

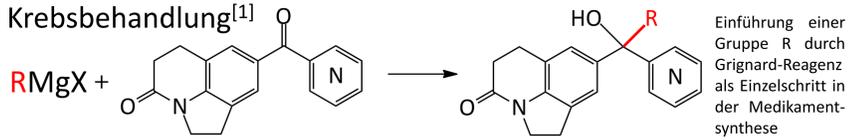
Eine chemische Detektivarbeit - Analyse von Grignard-Reagenzien in Lösung

Was sind Grignard-Reagenzien?

- entdeckt von Victor Grignard, Nobelpreis 1912
- reaktive Substanzklasse
- Ausgangsstoff für diverse Synthesen
 - Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen
 - z.B. Synthese spezieller Medikamente zur Krebsbehandlung^[1]



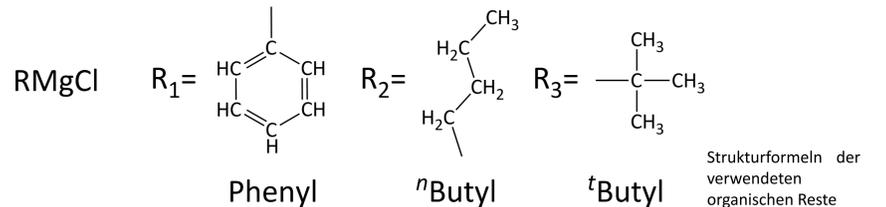
Selbsthergestellte Grignard-Lösung zur Analyse



- besteht aus: organischem Rest R, Magnesium (Mg), Halogen (Chlor, Brom oder Iod)
- wird Lithiumchlorid zugegeben, steigt die Reaktivität
 - sog. Turbo-Grignard^[2]

Forschungsfrage & experimentelles Design:

- wieso weist ein Turbo-Grignard erhöhte Reaktivität auf?
- wie liegen gelöste Grignard-Reagenzien auf molekularer Ebene vor?
- es sollen drei unterschiedliche Systeme, d.h. verschiedene organische Reste R, untersucht werden



- genauere Kenntnis über den Aufbau von Grignard-Reagenzien kann Optimierung der Anwendungen ermöglichen

Leitfähigkeitsmessung:

- elektrische Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung des ionischen Anteils der Probe
- Messung einer Grignard-Lösung, Konzentration $c = 0.25 \text{ mol/L}$ bei 25°C
- Anlegen einer Spannung an Lösung
- aus dem elektrischen Widerstand kann Anzahl der Ionen in Lösung ermittelt werden



Messzelle mit Grignard-Lösung und Elektrode



Aufnahme eines Messpunktes: Messzelle in Thermostat getaucht und an Leitfähigkeitsmessgerät angeschlossen

Schutzgas:

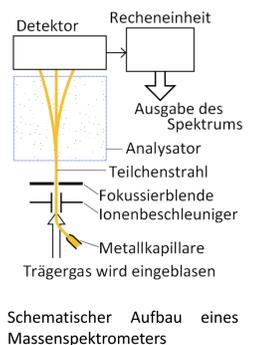


Die Schlenk-Linie besteht aus zwei parallelen Glasrohren; eines an Argon angeschlossen, das andere evakuiert. Durch Drehen der Patenthähne können einzelne Reaktionsgefäße über geeignete Schläuche unabhängig voneinander mit Argon befüllt oder evakuiert werden.

- Grignard-Reagenzien und einige der verwendeten Ausgangsstoffe sind unter Sauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit instabil
 - müssen in Schutzgasatmosphäre (Argon Gas) gehandhabt werden
 - Arbeit an sog. Schlenk-Linie notwendig
- Zersetzung:
 - Oxidation: $2 \text{RMgCl} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ROMgCl}$
 - Hydrolyse: $\text{RMgCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RH} + \text{MgClOH}$

Massenspektrometrie:

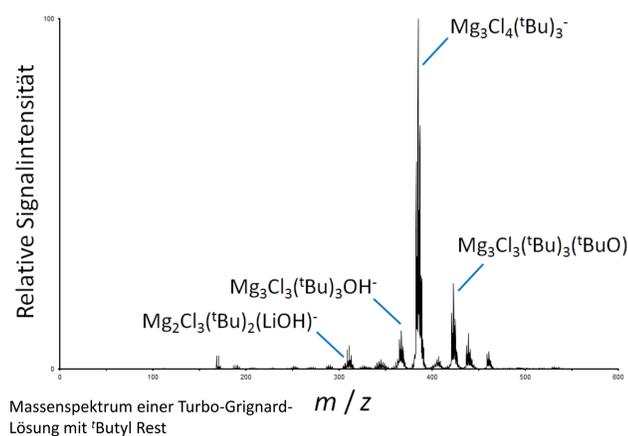
- Grignard-Lösung über Metallkapillare ins Spektrometer eingespritzt
- Probe verlässt Kapillare als Spray und wird durch elektrische Spannung an Kapillarspitze ionisiert \rightarrow Elektrosprayionisation
- Ablenkung der Teilchen im Analysator abhängig von Ladung und Masse
- Detektion der Teilchen nach Analysator
 - Berechnung eines Massenspektrums
- elementare Zusammensetzung aus detektierten Massen und Signalprofil bestimmbar



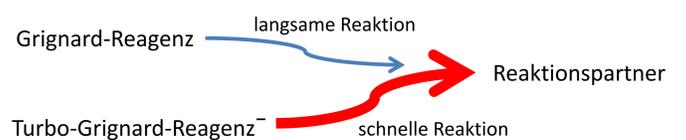
Ergebnis:

- Massenspektren zeigen, dass die Hauptspezies aller untersuchten Systeme drei Magnesium-Kerne enthalten

~~Lehrbuch: RMgCl~~
Detektiert: $\text{R}_3\text{Mg}_3\text{Cl}_4^-$



- Leitfähigkeitsmessungen deuten darauf hin, dass Turbo-Grignard-Reagenzien zu größeren Anteilen ionisch vorliegen als herkömmliche Grignard-Reagenzien
 - höherer ionischer Anteil vermutlich Erklärung für höhere Reaktivität



- die betrachteten Systeme zeigen deutlich unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber Oxidation und Hydrolyse

Literatur:

- [1] Yin, Lina; Hu, Qingzhong; Hartmann, Rolf W., *Journal of Medicinal Chemistry* **2013**, *56*, 460-470
- [2] Krasovskiy, Arkady; Knochel, Paul, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396-3399
- [3] Fleckenstein, Julia E.; Koszinowski, Konrad, *Organometallics* . **2011**, *30*, 5018-5026
- [4] Grignard, Victor; *Compt. Rend.* **1900**, *130*, 1322