

Курта С.А. Органічна хімія
ЛЕКЦІЯ №14
РОЗДІЛ 15. ЕЛЕМЕНТОРГАНІЧНІ (МЕТАЛООРГАНІЧНІ)
СПОЛУКИ

Сполуки, у молекулах яких атом карбону безпосередньо сполучений з атомом-неорганогеном (органогени – це Н, О, N, S, Hal, Р), називаються **елементорганічними сполуками (ЕОС)**. Оскільки більшість неорганогенів – метали, використовують також іншу назву – *металоорганічні сполуки*.

За характером зв'язку карбон–елемент (С–Е) усі елементорганічні сполуки поділяються на дві основні групи, що різко відрізняються між собою: 1) похідні *неперехідних* елементів; 2) похідні *перехідних* елементів.

Неперехідні, або *s*-, *p*-елементи, утворюють хімічний зв'язок за допомогою своїх зовнішніх *s*- або *p*-атомних орбіталей, оскільки всі їх глибинніші електронні оболонки заповнені повністю. При цьому виникають, як правило, міцні σ -зв'язки.

До групи елементорганічних сполук перехідних елементів належать сполуки *d*- і *f*-елементів, для яких *d*- або *f*-підрівні заповнені тільки частково і які здатні доповнювати їх унаслідок утворення зв'язку з іншими елементами.

Велика група перехідних елементів (Fe, Co, Ni, Cr, Ti, V, Mn тощо) має міцні хімічні зв'язки з ненасиченими сполуками внаслідок донорно-акцепторної взаємодії вільних *d*-орбіталей з π -електронами. Такі сполуки називаються *π -комплексними*, а для цикловмісних – “сендвічевими”.

Існує ще одна довільна класифікація елементорганічних сполук, їх поділяють на підгрупи, залежно від природи елемента: *металоорганічні (МОС)*, *борорганічні (БОС)*, *силіційорганічні (СОС)*, *фосфорорганічні (ФОС)*.

Назви елементорганічних сполук складаються з назв вуглеводневих залишків та елемента (так звані просто ЕОС):

CH_3Li – метиллітій;

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – діетилцинк;

$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ – трипропілалюміній.

Назви змішаних ЕОС складаються з назв відповідних залишків, елемента та галогену, наприклад:

CH_3MgBr – метилмагнійбромід;

C_2H_5MgCl – етилмагнійхлорид.

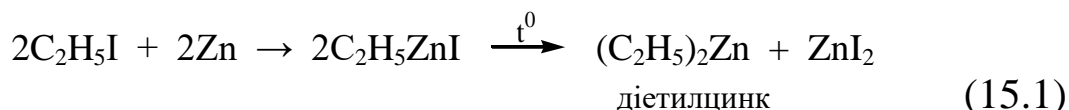
Назви ЕОС неметалів часто походять від назв їх гідридів:

$(CH_3)_3P$ – триметилфосфін (від фосфіну PH_3);

$(C_2H_5)_2PH$ – діетилфосфін.

15.1 Загальні методи одержання

1. Алкілування металів галогеналканами (Е. Франкланд, 1849):

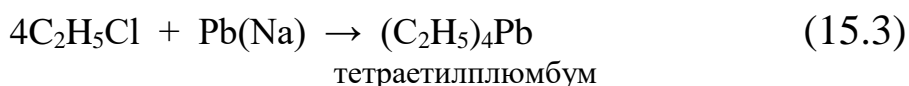


Взаємодія галогеналкану з металами залежить від багатьох чинників: природи алкілюючого агента й металу, розчинника, температури. Вплив природи органічної складової проявляється в тому, що галогеналкіли й галогеналіли реагують з металом відносно легко, галогенарени – з меншою швидкістю, а вінілгалогеніди – ще важче.

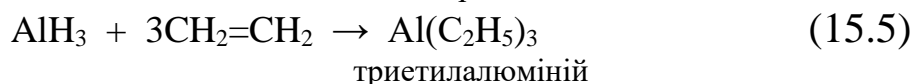
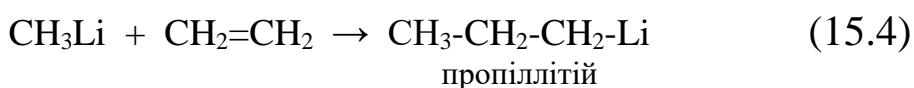
Особливо заслуговує на увагу синтез магнійорганічних сполук (В. Гриньяр, 1900), наприклад метилмагніййодиду:



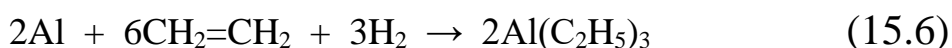
Етерні розчини таких сполук отримали назву *реактивів Гриньяра*. Якщо метали безпосередньо не реагують з галогенопохідними, то застосовують їх стопи з іншими металами:



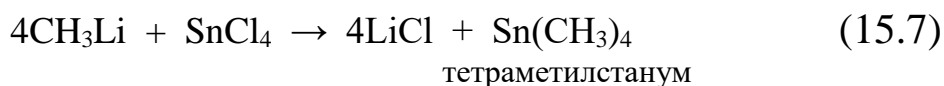
2. Приєднання елементів, їх гідридів, галогенів або солей до ненасичених сполук:

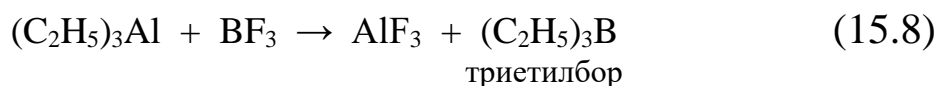


У промисловості замість гідридів застосовують безпосередньо метали в присутності водню (К. Циглер, 1955 р.). Реакцію проводять при 80-100 °С і тиску 8 МПа:

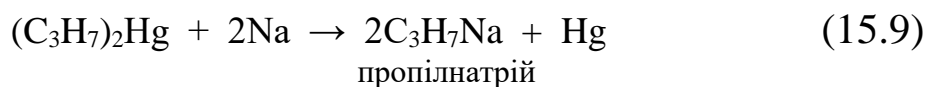


3. Взаємодія металоорганічних сполук активніших металів з галогенідами менш активних:

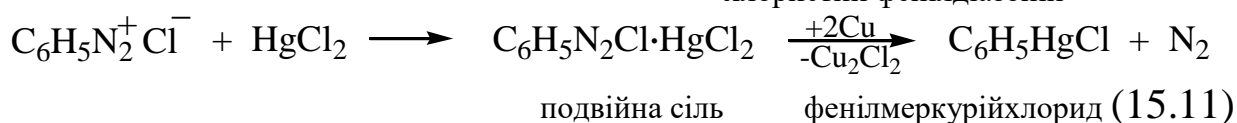
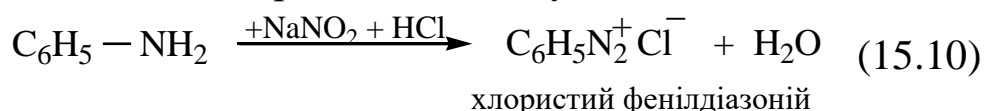




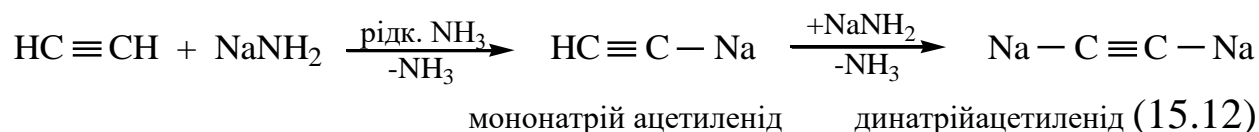
4. Взаємодія металорганічних сполук з активнішими металами:



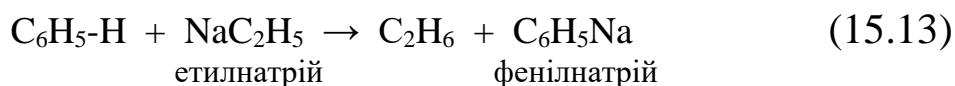
5. Діазометод (О. Несмеянов, 1928). При дії на солі діазонію галогенідами багатьох металів одержують подвійні солі, які в присутності порошку міді розщеплюються з виділенням азоту утворенням відповідних елементорганічних сполук:



6. Реакції металування. За наявності в молекулі реакційного “кислого” атома гідрогену можлива реакція заміщення його атомом металу. До таких сполук (С-Н-кислот) належать ацетилен і його монопохідні:



Навіть бензен як гідрокарбон кисліший, ніж етан, вступає в реакцію металування:



15.2 Елементорганічні сполуки лужних металів, магнію, бору, алюмінію

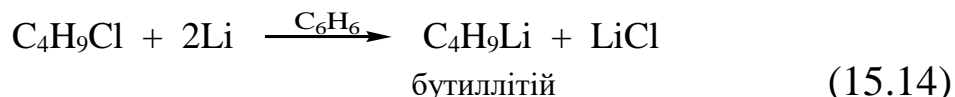
15.2.1 Сполуки лужних металів

Хімічний зв'язок С-Е для таких сполук сильно поляризований, його ступінь іонізації досягає 50 %. Їх реакційна здатність значна, особливо для лужних металів. Тому останні під час взаємодії з водою, вуглекислим газом, спиртами реагують з вибухом, на повітрі самозаймаються, що викликає необхідність проводити технологічні операції з ними в атмосфері сухого нітрогену або інертних газів.

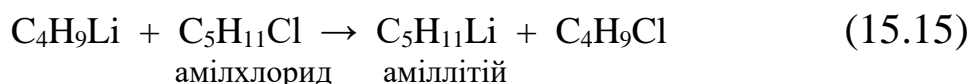
З елементорганічних сполук лужних металів практичне застосування знайшли похідні літію (бутиллітій або метиллітій) і натрію

(амілнатрій) як складові каталізаторів стереорегулярної полімеризації алкенів і дієнів.

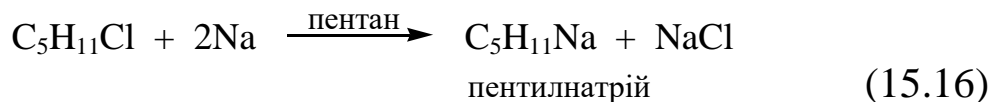
Безпосередня взаємодія літію з галогеналкілами проходить у цілому задовільно. Звичайно використовують найменш реакційні хлоралкани:



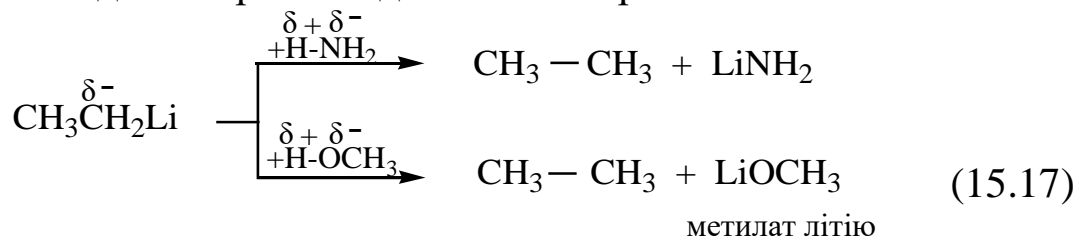
З метою запобігання реакції Вюрца алкілпохідні літію часто синтезують за допомогою реакції обміну, використовуючи інші алілхлориди:



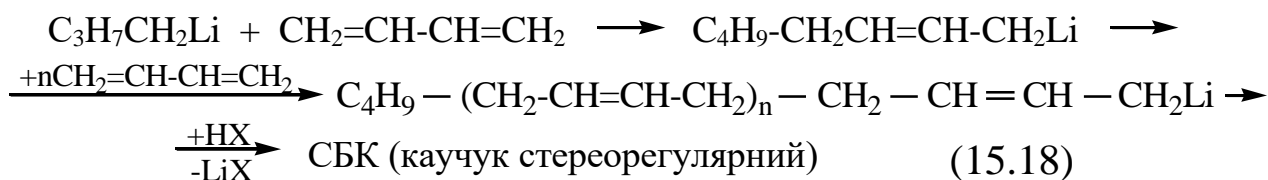
Натрійпохідні одержують за відносно низьких температур у середовищі алканів, застосовуючи спеціальні суспензії високодисперсного натрію:



Завдяки сильнополяризованому зв'язку $\delta^-\text{C} \leftarrow \text{M}^{\delta+}$, алкільні похідні лужних металів є сильними основами. Так, сполуки алкіллітію активно взаємодіють зі сполуками з рухливим гідрогеном, приєднуються до полярних подвійних і потрійних зв'язків:



Важливою є реакція полімеризації дієнових мономерів у присутності бутиллітію:

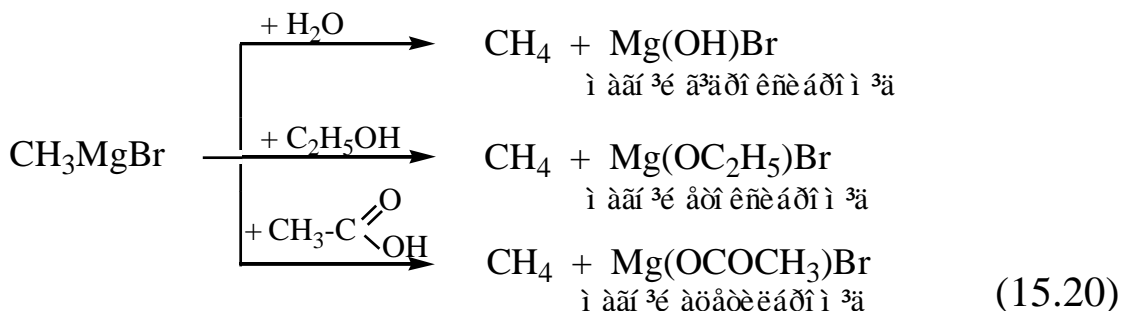


15.2.2 Сполуки магнію

Елементорганічні сполуки магнію (реактиви Гриньяра) знайшли широке застосування в синтезі нових органічних речовин.

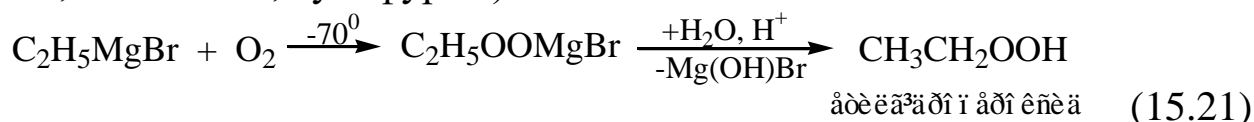
Реакції Гриньяра можна згрупувати в декілька основних видів.

1. Взаємодія зі сполуками з кислим гідрогеном (водою, спиртами, карбоновими кислотами тощо), яка відбувається за загальною схемою:

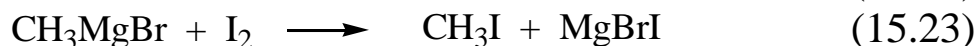
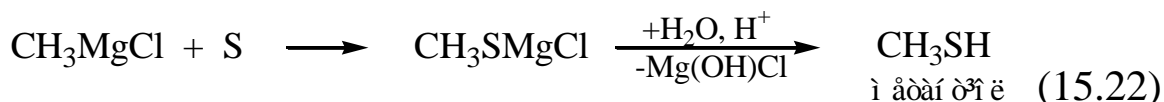


У наведених реакціях за кількістю виділеного метану визначають вміст сполук з рухливим гідрогеном (*аналіз “активного” гідрогену методом Л. Чугасва–Ф. Церевітінова*).

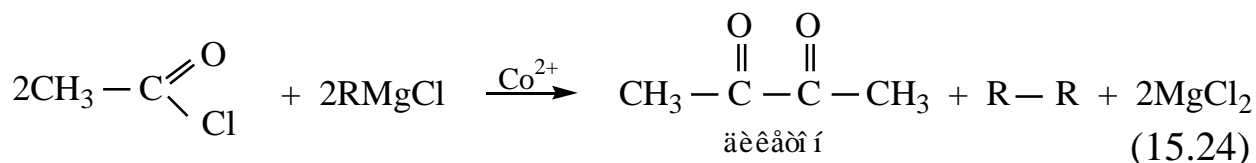
2. Взаємодія з електронегативними елементами (галогенами, киснем, сульфуром):



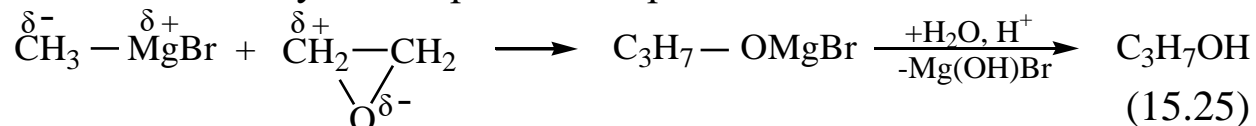
Із сульфуром, йодом чи бромом більшість реакцій відбувається з утворенням відповідних тіолів (меркаптанів), алкіл(арил)йодидів або бромідів:



3. Реакції приєднання за кратними зв'язками C=O, C=N, C≡N:



4. Взаємодія із циклічними етерами. Реакції такого типу дозволяють добувати первинні спирти:



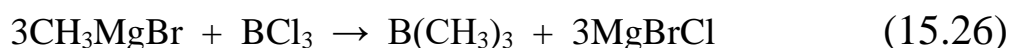
Більш напружені циклічні триметиленоксиди (оксетаїни) взаємодіють зі сполуками Гриньяра повільніше, а стійкіші циклічні етери, починаючи з тетраметиленоксидів (оксоланів), узагалі не взаємодіють. Це дозволяє застосовувати етери такої природи, як розчинники металоорганічних сполук; наприклад, тетрагідрофуран – розчинник реактивів Гриньяра і Нормана.

15.2.3 Сполуки бору

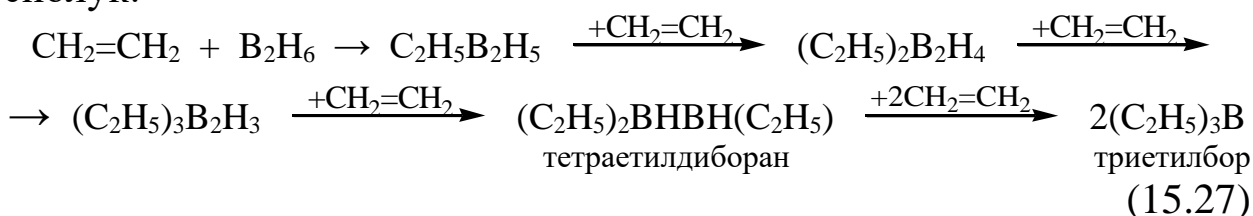
Борорганічні сполуки (БОС) розглядають як похідні боргідридів на зразок борану BH_3 , диборану B_2H_6 тощо. З борану, наприклад, можна утворити чотири види похідних: RBX_2 , R_2BX , R_3B , $\text{R}_4\text{B}^- \text{M}^+$, $\text{X}=\text{Hal}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-\text{NR}'_2$:

- CH_3BCl_2 – метилбородихлорид;
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BI}$ – діетилборойодид;
- $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ – триметилбор;
- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B}(\text{OH})$ – дипропілборатна кислота;
- $(\text{CH}_3)_4\text{B}^- \text{Na}^+$ – тетраметилборат натрію.

Борорганічні сполуки синтезують в основному згідно з методами одержання БОС алкілюванням або арилюванням галогенідів бору, естерів боратної кислоти $\text{B}(\text{OR})_3$, елементарганічними сполуками:

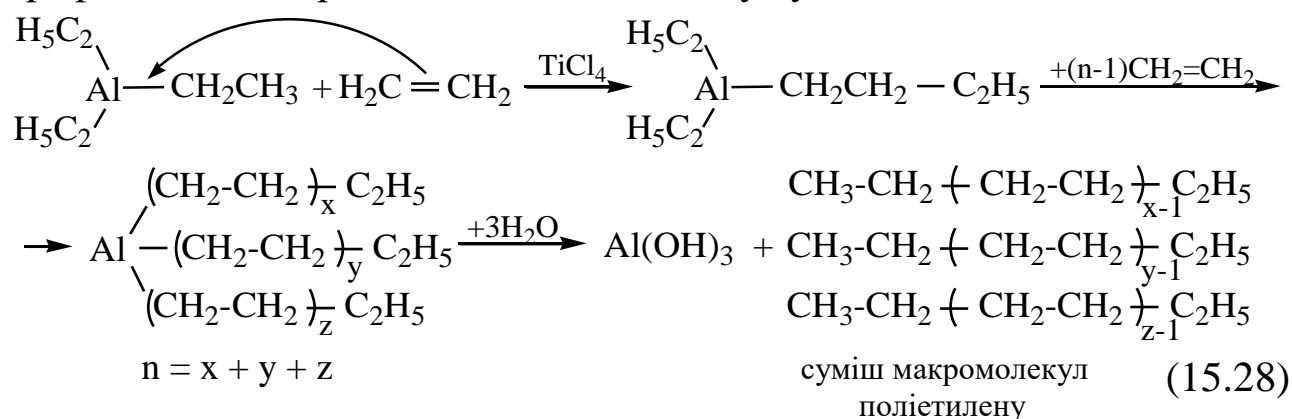


Крім того, використовують реакцію гідроборування ненасичених сполук:



15.2.4 Сполуки алюмінію

Широке застосування знайшли елементарганічні сполуки алюмінію завдяки можливості їх промислового синтезу. Так, триетилалюміній використовують як ефективний каталізатор стереографічної полімеризації алкенів і дієнів у суміші з TiCl_4 :



Загалом елементарганічні сполуки алюмінію нагадують магнійорганічні: розщеплюються водою та іншими протоновмісними сполуками, самозаймаються на повітрі тощо.

15.3 Силіційорганічні сполуки

Велику групу елементорганічних сполук складають похідні силіцію, аналога карбону. На відміну від останнього, силіцій сильніше проявляє електронодонорні (металічні) властивості, тому що його валентні електрони знаходяться далі від ядра й зв'язані з ним слабкіше. Унаслідок цього атом силіцію схильний до утворення одинарних хімічних зв'язків з електронегативнішими елементами, а сполук з ненасиченими зв'язками не існує.

Силіційорганічні сполуки бувають низькомолекулярні та високомолекулярні. Низькомолекулярні сполуки можна розглядати як похідні гідридів силіцію або силанів (від SiH_4 – силан).

Види силіційвмісних речовин:

Силани:

SiH_4 – силан;

Si_2H_6 – дисилан.

Силани, як правило, нестійкі сполуки, вищий силан, якого вдалося синтезувати – октасилан Si_8H_{18} .

Алкілсилани:

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ – тетраметилсилан;

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – диметилдіетилсилан.

Галогенсилани й галогеналкілсилани:

H_2SiCl_2 – дихлорсилан;

HSiCl_3 – трихлорсилан;

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ – диметилдихлорсилан.

Алкоксилани (естери ортосилікатної кислоти $\text{Si}(\text{OH})_4$) та їх похідні:

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ – тетраметоксисилан;

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ – диметоксидипропоксисилан.

Силаноли та їх похідні:

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ – диметилсиландіол;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si-OH}$ – триетилсиланол.

Силазани та їх похідні:

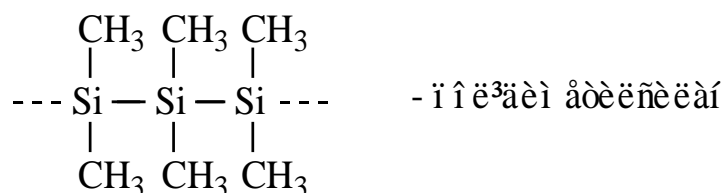
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH}_2$ – триметилсилазан.

Силоксани:

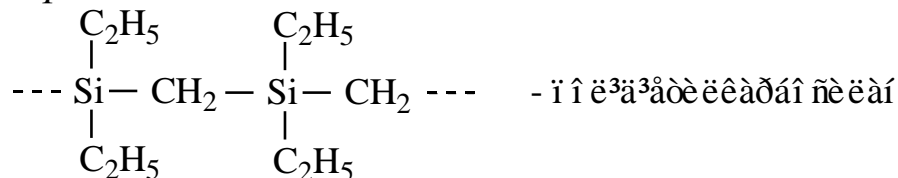
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ – гексаметилдисилоксан.

Високомолекулярні силіційорганічні сполуки поділяються на такі види:

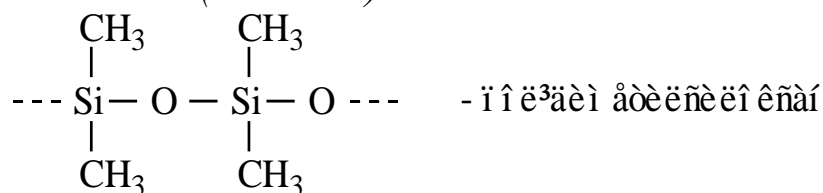
Поліорганосилани:



Поліорганокарбосилани:

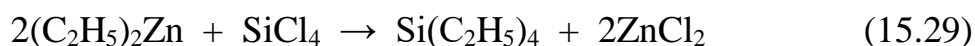


Поліорганосилоксани (силікони):

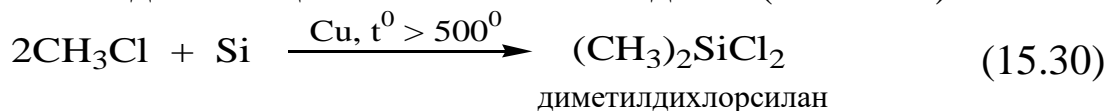


15.3.1 Методи одержання

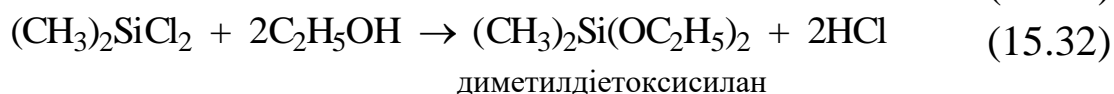
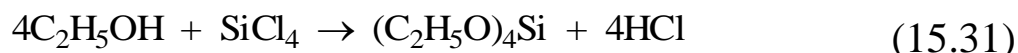
1. Взаємодія галогенідів силіцію та алкоксиланів з металорганічними сполуками (Ш. Фрідель, Дж. Крафтс, 1863 р.):



2. Взаємодія силіцію з алкілгалогенідами (Г. Рохов):



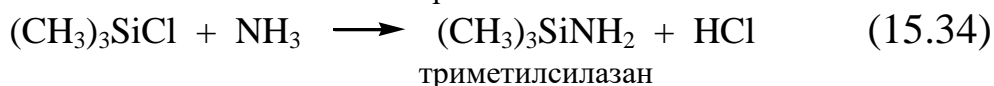
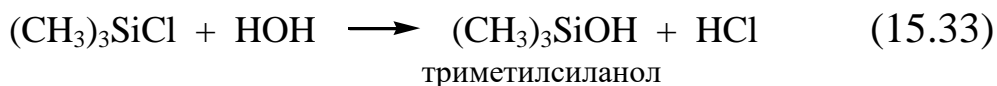
3. Дія спиртів, карбонових кислот, амінів на галогеналкілсилани. Цей метод дозволяє синтезувати будь-які силіційорганічні сполуки:



15.3.2 Хімічні властивості

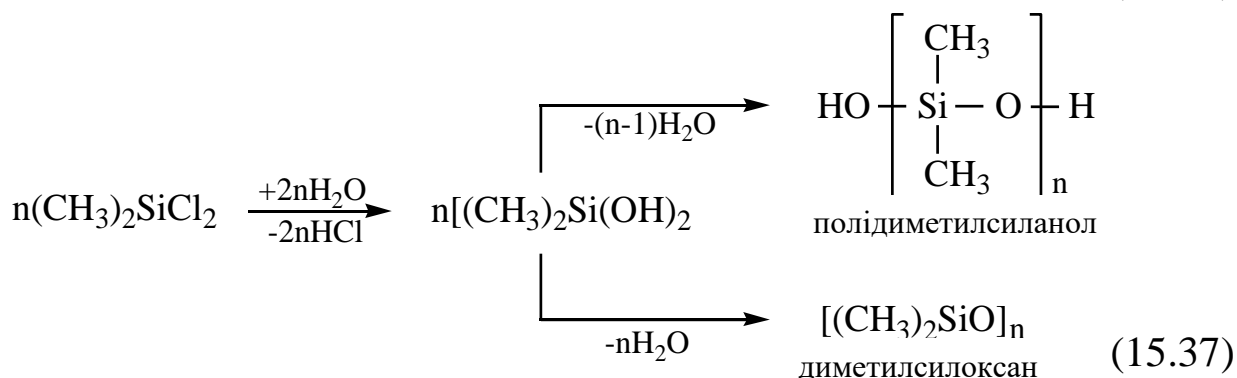
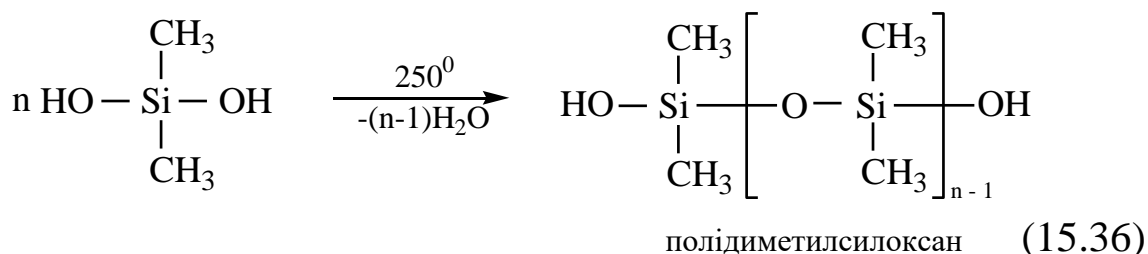
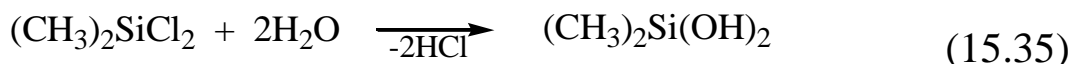
Силани та їх неповні алкілпохідні – нестійкі сполуки, легко розкладаються під дією води та інших протонівмісних реагентів, лугів, самозаймаються на повітрі й тому не набули практичного застосування. Це викликано тим, що зв'язок $\delta\text{-H} \leftarrow \text{Si}^{\delta+}$ полярніший, ніж $\delta\text{-C} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, напрям зміщення електронної густини якого протилежний. Крім того, на міцність зв'язку суттєво впливає і розмір атомів. Так, ковалентний радіус атома Si дорівнює 0,117 нм, а карбону – 0,077 нм. Атом силіцію в силанах не повністю екранований атомами гідрогену від дії атакуючих реагентів.

Тетраалкілсилани, як більш екрановані, схожі своїми властивостями на алкани. У галогеносиланів (алкілгалогенсиланів) також існує високореакційний зв'язок Si-Cl, який легко розщеплюється під дією води, спиртів, амінів тощо. Галогенсилани за своїми хімічними властивостями нагадують хлорангідриди карбонових кислот, і тому їх широко використовують для синтезу силіційорганічних сполук:



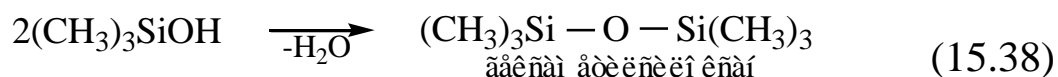
Здатність силанолів легко відщеплювати воду з утворенням силіційорганічних етерів – силоксанів була використана для одержання їх високомолекулярних аналогів.

Так, діалкіл(діарил)хлорсилани під час гідролізу дають відповідні силандіоли, які надалі вступають у реакцію поліконденсації з утворенням поліорганосилоксанів (полісилоксанів). Причому під час гідролізу диметилдихлорсилану утворюються як лінійні (15.35; 15.36), так і циклічні (15.37) олігомери й полімери-полідиметилсилоксани:

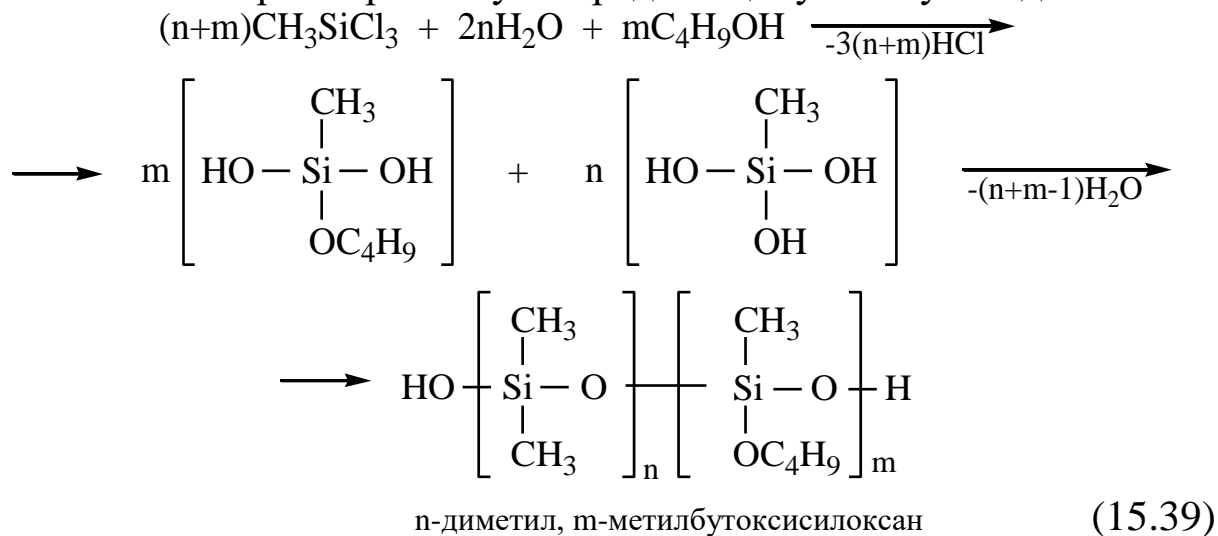


Синтез гексаметилсилоксану гідролізом триметилхлорсилану:





Деколи синтез тримірних поліметилсилоксанів проводять гідролізом метилтрихлорсилану в середовищі бутанолу з водою:



Лінійні силоксани з молекулярною масою 25 000–75 000 використовують як герметики, компаунди, мастила з високою термічною стійкістю.

Високомолекулярні силоксани – силіційорганічні каучуки з молекулярною масою 200 000–700 000 застосовують для виготовлення термостійких, електроізоляційних, еластичних гум з біологічною і хімічною інертністю.

15.4 Фосфорорганічні сполуки

Атом фосфору в органічних сполуках проявляє три- і п'ятивалентність, на відміну від атома нітрогену, для якого остання не існує. Це стає зрозумілим, якщо порівняти їх електронну будову: Фосфор – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$, Нітроген – $1s^2 2s^2 2p^3$.

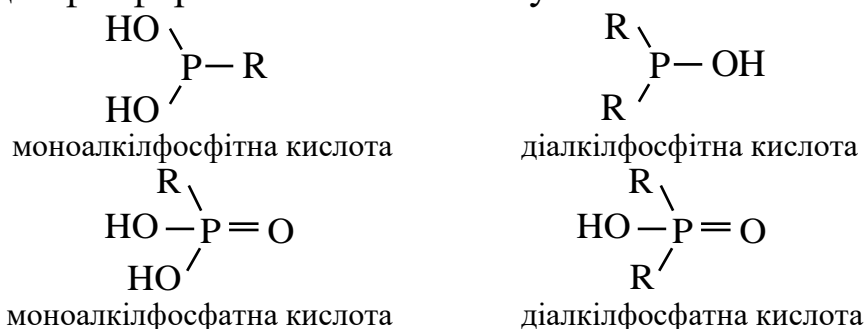
У незбудженому стані валентність фосфору дорівнює трьом (p^3). Але в разі збудження $3s^2$ -електронів один із них може перейти на $3d$ -підрівень, унаслідок чого атом фосфору стає п'ятивалентним ($3sp^3d$).

Органічні сполуки п'ятивалентного фосфору стійкіші, ніж тривалентного. Енергія зв'язків P–H і P–C менша, ніж відповідних зв'язків N–H і N–C. Як менш електронегативний елемент, порівняно з нітрогеном, фосфор утворює міцніші зв'язки з електронегативними галогенами, киснем.

Основні фосфорорганічні сполуки, що містять зв'язок P–C, умовно поділяють на похідні фосфіну PH_3 (алкіл(арил)фосфіни:

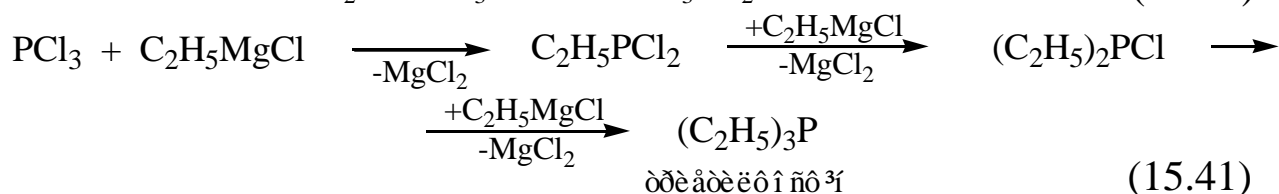
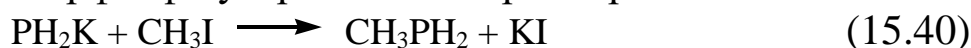
CH_3PH_2 – метилфосфін (первинний фосфін), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2$ – діетилфосфін (вторинний фосфін) і продукти їх окиснення – фосфіноксиди й фосфоровмісні кислоти.

Похідні фосфоровмісних кислот бувають таких типів:

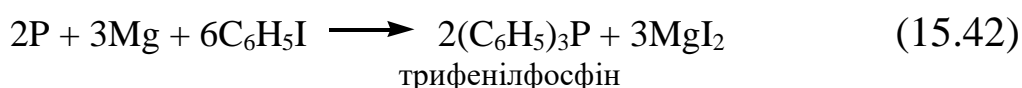


15.4.1 Методи одержання

Алкілфосфіни добувають алкілуванням фосфідів металів або взаємодією трихлорфосфіну з реактивом Гриньяра:

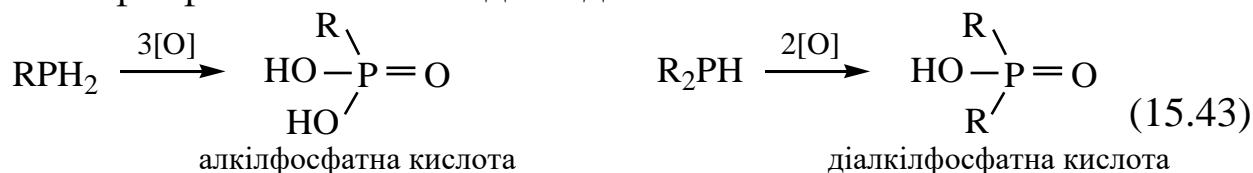


Існує також спосіб добування фосфорорганічних речовин безпосередньо з фосфору. Зокрема, під час взаємодії білого фосфору з магнієм і фенілйодидом утворюється трифенілфосфін:

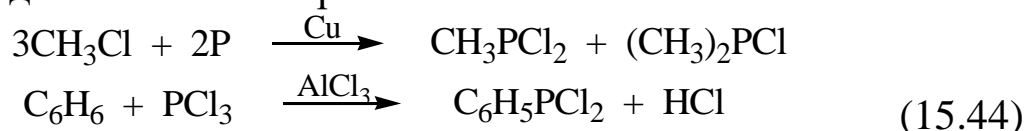


15.4.2 Хімічні властивості

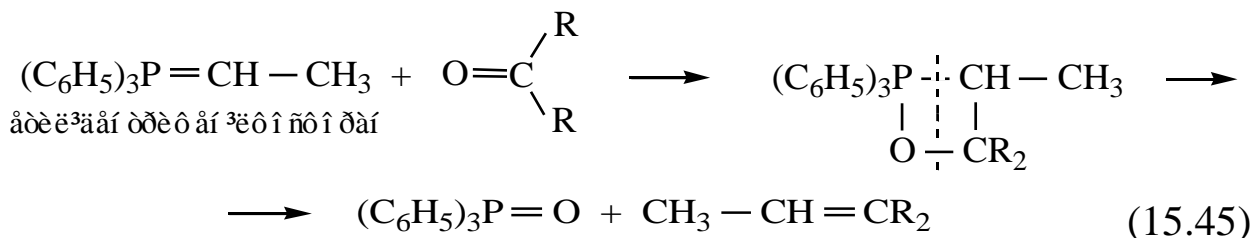
Алкілфосфіни – це гази, що легко займаються на повітрі, або рідини. *Триалкілфосфіни* – кристалічні речовини. Первинні та вторинні фосфіни під час окиснення перетворюються в похідні фосфітних і фосфатних кислот відповідно:



Важливими проміжними сполуками синтезу ФОС є *хлорофосфіни*, особливо ароматичні. Здебільшого – це рідини з різким запахом, що димлять на повітрі.

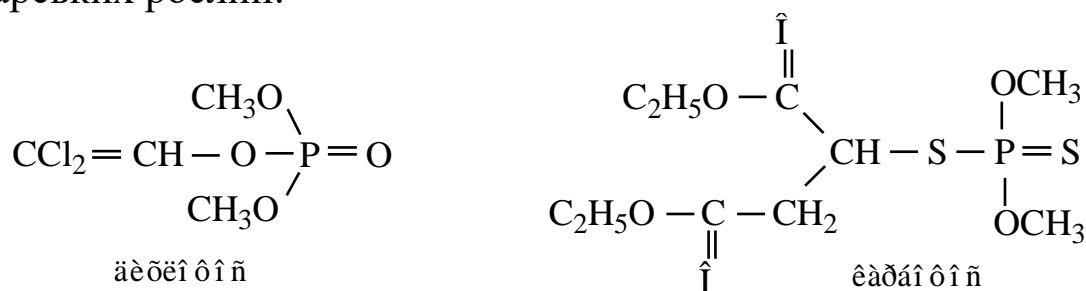


Алкіліденфосфорани називають *алкілідами (фосфонійлідами)*. Фосфонійліди – досить сильні нуклеофіли й легко взаємодіють з карбонільними сполуками (альдегідами, кетонами) з одержанням алкенів:



Реакція (15.45) отримала назву *реакції Wittig*. Вона дозволяє синтезувати алкени зі строго визначеним положенням подвійного зв'язку.

Похідні фосфітних та фосфатних кислот знаходять застосування як інсектициди для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин:



Питання для самоконтролю. Елементоорганічні сполуки

1. Елементоорганічні сполуки. Загальні методи одержання, властивості, використання.
2. Хімічні властивості літій-, магній- та алюмінійорганічних сполук: взаємодія з киснем, галогенами, галогеналкілами, карбонільними сполуками, CO₂, оксиранами та сполуками з активним атомом гідрогену.
3. Реактив Гриньяра та Нормана. Синтез спиртів, галогенопохідних, карбонових кислот та інших елементоорганічних сполук з їх використанням.
4. Алюмінійорганічні сполуки. Одержання та промислове використання.
5. Силіційорганічні сполуки. Класифікація, номенклатура. Добування та використання. Полісилоксанові рідини та каучуки. Гідрофобізація матеріалів.
6. Фосфорорганічні сполуки. Одержання, використання.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника,

2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.

3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.

4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганушак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.

5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).

6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).

7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.

9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського