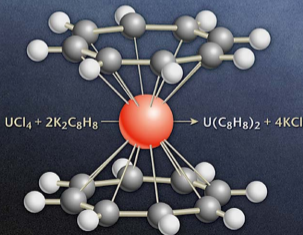


Αριστείδης Χριστοφίδης

Χημεία Οργανομεταλλικών Ενώσεων

Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας



Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή του συγγραφέα

Στο εξώφυλλο παρουσιάζεται η μοριακή δομή του ουρανοκενίου
ή, τυπικώς κατά IUPAC του δι(η⁸-κυκλοοκτατετραεnio)ουρανίου

ISBN 978-960-456-090-5

© Copyright: Αριστείδης Χριστοφίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Ιανουάριος 2008, Θεσσαλονίκη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη και συγγραφέα κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.



Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση

Βιβλιοπωλείο

www.ziti.gr

Π. ΖΗΤΗ & ΣΙΑ ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας
Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 23920 72.222 (10 γραμ.) - Fax: 23920 72.229
e-mail: info@ziti.gr

ΕΚΔΟΣΕΙΣ **ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305
e-mail: sales@ziti.gr

Πρόλογος

Η ανακάλυψη του φερροκενίου, το 1950, σηματοδοτεί την θεμελίωση της Χημείας των Οργανομεταλλικών Ενώσεων. Στα αμέσως επόμενα χρόνια η συσσώρευση γνώσεων σ' αυτό το πεδίο ήταν καταγιστική, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένας νέος κλάδος Χημείας παρόμοιος με εκείνους της Ανόργανης και Οργανικής. Ο λόγος αυτής της τεράστιας ανάπτυξης θα πρέπει να αποδοθεί στην ιδιαιτερότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων, αλλά και στις σπουδαίες εφαρμογές που έτυχαν ως καταλύτες.

Η Οργανομεταλλική Χημεία προέκυψε από την συνεργασία της Ανόργανης με την Οργανική. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένες οργανομεταλλικές ενώσεις ήταν γνωστές και πριν την ανακάλυψη του φερροκενίου, και τις χρησιμοποιούσαν σε διάφορες συνθέσεις οι οργανικοί χημικοί (ενώσεις Grignard). Σύμφωνα μ' αυτό, μπορεί να ειπωθεί ότι ο εν λόγω κλάδος της Χημείας ξεκίνησε από οργανικούς χημικούς και στη συνέχεια ασχολήθηκαν μ' αυτόν και οι ανόργανοι. Εξάλλου υπάρχει η άποψη ότι όταν σε μια οργανομεταλλική ένωση το μέταλλο που περιέχει επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητές της, τότε αυτή ανήκει περισσότερο στην Ανόργανη Χημεία, ενώ σε αντίθετη περίπτωση στην Οργανική. Υπάρχει όμως και μια κατηγορία επιστημόνων η οποία υπηρετεί την Οργανομεταλλική Χημεία που είναι προσανατολισμένη προς την οργανική σύνθεση, αυτοί βέβαια θεωρούνται οργανικοί χημικοί. Η κατάσταση από αυτή την άποψη, σύμφωνα μ' αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω, εμφανίζεται "μπερδεμένη", έτσι στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής οι περισσότεροι οργανομεταλλικοί χημικοί υπάγονται στον κλάδο της Οργανικής Χημείας, ενώ στην Ευρώπη σχεδόν όλοι στον αντίστοιχο της Ανόργανης.

Η συγγραφή διδακτικού βιβλίου που καλύπτει όλο το φάσμα της Οργανομεταλλικής Χημείας είναι ένα δύσκολο έργο, λόγω της τεράστιας ανάπτυξης της και επιπλέον θα απαιτούσε ένα μεγάλο αριθμό σελίδων. Για να διδαχθεί λοιπόν το μάθημα της Χημείας των Οργανομεταλλικών Ενώσεων, θα απαιτηθούν 3 τουλάχιστον διδακτικές ώρες την εβδομάδα και θα συνοδευόταν, όπως ειπώθηκε, από πολυσέλιδο διδακτικό βιβλίο. Στην δική μας περίπτωση όπου η Οργανομεταλλική Χημεία διδάσκεται μαζί με τη Βιομόρφωση, στα πλαίσια του μαθήματος Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας, η κατάσταση γίνεται ακόμη δυσκολότερη, διότι έχουν

με να κάνουμε στην ουσία με “μισό” μάθημα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ο συγγραφέας είναι υποχρεωμένος να επιλέξει τα κατά τη γνώμη του σπουδαιότερα κεφάλαια της Οργανομεταλλικής Χημείας και να τα αναπτύξει σε περιορισμένη έκταση, έχοντας πάντα υπόψη του την δυνατότητα κάλυψης της ύλης μέσα στα παρεχόμενα διδακτικά όρια.

Κατά τη συγγραφή αυτού του βιβλίου, έγινε προσπάθεια ώστε η ύλη να αποδοθεί όσο το δυνατόν με αναλυτικό και κατανοητό τρόπο. Στην προσπάθειά μου αυτή βοήθησε σημαντικά η επί σειρά ετών διδασκαλία του εν λόγω μαθήματος, όπου διαπίστωσα τις αδυναμίες που παρουσίαζαν οι φοιτητές στην κατανόηση ορισμένων εννοιών.

Από αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κ. Χαρίκλεια Παπαδάκη, για το κέφι και την υπομονή που έδειξε κατά το γράψιμο του κειμένου στον υπολογιστή, όπως και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχα μαζί της. Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον κ. Περικλή Ακρίβο για τη σημαντική συνεισφορά του στην τελική εμφάνιση του κειμένου.

Επειδή θεωρώ ότι τα διδακτικά βιβλία πρέπει κατά τακτά χρονικά διαστήματα να ανανεώνονται, ώστε να παρακολουθούν την εξέλιξη της επιστήμης και να εναρμονίζονται με τις οποιεσδήποτε διδακτικές ανάγκες, κάθε σχετική παρατήρηση και υπόδειξη είναι ευπρόσδεκτη.

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2008

Αριστέιδης Χριστοφίδης

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά	9
Ιδιότητες	10
Ταξινόμηση	10
Πτητικές ομοιοπολικές ενώσεις	10
Ενώσεις με ελλειπείς ηλεκτρονίων δεσμούς	10
Ενώσεις μεταβατικών μετάλλων	11
Ενώσεις των μετάλλων της Π-Α ομάδας	11
1.2 Κινητική σταθερότητα	12
Σταθερότητα στην οξείδωση	14
Σταθερότητα στην υδρόλυση	14
1.3 Προϋποθέσεις κινητικής σταθερότητας	15

2 Μέθοδοι παρασκευής Ενώσεων με δεσμό Μετάλλου - Άνθρακα

2.1 Γενικά	17
2.2 Συνθέσεις με μέταλλα σε στοιχειακή μορφή	18
2.2.1 Άμεση Σύνθεση	18
2.2.2 Αντιδράσεις μετάλλων με υδρογονάνθρακες	20
2.2.3 Αντιδράσεις μετάλλων με μονοξείδιο του άνθρακα	21
2.2.4 Αντιδράσεις εξαερισμένων μετάλλων	22
2.3 Συνθέσεις με πρώτες ύλες ενώσεις μετάλλων	24
2.3.1 Γενικά	24
2.3.2 Αντιδράσεις ανταλλαγής	24
2.3.2.1 Ανταλλαγή αλογόνου με άνθρακα	24
2.3.2.2 Ανταλλαγή αλογόνου με μέταλλο	26
2.3.2.3 Ανταλλαγή υδρογόνου με μέταλλο	27
2.3.2.4 Ανταλλαγή μετάλλου με μέταλλο	29
2.3.2.5 Αντιδράσεις συζεύξεως	30
2.3.3 Αντιδράσεις Προσθήκης	31
2.3.3.1 Υδρομετάλλωση	31

2.3.3.2	Οργανομετάλλωση	33
2.3.3.3	Οξειμετάλλωση	33
2.3.3.4	Οξειδωτική προσθήκη	34
2.3.3.5	Αντιδράσεις παρεμβολής	34
2.3.4	Αντιδράσεις αποβολής	35
2.3.5	Σχηματισμός ανιοντικών συμπλόκων	35
2.3.6	Αναγωγική καρβονυλίωση	36
2.3.7	Ηλεκτροχημική Σύνθεση	36

3 Ενώσεις των μετάλλων των κύριων ομάδων

3.1	Ενώσεις αλκαλιμετάλλων	39
	Γενικά	39
	Δομή, δεσμικότητα και κατάσταση σε διαλύματα	40
	Παρασκευές των αλκυλοενώσεων του λιθίου	44
	Μέθοδοι ανάλυσης των διαλυμάτων των αλκυλοενώσεων του λιθίου	47
	Παρασκευές αλκυλοενώσεων του νατρίου	48
	Προσθήκη των οργανομεταλλικών ενώσεων του λιθίου σε πολλαπλούς δεσμούς άνθρακα – άνθρακα	51
	Ενώσεις προσθήκης των αλκαλιμετάλλων	54
3.2	Οργανομαγνησιακές ενώσεις	57
	Μηχανισμοί Σύνθεσης	59
	Διαλύματα των αντιδραστηρίων Grignard	60
	Αντιδράσεις των οργανομαγνησιακών ενώσεων	63

4 Μεταλλοκαρβονύλια

4.1	Παρασκευές	67
4.2	Ο δεσμός μετάλλου – CO	69
4.3	Τρόποι ενώσεως του CO	71
4.4	Υποκατάσταση καρβονυλίου	72

5 Ενώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων

5.1	Ιστορική Ανασκόπηση	75
5.2	Ονοματολογία	77
5.3	Κανόνας των 18 ηλεκτρονίων	80
	Ερμηνεία του κανόνα των 18 ηλεκτρονίων βάσει της θεωρίας των μοριακών τροχιακών	91

5.4	Δεσμός μετάλλου – ολεφίνης	93
5.5	η^1 -σύμπλοκα	96
5.6	Ρευστότητα του η^1 -C ₅ H ₅ ligand	98
5.7	η^2 -Σύμπλοκα	100
5.8	Περιστροφή ολεφινών	102
5.9	η^3 -Σύμπλοκα	105
5.10	Ρευστότητα των η^3 -αλλυλο και των η^5 -κυκλοπενταδιενικών συμπλόκων	106
6	Κατάλυση	
6.1	Αντιδράσεις των συναρμοσμένων <i>ligands</i>	109
	Ενδομοριακή Ισομερίωση	112
6.2	Υδροπυριτίωση	113
6.3	Σύνθεση οξικού οξέος - οξικού ανυδρίτη	115
6.4	Σύνθεση ακεταλδεΰδης	119
6.5	Υδροφορμυλίωση	121
7	Σύμπλοκες ενώσεις με πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου - άνθρακα	
7.1	Σύμπλοκα μετάλλων – καρβενίων	127
7.2	Σύμπλοκα καρβενίων κατά Schrock ή αλκυλιδενικά σύμπλοκα	131
	<i>Ευρετήριο όρων</i>	135

1^ο

Κεφάλαιο

Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η μεγάλη ανάπτυξη που γνώρισε η χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων στα τελευταία χρόνια, είχε ως αποτέλεσμα την ανακάλυψη καθώς και τη σύνθεση τεράστιου αριθμού ενώσεων.

Οργανομεταλλικές ενώσεις θεωρούνται, σύμφωνα με την επικρατέστερη αντίληψη, αυτές που περιέχουν δεσμούς μετάλλου – άνθρακα. Τις ενώσεις όμως, ορισμένων στοιχείων π.χ. βορίου, πυριτίου και αρσενικού που περιέχουν δεσμούς με άνθρακα είναι δύσκολο να τις χαρακτηρίσουμε ως οργανομεταλλικές, γιατί τα στοιχεία αυτά δεν θεωρούνται μέταλλα, σύμφωνα με τις απόψεις της κλασικής χημείας. Πολλοί όμως, παρά τη δυσκολία αυτή, τις κατατάσσουν σ' αυτή την κατηγορία.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις παρουσιάζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον, ως καλύτερες διαφόρων μεθόδων. Επίσης, ο οργανικός χημικός, που ασχολείται με τη σύνθεση, τις χρησιμοποιεί ως πρώτες ύλες. Τέλος, τις χρησιμοποιεί και ο βιοχημικός που ενδιαφέρεται για δέσμευση αζώτου, μεταφορά οξυγόνου καθώς και για βιολογικά συστήματα οξειδοαναγωγής.

Σ' αυτό το βιβλίο θα ασχοληθούμε με τις ενώσεις που περιέχουν δεσμό άνθρακα – μετάλλου. Ο ίδιος δεσμός απαντάται επίσης στις κυανιούχες ενώσεις των μετάλλων, στα μεταλλοκαρβονύλια και στα καρβίδια, αλλά για την πρώτη και την τελευταία τάξη θα περιοριστούμε μόνο σε γενικότητες, γιατί συνδέονται πιο στενά με την καθαρή Ανόργανη Χημεία παρά με την χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων. Όσον αφορά τη δεύτερη τάξη, αυτή θα πρέπει να αναπτυχθεί σε μεγαλύτερη έκταση, διότι με την πάροδο του χρόνου αποδείχθηκε ότι αυτή ανήκει ουσιαστικά στη χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων.

Ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι κατά κύριο λόγο απόρροια του ομοιοπολικού χαρακτήρα των δεσμών τους. Οι ενώσεις, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες είναι είτε στερεά χαμηλού σημείου τήξεως είτε υγρά και αέρια και είναι συνήθως διαλυτές σε μη πολικούς διαλύτες, όπως π.χ. αλκάνια, τολουόλιο, διαιθυλαιθέρας, ή ακόμη και αιθυλική αλκοόλη. Οι χημικές τους ιδιότητες και ειδικότερα οι θερμικές ποικίλλουν μέσα σε ευρέα όρια. Έτσι, το τετραμεθυλοσιλάνιο, Me_4Si , παραμένει αρκετές μέρες αναλλοίωτο στους $500\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ το τετραμεθυλοτιτάνιο διασπάται αυτόματα στη θερμοκρασία δωματίου.

Ταξινόμηση

Ένα καλό κριτήριο για την κατάταξη των οργανομεταλλικών ενώσεων σε κατηγορίες, είναι αυτό που βασίζεται στη φύση του δεσμού $\text{M}-\text{C}$ και συσχετίζεται πολύ καλά με τη θέση του μετάλλου στο περιοδικό πίνακα. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις των ηλεκτροθετικότερων μετάλλων είναι ιοντικές, όπως άλλωστε αναμένεται, διότι σ' αυτές το μέταλλο ενώνεται με τον άνθρακα που θεωρείται αρκετά ηλεκτραρνητικός. Ο σχηματισμός τέτοιων ενώσεων ευνοείται πάρα πολύ όταν το οργανικό ανιόν –αρωματικό ή ακόρεστο σύστημα– μπορεί να σταθεροποιηθεί μετατοπίζοντας το αρνητικό του φορτίο πάνω σε περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της περίπτωσης είναι τα παράγωγα του κυκλοπενταδιενυλίου, όπως το $\text{K}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$, στα οποία έξι π ηλεκτρόνια συνιστούν το μετατοπισμένο αρωματικό σύστημα. Η σταθερότητα όμως, των ακετυλενικών παραγώγων, όπως το $\text{Na}^+\text{C}\equiv\text{CH}$, είναι κυρίως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων άνθρακα με sp υβριδισμό σε σχέση με αυτά που έχουν sp^3 .

Πτητικές ομοιοπολικές ενώσεις

Οι ενώσεις στις οποίες ο δεσμός $\text{M}-\text{C}$ είναι ομοιοπολικός, όπως αυτές που σχηματίζονται τόσο από τα μεταλλοειδή όσο και από τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά μέταλλα, είναι συνήθως πτητικές. Η σταθερότητα αυτών των ενώσεων κυμαίνεται μέσα σε ευρέα όρια και είναι παρόμοια με εκείνη πολλών οργανικών ενώσεων.

Ενώσεις με ελλειπείς ηλεκτρονίων δεσμούς

Ορισμένες από τις οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων λίθιο, βηρύλλιο,

μαγνήσιο και αργίλιο περιέχουν πολυκεντρικούς ελλίπεις ηλεκτρονίων δεσμούς, π.χ. Me_4Li_4 , $(\text{Me}_2\text{Be})_n$, $(\text{Me}_3\text{Al})_2$. Αυτά τα μέταλλα, λόγω του ότι έχουν υψηλή πυκνότητα φορτίου, σχηματίζουν κατιόντα με ισχυρή πολωτική ικανότητα, που είναι και ο βασικός παράγοντας για σχηματισμό ενώσεων με δεσμούς ελλίπεις ηλεκτρονίων.

Ενώσεις μεταβατικών μετάλλων

Σ' αυτή την κατηγορία υπάγονται οι ενώσεις των μεταβατικών στοιχείων. Στις ενώσεις αυτές υπάρχουν σ, π ή και μερικές φορές δ δεσμοί. Η ικανότητα των μεταβατικών μετάλλων να σχηματίζουν πολλαπλούς δεσμούς έχει άμεση σχέση με την παρουσία ηλεκτρονίων στα d τροχιακά τους. Τα τροχιακά αυτά είναι κατάλληλης ενέργειας, ώστε να μπορούν να αλληλεπικαλύπτονται με τροχιακά ακόρεστων οργανικών ligands.

Ενώσεις των μετάλλων της II-A ομάδας

Από τα στοιχεία αυτής της ομάδας, οργανομεταλλικές ενώσεις στις οποίες δεν έχει ακόμη διευκρινισθεί πλήρως η φύση του δεσμού μέταλλου-άνθρακα, σχηματίζουν μόνο εκείνα που έχουν έντονο μεταλλικό χαρακτήρα. Σε ορισμένες όμως, περιπτώσεις, ο δεσμός αυτός είναι κατά κύριο λόγο ιοντικός, όπως π.χ. συμβαίνει στα κυκλοπενταδιενικά παράγωγα του ασβεστίου, στροντίου και βαρίου.

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των οργανομεταλλικών ενώσεων βασίζεται στον αριθμό των ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα είτε από μόρια υδρογονανθράκων είτε από τις ρίζες τους. Αυτός βέβαια ο τρόπος κατάταξης, δεν έχει πάντα σχέση με τον χαρακτήρα του δεσμού που σχηματίζεται, τέτοιου είδους ενώσεις σχηματίζονται κυρίως με μεταβατικά μέταλλα. Έτσι, τα ligands κατατάσσονται κατ' αύξοντα αριθμό ηλεκτρονίων ως εξής:

Δότες 1-ηλεκτρονίου: αλκύλια

Δότες 2-ηλεκτρονίων: ολεφίνες

Δότες 3-ηλεκτρονίων: αλλύλια

Δότες 4-ηλεκτρονίων: συζυγιακά διένια

Δότες 5-ηλεκτρονίων: διενύλια, όπως η ρίζα του κυκλοπενταδιενυλίου

Δότες 6-ηλεκτρονίων: τριένια και αρύλια

Δότες 7-ηλεκτρονίων: τριενύλια, όπως η ρίζα του κυκλοεπτατριενυλίου

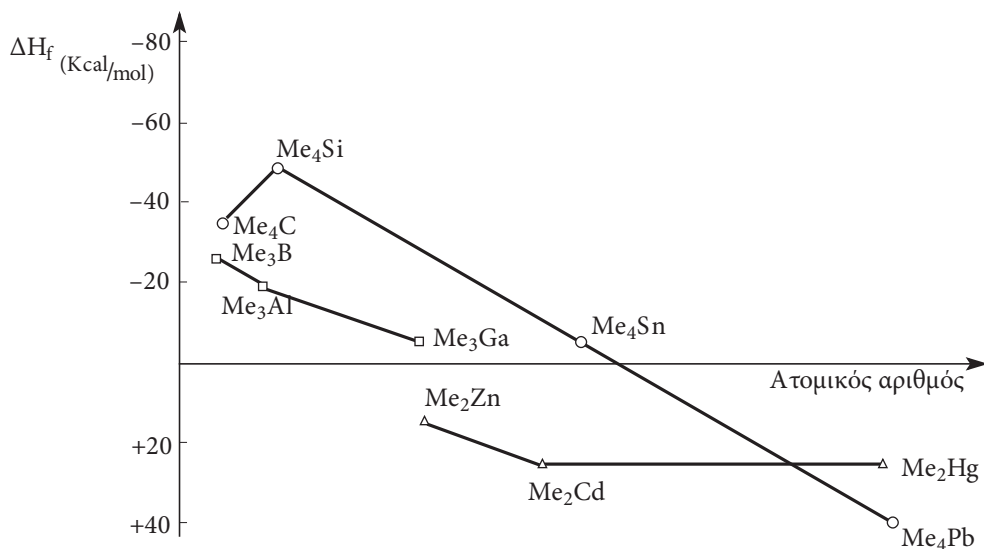
Ορισμένες ενώσεις, που περιέχουν ligands δότες πολλών ηλεκτρονίων, εμφανί-

ζουν επίσης αρωματικό χαρακτήρα, ο οποίος δεν υπήρχε σε καμία από τις αρχικές ύλες που αντέδρασαν για να δώσουν τις εν λόγω ουσίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της περίπτωσης αποτελεί το φερροκένιο, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Σε σύμπλοκα που περιέχουν ligands δότες τριών ή περισσότερων ηλεκτρονίων, όπως τα συζυγιακά διένια, σημαντικό ρόλο στην ασυνήθιστη σταθερότητα τους παίζει η μετατόπιση σε μεγάλο ή μικρό βαθμό του ηλεκτρονιακού νέφους.

1.2 Κινητική σταθερότητα

Όταν κάποιος εξετάζει είτε τη θερμική είτε την κινητική σταθερότητα μιας οργανομεταλλικής ένωσης, πριν προχωρήσει σε συμπεράσματα, θα πρέπει να έχει υπόψη του όλα τα απαραίτητα θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα.

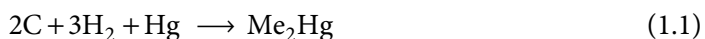
Είναι γνωστό, ότι μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας μιας ένωσης είναι η τιμή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού της, ΔG°_f . Για τις οργανομεταλλικές όμως ενώσεις, δεν υπάρχουν συνήθως διαθέσιμα δεδομένα εντροπίας, όπως άλλωστε συμβαίνει και σε άλλες κατηγορίες ενώσεων. Κατ' ανάγκη λοιπόν, αντί των δεδομένων της εντροπίας, χρησιμοποιούνται οι τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού για να δειχθεί κατά προσέγγιση η θερμοδυναμική σταθερότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.2.1. που ακολουθεί



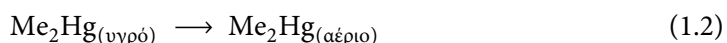
Σχήμα 1.2.1: Θερμότητες σχηματισμού ορισμένων μεθυλοενώσεων στην αέρια φάση.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, οι οργανομεταλλικές ενώσεις των ελαφρότερων στοιχείων είναι από θερμοδυναμικής άποψης σταθερές στη θερμοκρασία δωματίου, με την έννοια ότι δεν διασπώνται στα συστατικά τους. Αντίθετα, εκείνες των βαρύτερων στοιχείων είναι επιρρεπείς σε τέτοια διάσπαση γιατί είναι προϊόντα ενδόθερμων αντιδράσεων.

Ένα παράδειγμα για την τελευταία περίπτωση είναι ο διμεθυλοϋδράργυρος για τον οποίο η ΔH_f° της παρακάτω αντίδρασης είναι 30 Kcal mol^{-1} ,

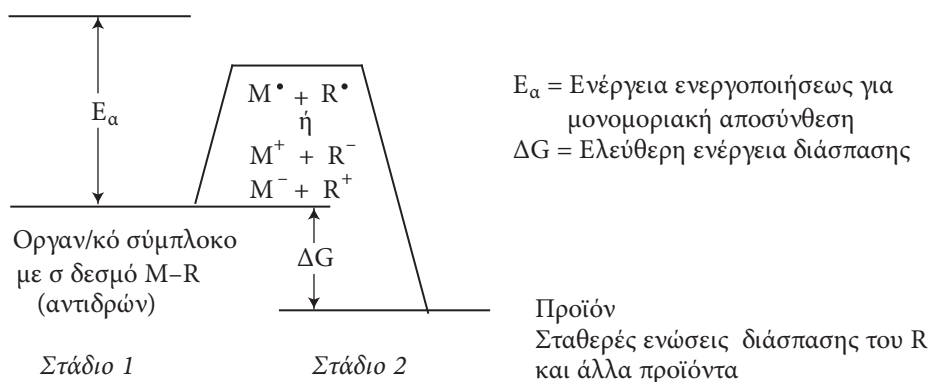


ενώ η αλλαγή της φυσικής κατάστασης,



απαιτεί $7,7 \text{ Kcal mol}^{-1}$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ο Me_2Hg θα έπρεπε να είναι ασταθής, εντούτοις είναι σταθερός και αυτό οφείλεται στην έλλειψη χαμηλής ενέργειας “μονοπατιού” μέσω του οποίου θα γίνει η αποσύνθεση. Αυτό βέβαια, σημαίνει ότι η αντίδραση μπορεί να ελεγχθεί κινητικά. Στη συνέχεια εξετάζεται η θερμική διάσπαση των αλκυλοενώσεων (R-M) με βάση θερμοδυναμικά δεδομένα, σύμφωνα με το παρεχόμενο διάγραμμα (σχήμα 1.2.2).



Σχήμα 1.2.2: Σχηματική παράσταση της θερμικής διάσπασης των R-M .

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου που ελέγχει την αντίδραση διάσπασης πρέπει να είναι επαρκώς χαμηλή για να προχωρήσει η διάσπαση. Είναι λοιπόν πολύ πιθανό, το στάδιο που ελέγχει τη διάσπαση των περισσότερων οργανομεταλλικών ενώσεων, να είναι αυτό που αφορά στην

ομολυτική ή ετερολυτική λύση του δεσμού M-C ($M-R \rightarrow M^{\bullet} + R^{\bullet}$ ή $M-R \rightarrow M^{+} + R^{-}$).

Όσο ισχυρότερος είναι αυτός ο δεσμός τόσο υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης απαιτείται για τη διάσπασή του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα γι' αυτή την περίπτωση αποτελούν οι οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων της IV-A ομάδας, των οποίων η διάσπαση γενικά ευνοείται τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά, καθώς γίνεται μετάβαση από τις ενώσεις του άνθρακα στις αντίστοιχες του μόλυβδου.

Σταθερότητα στην οξείδωση

Η οξείδωση όλων των οργανομεταλλικών ενώσεων ευνοείται θερμοδυναμικά, γιατί το οξείδιο του μετάλλου, το διοξείδιο του άνθρακα και το ύδωρ, που είναι τα προϊόντα της οξείδωσης, έχουν μεγάλες αρνητικές τιμές ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού. Μερικές όμως, είναι ασταθείς κινητικά ακόμη και στη θερμοκρασία δωματίου.

Παρά την χημική αδράνεια των παραγώγων των στοιχείων της IV-A ομάδας, καθώς και του Me_2Hg , πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων των κύριων ομάδων οξειδώνονται ταχύτατα. Η αστάθεια στην οξείδωση, που οφείλεται σε κινητικά αίτια, αποδίδεται στην παρουσία χαμηλής ενέργειας τροχιακών, π.χ. στα $4p$ του Me_3Ga ή σε μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων π.χ. Me_3Bi . Οι άλυκοι όμως, ενώσεις των στοιχείων της IV-A ομάδας δεν έχουν κανένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και έτσι συμπεριφέρονται σαν κορεσμένες.

Σταθερότητα στην υδρόλυση

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων των IV-B και V-B ομάδων παρουσιάζουν κινητική σταθερότητα στην προσβολή από το ύδωρ, ενώ εκείνες τόσο των I-A και II-A ομάδων όσο και του ψευδαργύρου, καδμίου, αργιλίου, γαλλίου και ινδίου, υδρολύονται εύκολα. Αυτό βέβαια, έρχεται σαν επακόλουθο της αρχής, ότι σε τέτοιες αντιδράσεις συνήθως, το ύδωρ συμπεριφέρεται σαν πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, επομένως, η δράση του ευκολύνεται πάρα πολύ από την ύπαρξη στο μέταλλο χαμηλής ενέργειας κενών τροχιακών, στα οποία μπορεί να διευθετηθεί το ζεύγος ηλεκτρονίων του πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου. Οι τετρακυλο- και τριαλκυλοενώσεις των στοιχείων των IV-A και V-A ομάδων αντίστοιχα, δεν υδρολύονται, γιατί τα τροχιακά των μετάλλων τους είναι πλήρη και έτσι δεν ευνοείται η πυρηνόφιλη προσβολή. Η ταχύτητα της υδρόλυσης εξαρτάται από το βαθμό πολώσεως του δεσμού μετάλλου-άνθρακα. Όταν αυτός είναι μεγάλος, π.χ. $AlMe_3$, η

υδρόλυση είναι ταχεία. Οι περισσότερες από τις ουδέτερες οργανομεταλλικές ενώσεις των μεταβατικών στοιχείων δεν υδρολύονται.

1.3 Προϋποθέσεις κινητικής σταθερότητας

Έχει διαπιστωθεί, ότι οι ενώσεις των βαρύτερων στοιχείων έχουν πολύ μεγαλύτερη κινητική αστάθεια από εκείνες των στοιχείων της δεύτερης περιόδου του περιοδικού συστήματος και αυτό αποτελεί μία από τις πιο εντυπωσιακές διαφορές τους. Εάν συγκριθούν, π.χ. οι ενώσεις του άνθρακα, με εκείνες του πυριτίου, παρατηρούμε ότι οι πρώτες είναι πιο σταθερές και αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο ότι χρησιμοποιεί και τα τέσσερα sp^3 τροχιακά για το σχηματισμό δεσμών. Εκείνο όμως, που παίζει σημαντικό ρόλο στη θερμική σταθερότητα των ενώσεων του άνθρακα, είναι η υψηλή ενέργεια των κενών αντιδεσμικών τροχιακών τους εξαιτίας της οποίας δεν είναι εύκολο να κατανεμηθούν ηλεκτρόνια σ' αυτά ώστε να προκληθεί η θερμική διάσπασή τους. Για τον ίδιο άλλωστε λόγο, ο άνθρακας στις ενώσεις του δεν εμφανίζει αριθμό συναρμογής μεγαλύτερο του 4.

Στο πυρίτιο εξάλλου, τα 3d τροχιακά του μπορούν μερικές φορές να συνεισφέρουν σημαντικά στο σχηματισμό δεσμών, γιατί ενεργειακά βρίσκονται σχετικά κοντά με τα 3s και 3p, γεγονός που συμβαίνει στις ενώσεις $(SiH_3)_3N$ και SiF_6^{2-} . Πιο συχνά όμως, τα τροχιακά αυτά βοηθούν στο σχηματισμό μεταβατικών καταστάσεων κατά τις διάφορες αντιδράσεις των ενώσεων του πυριτίου. Τόσο στο πυρίτιο όσο και στα βαρύτερα στοιχεία, η αύξηση του αριθμού συναρμογής πάνω από 4 συνήθως συμβαίνει μόνο όταν οι υποκαταστάτες του κεντρικού ατόμου είναι ηλεκτραρνητικές ομάδες, όπως τα αλογόνα, π.χ. SiF_6^{2-} . Είναι ήδη γνωστό, ότι το $SiCl_4$ είναι κινητικά ασταθέστερο στην υδρόλυση από ότι ο CCl_4 . Αυτό οφείλεται στην δυνατότητα που έχει το πυρίτιο να αυξάνει τον αριθμό συναρμογής του πάνω από 4, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των χαμηλής ενέργειας 3d τροχιακών στο άτομο του πυριτίου. Όταν όμως, οι υποκαταστάτες του κεντρικού στοιχείου δεν είναι ηλεκτραρνητικές ομάδες, όπως στο τετραμεθυλοσιλάνιο, τότε δεν υπάρχει τάση αύξησης του αριθμού συναρμογής πάνω από 4 και κατά συνέπεια, το $(CH_3)_4Si$ είναι κινητικά σταθερό στην υδρόλυση, στην οξειδωση και στη θερμική διάσπαση, όταν βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου. Από τα παραπάνω συνάγεται, ότι η κινητική σταθερότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι πιθανό να συσχετίζεται με την παρουσία ή την απουσία τόσο κενών όσο και χαμηλής ενέργειας τροχιακών στο μέταλλο.

Στις οργανομεταλλικές ενώσεις των μεταβατικών στοιχείων όμως, τα μέταλλα

πάντα διαθέτουν κενά d τροχιακά και επομένως, οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν ακόμη μεγαλύτερη κινητική αστάθεια. Αυτό φαίνεται καλύτερα, συγκρίνοντας τη θερμική σταθερότητα δύο ενώσεων των οποίων τα κεντρικά στοιχεία προέρχονται από διαφορετικούς τομείς του περιοδικού πίνακα, όπως είναι το $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ και το $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Το πρώτο διασπάται αυτόματα στη θερμοκρασία δωματίου, ενώ το δεύτερο είναι σταθερό μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Βιβλιογραφία

- Demitras C. G., Russ R. C., Salmon F. J., Weber H. J., Weiss S. G., Inorganic Chemistry, Prentice – Hall Inc, N. Jersey, 1972.
- Coates E. G., Green H. L. M., Powell P., Wade K., Principles of Organometallic Chemistry, Methuen & Co Ltd, London, 1971.

2^ο

Κεφάλαιο

Μέθοδοι Παρασκευής Ενώσεων με Δεσμό Μετάλλου – Άνθρακα

2.1 Γενικά

Ο αριθμός των συνθετικών μεθόδων στις οποίες χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες οργανομεταλλικές ενώσεις είναι αρκετά μεγάλος. Μερικές όμως απ' αυτές, λόγω του ότι επιφέρουν αλλαγές μόνο στο οργανικό τμήμα του μορίου, θεωρούνται αντικείμενο της Οργανικής Χημείας, ενώ άλλες για αντίστοιχους λόγους, είναι πιο σωστό να περιλαμβάνονται στη συνθετική Ανόργανη Χημεία. Εάν όμως εξετάσουν προσεκτικά όλες οι αντιδράσεις των μεθόδων που οδηγούν στο σχηματισμό δεσμού μετάλλου - άνθρακα προκύπτει, ότι αυτές μπορούν να υπαχθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. Αντιδράσεις, στις οποίες το αντιδρών μέταλλο βρίσκεται στη στοιχειακή του μορφή.
2. Αντιδράσεις, όπου το αντιδρών μέταλλο βρίσκεται ήδη με τη μορφή μιας χημικής ενώσεως.

Κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες, ανάλογα με το τι θέλουμε να παρασκευάσουμε, έχει μειονεκτήματα αλλά και πλεονεκτήματα. Οι συνθέσεις της πρώτης κατηγορίας πλεονεκτούν, λόγω της μεγαλύτερης δραστικότητας του στοιχειακού μετάλλου, σε σχέση με την αντίστοιχη των ενώσεών του. Επιπλέον, η "συσσωρευμένη" ενέργεια που υπάρχει σε κάθε μέταλλο μπορεί να ελευθερωθεί καθώς αυτό αντιδρά, παρέχοντας έτσι την απαραίτητη ενέργεια για την συμπλήρωση της όλης αντίδρασης. Οι ενώσεις όμως, των μετάλλων είναι συνήθως πιο προσιτές, η προμήθειά τους δεν παρουσιάζει δυσκολίες και ίσως το σπουδαιότερο, είναι λιγότερο ακριβές. Αυτός όμως, που προγραμματίζει τη σύνθεση κάποιας ένωσης πρέπει να έχει υπόψη του όλους τους παράγοντες που υπεισέρχονται σ' αυτή. Οι πιο συνηθισμένοι απ' αυτούς είναι η προμήθεια των πρώτων υλών, οι συνθήκες αντίδρα-

σης (μπορεί να χρειάζονται ειδικές συσκευές), η απόδοση της αντίδρασης, οι ιδιότητες του προϊόντος (γνωστό προϊόν) και το αν θα πρέπει να απομονωθεί αυτό ή όχι. Όσον αφορά τον τελευταίο παράγοντα, θα πρέπει να τονισθεί, ότι ο τρόπος εργασίας που ακολουθείται όταν απομονώνεται μία ουσία είναι διαφορετικός από αυτόν που εφαρμόζεται όταν η ουσία, χρησιμοποιούμενη ως πρώτη ύλη για κάποια αντίδραση, δεν είναι απαραίτητο να απομονωθεί. Εάν λοιπόν, για τη σύνθεση κάποιας ουσίας πρέπει να γίνει επιλογή μεταξύ δύο ή τριών αντιδράσεων, αυτή που θα προτιμηθεί είναι εκείνη που καλύπτει τους περισσότερους από τους παραπάνω παράγοντες.

Στη συνέχεια αναφέρονται οι πιο κοινές κατηγορίες οργανομεταλλικών συνθέσεων. Κάθε μία απ' αυτές αναπτύσσεται κατά τρόπο γενικό και σύντομο.

2.2 Συνθέσεις με μέταλλα σε στοιχειακή μορφή

2.2.1 Άμεση Σύνθεση

Η άμεση σύνθεση είναι ίσως ο πιο σπουδαίος αλλά και ο πιο γενικός τρόπος παρασκευής οργανομεταλλικών ενώσεων, τόσο στο εργαστήριο όσο και στη βιομηχανία. Κατά τη σύνθεση αυτή το μέταλλο αντιδρά με ένα αλκυλαλογονίδιο:



Σε ορισμένες περιπτώσεις το οργανομεταλλικό αλογονίδιο είναι δυνατό να μετατραπεί σε απλούστερη μορφή και έτσι η αντίδραση 2.1 τροποποιείται στην παρακάτω:



Οι ταχύτητες και οι αποδόσεις αυτών των αντιδράσεων εξαρτώνται από τρεις παράγοντες:

A. Μέταλλο

Τα ηλεκτροθετικά μέταλλα αντιδρούν εύκολα κάτω από ήπιες συνθήκες. Ορισμένων όμως μετάλλων, η επιφάνεια πρέπει να απαλλάσσεται από τα οξειδία που την καλύπτουν και τα οποία παρεμποδίζουν την έναρξη της αντίδρασης. Οι αντι-

δράσεις με ορισμένα μεταλλοειδή απαιτούν πιο δραστικές συνθήκες, διότι προϋποθέτουν την διάσπαση ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων του μεταλλοειδούς.

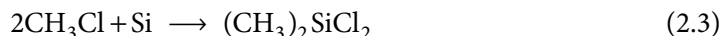
B. Οργανικά αλογονίδια

Τα φθορίδια και τα ιωδιδια δεν χρησιμοποιούνται συχνά, γιατί τα πρώτα αντιδρούν δύσκολα –δεν είναι εύκολη η διάσπαση του δεσμού C–F (Ε. Δ. 105 Kcal mol⁻¹)– ενώ τα δεύτερα έχουν την τάση προς αντιδράσεις διμερισμού που καταλήγουν στο σχηματισμό δεσμών C–C. Επίσης, τα δραστικά μέταλλα όταν αντιδρούν με αλκυλαλογονίδια που περιέχουν ένα ή περισσότερα υδρογόνα πάνω στο άτομο του άνθρακα που είναι δίπλα απ' αυτό που φέρει το αλογόνο, μπορούν να αποσπάσουν υδραλογόνο και έτσι να προκύψει ως προϊόν ολεφίνη. Γενικά, μπορεί να λεχθεί, ότι τα αρυλαλογονίδια είναι λιγότερο δραστικά από τα αλκυλαλογονίδια, όπως επίσης και ότι η δραστικότητα των οργανικών αλογονιδίων κάθε μιας κατηγορίας, επηρεάζεται σημαντικά από του υποκαταστάτες των άλλων ατόμων άνθρακα.

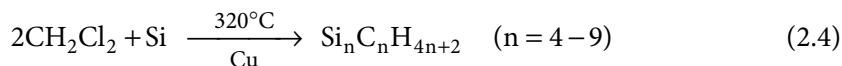
Γ. Συνθήκες αντίδρασης

Στις πιο πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται διαλύτης. Αυτός που έχει ευρεία εφαρμογή, που είναι γνωστός και από τα αντιδραστήρια Grignard, είναι ο διαιθυλαιθέρας. Η ιδιότητα του αιθέρα να επιτυγχάνει μέσω του οξυγόνου ισχυρή επιδιάλυση των ατόμων του μαγνησίου, είναι ο παράγοντας που επιτρέπει τη χρήση ήπιων συνθηκών αντίδρασης και στη συνέχεια, την παραγωγή του προϊόντος με τη μορφή διαλύματος. Γενικά όμως, οι συνθήκες αυτής της κατηγορίας των αντιδράσεων ποικίλουν κατά περίπτωση.

Ενώσεις από τις οποίες μπορούν να προκύψουν σιλκόνες, παρασκευάζονται με διαβίβαση εξαερισμένων οργανικών αλογονιδίων πάνω από θερμαινόμενο στους 300 °C κράμα Cu–Si:

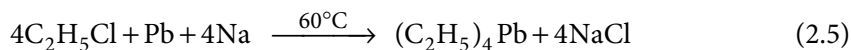


Το κράμα πρέπει να παρασκευάζεται κατά σαφώς καθορισμένο τρόπο και οι συνθήκες της αντίδρασης πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά. Παρά τον προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών, η αντίδραση μπορεί να δώσει μέχρι 41 προϊόντα, αλλά το (CH₃)₂SiCl₂ λαμβάνεται σε αποδόσεις που μπορούν να φθάσουν μέχρι και το 80%. Αυτή η αντίδραση χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και για ερευνητικούς σκοπούς με τις παρακάτω τροποποιήσεις:



Παρόλες τις τροποποιήσεις, η αντίδραση συνεχίζει να δίνει ποικιλία προϊόντων.

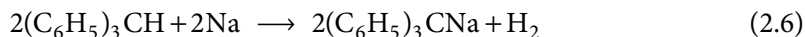
Μια άλλη αντίδραση που έτυχε βιομηχανικής εφαρμογής είναι αυτή της παρασκευής του τετρααιθυλομολύβδου, ουσίας που χρησιμοποιείται ως προσθετικό της βενζίνης των παλιάς τεχνολογίας αυτοκινήτων:



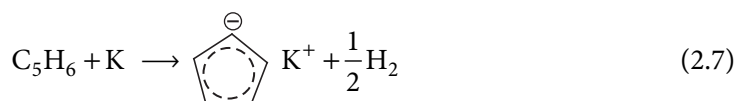
Στην άμεση σύνθεση ο μόλυβδος, όπως και άλλα βαριά μέταλλα, δεν αντιδρά κάτω από κανονικές συνθήκες. Αυτό φαίνεται ότι οφείλεται, κατά πρώτο λόγο, σε κινητικούς παράγοντες, διότι λεπτώς διαμερισμένος μόλυβδος αντιδρά αρκετά εύκολα με αλκυλαλογονίδια. Εάν όμως, χρησιμοποιηθεί κράμα Pb - Na κατά κάποιο τρόπο ενεργοποιείται ο μόλυβδος, διότι η ενέργεια που εκλύεται κατά τη σύνθεση του αλογονιδίου του νατρίου δίνει την ώθηση για να συμπληρωθεί η αντίδραση. Ο σχηματισμός των ενεργοποιημένων μετάλλων και η χρήση τους στην άμεση σύνθεση έχει καταστεί ένα πολύ σπουδαίο πεδίο έρευνας.

2.2.2 Αντιδράσεις μετάλλων με υδρογονάνθρακες

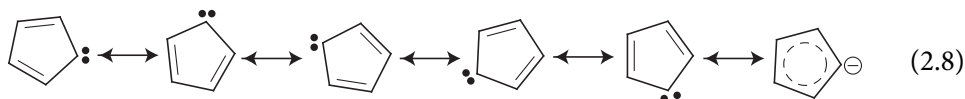
Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να δράσουν σαν οξέα κατά Brønsted-Lowry, λόγω της μικρότερης ηλεκτραρνητικότητας του υδρογόνου σε σχέση με εκείνης του άνθρακα. Στην πράξη όμως, οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες είναι πολύ ασθενή οξέα και γι' αυτό αντιδρούν μόνο με πολύ δραστικά μέταλλα:



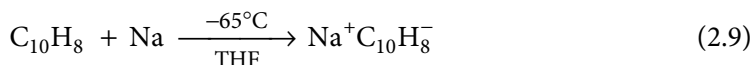
Αυτή η μέθοδος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αλκυλο- και αρυλοπαραγωγών των δραστικών μετάλλων των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ. Η διάσπαση του δεσμού C-H ή καλύτερα ο όξινος χαρακτήρας των υδρογόνων ενός υδρογονάνθρακα, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη λόγω συντονισμού σταθερότητα του σχηματιζόμενου ανιόντος. Το ανión π.χ. που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του κυκλοπενταδιενίου με μεταλλικό K:



παρουσιάζει σταθερότητα διότι εμφανίζει συντονισμό:



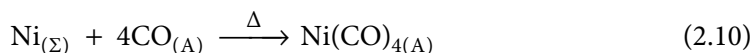
Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες αντιδρούν με μέταλλα και σχηματίζουν ενώσεις χωρίς απώλεια υδρογόνου. Αυτές οι αντιδράσεις, παρέχουν την δυνατότητα απομόνωσης ή τουλάχιστον σταθεροποίησης πολύ ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων της αντιδράσης, όπως π.χ., η απομόνωση του κυκλοβουταδιενίου με τη μορφή του πρώτου παραγώγου του $C_4H_4Fe(CO)_3$. Μια ίσως πιο ειδική περίπτωση από την προηγούμενη είναι ο σχηματισμός ανιοντικών ριζών σε χαμηλή θερμοκρασία:



Η αντίδραση 2.9, επιτυγχάνεται με τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου του νατρίου σε κενό π αντιδεσμικό τροχιακό του αρωματικού υδρογονάνθρακα (ναφθαλίνιο). Έτσι, το προϊόν που προκύπτει είναι ρίζα, διότι περιέχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και ονομάζεται *ανιοντική ρίζα* επειδή φέρει και αρνητικό φορτίο. Τέτοιου είδους αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ενώσεων στις οποίες εφαρμόζονται εξειδικευμένες τεχνικές.

2.2.3 Αντιδράσεις μετάλλων με μονοξείδιο του άνθρακα

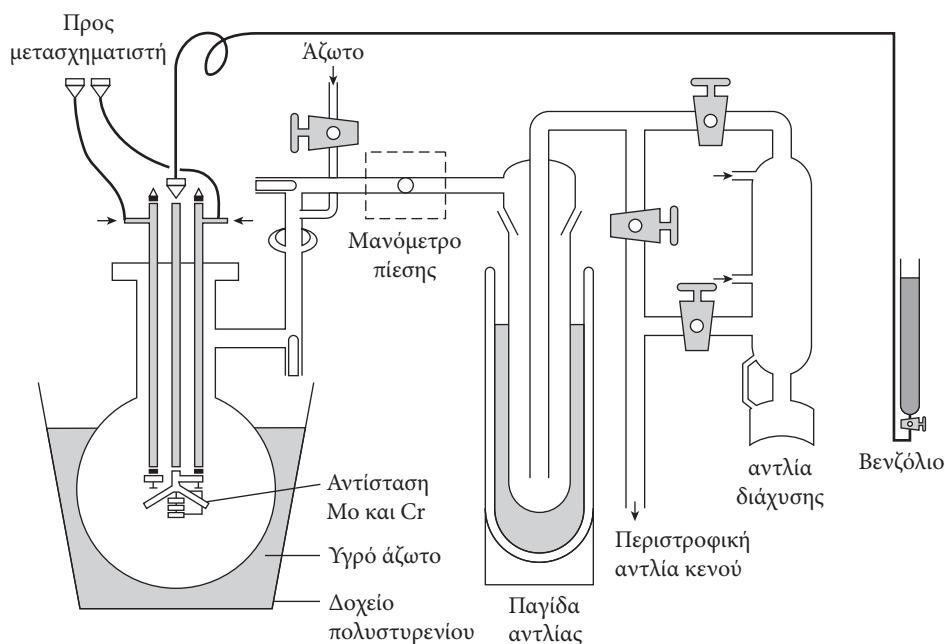
Η μέθοδος αυτή έχει περιορισμένη παρασκευαστική σημασία, γιατί πολύ λίγα μεταλλοκαρβonyλια παρασκευάζονται με απευθείας επίδραση CO πάνω σε μέταλλο. Το πιο απλό αλλά και το πιο σπουδαίο απ' αυτά είναι το τετρακαρβονυλικό:



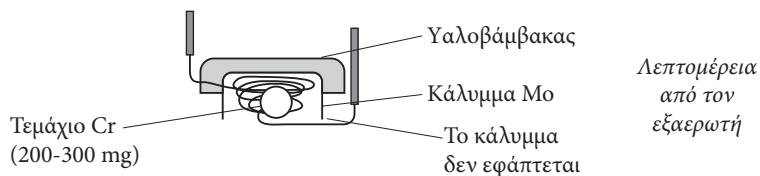
Η παραπάνω αντίδραση, είναι γνωστή ως μέθοδος Mond, από το όνομα αυτού που την επινόησε και χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό του νικελίου από το καβάλτιο, το οποίο δεν αντιδρά με το CO κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Το $Ni(CO)_4$ μπορεί κατόπιν να διασπασθεί με θέρμανση σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' αυτή της παρασκευής του, αποδίδοντας καθαρό μέταλλο. Κατά τον ίδιο τρόπο αντιδρούν και άλλες ενώσεις του δισθενούς άνθρακα CS, RNC κλπ.

2.2.4 Αντιδράσεις εξαεριωμένων μετάλλων

Η αύξηση της χημικής δραστηριότητας ενός μετάλλου μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας την επιφάνειά του. Όταν λοιπόν, αυξάνει ο διαμερισμός ενός μετάλλου, προκαλείται αύξηση της επιφάνειάς του με επακόλουθο τη μεγαλύτερη δραστηριότητα. Εάν ο διαμερισμός προχωρήσει μέχρι το έσχατο όριο του –το άτομο– αυτό σημαίνει ότι έχει προηγουμένως προκληθεί διάσπαση όλων των δεσμών μετάλλου – μετάλλου με τελική κατάληξη τη δημιουργία ατόμων σε αέρια φάση. Η χρησιμοποιούμενη περιοχή θερμοκρασιών κυμαίνεται από 200 °C (υδράργυρος) μέχρι 3000 °C (βολφράμιο). Στην αέρια κατάσταση τα περισσότερα μεταβατικά μέταλλα



ΣΥΣΚΕΥΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΙΒΕΝΖΟΛΟ ΧΡΩΜΙΟΥ



Σχήμα 2.2.1: Συσκευή αντιδράσεων με εξαεριωμένα μέταλλα.

βρίσκονται σε ατομική μορφή. Ορισμένα όμως, μέταλλα των κύριων ομάδων όταν εξαεριοθούν, εκτός από άτομα, δίνουν σε μικρή αναλογία διμερείς και πολυμερείς μορφές ατόμων.

Η μεγάλη δραστικότητα των μετάλλων που βρίσκονται σε τέτοια κατάσταση οφείλεται τόσο στο γεγονός ότι τα άτομα του μετάλλου είναι κατά κάποιο τρόπο διεγερμένα, λόγω της μεγάλης θερμικής ενέργειας που καταναλώθηκε για να εξαεριοθούν, όσο και σε κινητικούς παράγοντες. Κατά συνέπεια όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε τέτοια μορφή, μπορεί να αντιδράσει κατά τρόπους αρκετά διαφορετικούς από αυτούς με τους οποίους σχηματίζει ενώσεις, όταν χρησιμοποιείται με τη γνωστή του φυσική κατάσταση.

Η μέθοδος αυτή έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και μέσω αυτής έχουν παρασκευαστεί τόσο ασυνήθιστες όσο και ασταθείς ενώσεις, οι οποίες όμως δεν ήταν δυνατό να παρασκευαστούν με κάποια συμβατική μέθοδο.

Κατ' αυτή τη μέθοδο το μέταλλο θερμαινόμενο εξαερώνεται με ελεγχόμενη ταχύτητα – περίπου 0,2 - 3 g ανά ώρα – κάτω από υψηλό κενό ($< 10^{-3}$ torr).

Τα δημιουργούμενα άτομα του μετάλλου περνούν στο ψυχρό τμήμα του θαλάμου κενού, όπου αποτίθενται στα ψυχρά τοιχώματά του μαζί με περίσσεια του ligand. Τα τοιχώματα του θαλάμου πρέπει να είναι αρκετά ψυχρά, συνήθως κάτω των -100°C , γι' αυτό ως μέσο ψύξεως χρησιμοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις το υγρό άζωτο. Η επιθυμητή αντίδραση επιτυγχάνεται πληρέστερα, όταν η αναλογία ατόμων μετάλλου - ένωσης (ligand) κυμαίνεται από 1:10 μέχρι 1:50. Μερικές φορές είναι απαραίτητη η αραιώση του ligand με κάποιο διαλύτη. Κατάλληλες ουσίες για διαλύτες είναι ορισμένοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν αντιδρούν με μέταλλα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για μικρής κλίμακας παρασκευές. Τα προϊόντα που λαμβάνονται απομονώνονται με τους γνωστούς τρόπους της Χημείας των Οργανομεταλλικών ενώσεων. Στις περισσότερες όμως, περιπτώσεις αυτή η απομόνωση παρουσιάζει μεγάλες δυσκολίες λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας των προϊόντων. Οι αντιδράσεις 2.11, 2.12 και 2.13 αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα της μεθόδου:

