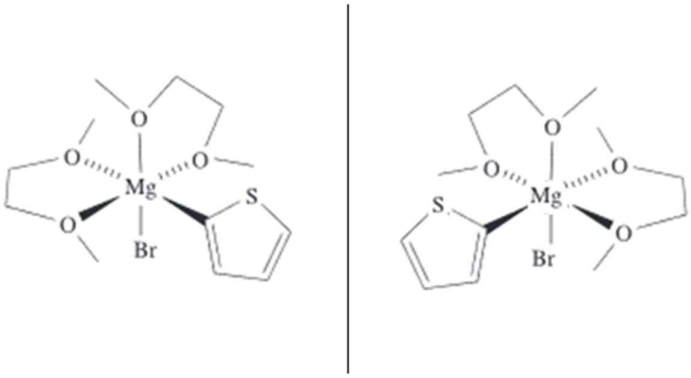
Slika 11. Prikaz strukture $Mg[C(SiMe_3)_3]_2$ (a) i $EtMgBr{\cdot}2Et_2O$ (b) u čvrstom stanju. Slika je preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

Otkriveno je i par primjera u kojima je magnezij penta- i heksa-koordiniranan donornim atomima makrocikličkog liganda (slika 12).



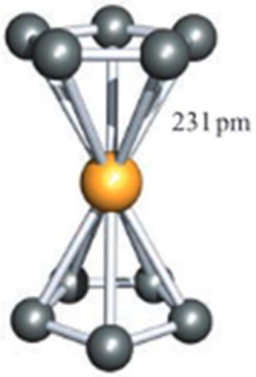
Slika 12. Prikaz heksa-koordiniranog kompleksa magnezija. Slika je preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

S tim saznanjem se može kontrolirati stvaranje heksakoordiniranih oktaedarskih spojeva u koje se supstitucijom mogu dodati dva ili više didentatnih liganda, poput etan-1,2-diola, što vodi do moguće pojave stereoizomera i pojave kiralnosti (slika 13).



Slika 13. Prikaz heksa-koordiniranog kompleksa magnezija s po 2 bidentatna liganda koja uzrokuju pojavu kiralnosti. Slika je preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

Osim „Grignardovih reagensa“, postoji još mnogo istraživanja oko kemije organomagnezijevih spojeva, ali to bi premašilo opus ovog rada, te će mo se samo još osvrnut na bitan spoj, analog berilijevom spoju, $MgCp_2$. Za razliku od berilijevog smatra se da je veza pretežito ionskog karaktera što potvrđuju dulje veze između lignada i magnezija. Također kod magnezijevog spoja oba ciklopentandienil liganda vezana preko 5 atoma (slika 14).[10]

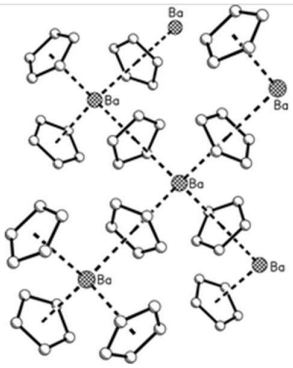


Slika 14. Prikaz strukture $MgCp_2$ u čvrstom stanju. Slika je preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

2.2.4. Kalcij, stroncij i barij

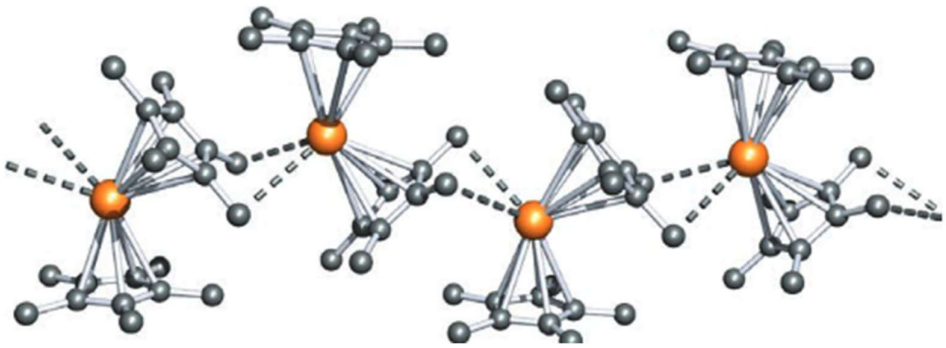
Kalcij, stroncij i barij su teži elementi druge skupine, te posjeduju dobro izražena sva zajednička svojstva te skupine. Jedino što je jako bitno za njihovu kemiju u usporedbi s magnezijem je porast reaktivnosti prema većem rednom broju i pad elektronegativnosti što se izražava s većim ionskim karakterom u vezama.

