**Тема: Органічні похідні елементів І групи**

**Теоретичні відомості**

Органічні сполуки елементів першої групи є надзвичайно чутливими до дії вологи і кисню повітря, тому при роботі з ними слід звертати увагу на те, щоб всі деталі приладу, в якому здійснюють синтез, були ретельно висушені. Нижні кінці крапельної воронки і форштоса холодильника не повинні бути занурені занадто глибоко всередину колби і повинні бути добре видно при проведенні реакції.

При наявності свіжонарізаних пластинок металу і дотриманні запобіжних заходів, пов’язаних із вилученням вологи і кисню повітря з реакційної суміші, реакція з галогеновмісними сполуками, як правило, починається негайно після додавання невеликої кількості галогеналкілу або -аріла. При цьому розчин мутніє, розігрівається і починає кипіти. **Додавати відразу велику кількість реагенту не можна, так як реакція може піти занадто бурхливо!** При неконтрольованої реакції ефір і його пари можуть бути викинуті з колби, і виникає небезпека їх загоряння та навіть вибуху. На цей випадок поруч з лабораторної установкою повинні перебувати лазня з холодною водою і вогнегасник. **При нормальному перебігу реакції ефір повинен стікати з** **нижнього кінця форштоса зворотного холодильника окремими краплями, а не бігти струменем.** Частину галогеноорганічних сполук додають з краплинної воронки з такою швидкістю, щоб ефір весь час спокійно кипів. Після додавання всієї кількості галогенопохідних колбу нагрівають для повноти протікання реакції протягом 0,5 - 1 години на теплій водяній бані.

Дуже часто для галогенарилів і вищих галоген-алкілів реакція не починається навіть після тривалого нагрівання реакційної суміші. У таких випадках слід застосовувати активатори, наприклад, кристалічний йод (1-2 кристалики). Якщо реакція не починається навіть після використання активатора, слід відокремити ефірний розчин з металу, промити останній ефіром і почати синтез знову в ретельно просушеної колбі з використанням вільних від вологи і кисню повітря розчинників.

Всі метали першої групи, особливо натрій і калій, а також утворюються металоорганічні похідні, є пожежонебезпечними речовинами, здатними вибухати при контакті з водою і іншими сполуками, тому слід проявляти максимальну обережність і уважність при роботі з ними.

**Експериментальна частина**

**Дослід 1. Методика синтезу метиллітію**

MeI + 2Li → MeLi + LiI

*Реактиви:*

Літій….………………………………………………………………...2,4 г

Йодистий метил…………........................................................................23 г

Ефір діетиловий……………………………….................................200 мл

Хлороформ………………………………………………………..1 мл

Йод

Аргон

У трьохгорлу колбу, забезпечену мішалкою, краплинної воронкою, зворотним холодильником, введенням для аргону, поміщають 100 мл абсолютного ефіру і через широку воронку додають 2,4 г (0,35 моль) дрібно нарізаного літію (літій, попередньо очищений від оксидної плівки, зважують в бюксі, потім ріжуть на невеликі шматочки і кожен шматочок, загорнувши в поліетиленову плівку, розбивають молотком в тонкі пластинки товщиною 2-3 мм), а потім, вийнявши отриману пластину з поліетилену, ріжуть тонкими смужками в зустрічному струмі аргону в колбу з ефіром). Для початку реакції додають 2 мл йодистого метилу, а потім по краплях додають розчин 23 г (0,16 моль) йодистого метилу в 75 мл абсолютного ефіру з такою швидкістю, щоб реакційна суміш рівномірно кипіла. Після закінчення додавання йодистого метилу реакційну суміш кип'ятять при перемішуванні ще 1 годину, потім охолоджують до кімнатної температури і дають відстоятися. Від осаду отриманий розчин метіллітію відокремлюють передавлюванням аргоном в посудину Шленка з фільтруванням через скловату.

Вихід метіллітію 96%.

**Дослід 2. Методика синтезу бутиллітію**

**А:** *n*-BuCl + 2Li → *n*-BuLi + LiCl

*Реактиви:*

Літій….…………………………………………………………………..8 г

Хлористий *н*-бутил…………...................................................................60 г

Пентан (гексан)………………………………....................................340 мл

Вода дистильована

Аргон



У четирьохгорлу колбу ємністю 1 літр, забезпечену механічною мішалкою (1), термометром (3), холодильником (2) і краплинної воронкою (4) з введенням для аргону поміщають 170 мл абсолютного пентану або гексану і 8 г (1,12 моль) дрібнонарізаного літію (див. Синтез метіллітію). Розчин нагрівають до кипіння і при енергійному перемішуванні по краплях протягом 1,5 години додають 60 г (0,5 моль, 68,9 мл) хлористого *н*-бутилу в 170 мл пентану або гексану з такою швидкістю, щоб суміш рівномірно мимовільно кипіла (нагрівання припиняють одразу ж після початку екзотермічної процесу; розчин набуває бузково-сірого відтінку). Після додавання всього хлористого *н*-бутилу суміш кип'ятять ще 1,5 години; охолоджують і залишають на ніч. На наступний день розчин відокремлюють від осаду центрифугуванням або передавлюванням струмом аргону в посудину Шленка і зберігають в аргоні в холодильнику.

Для визначення концентрації бутиллітію беруть 2 мл отриманого розчину і гідролізують його 50 мл дистильованої води, а потім титрують розчин стандартним розчином кислоти з фенолфталеїном (0,1 н. НС1 або H2SO4) - при цьому визначають загальну лужність. Потім 2 мл вихідного розчину виливають в 1 мл чистого хлористого або бромистого бензилу в 25 мл ефіру, через 5 хвилин гідролізують 50 мл дистильованої води і титрують стандартним розчином кислоти з фенолфталеїном; при цьому визначають побічну лужність. Різниця результатів двох титрування відповідає концентрації отриманого розчину *н*-бутіллітія. Отримують 1,9-2,2 нормальний розчин бутиллітію в пентані або гексані.

**Примітка:** Частина літію, що не прореагувала, залишається після реакції. Залишки літію розкладають, переносячи маленькими порціями у великій стакан або баню з водою. Розкладання проводиться під тягою і в окулярах.

**Б:** *n*-BuBr + 2Li → *n*-BuLi + LiBr

*Реактиви:*

Літій….………………………………………………………………...8,6 г

Бромистий *н*-бутил…………................................................................68,5 г

Ефір діетиловий…….………………………....................................300 мл

У трьохгорлу колбу поміщають 8,6 г подрібненого літію і 200 мл ефіру. Пускають мішалку і для початку реакції додають з краплинної воронки близько 30 крапель розчину 68,5 г (0,5 моль) бромистого *н*-бутилу в 100 мл ефіру і охолоджують до температури -35 ° С. Коли реакція починається, розчин трохи мутніє і на літії з'являються блискучі цятки. Залишок розчину бромистого *н*-бутилу додають протягом 1 год при перемішуванні, підтримуючи температуру реакційної суміші близько -30 °С. Після закінчення додавання розчину бромистого *н*-бутилу реакційну суміш перемішують протягом 1-2 годин, поступово піднімаючи температуру до 0 °С. Потім реакційну суміш фільтрують.

Вихід *н*-бутіллітію 95%.

**Дослід 3. Методика синтезу феніллітію**

PhBr + 2Li → PhLi + LiBr

*Реактиви:*

Літій….………………………………………………………………...6,7 г

Бромбензол……….…………................................................................42 мл

Ефір діетиловий …….………………………....................................250 мл



Синтез феніллітія ведуть у трьохгорлій колбі (1), забезпеченій мішалкою (2), краплинної воронкою і зворотним холодильником (3). У колбу поміщають 50 мл абсолютного ефіру і через широку воронку нарізають 6,7 г літію. Для початку мимовільної реакції додають 2 мл нерозведеного бромбензолу, акуратно підігрівають на теплій водяній бані і після того як реакція почалася повільно по краплях додають розчин 40 мл бромбензолу в 200 мл абсолютного ефіру (загальний обсяг бромбензолу 42 мл). Розчин спочатку набуває жовтого, а потім коричневого забарвлення. Якщо реакція довгий час не починається, необхідно додати 1-2 кристалики йоду. Додавання розчину бромбензолу ведуть так, щоб суміш рівномірно кипіла. Після закінчення додавання суміш кип'ятять ще 30 хвилин. Потім охолоджують, дають відстоятися і відокремлюють від осаду. Для визначення нормальності розчину феніллітія використовують метод подвійного титрування з бромистим аллилом або бензилом (аналогічно титрування *н*-бутіллітія). За пропонованою методикою отримують 1,2-1,3 н розчин.

Вихід феніллітія 90-97%.

**Дослід 4. Методика синтезу ферроценіллітію**

(C5H5)Fe(C5H5) + *n*-BuLi → (C5H4Li)Fe(C5H5) + *n*-BuH

*Реактиви:*

Фероцен………………………………………………………………..20 г

Тетрагідрофуран.……………………………......................................50 мл

Ефір діетиловий.……………………………....................................100 мл

Розчин *н*-бутиллітію……………………………………………...0,3 моль

До розчину 20,0 г (0,108 моль) фероцену в 100 мл ефіру і 50 мл тетрагідрофурану додають розчин *н*-бутіллітію, отриманий з 5,5 г (0,794 моль) літію, 35 мл (0,312 моль) хлористого бутилу і 200 мл гексану. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником 3 години, потім відганяють 120 мл розчинника і поступово охолоджують до кімнатної температури. Випадають червоно-помаранчеві кристали, які фільтрують, промивають гексаном і сушать у вакуумі.

Вихід літієвого похідного фероцену становить ≈ 6 г (29%).

**Дослід 5. Методика синтезу ди*ізо*пропіламіду літію**

*n*-BuLi + *i*-Pr2NH → *i*-Pr2NLi + *n*-BuH

*Реактиви:*

Ди*ізо*пропіламін……………………………………………………….20 г

Розчин *н*-бутиллітію 1,9 н………………………………………….116 мл

Тетрагідрофуран.……………………………....................................200 мл

Аргон

У трьохгорлу колбу ємністю 1 літр, продуту аргоном, забезпечену механічною мішалкою, краплинної воронкою з введенням аргону і зворотним холодильником поміщають 20 г (0,196 моль, 27,8 мл) абсолютного диі*зо-* пропіламіну і 200 мл абсолютного тетрагідрофурана. Розчин охолоджують до -20 ° С і по краплях додають 116 мл 1,9 н розчину *н*-бутіллітію. Після додавання всього розчину реакційну суміш перемішують протягом 10 хвилин. Отриманий диі*зо-* пропіламід літію використовують для наступного синтезу відразу ж. Температура розчину не повинна підніматися вище -15 ° С. Розчин не підлягає зберіганню.

**Дослід 6. Методика синтезу дифенілфосфіду літію**

Ph3P + 2Li → Ph2PLi + PhLi

PhLi + *t-*BuCl → PhH + LiCl + CH2=CHMe2

*Реактиви:*

Літій….………………………………………………………………...6,1 г

Трифенілфосфін…………………………...........................................65,6 г

Тетрагідрофуран.……………………………....................................250 мл

*трет*-Бутилхлорид………………………………………………….26,9 мл

Аргон

У трьохгорлу колбу ємністю 500 мл, забезпечену механічною мішалкою, зворотним холодильником і введенням аргону, заповнену аргоном, поміщають 250 мл абсолютного тетрагідрофурану (абсолютування проводять над металевим натрієм з бензофеноном до появи темно-синього насиченого забарвлення, після чого відгон тетрагідрофурану відразу використовують в синтезі). Потім через широку воронку в протитоці аргону нарізають дрібно 6,1 г (0,88 моль) літію і засипають при інтенсивному перемішуванні 65,6 г (0,25 моль) тріфенілфосфіна. Розчин набуває темно-вишневого забарвлення і трохи розігрівається (≈40 °С ). Перемішування проводять при кімнатній температурі 5 годин. Потім реакційну суміш фільтрують від залишків літію через воронку, заповнену на дні скловатою. Всі операції проводять в струмі сухого аргону. Отриманий розчин переносять назад в колбу і повільно по краплях додають еквімолярну кількість 26,9 мл (0,25 моль) *трет*-бутілхлоріду (для видалення феніллітію, що утворився при реакції). Розчин кип'ятять 10 хвилин. Отриманий діфенілфосфід літію використовують відразу в подальших реакціях. Розчин не підлягає зберіганню, так як фосфід літію при зберіганні реагує з тетрагідрофураном, утворюючи дифенілфосфін.

**Дослід 7. Методика синтезу циклопентадиєнілкалію**

2C5H6 + 2K → 2C5H5K + H2↑

*Реактиви:*

Калій….………………………………………………………………..20,0 г

Циклопентадиєн………………………….............................................44 мл

Тетрагідрофуран.……………………………....................................300 мл

Аргон

У трьохгорлу колбу, забезпечену зворотним холодильником, введенням інертного газу і механічною мішалкою, поміщають 250 мл тетрагідрофурана, очищеного від слідів кисню повітря і вологи, і 20,0 г (0,513 моль) металевого калію, порізаного на невеликі шматки. Замінивши введення інертного газу на крапельну воронку, доливають при охолодженні по краплях розчин 44 мл (0,525 моль) циклопентадієну в 50 мл тетрагідрофурана. Перемішування продовжують до припинення виділення водню (близько 2 год). Вихід ціклопентадіенілкалію майже кількісний.

Аналогічно отримують ціклопентадіенілнатрій.