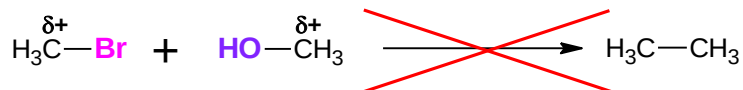


Металлоорганические соединения

Удлинение и разветвление углеродного скелета – большая проблема в органическом синтезе. В подавляющем большинстве органических соединений (галогенпроизводных, спиртах, альдегидах/кетонах, карбоновых кислотах, аминах, ...) атом углерода несет заряд δ^+ , поскольку связан с более электроотрицательным атомом – **Hal**, **O**, или **N**. Поэтому соединить C–C связью два углеродных фрагмента сложно, ведь в исходных веществах оба атома углерода, которые должны образовать эту C–C связь, заряжены положительно:



Поскольку в химии присутствует логика, то направление мысли разных химиков совпало: надо получить соединения, в которых углерод связан с менее электроотрицательным атомом – то есть с **металлом**. В **металлоорганических соединениях** обратное распределение зарядов: **на атоме углерода – заряд δ^-** , а **на атоме металла – заряд δ^+** (электроотрицательность атома углерода = 2,6, а большинства металлов < 2,0):

Ряд электроотрицательности химических элементов

Cs	K	Na	Li	Ca	Mg	Zn	Ag	Hg	H	C	S	I	Br	N	Cl	O	F
0.8	0.8	0.9	1.0	1.0	1.3	1.7	1.9	2.0	2.2	2.6	2.6	2.7	3.0	3.0	3.2	3.5	4.0

Элементоорганические и металлоорганические соединения

Поскольку свойства **органических соединений неметаллов** типа **B**, **Si**, **P**, **As**, **Se**, **Te** и родственных им **металлов** типа **Al** и **Ge** похожи, то часто употребляют общий для всех термин – **элементоорганические соединения**.

Элементоорганические соединения (ЭОС) – это органические вещества, в которых **атом углерода непосредственно связан с атомом-НЕорганогеном** (органогены – это **H**, **O**, **S**, **N** и **Hal**). ЭОС подразделяют на **борорганические**, **кремнийорганические**, **фосфорорганические** и **металлоорганические**. ЭОС занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими веществами.

Металлоорганические соединения содержат полярные связи **$\text{C}^{\delta-}-\text{M}^{\delta+}$** .

Задача 1. Какие из перечисленных соединений относятся 1) к элементоорганическим и 2) к металлоорганическим?

а) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$; б) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$; г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMgI}$; д) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$; е) CH_3PH_2 ; ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$; з) BH_3 ; и) CH_3NHNa ; к) CH_3ONa ; л) CH_3Na ; м) NaNH_2 .

Ответ. Элементоорганические соединения: а, в, е, ж, л, м.

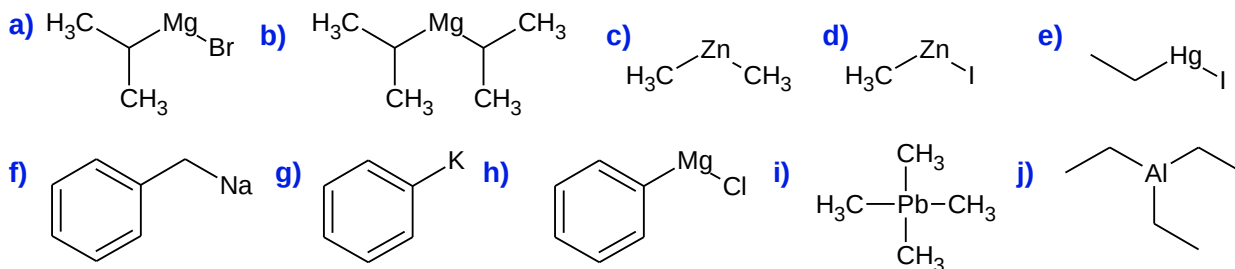
Металлоорганические соединения: а, в, е, л.

Номенклатура металлоорганических соединений

Металлоорганические соединения могут быть **полными** и **смешанными**; в **полных** атом металла связан только с атомами углерода, а в **смешанных** атом металла помимо углерода связан с атомами галогена или кислорода. Названия **полных** металлоорганических соединений строятся из названия металла и связанных с ним органических групп:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ этилнатрий	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ диметилцинк	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ дибензилртуть	CH_3MgI метилмагнийиодид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgOCOCH}_3$ бензилртутьацетат
---	---	---	---	--

Задача 2. Назовите следующие соединения:



Ответ. а) изопропилмагнийбромид; б) диизопропилмагний; в) диметилцинк; д) метилцинкиодид; е) этилрту́тьиодид; ф) бензилнатрий; г) фенилкали́й; х) фенилмагнийхлорид; и) тетраметилсвинец; ж) триэтилалюминий.

Еще в 19 веке химики начали искать метод переноса органического радикала от одной молекулы к другой с помощью атомов металла. Так сложилось, что первыми стали известны органические соединения **цинка**. Первое вещество – **диэтилцинк** – получил Э. Франкланд (1849) при попытке синтезировать «свободный этил» обработкой йодистого этила цинком. С органическими соединениями цинка работали Бутлеров, Зайцев, Попов, Реформатский («реакция Реформатского»), Вагнер. Однако процесс был не слишком эффективным.

Также химики стали работать с **натрием** – вспомним широко известную **реакцию Вюрца**. Однако если в случае цинка был «недолёт» – малая активность цинкорганики, то в случае с натрием случился «перелёт» – слишком большая активность натрийорганики. **Джек-пот** сорвал Виктор Гриньяр, открыв органические соединения **МАГНИЯ** (точнее, научившись с ними работать).

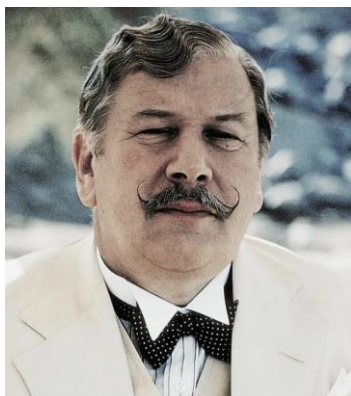
В 1900 году **Виктор Гриньяр совершил революцию в органическом синтезе**, разработав простой и удобный метод получения **магнийорганических соединений**. Эти эффективные реагенты получили столь широкое применение, что за их открытие Гриньяру в 1912 году была присуждена Нобелевская премия, а сами вещества получили название **реактивов Гриньяра**.

Француз Виктор Гриньяр был не только выдающимся химиком, но и большим модником. Его шикарные усы размером с сапожную щетку и широкие белые штаны (и то, и другое он носил на работу) поражают воображение. Это один из самых колоритных персонажей в истории химии:



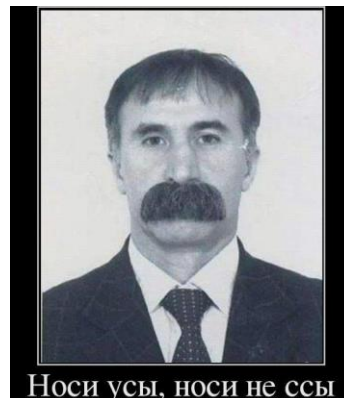
Виктор Гриньяр (François Auguste Victor Grignard; 1871-1935)

В 19 веке мода на пышные усы доставляла мужчинам много хлопот. Мусье и джентльмены окрашивали усы, а затем тщательно укладывали их с помощью восков и масел. Чтобы форма усов сохранилась во время сна, использовали деревянные рамки или бинты.



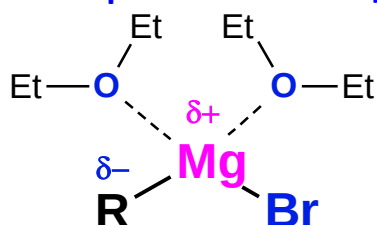
Усы Эркюля Пуаро в исполнении Питера Устинова, Давида Суше и Кеннета Брана

Но все труды шли насмарку при употреблении горячих напитков. Пар растапливал воск, а чай и кофе меняли цвет усов. Проблему решил в середине 19 века английский керамист Харви Адамс, придумав специальную вставку в чашку. Фарфоровые «усатые чашки» произвели фурор. Кстати, сегодня усы, барбершопы и «усатые чашки» возвращаются в нашу жизнь. «Усатая чашка» (Moustache cup):



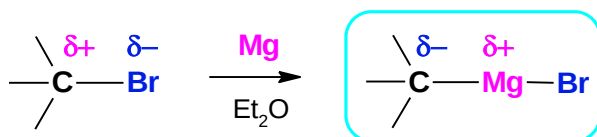
Носи усы, носи не ссы

Магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра)



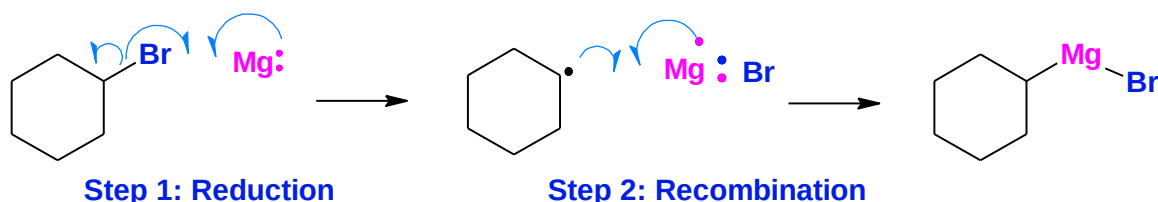
"Grignard" reagents

Магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра) получают взаимодействием металлического магния с галогенидами RHal в простом эфире (диэтиловом эфире или ТГФ):

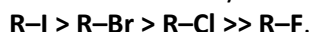


"Grignard" reagents

Образование металлоорганических соединений из алкилгалогенидов – это реакция восстановления связи C–Hal, в процессе которой заряд на атоме углерода меняется с δ^+ на δ^- . Данная реакция идет легко только с активными металлами (такими как Li и Mg), поскольку они являются чрезвычайно сильными восстановителями:

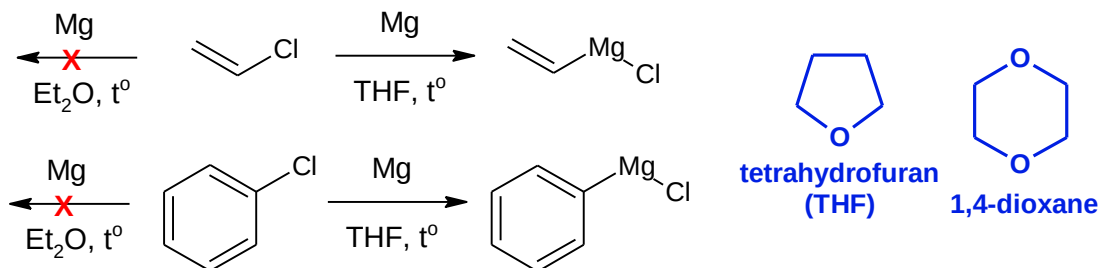


Магнийорганические соединения можно получить из почти любых галогенидов, за исключением фторидов. Реакционная способность **RX** уменьшается в ряду



Алкилгалогениды (AlkHal) более реакционноспособны, чем арил- (ArHal) или винилгалогениды. Выходы в случае алкилгалогенидов AlkMgHal уменьшаются при переходе от первичных радикалов к третичным. Для **RHal** аллильного или бензильного типа (с подвижными атомами галогена) характерна побочная реакция сдвигания радикалов, подобная **реакции Вюрца** (см. далее).

Арил- и винилхлориды не реагируют с магнием в **диэтиловом эфире**, однако при смене растворителя на **тетрагидрофуран (ТГФ)** или **диоксан** могут быть получены и **фенилмагниихлорид**, и **винилмагниихлорид**:

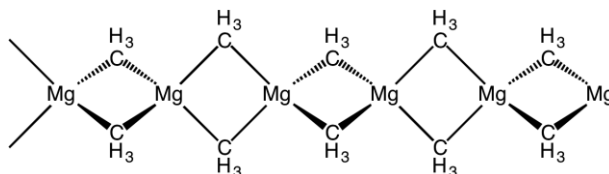


Винилмагниихлориды получили название **реактивов Нормана**. Эти соединения (в особенности **винилмагниихлорид**) широко применяются для получения различных ненасыщенных соединений (диенов, кетонов, спиртов); по своей реакционной способности они не уступают другим реактивам Гриньяра.

Строение магнийорганических соединений

Реактивы Гриньяра в чистом виде – твердые чрезвычайно реакционноспособные вещества. Однако обычно их получают и сразу применяют **в виде растворов в простых эфирах**.

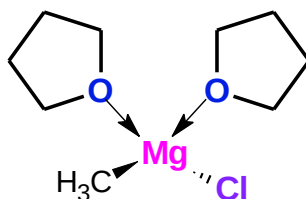
Реактивы Гриньяра – это смешанные металлоорганические соединения (в них атом металла помимо углерода связан с атомом галогена). Полные магнийорганические соединения типа **диметилмагния (MgMe₂)** в твердой фазе или в неполярных углеводородных растворителях существуют в виде **полимеров**. Поскольку в таких соединениях атомы Mg не имеют конфигурации инертного газа, для восполнения дефицита электронов им приходится образовывать 3-х-центровые 2-х-электронные связи с атомами углерода алкильных групп (три центра – это один атом С и два атома Mg):



Однако заполнение внешней электронной оболочки у атома Mg может достигаться также за счет **взаимодействия с молекулами растворителя**, что и происходит в **эфирных растворах**

реактивов Гриньяра. Растворитель играет очень важную роль при получении магнийорганических соединений. Именно за счет взаимодействия с неподеленными электронными парами атомов кислорода растворителя у атома **Mg** образуется заветный октет электронов.

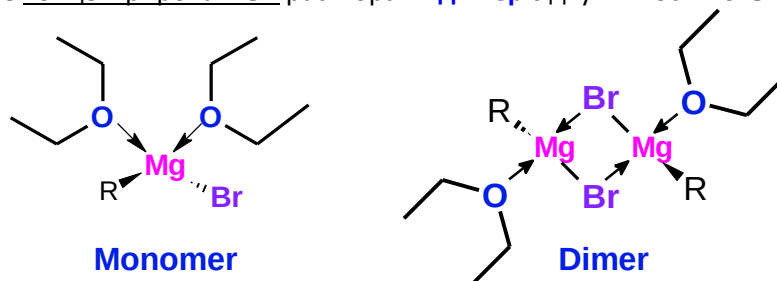
Обычно формулы реагентов Гриньяра записывают в виде **R-Mg-Hal**. Но на самом деле в эфирных растворах центры **магния(II)** имеют **тетраэдрическую структуру** с 4-мя связями. Связь **Mg-C** ковалентная полярная; она поляризована так, что на атоме углерода появляется заряд δ^- , а атоме магния – заряд δ^+ . Связь **Mg-Hal** приближается к ионной (из-за большой электроотрицательности галогена); в результате на атоме магния образуется еще больший заряд δ^+ (сильный дефицит электронной плотности), что приводит к способности **Mg** координироваться с атомом кислорода растворителя (принимать электронную пару), ну или создавать димеры (про них см. чуть ниже):



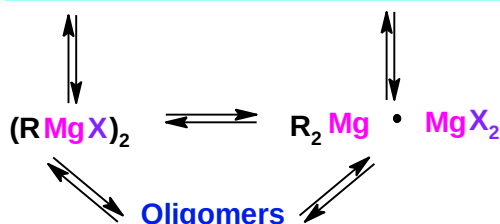
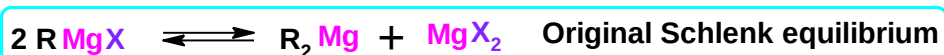
Из-за особенностей растворимости реагентов растворителем для магнийорганики обычно служит **диэтиловый эфир**. В случае менее активных галогенидов (таких как алкилфториды, винилгалогениды и арилхлориды) берут **тетрагидрофуран (ТГФ)**, который лучше координирует центральный атом, или более высококипящие эфиры (дибутиловый, ди-изо-амиловый и др.).

В реальности **раствор реагента Гриньяра** представляет собой дикую смесь разных частиц. Состав смеси долго оставался загадкой, поскольку такие системы сложно исследовать: их структура постоянно меняется, а экспериментальные методы не отображают реальную картину.

Постепенно выяснилось, что **основным соединением** в разбавленных растворах является **мономер** – тетраэдрический комплекс магния(II), координированного с двумя атомами кислорода из эфира, а в более концентрированных растворах – **димер** с двумя мостиковыми атомами **Hal**:

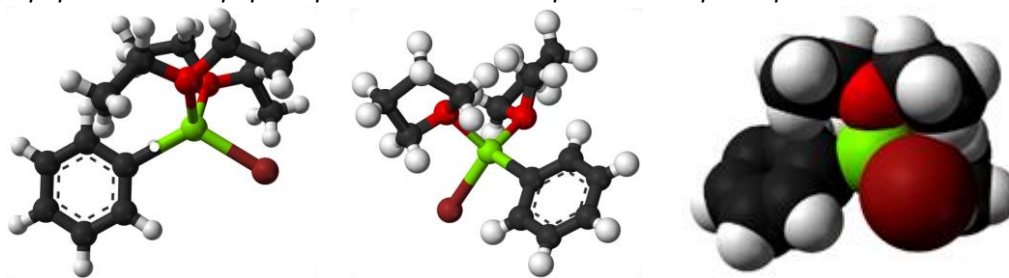


Равновесную смесь частиц реагента Гриньяра в растворе описывает т.н. **равновесие Шленка** (предложенное Вильгельмом Шленком в 1939 году)/ На положение равновесия влияют растворитель, температура и природа заместителей. Процесс управляется молекулами растворителя. Все молекулы со связями **C-Mg**, участвующие в равновесии Шленка, обеспечивают формирование C-C связей, хотя и с разной скоростью:



Generalized Schlenk equilibrium

Задача 3. На рисунках показаны структуры двух фенилмагнибромидов (PhMgBr) в растворе простого эфира. В каких эфирах приготовлены эти реагенты Гриньяра?



Ответ. В диэтиловом эфире (1) и тетрагидрофуране (2): PhMgBr*2Et₂O и PhMgBr*2THF.

Реакции магнийорганических соединений

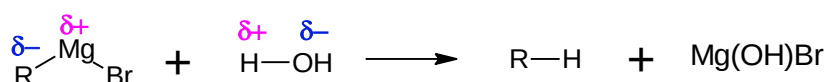
На практике для реагентов Гриньяра пишут упрощенную формулу **RMgX**, поскольку вследствие значительной полярности связи **C–Mg** **реагенты Гриньяра фактически реагируют как анион R[–] и катион +MgX**.

Для реагентов Гриньяра характерны два основных типа реакций, в которых:

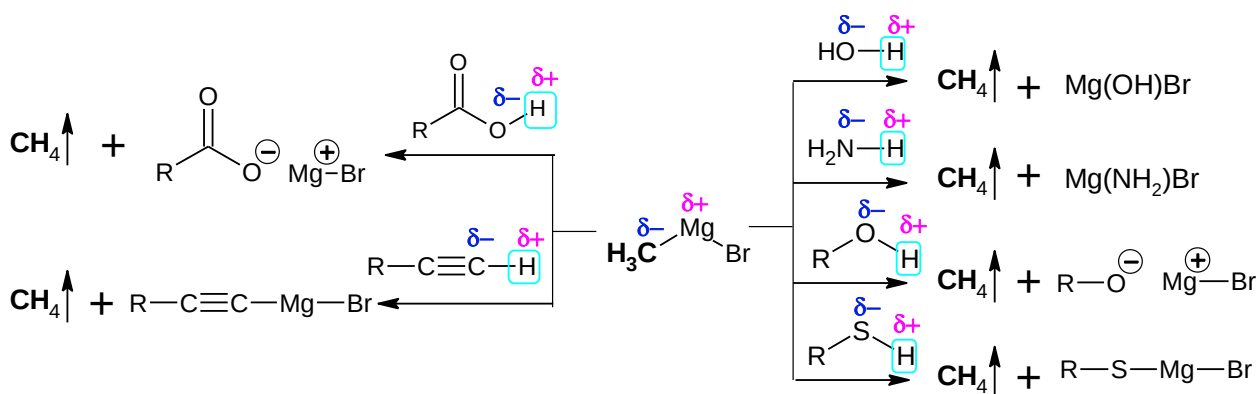
- 1) **магнийорганические соединения выступают как сильные основания**,
- 2) **магнийорганические соединения выступают как нуклеофильные реагенты**.

Реактивы Гриньяра как основания

Реактивы Гриньяра являются **сильными основаниями**; они способны отщеплять протон от любых соединений, кислотность которых выше кислотности углеводородов (алканов и алкенов). Например, **реагент Гриньяра** при взаимодействии с **водой** отщепляет протон от молекулы воды. При этом сам реагент **разрушается**, превращаясь в неактивный **алкан**, поэтому синтез с участием реагентов Гриньяра проводят в обезвоженном (свежеперегнанном) эфире:

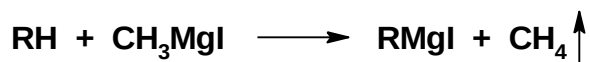


Реактивы Гриньяра легко реагируют с **ОН-, SH-, NH- и СН-кислотами**: карбоновыми кислотами, водой, спиртами, тиолами, аммиаком, первичными и вторичными аминами, амидами и терминальными алкинами с образованием углеводородов и продуктов металлирования по атомам **O, S, N** или **C**:

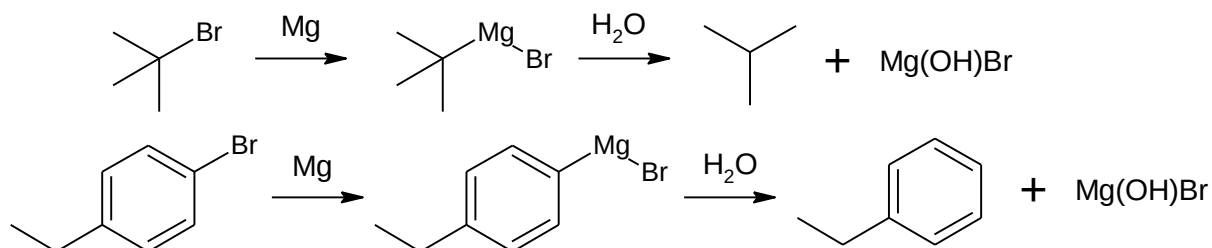


1. Реактивы Гриньяра применяют в тесте на наличие **подвижного водорода** в органических соединениях (**метод Чугаева–Церевитинова**, 1907). Измеряя объем **метана**, выделившегося при

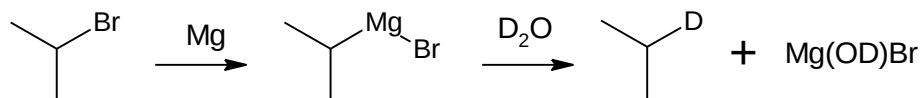
взаимодействии **метилмагнийиодида** с анализируемым образцом, вычисляют количество молей подвижного водорода:



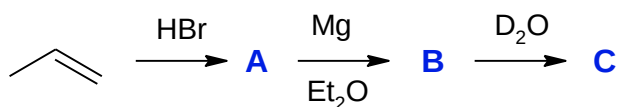
2. Реактивы Гриньяра служат промежуточными соединениями при восстановлении **галогеналканов** и **галогенаренов** до **углеводородов** (при обработке водой они ведут себя как сильные основания):



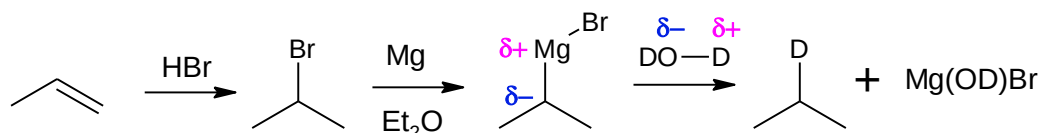
3. С помощью реактивов Гриньяра и **D₂O** можно вводить дейтериевую метку в углеводороды:



Задача 4. Осуществите превращения:



Ответ.

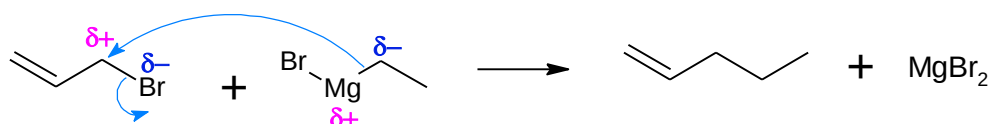


4. Для синтеза магнийорганических соединений, которые не образуются в стандартных условиях, используется кислотно-основная реакция. Так, **броммагнийацетилен** (т.н. **комплекс Йоичи**, впервые полученный российским химиком Живоином Йоичем в 1902 году) получают пропуская **ацетилен** через раствор **этилмагнийбромид**:

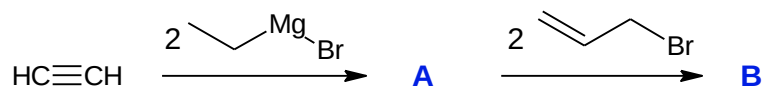


Реактивы Гриньяра как нуклеофилы

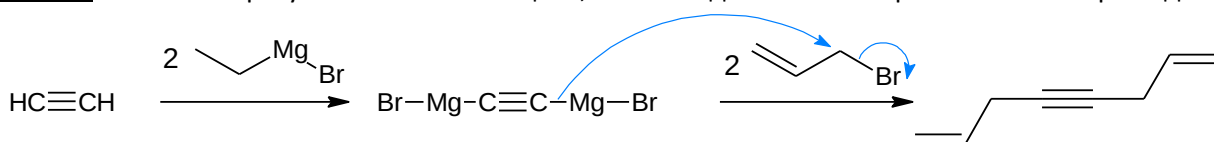
1. Алкилмагнийгалогениды (AlkMgHal) являются слабыми нуклеофилами в реакциях **нуклеофильного замещения**; с обычными **алкилгалогенидами** они реагируют по механизму **S_N2** очень медленно. Легко реагируют AlkMgHal только с высокоактивными субстратами – **аллил-** и **бензилгалогенидами**:



Задача 5. Расшифруйте цепочку превращений:

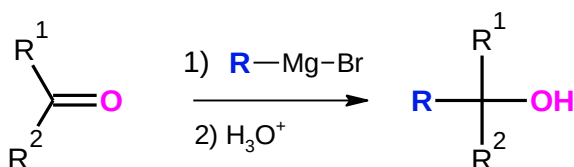


Ответ. Сначала образуется комплекс Йоичи, а затем идет его алкилирование аллилбромидом:

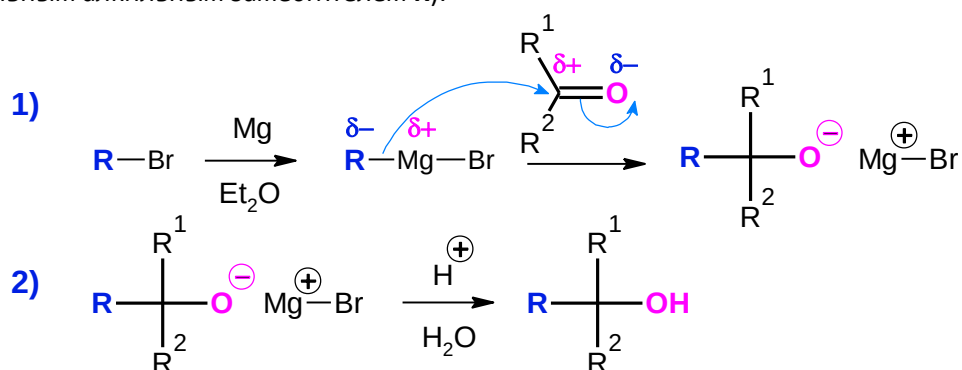


2. Реактивы Гриньяра легко реагируют с **альдегидами** и **кетонами** по механизму **нуклеофильного присоединения** (Ad_N). Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) являются активными субстратами благодаря сильной поляризации $\text{C}=\text{O}$ группы. Данную реакцию называют **магнийорганическим синтезом**, или **синтезом Гриньяра**. Разберем его подробно.

Получение спиртов магнийорганическим синтезом. Синтез Гриньяра



Магнийорганический синтез – это основной способ получения **вторичных и третичных спиртов**. Реактив Гриньяра **$\text{R}-\text{MgHal}$** присоединяется по **двойной связи $\text{C}=\text{O}$** с образованием смешанных магниевых солей, которые после кислотного гидролиза превращаются в **спирты**. В результате синтеза карбонильная группа **$\text{C}=\text{O}$** превращается в спиртовую группу **$\text{R}-\text{C}-\text{OH}$** (с дополнительным алкильным заместителем **R**):



Синтез Гриньяра прост и удобен в исполнении. Инертная атмосфера для него не требуется, хотя и желательна. Под действием кислорода воздуха органические соединения магния окисляются, но не самовоспламеняются (в отличие от соединений натрия и калия):



Хотя работу с металлоорганическими соединениями желательно вести в инертной атмосфере (атмосфере азота или аргона), однако в случае реактивов Гриньяра действует «химзащита» – пары кипящего эфира создают «защитную подушку».

Обычно **магний** берут в виде стружки. Реакция протекает в эфире на границе раздела фаз, а конкретно – на поверхности металлического магния. Поскольку **магний** обычно покрыт пассивирующим (замедляющим реакцию) слоем **MgO**, для ослабления оксидного слоя применяют разные методы: измельчение кусков **Mg**, обработку ультразвуком или применение активирующих агентов – йода, метилиодида или 1,2-дибромэтана. Ниже на картинках показаны этапы синтеза (белый продолговатый предмет – это якорь магнитной мешалки):



- 1 и 2) Стружки магния помещают в колбу, добавляют ТГФ и немного йода (активатора);
3) при нагревании добавляют раствор AlkBr ; далее смесь продолжают нагревать до завершения образования реактива Гриньяра (небольшое количество Mg остается в колбе);

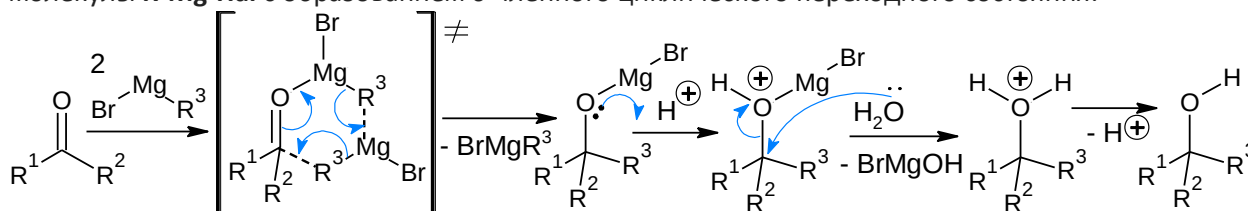


- 4) реактив Гриньяра охлаждают до 0°C (раствор мутнеет по мере осаждения реагента);
5) добавляют раствор карбонильного соединения;
6) смесь нагревают до комнатной температуры – реакция завершается.

Легкость протекания реакции и близкие к количественным выходы вызывают подозрения, что роль магния в реакции Гриньяра более значительна, чем простое связывание с кислородом в конечной смешанной соли. Возможно, что атом **Mg** (кислота Льюиса) поляризует C=O группу, повышая электрофильность углерода и тем самым активируя C=O группу к реакции с нуклеофилом R^- – например, в таком 4-членном циклическом переходном состоянии:

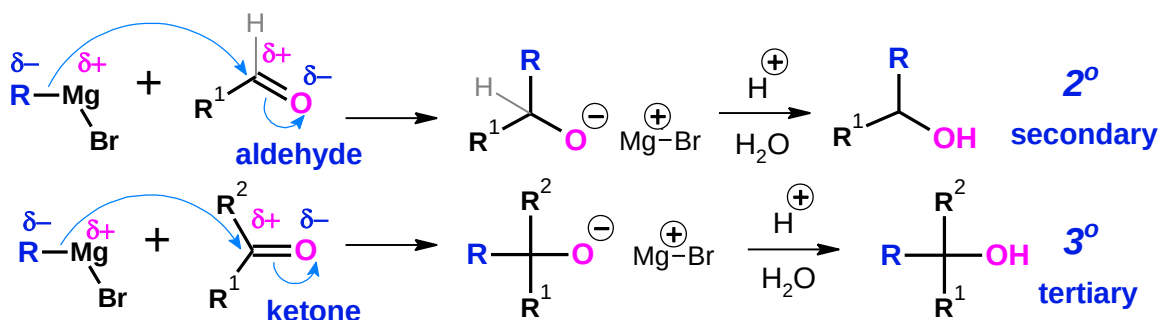


Также есть предположение, что в присоединении к каждой C=O группе участвуют две молекулы R-Mg-Hal с образованием 6-членного циклического переходного состояния:

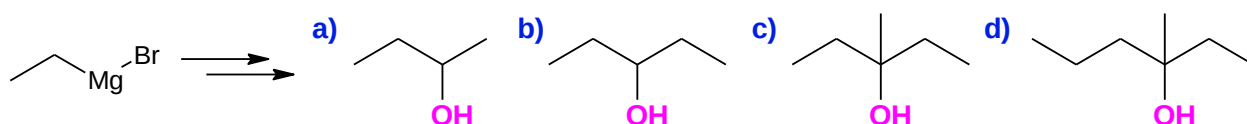


В результате присоединения реактива Гриньяра к C=O группе **альдегидов** и **кетонов** (с последующим кислотным гидролизом) образуются **спирты**. В **альдегидах** при C=O группе

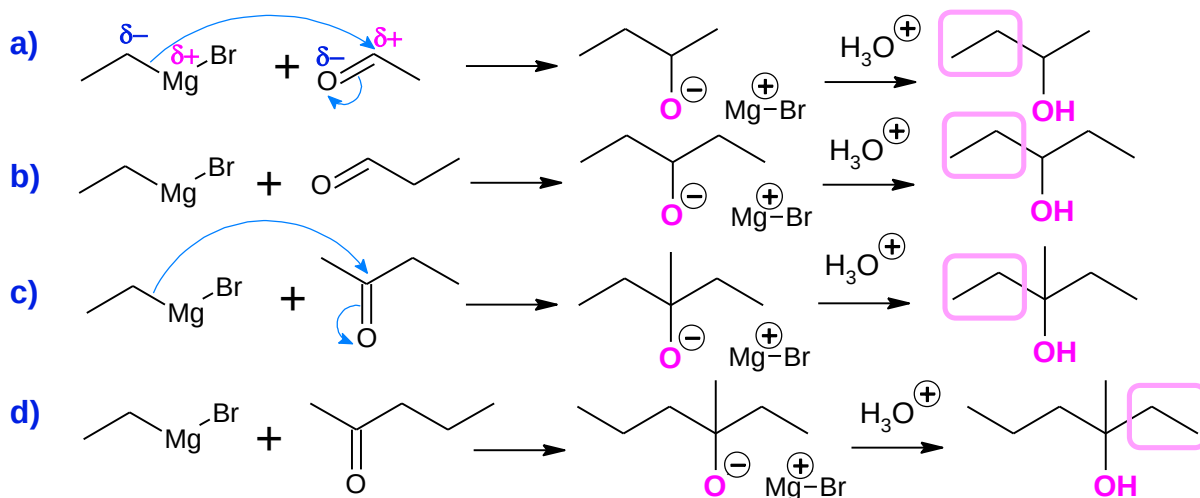
находится один алкильный заместитель (и один водород), а в кетонах – два алкильных заместителя. Поэтому при присоединении к C=O группе дополнительного алкильного радикала реактива Гриньяра ($R-MgHal$) из **альдегидов** получаются **вторичные спирты**, а из **кетонов** – **третичные спирты**:



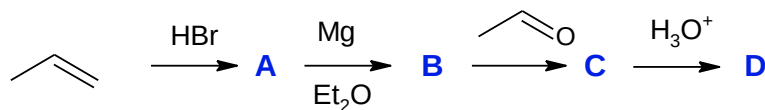
Задача 6. Исходя из **этилмагнибромид**, получите по реакции Гриньяра следующие спирты:
 а) бутанол-2; б) пентанол-2; в) 3-метилпентанол-3; д) 3-метилгексанол-3:



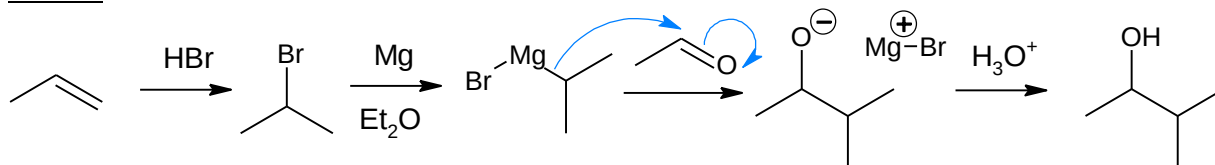
Ответ. В молекуле спирта у атома углерода с OH группой ищем этильный заместитель – он пришел из магниорганики. Остальной углеродный скелет – карбонильное соединение:



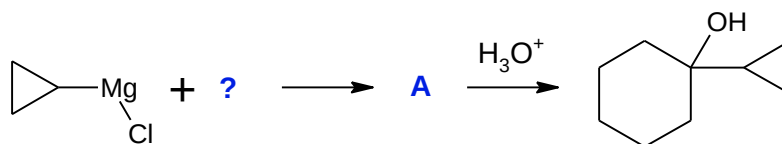
Задача 7. Осуществите превращения:



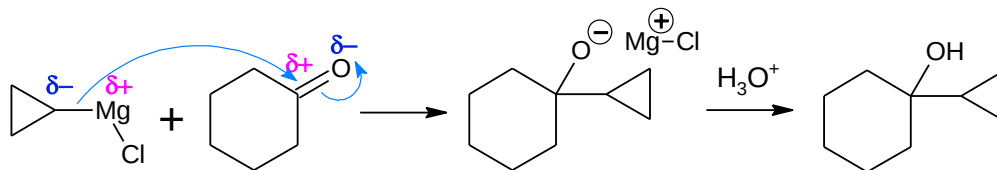
Ответ.



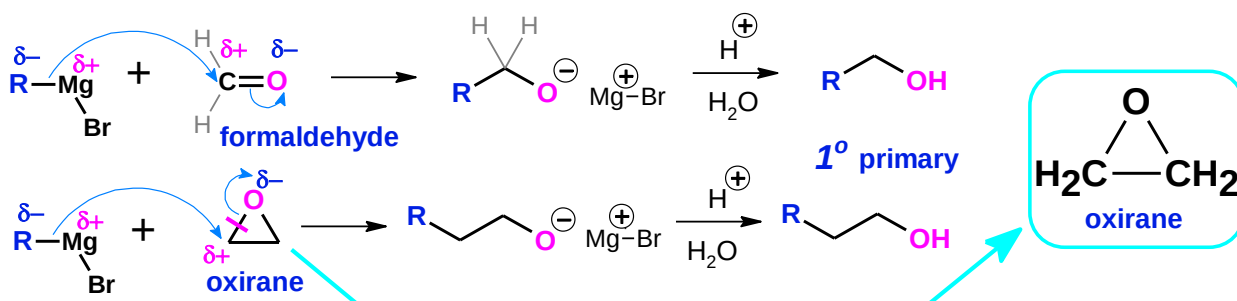
Задача 8. Из какого карбонильного соединения получился следующий спирт?



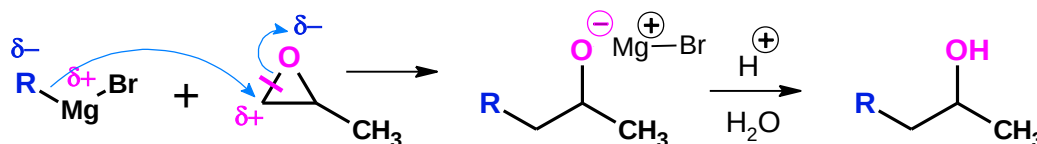
Ответ.



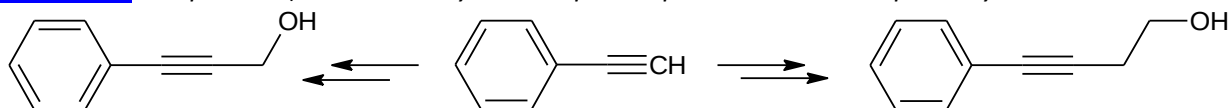
Можно ли синтезом Гриньяра получать первичные спирты? Да, но только строго определенные – содержащие на одну или на две метиленовые (CH_2) группы больше, чем в исходной магнийорганике. **Первичные спирты** можно получить либо из простейшего альдегида – **формальдегида** (метаналь, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), либо из **окси этилена** (оксирана, эпоксида). При этом образующиеся спирты будут содержать соответственно на **один** и на **два атома углерода больше**, чем исходный реактив Гриньяра:



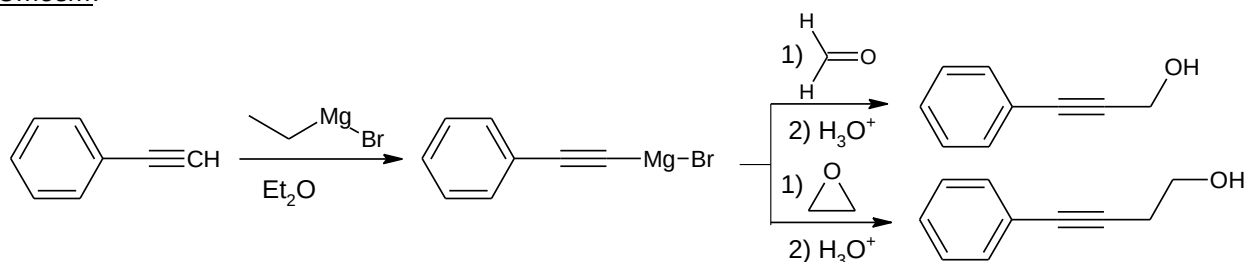
В отличие от **окси этилена** (незамещенного эпоксида), при взаимодействии **монозамещенных эпоксидов** (например, **окси пропилена**) с реактивом Гриньяра образуются не первичные, а **вторичные спирты**. Раскрытие оксиранового цикла идет по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ с атакой нуклеофила R^- по менее замещенному (менее стерически затрудненному) атому углерода:



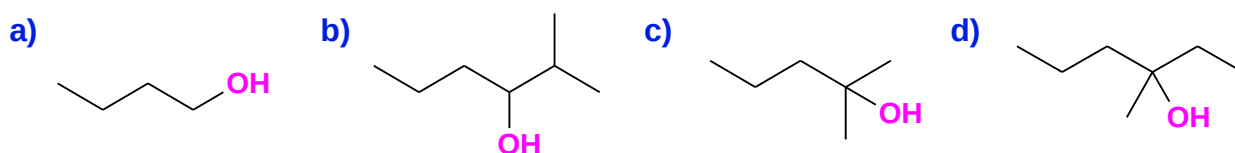
Задача 9. Из фенилацетилена получите 3-фенилпроп-2-ин-1-ол и 4-фенилбут-3-ин-1-ол:



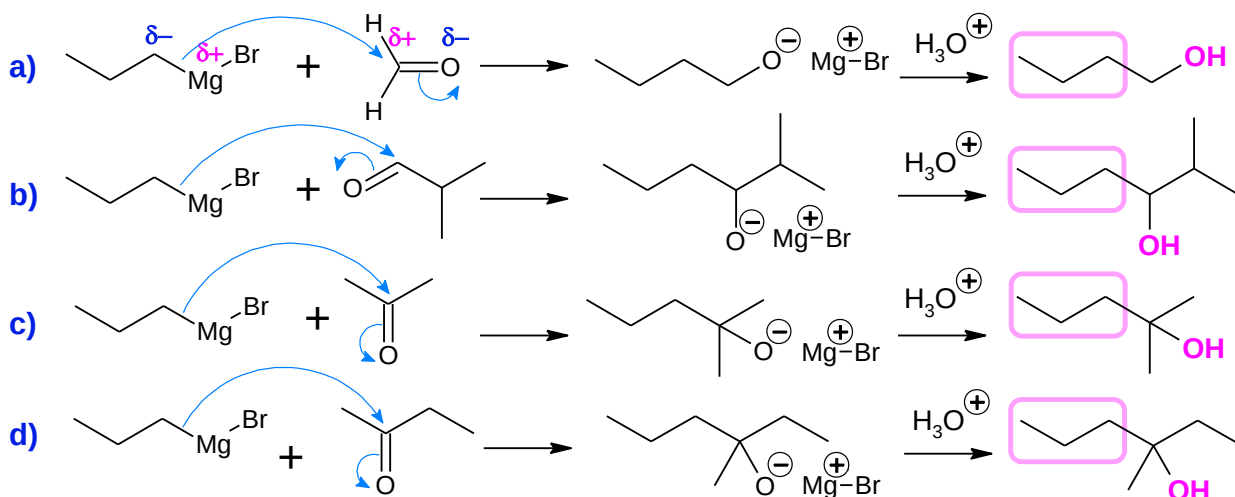
Ответ.



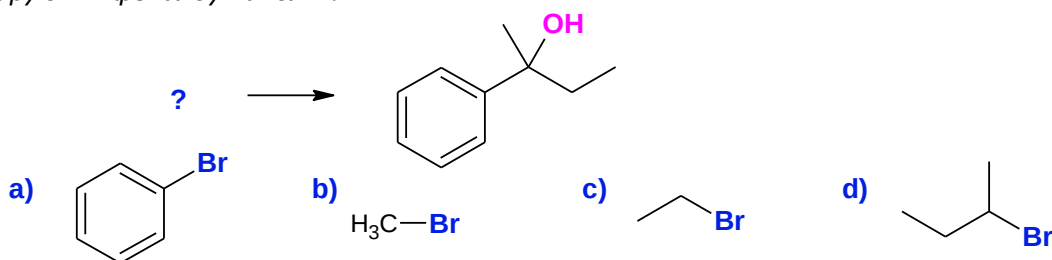
Задача 10. Исходя из **пропилмагнийбромид**, получите по реакции Гриньяра следующие спирты: а) бутанол-1; б) 2-метилгексанол-3; с) 2-метилпентанол-2; д) 3-метилгексанол-3:



Ответ. В молекуле спирта у атома углерода с OH группой ищем пропильный заместитель – он пришел из магнийорганики. Остальное – карбонильное соединение:

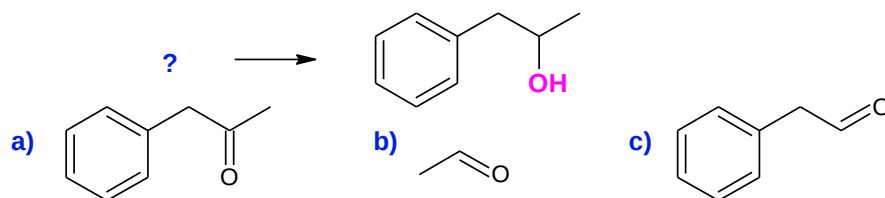


Задача 11. Какое соединение **не** подходит для получения реактива Гриньяра, из которого синтезируют 2-фенилбутанол-2?



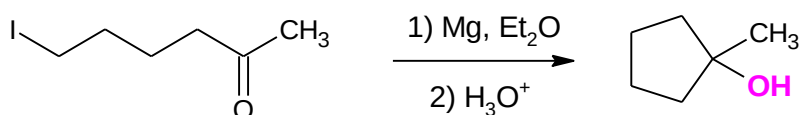
Ответ. д).

Задача 12. Какое карбонильное соединение **нельзя** использовать для получения по реакции Гриньяра 1-фенилпропанола-2?

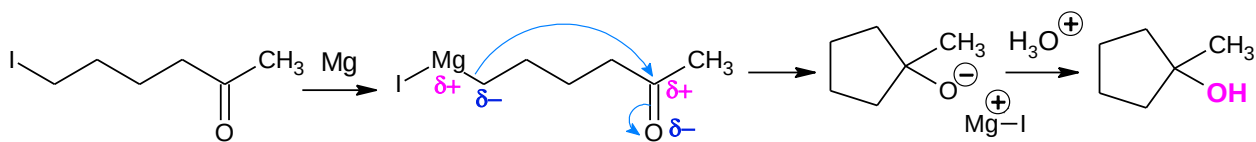


Ответ. а).

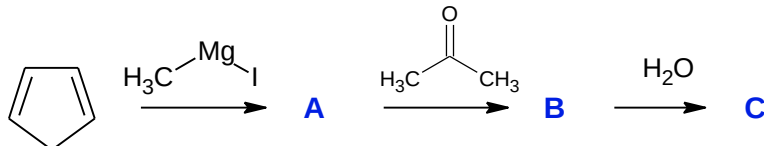
Задача 13. Если 6-йодгексанон-2 обработать магнием в эфире, а затем провести гидролиз в кислой среде, то образуется циклический спирт. Объясните механизм его образования:



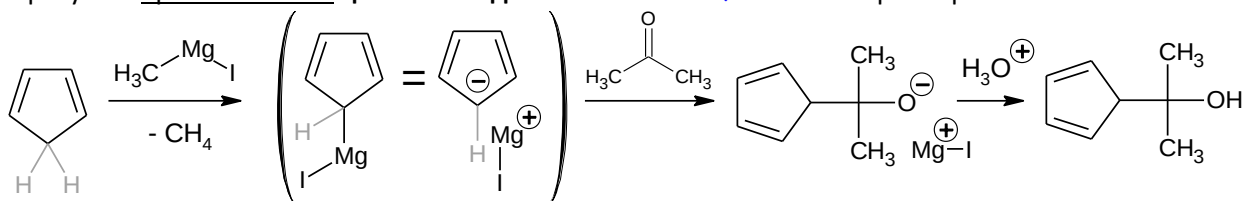
Ответ. Идет внутримолекулярная реакция Гриньяра с образованием циклического спирта:



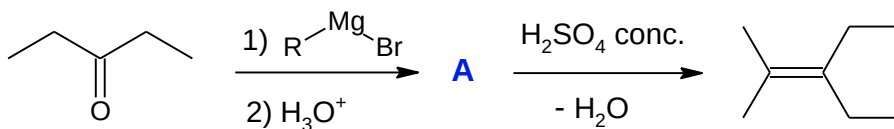
Задача 14. Расшифруйте цепочку превращений:



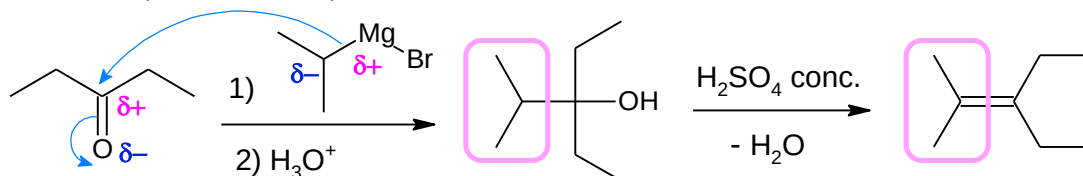
Ответ. Сначала магнийорганика выступает в роли основания (реакция похожа на образование комплекса Йоичи) – отщепление протона от цикlopentadiена идет очень легко, поскольку образуется ароматический цикlopentadiенил-анион. **B → C:** синтез Гриньяра.



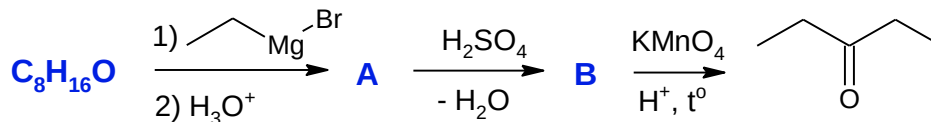
Задача 15. В реакции пентанона-3 с реактивом Гриньяра (с последующим гидролизом) образовался спирт, при дегидратации которого был получен 2-метил-3-этилпентен-2. Какова структура реактива Гриньяра?



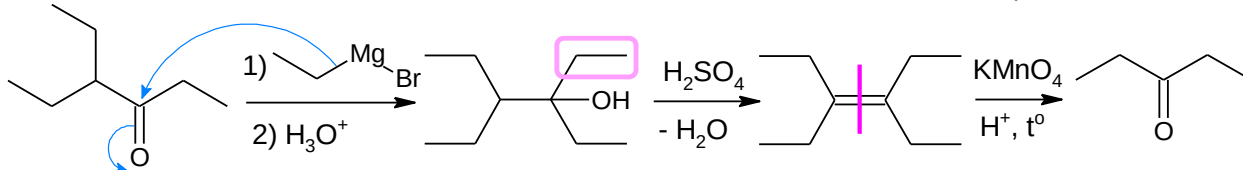
Ответ. Это изопропилмагнийбромид.



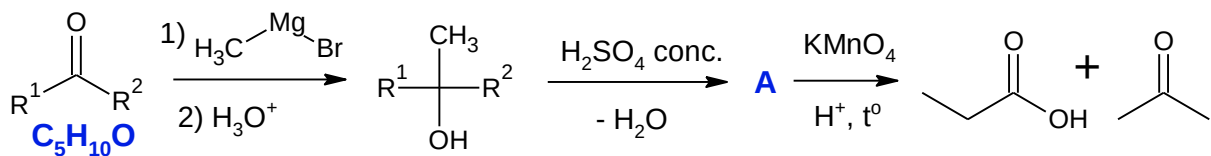
Задача 16. Кетон состава $C_8H_{16}O$ реагирует с C_2H_5MgBr с образованием *спирта*, дегидратация которого дает *алкен*. Окисление последнего в жестких условиях приводит к *пентанону-3* в качестве единственного продукта реакции. Установите строение кетона.



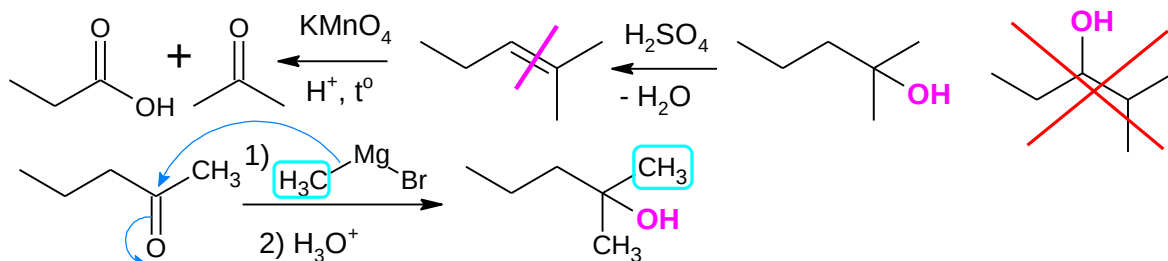
Ответ. Это 4-этилгексанон-3. Начинаем с того, что из осколков окисления собираем *алкен*.



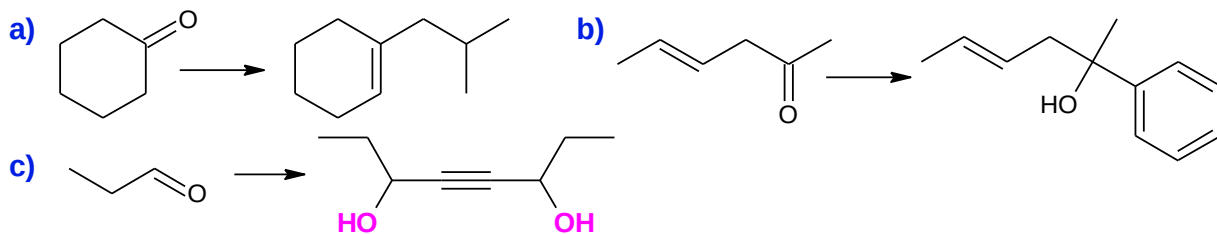
Задача 17. Кетон состава $C_5H_{10}O$ при взаимодействии с CH_3MgI образует *спирт*, последующая дегидратация которого дает *алкен*. Алкен в результате окисления в жестких условиях образует смесь *пропионовой кислоты* и *ацетона*. Определите строение кетона.



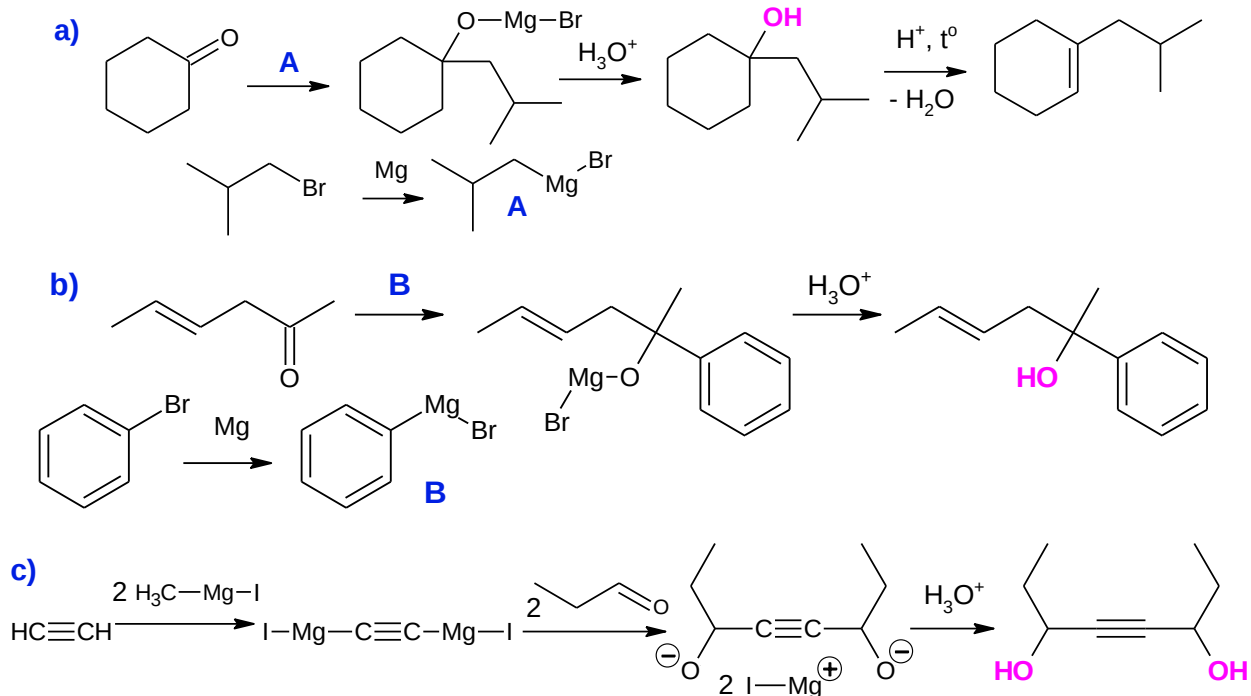
Ответ. Из осколков окисления собираем **алкен**. Из двух **спиртов**, образующих при дегидратации данный алкен, подходит только один (с **CH₃** и **OH** группами у одного и того же атома углерода). Заместитель **CH₃** в спирте в синтезе Гриньяра пришел из магнийорганики:



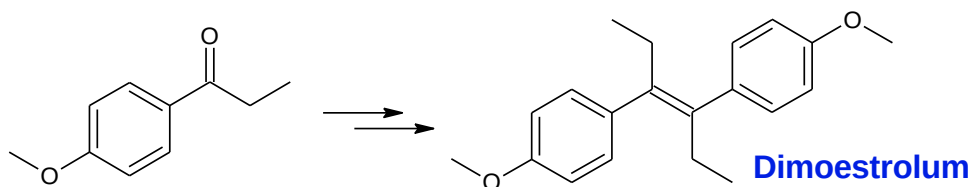
Задача 18. С использованием реактивов Гриньяра осуществите следующие превращения (необходимые реактивы Гриньяра синтезируйте из подходящих реагентов):



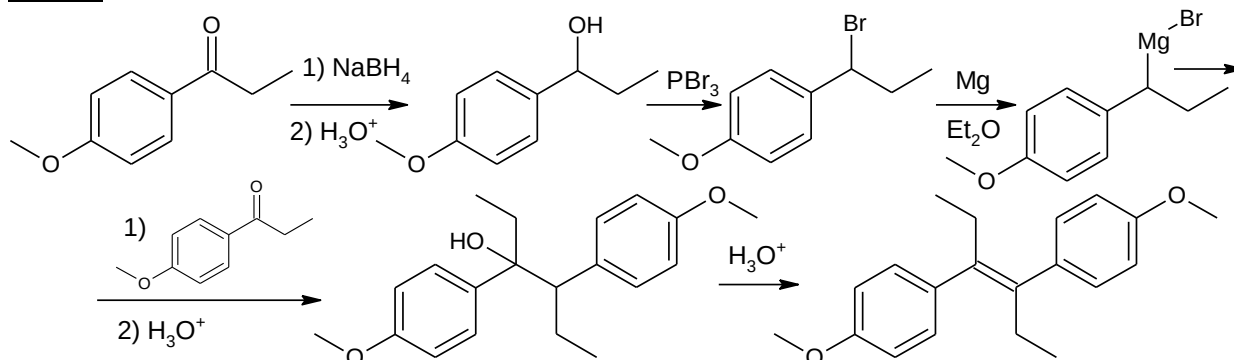
Ответ.



Задача 19. Исходя из 1-(4-метоксифенил)пропано-1 синтезируйте гормон **димэстрол**:

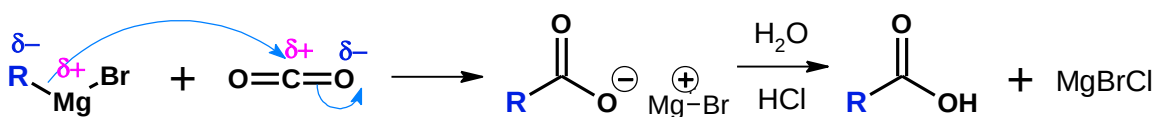


Ответ.

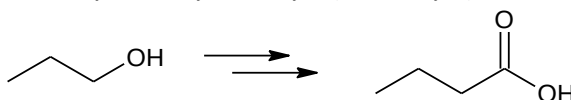


Получение карбоновых кислот магнийорганическим синтезом

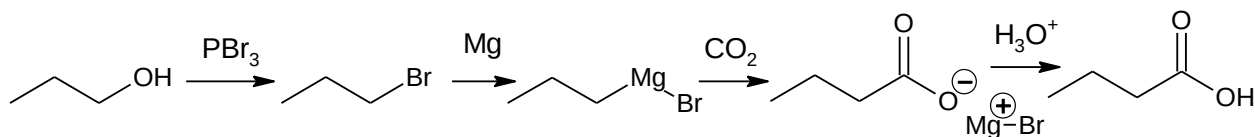
Синтезом Гриньяра можно получать не только спирты. Синтез Гриньяра является одним из популярных методов получения **карбоновых кислот**. В этом случае субстратом служит не карбонильное соединение, а твердый **диоксид углерода** («сухой лёд», CO_2). Фактически происходит **карбоксилирование** реактива Гриньяра – к радикалу R из R-MgHal присоединяется карбоксильная группа COOH . В итоговой карбоновой кислоте R-COOH содержится на один атом углерода больше, чем в исходном реактиве Гриньяра (этот атом приходит из CO_2):



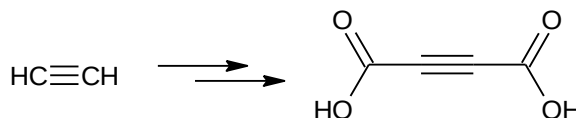
Задача 20. Из пропанола-1 получите бутановую (масляную) кислоту:



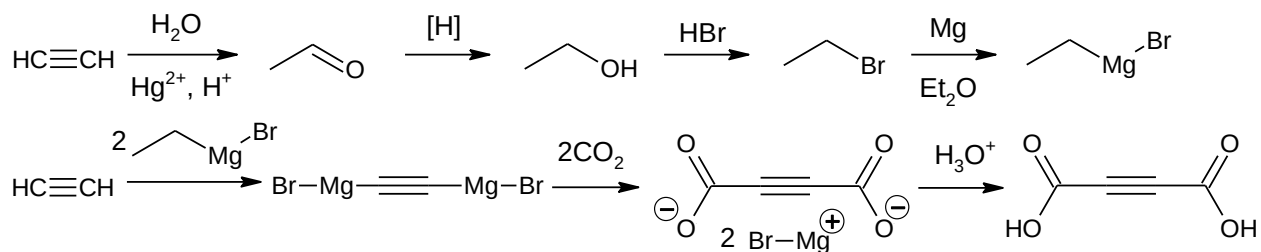
Ответ. Нужно синтезировать реактив Гриньяра из спирта, а затем карбоксилировать:



Задача 21. Из ацетилена и неорганических реагентов получите ацетилендикарбоновую кислоту:



Ответ. Получаем через комплекс Йодича (для его образования нужен EtMgBr), затем карбоксилируем:



Что такое сухой лёд (твёрдый CO₂) и чем он может быть опасен



«Сухой лёд» – это твёрдый **диоксид углерода (CO₂)**; внешне он похож на прессованный снег. В отличие от обычного льда, «сухой лёд» не тает, а сразу испаряется – то есть **сублимируется** (переходит из твердого состояния в газообразное минуя жидкую фазу); отсюда и пошло название «сухой лёд». Температура сублимации сухого льда **–78,5°C** (при нормальном давлении).

Сухой лёд используют для охлаждения продуктов (например, мороженого в переносных контейнерах), получения низких температур в лаборатории, для создания спецэффектов в шоу-индустрии, удаления бородавок в медицине и т.д.

Бросив в пламя кусочки сухого льда, можно быстро потушить горящий бензин. На этом принципе работают **углекислотные огнетушители**.

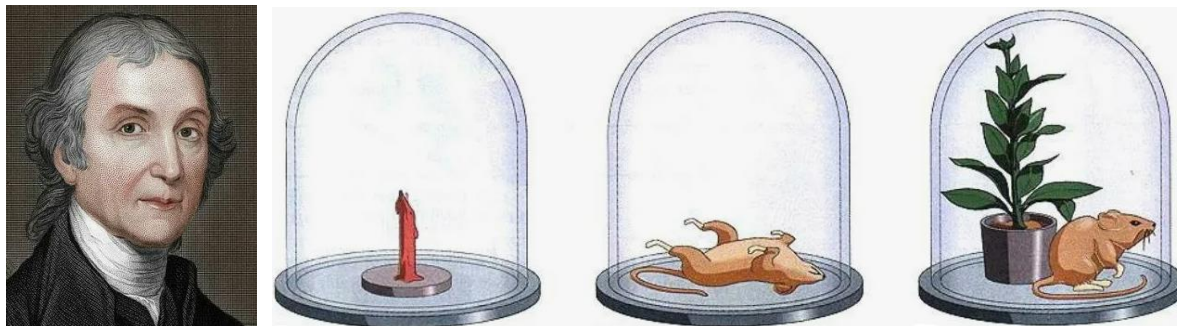
Если кусочек сухого льда бросить в бутылку с водой, закрыть крышкой и взболтать, то получится газированная вода (если льда положить слишком много, бутылка может взорваться). Если сухой лёд просто бросить в воду, то можно наблюдать эффект «кипения» воды, вызванный выделением газа, при этом из-за ускоренной сублимации CO₂ образуются плотные облака тумана.

Вопиющий случай, произошедший не так давно в Москве, заставляет напоминать людям элементарные вещи. В отличие от угарного газа (**CO**), сухой лёд (**CO₂**) нетоксичен и относительно безопасен – но НЕ ДЛЯ ДУРАКОВ!

Сухой лёд можно брать голыми руками, однако длительное (несколько секунд) воздействие может вызвать химический ожог и обморожение. Сухой лёд возгорается в **большой объем углекислого газа**, который **смертельно опасен в закрытых помещениях!!!** На «банной вечеринке» в Москве 28.02.2020 ~~жертвы ЕЭ~~ образованные люди 25-35 лет бросили в бассейн 25 кг сухого льда и радостно туда нырнули. Погибли 3 человека (дурой-блогершей велась прямая трансляция, ролик можно посмотреть в интернете):



Напоминаем, что еще в **1772 году** британский ученый (тогда в Британии они еще были нормальными) **Джозеф Пристли** продемонстрировал свой знаменитый опыт с **мышью и углекислым газом**. С тех пор ничего не изменилось: **В АТМОСФЕРЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ВЫ СДОХНЕТЕ!** Следует помнить, что **CO₂ (M 44 г/моль)** тяжелее воздуха (**29 г/моль**), поэтому **углекислый газ стелется по полу, вытесняя воздух**. При подозрении на попадание в зону с повышенным содержанием **CO₂** надо держать нос как можно выше, а не ниже!



Сухой лёд можно использовать только на открытом воздухе или в хорошо проветриваемых помещениях!!! Превышение ПДК CO₂ вызывает интоксикацию с такими симптомами как (по нарастающей): дезориентация, паника, потеря сознания, кома, смерть.



Модная забава – «Молекулярный бар». Сухой лед и жидкий азот + «поколение ЕГЭ». Ну-ну

Натрийорганические соединения. Реакция Вюрца



Слева – Шарль Вюрц (1817-1884), французский химик. Усов нет, зато какие бакенбарды!

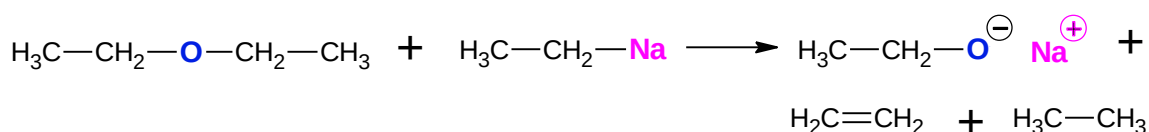
Все **щелочные металлы** легко образуют **металлоорганические соединения**. Наиболее хорошо изучены соединения **Li** и **Na**, а вот соединения **K**, **Rb** и **Cs** изучены слабо.

Натрийорганические соединения получают взаимодействием алкилгалогенидов **Alk-Hal** (обычно бромидов или хлоридов) с металлическим **натрием** в инертных растворителях – как правило, в алканах. Реакцию проводят в атмосфере инертного газа (азота, аргона или гелия) при условиях, исключающих присутствие **H₂O** (влаги), **O₂** и **CO₂**:

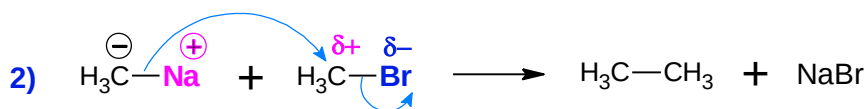
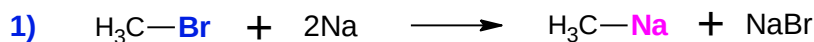


Большой проблемой натрийорганических соединений является их **слишком высокая реакционная способность**. На воздухе они самовоспламеняются, легко реагируют с влагой, и уже при низкой температуре разлагают даже простые эфиры. В настоящее время натрийорганические соединения редко используют в органическом синтезе; на практике их применяют как инициаторы полимеризации 1,3-бутадиена.

Из-за высокой химической активности для натрийорганики **нельзя использовать в качестве растворителей простые эфиры** (в отличие от реактивов Гриньяра). Так, с **диэтиловым эфиром** натриевые производные моментально вступают в реакцию с расщеплением связи C–O:



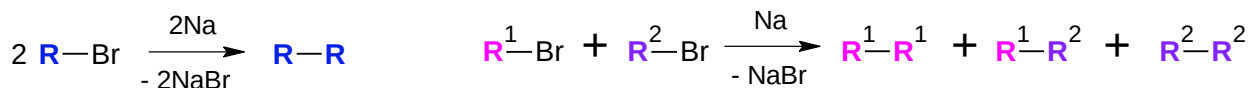
Однако наибольшие трудности вызывает активность натрийорганических соединений по отношению к **R-Hal**. Реакция получения натрийорганики из **R-Hal** и **Na** не останавливается на стадии образования **R-Na**: последний сразу реагирует со второй молекулой **R-Hal**, образуя углеводород **R-R**. Вторая стадия идет как **S_N2-замещение Hal** в молекуле **R-Hal**, а в качестве нуклеофила выступает карбанион **R⁻** из **R-Na**. Поскольку связь натрия с углеродом является практически ионной, натрийорганические соединения изображают в виде ионных пар **R⁻ Na⁺**:



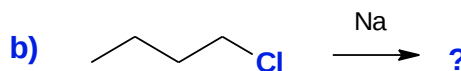
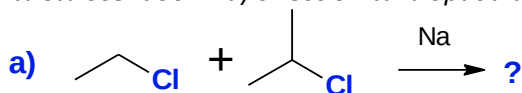
Это и есть знаменитая **реакция Вюрца**, открытая Шарлем Вюрцем в 1855 году. Реакция приводит к удвоению углеродного скелета исходного алкилгалогенида и образованию **алканов симметричного строения**. Выход продукта максимален для первичных алкилгалогенидов (60 %) и минимален для третичных алкилгалогенидов (10 %). Общая схема реакции Вюрца:



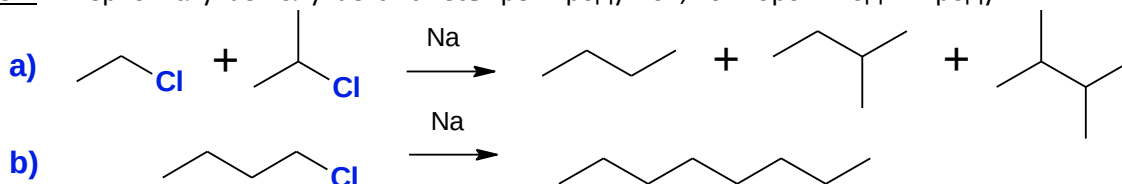
На практике реакцию Вюрца применяют для синтеза **симметричных алканов**. При попытке синтеза **несимметричных алканов** из смеси двух алкилгалогенидов получается смесь всех трех возможных продуктов реакции, что снижает ее препаративную ценность:



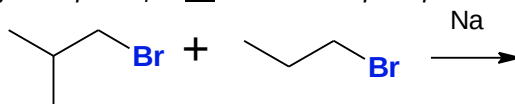
Задача 22. Какие вещества образуются в реакции Вюрца при действии натрия на следующие алкилгалогениды: а) смесь этилхлорида и изопропилхлорида; б) бутилхлорид?



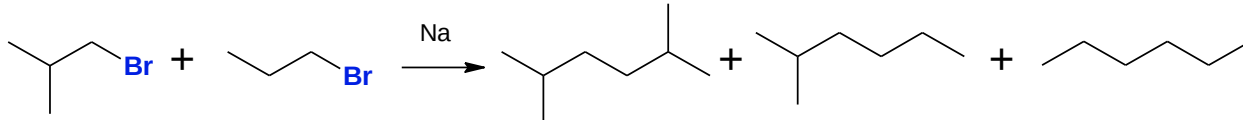
Ответ. В первом случае получается смесь трех продуктов, во втором – один продукт:



Задача 23. Какие углеводороды образуются при действии натрия на смесь изобутилбромида и н-пропилбромида? Почему эта реакция не является препаративно целесообразной?

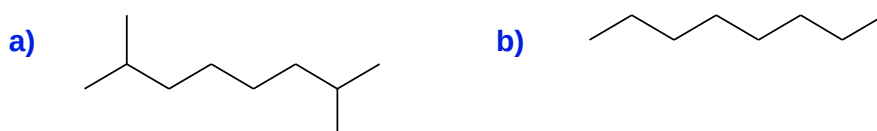


Ответ. Реакцию Вюрца применяют для получения только симметричных алканов, поскольку при взаимодействии двух разных галогеналканов образуется смесь разных углеводородов.



Задача 24. Из каких алкилгалогенидов лучше всего получать по реакции Вюрца:

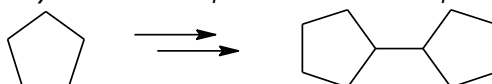
a) 2,7-диметилоктан; b) октан:



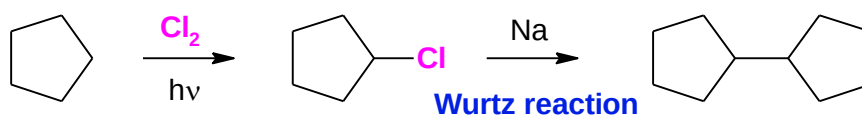
Ответ. Симметричные алканы лучше получать в качестве единственных продуктов реакции:



Задача 25. Предложите схему синтеза дициклопентила из циклопентана.

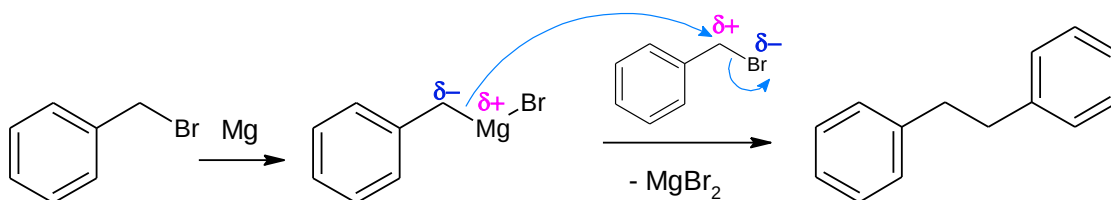


Ответ.

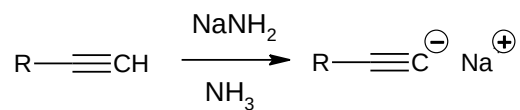


Задача 26. При получении из бензилбромида (C_7H_7Br) магнийорганического соединения (реактива Гриньяра) всегда образуется некоторое количество побочного продукта состава $C_{14}H_{14}$. Что это за соединение?

Ответ. Это продукт удвоения углеродного скелета бензилбромида; он образуется в процессе, аналогичном реакции Вюрца:



Из-за чрезмерной реакционной способности применение натрийорганических соединений обычно ограничено солеобразными веществами типа **ацетиленидов натрия** (которые получают из углеводородов с повышенной СН-кислотностью – алкинов):



Ацетилениды натрия широко применяются в органическом синтезе. Они активно вступают как в реакции нуклеофильного замещения по механизму **S_N2**, так и в реакции нуклеофильного присоединения по C=O группе:

