

**В.В. Іщенко  
В.О. Ковтуненко**

**СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ  
МАГНІЙ- ТА ЦИНКОРГАНІЧНИХ  
СПОЛУК**

**Навчальний посібник  
для студентів хімічного та біологічного  
факультетів**

#### Рецензенти

д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України В. П. Хиля,  
д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України Ю. М. Воловенко

Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету  
(протокол № 1 від 20 жовтня 2004 року)

Іщенко В.В., Ковтуненко В.О.

Синтези на основі магній- та цинкорганічних сполук: Навч. посіб. для студентів хімічного та біологічного факультетів. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2004. – 28 с.

Сконцентровано програмний матеріал практичних занять з розділу загального курсу органічної хімії, який описує методи синтезу та хімічні властивості металоорганічних сполук. Показано можливість застосування останніх для синтезу різноманітних представників багатьох класів органічних сполук. Приділено увагу відомій реакції Реформатського, її модифікаціям та можливості одержання з її допомогою  $\alpha$ -карбонових кислот. Детально розглянуто можливі побічні процеси.

© В.В.Іщенко, В.О.Ковтуненко, 2004  
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
ВПЦ "Київський університет", 2004

## 1. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА БУДОВА МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Металоорганічними сполуками називаються сполуки, в яких атом металу безпосередньо зв'язаний з атомом карбону (а не з атомами кисню, нітрогену тощо).

Першу металоорганічну сполуку – діетилцинк – було одержано при спробі синтезувати "вільний етил" обробкою йодистого етилу цинком (Е. Франкланд, 1849 р.). Органічні сполуки цинку широко застосовувалися в синтезах Бутлеровим, Зайцевим, Поповим, Реформатським і Вагнером, згодом їх було замінено магнійорганічними сполуками.

Перше припущення про існування органічних сполук магнію належать П. Барб'є (1899 р.), який при обробці кетону – метилгептанону – йодистим метилом у присутності магнію одержав третинний спирт, що був ідентичний тому, який одержували при обробці цього самого кетону диметилцинком. Звідси Барб'є зробив висновок, що в цій реакції як проміжний продукт утворювалася метильна сполука магнію.

Через рік учень П. Барб'є, В. Гриньяр, показав, що галоїдні алкіли  $RX$  взаємодіють з магнієм у розчині сухого етеру, утворюючи змішані магнійорганічні сполуки  $RMgX$ , які можна використовувати в найрізноманітніших синтезах. Ці, відкриті Гриньяром (1900 р.), легкодоступні металоорганічні сполуки набули такого широкого застосування в органічному синтезі, що за їх відкриття йому в 1912 р. було присуджено Нобелівську премію, а самі речовини дістали назву реактивів Гриньяра.

Металоорганічні сполуки поділяються на три групи:

1. Сполуки металів, які належать до головних груп періодичної системи. Вони відрізняються легкістю одержання та порівняно високою стійкістю. Відомі органічні сполуки всіх елементів головних груп.
2. Сполуки перехідних металів. Вони значно менш стійкі, не настільки численні та менше вивчені, ніж сполуки металів головних груп. Виключенням є органічні сполуки трьох елементів другої підгрупи  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Hg$ , які подібні за своєю стійкістю до сполук елементів головних груп. В атомах цих трьох елементів усі внутрішні орбіти зайняті електронами так само, як і в елементів головних груп.
3. Комплексні сполуки металів та ациклічних алкенів і ароматичних сполук (типу ферроцена). У цих сполуках зв'язки карбон – метал утворюються внаслідок заповнення  $d$ -орбіт металів  $\pi$ -електронами подвійних зв'язків або ароматичних секстетів.

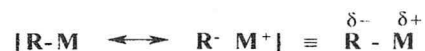
Металоорганічні сполуки містять зв'язок метал – карбон, який залежно від природи розчинника, лігандів та атому металу може бути: іонним, ковалентним або координаційним.

Іонні сполуки утворюють електропозитивні лужні та лужноземельні метали. Більшу частину сполук цієї групи становлять натрій- та калійорганічні сполуки. Літійорганічні сполуки посідають проміжне місце.

Серед органічних сполук з переважно ковалентним метал-карбонним зв'язком найбільшого значення набули сполуки магнію, кремнію, бору, міді, селену, титану. Важливу роль відіграють також металорганічні сполуки талію, ртуті, алюмінію, олова, кадмію та цинку.

Особливо цікавими, зокрема для промислових процесів, є представники другої групи – комплекси перехідних металів з  $\pi$ -зв'язком метал – карбон. За участю цих комплексів були розроблені нові методи синтезу сполук з ациклическим (наприклад, через паладієві комплекси), а також циклічним (через комплекси нікелю та кобальту) карбонними скелетами.

У термінах теорії резонансу металоорганічні сполуки можна зобразити такими резонансними структурами, в яких крайніми випадками виступають чисто іонні та ковалентні зв'язки.



Якщо домінуючою є резонансна структура, зображена ліворуч на цій схемі, то зв'язок вважається ковалентним. Якщо основною є резонансна структура, зображена праворуч, то зв'язок вважається іонним.

Завдяки тому, що метали – це електропозитивні елементи, зв'язок карбон – метал завжди має значну частку іонного характеру.

Рівень ковалентності зв'язків карбон – метал визначається положенням металу в періодичній системі та залежить від його відносної електронегативності, тобто від здатності відтягувати чи утримувати біля себе електрони. Лайнус Полінг запропонував напівкількісну шкалу, в якій кожен елемент дістав своє значення електронегативності (табл. 1).

Таблиця 1. Електронегативність деяких елементів

IA	IIA	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.2								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.7	P 2.1	S 2.4	Cl 2.8
K 0.8	Ca 1.0	Cu 1.9	Zn 1.6		Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.7
		Ag 1.9	Cd 1.7		Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.0	I 2.2
Cs 0.7			Hg 1.9	Tl 2.0	Pb 1.6	Bi 1.7		

Коли два елементи з відмінною електронегативністю зв'язуються, зв'язок стає полярним, а центр підвищеної електронної густини локалізується на тому з атомів, який має вищу електронегативність. Чим більша різниця електронегативності, тим полярнішим є зв'язок. Але електронна структура зв'язку залежить не лише від відносної електронегативності, а ще й визначається ефективністю орбітальних перекривань. Наприклад, валентні електрони лужних металів значною мірою дифузні та їхнє перекривання з іншими орбіталями не досить ефе-

ктивне. І незважаючи на те, що різниця в електронегативності літію та карбону й карбону та флуору однакова (1,5), зв'язок літій – карбон є майже іонний, а зв'язок карбон – флуор – ковалентний.

Металорганічні сполуки лужних металів можна розглядати як прості іонні солі, в яких лужний метал – це катіон, а органічний аніон – карбаніон.

Іонний характер алкіллітійових, алкілнатрієвих та алкілкалійових сполук демонструють їх структури. Метилкалій показує майже класичну солеподібну поведінку. Його кристалічна структура нагадує структуру кухонної солі NaCl; кожен іон калію симетрично оточений шістьма метильними аніонами.

Особливості електронної будови металорганічних сполук відбиваються на їхніх фізичних характеристиках. Наприклад, близькі до іонних сполук прості алкільні похідні натрію, калію, рубідію та цезію – нелеткі, тверді речовини, нерозчинні в бензолі та інших органічних розчинниках.

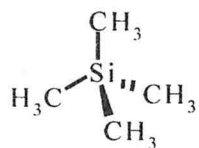
На противагу, металоорганічні сполуки з ковалентно зв'язаним металом – це леткі рідини або тверді тіла, що різняться своїми низькими температурами кипіння та плавлення. Сполуки такого типу розчинні в етері, вуглеводнях та сірководнеці, причому як індивідуальні речовини, так і їхні розчини не проводять електричного струму.

Реакційна здатність металоорганічних сполук зростає із збільшенням іонності зв'язку карбон – метал. Тому природно, що натрій- та калійорганічні сполуки – це найбільш реакційноздатні металоорганічні сполуки. Вони легко займаються на повітрі, бурхливо реагують з водою та діоксидом карбону. І навпаки, ковалентні сполуки типу ртутьорганічних  $(CH_3)_2Hg$  значно менш реакційноздатні, відносно стійкі на повітрі, розчинні в неполярних розчинниках і дуже токсичні. Саме ці властивості є причиною, що роблять ртутьорганічні сполуки надзвичайно небезпечними для навколишнього середовища.

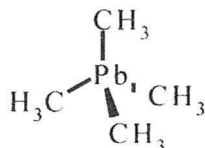
Разом з тим, аналог ртуті в періодичній системі – кадмій у металоорганіці поводить себе інакше. Наприклад, кадмійорганічні сполуки мають значно меншу термічну стабільність, ніж інші металорганічні сполуки – похідні елементів другої групи. З алкілпохідних кадмію лише диметилкадмій може зберігатися деякий час. Вищі гомологи швидко розкладаються вже при кімнатній температурі, особливо під впливом світла.

Відомі два типи купруморганичних сполук. Перші з них (прості купрумалкілі) погано розчинні в органічних розчинниках, якщо тільки не утворюють комплексів з такими лігандами, як триалкілфосфіни. Інші (їх називають літїдиалкілкупрати) досить стійкі та добре розчинні в етерах.

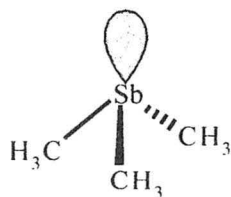
У сполуках металів IV та V груп (елементи Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi) спостерігається тенденція бути ближче до карбону за електронегативністю, ніж у металів I–III груп, що робить зв'язок карбон – метал не таким полярним. Будову металорганічних сполук з менш полярними зв'язками встановити простіше. Ці органометалічні сполуки досить схожі за властивостями на типові органічні сполуки – мають цілком певну будову, конкретні властивості. Наприклад, тетраметилсилан і тетраметилплумбум схожі за структурою на неопентан. Метал у кожному випадку має тетраедричну геометрію  $sp^3$ -гібридизації та утворює ковалентні зв'язки з чотирма метильними групами.



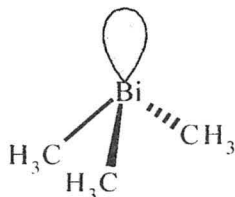
Тетраметилсилан,  $T_{\text{кип}} 26,5^\circ\text{C}$



Тетраметилплумбум,  $T_{\text{кип}} 110^\circ\text{C}$



Триметилстибій,  $T_{\text{кип}} 80,6^\circ\text{C}$



Триметилбісмут,  $T_{\text{кип}} 110^\circ\text{C}$

Триметилстибій і триметилбісмут мають пірамідальну структури, у вершинах якої знаходяться неподілені електронні пари, подібно до того, як це спостерігається в амоніаку. Таким чином, яскраво виражений іонний характер мають натрій- та калійорганічні сполуки. Уже навіть у літійорганічних сполук ковалентний характер виражений значно виразніше. З менш електропозитивними металами, такими як Be, Mg, V чи Al, зв'язок карбон – метал є полярним і хоча б частково ковалентним. Те, що металоорганічні сполуки мають лише частково ковалентні зв'язки метал – карбон свідчить про те, що атом металу не має своєї звичайної заповненої валентними електронами оболонки. Розглянемо на прикладі будови триметилалюмінію (див. рис. 1). Атом алюмінію має шість електронів у валентному шарі, хоча намагається використовувати всі свої чотири орбіти для зв'язку. Вільна орбіта  $sp^3$ -гібридизованого атому карбону, заповнена в метильній групі, перекривається з двома орбітами алюмінію (також  $sp^3$ ). При цьому утворюється трицентровий зв'язок (C–Al–C) вигнутої форми, який забезпечений лише двома електронами (рис. 1, b). Отже, кожен зв'язок Al–C здійснюється в середньому лише одним електроном. Така нестача електронів зумовлює димеризацію триметилалюмінію (рис. 1, b). Відомо, що триметилалюміній існує як димер навіть у газовій фазі, в якому два атоми алюмінію пов'язані між собою двома метильними групами (рис. 1, a). Зв'язування в димері реалізується за рахунок двох метильних містків, кожен з яких утворює трицентрові зв'язки з двома атомами металу. На основі такої структури можна пояснити дивні на перший погляд кути зв'язків ( $\text{Al–C–Al} \approx 70^\circ$ ,  $\text{C–Al–C} \approx 110^\circ$ ): орбіталі не лежать уздовж лінії, що з'єднує атомні центри, а спрямовані таким чином, що не лише атом карбону, але й атом алюмінію стають тетраедричними.

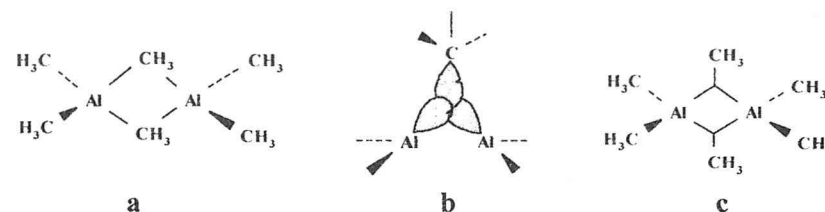


Рис. 1. a – димер триметилалюмінію; b – три орбіталі перекриваються, утворюючи молекулярну орбіталь, що містить два електрони; c – структура, що демонструє символ  $\triangle$  трицентрового двоелектронного зв'язку

Довжини зв'язків метал – карбон, які охоплюють місткові атоми карбону, більші за довжини традиційних двоцентрових зв'язків, що можна побачити при зіставленні даних для K, Pb, Mg та Al у наведеній нижче табл. 2.

Таблиця 2. Довжини зв'язків метал – карбон у металоорганічних сполук за даними рентгеноструктурного аналізу

Метал	Розраховано	Знайдена довжина зв'язку в нм			
	2-центрові*	$\sigma$ 2-центрові	$\sigma$ 3-центрові	$\sigma$ 4-центрові	$\pi$ -найкоротші
Li	0,200	0,219	0,221–0,228	0,218–0,241	0,213–0,234
Na	0,234	0,249	–	–	0,264–0,283
K	0,280	0,255	–	0,322	0,304–0,316
Rb	0,293	0,298	–	0,336	–
Cs	0,312	–	–	0,353	–
Be	0,166	–	0,193	–	–
Mg	0,213	0,209–0,220	0,222–0,226	–	0,226–0,250
Al	0,202	0,195–0,199	0,224	–	0,210

\*Значення, розраховані додаванням ковалентного радіуса карбону (0,077 нм) до ковалентного радіусу металу.

Подібні місткові структури зустрічаються і в алкільних сполуках берилію та магнію. Але якщо берилієві сполуки часто досить токсичні й не мають великого значення в органічній хімії, то Mg-органічні сполуки надзвичайно важливі та поширені в органічному синтезі. Тому їх розглянемо детальніше.

Уже на перших кроках дослідження Mg-органічних сполук було встановлено, що реактиви Грин'єра мають C–Mg ковалентний зв'язок, але поляризований так, що на атомі карбону з'являється додаткова електронна густина. Зв'язок магній – галоген через більшу електронегативність галогену в порівнянні з карбоном наближається до іонного, тобто на атомі магнію є значний дефіцит електронної густини, що зумовлює, з одного боку, здатність молекули реактиву Грин'єра координуватися атомом магнію з молекулами розчинників, які мають нуклеофільні властивості, а з іншого боку – утворювати димери.

Діалкілмагнієві сполуки існують як полімерні структури (рис. 2, a) у твердій фазі або в вуглеводневих розчинниках.

Містковий трицентровий двоелектронний зв'язок доповнює електронний октет навколо кожного атому магнію у полімері. Ці сполуки розчинні в розчинниках типу етеру, тому що мономерні діалкілмагнієві сполуки координуються з

двома етерними оксигенами (рис. 2, b). У цих структурах доступність неподіленої електронної пари оксигену задовольняє вимоги трицентрового двоелектронного зв'язку для доповнення октету для магнію.

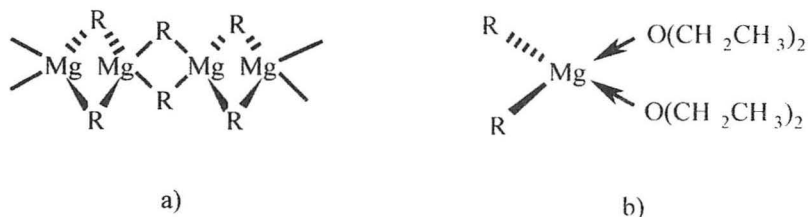


Рис. 2. а – діалкілмагнієвий полімер; б – діалкілмагній координується з двома молекулами етеру (стрілочкою показано донорно акцепторний чи координаційний зв'язок)

При концентруванні етерних розчинів реактиву Гриньяра можна дістати етерати, які вже далі досить важко втрачали етер навіть при нагріванні у вакуумі. У більшості випадків цим етератам відповідала емпірична формула  $\text{RMgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Для окремих етератів (наприклад, фенілмагнійброміду) було зроблено навіть рентгеноструктурний аналіз, який виявив, що цей діетерат має структуру неправильного тетраедра, у центрі якого знаходиться атом магнію. Суттєво, що відстані між атомом магнію й атомами оксигену молекул етеру досить малі, що свідчить про міцність цих ковалентних зв'язків побудованих за принципом донорно-акцепторних. А відстані між атомами магнію та галогену в структурі для сусідніх молекул, навпаки, настільки великі, що можна цілком виключити можливість утворення димеру. Отже, у твердому стані реактив Гриньяра – мономерний діетерат.

Іншу будову Mg-органічні сполуки мають у розчині. Ебуліоскопічне визначення, проведене з їхніми етерними розчинами А.П. Терентьевим, дало змогу встановити, що реактив Гриньяра в етерних розчинах має подвоєну молекулярну масу. Згодом було підтверджено, що значна частина розчиненого в диетилловому етері реактиву Гриньяра є димерною, причому ступінь асоціації зростає зі збільшенням концентрації розчину.

При додаванні ж діоксану до етерного розчину реактиву Гриньяра висаджується галогенід магнію, а в розчині ідентифіковано виключно  $\text{R}_2\text{Mg}$ , (у розчині вже не може міститися  $\text{RMgX}$ , оскільки в ньому немає галогеніду). Пояснюючи ці результати в 1939 р. В. Шленк висловив припущення, що в розчині встановлюється рівновага:



Але в спеціальних експериментах було доведено, що така рівновага насправді не існує. Адже якщо приготувати розчин з рівних молярних кількостей  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$  та  $\text{Mg}^{28}\text{Br}_2$  і додати діоксан, то весь мічений магній залишиться в осаді ( $\text{Mg}^{28}\text{Br}_2$ ), тобто між частинками ізотопний обмін не відбувається. Узагальнення цих експериментів привело до висновку, що розчин магнійорганічної сполуки не містить у помітних концентраціях частинок  $\text{RMgX}$ , а насправді є динамічною системою, що складається з різних частинок, взаємне перетворення яких згідно з модифікованою схемою рівноваги Шленка відображено на рис. 3 (усі частинки, що беруть участь у рівновазі, сольватовані. Для спрощення схеми молекули розчинника не вказані).

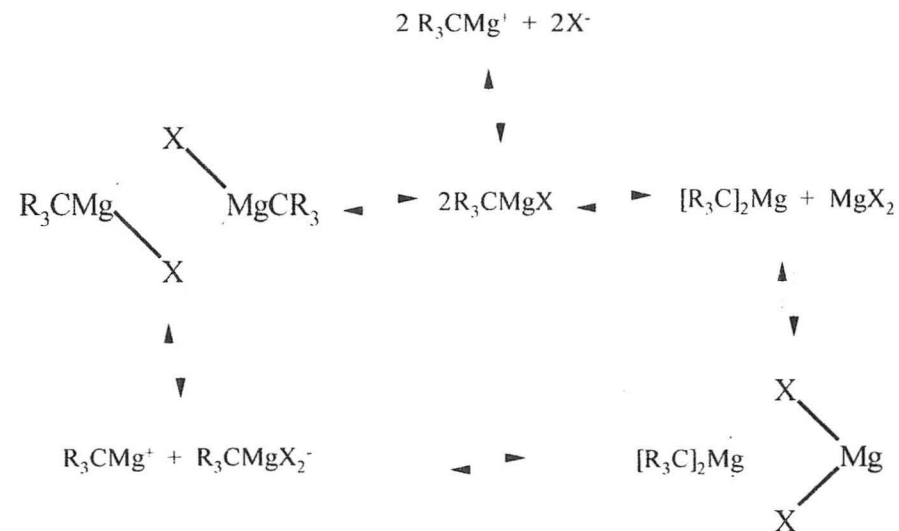
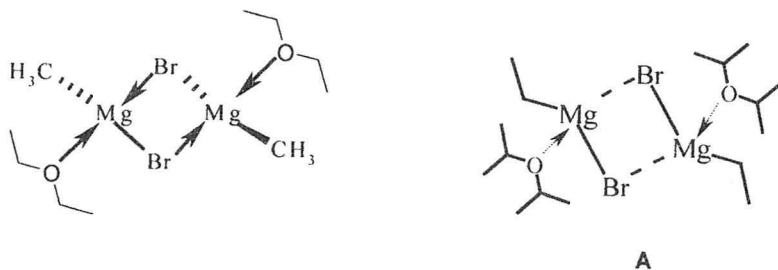


Рис. 3. Модифікована схема рівноваги Шленка

Цікаво, що для деяких R методом ЯМР можна розрізнати хімічні зсуви в радикалі для сполук  $\text{R}_2\text{Mg}$  та  $\text{RMgX}$ . Це відкрило шлях до визначення концентрацій  $\text{R}_2\text{Mg}$  та  $\text{RMgX}$  у рівновазі Шленка. Проведені дослідження показали, що на стан рівноваги помітно впливає природа радикала R та розчинник. Наприклад, якщо в етерних розчинах звичайні арилмагнійгалогеніди домінують, то в ТГФ їх домінування відносно  $\text{Ar}_2\text{Mg}$  не таке виразне. Щодо алкілмагнійгалогенідів, концентрація  $\text{AlkMgX}$  як домінуючої форми реагенту в розчині, послідовно падає при заміні триетиламіну на етер, етеру на ТГФ. У випадку алкілмагнійїодидів переважному утворенню мономерних частинок сприяють низькі концентрації і сильні донорні розчинники, тоді як для відповідних хлоридів за високих концентрацій у слабодонорних розчинниках характерні асоціати. Концентрації іонів низькі. При низьких температурах, особливо у присутності сильних донорів електронів, швидкості обміну між різними частинками досить низькі, їх можна окремо виявити методами спектроскопії ЯМР.

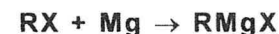
У розбавлених етерних розчинах (приблизно 0,1 моль/л), реагенти Гриньяра існують як мономери, в яких кожен атом магнію координований з двома молекулами розчинника. Їхня структура схожа на структуру б з рис. 2. Але рівновагу можна зсунути в бік  $\text{Et}_2\text{Mg}$  шляхом повного видалення етеру чи додаванням діоксану. Проте в більш концентрованих розчинах (0,5-1 моль/л) реагенти містяться, в основному, у вигляді димерів з двома містковими атомами бромю. За даними рентгеноструктурного аналізу, твердий  $\text{EtMgBr}$ , координований з ди-ізо-пропіловим етером чи триетиламіном, має структуру А.



У цій структурі кожен атом магнію набуває свій октет додатковою координацією з одним атомом броміду з реагенту  $\text{RMgBr}$  та етерного кисню. Містковий зв'язок у цій структурі робить ефективним використання додаткової вільної пари електронів доступної від галогену. Зазначимо що містковий бром при цьому не включається в трицентровий двоелектронний зв'язок, оскільки кожний зв'язок магній – бром має окрему пару електронів.

## 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ МАГНІЙ- ТА ЦИНКОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

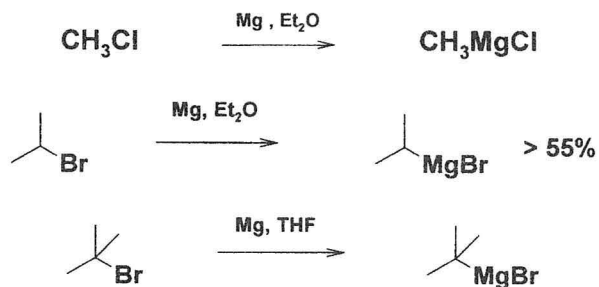
Загальні способи синтезу металоорганічних сполук не дуже численні, проте є шляхи їх варіювання в кожному окремому випадку. Так, наприклад, практично єдиним методом добування магній- та цинкорганічних сполук є безпосередня взаємодія алкіл- чи арилгалогенідів з металічним магнієм,



хоча ще донедавна механізм цієї реакції був майже невідомим. Нині основні риси цієї реакції з'ясовано. Механізм реакції полягає, очевидно, у перенесенні електрона від металу до атома галоїду, що перетворюється при цьому в іон; вільний радикал, що одержується, з'єднується з іншим атомом металу або з тим самим, якщо метал двовалентний. Участь у цій реакції вільних радикалів передбачалась і раніше, але експерименти з міжмолекулярними та інтрамолекулярними пастками радикалів, а також результати дослідження за допомогою методу хімічної поляризації ядер (ХПЯ) остаточно довели, що магнійорганічним сполукам передують утворення вільнорадикальної пари, тобто реагенти Гриньяра утворюються через радикальні алкільні інтермедіати.

Область застосування цієї реакції надзвичайно широка. Практично всі алкіл- чи арилгалогеніди, за виключенням фторидів, можуть реагувати з магнієм, утворюючи реагенти Гриньяра. Реакційна здатність  $\text{R-X}$  зменшується в ряду  $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$ . Найенергійніше реагують з магнієм алкілйодиди, але кращі виходи одержують з алкілбромідами й особливо з алкілхлоридами. Найбільш реакційноздатні іодиди для добування реагентів Гриньяра використовуються рідко, так як вони більш дорогі, а їх утворення супроводжується побічними реакціями (наприклад, реакція Вюрца). Але ароматичні гриньярові реагенти одержують звичайно з арилйодидів або арилбромідів, тому що арилхлориди вступають у реакцію лише за температур вище  $100^\circ\text{C}$ .

Магнійорганічні сполуки у випадку первинних та вторинних аліфатичних хлоридів і бромідів утворюються легко. Галогеналкіли більш реакційноздатні, ніж галогенарили.



Слід зазначити, що галогенпохідні жирного, аlicиклічного та ароматичного рядів, з яких одержують реактиви Гриньяра, не повинні мати замісників, що здатні реагувати з цим реактивом. У молекулі галогенпохідного можуть бути етерні та третинні амініні групи, але не при тому ж атомі карбону, при якому знаходиться галоїд, і не сусідньому. Єдиним виключенням є естери  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот.

Важливу роль у процесі відіграє розчинник. Різноманітні реактиви Гриньяра можуть бути добути в діетиловому етері (це найпоширеніший розчинник), а у випадку менш активних галогенідів, таких як алкілфториди, вінілгалогеніди й арилхлориди, використовують або тетрагідрофуран (ТГФ), який краще координує центральний атом, або більш висококиплячі етери, наприклад, дипропіловий, дибутиловий, ди-ізо-аміловий і гліми. У ТГФ легко отримуються магнійорганічні сполуки навіть з бромистого вінілу та інших подібних ненасичених галоїдних сполук (Х. Норман, 1957 р.).

Взаємодію металевого магнію з алкілгалогенідами можна проводити також у середовищі вуглеводнів, наприклад, у бензолі, толуолі, петролейному етері, хоча утворювані реактиви Гриньяра не дають з цими розчинниками адуктів і не розчиняються в них. Гомогенні розчини діалкілмагнійгалогенідів, що нерозчинні в алканах, можна одержати в ароматичних вуглеводнях, додаючи еквімолярну кількість третинного аміну, наприклад, триетиламіну. В основі такої здатності аміну криється його комплексоутворення з атомом магнію, подібне з описаним щодо етерів.

Незважаючи на те, що ще в 1904 р. Тищенко показав, що як донорні розчинники третинні аміни можуть замінювати етери, але як розчинники для приготування Mg-органічних сполук широкого застосування вони не набули. Етери, відмінні від діетилового, також використовуються епізодично.

Етери для приготування реактивів Гриньяра мають бути вільними від слідів вологи та спирту (так звані абсолютні етери). Але останні при зберіганні на повітрі, як і більшість аліфатичних етерів, утворюють нестійкі пероксиди, які навіть у невеликих кількостях дуже небезпечні, оскільки можуть вибухати при очищенні перегонкою, яку зазвичай проводять після екстракції етером.

Присутність пероксидів виявляється за червоним забарвленням, яке з'являється при струшуванні етеру з водним розчином солі Мора (залізоалюмінієві галуни) та тиоціанату калію; пероксид окиснює іон двовалентного заліза ( $\text{Fe}^{2+}$ ) до тривалентного ( $\text{Fe}^{3+}$ ), який реагує з тиоціанат-іоном, даючи характерне криваво-червоне забарвлення.

Пероксиди можна видалити з етерів різними методами, наприклад, промиваючи етер розчинами солей двовалентного заліза, які відновлюють пероксиди. Крім того, так званий абсолютний етер добувають перегонкою звичайного етеру над концентрованою сірчаною кислотою, яка не тільки видаляє воду і спирт, але й пероксиди, із наступним збереженням етеру над металевим натрієм. Ди-ізо-аміловий етер рекомендують переганяти декілька разів над металевим натрієм.

Діетиловий етер дуже леткий та вибухонебезпечний. Тому при роботі з ним потрібно бути надзвичайно обережним і обов'язково дотримувати правил техніки безпеки й відповідних запобіжних заходів.

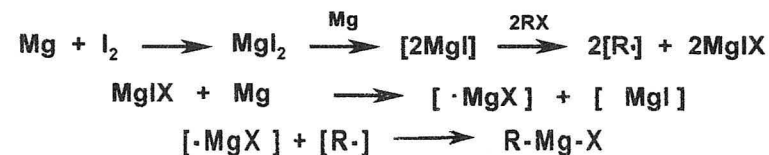
Етер беруть у такій кількості, щоб до кінця реакції в 1 л розчину містилося 1-2 моля магнійорганічної сполуки. При простих нетривалих операціях з реагентами Гриньяра можна захиститися від вологи, закриваючи зворотний холодильник хлоркальцієвою трубкою.

Для приготування реактиву Гриньяра магній звичайно використовують у вигляді стружки. Відомі також високоактивні форми магнію. Наприклад, металічний магній у вигляді чорної пудри, добутий відновленням солей магнію за допомогою металічного калію чи натрію (так званий магній Ріке), дає можливість легко добувати при низькій температурі навіть арильні реактиви Гриньяра.

Кількість магнію, яку використовують для реакції, звичайно еквівалентна кількості галогеніду, хоча інколи використовують і надлишок магнію.

Попередня обробка різних галогенідів однакова. Вони мають бути якомога чистішими й не містити кислот, спиртів і води. Забруднення не лише зменшують вихід магнійорганічної сполуки, але можуть привести до того, що утворення реагенту не відбудеться або буде проходити з малою швидкістю. Галогеніди рекомендують висушувати над безводним  $\text{CaCl}_2$  та переганяти безпосередньо перед використанням. У випадку реакційноздатних галогенідів бензильного типу, необхідна особлива обережність, щоб уникнути конкуруючої реакції Вюрца. Як правило, щоб звести до мінімуму цю реакцію, знижують температуру досліду, проте інколи застосовують метод високого розбавлення. Найефективнішим є спосіб, в якому етерний розчин алкілгалогеніду перколюють через колонку з магнієм з наступною рециркуляцією розчинника таким чином, що концентрований розчин може утворитися лише в основі колонки.

Утворення реактивів Гриньяра інколи починається важко і для ініціювання реакції часто додають невеликі кількості йоду, 1,2-діброметану чи невелику кількість високореакційноздатних галогеналкілів. Припускають, що при взаємодії йоду з магнієм як проміжний продукт утворюється моноїодид магнію, який і ініціює подальший гомоліз зв'язку C-X в алкілгалогеніді. Потім  $\text{MgIX}$ , що утворився, реагує з магнієм з подальшим утворенням знову ж таки моноїодиду, який відповідно з'єднується з радикалом R з утворенням магнійорганічної сполуки.



Сповіщалося про застосування при ініціюванні реакції Гриньяра вологого технічного ТГФ, ультразвуку.

Цинкалії – перші з добутих Франкландом (1849) металорганічних сполук. Цинкорганічні реагенти одержувати важче і в наш час вони використовуються дуже рідко. Основним методом добування Zn-органічних сполук є реакції цинку з алкілгалогенідами:

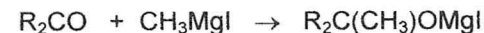
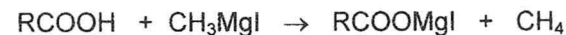
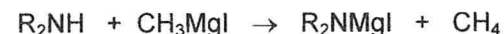


У реакції цинка з органічними галогенідами використовують йодиди або алкілброміди (але не арилброміди). Проте вискодисперсний цинк добутий з броміду цинку та металічного калію у ТГФ, реагує з бромбензолом, утворюючи з високими виходами фенілцинкбромід. Первинним цинкорганічним продуктом, очевидно, є алкілцинкгалогенід. Рівновага Шленка у випадку цинкорганічних сполук сильно зсунута вліво. Проте вона може бути легко зсунута вправо при осадженні галогеніду цинку або при відгонці диалкілцинку.

### 3. ВЛАСТИВОСТІ МАГНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

#### 3.1. Магнійорганічні сполуки як основи

Відомо, що магнійорганічні сполуки виявляють властивості як основ, так і нуклеофілів. У першому випадку реактиви Гриньяра можуть вступати в реакцію "нейтралізації" з такими сполуками, які мають "активний" атом гідрогену. До них належать спирти, феноли, карбонові кислоти, вода, первинні та вторинні аміни, первинні та вторинні амідні, меркаптани, сульфокислоти, первинні та вторинні сульфаміди, однозаміщені сполуки ацетилену. При цьому утворюються вуглеводень (у разі використання метилмагніййодиду виділяється метан) та солі магнію.



Залежно від умов реакції первинні аміни можуть реагувати з однією (при охолодженні) або двома молекулами (при нагріванні) реактиву Гриньяра.



Взаємодія реактиву Гриньяра з так званими "кислотами" покладена в основу аналітичного методу визначення "активного" гідрогену за об'ємом виділеного метану. Цей метод визначення числа гідроксильних, амідних, імідних груп тощо в органічних сполуках запропонував в 1905 році відомий хімік-аналітик Л.О. Чугаєв. Пізніше учень Л.О. Чугаєва – Ф.В. Церевітінов розробив і модифікував його. Метод Чугаєва – Церевітінова користується загальним визнанням, використовується і в наш час для визначення активного гідрогену й був дуже корисним у багатьох випадках для визначення будови органічних речовин.

Ацетилени та циклопентадієн, взаємодіючи з реактивом Гриньяра, призводять до нових магнійорганічних сполук, які можуть бути використані для подальших синтезів.



Наприклад, ацетилен у певних умовах може реагувати або з однією молекулою реактиву Грин'єра з утворенням етинилмагнійгалогеніду, або з двома, утворюючи реагенти Йоїча.



### 3.2. Магнійорганічні сполуки як нуклеофіли

Магнійорганічні сполуки, як уже зазначалося, є лише частково іонними сполуками і в більшості випадків зовсім не дисоційовані на іони. Але на радикалі R у молекулі реагенту Грин'єра зосереджений значний надлишок електронної густини, завдяки чому ці сполуки виявляють властивості нуклеофілів і можуть вступати в реакції нуклеофільного заміщення та приєднання. У багатьох випадках перебіг реакцій утруднений і вимагає певних умов, тому часто одержують низькі виходи цільових продуктів і можливі небажані побічні процеси.

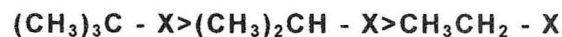
Прикладом реакції нуклеофільного заміщення може слугувати взаємодія реагентів Грин'єра з алкілгалогенідами (реакція Вюрца – Грин'єра).



Хороші результати можна одержати тільки у випадку алілгалогенідів або алкільних похідних з електроакцепторними замісниками, тобто у випадку алкілгалогенідів із значним надлишком позитивного заряду на атомі карбону, який атакується нуклеофілом. При взаємодії реактивів Грин'єра з алілхлоридом або -бромідом, а також з бензилхлоридом або -бромідом з хорошими виходами утворюються відповідно алкени-1 та алкілбензоли: З кількісними виходами реактиви Грин'єра взаємодіють також з  $\alpha$ -галогензаміщеними етерами.



Дуже часто реакції з магнійорганічними сполуками ускладнюються конкуруючою реакцією елімінування. До реакції елімінування найбільш схильні третинні алкілгалогеніди, в яких активовані атоми водню доступніші, ніж атом карбону, зв'язаний з атомом галогену. За схильністю до реакції відщеплення алкілгалогеніди розташовуються в ряд:

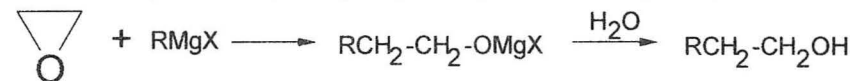


Так, грег-бутилбромід та -йодид при взаємодії з реактивами Грин'єра дають практично тільки ізобутилен і RH.



Найбільшу схильність до елімінування галогеноводню мають йодиди, очевидно, унаслідок меншої енергії зв'язку C-X:

Реактиви Грин'єра реагують з більшістю циклічних етерів з невеликими кільцями за типом  $\text{S}_{\text{N}}2$ -заміщення. Кутова напруга в три- і чотиричленних циклах полегшує розкриття кільця, тоді як вільні від напруги п'яти- і шестичленні циклічні етери не реагують з реактивами Грин'єра.

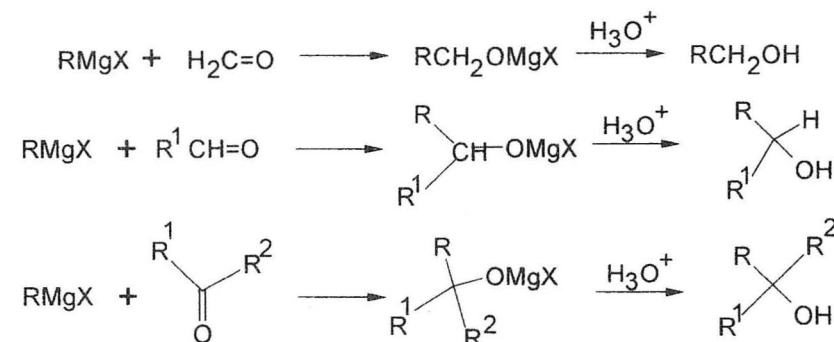


#### 3.2.1. Реакції нуклеофільного приєднання

Реактиви Грин'єра надзвичайно широко застосовуються саме в реакціях приєднання до кратних зв'язків, зокрема до карбонільної групи, з утворенням нових зв'язків карбон – карбон. Оскільки на атомі карбону в карбонільній сполуці спостерігається значний дефіцит електронної густини, зумовлений різницею електронегативності атомів карбону та кисню й поляризованістю подвійного зв'язку, реактив Грин'єра атакує його як нуклеофіл і при цьому утворюється уже згаданий новий зв'язок карбон – карбон. А магній в усіх випадках переміщується від карбону до більш електронегативного кисню. Як правило, виходи цільових продуктів у подібних реакціях приєднання досить високі й ми можемо одержати велику кількість сполук з довшим карбоновим ланцюгом, виходячи з речовин з меншим числом карбонових атомів.

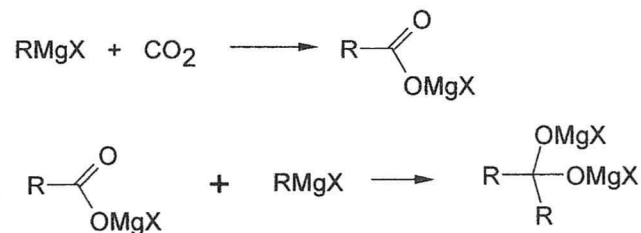
Прикладом можуть слугувати реакції реактиву Грин'єра з альдегідами, кетонами, естерами, амідами та хлорангідратами кислот. На першій стадії реакції утворюються змішані магнієві солі – алкоголяти, з яких необхідні продукти виділяються шляхом подальшого кислотного гідролізу.

Так, при взаємодії з формальдегідом і наступним гідролізом утворюються первинні спирти, з іншими альдегідами – вторинні, а з кетонами – третинні.



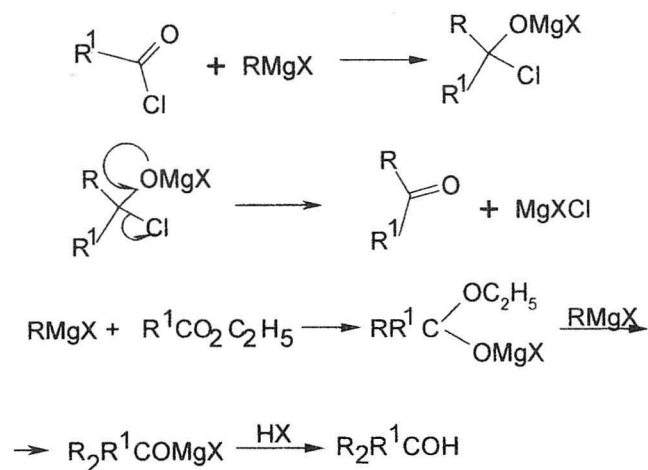
Якщо продукти реакції, (наприклад, третинні спирти) чутливі до дії сильних кислот, то гідроліз зручно проводити насиченим розчином хлористого амонію; основні солі магнію випадають в осад, тоді як органічний продукт залишається в етерному розчині.

До реакції приєднання можна віднести і взаємодію двоокису карбону з реактивом Гриньяра, що призводить спочатку до солі карбонової кислоти, яка в свою чергу містить подвійний зв'язок карбон – кисень і тому може ще далі реагувати з магнійорганічними сполуками:

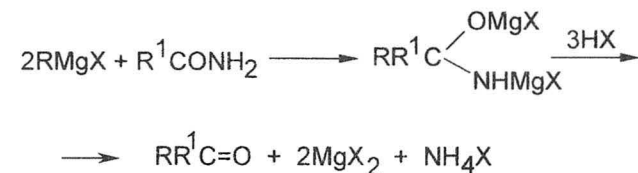


Але другій реакції, яка проходить набагато повільніше, можна легко запобігти, виливаючи розчин реактиву Гриньяра на подрібнений твердий двоокис карбону ("сухий лід").

Реакції магнійорганічних сполук з естерами та хлорангідрідами карбонових кислот подібні між собою та призводять до утворення третинних спиртів. Очевидно, на першій стадії відбувається приєднання по карбонільній групі. Проміжна сполука розкладається на галогенід магнію і кетон, який, у свою чергу, реагує далі ще з однією молекулою реактиву Гриньяра і дає алкохол третинного спирту



Взаємодію амідів з магнійорганічними сполуками, на відміну від реакції з естерами, можна використовувати для одержання кетонів.

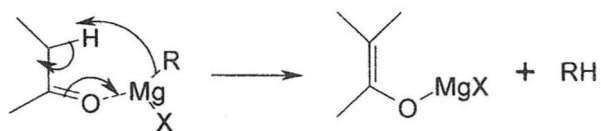


Хоча на першій стадії цієї реакції утворюється досить інертна сполука  $\text{R}^1\text{CONHMgX}$  і часто взаємодія з другим молекул  $\text{RMgX}$  не доходить до кінця. А  $\text{N,N}$ -дизаміщені амідні реагують лише з одним молекул реактиву Гриньяра і після кислого гідролізу утвореного аддукту одержують кетон. Подібна ситуація спостерігається й у разі взаємодії магнійорганічних сполук з кислотами. Реакція також зупиняється на стадії утворення  $\text{RCOOMgX}$ , але більш реакційноздатні літійорганічні сполуки реагують далі з одержаними солями  $\text{RCOOLi}$ . Тому реакція похідних літію з органічними кислотами є, звичайно, кращим способом одержання кетонів, ніж наведений метод з використанням амідів. Більш високі виходи кетонів одержують і в реакціях кадмійорганічних сполук з хлорангідрідами й ангідридами кислот. Цей метод базується на тому, що сполуки кадмію швидко реагують з похідними кислот, але дуже повільно взаємодіють з кетонами. При цьому вельми суттєвим моментом є присутність у реакційній суміші галогенідів магнію, оскільки реакційна здатність чистого діалкілкадмію щодо ацилгалогенідів досить мала.

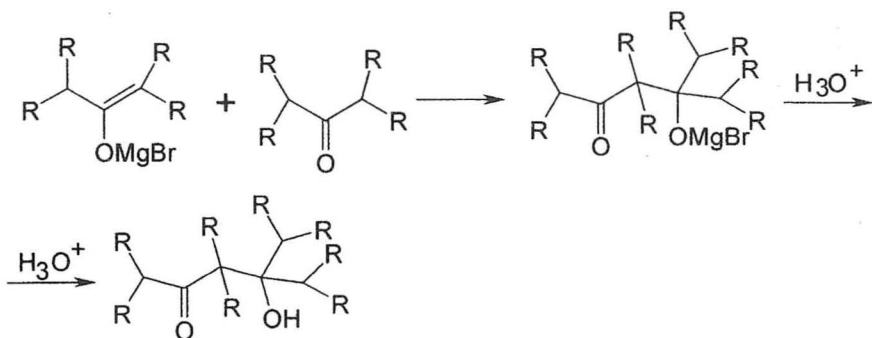
### 3.2.2. Побічні реакції за взаємодії з карбонільними сполуками

Незважаючи на те, що в багатьох випадках приєднання реактивів Гриньяра до карбонільних сполук відбувається з майже кількісним виходом, необхідно відмітити в деяких випадках аномальний перебіг цієї реакції. Взаємодія магнійорганічних сполук, наприклад з кетонами починається з координації позитивного атома магнію з електронегативним атомом кисню, а радикал  $\text{R}$  зі своєю парою електронів, у свою чергу, утворює зв'язок з атомом карбону карбонільної групи. Якщо  $\text{R}$  – об'ємний замісник, то виникають стеричні перешкоди при атаці карбонільного атома карбону. Швидкість приєднання різко зменшується і конкурентні побічні реакції можуть відігравати велику роль.

Найпоширенішими побічними процесами у разі описаної взаємодії є енолізація та відновлення карбонільної сполуки. Енолізація може мати місце, якщо в кетоні є хоча б один атом гідрогену в  $\alpha$ -положенні. У цьому випадку магнійорганічна сполука діє як основа, забираючи від карбонільної сполуки рухливий  $\alpha$ -атом гідрогену. При цьому утворюється одночасно зв'язок між об'ємним замісником  $\text{R}$  і цим атомом та подвійний карбон-карбонів зв'язок.

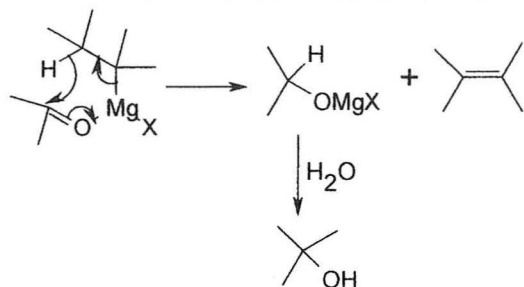


Після гідролізу та ізомеризації проміжної ненасиченої сполуки утворюється вихідний кетон. Часто енолят, що утворився, може реагувати з другою молекулою кетону (тип альдольної конденсації), утворюючи після наступного гідролізу продукту реакції β-гідроксикарбонільну сполуку.



Відсоток енолізації може бути встановлений як за кількістю кетону, що не прореагував, так і за кількістю метану (у випадку метилмагнійїодиду), що виділився. Ступінь енолізації буде підвищуватись із збільшенням стеричних перешкод за атаки на карбонільну групу кетону.

Натрій- та літійорганічні похідні значно менш чутливі до стеричного впливу, ніж реактиви Гриньяра. Так, ізопропіллітій нормально приєднується до ізопропілкетону. Але навіть похідні літію не здатні приєднуватись до кетонів з трет-бутильними групами. Трет-бутилнатрій, хоча й з низькими виходами, призводить до очікуваного карбінолу при приєднанні до ди-трет-бутилкетону.



Якщо енолізація відбувається тільки тоді, коли в карбонільній сполуці є атом гідрогену в α-положенні, то відновлення (інший побічний процес) залежить від структури реактиву Гриньяра і полягає в передачі гідрид-іона з

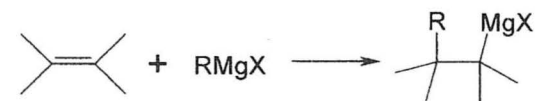
β-положення цього реагенту до карбонільного карбону кетона, тобто за взаємодії з кетонами реактиви Гриньяра можуть бути не тільки нуклеофільними реагентами, але й донорами гідрид-іонів, здатними відновлювати кетони до спиртів. Найактивнішими відновлюваними агентами є ті реактиви Гриньяра, в яких атом гідрогену в β-положенні зв'язаний з третинним атомом карбону, а менш ефективні, якщо з вторинним і зовсім не здатні відновлювати карбонільну групу – у випадку первинного атому карбону.

Отже, для синтезу з максимальними виходами третинних спиртів потрібно вводити в реакцію реактив Гриньяра з найменшим за об'ємом замісником. Наприклад, щоб одержати диметилізобутилкарбінол потрібно взяти метилізобутилкетон і метилмагнійгалогенід, а не навпаки. Інакше можливе відновлення кетону ізобутильним реактивом Гриньяра.

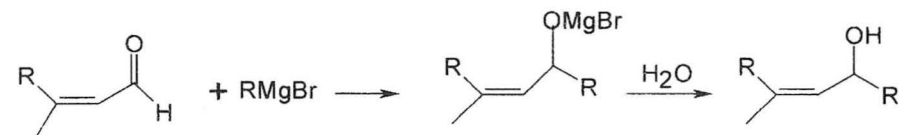
Іноколи побічні реакції за взаємодії карбонільних сполук з реактивом Гриньяра відбуваються навіть у тому випадку, коли в останньому немає β-атомів гідрогену, а в кетонах чи альдегідах – α-гідрогенних атомів, тобто взаємодія повинна відбуватись без небажаних наслідків. Але у разі взаємодії, наприклад, фенілмагнійброміду з надлишком бензальдегіду утворюється, крім очікуваного дифенілметанолу, ще й бензиловий спирт і трифенілметанол.

### 3.2.3. Приєднання до подвійних C=C-зв'язків

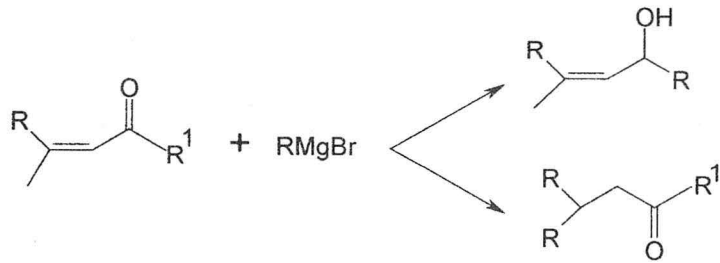
Реактив Гриньяра приєднується, хоч і менш активно, до C=C-зв'язків. Це й не дивно, адже карбонільна група більш полярна, отже, і більш реакційноздатна, ніж подвійний зв'язок карбон – карбон.



Однак приєднання до подвійних зв'язків можливо, особливо тоді, коли подвійний зв'язок активований сусідньою електроноакцепторною групою. Це можуть бути α, β-ненасичені естери, альдегіди, кетони. Але в цьому випадку приєднання відбувається до спряженої системи й можливі різні варіанти взаємодії. Перший – це класичне 1,2-приєднання. α, β-ненасичені альдегіди в реакціях з реактивом Гриньяра з наступним гідролізом утворюють лише α, β-ненасичені вторинні спирти.

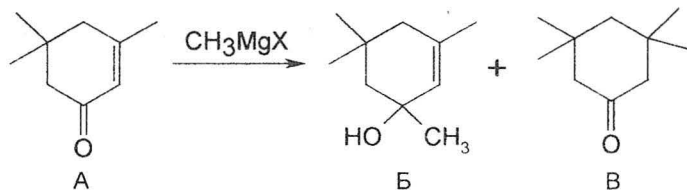


На відміну від альдегідів α, β-ненасичені кетони можуть призводити як до спиртів, так і до кетонів.



Відомо, що в спряжених  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених карбонільних сполуках завдяки М та -I-ефектам карбонільної групи на атомі карбону в 3-положенні до карбонільної групи виникає дефіцит електронної густини і він може бути, як і атом карбону карбонільної групи, центром для нуклеофільної атаки реактивом Гриньяра. Цим можна пояснити, чому  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені альдегіди, в яких дефіцит електронної густини на атомі карбону карбонільної групи більше, ніж на такому самому атомі подвійного зв'язку, реагують з магнійорганічними сполуками лише по карбонільній групі. В  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених кетонах взаємодія реактиву Гриньяра з атомом карбону карбонільної групи перешкоджає екранування цього атома радикалом R, тому вигіднішим є приєднання реактиву Гриньяра в положення 1,4 з утворенням зв'язку 3-4. Отже, співвідношення продуктів 1,2- і 1,4-приєднання значною мірою залежить від просторових перешкод. Процес 1,4-приєднання домінує і в реакціях з ненасиченими естерами.

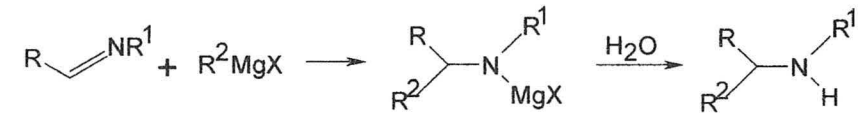
Слід зазначити, що алкільні похідні різних металів у реакції металорганічних сполук з  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасиченими карбонілами поведуть себе по-різному. Алкіллітієві похідні, як правило, приєднуються в 1,2-положення, тобто по карбонільній групі, тому їм віддають перевагу, якщо бажаний саме такий спосіб приєднання. Реактиви Гриньяра схильні до 1,4-приєднання. Причина такої різної поведінки ще повністю не досліджена, але вже відома значна кількість експериментальних даних щодо цієї взаємодії. Наприклад, Хараш і співробітники показали важливість чистоти магнію, який використовується для синтезу реактиву Гриньяра. Якщо останній одержували у "звичайних умовах", то, наприклад, у реакції з ізофороном (А) співвідношення продуктів 1,2-(Б) і 1,4-приєднання (В) було 1:1.



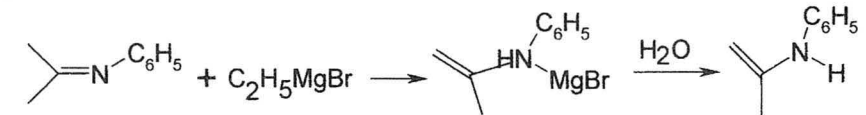
Якщо ж при синтезі реактиву Гриньяра використовували магній високого ступеня чистоти, то одержували тільки карбінол (Б) (91%). Однак при додаванні 1% хлориду міді(I) його вихід знижувався до 7%, а основним процесом було 1,4-приєднання, що призводило до кетону (В) (82,5%). Різниця в механізмах цих реакцій не встановлена, проте добавки хлоридів кобальту або міді використовують, якщо бажано одержати продукт 1,4-приєднання до ненасичених кетонів.

### 3.2.4. Реакції зі сполуками, що містять кратні зв'язки карбон - нітроген

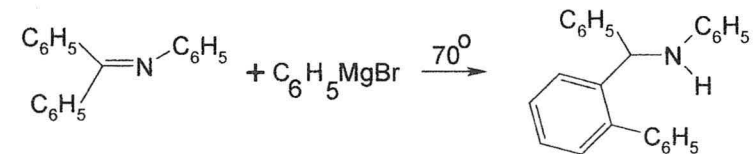
Можна чекати, що групи, які містять потрійний ( $C\equiv N$ ) та подвійний ( $C=N$ ) зв'язки, будуть поводити себе в реакціях з реактивом Гриньяра подібно до карбонільної групи. Але зв'язок  $C=N$  менш поляризований, ніж зв'язок  $C=O$ , оскільки нітроген менш електронегативний, ніж оксиген, тому відповідно іміни менш реакційноздатні, ніж кетони і більш схильні до різних побічних процесів. Тільки альдиміни досить легко приєднують реактиви Гриньяра, утворюючи вторинні аміни.



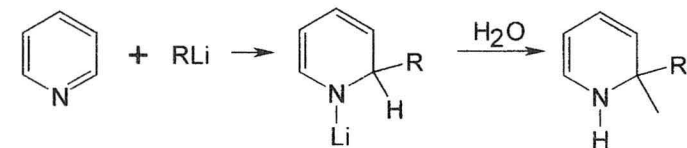
Аліфатичні кетиміни, аналогічно енолізації для карбонільних сполук утворюють енаміни.



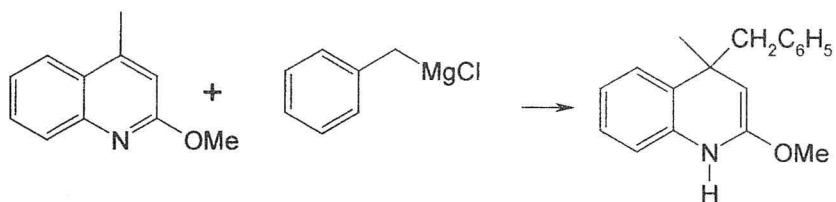
А повністю ароматичні кетиміни взагалі нереакційноздатні, хоча при нагріванні приєднують реактив Гриньяра в положенні 1,4.



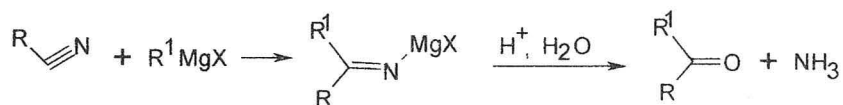
Особливим випадком приєднання по зв'язку  $C=N$  є приєднання алкіллітію до піридину й подібних основ.



Приєднання по  $\alpha$ -положенню (1, 2-приєднання) є загальним для таких гетероциклів, але реактиви Гриньяра, як і у випадку карбонільних сполук, більш схильні до 1,4-приєднання, ніж літійорганічні сполуки. Так, відомо, що бензилмагнійхлорид приєднується до піридину та 2-метоксипіридину в  $\gamma(4)$ -положення.



Нітрили, як правило, реагують з реагентами Гриньяра так само, як і карбонільні сполуки. Після приєднання та наступного гідролізу утворюють кетиміни, які дуже нестійкі й швидко гідролізують до кетонів. Отже, нітрили, подібно до алкіламідів кислот, можуть слугувати вихідними речовинами для одержання кетонів.

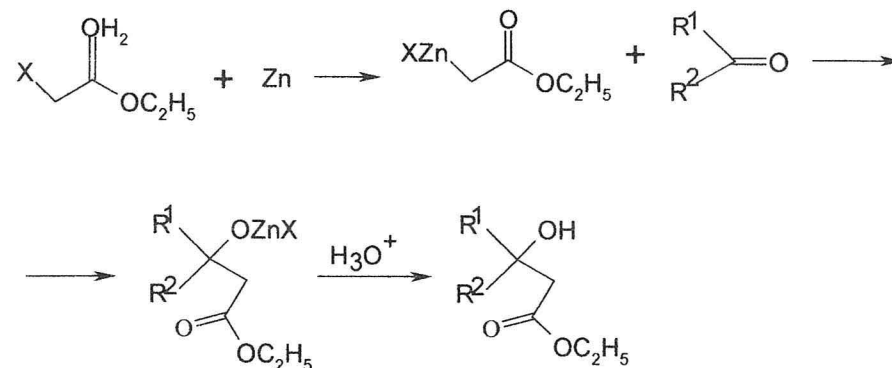


Якщо ж видалення нітрильної групи у вигляді ціанід-іону полегшується наявністю електрондонорних замісників (особливо гідрокси- або аміногрупи) і група CN зв'язана з третинним атомом карбону, то за дії реагенту Гриньяра відбувається конкуруюча реакція заміщення CN-групи на алкільну.

### 3.3. Реакція Реформатського

Реакція Реформатського полягає у взаємодії естерів  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот з карбонільними сполуками у присутності цинку. Проміжними речовинами в цій реакції можуть бути цинкорганічні сполуки, які потім приєднуються до карбонільної групи. За своїми властивостями та реакційною здатністю цинкорганічні сполуки не мають ніяких переваг над реагентом Гриньяра, тому рідко застосовуються в синтезах, характерних для металоорганічних сполук. Виключенням є реакція Реформатського.

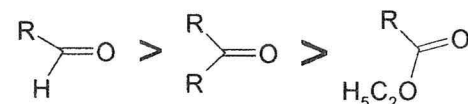
Цинкорганічні сполуки менш реакційноздатні, ніж магнійорганічні, а естери, у свою чергу, менш реакційноздатні, ніж альдегіди чи кетони. Завдяки цьому й може відбуватися реакція Реформатського. Магнійорганічні сполуки можуть взаємодіяти з карбонільною групою другої молекули естеру. А згадані проміжні цинкорганічні сполуки реагують лише з карбонільною групою кетонів чи альдегідів, утворюючи при цьому естери  $\beta$ -гідроксикислот або після подальшої дегідратації – естери ненасичених кислот.



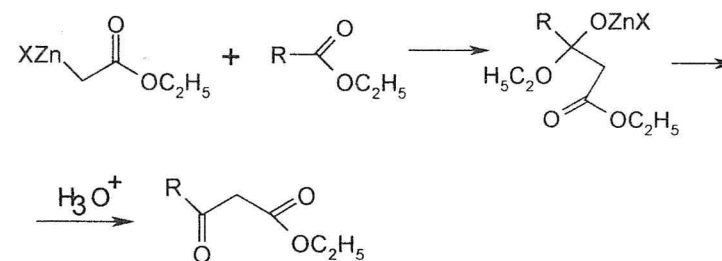
У реакцію, крім естерів  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот, можуть вступати різноманітні похідні карбонових кислот, які містять активний галоген, але не містять груп, що можуть викликати побічні процеси, наприклад,  $\alpha$ -галогенонітрили,  $\alpha$ -галогено-N,N-дизаміщеніаміди, цинкові солі карбонових кислот, тощо.

Вихід цільових продуктів та перебіг реакції залежить і від природи галогену. Так, естери  $\alpha$ -хлоркарбонових кислот реагують дуже повільно або зовсім не реагують. Лише  $\alpha$ -галогенестери, в яких атоми хлору містяться біля вторинного або третинного  $\alpha$ -атома карбону, більш реакційноздатні та призводять до високих виходів кінцевих продуктів. Найактивніші  $\alpha$ -йодестери, але здебільшого вони малодоступні. Тому найчастіше використовують  $\alpha$ -броместери.

У ролі карбонільних сполук можуть виступати аліфатичні, ароматичні й гетероциклічні альдегіди й кетони. За реакційною здатністю їх можна розташувати в такий ряд:

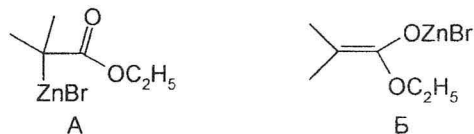


Якщо ж у ролі карбонільних сполук використовувати естери, то в результаті реакції можна одержати естери  $\beta$ -кетокислот.

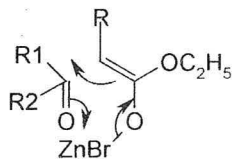


Як розчинники найчастіше використовують розчинники етерного походження (діетиловий етер, тетрагідрофуран, 1,4-діоксан тощо).

Щодо механізму реакції Реформатського, то відомо, що вона відбувається у дві стадії. На першій у результаті взаємодії цинку з естерами  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот утворюються цинкорганічні інтермедіати, що є досить стійкими речовинами, особливо в етерних розчинах. Навіть в окремих випадках вони були виділені у твердому стані та доведено їхню будову. Утворені цинкорганічні сполуки можуть існувати у вигляді двох структур (А і Б),



але практично переважає структура Б, яка потім реагує з карбонільною сполукою через шестичленний перехідний стан.



У реакції Реформатського можливі й побічні процеси. Це – реакція Вюрца для  $\alpha$ -галогенестерів, альдольна конденсація для карбонільних сполук та маловірогідна взаємодія цинкорганічного інтермедіату з вихідними  $\alpha$ -галогенестерами. Але модифікуючи умови проведення реакції Реформатського, можна звести до мінімуму або уникнути зовсім небажаних побічних процесів.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- Терней А. Современная органическая химия. – М.: Изд-во "Мир", 1981. – Т. 1. – 678 с.  
 Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Изд-во "Мир", 1974. – 1125 с.  
 Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. – М.: Изд-во "Химия", 1990. – 558 с.

## ЗМІСТ

1. Загальні властивості та будова металоорганічних сполук.....	3
2. Методи синтезу магній- та цинкорганічних сполук.....	11
3. Властивості магнійорганічних сполук.....	15
3.1. Магнійорганічні сполуки як основи.....	15
3.2. Магнійорганічні сполуки як нуклеофіли.....	16
3.2.1. Реакції нуклеофільного приєднання.....	17
3.2.2. Побічні реакції при взаємодії з карбонільними сполуками.....	19
3.2.3. Приєднання до подвійних С=C-зв'язків.....	21
3.2.4. Реакції зі сполуками, що містять кратні зв'язки карбон – карбон.....	23
3.3. Реакція Реформатського.....	24
Рекомендована література.....	26

**Навчальне видання**

**ІЩЕНКО** Валентина Василівна  
**КОВТУНЕНКО** Володимир Олексійович

**СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ  
МАГНІЙ- ТА ЦИНКООРГАНІЧНИХ  
СПОЛУК**

**Навчальний посібник  
для студентів хімічного та біологічного факультетів**

Редактор *В.Р. Філь*

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Підписано до друку 20.12.04. Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Вид. № 640. Гарнітура Arial. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Наклад 100. Ум. друк. арк. 1,64. Обл.-вид. арк. 2,2. Зам. № 24-2329.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"

01033, Київ, б-р. Т. Шевченка, 14, кімн. 43,

☎ (38044) 239-3222; (38044) 239-3172; факс (38044) 234-0105.

E-mail: [vydav\\_polygraph@univ.kiev.ua](mailto:vydav_polygraph@univ.kiev.ua)

www: <http://vpc.univ.kiev.ua>

Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02.