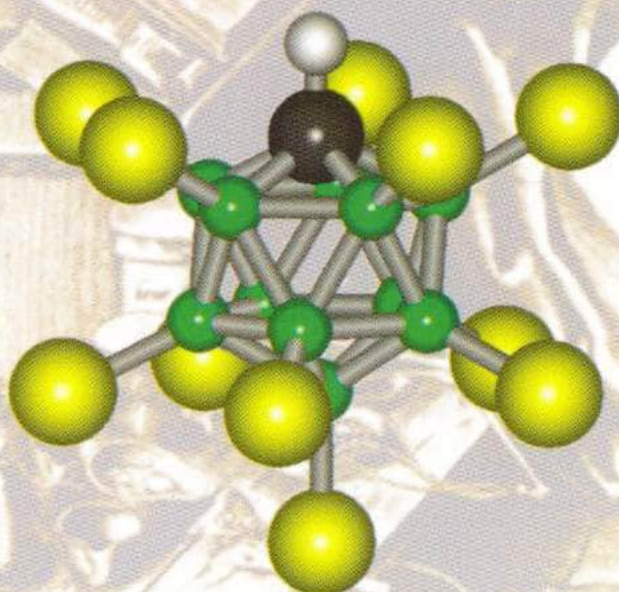


В.С. Матійчук
М.Д. Обушак
Р.Л. Мартяк

ВИБРАНІ РОЗДІЛИ ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ



Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

В. С. Матійчук, М. Д. Обушак, Р. Л. Мартяк

ВИБРАНІ РОЗДІЛИ ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник

*Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України*

Львів
ЛНУ імені Івана Франка
2010

УДК Г27я73
ББК 547.1'1(075.8)
М 34

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. С. Д. Ісаєв
(Національний університет "Киево-Могилянська академія");

д-р хім. наук, проф. В. І. Лубенець
(Національний університет "Львівська політехніка");

д-р хім. наук С. Л. Богза
(Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України).

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів
хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів
(Лист № 1/11–9035 від 10 листопада 2009 р.)

Матійчук В. С.

М 34 Вибрані розділи елементоорганічної хімії : навч. посібн. /
В. С. Матійчук, М. Д. Обушак, Р. Л. Мартяк. – Львів : ЛНУ імені
Івана Франка, 2010. – 134 с.

ISBN 978-966-613-781-7.

Розглянуто найактуальніші розділи хімії елементоорганічних
сполук: літій-, натрій-, магній-, купрум- і борорганічні сполуки та їхнє
застосування, металоорганічні сполуки перехідних металів і метало-
комплексний каталіз.

Для студентів хімічних спеціальностей і аспірантів, може бути
корисним для викладачів та науковців.

УДК Г27я73
ББК 547.1'1(075.8)

© Матійчук В. С., Обушак М. Д.,
Мартяк Р. Л., 2010

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2010

ISBN 978-966-613-781-7

ВСТУП

Хімія як наука до середини XIX ст. складалася з двох важливих розділів – органічної та неорганічної хімії, які розвивалися незалежно одна від одної. Згодом на межі цих двох наук виникла нова дисципліна – хімія елементоорганічних сполук, важливим розділом якої є металоорганічні сполуки.

До елементоорганічних належать органічні сполуки елементів періодичної системи, які містять зв'язок елемент–карбон, за винятком елементів, які називають органогенами – карбону, водню, кисню, нітрогену, сульфору, хлору, броду та йоду. Металоорганічні сполуки містять зв'язок метал–карбон.

Посєднуючи риси органічних і неорганічних речовин, металоорганічні сполуки мають специфічний тип хімічної структури, і часто особливий, що не має аналогії в класичній хімічній молекулі, характер хімічного зв'язку. Тому хімія металоорганічних сполук, використовуючи досягнення, методи і поняття суміжних галузей хімічної науки, з перших етапів свого розвитку помітно на них впливала. Більшість досягнень хімії останніх десятиріч пов'язана з хімією металоорганічних сполук.

Усі типові елементи можуть утворювати прості зв'язки E–C за участю негібридизованої s-орбіталі (елементи першої групи) та гібридних sp-, sp²- та sp³-орбіталей. Партнери зв'язку карбон–елемент розрізняють за здатністю притягувати до себе електрони. Нижче наведено електронегативності деяких елементів за шкалою Полінґа.

Лайнус Карл Полінґ (L.C. Pauling, 1901–1994). Американський фізик і хімік, народився в Портленді (шт. Орегон, США), працював у Каліфорнійському технологічному університеті. Наукові праці присвячені, головню, вивченню будови молекул і природи хімічного зв'язку. Двічі лауреат Нобелівської премії (1954, 1962).

Розділ 1

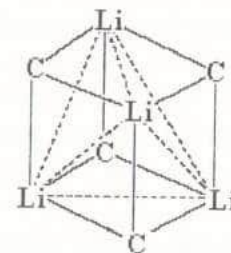
МЕТАЛООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ МЕТАЛІВ ПЕРШОЇ ТА ДРУГОЇ ГРУП

1.1. Літійорганічні сполуки

Включення атома неперехідного металу в органічну молекулу з утворенням σ -зв'язку C–M зумовлює високу реакційну здатність сполуки як нуклеофіла або прихованого карбаніону, оскільки в більшості таких молекул зв'язок C–M сильнополяризований і атом карбону має частковий негативний заряд $C^{\delta-} \leftarrow M^{\delta+}$. Ця специфіка металоорганічних сполук металів головних груп зробила їх потужним знаряддям металоорганічного й органічного синтезу. Властивості металоорганічної сполуки залежать від органічної групи, зв'язаної з металом. Наприклад, перехід від алкільних до арильних або вінільних похідних може різко змінити реакційну здатність металоорганічної сполуки. Особливо сильно впливає введення електроноакцепторного замісника в органічну групу. Наприклад, перехід від $(CH_3)_2Hg$ до $[(NO_2)_3C]_2Hg$ повністю змінює властивості сполуки. Диметилмеркурій – ковалентна сполука, а біс(тринітрометил)меркурій – іонна, що генерує у розчині стабільний карбаніон. Проте найбільше на властивості металоорганічної сполуки впливає природа самого металу.

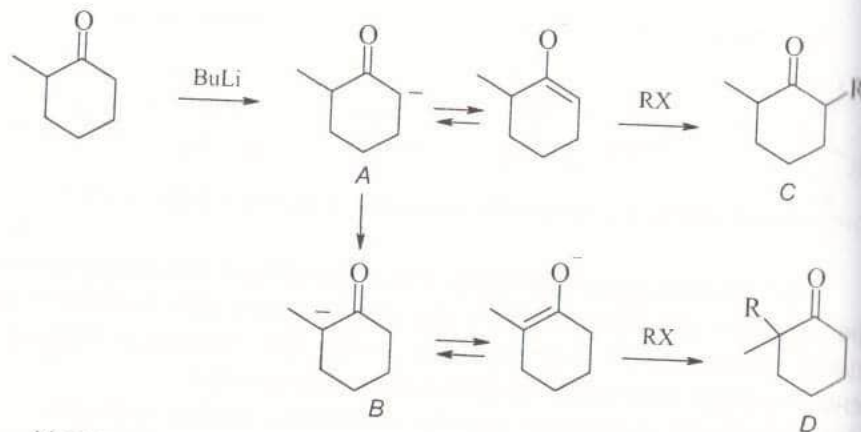
Для органічних похідних металів першої групи характерна найвища полярність зв'язку карбон–метал. У граничному випадку зв'язок може стати повністю йонним, тобто металоорганічна

сполука розпадається на карбаніон і катіон металу. Таку сполуку вже не можна назвати металоорганічною, оскільки в ній нема зв'язку метал–карбон. Ступінь полярності зв'язку залежить від природи органічної групи, природи металу, а також від властивостей розчинника. В малополярних розчинниках органічні сполуки металів першої групи схильні до агрегації, яка особливо характерна для літійорганічних сполук. Ці сполуки утворюють олігомерні частинки як у твердому стані, так і в розчині. Наприклад, метиллітій утворює конгломерати з шести молекул $(MeLi)_6$ у вуглеводнях і тетрамери $(MeLi)_4$ в тетрагідрофурані, діетиловому ефірі та у твердому стані. У твердому стані такий тетрамер є неправильним кубом, у вершинах якого розміщено атоми літію та карбону:

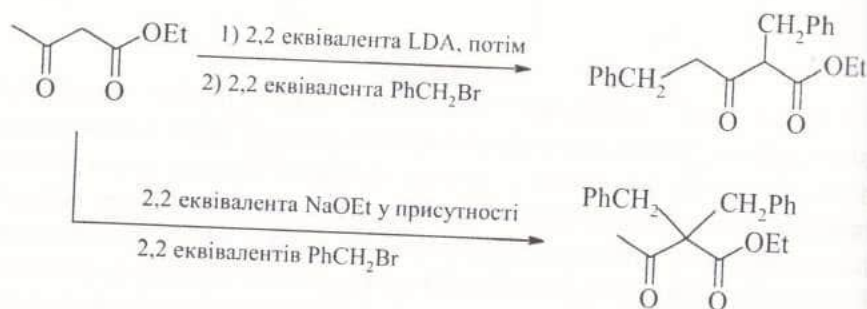


Проте у тому випадку, коли з атомом літію зв'язана органічна група, якій відповідає стабільний карбаніон R, наприклад циклопентадієнільний аніон, зв'язок R–Li може бути йонним і сполука буде мономерна. Йонний характер сполук зростає зі збільшенням іонного радіуса в ряді $Li < Na < K < Rb < Cs$.

Органічні похідні металів першої групи виявляють надзвичайно високу реакційну здатність, вони чутливі до дії кисню і вологи повітря. Тому всі операції з ними проводять в атмосфері сухого інертного газу (азоту або аргону). В органічному і металоорганічному синтезі використовують, головню, літійорганічні сполуки, а серед них особливе місце посідає бутиллітій. Літійорганічні сполуки широко використовують для отримання інших металоорганічних сполук, у тім числі органічних похідних перехідних металів.

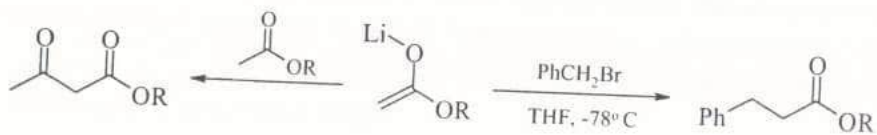


У випадку, коли в кетоні є електроноакцепторна група, то регіоселективність алкілювання теж можна контролювати:



Алкілювання естерів.

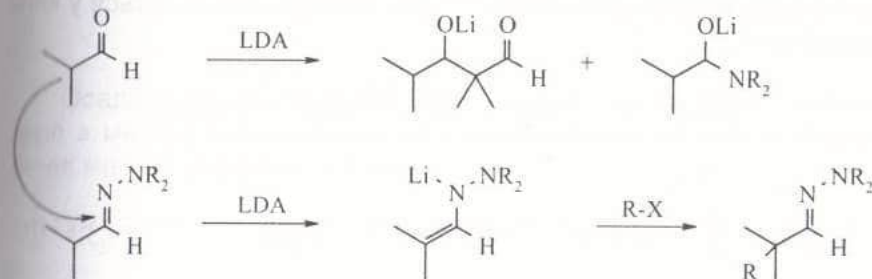
Енолят-аніон дуже легко генерується з естерів карбонових кислот, які під час взаємодії з алкілувальними реагентами утворюють естери з видовженим ланцюгом. Проте проведення такої реакції потребує спеціальної методології. Утворений енолят-аніон вступає в реакцію нуклеофільного приєднання до карбонільної групи вихідного естеру:



Для уникнення такого перебігу використовують дуже сильні основи (головно діізопропілат літію та *tert*-бутилові етери, у яких карбонільну групу стерично заблоковано).

Алкілювання альдегідів.

Безпосереднє алкілювання альдегідів не вдається виконати. Утворений енолят-аніон негайно вступає в реакції конденсації. Проте таке ускладнення вдалося обійти. Альдегідну групу трансформують в азинову, яка має значно меншу електрофільність і не приєднує карбаніон. Після проведення реакції карбонільну групу генерують кислотним гідролізом:



1.2. Магнійорганічні сполуки

У 1901 р. французький журнал *Annales de Chimie* опублікував велику статтю молодого і маловідомого на той час хіміка В. Гриньяра* про використання магнійорганічних сполук у синтезі кислот, спиртів і вуглеводнів. Застосовувати магній в органічних синтезах своєму учневі В. Гриньяру запропонував Ф.А. Барб'є**.

* **Франсуа Огюст Віктор Гриньяр** (F.A.V. Grignard, 1871–1935). Французький хімік-органік, народився в Шербурзі (Франція). Працював в університетах Ліона, Безансона, Нансі. Основні дослідження стосувалися магній- та алюмінійорганічних сполук, терпенів, каталітичного гідрування. Лауреат Нобелівської премії (1912).

** **Філіп Антуан Барб'є** (Ph.A. Barbier, 1848–1922). Французький хімік-органік, народився в Люзі (Франція), доктор філософії (1876) Сорбонни. Професор Ліонського та Безансонського університетів. Основний напрям наукових досліджень – органічний синтез. Займався хімією жирів та терпенів.

Розділ 3

БОРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

3.1. Гідриди бору

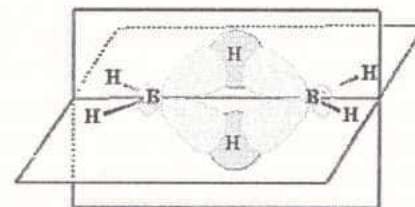
Хімія борорганічних сполук виникла на початку 60-х років ХХ ст. Перші сполуки зі зв'язком бор–карбон – триалкільні похідні бору R_3B синтезував один із засновників металоорганічної хімії Е. Франкланд*. Він використовував реакцію цинкорганічних сполук з етерами борної кислоти. Перші сполуки бору з водородом відкрили ще 1881 р. Проте експериментальні труднощі затримали розвиток хімії борорганічних сполук. У 1920 р. з'явилось декілька праць Е. Краузе, Г. Меєрвейна** та інших, які належать власне до борорганічної хімії – органічних похідних трифториду бору. Однак тільки в 30-ті роки, коли гідрогенбориди досліджували

* **Едуард Франкланд** (E. Frankland, 1825–1899). Англійський хімік-органік, народився в Чорчтауні (Ланкашир, Англія). Доктор філософії Марбурзького університету (1849). Автор численних досліджень з теоретичної, прикладної і фізичної хімії. Вивчав органічні похідні літію, цинку, олова, ртуті, бору. Ввів (1852) термін “металоорганічні сполуки”.

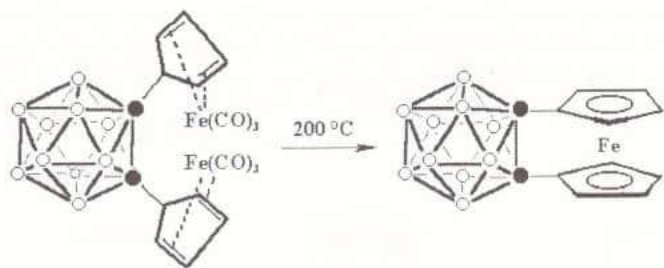
** **Ганс Лебрехт Меєрвейн** (H.L. Meerwein, 1879–1965). Німецький хімік-органік, народився в Гамбурзі. Доктор філософії Берлінського університету (1903). Працював у навчальних закладах Бонна, Кенігсберга, Марбурга. Основні наукові праці стосуються препаративної органічної хімії.

німецькі хіміки А. Шток*, Е. Віберг† і Г. Шлезінгер та досягли певних успіхів, посилювався інтерес до органічних похідних гідрогенборидів. А. Шток розробив спеціальну лабораторну апаратуру, що дала змогу проводити дослідження у високому вакуумі за низьких температур, використовуючи дуже малі кількості речовини.

Гідрогенбориди (або борани) нестійкі отруйні сполуки, що мають неприємний запах. До середини 50-х років не було зрозуміло, як борани утворюють ланцюги або каркасні структури, де атоми бору сполучені безпосередньо один з одним. У атома бору всього три валентні (непарені) електрони, і тому в молекулі гідриду бору BH_3 атом бору вже не має електронів для утворення додаткових зв'язків. Проте існує диборан B_2H_6 , що нагадує за складом етан, або тетраборан B_4H_{10} – аналог бутану. На перший погляд, їхня будова така сама, як насичених вуглеводнів. Проте в такому разі не зрозуміло, як у ньому сполучено атоми бору, які, на відміну від карбону, тривалентні. Отже, класичні уявлення, де два атоми зв'язані однією парою електронів, виявились неприйнятними. У 60-ті роки введено поняття трицентрових зв'язків. Сферична s -орбіталь атома водороду перекривається одночасно з двома витягнутими p -орбітальми двох атомів бору. Утворюються два зв'язки – над і під уявною площиною, у якій розташовано фрагменти BH_2 . Наприклад, до зв'язку бору з водородом над площиною, утвореною традиційною парою електронів, залучається ще один атом бору, який для утворення зв'язку електрона не дає. Його електрон бере участь в утворенні точно такого самого зв'язку під площиною. Оскільки обидва зв'язки немов би усеред-

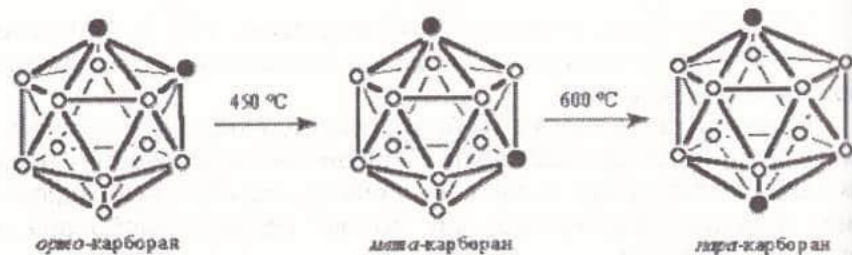


* **Альфред Шток** (A. Stock, 1876–1946). Німецький хімік, народився в Данцигу (нині Гданськ, Польща). Закінчив Берлінський університет (1898). Працював у вищих навчальних закладах Берліна, Бреслау, Мюнстера, Карлсруе. Основні наукові праці стосуються неорганічної та аналітичної хімії. Започаткував (1912) вивчення гідрогенборидів. Досліджував хімію силанів.

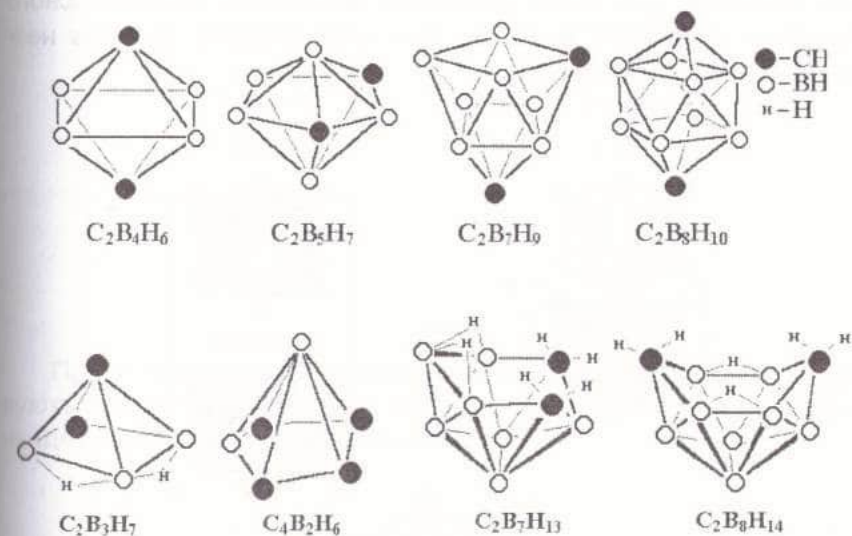


Орто-карборан стійкий до дії сильних кислот, основ та окисників. Його температура топлення 287–293 °С. Карборан витримує нагрівання до температури 450°С, вище від якої його каркас перебудовується.

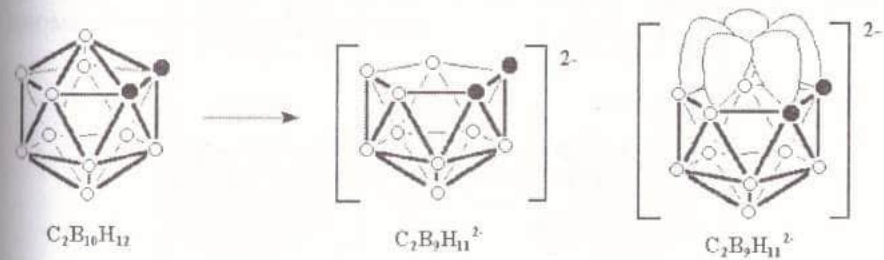
Розвиток хімії карборану привів до появи багатьох аналогічних сполук, особливо *орто*-карборану, що має ще два ізомери, які відрізняються розташуванням атомів карбону у структурі. Вони мають назви, запозичені у дизаміщених похідних бензолу: *мета*- і *пара*-. Ці ізомери отримують з *орто*-карборану термічною ізомеризацією:

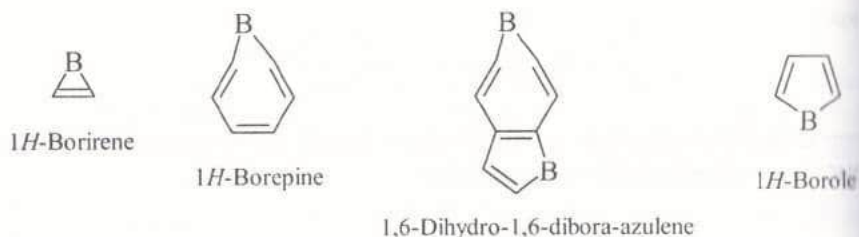


Атоми бору і карбону, об'єднуючись, утворюють найрізноманітніші конструкції. Нижче зображено лише незначну їх частину, яка містить замкнуті та незамкнуті структури:



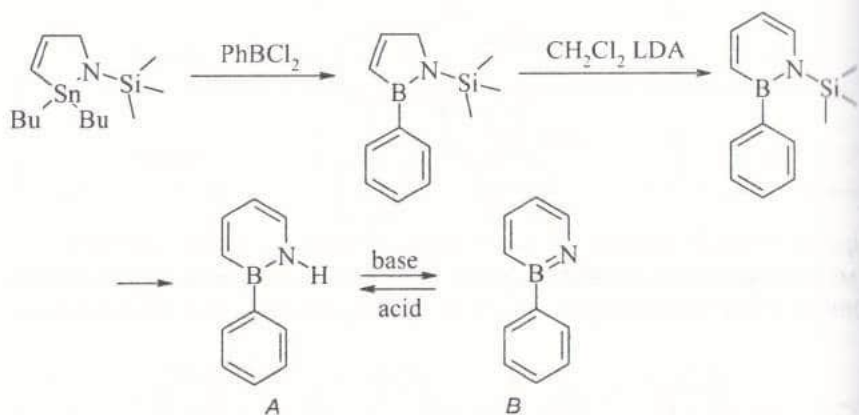
У разі дії на *орто*-карборан алкоголяту натрію і далі – гідриду натрію видаляється одна з вершин багатогранника й утворюється незамкнута структура, що має вигляд дизарядного аніона ($C_2B_9H_{11}^{2-}$). На відкритій грані одержаного багатогранника розташовано п'ять атомів: три – бору, два – карбону. Витягнуті *p*-орбіталі п'яти атомів сходяться у вершині, де раніше перебував атом бору:





Борол за своєю природою є антиароматичною сполукою, оскільки у формуванні циклічної системи беруть участь тільки чотири електрони. Проте якщо атому бору надати два електрони, то такі сполуки стають ароматичними.

Недавно описали синтез 1,2-азаборабензолу [Organometallics. 2004. 5626]. Вихідною була стануморганічна сполука. Розширення циклу виконували дією метиленхлориду в сильноосновному середовищі:



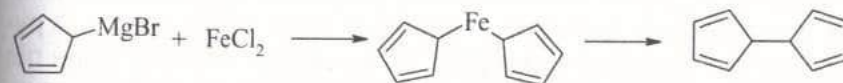
Такі сполуки можуть утворювати ароматичну систему порізному: за участю пари електронів атома нітрогену та вільної електронної орбіталі бору (A) чи піридину (B). Будову таких сполук наразі досліджують.

Розділ 4

МЕТАЛООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

4.1. Металоцени

У 1950 р. Т. Кілі та П. Посон спробували використати уявлення про нестійкість органічних сполук перехідних металів, які існували на той час, для розв'язання конкретної синтетичної задачі. Ідея полягала в тому, щоб показати таку схему перетворень:

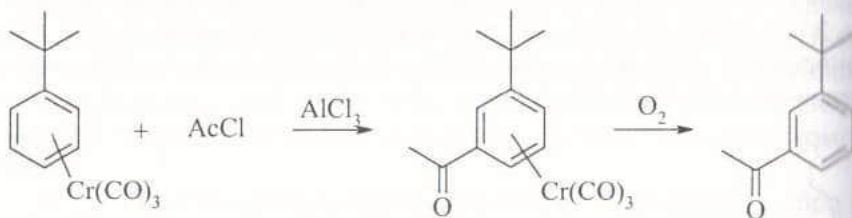


Метою експерименту був синтез нового вуглеводню – дициклопентадієнілу. Автори розраховували на легкий гомоліз двох зв'язків Fe–C і утворення органічними радикалами нового C–C-зв'язку.

За властивостями цей вуглеводень мав бути надзвичайно цікавим. Проте дослідникам не вдалося одержати бажаної речовини. Результат реакції виявився неймовірним. Утворилася цілком нова, винятково стійка жовто-оранжева кристалічна сполука, що містила ферум. Ніякі теорії нічого подібного не передбачали. Структурна формула дициклопентадієнілферуму (II) була нереальною. З'ясувалося, що атом феруму затиснений між

могою барботування кисню через розчин комплексу на світлі або окисненням сполуками церію.

В умовах реакції Фріделя–Крафтса трикарбонілхромові комплекси можуть ацилюватися. Проте виходи в такій реакції невисокі, що обмежує її використання. Змінюється також і орієнтація замісників першого роду. Наприклад, у разі на трикарбонілтретбутилбензол ацетилхлориду за наявності AlCl_3 утворюється, головню, *мета*-ізомер, на відміну від ацилювання *трет*-бутилбензолу, де основним продуктом є *пара*-ізомер. Зважаючи на багатостадійність альтернативних методів, такий підхід має застосування, хоча виходи невисокі:



У реакції π -бензол- π -циклопентадієнілхрому з ацетилхлоридом за наявності AlCl_3 відбувається незвичне розширення циклу:



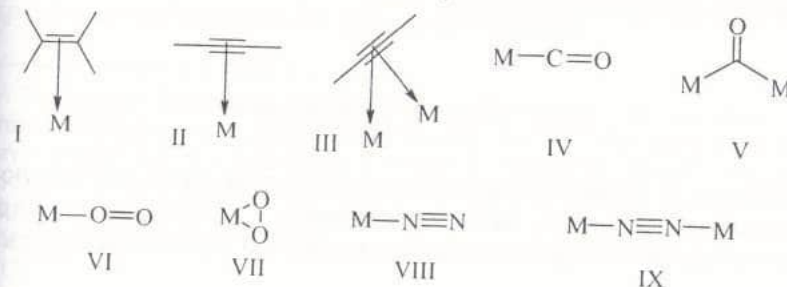
Комплексоутворення значно підвищує кислотність ароматичних протонів. Наприклад, бензол реагує з літійалкілами тільки за високих температур, а бензолтрикарбонілхром – за температури нижче 0°C . З надзвичайною легкістю відбуваються реакції з нуклеофілами.

4.3. Металокомплексний каталіз

Використання металокомплексного каталізу в тонкому органічному синтезі, а також у різних промислових процесах, у тім числі фармацевтичних виробництвах, є "гарячою" галуззю хімії, на якій зосереджено увагу великої кількості дослідницьких груп як в академічних, так і в промислових організаціях [Nakamura I., Yamamoto Y. *Transition-metal-catalyzed reactions in heterocyclic synthesis. Chem. Rev.* 2004. P. 2127. Tietze L.F. et al. *Enantioselective Palladium-catalyzed transformations. Chem. Rev.* 2004. P. 3435.]. Каталіз комплексами перехідних металів дає змогу не тільки прискорити реакції, а й виконати такі перетворення, які в рамках класичної органічної хімії були б неможливі. До таких процесів належить багато реакцій, у яких утворюються зв'язки карбон–карбон і карбон–гетероатом. Відомо, що каталізатор прискорює реакцію, замінюючи високоенергетичний бар'єр некаталізованої реакції серією стадій зі значно нижчими енергетичними бар'єрами. Ця обставина важлива для промислового використання таких процесів, оскільки зекономить енергію і час, а саме ці чинники визначають ефективність процесу. Проте особливо цікаві реакції, які можна виконати тільки за участю каталізатора, тобто ті реакції, які без каталізатора не відбуваються. Все сказане стосується як гомогенного, так і гетерогенного каталізу.

Виділяють такі особливості комплексів перехідних металів, що визначають їхню каталітичну активність.

1. Здатність утворювати комплекси з молекулами різних типів, які, увійшовши в координаційну сферу металу, активуються, що забезпечує легкість їхньої подальшої взаємодії. Відомі, наприклад, комплекси з олефінами (формула I), ацетиленами (II і III), оксидом карбону (IV і V), киснем (VI і VII), азотом (VIII і IX) тощо (M – атом металу з лігандами):



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лозинський М.О., Ковтуненко В.О. Карбаніони. Добування та алкілювання. К., 2008.
2. Общая органическая химия. М.: Химия, 1983. Т. 4.
3. Общая органическая химия. М.: Химия, 1984. Т. 6.
4. Общая органическая химия. М.: Химия, 1984. Т. 7.
5. Колмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Фимпе Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989. Ч. 1, 2.
6. Tsuji J. Palladium reagents and catalysts. Chichester: J. Wiley, 1995.
7. Modern Organocopper Chemistry / Eds. Knipe A.C., Watts W.E. J. Wiley, 2004.
8. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.М. Борорганические соединения в органическом синтезе. М., 1977.
9. Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений. М.: Мир, 1991. (Wakefield B.J. Organolithium methods. London: Academic Press, 1988).
10. Репинская Б.И., Шварцберг М.С. Избранные методы синтеза органических соединений. Новосибирск, 2000.
11. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И. Химия элементоорганических соединений. М., 1980.
12. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Т. 2.
13. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по органическому синтезу. М.: Мир, 1985. С. 264–298.
14. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. Металлокомплексный катализ. М.: Химия, 1999.
15. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
16. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения. М.: Наука, 1982.
17. Metal-catalyzed cross-coupling reactions / Ed. Stang P.J. Weinheim: Wiley-VCH, 1988.

ЗМІСТ

| | |
|---|-----------|
| ВСТУП..... | 3 |
| Розділ 1. МЕТАЛООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ МЕТАЛІВ ПЕРШОЇ ТА ДРУГОЇ ГРУП..... | 10 |
| 1.1. Літійорганічні сполуки..... | 10 |
| 1.1.1. Методи синтезу літійорганічних сполук..... | 12 |
| 1.1.2. Літіювання гетероциклічних сполук..... | 17 |
| 1.1.3. Літійорганічні сполуки як основи. Хімія енолів..... | 21 |
| 1.2. Магнійорганічні сполуки..... | 25 |
| 1.3. Нуклеофільні властивості літій- та магнійорганічних сполук..... | 29 |
| 1.4. Натрійорганічні сполуки..... | 35 |
| 1.5. Купруморганичні сполуки..... | 38 |
| 1.5.1. Методи одержання органокупратів..... | 38 |
| 1.5.2. Синтетичне використання органокупратів..... | 43 |
| РОЗДІЛ 2. РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ ЗА УЧАСТЮ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК..... | 53 |
| 2.1. Механізми реакцій заміщення S_E | 53 |
| 2.2. Особливості взаємодії з галогенами..... | 57 |
| РОЗДІЛ 3. БОРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ..... | 60 |
| 3.1. Гідриди бору..... | 60 |
| 3.2. Боразол..... | 62 |
| 3.3. Карборани..... | 63 |
| 3.4. Органоборани..... | 73 |
| 3.4.1. Методи одержання органоборанів..... | 74 |
| 3.4.2. Хімічні властивості органоборанів..... | 82 |
| 3.5. Боровмісні гетероцикли..... | 94 |
| Розділ 4. МЕТАЛООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ..... | 99 |
| 4.1. Металоцени..... | 99 |
| 4.1.1. Методи отримання металоценів..... | 101 |
| 4.1.2. Будова металоценів..... | 106 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.3. Реакції металоценів..... | 107 |
| 4.2. Металоарени..... | 109 |
| 4.3. Металокомплексний каталіз..... | 113 |
| 4.3.1. Реакції гідрування..... | 114 |
| 4.3.2. Синтези за участю оксиду карбону..... | 119 |
| 4.3.3. Полі-, ди- та олігомеризація олефінів та ацетиленів..... | 120 |
| 4.3.4. Окиснення вуглеводнів до карбонільних сполук і епоксидів..... | 123 |
| 4.3.5. Метатезис олефінів та ацетиленів..... | 124 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ..... | 130 |

Навчальне видання

МАТІЙЧУК Василь Степанович
ОБУШАК Микола Дмитрович
МАРТЯК Роман Львович

Вибрані розділи елементоорганічної хімії

Навчальний посібник

Редактор *Руслана Спринь*
Технічний редактор *Світлана Сенік*
Коректор *Юлія Бурка*
Комп'ютерне верстання *Наталії Лобач*
Наталії Буряк

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 7,8. Тираж 300 прим. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка
79000, Львів, вул. Університетська, 1

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007

Видруковано у книжковій друкарні "Коло"
82100, Львівської обл., м. Дрогобич, вул. Бориславська, 8.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 498 від 20.06.2001



ISBN 978-966-613-781-7



9 789666 137817