

Лекция 21

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

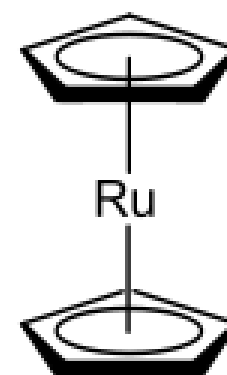
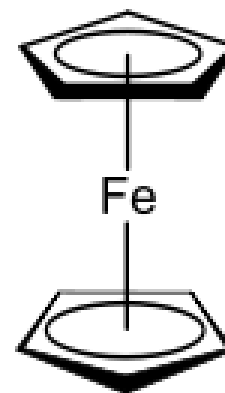
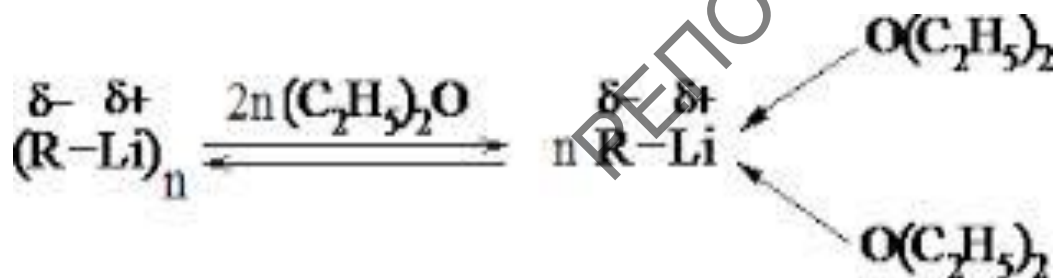
РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

Лекция 21

Металлорганические соединения

Структура связи металл-углерод

- **Металлоорганические соединения — органические соединения, в молекулах которых существует связь атом металла с атомом/атомами углерода.**
- **По характеру связи они разделяются на 2 типа:**
 - 1) **с σ -связью.** Например, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (непереходные металлы)
 - 2) **с π -связью.** Например, ферроцен (непереходные металлы).



Лекция 21

Металлорганические соединения

Номенклатура

- Названия МОС образуют от названий углеводородного радикала и металла, например:

$n\text{-BuLi}$ *бутиллитий*

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ *диэтилмагний*

RMgCl *алкилмагнийхлорид*

Лекция 21

Металлорганические соединения

Методы получения

- Универсальным методом получения *литий-* и *магнийорганических* соединений является взаимодействие *металлов с алкил-* и *арилгалогенидами* в безводном *апротонном растворителе*:

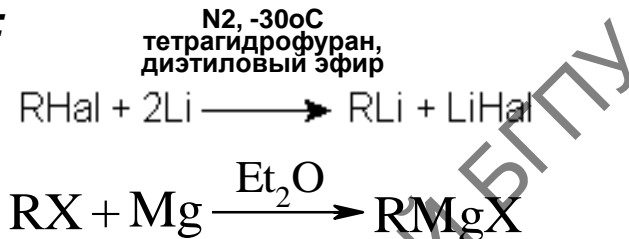


Схема реакции синтеза литийорганических соединений из алкил- и арилгалогенидов

- Эту реакцию открыл французский химик Гриньяр (1901 г.), реакция носит его имя – реакция Гриньяра.
- *Магнийорганические* соединения часто называют *реактивами Гриньяра*.

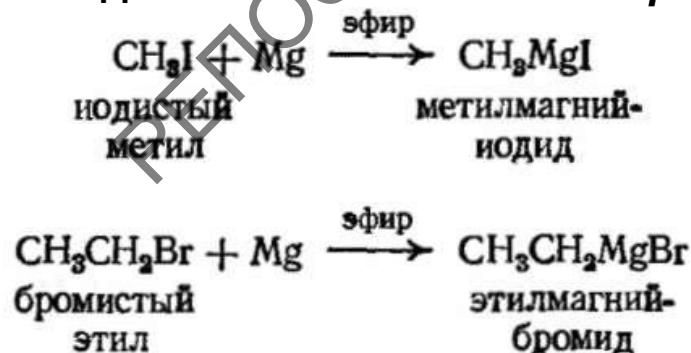
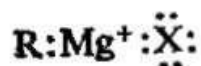


Схема реакции синтеза магнийорганических соединений из алкил- и арилгалогенидов

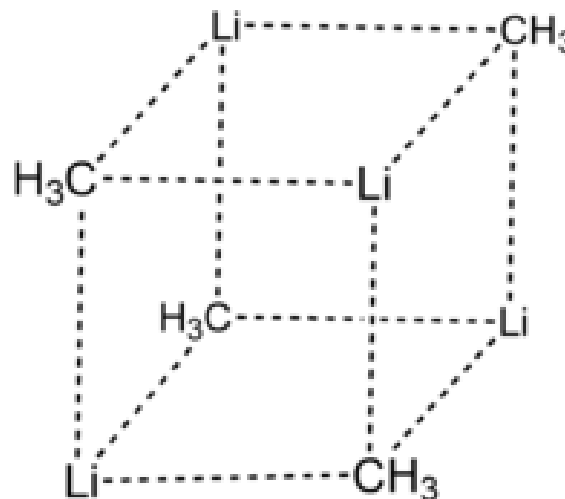
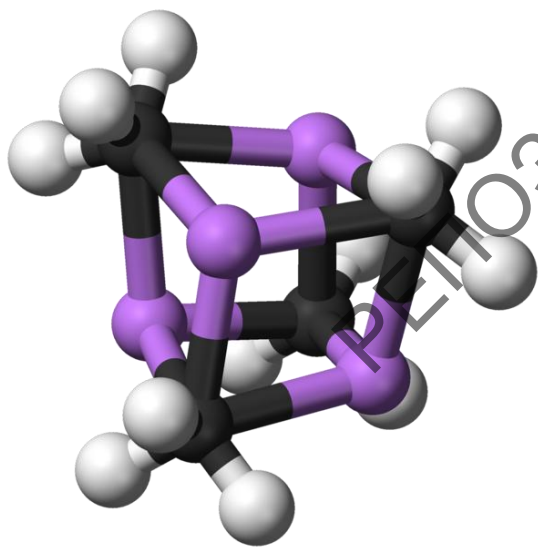


Лекция 21

Литийорганические соединения

Агрегация в малополярных растворителях

- В малополярных растворителях *литийорганические* соединения склонны к *агрегации*. Например, *метиллитий* - гексамерен при растворении в углеводородах (MeLi)₆ и тетрамерен (MeLi)₄ при растворении в *тетрагидрофуране*, *диэтиловом эфире*.



Лекция 21

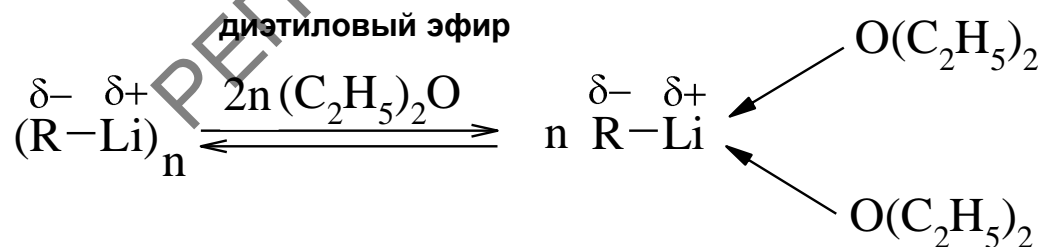
Литийорганические соединения

Структура связи металл-углерод

- Для *литийорганических* соединений характерна наиболее высокая полярность связи *углерод-металл*.
- В *сильнополярных* растворителях возможна ионизация с образованием карбаниона и иона металла:



- В растворах олигомеры литийорганических соединений находятся в равновесии с сольватированными мономерами, например в эфире:



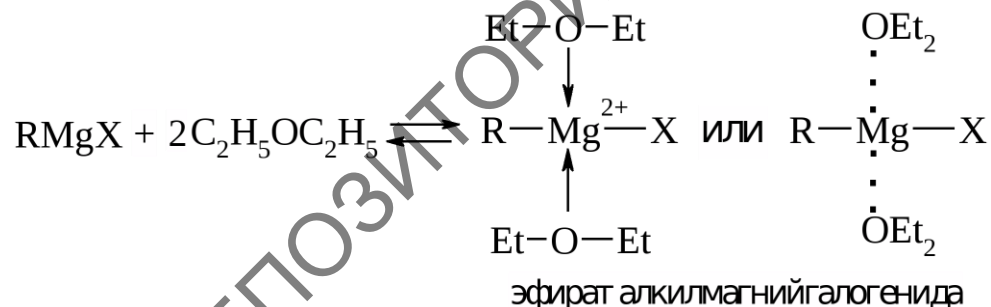
Ионизация литийорганических соединений в сильнополярных апротонных растворителях с образованием карбаниона и катиона лития

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Структура связи металл-углерод

- Структура *магнийорганических* соединений включает *координационно связанные* с атомом Mg молекулы растворителя – *диэтилового эфира*.
- Это обеспечивает растворимость *реактивов Гриньяра*.
- Реактивы Гриньяра прочно удерживают молекулы *растворителя*, а при удалении молекул растворителя *реактив Гриньяра* обычно разрушаются.



Структура растворимых реактивов Гриньяра, сформировавшаяся в результате образования координационных связей между атомом Mg и молекулами диэтилового эфира (растворителя)

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Структура связи металл-углерод

- В действительности в растворах магнийорганические соединения представляют собой более сложную смесь, состоящую из:
 - сольватированных молекул реактива Гриньяра типа RMgX : CH_3MgCl ;
 - молекул реактива Гриньяра типа R_2Mg : $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$;
 - олигомеров молекул реактива Гриньяра.
- Независимо от строения соединения в растворе обычно пользуются простой формулой RMgX .
- Согласно Шленку существует равновесие:



Лекция 21

Магнийорганические соединения

Химические свойства

- *Химические свойства литийорганических соединений определяются сильной полярностью связи металл-углерод, атом углерода обладает значительной электроотрицательностью по отношению к атому лития.*
- *В связи с этим литийорганические соединения являются сильнейшими C-основаниями и C-нуклеофилами.*
- *Следовательно, для них характерны реакции с протонодонорными соединениями (кислотами) и другими электрофильными реагентами.*
- *Свойства магнийорганических соединений ($RMgX$), в основном, подобны свойствам литийорганических соединений, т.е. во многом определяются полярностью связи $C-Mg$, только активность магнийорганических соединений ниже по сравнению с литийорганическими:*



- *В реактивах Гриньяра хотя атом углерода и несет избыточную электронную плотность (δ^-), но сам атом углерода не обладает сильной электроотрицательностью по отношению к атому магния.*

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Взаимодействие с протонодонорными соединениями

- *Магний- и литийорганические соединения обладают сильными основными свойствами, поэтому легко реагируют с различными протонными кислотами (СН-, NH-, OH-, SH-кислотами), превращаясь в алканы.*
- *Таким способом можно получать магниевые и литиевые соли разнообразных слабых кислот – алкоголяты, феноляты, тиоляты, амиды щелочных металлов, например (протон, как электрофил, атакует алкильный радикал, как основание):*

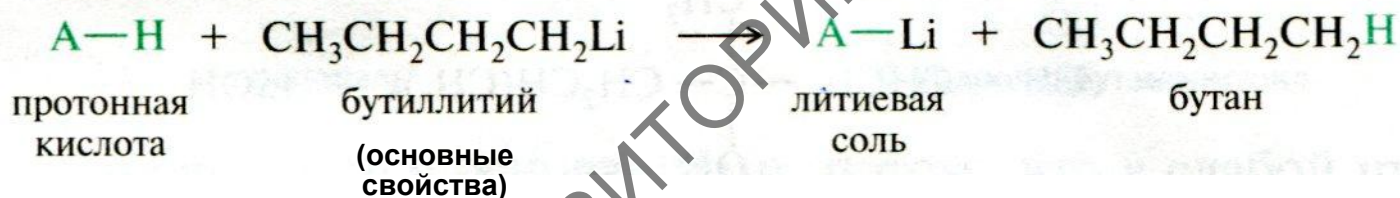


Схема реакции взаимодействия литийорганических соединений с протонными кислотами

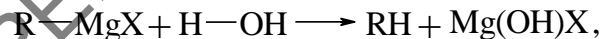


Схема реакции взаимодействия магнийорганических соединений с протонными кислотами

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Взаимодействие с галогенпроизводными углеводородов

- **Основные** свойства у литий- и магнийорганических соединений выражены в большей степени, чем **нуклеофильные**.
- Благодаря этому, при низких температурах с помощью **литийалкилов** удается отщеплять **протоны** от соединений, имеющих различные электрофильные центры (галогеналканы имеют два реакционных центра: **электрофильный центр** и **CН-кислотный центр**) центры (по механизму элиминирования).
- Так как металлорганические соединения являются более сильными основаниями, чем нуклеофилами, то **предпочтительнее** протекают реакции **элиминирования**, чем нуклеофильного замещения.
- Например, при взаимодействии **хлороформа** с **бутиллитием** в тетрагидрофуране происходит отрыв **протона** от молекулы хлороформа, а не замещение **галогена**:



Схема реакции литийорганических соединений с галогенпроизводными углеводородов

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Взаимодействие с карбонильными соединениями

- Взаимодействие альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями RMgHal (реактивами Гриньяра) является одним из универсальных способов синтеза спиртов (реакции нуклеофильного присоединения).
- Из формальдегида получают первичные спирты, из других альдегидов – вторичные спирты, а из кетонов – третичные

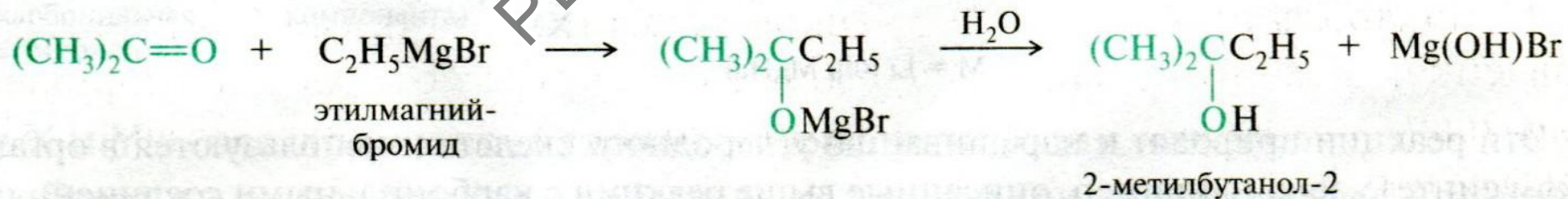
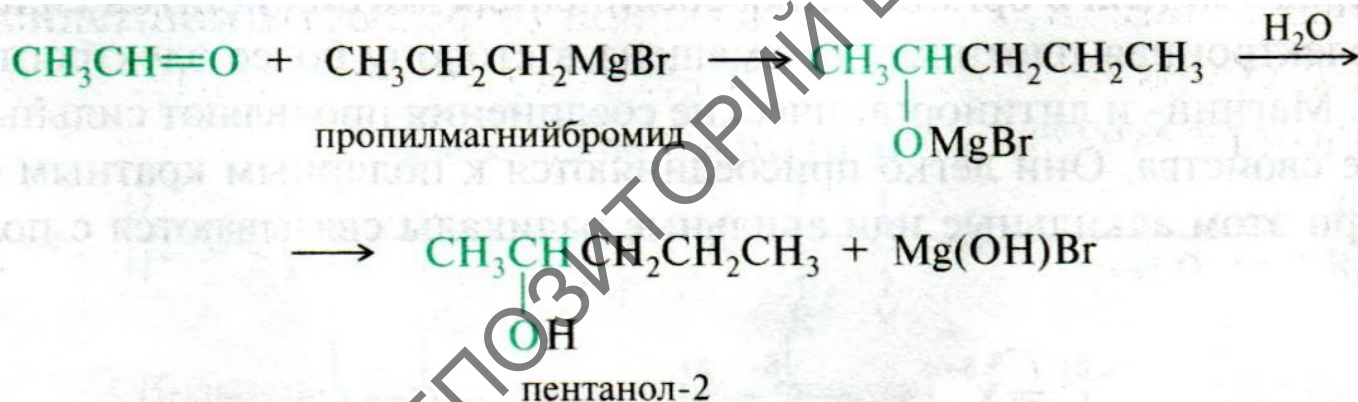


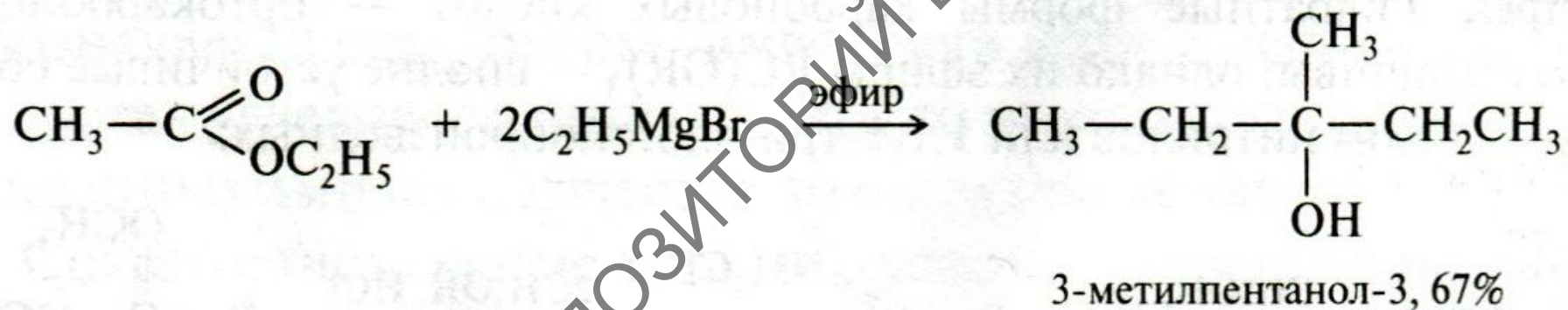
Схема реакции реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Взаимодействие с производными карбоновых кислот

- Сложные эфиры присоединяют реактивы Гриньяра с образованием третичных спиртов:



Лекция 21

Магнийорганические соединения

Взаимодействие с производными карбоновых кислот: механизм

- Вначале одна молекула *магнийорганического* соединения присоединяется к *карбонильной* группе молекулы *сложного эфира*.
- От образовавшегося продукта присоединения отщепляется *оксогруппа*, что приводит к получению *кетона*, который присоединяет вторую молекулу *реактива Гриньяра*.
- Гидролиз магниевого алкоголята проводят разбавленной минеральной кислотой:

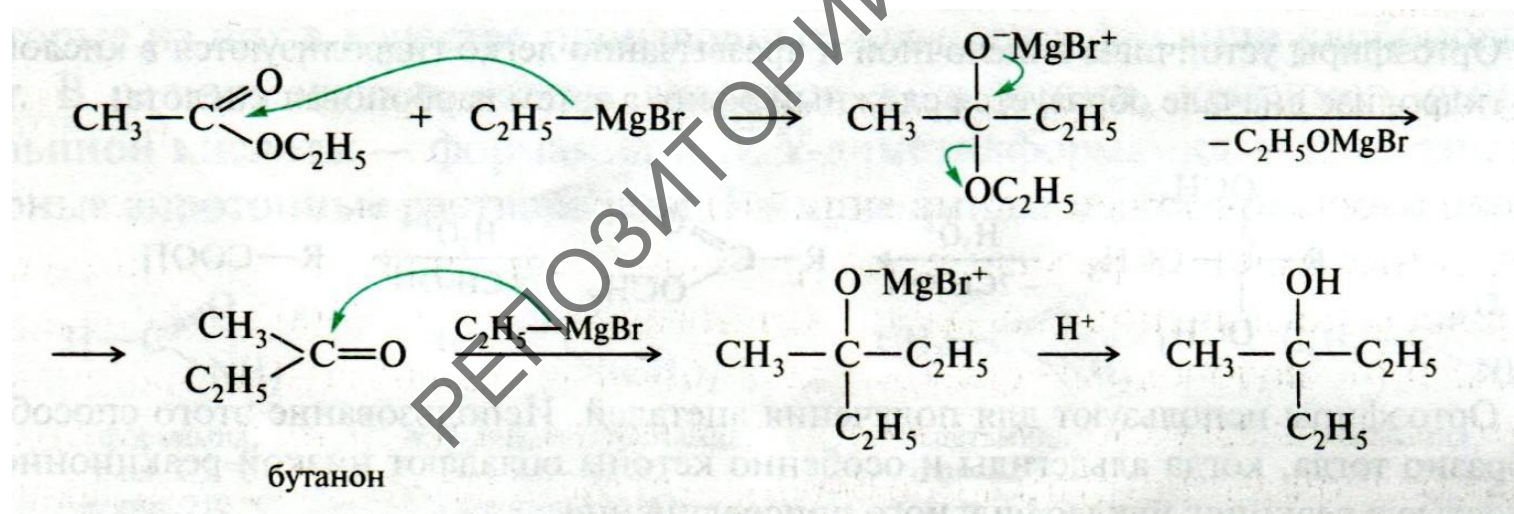


Схема реакции реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями

Лекция 21

Магнийорганические соединения

Взаимодействие с оксиранами

- **Металлорганические соединения** способны осуществлять нуклеофильную атаку и на тетрагональные атомы углерода.
- В качестве **субстратов** в этом случае могут выступать **оксираны (эпоксиды)** и т. д.
- Например, при взаимодействии **эпоксидов с магнийорганическими соединениями** образуются **первичные спирты**, а **углеродный скелет** молекулы увеличивается на два атома.
- Под действием **нуклеофилов** раскрытие цикла происходит по механизму **бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2** .

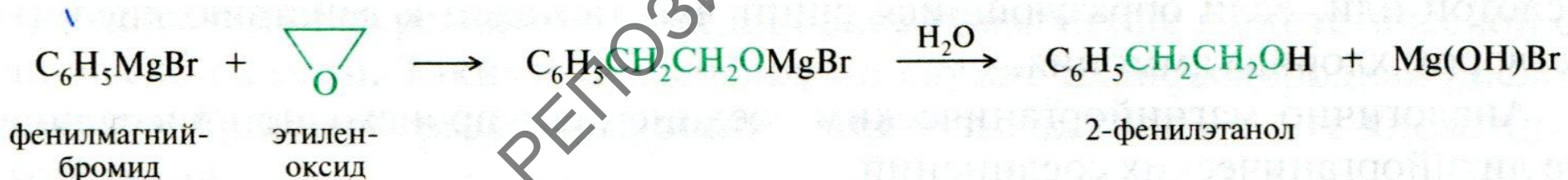


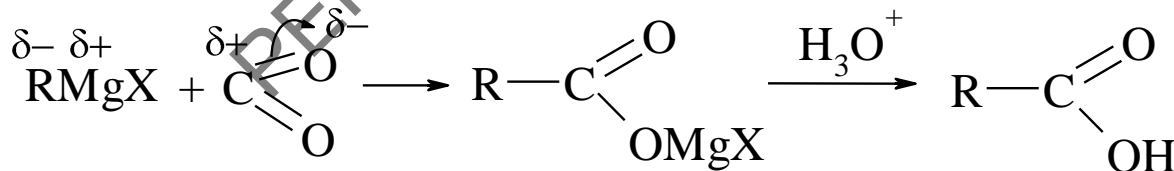
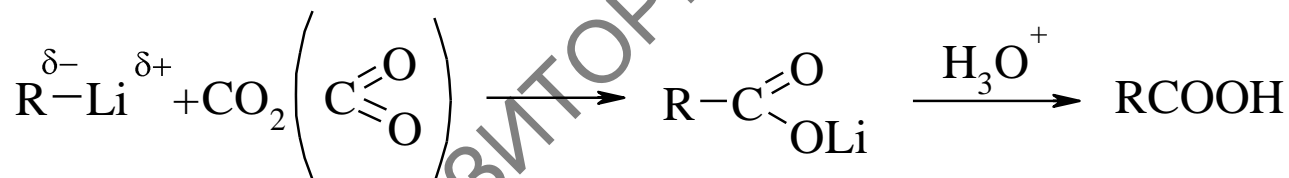
Схема реакции реактивов Гриньяра с оксиранами (эпокситаами)

Лекция 21

Металлорганические соединения

Взаимодействие с оксиранами

- Введение литий- и магнийорганических соединений в избыток двуокиси углерода (их выливают на твердую углекислоту) приводит к образованию литиевых и магниевых солей карбоновых кислот, соответственно.
- Соли карбоновых кислот при действии соляной кислоты превращаются в карбоновые кислоты:



Лекция 21

Металлорганические соединения

Синтез медь и ртутьорганических соединений

- Реакцией солей меди и ртути с МОС лития, магния и алюминия.
- Этот процесс называют переметаллированием.
- Движущей силой процесса является стремление к образованию ионной соли более электроположительного металла.

