



И. Иванов

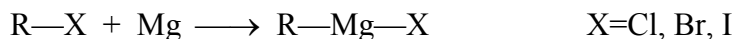
ЕЛЕМЕНТОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

I. ОРГАНОМЕТАЛНИ (МЕТАЛОРГАНИЧНИ) СЪЕДИНЕНИЯ

Органометални съединения се наричат тези, в които е налице връзка въглерод-метал. Познати са съединения на голям брой метали, но най-важни за практиката са производните на магнезия, лития, цинка, медта, живака, кадмия. Връзката въглерод-метал е от полярна ковалентна (с повишена електронна плътност около въглеродния атом, напр. C—Mg) до йонна (напр. C:⁻ K⁺). Тук ще се спрем по-подробно на органомгнезиевите и органолитиевите съединения.

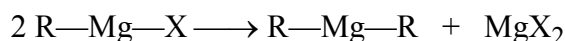
1. Органомгнезиеви съединения (реактиви на Гриняр).

Открити са през 1900 г. от френския химик *Victor Grignard*, който по-късно е удостоен за тях с Нобелова награда (1912 г.). Получават се при взаимодействие на алкилхалогениди с магнезиеви стружки в кипящ безводен диетилов етер (етерът предварително се суши над натрий):

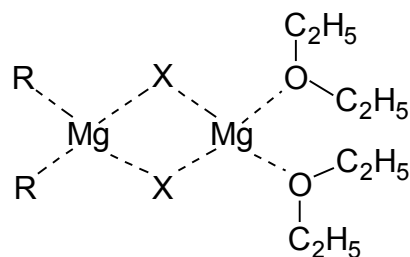


При това магнезият постепенно се разтваря, тъй като гриняровите реактиви са разтворими в безводен етер. Освен в етер реакцията може да се провежда и в други разтворители с етерен строеж, като безводен тетраhydroфуран (ТХФ), безводен диоксан и др.

Строеж: Връзката въглерод-магнезий е полярна ковалентна. Приема се, че в разтвор съществува равновесието:

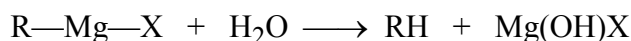


Тези молекули са солватирани от молекулите на разтворителя. Схематично строежът на гриняровите реактиви може да се представи така:

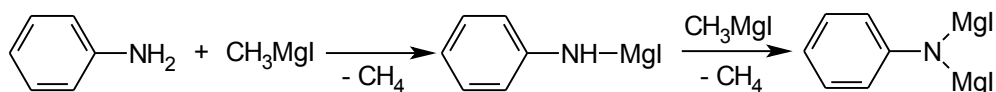


Реакции:

1. Реагират със съединения, съдържащи **активен водороден атом** (протонови киселини), като вода, алкохоли, феноли, карбоксилни киселини, амини, амиди. Напр. с водата те моментално се разпадат до алкан и основен магнезиев халогенид:

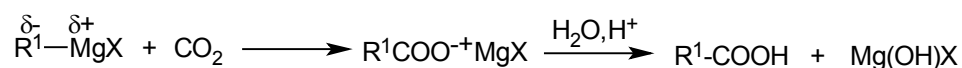
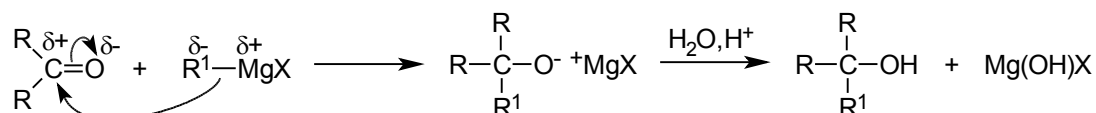


С първични амини се образуват силно базичните amid-халогениди на магнезия:



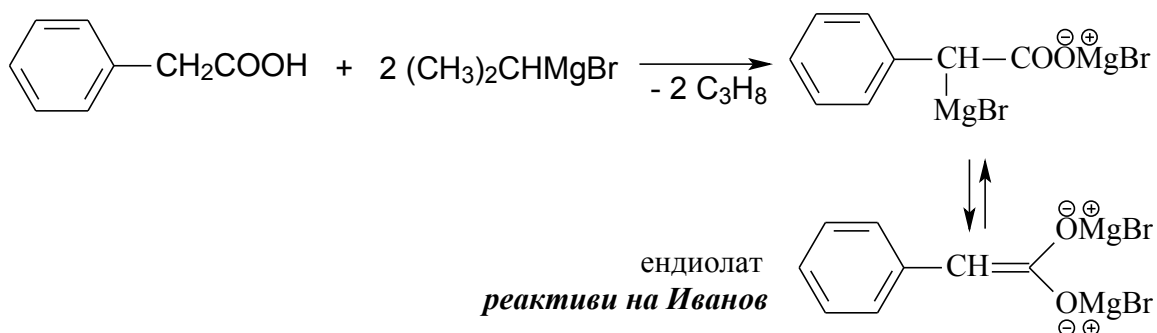
Реакцията се използва за количествено определяне на активен водород по обема на получения газ (в последния пример - метан).

2. **Нуклеофилно присъединяване** (A_N) към полярни кратни връзки, като $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$. Въглеродът, свързан с магnezия, се отнася като карбанион поради повишената си електронна плътност. Първоначално получените адукти лесно се хидролизират с разредена киселина:



Тези и други подобни реакции бяха вече споменати съответно при получаването на алкохоли и на карбоксилни киселини.

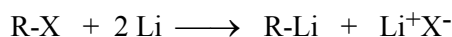
3. **Реактиви на Иванов.** Известният български учен, академик Димитър Иванов (1891-1975), създава първите т. нар. *полифункционални* органомagneзиеви съединения. Реакцията, по която те се получават, е известна по света като "*реакция на Иванов*". Тя се състои във взаимодействие на 2 мола гриняров реактив с фенилоцетна киселина (метиленовата група е CH -киселинна):



В последните години бе установено, че тези реактиви имат строеж на *ендиолати* (соли на ендиол). Те включват в себе си втора функционална група — карбоксилната.

2. Органолитиеви съединения.

Тези реактиви (с обща формула R-Li) по строеж и реакционна способност са подобни на гриняровите реактиви. Получават се аналогично от халогенопроизводни и метален литий в среда от безводен етилов или друг етер:



С карбонилни съединения реагират както RMgX , напр.:



От познатата ви под името *синтез на Вюрц* реакция сигурно си спомняте и за органонатриевите съединения (RNa), които там се образуват междинно. Органонатриевите и органокалиевите реактиви обаче са много по-реактивоспособни от органолитиевите и затова се получават по-трудно.

II. ОРГАНИЧНИ ПРОИЗВОДНИ НА НЕМЕТАЛИ

1. Органосерни (сяраорганични) съединения

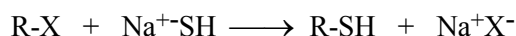
A. Тиоли (тиоалкохоли и тиофеноли, меркаптани).

Обща формула: R-SH или Ar-SH.

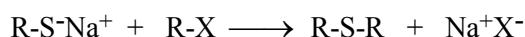
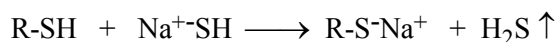
Наименованията им се образуват с наставката *-тиол* (напр. метантиол, CH₃SH; етантиол, C₂H₅SH) или с представката *меркапто-* (напр. меркаптобензен или бензентиол, C₆H₅SH; меркаптооцетна киселина, HS-CH₂COOH). Меркаптобензенът се нарича още тиофенол. От по-старото наименование на тиолите — *меркаптани* групата -SH се нарича *меркаптогрупа*.

Свойства. Меркаптаните са токсични и имат силна неприятна миризма, наподобяваща тази на сяроводорода. Метантиолът (т.к. 6°C) е газ, етантиолът кипи при 37°C. По-висшите са течни или твърди вещества. Тиоалкохолите във вода са по-трудно разтворими от алкохолите.

Получават се лесно от халогенопроизводни и натриев хидрогенсулфид (серен аналог на натриевата основа):



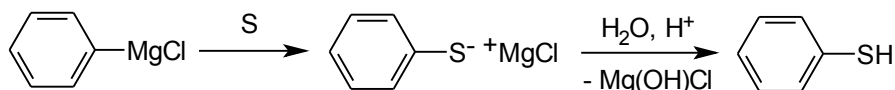
При излишък от натриев хидрогенсулфид обаче реакцията продължава, тъй като лесно се образува *натриев тиолат* (сол на тиола), който с втора молекула халогеноалкан се превръща в *тиоетер*:



Всички тези превръщания по същество са реакции на нуклеофилно заместване.

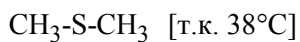
Тиоалкохолите (pK_a=10-11) са доста по-силни киселини от алкохолите (pK_a=16-18) (*защо?*).

Тиофенол може да се получи при реакция на органомгнезиев реактив със сяра на прах:

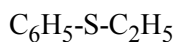


B. Тиоетери (сулфиди)

Обща формула R-S-R; следните примери поясняват образуването на наименованията им:

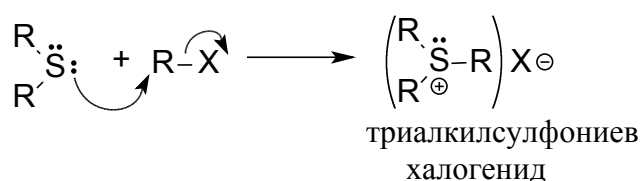
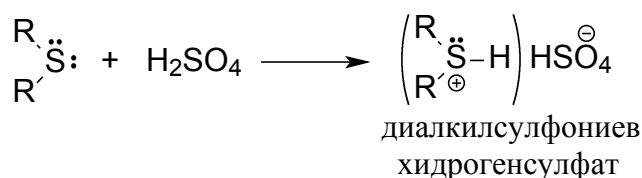


метилтиометан
(диметилсулфид)

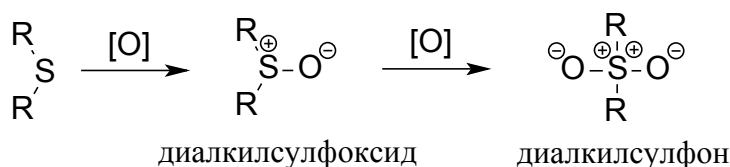


етилтиобензен
(етилфенилсулфид)

Свойства. Нисшите диалкилсулфиди са течности, по-висшите — твърди вещества. Също имат силна неприятна миризма и са токсични. Те са по-слаби основи, но по-добри нуклеофили от кислородните си аналози. Със силни минерални киселини образуват соли, а с алкилхалогенидите (S_N -реакция) — *триалкилсулфониеви соли* (подобни на *кватернерните амониеви соли*):



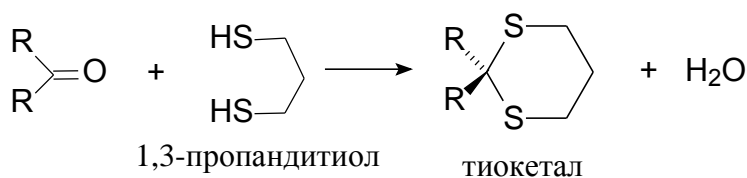
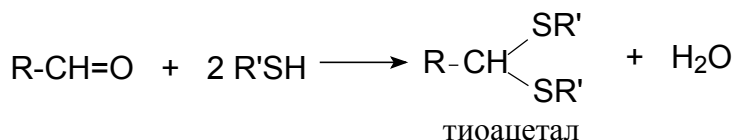
Степени на окисление на диалкилсулфидите:



От диалкилсулфоксидите най-голямо употреба намира диметилсулфоксидът (DMSO), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, който е отличен разтворител. Използва се за основа в лекарствени форми за външно приложение. Напълно деутерираният DMSO, т. е. $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, е един от най-добрите разтворители в спектроскопията на ЯМР.

В. Тиоацетали

Известно е, че алкохолите взаимодействат с алдехиди и кетони и образуват ацетали. Тиоалкохолите се отнасят аналогично и получените продукти са наречени *тиоацетали*. Ако се използват двувалентни тиоли, продуктите са циклични и съдържат два серни хетероатома:

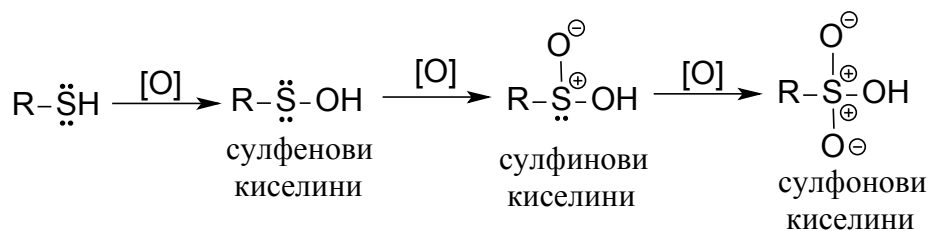


Продуктите, получени от кетони, често се наричат *тиокетали*.

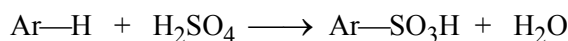
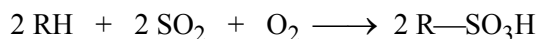
Тиаоацеталите и тиокеталите са значително по-стабилни от кислородните си аналози. Те се използват между другото и за "обръщане на полярността" на карбонилната група (вж. при *умполунг*).

В. Сулфенови киселини

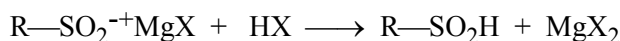
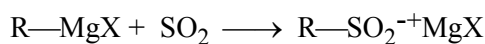
При различните степени на окисление на тиолите се образуват киселини. Подходящи окислителни са KMnO_4 , конц. HNO_3 , периодната киселина (HIO_4):



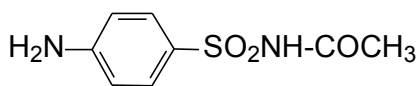
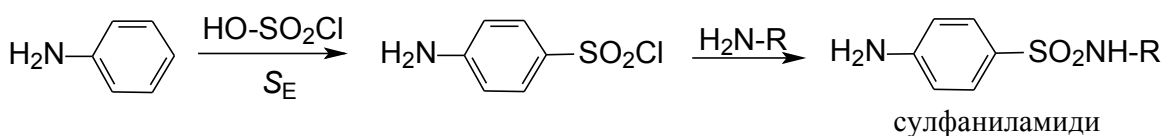
От тях най-силни, като производни на сярната, са сулфовите киселини. Те са ви познати от реакциите *сулфоокисление* на алкани (S_R) и *сулфонирание* на арени (S_E):



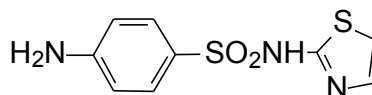
Сулфиновите киселини могат да се получат директно от гринярови реактиви със серен двуокис:



Важна група антибактериални средства — сулфонамидите — са производни на *p*-аминобензенсулфовата киселина, известна още като *сулфанилова* киселина. По-точно е тези производни да се наричат **сулфаниламиди**. Те се получават чрез първоначално *сулфохлориране* (S_E) на анилин до *сулфанилхлорид* и следващо взаимодействие с амоняк или амини:



сулфацетамид



сулфатиазол

Като примери са посочени структурите на лекарствените препарати *сулфацетамид* и *сулфатиазол*.

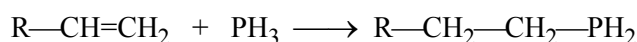
2. Органофосфорни (фосфорорганични) съединения

А. Фосфини

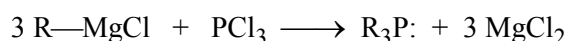
Те представляват фосфорни аналози на амините и също биват първични, вторични и третични: $R-PH_2$, R_2PH и R_3P . Силно токсични са!

Получаване:

(а) чрез радикалово присъединяване (A_R) на фосфин към алкени при облъчване с УВ-лъчи (против правилото на *Марковников!*):



(б) чрез реакция на органомагнезиеви съединения с фосфорен трихлорид:

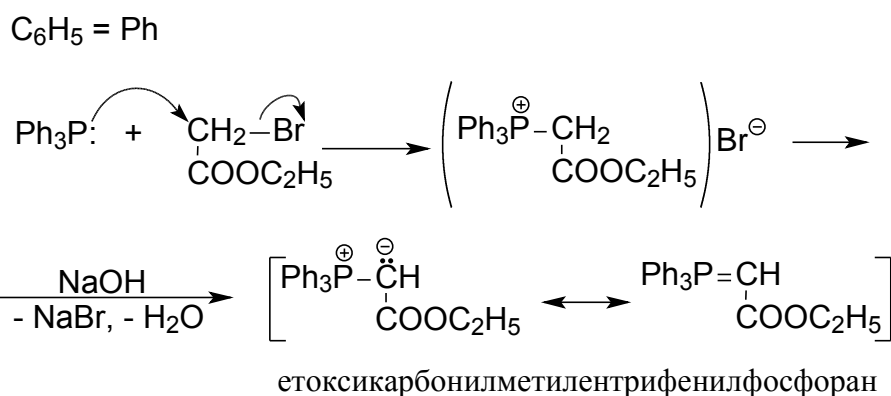


Фосфините (свободна електронна двойка при фосфорния атом!), проявяват по-слаби базични свойства от амините, но със силни киселини образуват фосфониеви соли.

Реакция на *Витиг*

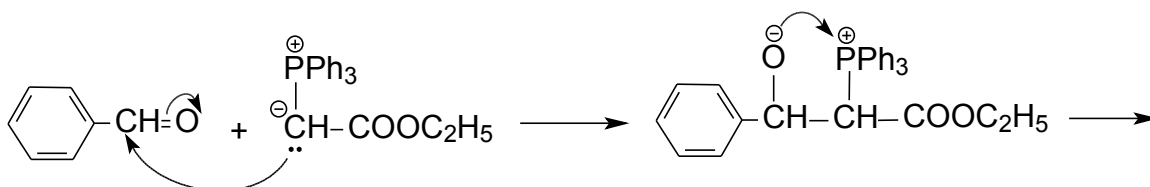
(открита през 1954 г. от *Georg Wittig*, Тюбинген, Германия; за нея *Витиг* получава Нобеловата награда за 1979 г.).

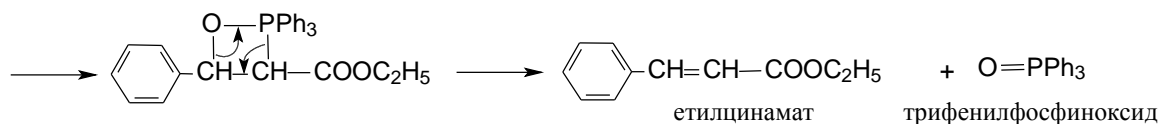
Трифенилфосфинът реагира с халогенопроизводни до фосфониева сол, от която под действието на основа се отцепва протон. Получените съединения се наричат *фосфорни илиди*, известни още като *реактиви на Витиг*:



реактив на Витиг

Реактивите на Витиг се отнасят като нуклеофили и се присъединяват гладко към карбонилна група. В следния пример е посочено удобно получаване на етилцинамат от бензалдеhid:



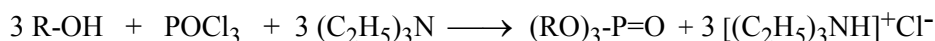


Б. Естери на фосфорната киселина.

Фосфорната киселина образува три вида естери:

RO-PO(OH) ₂	моноалкилфосфати
(RO) ₂ -PO-OH	диалкилфосфати
(RO) ₃ -P=O	триалкилфосфати

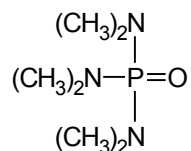
Органичните фосфати са биологичноактивни съединения, някои от тях играят важна роля като енергопреносители в живите организми. Триалкилфосфатите се получават например от алкохоли и фосфорилхлорид:



Фосфати са също фосфолипидите, нуклеиновите киселини и нуклеотидите. Техният строеж се изучава съответно при мазнини (липиди) или при хетероцикленни съединения (пиримидини, пурины, ДНК и РНК).

В. Амиди на фосфорната киселина.

Могат да бъдат моно-, ди- и триамиди в зависимост от това колко хидроксилни групи са заменени с аминогрупи. Много от тях са силно токсични. Един отличен разтворител (но канцерогенен!), използван като среда за провеждане на някои органични реакции, е *хексаметилфосфотриамидът* (НМРТ или *хексаметапол*):



хексаметилфосфотриамид

* * *

Известни са многобройни синтетични или природни органични производни на още редица други неметали. Халогенопроизводните, както и производните на кислорода и азота бяха обширно изучавани по-рано. Органичните производните на бора (В), силиция (Si), селена (Se), арсена (As) и др. няма да бъдат разглеждани тук. Някои силициеви съединения ще се обсъждат при полимерите, а *тетраметилсиланът* — (CH₃)₄Si — бе споменат като вътрешен стандарт при спектроскопията на ЯМР.