

План.

1. Загальна характеристика елементорганічних сполук.
2. Органічні сполуки деяких неметалів.
3. Металоорганічні сполуки.
4. Комплексні сполуки.

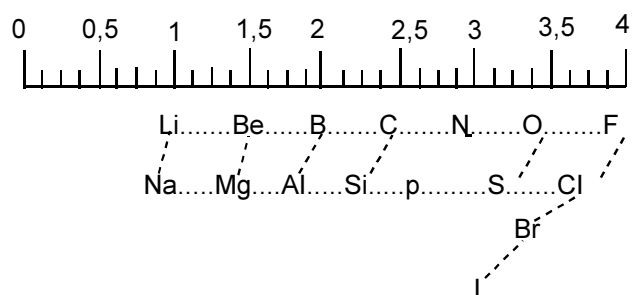
Майже всі елементи періодичної системи (крім інертних газів) здатні утворювати зв'язок з атомом Карбону. Дослідження карбоновмісних сполук ряду елементів, які називають органогенами: Н, О, N, S, Р, Cl, Br, I є невід'ємною часткою класичної органічної хімії. Сполуки Карбону з іншими елементами займають проміжне положення між органічними і неорганічними. Їх виділяють в окремий клас – елементоорганічних сполук.

За характером зв'язків “Карбон - елемент” (С-Э) елементоорганічні сполуки поділяють на 2 групи: похідні неперехідних і перехідних елементів. Неперехідні елементи утворюють з атомом Карбону типові σ зв'язки за рахунок електронів зовнішньої оболонки. Їх зовнішні оболонки містять максимально можливу кількість електронів (2, 8, 18) й участь в утворенні зв'язків не приймають. σ -зв'язки атома Карбону з неперехідними елементами нестійкі, тому відповідні сполуки нестійкі. Особливо малостійкі сполуки аліфатичного ряду. Похідні ароматичного ряду більш стійкі.

З перехідних елементів найбільш важливе значення мають d-елементи; вони, як правило, мають недобудовані передостанні оболонки з вакантними d-орбіталями. Останні можуть приймати участь в утворенні зв'язків, що робить сполуки цього ряду достатньо стійкими. Такі елементи, як Co, Ni, Fe, Cr, V, Mn та ін. легко утворюють стійкі π -комплекси за рахунок донорно-акцепторної та дативної взаємодії.

Ступінь поляризації зв'язку (С-Э) залежить від електронегативності елемента. Активні метали (Li, Na, K, Mg, Ca, Al) менш електронегативні, ніж Карбон, тому електронна щільність зв'язку зміщена до Карбону: $C^{S-} \rightarrow Me^{S+}$. Подібний, але менш полярний зв'язок утворюють і деякі неметали, наприклад, кремній і бор: $Si^{S+} \rightarrow C^{S-}$, $B^{S+} \rightarrow C^{S-}$. Інші неметали (S, P, As) більш електронегативні, ніж Карбон, й утворюють зв'язок поляризований в іншому напрямі: $C^{S+} \rightarrow Э^{S-}$.

Поляризація зв'язку С-Э визначає напрям атаки нуклеофільних реагентів й аніонів.



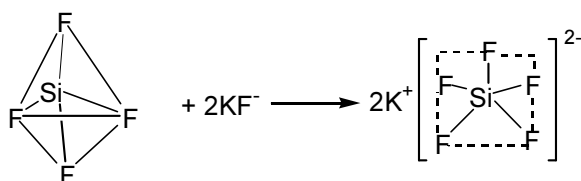
Мал. 1. Шкала електронегативності деяких елементів за Полінгом.

Між карбоновмісними сполуками металів і неметалів немає різкої межі. Наприклад, багато спільного між сполуками Bi і P, Sn і Si, Al і B/ В той часу хімічній поведінці ряду металоорганічних сполук можна спостерігати різні відмінності. Так, алкільні й арильні похідні лужних металів (Be, Mg, Ca, Al) набагато реакційно дрібніші, ніж сполуки важких металів (Hg, Cd, Zn, Pd) і легко розкладаються киснем, повітрям, водою, спиртами, амінами та ін.. нуклеофільними реагентами, що містять рухомий атом водню.

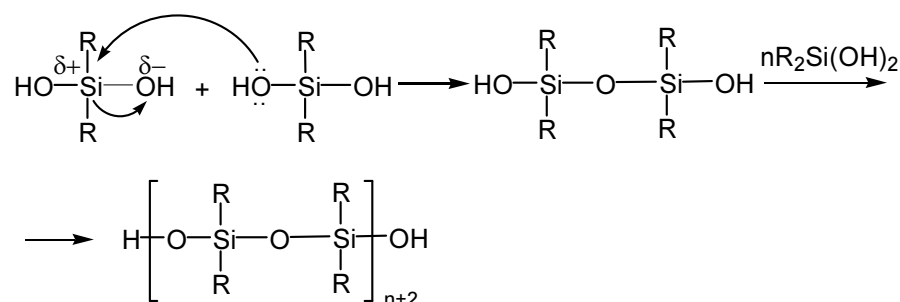
2. Органічні сполуки деяких неметалів

а) Кремнійорганічні сполуки.

Кремній є близьким аналогом Карбону по IV групі; кількість електронів на зовнішніх електронних оболонках їх атомів однакова. Валентні електрони атома Si знаходяться на третьому рівні, вони знаходяться далі від ядра і є більш рухомими. Енергія йонізацій атома Si (8,15 eV) значно нижче, ніж атома C (11,26 eV). Крім того, на третьому енергетичному рівні атома Si знаходяться 3 d-орбіталі, здатні приймати як неподілені пари електронів зв'язаних з ним атомів, так і електрони основ Льюїса або аніонів:

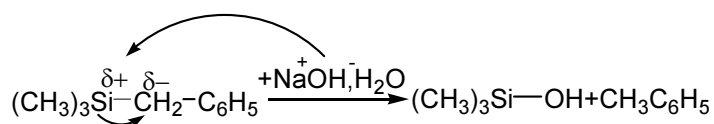


Енергія зв'язку Si - Si на 123 кДж/моль менше, ніж зв'язку C - C. Тому силани $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ на відміну від алканів $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, нестійкі та легко окислюються. Si не утворює сполук, подібних алкенам, так як бокове перекриття орбіта лей типу 3p - 3p неефективне, і π -зв'язок не утворюється. У той час зв'язок Si - O на 94 кДж/моль міцніше зв'язку C - O, що визначає здібність Si утворювати силосанові зв'язки Si - O - Si:



Реакція каталізується як кислотами, так і основами.

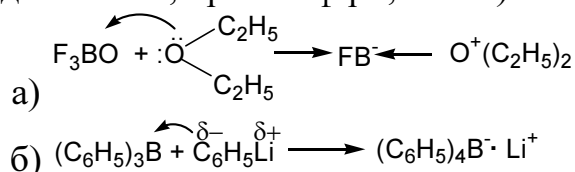
Оскільки Si більш електронегативний, ніж C, зв'язки $\text{Si}^{\delta+} \rightarrow \text{H}^{\delta-}$, $\text{Si}^{\delta+} \rightarrow \text{C}^{\delta-}$, $\text{Si}^{\delta+} \rightarrow \text{Hal}^{\delta-}$ поляризовані та порівняно стабільні. У реакціях відповідних сполук атом Si стає об'єктом нуклеофільних реагентів.



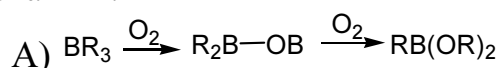
Галогеніди Si настільки легко гідролізуються, що “димлять” захоплюючи вологу повітря.

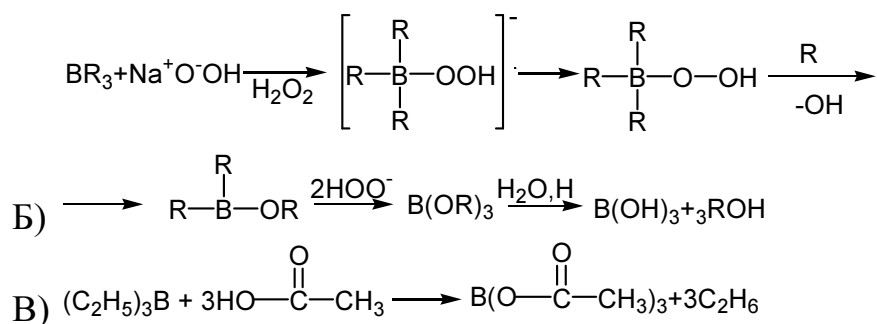
б) Бром органічні сполуки.

На зовнішньому електронному рівні атом B має 4 орбіталі, на яких розташовані 3 електрони ($2s^2 2p^1$). В сполуках Бор може бути III та IV-валентним. Типові сполуки B(III): борна кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ та її ефіри $\text{B}(\text{OR})_3$, гідрид бора (боран) BH_3 , орторид бора BF_3 , триметилбор $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Сполуки B(III) проявляють схильність до заповнення парою електронів якого-небудь реагента четвертої (вакантної) орбіталі, виступаючи в ролі кислота Льюїса. В якості донорів електронів можуть виступати аніони та основи Льюїса (луги, гідриди металів, прості ефіри, аміни):



Триалкіл і триарилбори володіють меншою реакційною здатністю, ніж гідриди бору. Вони більш стійкі до гідролізу, алкоголізу та дії ряду нуклеофільних реагентів, але взаємодіють з лугами, NaH , H-NaH , карбоновими кислотами:





Велику цікавість являють собою карборани – продукти взаємодії пента- та декаборанів з ацетиленом. Карборани дуже стійкі до дії кислот і окислювачів, а також термічно стійкі (до 600°C). Атоми Гідрогену в його молекулі при дії алкіллітію чи алкілмагнітгалогенідів заміщуються на метал. Далі можуть утворювати ряди похідних (спирті в, кислот).

3. Металоорганічні сполуки.

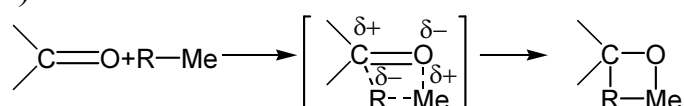
Реакційна здібність металоорганічних сполук в значній мірі залежить від полярності зв'язку C – Me, котрий, в свою чергу, визначається електронегативністю елемента. Чим більш виражений характер цього зв'язку, тим вище активність сполуки.

Атом металу зв'язку C – Me завжди є об'єктом нуклеофільної атаки, а атом Карбону – підлягає дії електрофілу.

Ступінь йонізації зв'язку C – Me за Полінгом:

Зв'язок C-Me	-K	-Na	-Li	-Mg	-Al	-Zn	-Cd	-Sn	-Pb	-Hg
Йонізація, %	1	7	3	5	2	8	5	2	2	9

Металоорганічні сполуки можна розглядати як псевдооснови, здатні передавати електрофільному реагенту пару електронів з групою атомів (у вигляді алкіл аніона):



Якщо валентність елемента більше одиниці, то збільшення кількості зв'язків C – Me у сполуках підвищує його реакційну здатність.

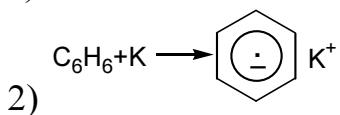
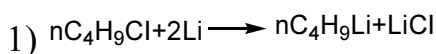
2) Органічні сполуки лужних металів.

Сполуки Li, Na, та K містять сильно поляризований зв'язок і являють собою йони, солеподібні, нерозчинні в органічних розчинниках речовини. Порівняно високий ступінь ковалентності зв'язку C – Li (57%) робить їх розчинними в інертних розчинниках.

Сполуки цієї групи дуже активні, розчиняються при контакті з вологою, киснем повітря і легко взаємодіють із слабкими нуклеофінами (олефінами).

На практиці використовують літій похідні (наприклад, бутиллітій C_4H_9Li).

Сполуки лужних отримують наступними основними способами:

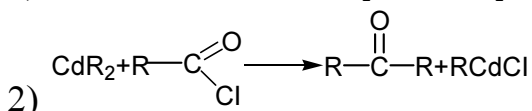
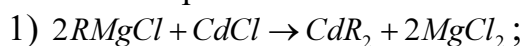


г) Цинк і кадмій органічні сполуки.

Сполуки Zn і Cd – леткі рідини з мало поляризованими зв'язками C – Me.

Похідні Zn, ще більше – похідні Cd за реакційною здатністю поступаються магнійорганічним сполукам. Вони не реагують з вуглекислим газом, легко розкладаються киснем повітря та нуклеофільними реагентами з рухомим атомом Гідрогену.

Кадмій органічні сполуки можуть заміщати рухомі атоми Hal, галоген ангідридів кислот та алкільний радикал, але не реагують з карбонільними сполуками та нітрилами:



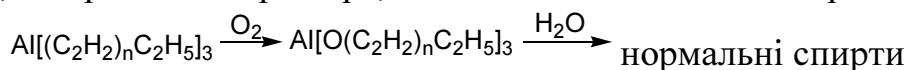
д) Алюмінійорганічні сполуки.

Алкілалюмінійгідриди - AlH_2R , R_2AlH , R_3Al ;

Алкілалюмінійхлориди - $AlCl_2R$, R_2AlCl ;

Алюміній гідрид літія - $LiAlH_4$.

Алюмінійорганічні сполуки енергійно розкладаються водою, спиртами, кислотами, значно легше приєднують за карбонільною групою оксосполуки та CO_2 , ніж реактиви Гріньяра, окислюються киснем повітря.



е) Органічні похідні деяких металів (Hg, Pb, Sn, Sb).

Тетраалкілпохідні Pb ($Pb(C_2H_5)_4$, $Pb(CH_3)_4$) використовують в якості антидетонаторів, а оловоорганічні сполуки (мале ат дибутіл олова) – в якості інгібіторів окисних процесів старіння полімерів (канчуків, полівенілхлориди).

Органічні сполуки ртуті володіють бактерицидною та фунгіцидною діями.

4. Комплексні сполуки.

Комплексні сполуки утворюються при взаємодії електронейтральних молекул, здібних до самостійного існування. Чинником такої взаємодії є нерівномірний розподіл електронної щільності, утворюються водневі зв'язки та сила Ван-дер-Ваальса.

Можливості міжмолекулярної взаємодії істотно зростають при наявності в сполуках на будь-якому з атомів вакантних орбіта лей.

В аніонному комплексі в ролі комплексоутворювача виступає позитивно заряджений йон металу (або неметалу) з вакантними орбіталями, а лігандами є аніони F^- , Cl^- , HO^- , CN^- , RO^- , $RCOO^-$, NCS^- .

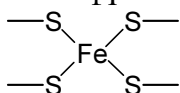
КІ, що містять в якості лігандів OH^- - йони, та кислотні залишки (CN^- , CH_3COO^- , NCS^-) називаються гідроксокомплексами.

В залежності від числа електронодонорних центрів в молекулі ліганда розрізняють моно-, ди- і полідентатні ліганди. Комплекси, утворені ди- та полідентатними лігандами називають хелатними.

До нейтральних КС відносять різнолігандні похідні d – елементів, карбоніли металів ($Fe(CO)_5$).

За типом заряду центрального атому КС розділяють на катіони, аніони та нейтральні. У катіонному комплексі внутрішня сфера складається з позитивно зарядженого неперехідного (Ca, Mg, Al) або перехідного (Fe, Co, Mn, Mo) металу, на вакантні гібридизовані орбіта лі якого подаються пари електронів нейтральних молекул (H_2O , NH_3 , *гідразина* H_2N-NH_3 , ліри дина, тіоспиртів). Заряд центрального атому в КС цього типу нейтралізуються тільки за рахунок аніонів зовнішньої сфери.

Значна частина металів, які містяться в живій клітині, входять у склад металоферментів. Металоферменти – носії електронів, що мають не гемове залізо, а ферредоксини містять залізо, пов'язані з 4-ма атомами сірки цистеїнових фрагментів білка:



Білкова макромолекула фермента оксидази аскорбінової кислоти включає у свій склад 8 атомів Cu, а фермент нітрогеназа – Mg, Fe, і Mo.

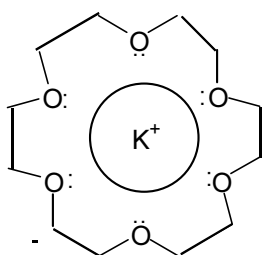
Багато лікарських препаратів та яди є потенціальними лігандами, які координуються з металами.

Металоферменти приймають значну участь у біохімічних процесах. Йони: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ковалентні зв'язки Mo, а також інші метали: Fe(II, III), Zn(II), Co(II) – сильні комплексоутворювальні агенти. У біохімічних процесах приймають участь менш стійкі комплекси: Mn(II), Ca(II), Mg(II).

Йони Na^+ , K^+ приймають участь у метаболічних процесах у вигляді комплексів з макроциклами лігандів. Значне місце в метаболізмі займають комплекси металів з неорганічними лігандами (H_2O , CO_2 , N_2 , NH_3 , OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , I^-).

В утворенні біолігандів приймають участь як низькомолекулярні, так і високомолекулярні органічні молекули.

Ряд макроциклічних лігандів з класу простих полімерів (краун-ефірів), здібні утримувати в своїй порожнині катіон металу за рахунок взаємодії з його вакантними орбіталями неподілених пар електронів гетеро атомів.



В залежності від кількості атомів. Що входять до складу цикла, розрізняють: 12-краун-4, 18-крупн-6.

Особливістю краун-ефірів є висока селективність до катіона металу. Вони можуть зв'язувати катіони вибірково. Наприклад, дициклогексил-12-краун-4 утворює міцні комплекси з катіоном Na⁺, радіус якого краще всього відповідає розміру порожнини ефіру, в той час як стійкість комплексів ліганду з калієм значно нижче.

Цікавість до краун-ефірів обумовлена тим, що вони можуть розглядатися як спрощені моделі молекул природних йонофорів (еніатинів), які здійснюють перенос катіонів лужних металів та металів підгрупи II А крізь клітинні мембрани. Тіо-краун-ефіри використовують для визначення лужноземельних металів.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа.