

Organokovové sloučeniny

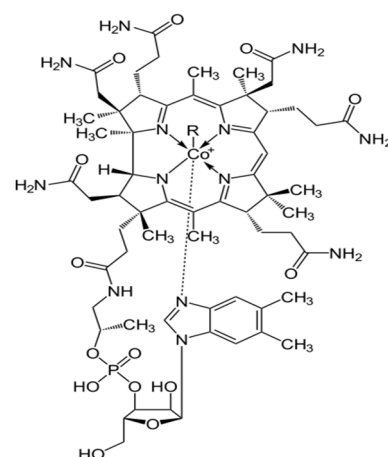


Organokovové sloučeniny obsahují ve svých molekulách vazbu **kov-uhlík**. Tato vazba je silně polární nebo iontová. Organokovové sloučeniny dělíme podle toho, zda je v nich navázán nepřechodný nebo přechodný kov. Mezi organokovové sloučeniny **nepřechodných kovů** patří např. organohořečnaté, organoolovnaté, organohlinité, organolithné sloučeniny. Další skupinu tvoří sloučeniny **přechodných kovů**, např. organozinečnaté, organokademnaté nebo organortuťnaté sloučeniny.

Mezi organokovové sloučeniny patří celá řada problematických látek, například **tetraethylolovo** známé tím, že se přidávalo do benzínu jako antidetonační přísada. Do ovzduší vycházelo olovo ve formě bromidů olova, které jsou jedovaté a nepříznivě působí na životní prostředí, proto je v současné době tetraethylolovo nahrazováno netoxickým ferrocenem. Další látka, která nemá dobrou pověst, je **methylrtuť**, která způsobila celou řadu otrav. Způsobuje tzv. syndrom Minamata, pojmenovaný podle města v Japonsku, kde došlo k první hromadné otravě methylrtuť. Tato otrava byla způsobena uvolněním methylrtuti z průmyslových odpadních vod pocházejících z chemické továrny. Lidem se pak dostala rtuť do těl hlavně konzumací ryb z kontaminovaných vod.

Otrava methylrtuť

O organokovových sloučeninách však nelze hovořit jen negativně. Patří sem i látky prospěšné, jako je **vitamin B12** (kobalamin). Tento vitamin je nezbytný pro lidský organismus, kde má několik funkcí. Účastní se krvetvorby a je důležitý pro činnost nervové soustavy. Z chemického hlediska má velmi složitou strukturu, podobající se chlorofylu nebo hemu. Ve vitamínu B12 je centrální atom kobalt obklopen čtyřmi atomy dusíku pyrrolových jader vázaných do porfyrinového skeletu.



Vitamin B12

Názvosloví

Organokovové sloučeniny s vazbami uhlík-kov se pojmenovávají tak, že uvedeme v abecedním pořadí názvy na kov vázaných organických zbytků a připojíme název kovu. Názvy kovů se uvádějí zpravidla latinsky, někdy česky (měď, zinek). Pokud je přítomen také aniontový ligand, uvádí se jeho název nakonec. Při pojmenování organokovových sloučenin antiomonu, bismutu, germania, cínu, arsenu a olova se dává přednost vycházet z názvů základních hydridů (stiban, bismutan, german, stannan, arsan a plumban).

CH_3Li	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Zn}$	CH_3MgBr
methylithium	ethyl(methyl)zinek	methylmagnesiumbromid nebo brom(methyl)magnesium
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$	$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$
triethylbismutan	tetramethylplumban	difenylgermanium

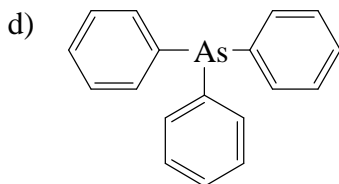
Příklady k samostatnému procvičování:

1. Napiš vzorce následujících sloučenin:

- a) Tetraethylplumban
- b) Triethylaluminium
- c) Propyllithium
- d) Fenylmagnesiumjodid

2. Pojmenuj následující organokovové sloučeniny:

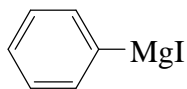
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Na}$



Řešení:

1. cvičení:

- a) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$
- b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$
- d)



2. cvičení:

- a) Butyllithium
- b) Ethylmagnesiumchlorid, chlor(ethyl)magnesium
- c) Ethylsodium
- d) Trifenylarsan

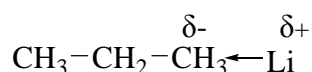
Vlastnosti a reaktivita

Organokovové sloučeniny s **nepřechodnými kovy** jsou **velmi reaktivní látky**, citlivé na vlhkost, vzdušný kyslík i oxid uhličitý. Vazba uhlík-kov C-M ve sloučeninách nepřechodných kovů má částečně **iontový charakter** a atom kovu je

Sloučeniny s nepřechodnými kovy



výrazně elektropozitivnější než atom uhlíku. Vazba je tedy polarizovaná směrem k atomu uhlíku a reaktivita roste současně s polaritou vazby kov-uhlík. Tyto organokovové sloučeniny patří mezi silné **nukleofily** a **báze**, občas také **redukční činidla**.

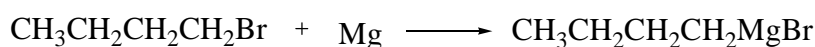
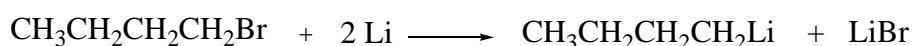


Sloučeniny **přechodných kovů** mají spíše **kovalentní** charakter vazby C-M, jsou **slabší báze** než sloučeniny s nepřechodnými kovy, ale často **lepší nukleofily**. Mohou také fungovat jako **katalyzátory**.

Sloučeniny s přechodnými kovy

Příprava

Organokovové sloučeniny se nejčastěji připravují reakcí **halogenderivátů uhlovodíků s kovem**. Snadno reagují primární, sekundární i terciární alkylhalogenidy. Arylhalogenidy a alkenylhalogenidy reagují pomaleji, proto se při reakci doporučuje tetrahydrofuran jako rozpouštědlo. Nejvhodnější pro tuto reakci jsou kovy Na, Li, Mg a Zn v kombinaci s bromderiváty uhlovodíků, které jsou ze všech halogenderivátů uhlovodíků nejreaktivnější.



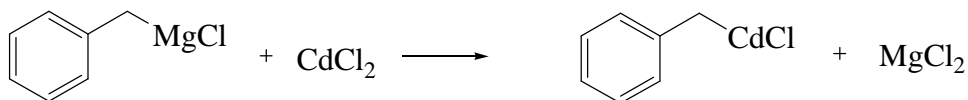
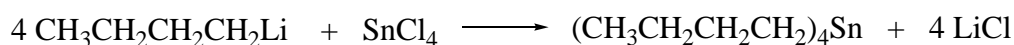
Redukce halogenidů na povrchu kovu

Otázka k zamyšlení:

Kolik elektronů se vyměňuje v těchto redoxních reakcích?

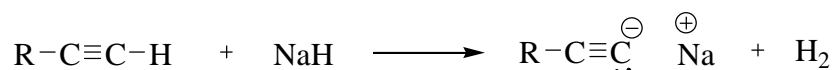


Působením **elektropozitivnějšího organokovu na halogenid kovu méně elektropozitivního** získáme výměnnou reakcí nový organokov.



Tyto reakce se nazývají transmetalace

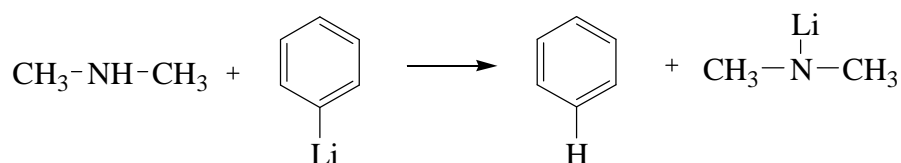
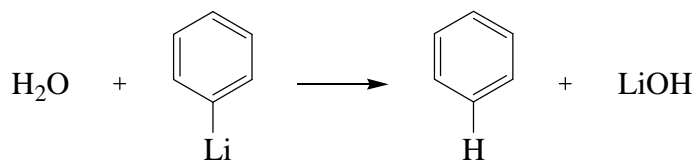
Další možností přípravy organokovových sloučenin je **deprotonace kyselých C-H vazeb**, což je možné jen u dostatečně kyselých vodíkových atomů, jako jsou například koncové vodíky u alkynů (pK_a acetyleny je 25). Jako bázi lze použít například amid sodný nebo hydrid sodný:



Reakce organokovových sloučenin

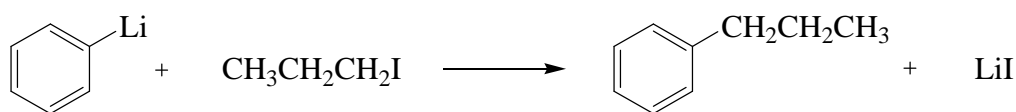
1) Bazicita

Organokovové sloučeniny jsou výborné báze. Jsou tedy schopny odtrhávat i málo kyselé vodíky, například z vody nebo aminů:

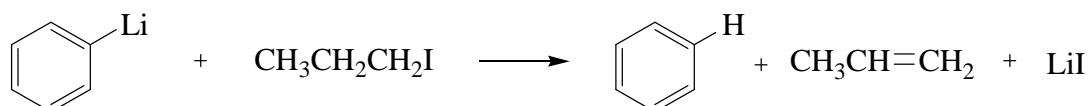


2) Nukleofilní charakter

Organokovové sloučeniny mají také **nukleofilní charakter** a reagují v nukleofilních substitucích, často mechanismem $\text{S}_{\text{N}}2$, například s halogenalkany:

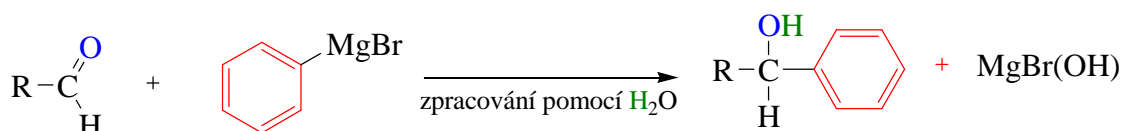


Současně s nukleofilní substitucí probíhá také eliminace, v důsledku bazicity organokovových sloučenin.

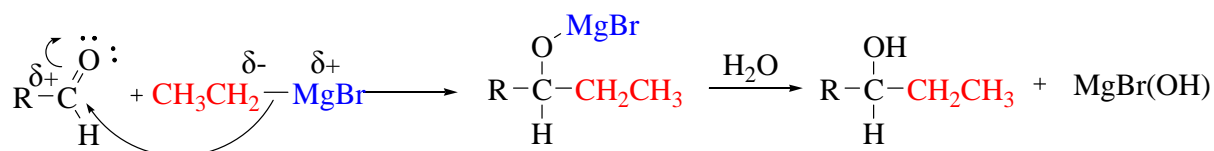


a) Adice na karbonylové sloučeniny

Nukleofilních reakcí organokovových sloučenin se často využívá v organických syntézách, kde se používají k **zavedení alkylové skupiny** do molekul aldehydů nebo ketonů.

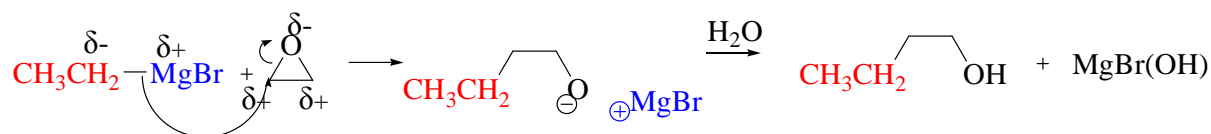


Nukleofilní adice organokovu na aldehydy a ketony probíhá tak, že atom uhlíku nesoucí kov napadá elektrofilní karbonylový atom uhlíku. Nová kovalentní vazba uhlík-uhlík vzniká z elektronového páru vazby C-M. Vznikající alkoholát hořčnatý při zpracování reakční směsi vodou uvolňuje alkohol.

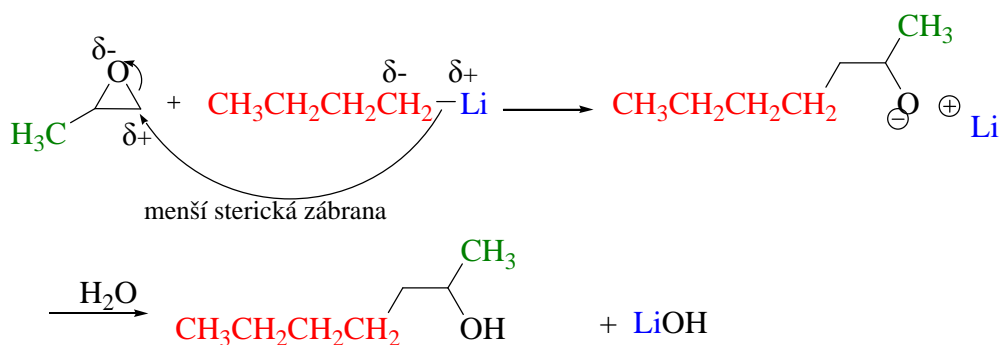


b) Otvírání epoxidů

Při reakci epoxidů s organokovovými sloučeninami dochází k **nukleofilnímu otevírání epoxidového kruhu**. Reakce se opět využívá v organických syntézách k převedení epoxidového kruhu na **alkohol**.

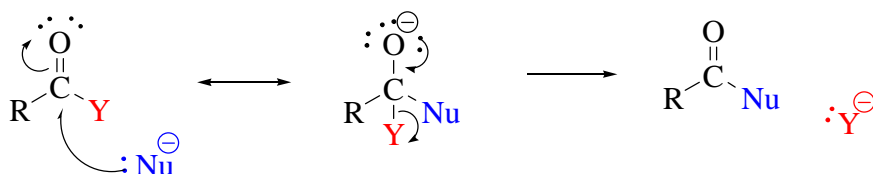


Jedná se o **nukleofilní substituci S_N2**, kde nukleofil napadá stericky přístupnější atom uhlíku. Alkohol vzniká po zpracování reakční směsi vodou.

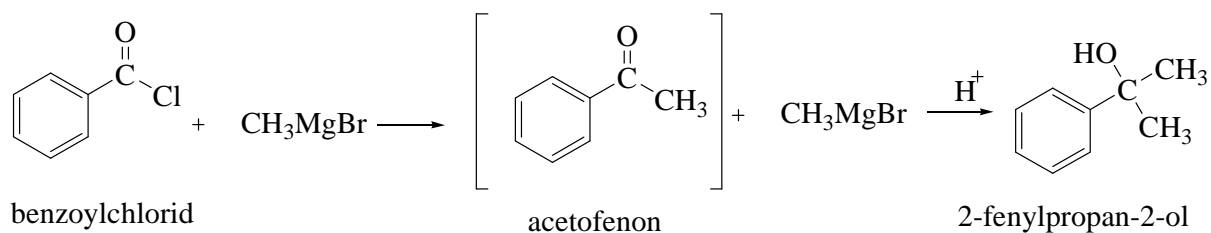


c) Reakce s funkčními deriváty karboxylových kyselin

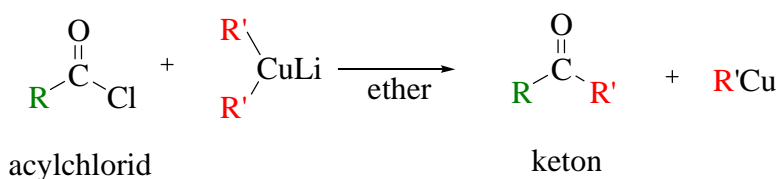
Reakce organokovových sloučenin s funkčními deriváty karboxylových kyselin probíhá mechanismem **nukleofilní acylové substituce**. Adicí organokovu vzniká tetraedrický meziprodukt a odstupuje jeden substituent původně vázaný k atomu uhlíku karboxylové skupiny (ve schématu Y).



Odstěpení Y⁻ vede ke vzniku **ketonu**, který ale **není** obvykle **možné izolovat**, protože okamžitě reaguje s druhým ekvivalentem organokovového činidla za vzniku alkoholátu. Po zpracování vodou nebo kyselinou se uvolňuje alkohol. Organokovové sloučeniny poskytují reakci s **halogenidy karboxylových kyselin terciární alkoholy**.



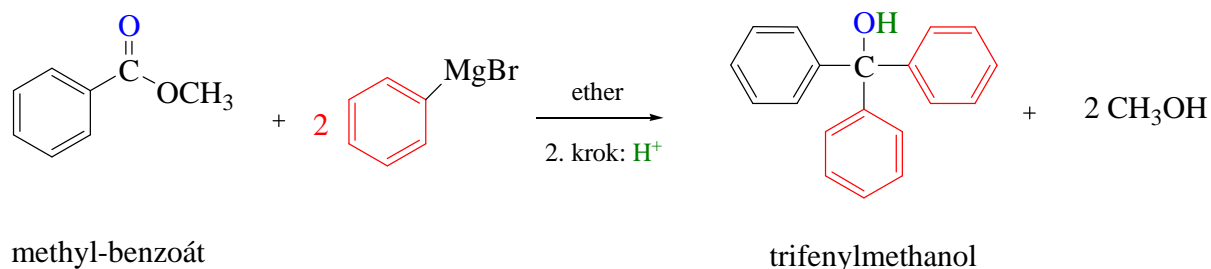
Reakce, při které je možné keton izolovat spočívá v působení R_2CuLi na acylchlorid. Reakce je opět nukleofilní acylovou substitucí a vznikající meziprodukt eliminuje chloridový anion a vzniká tak keton. Reakce se provádí v roztoku etheru a probíhá s výbornými výtěžky.



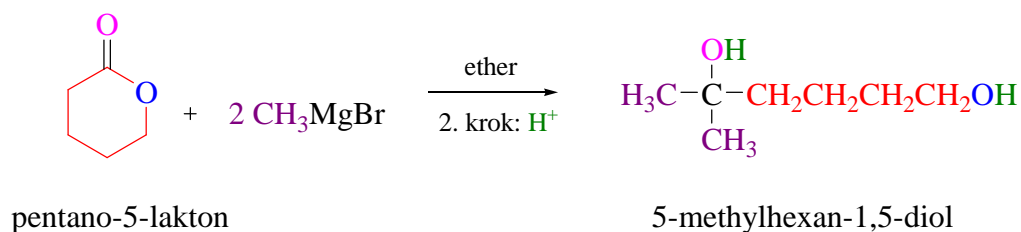
Podobně jako halogenidy karboxylových kyselin reagují i estery a laktony. Reagují se dvěma ekvivalenty organokovových sloučenin za vzniku terciárních alkoholů, které mají dva stejné substituenty. Reakce zahrnuje nukleofilní acylovou substituci, která je následovaná nukleofilní adicí. Meziproduktem je keton, který reaguje s dalším ekvivalentem organokovu na alkohol. Reakce probíhá v etheru.

S esterem kyseliny mravenčí vzniká alkohol sekundární.

reakce s estery

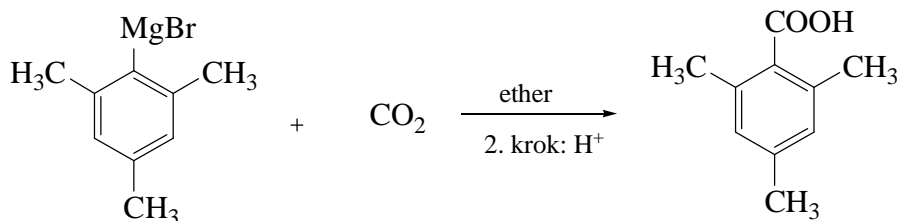


• reakce s laktony



d) Karboxylace organokovových sloučenin

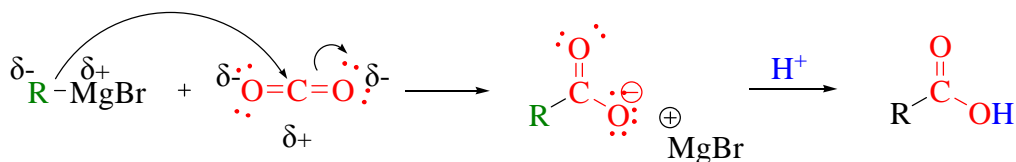
Karboxylace organokovových sloučenin se používá pro **přípravu karboxylových kyselin**. Je to reakce organokovu s **oxidem uhličitým** za vzniku karboxylátu kovu, který po protonaci silnou kyselinou poskytuje karboxylové kyseliny.



2,4,6-trimethylfenylmagnesiumbromid

2,4,6-trimethylbenzoová kyselina

Reakce probíhá mechanismem **nukleofilní adice**, kdy se organokov aduje na jednu dvojnou vazbu C=O oxidu uhličitého za vzniku karboxylátového iontu, který je následně přidavkem silné kyseliny převeden na karboxylovou kyselinu.



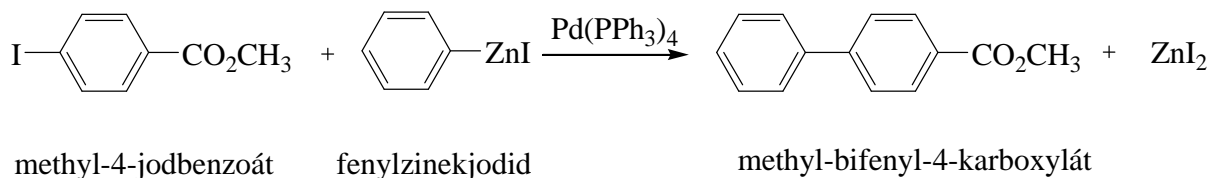
Otázka k zamyšlení:

Proč neprobíhá adice RMgX i na druhou dvojnou vazbu C=O?



3) Katalytické reakce organokovových sloučenin s přechodnými kovy

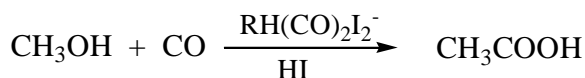
Reaktivita organokovových sloučenin přechodných kovů se liší od organokovových sloučenin kovů nepřechodných. Organokovy přechodných kovů jsou katalyzátory mnoha důležitých reakcí nebo meziproducty těchto reakcí. Příkladem takových reakcí je Negishiho cross-couplingova reakce nebo průmyslově významná karboxylace methanolu za vzniku kyseliny octové.



methyl-4-jodbenzoát

fenylzinekjodid

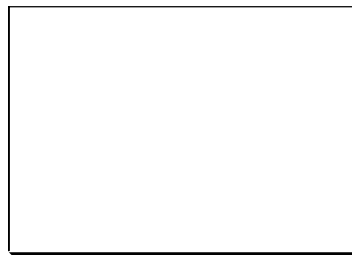
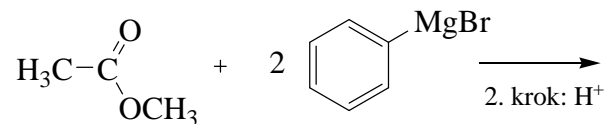
methyl-bifenyl-4-karboxylát



