

Металлорганические соединения

Металлоорганическими соединениями называют такие производные углеводородов, в которых один из атомов водорода замещен металлом **C - M**

M = Na, Li, Ca, Cd, Hg, Mg, Al

Номенклатура:

C_4H_9Li – бутиллитий

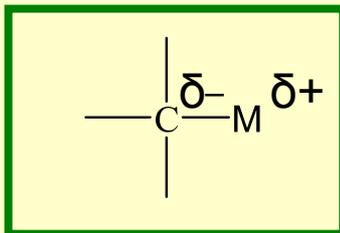
$(C_2H_5)_2Hg$ – диэтилртуть

$(C_2H_5)_2AlH$ – диэтилалюминий гидрид

CH_3MgI – метилмагний иодид

$(C_2H_5)_3Al$ – триэтилалюминий

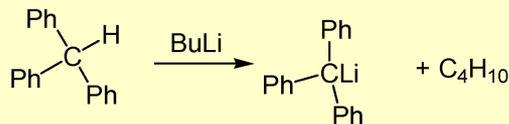
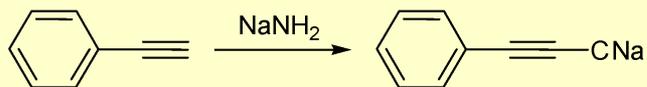
Связь в металлоорганических соединениях может изменяться от практически ионной (сильно электроположительный K) до практически ковалентной (олово, ртуть)



Металлоорганические соединения являются «источниками» карбанионов

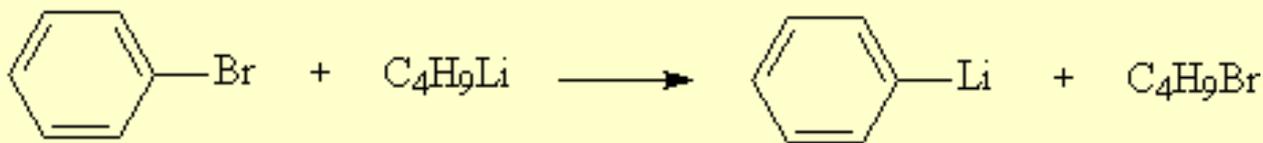
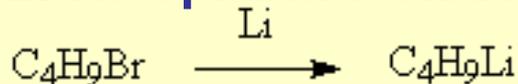
Получение металлоорганических соединений

1. Прямое превращение углеводородов

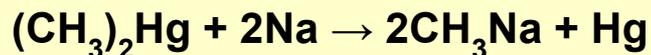


Углеводород должен обладать повышенной СН-кислотностью, металл должен обладать высокой активностью

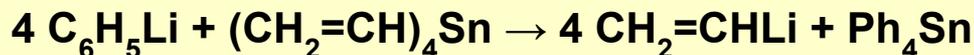
2. Из органических галогенидов



3. Трансметаллирование

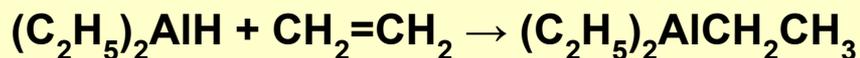


Замещающий металл (Na) должен быть более электроположительным, чем заменяемый (Hg)

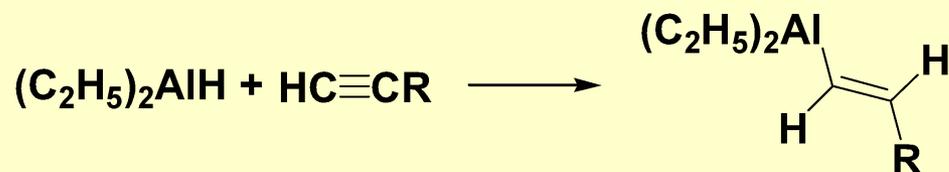


Получение металлоорганических соединений

4. Присоединение гидридов металлов к непредельным углеводородам

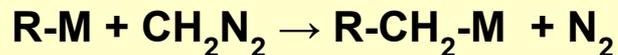


диэтилалюминий
гидрид



Образуется только
один изомер

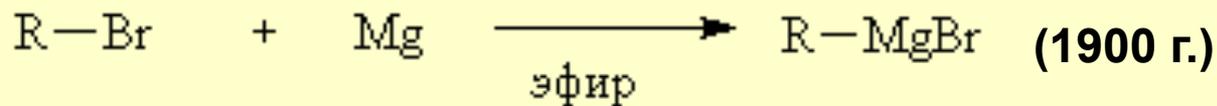
5. Диазометод



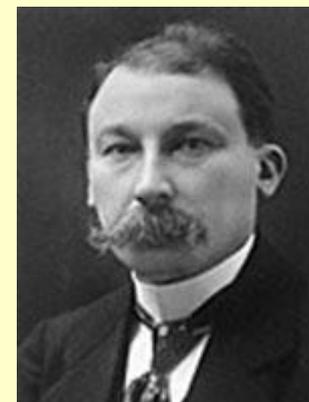
дiazометан

Происходит наращивание
углеводородной
цепи на одну CH_2 -группу

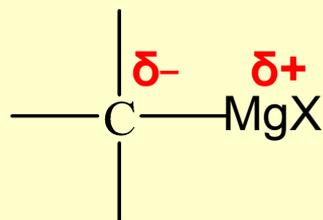
Реактивы Гриньяра (RMgX)



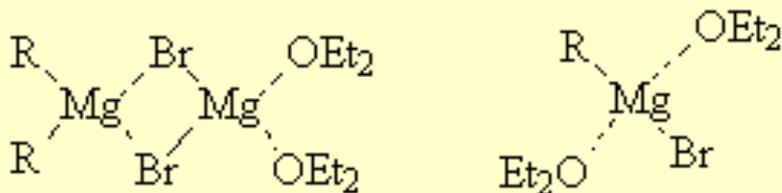
Реакционная способность органических галогенидов возрастает в ряду:



Гриньяр Франсуа
Огюст Виктор
(6.V.1871–13.XII.1935)



Магнийорганические соединения сравнительно устойчивы, обладают высокой реакционной способностью



Невозможно выделить устойчивый реактив Гриньяра, свободный от растворителя

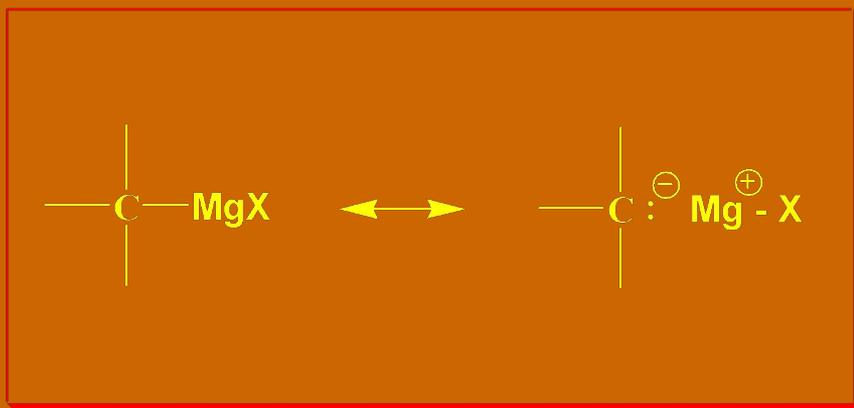
Эфираты магнийорганических соединений, белые кристаллические вещества

Синтез реактивов Гриньяра



Синтезы на основе реактивов Гриньяра

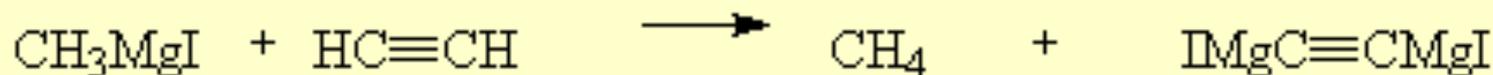
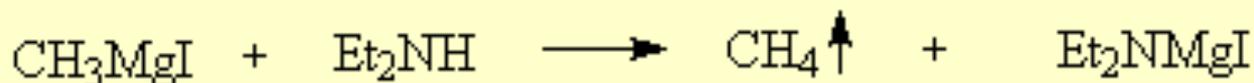
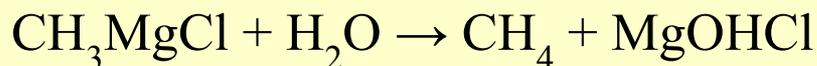
Химические свойства реактивов Гриньяра



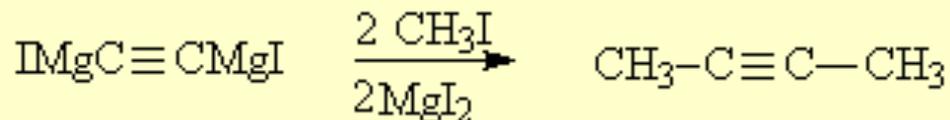
Реактивы Гриньяра и другие металлоорганические соединения участвуют в химических превращениях как мощнейшие основания и нуклеофилы

Основность реактивов Гриньяра

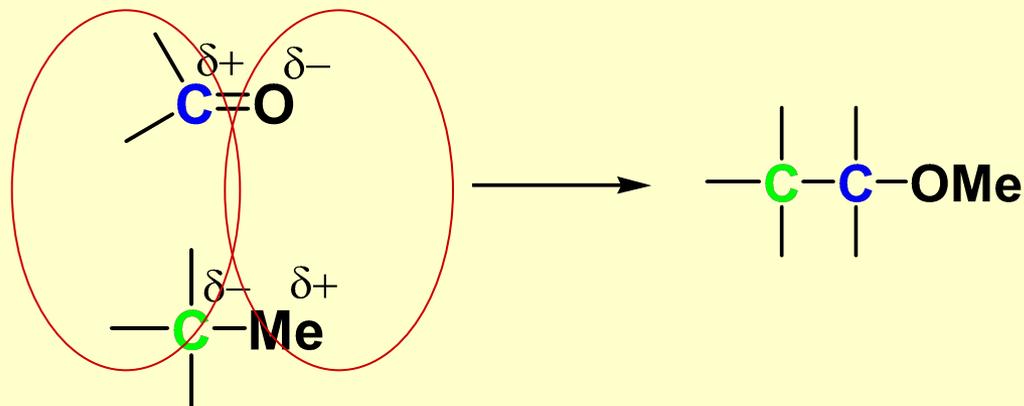
Донорами протонов могут быть вода, спирты, аммиак, первичные и вторичные амины, ацетилены, т.е. даже очень слабокислые соединения



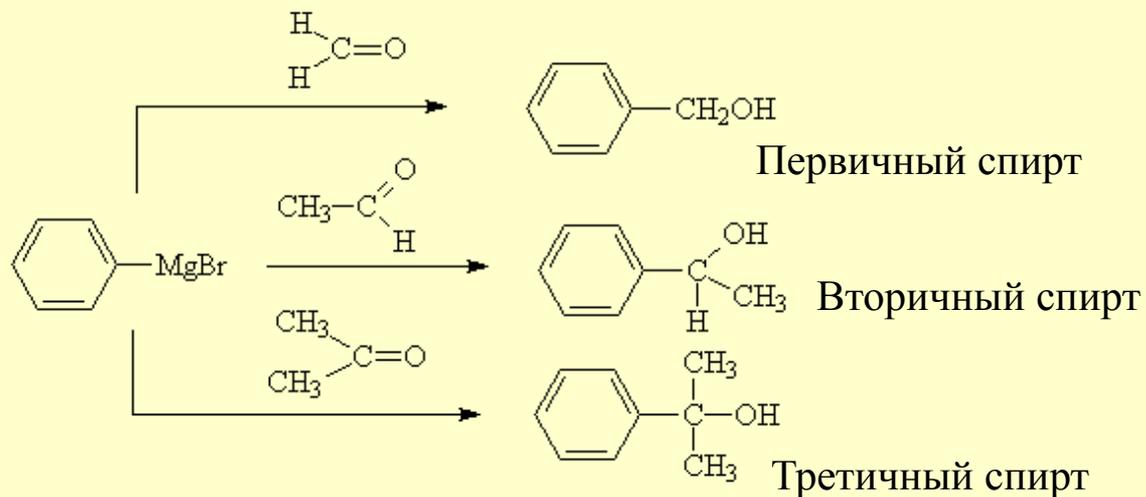
бис-(магниийодид)ацетилен,
комплекс Иоцича



Нуклеофильность реактивов Гриньяра

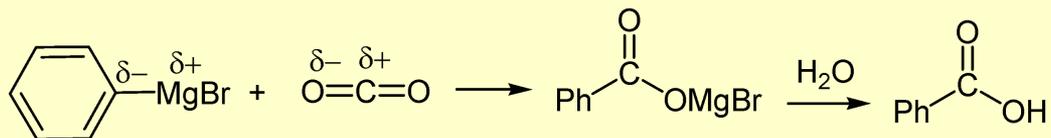


1. Взаимодействие с карбонильными соединениями (синтез спиртов)



При использовании р.Гриньяра в синтезе спиртов происходит наращивание углеводородной цепи

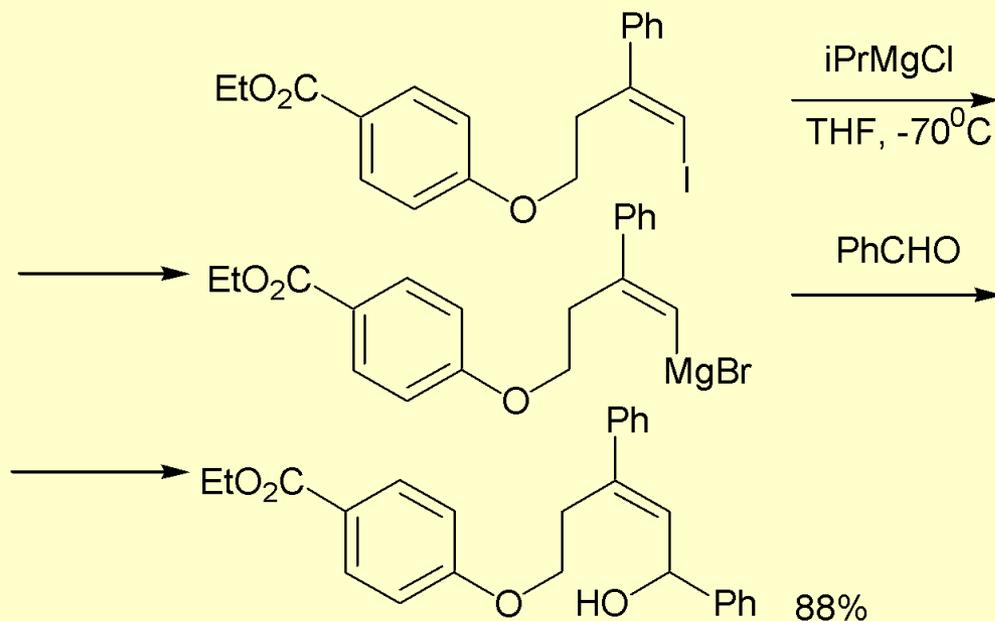
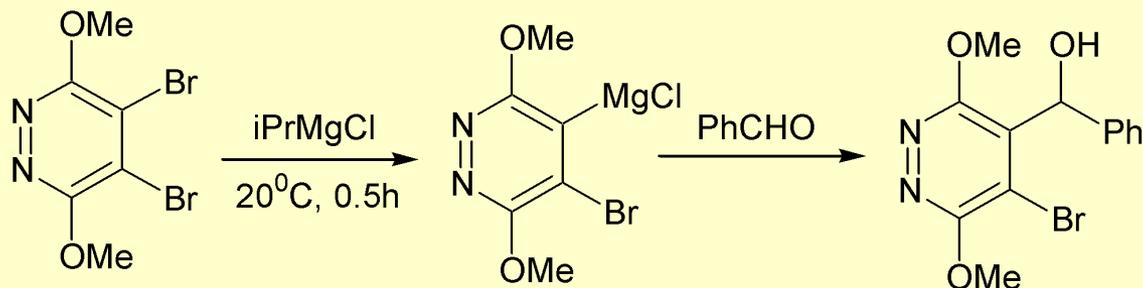
2. Взаимодействие с CO_2 . Синтез карбоновых кислот



Синтез высоко функционализированных магнийорганических реагентов путем обмена галогена на металл

Angew. Chem. 2003, 4438-4456

Производное
пиридазина



Пауль Кнохель, профессор
университета Людвиг –
Максимилиана
(Мюнхен, Германия)