Organometalna kemija zadnja tri (isključivši radij) elementa zemnoalkalijske skupine za razliku od organometalne kemije berilija i magnezija se počela razvijati puno kasnije. Tek na samom kraju 20. st je došlo do većeg razvoja ovog područja organometalne kemije. Od organometalnih spojeva, najbolje je prikazati kemiju ovih elemenata preko analognih komplekasa berilija i magnezija s ciklopentadienidnim ligandom MCp_2. Kao primjer, na slici 15 dana je polimerna struktura barija s ciklopentadienidnim ligandom u čvrstom stanju.



Slika 15. Prikaz strukture $BaCp_2$ u čvrstom stanju. Slika je preuzeta sa stranice https://pubs.acs.org/doi/10.1021/om0497689

Za razliku od berilija i magnezija, kompleksi kalcija, stroncija i barija s ciklopentadienidnim ligandima nisu topljivi u eteru i nepolarnim organskim otapalima. Također, za razliku od berilijevih i magnezijevih spojeva koji su monomeri u čvrstom stanju, spojevi ova tri elementa su polimeri (slika 16). Mogu se dobiti monomeri tih elemenata ako se povećaju steričke smetnje liganda, odnosno ako se vežu veći i razgranatiji ligandi.



Slika 16. Prikaz dijela strukture polimernog lanca $Ba(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2$ dobivena difrakcijom X zraka pri 118 K. Slika je preuzeta iz C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, second edition, Prentice Hall, 2005

Usprkos nedavnim istraživanjima, primjena organometalnih spojeva ovih elemenata je i dalje jako izolirana i zasjenjena primjenom organometalnih spojeva lakših elemenata ove skupine.

2.3. Zaključak

Organometalna kemija je jako veliko područje kemije. Čak i sa fokusom ovog rada na samo elemente s-bloka i njihove najbitnije primjene mogli smo zapaziti taj fenomen gdje je jedan ili dva elementa glavne skupine toliko iscrpno istraženi da samo da pokušamo nabrojati sve bitne reakcije, odavno bi premašili opus ovog rada, dok neki drugi elementi te skupine jedva i da imaju nekolicinu radova. Usprkos tome, ne može se zanemariti neopisiva vrijednost organometalnih spojeva s-bloka u mnogim reakcijama u kojima sudjeluju, od reakcija transmetalacije do reakcija polimerizacije i sudjelovanja u reakcijama u kojima dolazi do nastajanja ugljik – ugljik veza u organskoj kemiji. Glavni potencijal organometalne kemije, pogotovo metala s-bloka, u budućnosti leži u sposobnosti organometalnih spojeva da zamjene toksične i za okoliš štetne organske spojeve koji se koriste u organskim i anorganskim sintezama.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Organometallic_chemistry#Industrial_applications (datum pristupa 26. srpnja 2024.)
2. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology,* 2nd ed., Online corrected version, https://goldbook.iupac.org/ (datum pristupa 26. srpnja 2024.)
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Cacodyl (datum pristupa 26. srpnja 2024.)
4. Hunt, L. B. *The First Organometallic Compounds. Platinum Metals Review.* **28** (1984) 76–83.
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Metallocene (datum pristupa 26. srpnja 2024.)
6. Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 9247–9262
7. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry, second edition,* Prentice Hall, 2005, str. 275-293.
8. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry, second edition,* Prentice Hall, 2005, str. 503-535.
9. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry, second edition,* Prentice Hall, 2005, str. 275-293.
10. L. G. Wade Jr., *Organic chemistry, eight edition*, Whitman College, 2013, str. 443-451.