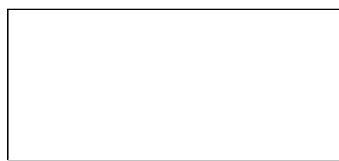
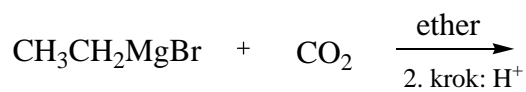
Příklady k samostatnému procvičování:

1. Dopln produktů následujících reakcí:

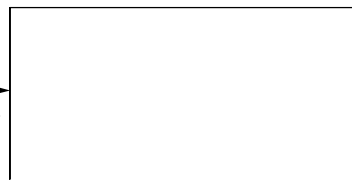
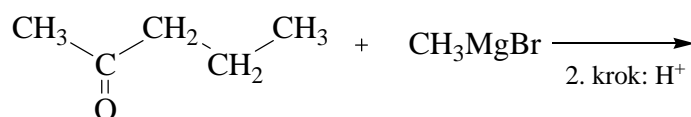
a)



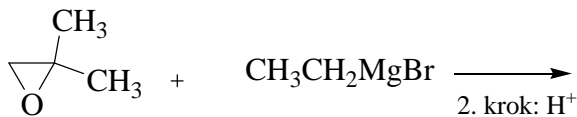
b)



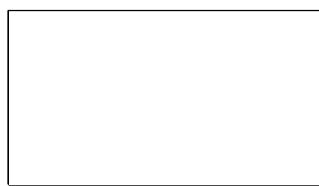
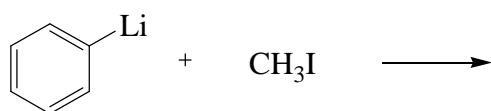
c)



d)

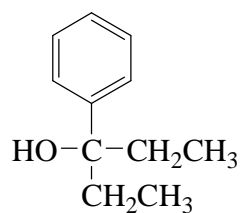


e)



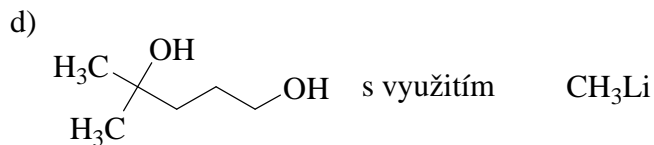
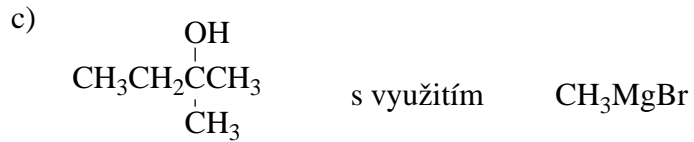
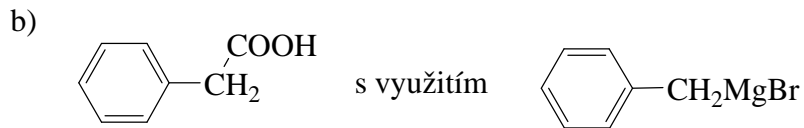
2. Navrhni přípravu následujících sloučenin s využitím daných organokovových sloučenin.

a)



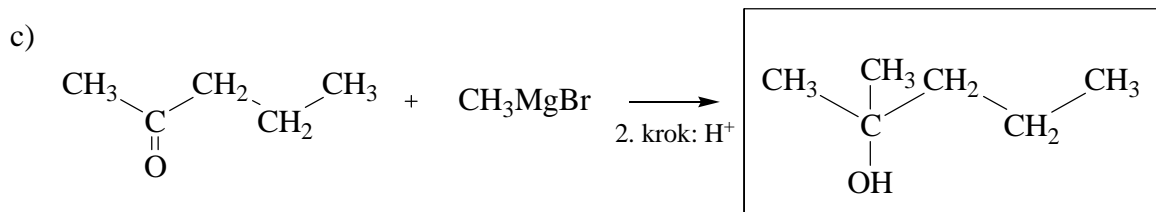
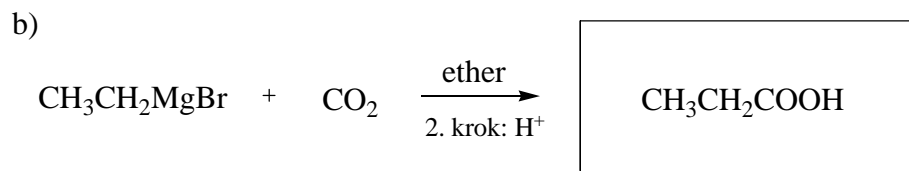
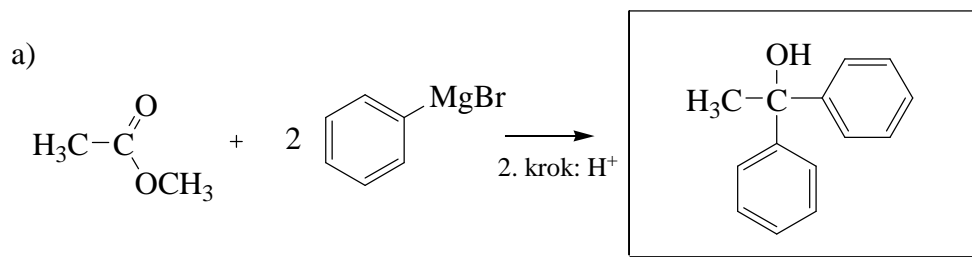
s využitím $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$

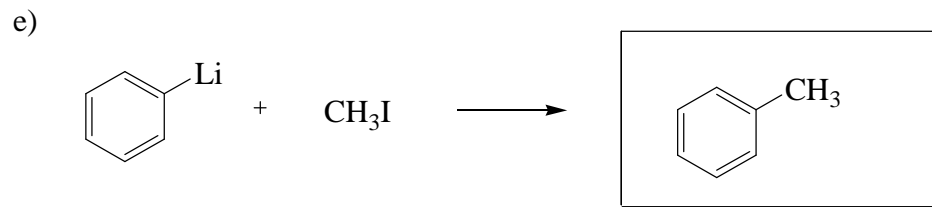
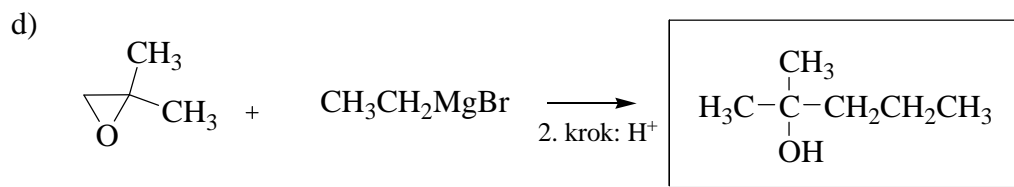




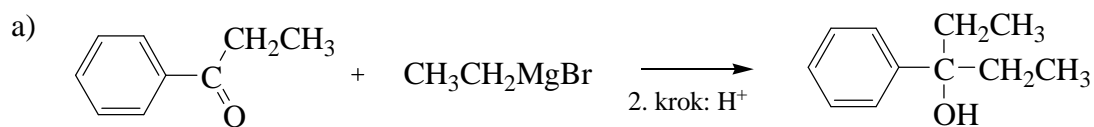
Řešení:

1. cvičení:

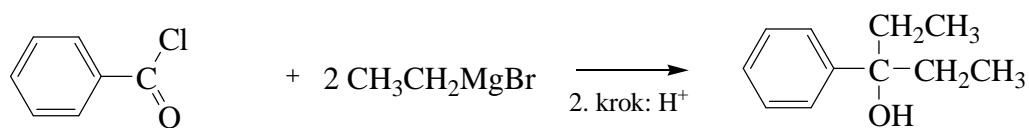




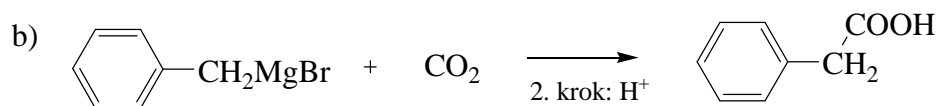
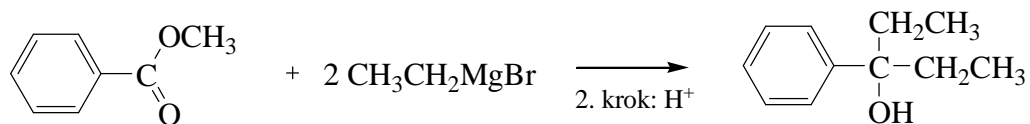
2. cvičení:

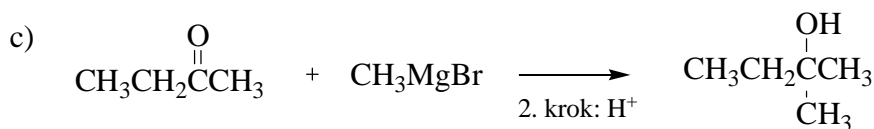


nebo

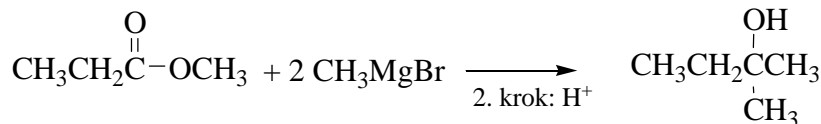


nebo

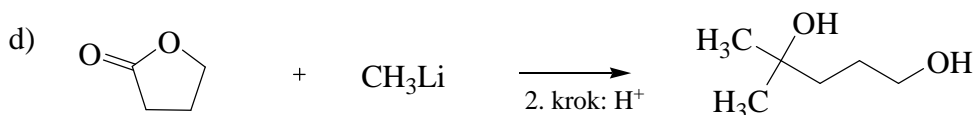
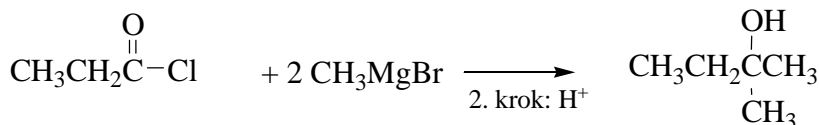




nebo



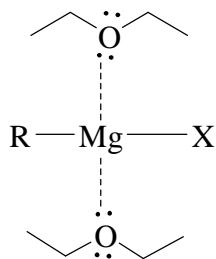
nebo



Zástupci

Grignardova činidla

Organohořečnaté halogenidy s obecným vzorcem RMgX , kde R je uhlovodíkový zbytek a X halogen, jsou nazývány po svém objeviteli Grignardova činidla. Jsou významná zejména v organických syntézách. Je nutné je připravovat v bezvodých etherech, protože ether organohořečnatou sloučeninu stabilizuje. Ether obsahující atom kyslíku s volnými elektronovými páry se jako lewisova báze váže k atomu hořčíku (lewisova kyselina). Ether musí být také bezvodý, protože Grignardova činidla s vodou reagují.



Komplex Grignardova činidla s etherem

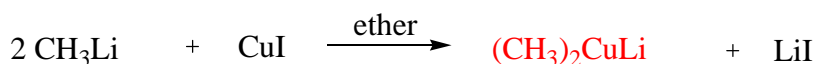
Gilmanova činidla

Lithium-diorganomědné sloučeniny s obecným vzorcem R_2CuLi zvané kupráty, organokupráty nebo také Gilmanova činidla vznikají reakcí alkyllithných činidel s jodidem mědným v etheru.



François Auguste Victor Grignard
(1871–1935)

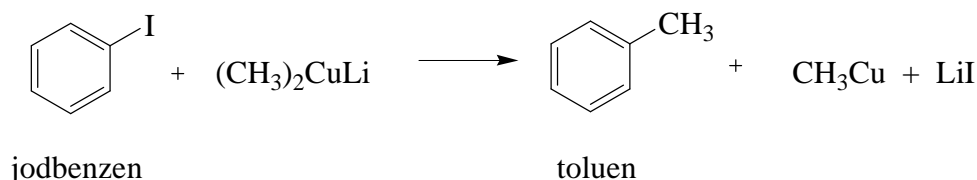
Francouzský chemik, objevil syntézu organohořečnatých sloučenin a jejich následnou reakci s karbonylovými sloučeninami, čímž vznikla nová metody vytváření vazby C-C. Za tyto objevy dostal v roce 1912 Nobelovu cenu.



methylolithium

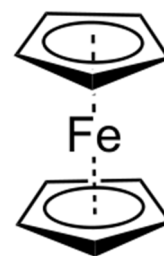
lithium-dimethylkuprát

Gilmanova činidla jsou využitelná v organických syntézách. Lze s nimi provádět i reakce, které s běžnými sloučeninami nepřechodných kovů nelze. Například nukleofilní substituce na sp^2 atomu uhlíku.



Tetraethylolovo

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ se přidávalo do benzínů jako antidetonační přísada. Zvyšuje oktanové číslo benzínu a zabraňuje jeho výbušnému spalování. Při hoření benzínu se tato látka rozkládá za vzniku olova, proto se do benzínů přidával současně i dibromethan, který se rozkládá za vzniku ethenu a bromu. Brom pak reaguje s olovem, vznikají **bromidy olova**, které se dostávají do ovzduší jako kumulativní jedy. Proto je v současné době tetraethylolovo nahrazováno ferrocenem.



Ferrocen

Shrnutí

Organokovové sloučeniny obsahují ve svých molekulách vazbu **kov-uhlík**. Dělíme je na sloučeniny **nepřechodných kovů** a sloučeniny **přechodných kovů**. Pojmenovávají tak, že uvedeme v abecedním pořadí názvy na kov vázaných organických zbytků a připojíme název kovu.

Organokovové sloučeniny s **nepřechodnými kovy** jsou **velmi reaktivní látky**, jejich **vazba uhlík-kov** má částečně **iontový charakter** a atom kovu je elektropozitivnější než atom uhlíku. Patří mezi silné **nukleofily** a **báze**, občas také **redukční činidla**. Sloučeniny **přechodných kovů** mají **kovalentní** charakter vazby uhlík-kov a mohou fungovat také jako katalyzátory. Jsou **slabší báze** než sloučeniny s nepřechodnými kovy, ale často **lepší nukleofily**.

Organokovové sloučeniny se nejčastěji připravují reakcí **halogenderivátů s kovem**. Další z možností, jak se dají připravit organokovové sloučeniny, je působením **elektropozitivnějšího organokovu na halogenid jiného kovu**, čímž vznikne nová organokovová sloučenina. Organokovové sloučeniny se připravují také **deprotonací kyselých C-H vazeb**, což je možné jen u dostatečně kyselých vodíkových atomů.

Reaktivita vychází ze dvou základních vlastností organokovových sloučenin – **bazicity a nukleofility**. Díky zásaditému charakteru jsou organokovové sloučeniny schopny odtrhávat i málo kyselé vodíky například z vody nebo aminů či amoniaku. S primárními halogenderiváty mohou reagovat mechanismem S_N2 , případně jako báze vyvolat eliminaci halogenvodíku. Dalším příkladem nukleofilních reakcí je **adice na karbonylové sloučeniny**, která se používá

k zavedení alkylové skupiny do molekul aldehydů nebo ketonů za vzniku alkoholu. Při reakci epoxidů s organokovovými sloučeninami dochází k **nukleofilnímu otevírání epoxidového kruhu** a po zpracování vodou vzniká alkohol. Reakce organokovových sloučenin s funkčními deriváty karboxylových kyselin probíhá mechanismem **nukleofilní acylové substituce**, která je často následovaná nukleofilní adicí organokovu na vznikající karbonylovou skupinu (keton ale i aldehyd). Reakcí dvou ekvivalentů organokovu s **halogenidy karboxylových kyselin** vznikají **terciární alkoholy**. Působením R_2CuLi na **acylchloridy** vznikají **ketony**. **Estery a laktony** reagují se dvěma ekvivalenty organokovových sloučenin za vzniku **terciárních alkoholů**, které mají dva stejné substituenty. Karboxylace organokovových sloučenin je reakce s **oxidem uhličitým** a používá se pro **přípravu karboxylových kyselin**.

Organokovové sloučeniny přechodných kovů reagují v **katalytických reakcích**. Mezi nejznámější zástupce patří **organohořčnaté halogenidy** s obecným vzorcem $RMgX$ zvané **Grignardova činidla**. Dále **Gilmanova činidla** tzn. **lithium-diorganomědné sloučeniny** s obecným vzorcem R_2CuLi a další látky jako **tetraethylolovo**, které se přidávalo do benzínu.



Opakování

1. Pojmenuj tyto organokovové sloučeniny:

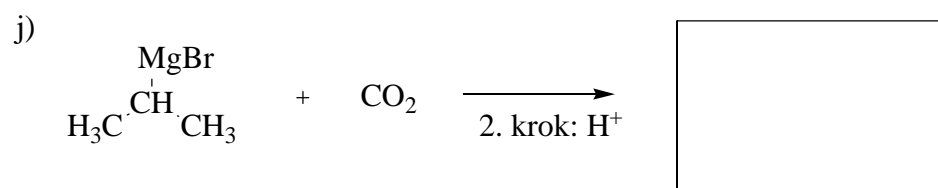
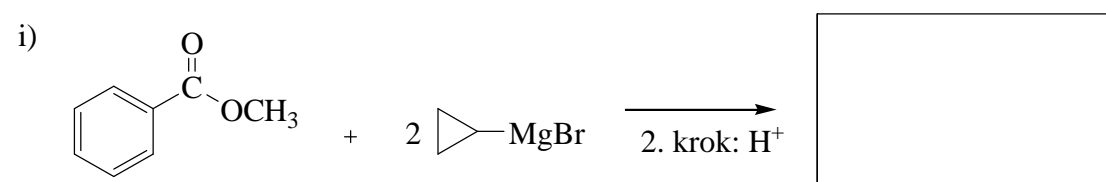
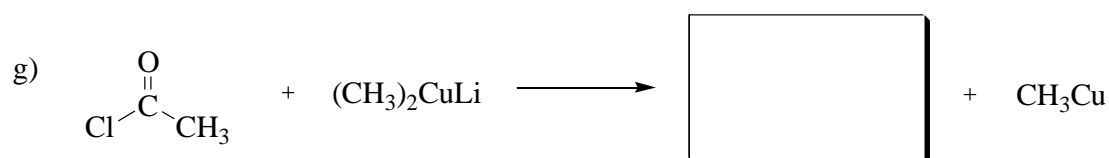
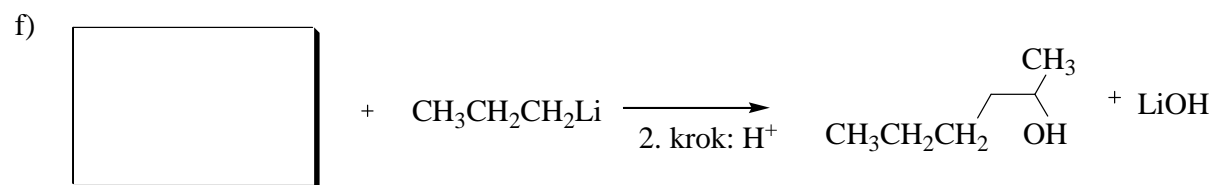
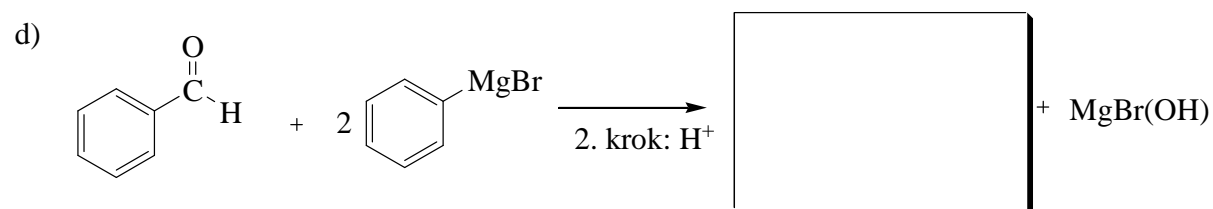
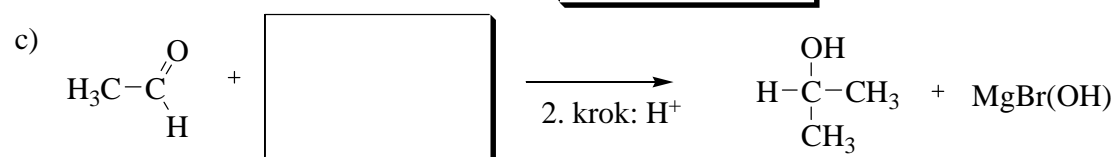
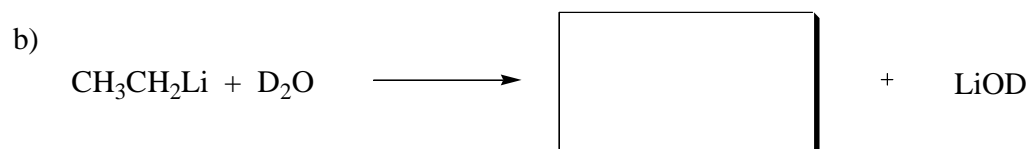
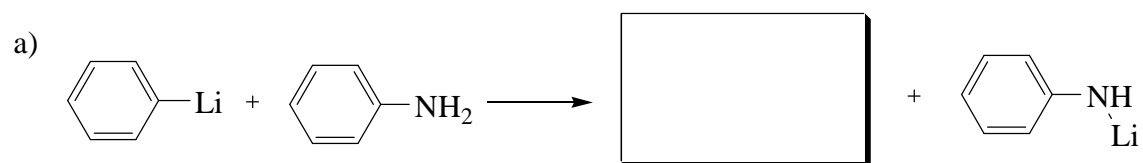
- | | | | |
|----|--------------|----|--|
| a) | $CH_2=CH-Na$ | b) | $ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-Al-CH_3 \end{array} $ |
| c) | CH_3MgBr | d) | $CH_3CH_2CH_2Li$ |

2. Napiš vzorce následujících organokovových sloučenin a urči, které patří mezi Grignardova činidla.

- Propylmagnesiumjodid
- Methylnatrium
- Fenylmagnesiumchlorid
- Triethylaluminum
- Trifenylbismutan
- Ethyllithium

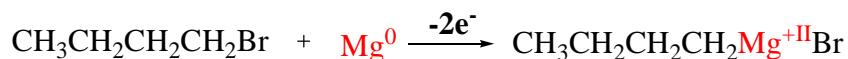
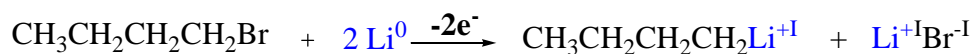
3. Uveď slovně, jakými metodami se dají připravit organokovové sloučeniny. Uveď příklad.

4. Doplň následující reakce:



Odpovědi na otázky k zamyšlení:

1. Kolik elektronů se vyměňuje v těchto redoxních reakcích?



2. Proč neprobíhá adice RMgX i na druhou dvojnou vazbu C=O?

Adice organokovové sloučeniny RMgX na druhou dvojnou vazbu neprobíhá, protože by vznikal vysoce nestabilní meziprodukt se dvěma zápornými náboji na atomech kyslíku (na každém atomu kyslíku jeden záporný náboj). Navíc záporně nabitý kyslík R-COO⁻ je silný donor díky kladnému mezomernímu efektu, což snižuje elektrofilitu uhlíku, který je pak mnohem méně reaktivní vůči nukleofilům.