**Тема: Органічні похідні елементів ІV групи**

Елементоорганічний синтез похідних кремнію, германію, олова і свинцю заснований на заміщенні електронегативних груп в початкових сполуках зазначених елементів на органічні радикали при дії металорганічних сполук. Найбільш вивченими з органічних сполук елементів четвертої групи є сполуки кремнію, проте практично всі способи їх синтезу застосовують і для отримання похідних германію, олова і свинцю. У лабораторних умовах синтез кремнійорганічних похідних за допомогою магнійорганічних сполук – найбільш цінний і універсальний спосіб. Таким чином можуть бути отримані як алкіл- або арилхлорсілани, що поєднують різноманітні органічні радикали, так і ряд інших кремнійорганічних сполук. Недоліком методу є велика витрата розчинників, а також необхідність відділення осаду магнієвих солей. Все це обумовлює наявність великої кількості стадій, тривалість процесу, невисоку продуктивність апаратури. Ці обставини значно знижують цінність застосування магнійорганічних сполук в промисловому масштабі. У промисловості застосовують прямий метод синтезу кремнійорганічних сполук, який не володіє вище зазначеними недоліками. Отримання алкіл- (арил)хлорсиланів і їх похідних за допомогою літійорганичних сполук також є універсальним і гнучким методом синтезу, в лабораторній практиці він в деяких випадках просто незамінний.

**Дослід 1. Методика синтезу гексаетилдисилоксану**

EtBr + Mg → EtMgB

(EtO)4Si + 3 EtMgBr → Et3SiOEt + 3 EtOMgBr 2 Et3SiOEt + H2O → Et3SiOSiEt3 + 2 EtOH

*Реактиви:*

Магній….………………………………………………………………....6 г

Бромістий етил……………………........................................................30 г

Тетраетоксисилан…………………………………….............................18 г

Сульфатна кислота (конц.)………………………………………………..19 мл

Ефір діетиловий………………………….........................................160 мл

Хлоридна кислота

Хлорид кальцію

У трьохгорлу колбу об'ємом 0,5 л, забезпечену мішалкою, зворотним холодильником з хлоркальцієвою трубкою і краплинною воронкою поміщають 6 г магнію в 20 мл абсолютного ефіру. При перемішуванні додають по краплях розчин 30 г бромистого етилу в 100 мл абсолютного ефіру. До отриманого реактиву Гріньяра при охолодженні лазнею з холодною водою додають 18 г (99 мл) тетраетоксисилану протягом 10 хвилин і перемішують ще 30 хвилин. Зворотний холодильник замінюють насадкою Вюрца з низхідним холодильником і відганяють ефір. Повертають зворотний холодильник, і залишок в колбі нагрівають на водяній бані 2 години, після чого реакційну суміш охолоджують і повертають відігнаний ефір в реакцію. До реакційної суміші додають крижану воду і концентровану соляну кислоту по черзі порціями по 5 мл до повного розчинення осаду. Ефірний шар відокремлюють, розчинник (ефір) відганяють, залишок розчиняють при охолодженні в 19 мл концентрованої сірчаної кислоти і цей розчин виливають в 100 мл холодної води. Органічний шар відокремлюють, водний шар екстрагують ефіром (2 рази по 20 мл). Отриманий розчин сушать хлористим кальцієм, після чого ефір відганяють у вакуумі, залишок переганяють. Отримують 6,7 г (62%) гексаетилдисилоксану, т. кип. 103-106 ° С/10 мм рт. ст., n*D20* 1,4344.

**Дослід 2. Методика синтезу тетрафенілсилану**

PhBr + 2 Li → PhLi + LiBr

4 PhLi + SiCl4 → Ph4Si + 4 LiCl

*Реактиви:*

Літій….…………………………………………………………………..2 г

Бромбензол……….…………................................................................20,7 г

Чотирьоххлористий кремній…………………………………………..3,4 г

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

Петролейний ефір…………………………………………………….10 мл

Спирт етиловий

Вода

У розчин феніллітію, приготованого з 20,7 г бромбензолу, 2,0 г літію і 80 мл абсолютного ефіру, поміщений в трьохгорлу колбу, забезпечену зворотним холодильником, крапельною воронкою і механічною мішалкою, додають з краплинної воронки невеликими порціями 3,4 г чотирьохлористого кремнію, розчиненого в 10 мл петролейного ефіру. Суміш нагрівають 2 години водяній бані і після охолодження виливають в 250 мл крижаної води. Продукт, що виділився, відсмоктують, промивають послідовно спиртом, ефіром і висушують на повітрі. Вихід 6,54 г (97,5%). Після перекристалізації з етилацетату т. пл. = 233–234 °С.

**Дослід 3. Методика синтезу трифенілхлорсилану**

PhBr

+ 2Li

→

PhLi

+ LiBr

3PhLi + SiCl4

→

Ph3SiCl

+ 3LiCl

*Реактиви:*

Літій….…………………………………………………………………..6 г

Бромбензол……….……………............................................................43 мл

Чотирьоххлористий кремній …………………………………………22,1 г

Ефір діетиловий

Гептан

У трьохгорлу круглодонну колбу, забезпечену крапельною воронкою, зворотним холодильником і механічною мішалкою, поміщають 22,1 г чотирьохлористого кремнію в ефірі і додають по краплях розчин феніллітію, отриманий з 6 г літію і 43 мл бромбензолу. Реакцію проводять таким чином, що перші 2/3 розчину феніллітію повільно додають до розчину тетрахлорсілану при охолодженні реакційної колби сумішшю льоду з сіллю, останню порцію феніллітію додають при сильному перемішуванні, і ефір при цьому закипає. Після закінчення реакції ефірний шар відокремлюють, осад екстрагують ефіром. З об’єднаних витяжок і злитого ефірного розчину відганяють ефір, при цьому залишок кристалізується. Після його перекристалізації з гептану отримують 13 г тріфенілхлорсілана (44%) з т. пл. 98–102 °С.

**Дослід 4. Методика синтеза трифенілсиланолу**

Ph3SiCl + NH3 + H2O → Ph3SiOH + NH4Сl

*Реактиви:*

Трифенілхлорсилан……………………………………………………..3 г

Розчин амоніаку в воді

Ефір

Суміш бензолу з петролейним ефіром 1:3

До ефірного розчину трифенілхлорсілана, вміщеного в хімічний стакан, при інтенсивному перемішуванні додають по краплях розбавлений розчин аміаку в воді. Потім відокремлюють ефірний шар і відганяють розчинник. Залишок сушать у вакуумі і перекристалізовують з суміші бензолу і петролейного ефіру. Отримують безбарвні кристали з т. пл. 153 °С. Вихід 93%.

**Дослід 5. Методика синтезу трифенілсилілбензилового ефіру**

Ph3SiCl + PhCH2ONa → Ph3SiOCH2Ph

*Реактиви:*

Натрій.…………………………………………………………………0,23 г

Бензиловий спирт.………….................................................................50 мл

Трифенілхлорсилан……………………………………………………...3 г

Пентан………………………………………………………………..150 мл

До розчину бензилату натрію, отриманого розчиненням 0,23 г металевого натрію в 50 мл сухого бензилового спирту при помірному нагріванні, поміщеного в трьохгорлу колбу, забезпечену зворотним холодильником, додають 3 г трифенілхлорсілана і гріють суміш 5 годин за 110-130 °С. Вміст колби охолоджують, відганяють бензиловий спирт при зниженому тиску і екстрагують залишок три рази порціями по 50 мл теплого пентану. Пентанові витяжки збирають, відганяють розчинник. Отримують безбарвні кристали з т. пл. 83-84 °С.

**Дослід 6. Методика синтезу тетрафенілгерманію**

PhBr + Mg → PhMgBr

4 PhMgBr + GeCl4 → Ph4Ge + 4MgClBr

*Реактиви:*

Магній….…………………………………………………........................6 г

Бромбензол……….…………...................................................................39 г

Чотирьоххлористий кремній ………………………….........................5,4 г

Ефір диетиловий…………………………………….........................150 мл

Толуол………………………………………………….........................50 мл

Розчин оцтової кислоти 50 %

У трьохгорлу колбу, забезпечену зворотним холодильником, крапельною воронкою і механічною мішалкою, поміщають 6 г ошурок магнію і 50 мл ефіру. Через крапельну воронку додають суміш 39 г бромбензолу в 100 мл ефіру. Після додавання реакційну суміш кип'ятять протягом 30 хвилин. Потім по краплях додають 5,4 г чотирихлористого германію в 50 мл толуолу, а ефір шляхом відгону по можливості швидко замінюють толуолом. Після кип'ятіння зі зворотним холодильником протягом години надлишок фенілмагнійброміду розкладають 50%-вою оцтової кислотою. Розчин нагрівають до кипіння, гарячий толуольний шар відокремлюють. Після охолодження толуольного розчину виділяють 6,6-7 г (67-72%) тетрафенілгерманію з т. пл. 225-228 °С – кристалічна безбарвна речовина, розчинна у хлороформі, гарячому бензолі і толуолі.

**Дослід 7. Методика синтезу трифенілбромгерману**

Ph4Ge + Br2 → Ph3GeBr + PhBr

*Реактиви:*

Тетрафенілгерманій………………………………………………….14,6 г

Бром……………………………………………………...........................6,4 г

1,2-Диброметан………........................................................................100 мл

Оцтова кислота (крижана)

Розчин 14,6 г тетрафенілгерманію в 100 мл 1,2-диброметану поміщають в трьохгорлу колбу об'ємом 0,5 л, забезпечену холодильником і механічною мішалкою. Розчин нагрівають до кипіння і додають 6,4 г брому. Реакційну суміш кип'ятять протягом півгодини. Розчинник і невелику кількість брому, що не прореагував, відганяють у вакуумі. Отримують близько 15-20 мл залишку, з якого бромистий трифенілгерманій виділяється у вигляді кристалів. Сирий продукт переганяють у вакуумі і двічі перекристалізовують з крижаної оцтової кислоти. Вихід від 11 до 12 г (75-82%), т. пл. 136-137 °С. Трифенілбромгерман легко гідролізується до гексафенілдигерманоксана. Трифенілбромстаннан (C6H5)3SnBr з т. пл. 125 °С отримують за аналогічною методикою.

**Дослід 8. Методика синтезу тетрафенілолова**

PhBr + Mg → PhMgBr

4PhMgBr + SnCl4 → Ph4Sn + 4MgBrCl

*Реактиви:*

Магній….…………………………………………………........................6 г

Бромбензол……….…………...................................................................39 г

Тетрахлорид олова………………………………………........................13 г

Ефір диетиловий…………………………………….........................150 мл

Розчин соляної кислоти 5 %

Бензол

В ефірний розчин бромистого фенілмагнію, отриманого з 39 г бромбензолу, поміщений в трьохгорлу круглодонну колбу, забезпечену крапельною воронкою, механічною мішалкою і зворотним холодильником, при охолодженні водою і перемішуванні додають 13 г тетрахлорида олова. Після 2 годин кип'ятіння зі зворотним холодильником вміст колби розкладають 5%-вою соляною кислотою і, не розділяючи шарів, ефір відганяють на водяній бані. Залишок відсмоктують, промивають водою, спиртом і сушать. Потім його змішують з великою кількістю бензолу і кип'ятять зі зворотним холодильником. Бензоловий екстракт фільтрують гарячим. При охолодженні з нього кристалізуються білосніжні блискучі кристали тетрафенілолова з т. пл. 225-229 °С. Екстракцію повторюють ще 2-3 рази. Кристали добре розчиняються в хлороформі, погано – в ефірі, майже не розчиняються в спирті.

**Дослід 9. Методика синтезу двухлористого дифенілолова**

Ph4Sn + SnCl4 → 2Ph2SnCl2

*Реактиви:*

Тетрафенілолово.…………..................................................................10,7 г

Тетрахлорид олова………………………………………........................13 г

Петролейний ефір

Суміш 10,7 г тетрафенілолова і 7,5 г тетрахлорида олова нагрівають у пробірці при 220 °С до тих пір, поки вміст її не утворює гомогенну суміш, забарвлену в бурий колір. Вміст пробірки фільтрують через скляний фільтр і поміщають в ексикатор, де він скоро кристалізується в суцільну кристалічну масу дихлорида дифенілолова з т. пл. 42 °С. Вихід близький до кількісного. Абсолютно чистий продукт може бути отриманий після перекристалізації з петролейного ефіру. Речовина являє собою безбарвні кристали, легко розчинні в органічних розчинниках. При дії лугів на спиртовий розчин обидва атоми хлору відщеплюються з утворенням оксиду дифенілолова.