

Sigitas Tumkevičius

ORGANINIŲ METALŲ JUNGINIŲ CHEMIJA

METODINĖ PRIEMONĖ



Sigitas Tumkevičius

ORGANINIŲ METALŲ JUNGINIŲ CHEMIJA

METODINĖ PRIEMONĖ

Projektas „Chemijos ir chemijos inžinerijos specialistų rengimo tobulinimas, dėstytojų kvalifikacijos gerinimas bei mobilumo skatinimas“, kodas VP1-2.2-ŠMM-09-V-01-006, finansuojamas iš Europos socialinio fondo ir Lietuvos valstybės biudžeto lėšų.



Recenzentai: prof. habil. dr. Vytautas Mickevičius
doc. dr. (HP) Linas Labanauskas

© S. Tumkevičius, 2012
© VU Chemijos fakultetas, 2012
© UAB TEV, 2012

e-ISBN 978-609-433-126-8 (internete)
e-ISBN 978-609-433-120-6 (CD)
doi: 10.5755/e01.9786094331268

TURINYS

SUTRUMPINIMAI	7
PRATARMĖ.....	8
ORGANINIŲ METALŲ JUNGINIŲ NOMENKLATŪROS PRINCIPAI	9
1. ORGANINIAI MAGNIO JUNGINIAI (R–Mg–Hal).....	11
1.1. Sintezės metodai	12
1.2. Savybės	13
1.2.1. Reakcijos su karbonilinais junginiais.....	15
1.2.2. Alkilinimo reakcijos.....	19
1.2.3. Reakcijos su epoksidais (oksiranais).....	20
1.2.4. Reakcijos su ortoesteriais ir acetaliais.....	21
1.2.5. Reakcijos su deguonimi, sieros, fosforo, silicio alavo junginiais.....	22
2. ORGANINIAI LIČIO JUNGINIAI (R–LI).....	25
2.1. Sandara.....	25
2.2. Sintezė.....	30
2.2.1. Alkil- ir arilhalogenidų oksidacinio įterpimo reakcija su metaliniu ličiu.....	30
2.2.2. Halogeno–metalo apsikeitimo reakcija.....	31
2.2.3. Metalinimo ir tolesnės reakcijos	32
2.2.3.1. Aromatinių angliavandenilių <i>orto</i> litinimas	34
2.2.3.2. Heterociklinių junginių metalinimo reakcijos.....	43
2.2.3.2.1. Penkianariai heterociklai	43
2.2.3.2.2. Šešianariai heterociklai	46
2.2.4. Alkiniličio junginių sintezė.....	47
2.2.4.1. Alkiniličio junginių sintezė eliminavimo reakcijomis ..	48
2.2.5. Sintezė iš organinių alavo junginių	49
2.3. Savybės	49
2.3.1. Organinių junginių deprotonizacija.....	50
2.3.1.1. α -Azoto atomu stabilizuoti organiniai ličio junginiai.....	51
2.3.1.1.1. Amidai	52
2.3.1.1.2. Formamidinai.....	53
2.3.1.2. α -Deguonies atomu stabilizuoti organiniai ličio reagentai	54
2.3.1.3. α -Sieros atomu stabilizuoti organiniai ličio reagentai....	54
2.3.1.4. Organinių fosfonio jonų deprotonizacija.....	56

2.3.2.	Prijungimo reakcijos prie dvigubų C=O ryšių	57
2.3.2.1.	Reakcijos su esteriais, laktonais ir amidais	57
2.3.2.2.	Reakcijos su CO ₂ , CS ₂ ir karbonatais	58
2.3.2.3.	Reakcijos su karboksirūgštimis	58
2.3.2.4.	Reakcijos su ketenais ir izocianatais	59
2.3.2.5.	Reakcijos su ketonais ir aldehidais	60
2.3.3.	Reakcijos su C–N dvigubaisiais ir trigubaisiais ryšiais	60
2.3.3.1.	Reakcijos su iminiais, nitrilais ir izonitrilais	60
2.3.4.	Reakcijos su acetaliais ir eteriais	62
2.3.5.	Permetalinimo reakcijos	63
3.	ORGANINIAI VARIO JUNGINIAI	65
3.1.	Sandara	66
3.2.	Savybės	68
3.2.1.	Alkilinimo reakcijos	69
3.2.2.	Ketonų sintezė	71
3.2.3.	Reakcijos su α,β-nesočiaisiais karbonilniais junginiais	71
3.2.4.	Mišrūs kupratiniai reagentai ir jų reakcijos	74
4.	ORGANINIAI ALAVO JUNGINIAI	78
4.1.	Halogenstananų sintezė ir struktūra	78
4.2.	Halogenstananų savybės	80
4.3.	Stananų sintezė	81
4.4.	Alavo apsikeitimo ličiu reakcija	83
4.5.	Radikalinis bromgrupės pakeitimas vandeniliu, naudojant Bu ₃ SnH	85
4.6.	C–C ryšio sudarymo reakcija, dalyvaujant Bu ₃ SnH	87
4.6.1.	Koncentracijos efektas	88
4.6.2.	Ribinių orbitalių efektas	89
4.6.3.	Elektrofiliniai radikalai	91
4.6.4.	Ciklizacijos reakcijos	92
5.	PALADŽIO(0) JUNGINIAI – ORGANINIŲ REAKCIJŲ KATALIZATORIAI	94
5.1.	Paladžio junginiai, kompleksai ir ligandai, naudojami organinėje sintezėje	95
5.2.	Metalų oksidacijos laipsnis kompleksuose	101
5.3.	Kompleksų d ⁿ žymėjimas	101
5.4.	Kompleksų stabilumas. 18 ir 16 elektronų taisyklė	102
5.5.	Ryšio prigimtis	103
5.6.	Katalizuojamų Pd(0) junginiais reakcijų pagrindinės stadijos	106
5.6.1.	Oksidacinio prisijungimo reakcija	106
5.6.2.	Įterpimo reakcija	107
5.6.3.	Permetalinimo (transmetalinimo) reakcijos	109

5.6.4. Katalizuojamų Pd(0) junginiais reakcijų paskutinės stadijos.....	110
5.6.4.1. Redukcinio eliminavimo reakcija.....	110
5.6.4.2. β -Vandenilio atomo eliminavimas.....	111
5.7. Hecko reakcija.....	112
5.8. Paladžio(0) katalizuojamos reakcijos su alilo elektrofilais.....	117
5.8.1. Cikloprisijungimo reakcijos, katalizuojamos paladžiu(0).....	122
5.9. Paladžio(0) katalizuojamos reakcijos su 1,3- ir 1,4-dieniniais angliavandeniliais.....	123
5.10. Organinių metalų junginių kopuliavimo reakcijos su halogenidais.....	125
5.10.1. Stille reakcija.....	126
5.10.2. Suzuki reakcija.....	129
5.10.3. Sonogashira reakcija.....	133
5.10.4. <i>o</i> -Halogenanilinų reakcija su dipakeistais etiniais. 2,3-Dipakeistų indolų sintezė.....	135
5.10.5. Kumada reakcija.....	137
5.10.6. Negishi reakcija.....	139
5.11. Karbonilinimo reakcija.....	141
6. ORGANINIAI BORO JUNGINIAI.....	145
6.1. Sandara, sintezė.....	145
6.2. Savybės.....	147
6.2.1. Hidroborinimo reakcija.....	147
6.2.2. Alkilboranų izomerizacija.....	148
6.2.3. Hidroborinimo reakcijoje naudojami alkilboranai.....	149
6.2.4. Alkilboranų oksidavimas.....	153
6.2.5. Boranų reakcijos, susidarant C–N ir C–C ryšiams.....	156
6.2.6. Protonolizės reakcija.....	157
6.2.7. Halogenolizė.....	158
6.2.8. Karbonilinimo reakcija.....	159
6.2.9. Cianidinimo reakcija.....	160
6.2.10. (<i>E</i>)-Alkenų sintezė.....	161
6.2.11. (<i>Z</i>)-Alkenų sintezė.....	162
6.2.12. Alkinų sintezė.....	163
6.2.13. Alilboranai.....	163
6.2.13.1. Alilboranų reakcijos su aldehidais.....	164
6.2.14. Vilnilborino esterių (enoleterių) reakcijos su karbonilniais.....	167
7. SILICIO ORGANINIAI JUNGINIAI.....	171
7.1. Sinezė.....	171
7.1.1. Organiniai silanoliai ir silikonai.....	172
7.1.2. Kiti junginiai, turintys fragmentus –R ₂ Si–E– (E = S, N).....	174
7.1.3. Molekulės su Si=E ryšiais (p _{π} –p _{π}).....	175

7.2. Savybės	178
7.2.1. Alkinilsilanų reakcijos su elektrofilais	178
7.2.2. Arilsilanų reakcijos su elektrofilais	179
7.3. Vinilsilanai	181
7.3.1. Sintezė	181
7.3.2. Savybės	182
7.4. Alilsilanai	184
7.4.1. Sintezė	184
7.4.2. Savybės	185
7.5. Brooko persigrupavimas	188
7.6. Acilsilanai	189
7.6.1. Sintezė	189
7.6.2. Savybės	190
7.7. Enoliniai silileteriai	192
7.7.1. Sintezė	192
7.7.2. Savybės	193
7.7.3. 2-Trimetilisililoksi-1,3-butadienai	194
7.7.4. Mišrūs sililketenacetaliai.....	197
7.8. Alkenų sintezė (Petersono reakcija).....	198
NAUDOTOS IR REKOMENDUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS	202

SUTRUMPINIMAI

Ac	acetil-
acac	acetilacetonato-
AIBN	azodiizobutironitrilas
9-BBN	9-borabiciklo[3.3.1]nonanas
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilas
BMR	branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija
Bu	butil-
Cy	cikloheksil-
DABCO	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanas
dba	dibenzilidenacetonas
DIBALH	diizobutilaliuminio hidridas
DMA	N,N-dimetilacetamidas
DMF	N,N-dimetilformamidas
DME	1,2-dimetoksietanas
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butanas
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etanas
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferocenas
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propanas
Et	etil-
Hal	halogenas
HMPA	heksametilfosforo rūgšties triamidas
Ipc	izopinokamfenil-
LDA	ličio diizopropilamidas
Lgf	longifolil-
Me	metil-
M	metalo atomas
MO	molekulinė orbitalė
Nu	nukleofilinis reagentas
Ph	fenil-
Pr	propil-
Sia	siamil- (3-metilbutil-2-)
SOMO	pusiau užimta molekulinė orbitalė (<i>single occupied molecular orbital</i>)
TEA	triethylaminas
Th	teksil- (2,3-dimetilbutil-2-)
THF	tetrahidrofuranas
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletilen-1,2-diaminas
TMS	trimetilsilil-
Tol	toluil-
Xantphos	4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilksantenas

PRATARMĖ

Šiuolaikinė organinė chemija, organinių junginių sintezė neįsivaizduojama be organinių metalų junginių. Organiniai metalų junginiai – tai junginiai, turintys mažiau ar daugiau polinį kovalentinį ryšį tarp anglies ir metalo. Jie, kaip nukleofilinį anglies atomą turintys organiniai junginiai, yra puikūs reagentai įvairiuose anglies–anglies ryšio formavimo metoduose. Nors šiuo metu yra žinomi beveik visų metalų organiniai junginiai, tačiau organinėje sintezėje kai kurių metalų organiniai junginiai ypač plačiai taikomi. Tai organiniai ličio, magnio, vario, alavo junginiai. Didžiulę reikšmę turėjo ir, galima sakyti, sukėlė perversmą organinėje sintezėje prieš tris dešimtmečius atrastos paladžio organiniais junginiais katalizuojamos reakcijos. Jų pagalba tapo įmanoma atlikti reakcijas tarp organinių medžiagų, kurios anksčiau buvo laikomos inertinėmis vienos kitų atžvilgiu. Tai leido sukurti efektyvius paprastų bei sudėtingų molekulių sintezės metodus. Daugelis organinių metalų junginių dėl savo struktūrinių bei ryšio „anglis–metalas“ prigimties ypatumų pasižymi tik jiems būdingu reaktingumu. Šioje mokymo knygelėje yra pateikiamos pagrindinės žinios apie organinių magnio, ličio, vario, alavo, paladžio junginių sandarą, sintezės metodus, savybes ir taikymą organinėje sintezėje. Daugeliu atžvilgių organinių boro ir silicio junginių chemija labai panaši į organinių metalų junginių chemiją. Be to, šie junginiai gana dažnai yra naudojami kaip reagentai kitų organinių metalų junginių reakcijose. Todėl šioje knygelėje pateikiamos pagrindinės žinios ir apie šių elementų organinius junginius. Knygelėje pagrindinis dėmesys skirtas organinių metalų junginių organinei chemijai, jų taikymo galimybėms kitų klasių organinių junginių sintezėje. Todėl šių junginių struktūriniai ypatumai nėra aptariami detalai.

Knygelė skirta universitetų chemijos antrosios studijų pakopos studentams. Ji gali būti naudinga ir doktorantams bei mokslo darbuotojams, savo moksliniame darbe naudojantiems organinius metalų junginius.

Studentai, įsisavinę knygelėje pateiktą medžiagą, turėtų sugebėti:

- paaiškinti ryšio „metalas–anglis“ prigimtį;
- pasirinkti organinį metalo junginį konkrečios problemos ar uždavinio sprendimui;
- numatyti reakcijų kryptį priklausomai nuo pasirinkto organinio metalo junginio reaktingumo ir struktūros;
- palyginti skirtingų organinių metalų junginių reaktingumą įvairių funkcinių grupių organiniuose junginiuose atžvilgiu;
- paaiškinti bendrus organinių metalų junginių reakcijų mechanizmus;
- planuoti organinių junginių sintezę, panaudojant organinius metalų junginius.

ORGANINIŲ METALŲ JUNGINIŲ NOMENKLATŪROS PRINCIPAI

- Organometaliniai junginiai, turintys M–C ar M–E σ ryšį vadinami abėcėlės tvarka išvardinant ligandus ir pridėdant metalo pavadinimą:

Me₂Et₂Sn	dietildimetilalavas
BuLi	butillitis
(Ph₃P)₄Pd	tetrakis(trifenilfosfino)paladis

- 13–15 grupės metalų (elementų) organiniai junginiai gali būti vadinami kaip atitinkami vandenilinių junginių dariniai, pridėdant galūnę -anas, panašiai kaip alkanai:

Bu₃B	tributilboranas	(BH ₃ – boranas)
Me₃SiCl	chlortrimetilsilanas	(SiH ₄ – silanas)
Me₄Sn	tetrametilstananas	(SnH ₄ – stananas)

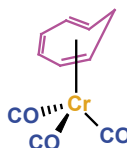
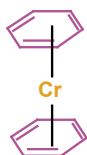
- Anijoniniai kompleksai yra vadinami pridėdant galūnę -atas, nurodant anijono krūvį arba centrinio metalo oksidacijos laipsnį:

Na[SnEt₃]	natrio trietilstanatas (–1) arba (II)
K[PtCl₃(C₂H₄)]	kalio trichlor(etilen)platinatas (–1)
KBPh₄	kalio tetrafenilboratas (–1) arba (III)

- Katijonai charakterizuojami nurodant krūvį arba oksidacijos laipsnį:

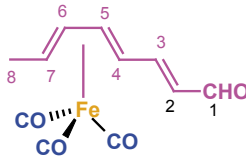


- Jeigu visi nesotieji C atomai yra koordinuoti su metalu, ligando pavadinimas pradėdamas h. Paprastai nurodomas ir koordinuojančių atomų ligande skaičius; skaitoma kaip hapto (pvz., η^3 – trihapto, η^4 – tetrahapto ir t. t.)

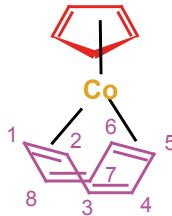


Di(η^6 -benzen)chromas Trikarbonil(η^6 -cikloheptatrien)chromas

- Jeigu ne visi ligando nesotieji C atomai yra įtraukti į ryšį su metalu arba jei gali būti keli ligando prisijungimo variantai, tie anglies atomai nurodomi prieš simbolį h. Jei koordinuojantys C atomai yra išsidėstę nuosekliai iš eilės, nurodomas tik pirmas ir paskutinis atomai.

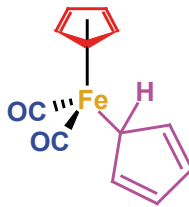


Trikarbonil(4-7- η -okta-2,4,6-trienal)geležis



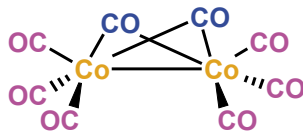
(1,2:5,6-h-ciklooktatraen)(h⁵-ciklopentadienil)kobaltas

- Jeigu norima pažymėti, kad ligandas yra susijungęs vienu atomu, pridedamas priešdėlis σ .

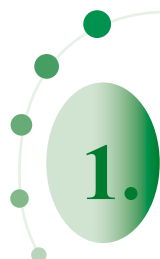


(η^5 -ciklopentadienil)(σ -ciklopentadienil)(dikarbonil)geležis

- Ligandai, kurie yra susijungę su dviem ar daugiau metalo atomų (tilteliniai ligandai), pažymimi priešdėliu μ . Ryšys metalas–metalas pažymimas užrašant šių metalų simbolius skliausteliuose pavadinimo gale.



Di- μ -karbonil-bis(trikarbonil)kobaltas (Co-Co)

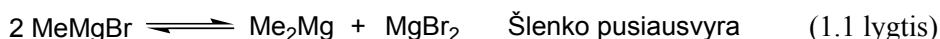


ORGANINIAI MAGNIO JUNGINIAI (R–Mg–Hal)

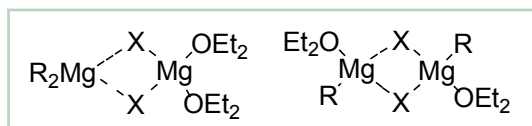
Organiniai magnio junginiai yra dar vadinami Grinjaro (Grignard) reagentais. V. Grinjarui už šių reagentų sintezę, tyrimus ir sukurtus reagentų pritaikymo organinėje sintezėje metodus 1912 m. buvo skirta Nobelio premija.

Grinjaro reagentai paprastai vaizduojami struktūriniu formule RMgX . Tačiau iš tikrųjų jų struktūra yra daug sudėtingesnė. Eteriniuose tirpaluose, kuriuose Grinjaro reagentai dažniausiai ir gaunami, jie egzistuoja asocijuotoje su tirpikliu formoje. Susidaręs asociatas toks stiprus, kad net išskyrimo metu ne visas eteris pašalinama. Lieka vienas ar daugiau molių eterio vienam moliui organinio magnio junginio.

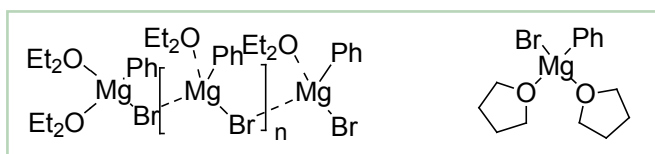
Organiniai magnio junginiai tirpaluose yra pusiausvyroje su diorganomagnio junginiais ir magnio dihalogenidais. Tai vadinama Šlenko (Schlenk) pusiausvyra (1.1 lygtis). Dėl pusiausvyros esantis tirpaluose magnio halogenidas, kaip Liuiso (Lewis) rūgštis, dažnai turi didelę įtaką organinių magnio junginių reakcijoms su įvairiais elektrofilais. Pvz., magnio halogenidas gerai koordinuojasi su epoksidais, karbonilgrupe ir taip padidina šių junginių reakingumą Grinjaro reagentų atžvilgiu.



Priklausomai nuo Grinjaro reagento prigimties, tirpalų koncentracijos, tirpiklio ir kitų faktorių organiniai magnio junginiai tirpaluose gali sudaryti įvairius asociatus. Pvz., alkilmagnio halogenidų eteriniuose tirpaluose dominuoja tokio tipo asociatai (1.1 pav.).



1.1 pav.

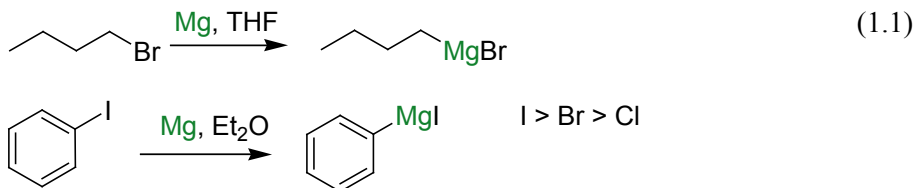


1.2 pav.

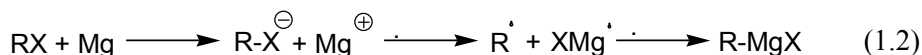
Dietilo eteryje organiniai magnio junginiai egzistuoja monomerinėje formoje tik praskiestuose tirpaluose, kurių koncentracija neviršija 0,1 M. Fenilmagnio bromidas koncentruotuose eterio tirpaluose sudaro įvairius atviros grandinės ar ciklinius oligomerus. Tuo tarpu tetrahidrofurano tirpale jis yra monomerinės būsenos, asocijuotas su dviem tirpiklio molekulėmis (1.2 pav.).

1.1. Sintezės metodai

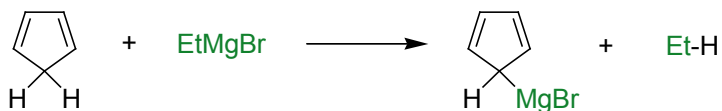
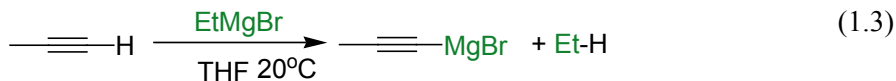
1. Reaguojant alkil- ar arilhalogenidams su metaliniu magniu (1.1 schema). Lengviausiai reaguoja jodidai.



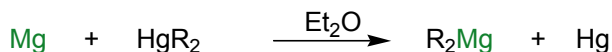
Susidarant Grinjaro reagentams, vyksta įterpimo reakcija. Magnio oksidacijos laipsnis iš Mg(0) pasikeičia į Mg(II). Reakcija dar vadinama oksidaciniu įterpimu. Reakcija vyksta ne tirpale, o ant metalo paviršiaus. Magnio paviršius dažnai būna padengtas magnio oksidu, metalo paviršių reikia aktyvuoti. Jis gali būti aktyvuojamas pašildant su nedideliu kiekiu jodo arba 1,2-dijodetano. Kartais naudojamas ultragarsas. Šios priemonės pašalina magnio oksido sluoksnį. Grinjaro reagentų sintezei tirpikliais yra naudojami eteriai (dietileteris, tetrahidrofuranas, kartais dioksanas ir dimetoksietanas), kurie yra inertiniai Grinjaro reagentų atžvilgiu. Eteriai gerai tirpina Grinjaro reagentus, remiantis šia savybe galima vizualiai nustatyti Grinjaro reagento susidarymo reakcijos pabaigą (magnis ištirpsta). Organinių magnio junginių susidarymo mechanizmas iki galo nėra išaiškintas. Manoma, kad pirmiausia magnis sąveikauja su halogeno atomu. Susidarančius tarpinius radikalus kartais pavyksta sugauti, naudojant, pvz., 2,2,5,5-tetrametilpiperidino oksidą (1.2 schema).



2. Veikiant C–H rūgštis alkilmagnio halogenidais (1.3 schema):

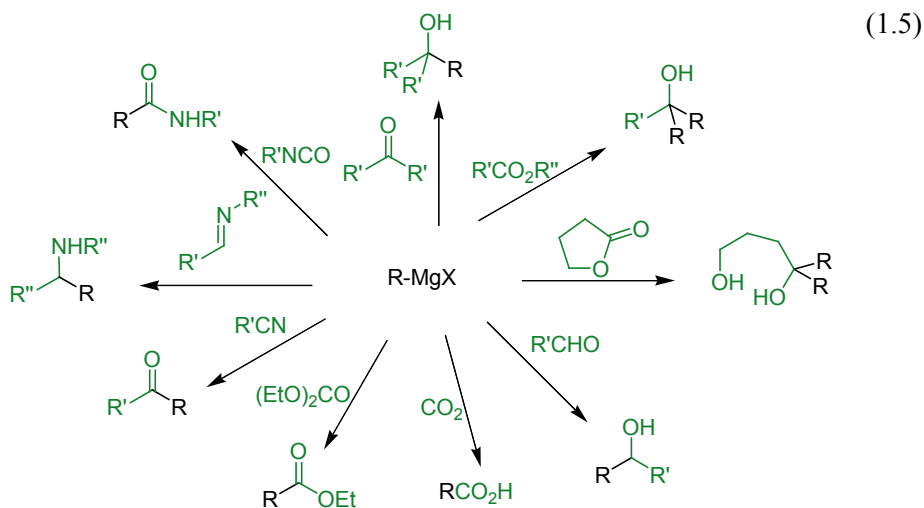


3. Iš organinių ličio ir gyvsidabrio junginių (1.4 schema):

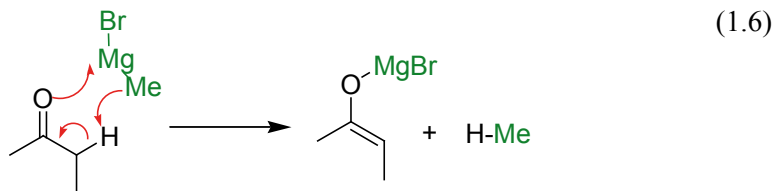


1.2. Savybės

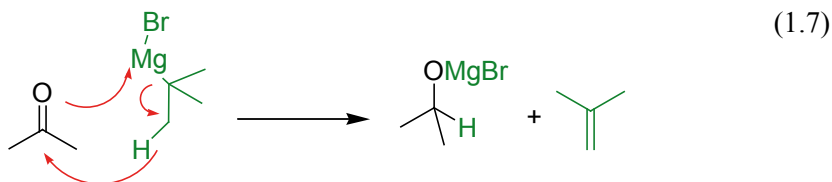
Organiniai magnio junginiai yra geri nukleofilai ir stiprios bazės. Reakcijoje jie yra karbanijonų sintetiniai ekvivalentai, t. y. R–MgX su daugeliu elektrofily reaguoja kaip R⁻. Kaip nukleofiliniai reagentai organiniai magnio junginiai gerai reaguoja su daugeliu elektrofiliųjų reagentų, pvz., karbonilniais junginiais (aldehidais, ketonais, esteriais ir kt.), azometiniais, nitrilais ir t. t. (1.5 schema). Reakcijos produktai yra atitinkamų darinių magnio druskos, kurios suardomos parūgštinus reakcijos mišinį mineralinių rūgščių ar kitų rūgščių vandeniniais tirpalais (pvz., amonio chlorido vandeniniu tirpalu) ir gaunami schemoje nurodyti junginiai.



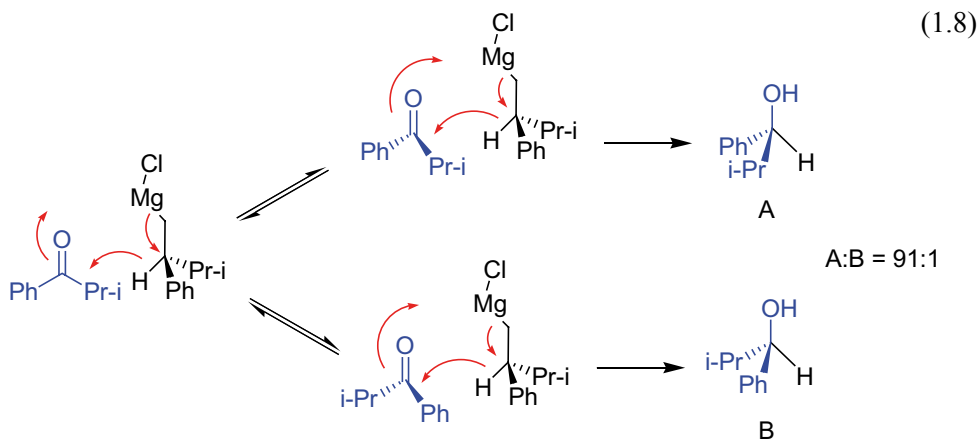
Jei naudojami substratai turi α -H atomą, deprotonizacija (Grinjaro reagentas elgiasi kaip bazė) dažnai yra svarbi visų šių virsmų pašalinė reakcija (1.6 schema). Pvz., reakcijoje su karbonilniais junginiais kartu su prijungimo reakcija prie karbonilgrupės gali vykti ir atitinkamų enoliatų susidarymas. Enolizacijos reakcija gali ir dominuoti, jei yra naudojami erdviškai ekranuoti Grinjaro reagentai.



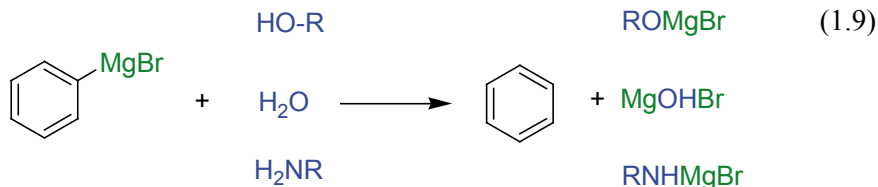
Grinjaro reagentų, turinčių β -H atomą, pvz., *tert*-butilmagnio bromido ar cikloheksilmagnio bromido, reakcijoje su erdviškai ekranuotais ketonais yra stebima karbonilgrupės redukcijos reakcija hidrido nuo β -C atomo pernešimo mechanizmu (1.7 schema):



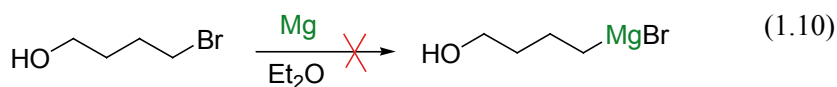
Chiraliniai Grinjaro reagentai, turintys β -H atomą, su asimetriniais ketonais gali reaguoti daugiau ar mažiau stereoselektyviai. Tai atsitinka dėl galimų tarpinių būsenų skirtingos energijos, kuri dažnai yra apsprendžiama ketone ir reagente esančių grupių erdvine sąveika. Pateiktame pavyzdyje sąveika tarp dviejų fenil- ir izopropilgrupių apatinėje tarpinėje būsenoje yra didesnė nei tarp izopropil- ir fenilgrupių (viršutinė tarpinė būseną) (1.8 schema). Energijų skirtumo tarp šių dviejų tarpinių būsenų pakanka, kad žymiai daugiau susidarytų vieno iš izomerų.



Organiniai magnio junginiai yra gana stiprios bazės, todėl juos skaido daugelis judrų vandenilio atomų turinčių junginių (aminai, fenoliai, karboksirūgštys ir t. t.) bei protoninių tirpiklių, tame tarpe ir vanduo (1.9 schema).



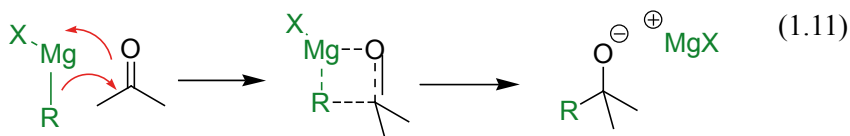
Dėl šios priežasties negalima gauti Grinjaro reagentų iš tokių halogenidų, kurių molekulėse yra grupių, skaidančių C–Mg ryšį (1.10 schema). Taip pat reakcijoje turi būti naudojami bevandeniai tirpikliai.



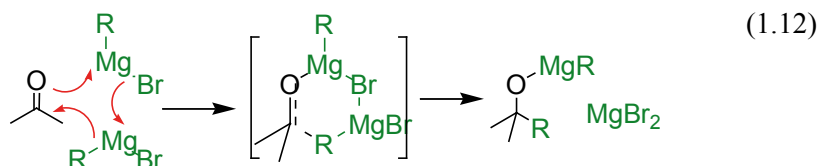
1.2.1. Reakcijos su karboniliniais junginiais

Organinių magnio junginių reakcijos su įvairiais karbonilgrupe turinčiais junginiais yra aptariamoms organinės chemijos vadovėliuose, todėl šioje knygelėje jos nebus detalios aptariamoms. Šiame skyriuje trumpai aptarsime Grinjaro reagentų reakcijų su karboniliniais junginiais stereochemiją, pateikiant konkrečius pavyzdžius.

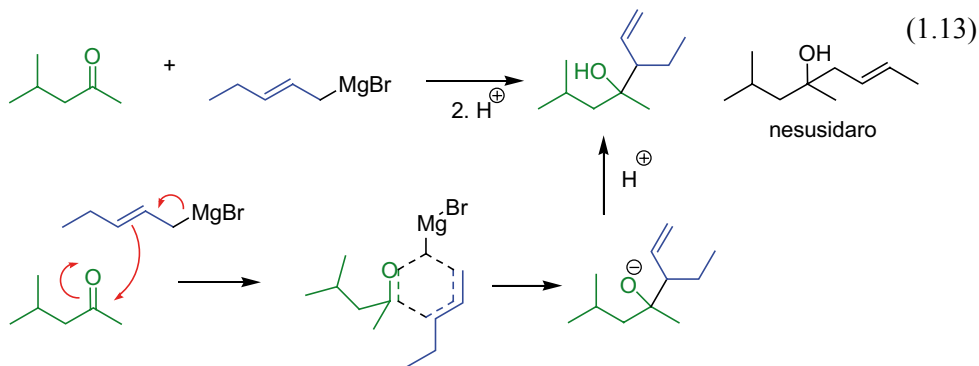
Sąveikaujant Grinjaro reagentui su karbonilgrupe, metalas koordinuojasi su karbonilgrupės deguonies atomu. Karbonilgrupė įgauna teigiamą krūvį ir tampa labiau elektrofiliška. Viename Grinjaro reagento ir karbonilinės grupės sąveikos variante siūlomas keturių centrų mechanizmas (1.11 schema). Šiuo atveju magnio koordinacija su deguonies atomu ir nukleofilo ataka vyksta tuo pat metu. Susidaro naujas C–C ryšys:



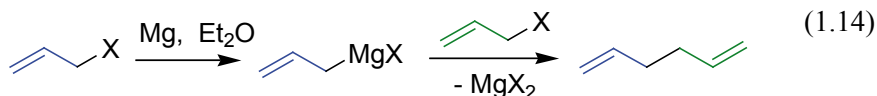
Pagal kitą mechanizmą, reakcijoje dalyvauja dvi Grinjaro reagento molekulės, ir tarpinė būseną yra šešianaris žiedas (1.12 schema).



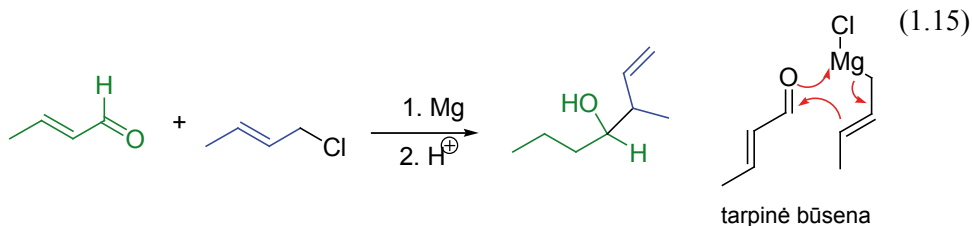
Kokiu mechanizmu vyksta reakcija, dažnai yra sunku pasakyti. Tačiau viena Grinjaro reagentų rūšis su karboniliniais junginiais tikrai reaguoja per šešianarę tarpinę būseną. Būtent jos susidarymas paaiškina susidarančių produktų struktūrą. Tai alilmagnio halogenidai. Alilmagnio halogenidai su karboniliniais junginiais reaguoja ne C-atomu, sujungtu su Mg, bet γ -C atomu. Dėl to pasikeičia alilfragmento struktūra (1.13 schema).



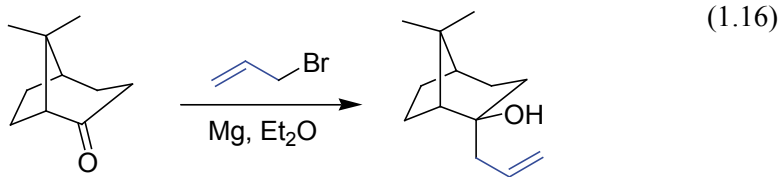
Reikia paminėti, kad alilmagnio halogenidai yra labai reakingi junginiai. Juos gauti yra sunku, nes tik susidarę reakcijos mišinyje reaguoja su nesureagavusiu alilhalogenidu, susidarant dimerui (1.14 schema).



Todėl alilmagnio halogenidai yra sintetinami esant reakcijos mišinyje karbonilinio junginio. Susidaręs Grinjaro reagentas iškart reaguoja su karboniliniu junginiu. Homoaliloalkoholiai paprastai susidaro geromis išeigomis. Šis metodas dar vadinamas Barbier metodu (1.15 schema). (Barbier buvo V. Grinjaro daktaro disertacijos vadovas.)

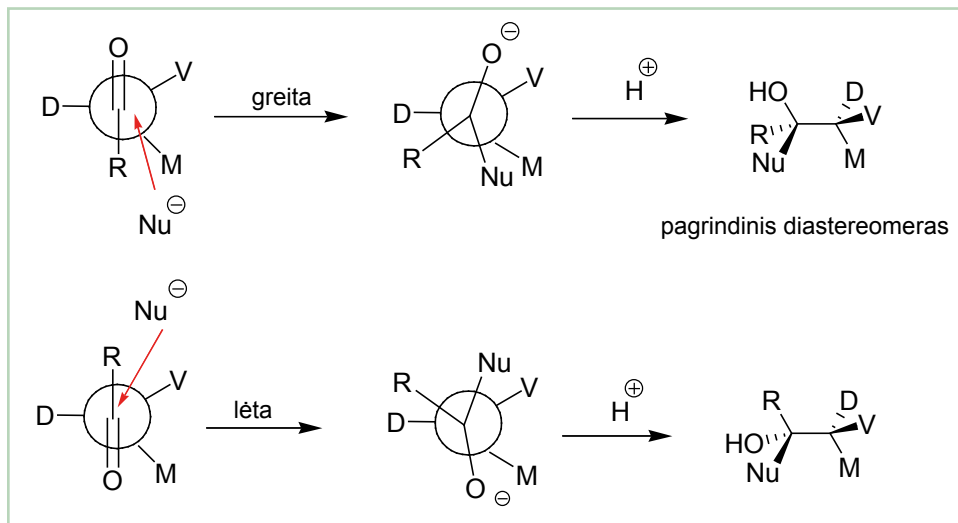


Konformaciškai „užrakintuose“ ketonuose Grinjaro reagentai atakuoja mažiau erdviškai ekranuotą karbonilgrupės pusę (1.16 schema).

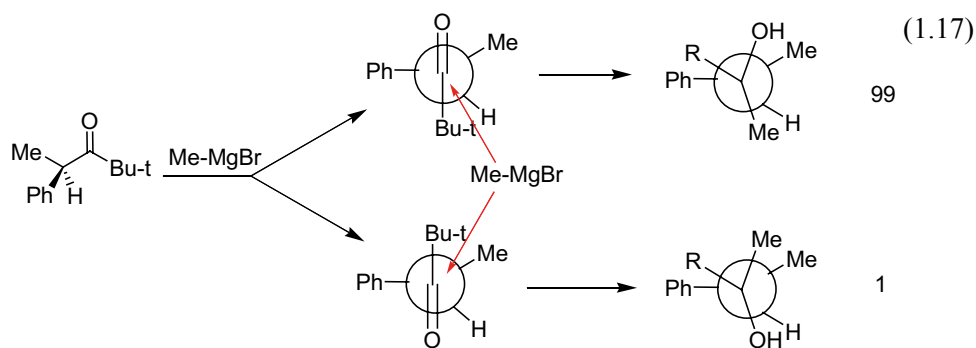


Karbonilinio junginio, kurio α -padėtyje yra chiralinis centras, karbonylgrupės dvi pusės yra diasterotopinės. Todėl tokie junginiai prisijungdami nukleofilinį reagentą gali sudaryti du diastereomerus. Numatyti, kuris diastereomeras dominuos, galima naudojant Felkin–Ahno modelį. Nežiūrint to, kad sukimasis apie C–C ryšį tarp karbonylgrupės ir α -chiralinio centro yra pakankamai laisvas, kai kurios junginio konformacijos yra reakingesnės nukleofilų atžvilgiu, pagal jas galima numatyti susidarančių produktų struktūrą. Pakaitai prie chiralinio centro gali būti suskirstyti į mažiausią, (M), vidutinį (V) ir didžiausią (D). Nustatyta, kad reakingiausia karbonilinio junginio konformacija yra ta, kurioje karbonylgrupė yra užėmusi padėtį tarp didžiausios ir vidutinės grupės, o R grupė – tarp didžiausios ir mažiausios grupės (1.3 pav.). Tuomet energetiškai efektyviausia yra nukleofilo anti ataka didžiausios grupės atžvilgiu. Kitoje konformacijoje, kurioje C=O grupė yra sustabdytoje konformacijoje tarp didžiausios ir mažiausios grupės, nukleofilo anti ataka didžiausios grupės atžvilgiu yra energetiškai mažiau palanki dėl erdviųjų faktorių, todėl atitinkamo produkto turėtų susidaryti mažiau.

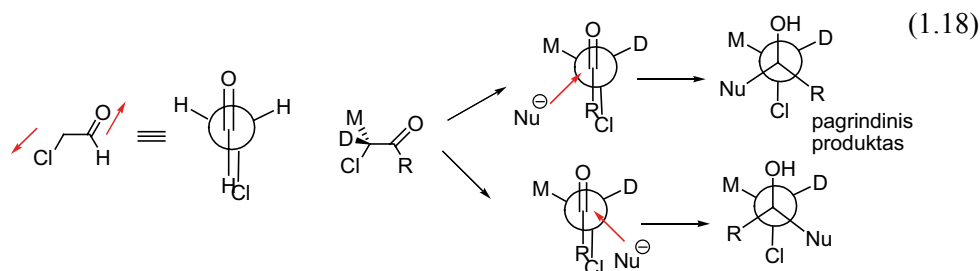
Pvz., (2R)-1-tret-butil-2-fenilpropanono reakcijos su metilmagnio bromidu diastereoselektyvumas yra gana aukštas. Produktų santykis yra 99:1 (1.17 schema).



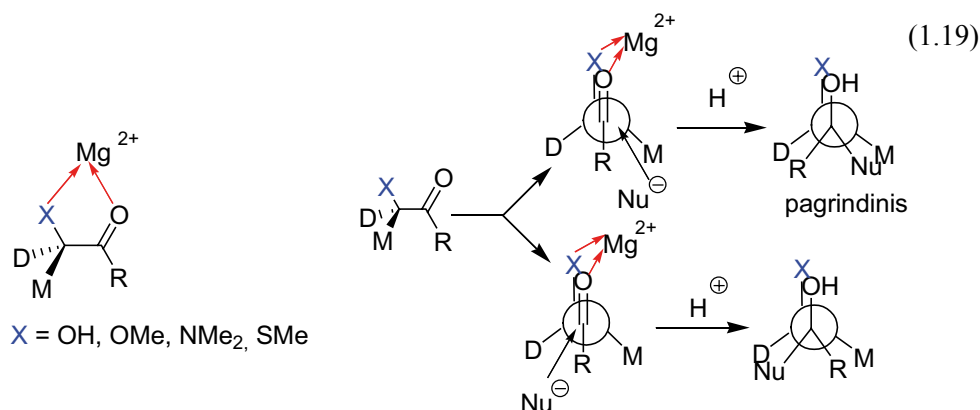
1.3 pav.



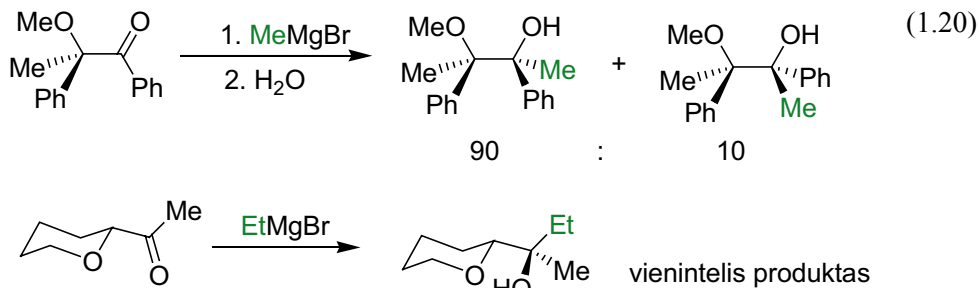
Tačiau jei α -padėtyje karbonilgrupės atžvilgiu yra elektrononeigiama grupė (pvz., halogeno atomas), stabiliausia dėl mažiausio molekulos dipolio momento dažnai yra konformacija, kurioje abi elektronoakceptorinės grupės (C=O ir Hal) yra *anti*-periplanarinėje konformacijoje. Nukleofilas atakuoja karbonilgrupės C-atomą iš mažusiai erdviškai ekranuotos pusės (1.18 schema).



Dar kitą konformaciją su organiniais magnio junginiais gali įgauti molekulos, turinčios α -padėtyje grupę, galinčią koordinuotis su organometaliniu reagentu ar magnio halogenidu, esančiu tirpale dėl Šlenko pusiausvyros (1.19 schema). Tai dažnai laisvas elektronų poras turinčios grupės, tokios kaip OH, OMe, NMe₂, SMe.

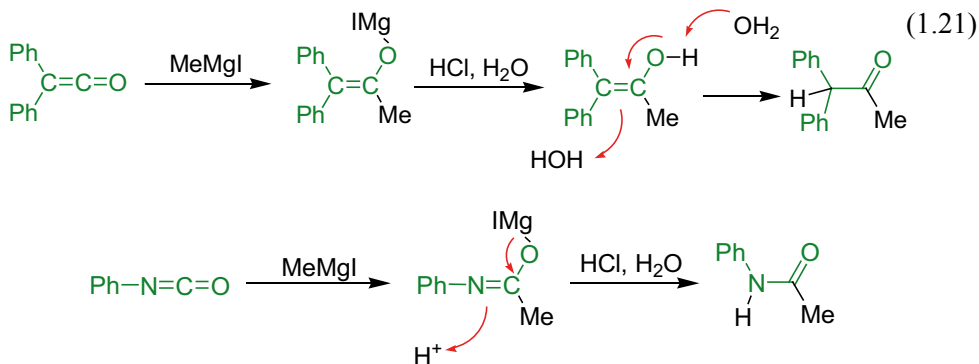


Yra daug pavyzdžių, kurie gali būti paaiškinti Felkin–Ahno modeliu. Nors selektyvumas yra labai įvairus (1.20 schema), tačiau dažnai galima pasiekti sintetiniu požiūriu priimtina diastereomerų susidarymo santykį.



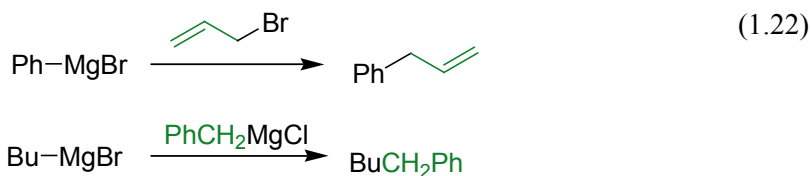
Felkin–Ahno modelis sėkmingai yra naudojamas prognozuoti ar paaiškinti reakcijų rezultatus karbonilinių junginių reakcijose ir su kitais nukleofiliniais reagentais, tame tarpe ir su organiniais ličio junginiais.

Galima paminėti Grinjaro reagentų reakcijas su ketenais ir izocianatais (1.21 schema). Grinjaro reagentai reaguodami su ketenais sudaro ketonus. Reakcija vyksta prisijungiant organiniam magnio junginiui prie karbonilgrupės, susidaro enoliatas, kuris išskyrimo metu virsta atitinkamu ketonu. Reakcijoje su izocianatais susidaro amidai.

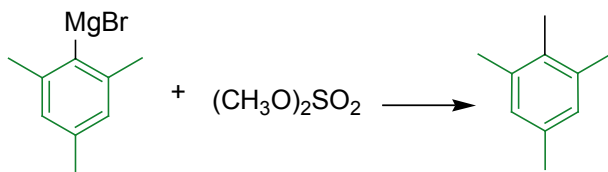
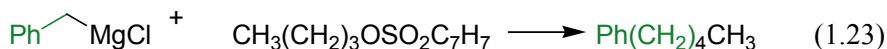


1.2.2. Alkilinimo reakcijos

Grinjaro reagentai su alkilhalogenidais reaguoja nevienareikšmiškai. Norima nukleofilinio pakeitimo reakcija yra lydima eliminavimo ar metalo–halogeno apsikaitimo reakcijų. Alkilhalogenidai gali būti naudojami tik tie, su kuriais negali vykti eliminavimo reakcijos (1.22 schema).

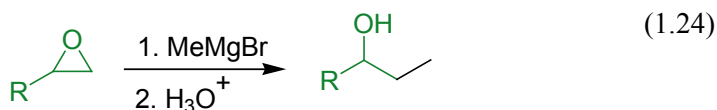


Geresni elektrofiliniai reagentai alkilavimo reakcijose yra mezilatai, tozilatai ar sulfatai (1.23 schema). Nors permetalavimo reakcija su šiais elektrofiliniais reagentais nevyksta, tačiau ir šiuo atveju konkuruojanti gali būti eliminavimo reakcija.

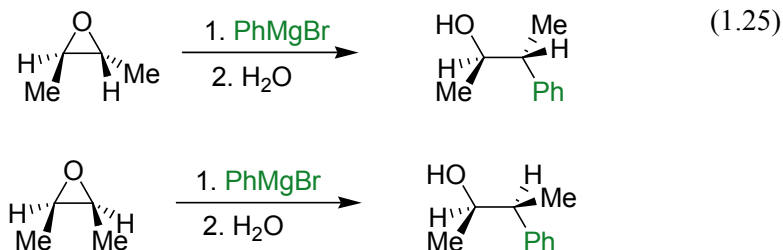


1.2.3. Reakcijos su epoksidais (oksidais)

Veikiant epoksidus Grinjaro reagentais, atsiveria epoksidinis žiedas ir susidaro alkoholiai (1.24 schema). Reakcija vyksta lengvai, alkoholiai susidaro geromis išeigomis. Geriausi rezultatai gaunami, kai oksirane yra nepakeistas C-atomas.

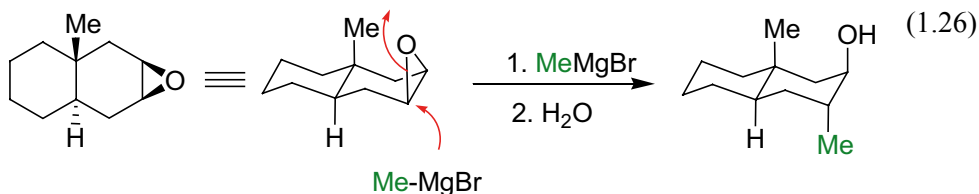


Reakcija vyksta $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmu. Reaguojant dipakeistiems oksiranams, vyksta atakuojamo C-atomo inversija (1.25 schema).

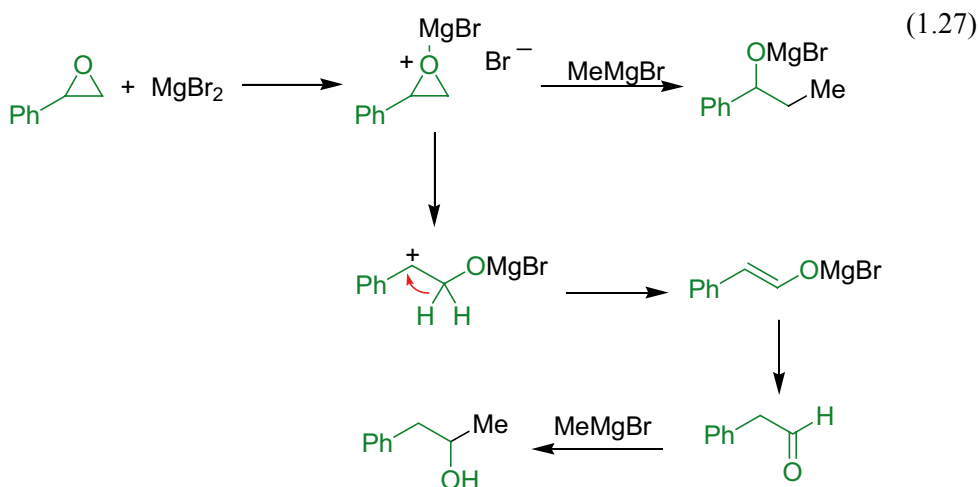


Cikloheksano epoksidų reakcijos su Grinjaro reagentais vyksta taip, kad atakuojanti grupė ir susidaranti OH grupė yra *trans* diašinėse padėtyse, o cikloheksano žiedas yra kėdės konformacijoje (1.26 schema). Šie reikalavimai apsprendžia ir epoksido reakcijos su Grinjaro reagentais regiochemiją. Kito C-atomo ataka, jei

būtų išlaikoma *trans* diašinis žiedo atsidarymas, turėtų vykti cikloheksano žiedui esant valtės konformacijoje.



Kaip jau buvo minėta, Grinjaro reagentų tirpaluose visada yra $MgBr_2$, kuris yra Liuso rūgštis. Tai svarbu epoksidinio žiedo atsidarymo reakcijoje. $MgBr_2$ koordinuojasi su epoksidiniu O-atomu ir palengvina šią reakciją, nes ryšys C–O tampa poliškesnis (1.27 schema). Tokios sąveikos pasekoje gali vykti pašalinė reakcija – epoksido persigrupavimas į aldehidą arba ketoną.

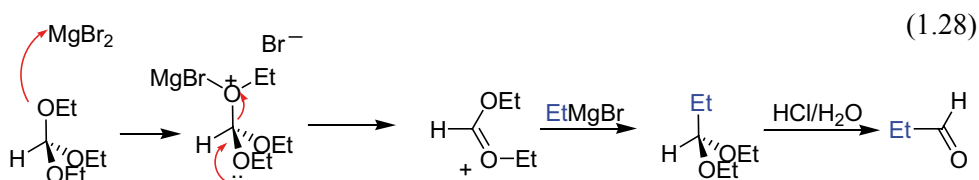


Šis persigrupavimas palengvėja, jei epoksidas turi pakaitą, gebantį gerai stabilizuoti karbonio joną, pvz. fenilgrupę. Tokiai reakcijų eigai inicijuoti galima panaudoti ir kitas Liuso rūgštis, pvz., $BF_3 \cdot OEt_2$.

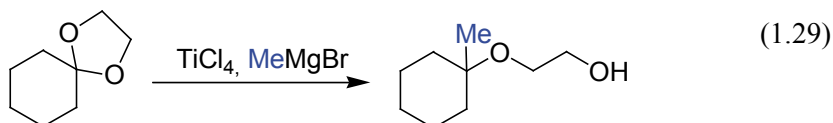
1.2.4. Reakcijos su ortoesteriais ir acetaliais

Kita reakcija, kurią skatina tirpale esantis $MgBr_2$, yra Grinjaro reagentų reakcija su ortoesteriais. Tai svarbus aldehidų sintezės metodas.

Degunies atomo kompleksacija su magnio bromidu palengvina vienos etoksigrupės atskilimo reakciją, susidarant oksonio jonui. Pastarasis reaguoja su Grinjaro reagentu, susidarant acetaliumi. Aldehidas gaunamas hidrolizuojant acetalį praskiestomis rūgštimis (1.28 schema).

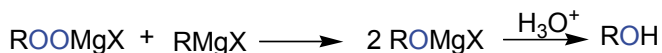
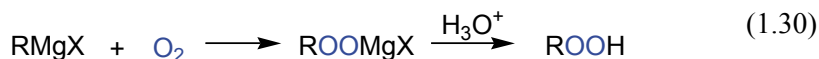


Acetaliai su Grinjaro reagentais nereaguoja. Tačiau esant stipresnės Liuiso rūgšties TiCl_4 , acetaliai yra skaidomi organinių magnio junginių, susidaro eteriai (1.29 schema).

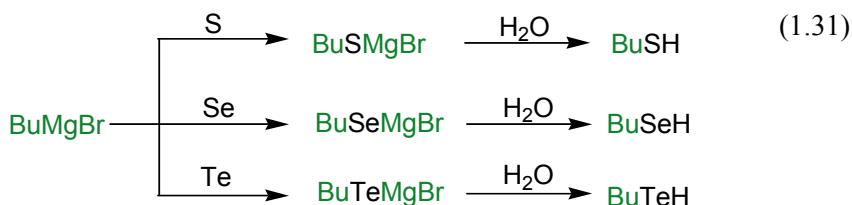


1.2.5. Reakcijos su deguonimi, sieros, fosforo, silicio alavo junginiais

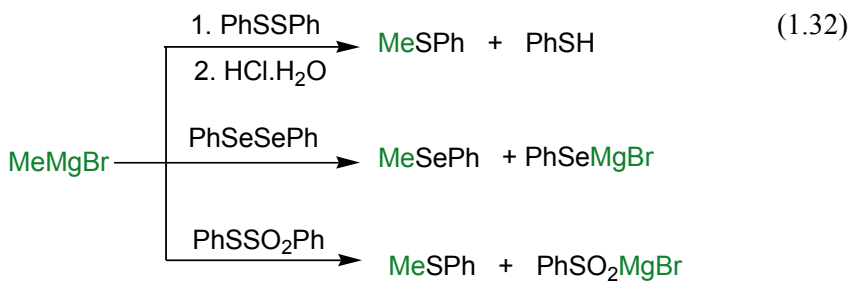
Grinjaro reagentai lengvai oksiduojasi oro deguonimi. Žemoje temperatūroje susidaro hidroperoksidai, aukštesnėje temperatūroje peroksidų magnio druskos reaguoja su Grinjaro reagentu, susidaro alkoholiai (1.30 schema).



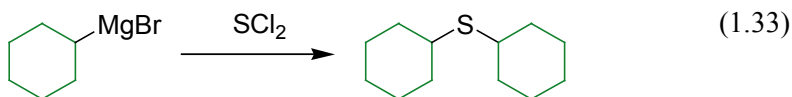
Analogiškai organiniai magnio junginiai reaguoja su sierą, seleno ir telūru. Tokiu būdu gali būti gaunami tioliai, selenoliai ar telūroliai (1.31 schema).



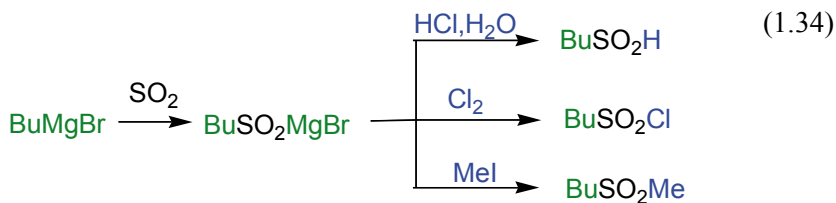
Alkilmagnio halogenidai reaguoja su disulfidais ir diselenidais, po hidrolizės sudarydami atitinkamai tioeterius ir selenidus (1.32 schema). Ekologiškai priimtinesnė tioeterių sintezė yra panaudojant tiosulfonatus.



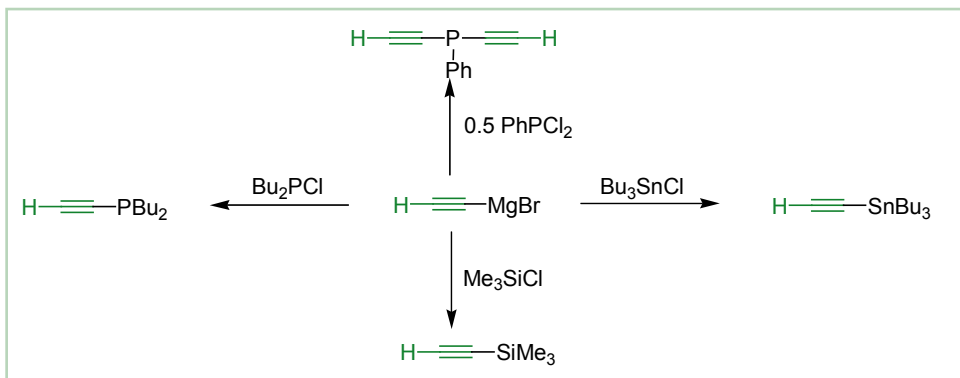
Tioteriai taip pat gali būti sintezuojami veikiant alkilmagnio halogenidus sieros dichloridu (1.33 schema).



Su sieros dioksidu Grinjaro reagentai reaguoja panašiai kaip su anglies dioksidu, Tik šiuo atveju gaunamos sulfino rūgšties druskos, kurias veikiant įvairiais elektrofilais susidaro atitinkami dariniai (1.34 schema).



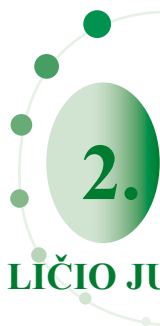
Veikiant fosforo halogenidus, chlorsilanus ar chlorstananus Grinjaro reagentais gaunami atitinkami fosforo, silicio ar alavo junginiai. Halogeno pakeitimo reakcija lengvai vyksta ir su P(III) ir P(V) halogenidais (1.4 pav.).



1.4 pav.

Reaguojant Grinjaro reagentams su chlorsilaneis ar stanaanais vyksta tik halogeno pakeitimo reakcija. Galima eliminavimo reakcija nevyksta.

Organinių magnio junginių reakcija su alkil- ir arilhalogenidais, katalizuojama Pd(0) junginių (Kumada reakcija), yra aptariama 5.10.5 skyriuje.

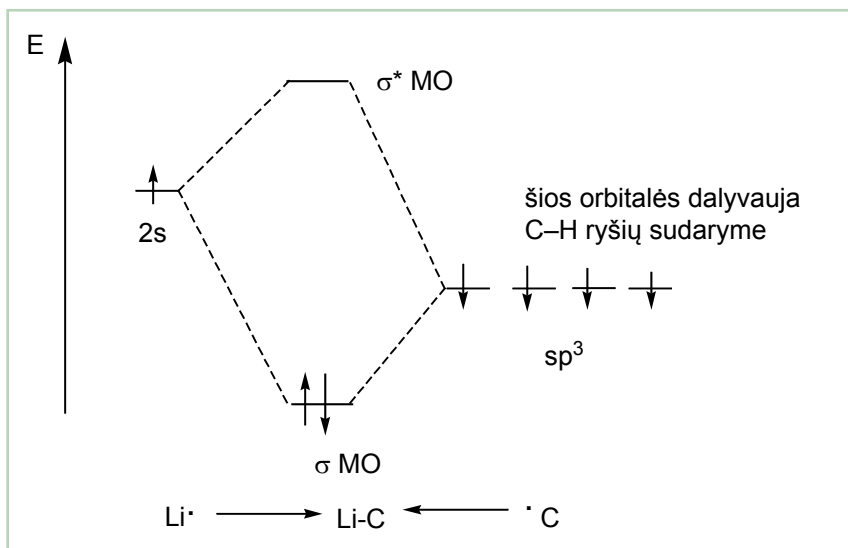


ORGANINIAI LIČIO JUNGINIAI (R-Li)

2.1. Sandara

Ličio atomas yra daug elektroteigiamesnis negu anglies atomas. Taigi Li-C ryšio elektronai yra pasislinkę anglies atomo link ir suteikia pastarajam dalinai neigiamą krūvį. Panagrinėkime orbitalių diagramą susidarant Li-C ryšiui metililyje (2.1 pav.).

Matome, kad sumuojantis anglies ir ličio atominėms orbitalėms susidaro dvi molekulinės orbitalės. Reikia atsiminti, kad anglis yra elektroneigiamesnis elementas, todėl jo atominės orbitalės turi žemesnę energiją. Užpildyta C-Li ryšio molekulinė orbitalė pagal energiją yra artimesnė anglies hibridinėms sp^3 orbitalėms



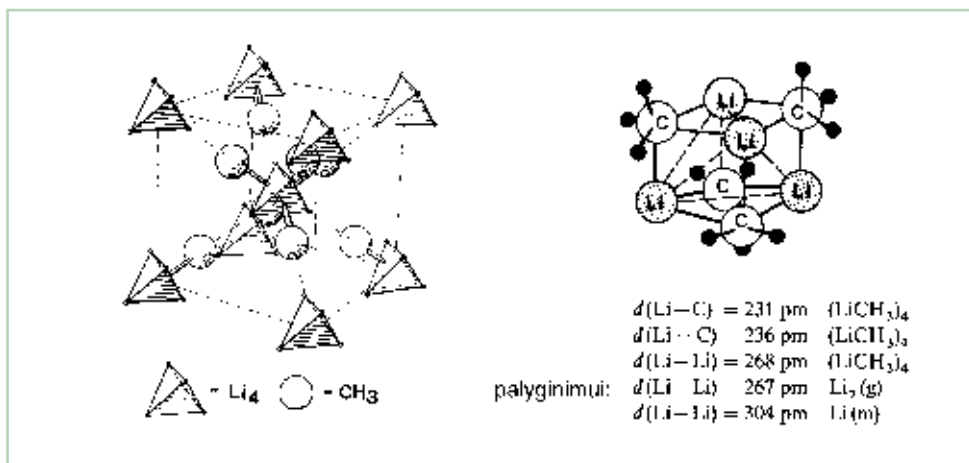
2.1 pav.

negu ličio atominei 2s orbitalei. Taigi galima teigti, kad anglies sp^3 orbitalės turi didesnę įtaką C–Li σ ryšiui. Todėl reakcijos, kuriose dalyvaus rišanti C–Li ryšio MO, vyks su anglies atomu, o ne su ličio atomu. Be to, jei anglies atomo orbitalė turi didesnę įtaką C–Li ryšiui, tai ryšys bus labiau panašus į užpildytą hibridinę $C(sp^3)$ orbitalę, t. y. jis panašus į nepadalintos elektronų poros orbitalę ant anglies. Daugelyje reakcijų metilintis bei kiti organiniai ličio junginiai ir elgiasi kaip joniiniai junginiai, pvz., Me^-Li^+ .

Rašant reakcijų lygtis dažniausiai yra naudojamos supaprastintos sandaros formulės, t. y. organiniai ličio junginiai paprastai yra užrašomi formule R–Li. Tačiau iš tikrųjų organinių ličio junginių sandara yra gana sudėtinga ir yra apsprendžiama daugelio faktorių, kurių pagrindiniai yra organinės liekanos sandaros ypatumai, agregatinis būvis, tirpiklio prigimtis.

Svarbi organinių ličio junginių ypatybė yra sugebėjimas sudaryti asociatus tiek tirpale, tiek ir kietame būvyje. Rentgenostruktūriniai tyrimai ir BMR spektroskopijos pagalba gauti duomenys parodė, kad alkililčio junginiai tirpaluose nėra monomeriniai. Jie egzistuoja tam tikros struktūros agregatų pavidalu. Klasikiniu pavyzdžiu gali būti metililčio struktūra (2.2 pav.). Kietame būvyje metilintis egzistuoja tetramerų $(LiCH_3)_4$ pavidalu, kurie sudaryti iš Li_4 -tetraedronų, o metilgrupės uždengia tetraedronų trikampes sienes. Gardelė sudaryta iš netaisyklingų kubų, kuriuose ličio atomai keičiasi su anglies atomais. Tokia susipakavimo tvarka dažnai sutinkama heterokubanuose, kurių sudėtis yra $(AB)_4$.

Atstumai tarp Li ir C atomų rodo, kad vieno $(LiCH_3)_4$ segmento metilgrupės sąveikauja su trimis kaimyninio Li_4 -tetraedrono ličio atomais. Šios tarpmolekulinės



a) $(LiCH_3)_4$ gardelė

b) schematinis $(LiCH_3)_4$ segmento vaizdas

2.2 pav.

2.1 lentelė. Organinio ličio junginių agregacija skirtinguose tirpikliuose

RLi	Tirpiklis	Agregacija
CH ₃ Li	Angliavandeniliai THF, Et ₂ O Me ₂ N(CH ₂) ₂ NMe ₂ (TMEDA)	Heksameras (Li ₆ -oktaedronas) Tetrameras (Li ₄ -tetraedronas) Monomeras
n-C ₄ H ₉ Li	Cikloheksanas Et ₂ O	Heksameras Tetrameras
t-C ₄ H ₉ Li	Angliavandeniliai	Tetrameras
C ₆ H ₅ Li	THF, Et ₂ O	Dimeras
C ₆ H ₅ CH ₂ Li	THF, Et ₂ O	Monomeras
C ₃ H ₅ Li (alil)	Et ₂ O THF	Kolonos pavidalo grandinė Monomeras

sąveikos jėgos atsakingos už tai, kad metililis yra sunkiai tirpus nesolvatuojančiuose tirpikliuose bei yra nelakus.

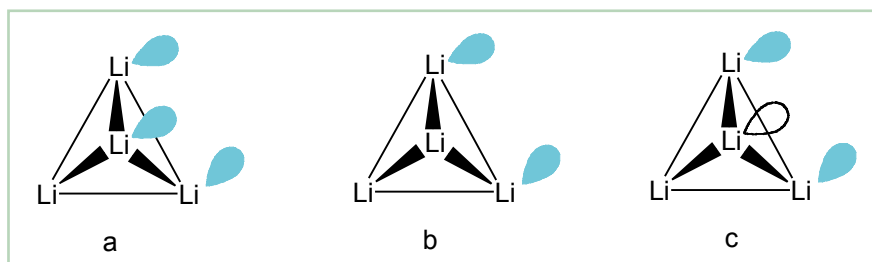
tret-Butilicio struktūra yra labai panaši į metilicio struktūrą, tačiau tarpmolekulinės sąveikos jėgos yra daug silpnesnės. *tret*-BuLi jau yra tirpus angliavandeniliuose ir sublimuojasi 70 °C/1mm temperatūroje.

Organinių ličio junginių asociacijos laipsnis labai priklauso nuo tirpiklio prigimties (2.1 lentelė).

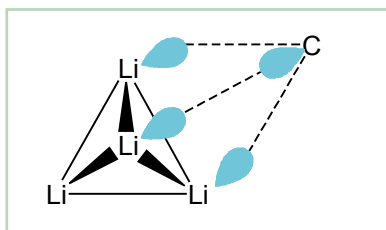
Masių spektruose stebimas, pvz., [Li₄(t-Bu)₃]⁺, jonas rodo, kad asociacija yra išlaikoma ir dujinėje fazėje.

Organinių ličio junginių asociacija kietame būvyje ir tirpaluose atsiranda dėl to, kad monomeriniame RLi valentinių elektronų yra per mažai, kad būtų panaudojamos visos Li valentinės orbitalės sudarant 2e2c ryšius. Agregatuose (RLi)_n šis elektronų trūkumas yra kompensuojamas susidarant multicentriams ryšiams (2.3 ir 2.4 pav.).

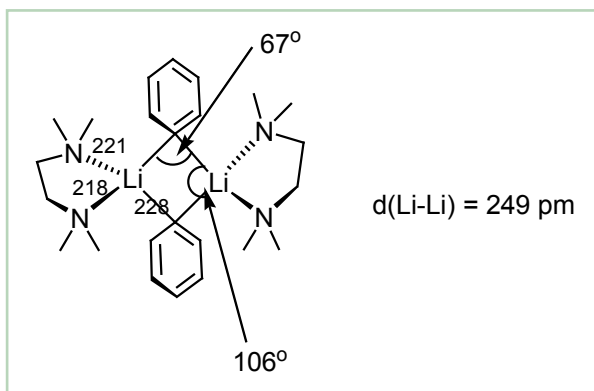
Elektronų pora 2e4c (dviejų elektronų keturcentris ryšys) ryšyje yra arčiau prie anglies atomo negu prie ličio atomo. Pavyzdžiui, metilicio dipolio momentas yra lygus 6 D. Jei ryšys tarp ličio ir anglies atomo būtų pilnai polinis metilicio dipolio momentas turėtų būti lygus 9,5 D.



2.3 pav. Orbitalės, susidariusios iš trijų Li(sp³) hibridinių orbitalių Li₃-trikampio viršūnėse.



2.4 pav. Tetracentrė rišanti molekulinė orbitalė, susidariusi sąveikaujant Li_3 a orbitalei (2.3 pav.) su $\text{C}(\text{sp}^3)$ hibridine orbitale. Tokia 4c-MO yra Li–C bei Li–Li ryšiuose.

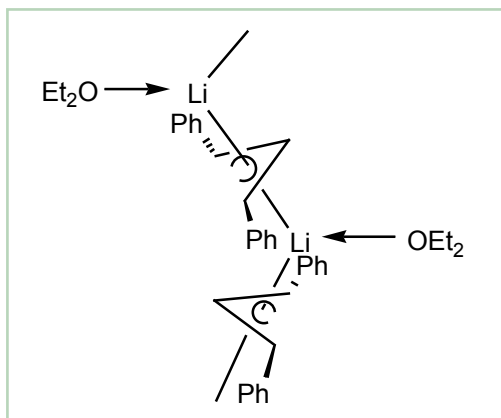


2.5 pav.

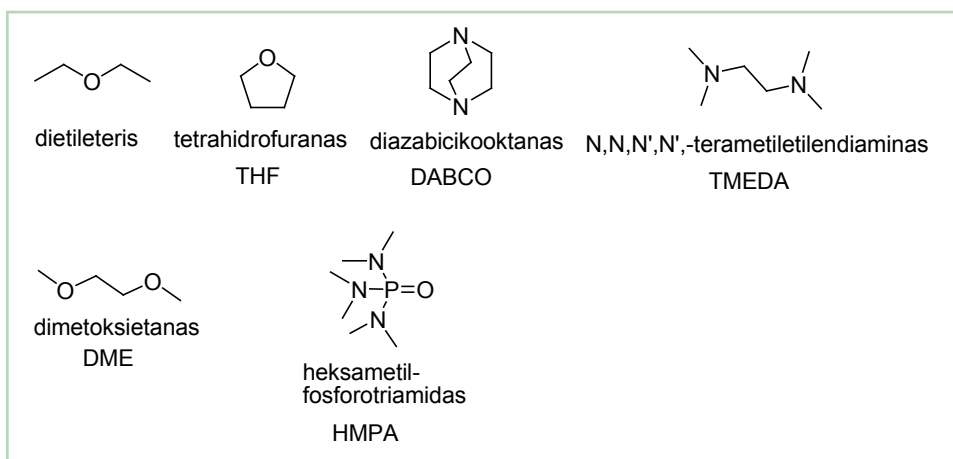
$\text{Li}(\text{sp}^3)$ orbitalė, kuri yra neužimta, kristalinėje būsenoje yra panaudojama sąveikoje su kaimyninių $(\text{LiCH}_3)_4$ segmentų metilgrupėmis. Tirpaluose ji panaudojama koordinacijai su σ -donorais (Liuiso bazėmis, tirpiklio molekulėmis). Pvz., fenillichio eteratas kietame būvyje yra tetrameras $(\text{PhLi}\cdot\text{OEt}_2)_4$. Esant TMEDA, fenilichis kristalinasi tokioje dimerinėje formoje (2.5 pav.).

Visiškai kitokia asociacija stebima organiniuose ličio junginiuose, kurių karbanijoniniame fragmente yra delokalizuota π -elektroninė sistema (2.6 pav.). Vietoj elektronų deficietiškumo sumažinimo, asocijuojantis su Li_n ($n = 2, 4, 6$), stebima dalinai solvatuoto Li^+ jono sąveika su karbanijono π -elektronine sistema. Pavyzdžiui, 1,3-(difenil)alilichis eteris sudaro kolonos pavidalo grandines (2.6 pav.).

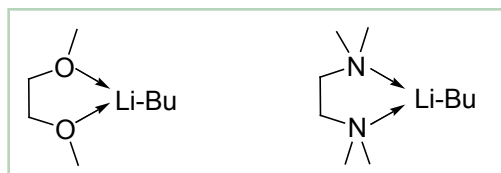
Organinių ličio junginių agregacijos laipsnis yra svarbus jų reaktingumui. Bendra taisyklė yra tokia, kad monomerai ir mažesnio agregacijos laipsnio junginiai yra reaktingesni už didesnio agregacinio laipsnio organinius ličio junginius. Tirpikliai, kurie koordinuojasi su metalu, paprastai didina šių reagentų reaktingumą, nes tokie tirpikliai ardo jų agregatus iki monomerinių junginių. Tokiais tirpikliais gali būti naudojami dietileris, tetrahidrofuranas, dimetoksietanas ir kt. (2.7 pav.).



2.6 pav.



2.7 pav.

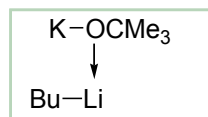


2.8 pav.

Ypač gerai koordinuojasi su ličio atomais tirpikliai, kurie elgiasi kaip bidentiniai ligandai (2.8 pav.).

Tokių ligandų poveikis yra dvejopas. Jie suardo R–Li oligomerus iki monomerų ir, kompleksuodamiesi su ličio atomu, poliarizuoja Li–C ryšį. Taigi padidėja alkilgrupės karbanijoninis charakteris ir tuo pačiu reakingumas. Monomerizacijos procesas yra labai svarbus daugelio organinių ličio junginių reakcijų greičiui. Pvz., metalinimo reakcijos greitis naudojant PhCH₂Li (monomerinis tetrahydrofurane) yra 10⁴ kartų didesnis nei naudojant CH₃Li (tetramerinis tetrahydrofurane), nors CH₃⁻ yra stipresnė bazė nei PhCH₂⁻.

Taip pat kalio *tert*-butanoliato sugebėjimas ardyti butil-ličio agregatus bei deguonies atomo koordinacija su ličio atomu yra priežastys, dėl kurių šių dviejų reagentų mišinys yra daug stipresnė bazė nei butillitis.



Taigi organinių ličio junginių nukleofiliškumas ir baziškumas gali būti keičiamas, keičiant jų oligomerizacijos laipsnį. Praktiškai tai galima atlikti keičiant tirpiklį, kuriame vykdoma reakcija. Komerciškai prieinami alkilliciai yra tiekiami nepolinio tirpiklio (heksano) tirpaluose. Vienas iš kelių gauti, pvz., butillio monomerus yra atlikti reakcijas su kotirpikliais (TMEDA ar HMPA). Kitas kelias yra išgarinti heksaną ir likusį butillitį ištirpinti poliniame tirpiklyje (pvz., THF, Et₂O) be ar su bidentatiniais kotirpikliais.

2.2. Sintezė

Kai kurie organiniai ličio junginiai yra gaminami pramonėje ir yra komerciškai prieinami. Tai metillitis, *n*-butillitis, *antr*-butillitis, *tert*-butillitis ir fenillitis. Tačiau dažnai prireikia sintetinti sudėtingesnius organinius ličio junginius. Tam gali būti naudojami šie sintezės metodai.

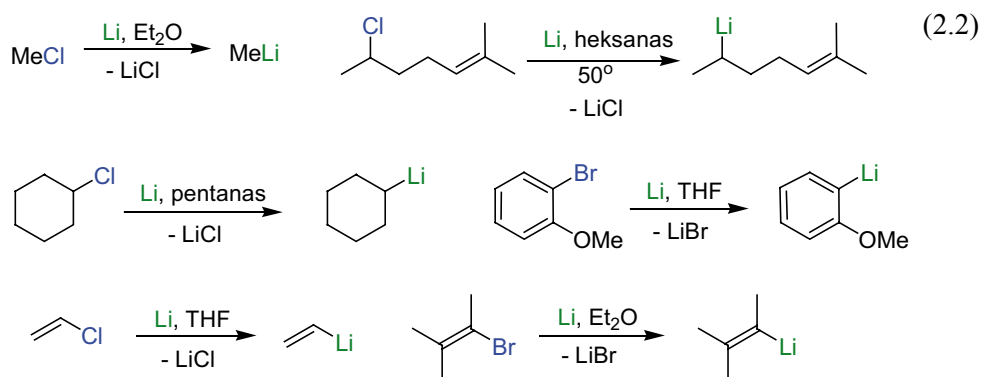
2.2.1. Alkil- ir arilhalogenidų oksidacinio įterpimo reakcija su metaliniu ličiu

Sintetinant organinius ličio junginius šiuo metodu sunaudojama du ekvivalentai ličio: reakcijos metu susidaro ličio halogenidas (2.1 schema).



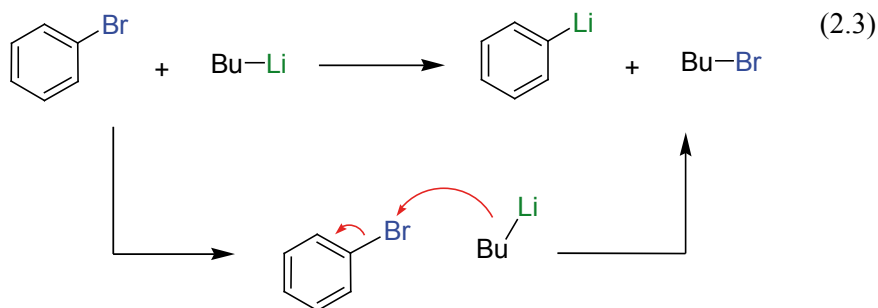
R = alkil, aril
X = I, Br, Cl

Šis metodas taikomas daugelio klasių organinių ličio junginių sintezėje (2.2 schema).

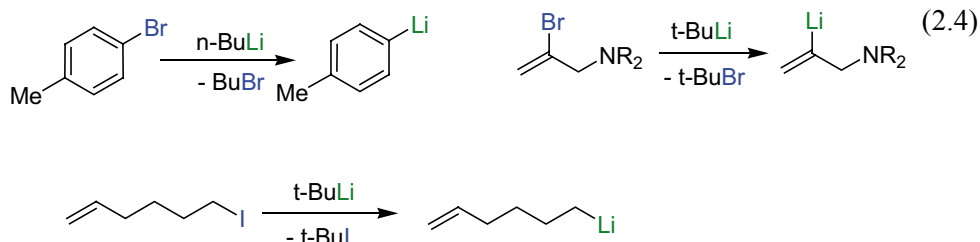


2.2.2. Halogeno–metalo apsikeitimo reakcija

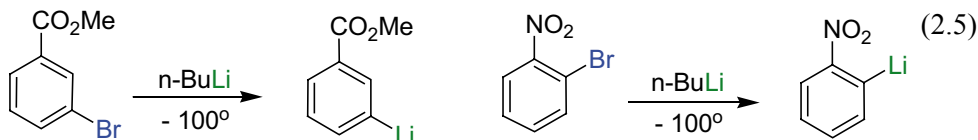
Organiniai ličio junginiai gali taip pat atplėšti halogeno atomą iš alkil- ir arilhalogenidų reakcijoje, vadinamoje halogeno–metalo apsikeitimo reakcija (2.3 schema). Šis metodas gali būti taikomas tada, kai susidaro mažiau bazinis organinis ličio junginys.



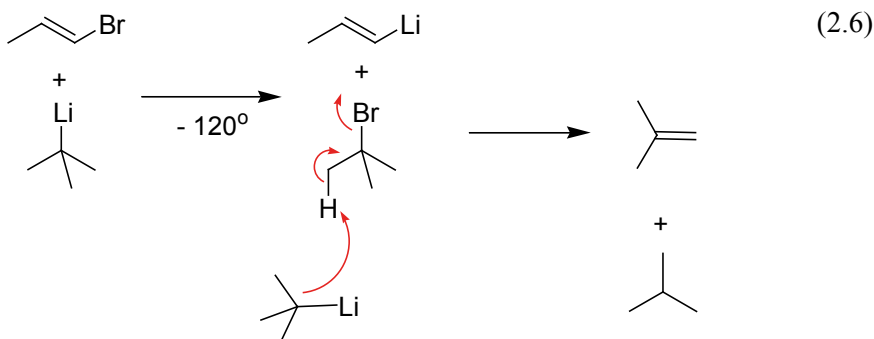
Nors šios reakcijos mechanizmas nėra iki galo aiškus, tačiau galima manyti, kad butillitis, kaip nukleofilas, atakuoja bromo atomą. Reakcija vyksta dėl to, kad susidaręs fenillitis yra mažiau bazinis (labiau stabilus) (jam atitinkančios konjuguotos rūgšties – benzeno – $\text{pK}_a \sim 43$) nei butillitis (atitinkamos konjuguotos rūgšties – butano – $\text{pK}_a \sim 50$).



Reakcijoje gali būti naudojami jodidai, bromidai arba chloridai (2.4 schema). Reakcija vyksta greičiausiai, naudojant jodidus. Dažnai metalo–halogeno apsi-keitimo reakcija vyksta greitai net ir labai žemose temperatūrose ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tai kartais leidžia atlikti ličio junginių sintezę, kuriuose esančios funkcinės grupės, pvz., esterinė ar nitro, aukštesnėje temperatūroje reaguotų su alkililčio reagentais (2.5 schema).

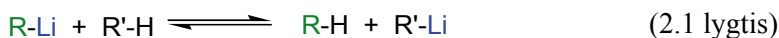


Vienas iš naudingiausių reagentų halogeno–metalo apsi-keitimo reakcijose yra pramonėje gaminamas *tert*-butillitis (2.6 schema). Alkilgrupės, kaip žinoma, pastumia elektronus nuo savęs ir tuo pačiu didina neigiamą krūvį ant atomo, su kuriuo yra susijungusios. Taigi *tert*-butillitis yra vienas bazingiausių ir aktyviausių organinių ličio junginių. Tačiau jis dažnai naudojamas dėl kitos svarbios prie-žasties. Halogeno–metalo apsi-keitimo reakcija yra dažnai lydima nepageidautinų pašalinių reakcijų. Susidarę produktai (organinis ličio junginys ir alkilbromidas) kartais reaguoja tarpusavyje eliminavimo ir pakeitimo reakcijose. Šių reakcijų ga-lima išvengti naudojant du ekvivalentus *tert*-butilličio. Vienas jo ekvivalentas da-lyvauja halogeno–metalo apsi-keitimo reakcijoje, o kitas iškart suskaido susidariusį halogeno–metalo apsi-keitimo reakcijoje *tert*-butilbromidą ir tuo pačiu užkerta kelią pašalinėms jo reakcijoms su susidariusiu organiniu ličio junginiu.

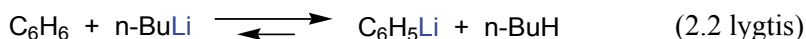


2.2.3. Metalinimo ir tolesnės reakcijos

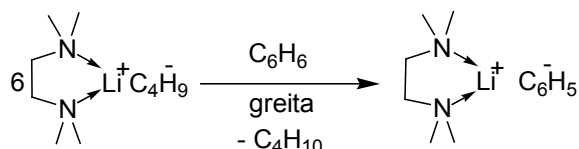
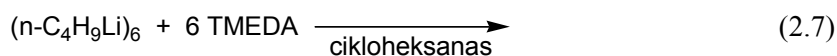
Tai reakcija tarp organinių ličio junginių ir C–H rūgščių (2.1 lygtis).



Svarbi šio sintezės metodo ypatybė yra neatitikimas tarp pusiausvyros padėties ir priimtino reakcijos greičio. Jei metalo organinis junginys yra atitinkamos C–H rūgštis su aukštu pK_a druska, junginio R'–H CH–rūgštingumo didėjimas pastumia metalinimo reakcijos pusiausvyrą dešinėn pusėn. Pavyzdžiui, benzeno pK_a yra apie 43, o butano apie 50, todėl galima tikėtis, kad butillitis gali deprotonizuoti benzeną (2.2 lygtis). Tačiau šis metodas nėra efektyvus fenil- ar naftillio sintezės būdas, kadangi abi šios reakcijos kinetiškai yra labai lėtos.

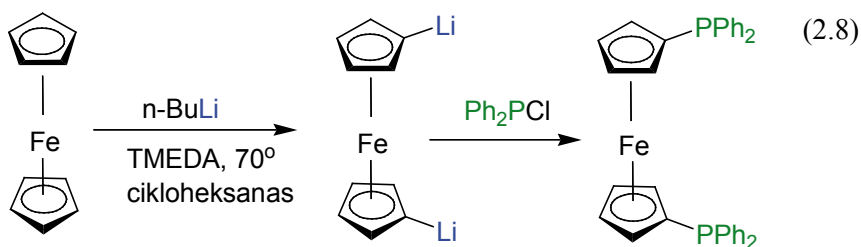


Tačiau reakcija labai pagreitėja, pridėjus stipraus σ -donoro tetrametiletilediamino (TMEDA) ar kalio *tert*-butoksido (2.7 schema).



TMEDA poveikis yra dvejopas. Jis suardo *n*-BuLi oligomerus iki monomerų ir, kompleksuodamasis su ličio katijonu, poliarizuoja Li–C ryšį. Taigi padidėja butilgrupės karbanijoninis charakteris ir tuo pačiu reaktingumas. Monomerizacijos procesas yra labai svarbus, kad metalinimo reakcija vyktų lengvai.

Esant didesniam pK_a skirtumui, metalinimo reakcija yra patogus metodas gauti organinius ličio junginius. Pavyzdžiui, feroceno reakcija su butilličiu ir po to su chlordiniphenilfosfanu – geras metodas gauti ligandą dppf, dažnai naudojamą paladžio katalizuojamose reakcijose.

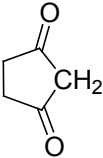


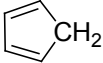
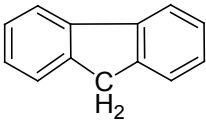
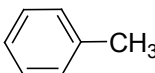
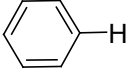
2.2 lentelėje pateiktas kai kurių C–H rūgščių stiprumo palyginimas su neorganinėmis rūgštimis.

Geminalinių dichloridų metalinimo reakcijos yra lydimos LiCl eliminavimo, susidarant chlorkarbenams (2.9 schema).



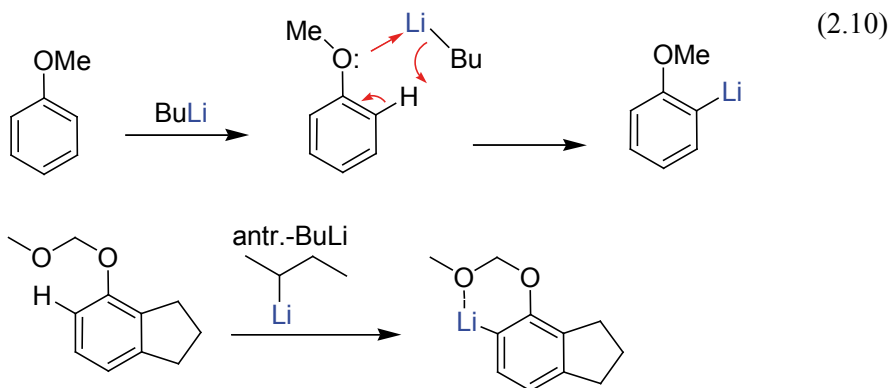
2.2 lentelė. Kai kurių C–H rūgščių pK_a vertės

Junginys	pK _a
(CN) ₃ C–H	–5
H ₂ SO ₄	–2
(NO ₂) ₃ C–H	0
HClO ₃	0
	4,5
CH ₃ COOH	4,7
HCN	9,4
O ₂ NCH ₃	10

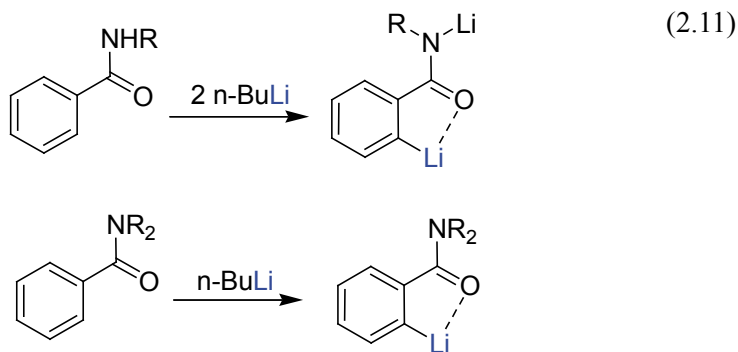
Junginys	pK _a
	15
H ₂ O	15,7
	21
HC≡C–H	24
Ph ₃ C–H	30
	~35
	~37
C ₃ H ₇ CH ₂ –H (alkanai)	~44

2.2.3.1. Aromatinių angliavandenilių *orto* litinimas

Esant benzeno žiede pakaitams, pasižymintiems neigiamu indukcinio efektu ir turintiems atomus su nepadalintomis elektronų poromis, litinimo reakcija labai palengvėja. Maždaug prieš 60 metų Gilmanas (Gilman) ir Vitigas (Wittig) nepriklausomai vienas nuo kito atrado, kad anizolas yra metalinamas butilličiu selektyviai 2-oje padėtyje (2.10 schema). Šis fundamentalus atradimas atvėrė kelią įvairių 1,2-dipakeistų arenų sintezei. Manoma, kad atomai, turintys nepadalintas elektronų poras, kompleksuojasi su Luiso rūgštimi – ličio atomu. Tai nukreipia butilličio ataką link *orto*-padėtyje funkcinės grupės atžvilgiu vandenilio atomo. Reakcija vadinama *orto* litinimu.



Kita priežastis, dėl kurios išimtinai vyksta ortolitinimo reakcija, yra susidariusių organinių ličio junginių stabilizacija dėl ličio atomo kompleksavimosi su heteroatomais produkte. Pavyzdžiui, amidinės grupės deguonies atomu (2.11 schema).

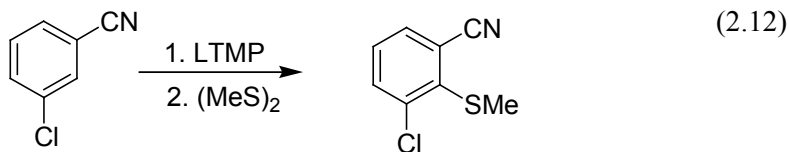


Remiantis atliktais tyrimais, pakaitai gali būti suskirstyti į tris grupes.

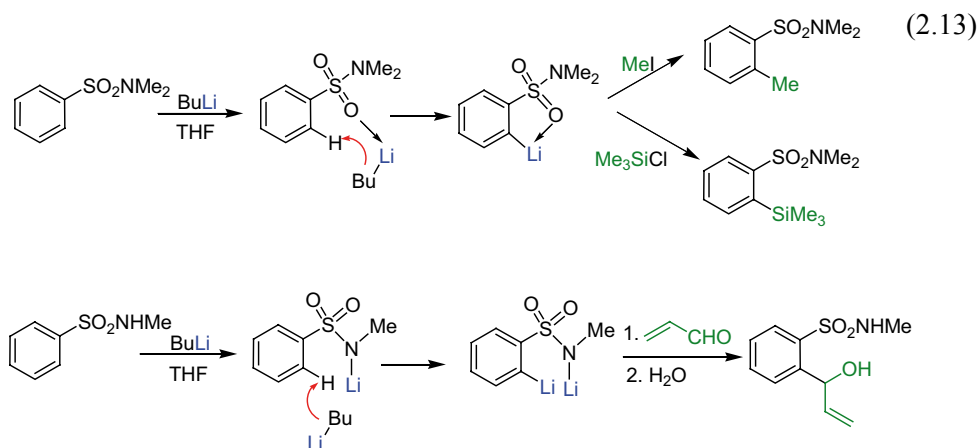
- 1 grupė. Stipriai aktyvuojantys *orto* litinimą pakaitai: CN, SO₂NR₂, OCONR₂, CONR₂, 2-oksazolinil-. Šios grupės pasižymi elektronoakceptoriniu efektu ir turi nepadalintas elektronų poras, galinčias koordinuotis su alkilliciu.
- 2 grupė. Vidutiniškai aktyvuojantys *orto* litinimą pakaitai: CH₂NR₂, F, CF₃, OMe, OCH₂OMe, SR. Šios grupės pakaitų elektronoakceptorinis ir koordinacinis sugebėjimas yra silpnesnis už pirmos grupės pakaitų.
- 3 grupė. Silpnai aktyvuojantys *orto* litinimą pakaitai: CH₂OLi, CH(OLi)NR₂, NR₂. Šie pakaitai koordinuojasi su Li atomais, tačiau pasižymi elektronodonoriniu efektu.

Nitrilgrupė yra stipriai aktyvuojanti *orto* litinimą, tačiau jos elektrofilinė prigimtis dažnai iššaukia įvairias pašalines reakcijas. Kartais pašalinių reakcijų gali

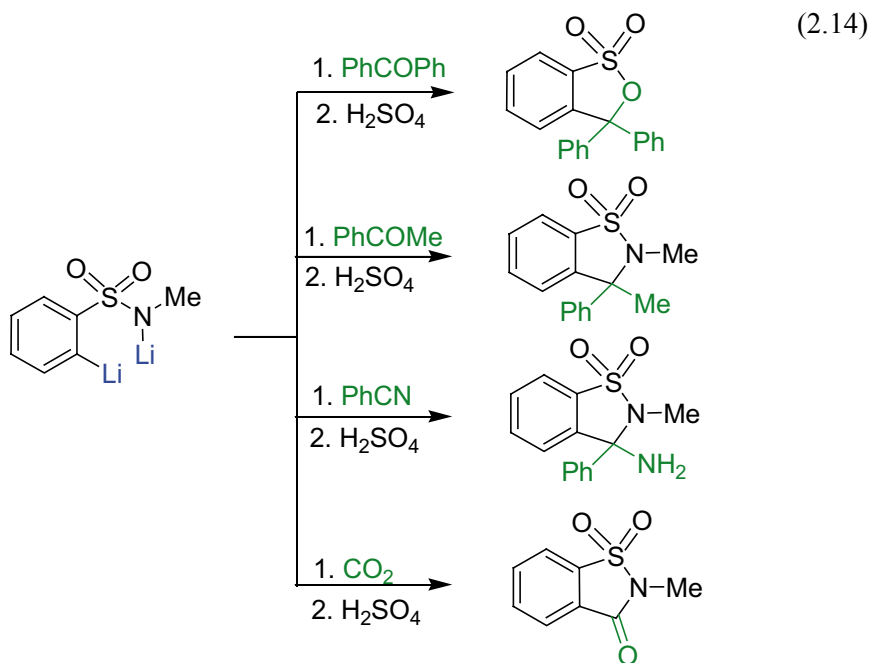
būti išvengta, litinimui panaudojant ne butillitį, o stiprias bazines – ličio amidus, pvz., ličio tetrametilpiperididą (LTMP) (2.12 schema).



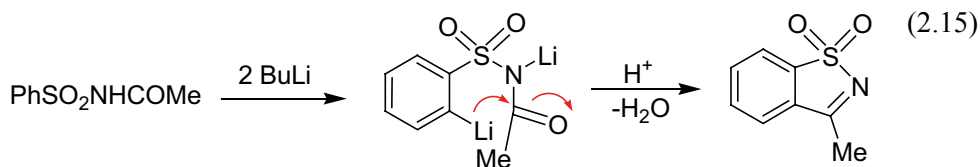
Viena iš stipriausių *orto*-nukreipiančių grupių litinimo reakcijoje yra *antr*- ir *tret*-sulfonamido grupės (2.13 schema). To priežastis yra stiprus elektronoakceptorinis šūkas, sugebėjimas koordinuotis su organiniais ličio junginiais bei ličio atomu *orto* padėtyje ir jų pakankamas inertiškumas nukleofiliniams reagentams. Litinant *tret*-sulfonamidus reikalingas vienas butilličio ekvivalentas. Litinant *antr*-sulfonamidus sunaudojami du ekvivalentai butilličio: vienas – NH grupės deprotonacijai ir kitas – aromatinio žiedo deprotonacijai. Chelatas gali susidaryti dalyvaujant tiek deguonies, tiek azoto atomui. Reali chelato struktūra yra polimerinė, kurioje ličio atomas koordinuojasi ir su deguonies, ir su azoto atomais.



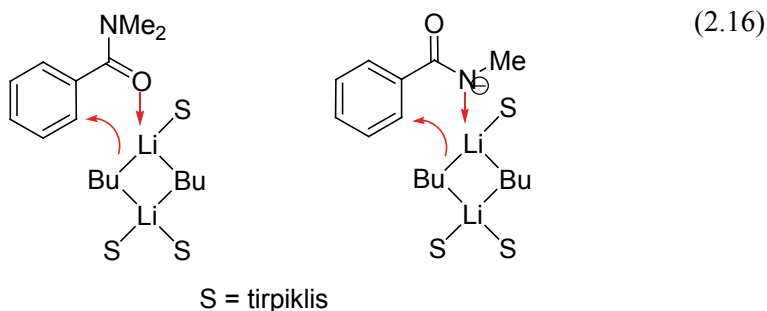
Reakcijos produktas gali dalyvauti po to vykstančioje ciklizacijos reakcijoje rūgštiniėje terpėje (2.14 schema).



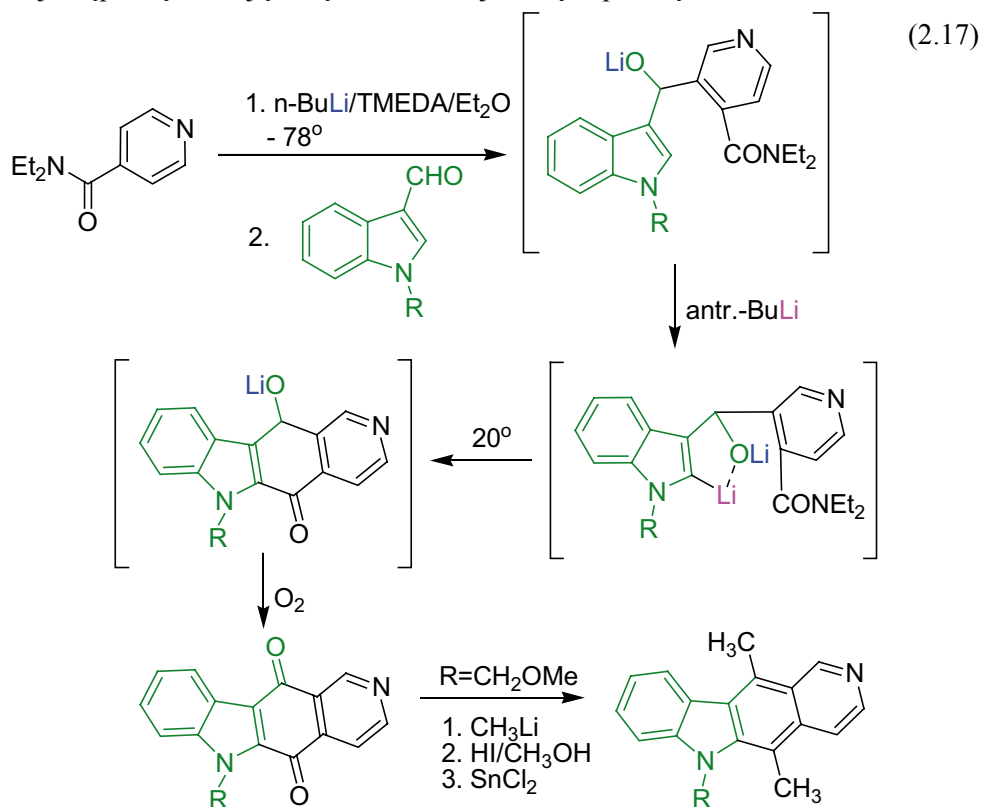
Ciklizacijos reakcija gali vykti ir esant sulfonamido grupėje elektrofiliniam anglies atomui (2.15 schema).



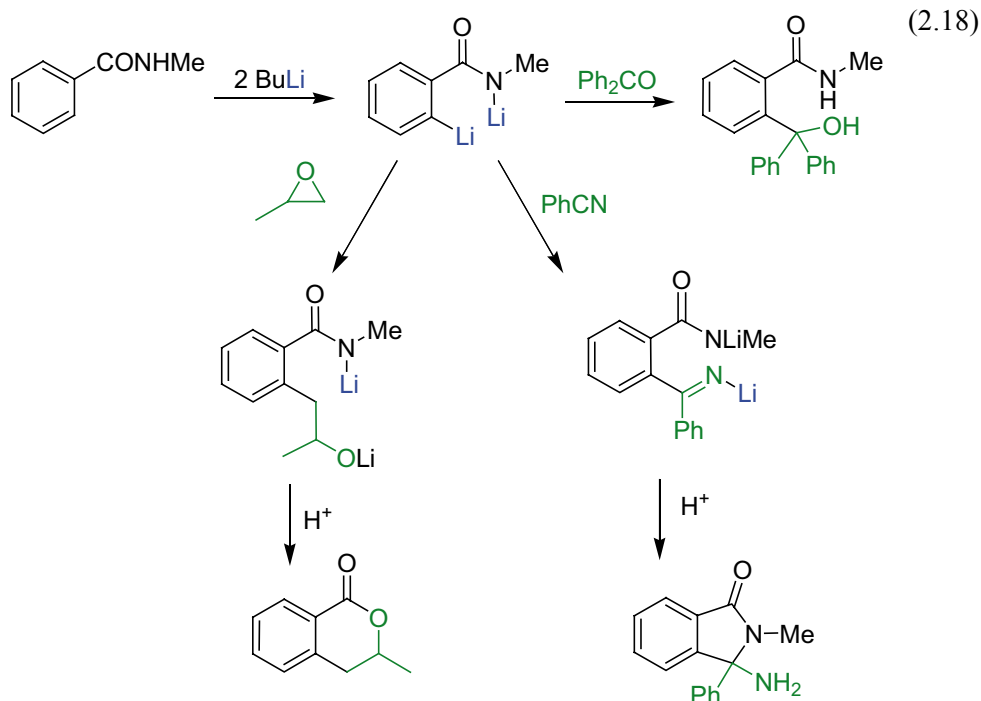
Antrinė ir tretinė amido grupė taip pat yra labai efektyvios *orto*-nukreipiančiosios grupės litinimo reakcijoje. Jos koordinuojasi su butilličiu, nukreipdamas reagentą į *orto*-padėtį (2.16 schema).



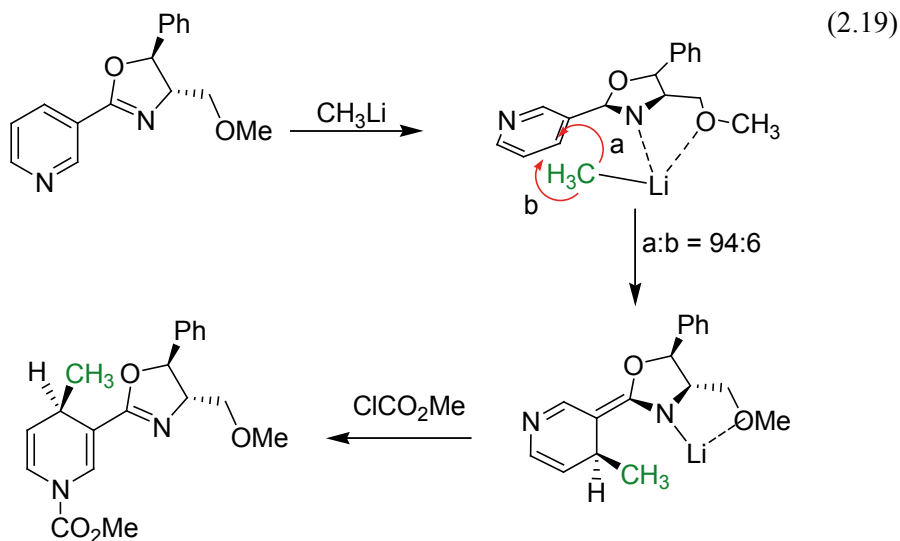
Tai rado platų pritaikymą įvairių klasių organinių junginių sintezėje. Sniečkaus ir Vatanabe (Watanabe) atlikta alkaloido elipticino sintezė rodo, kad tai gali būti taikoma ir heterociklų chemijoje (2.17 schema). Ličio alkoksidas, gautas iš izonikotino rūgšties dietilamido ir indol-3-aldehido, *in situ* deprotonizuojamas *antr*-BuLi („tandem metalinimas“). Ciklizacija vyksta atšildžius reakcijos mišinį iki kambario temperatūros. Po to vykdoma oksidacija oro deguonimi duoda chinoną, kuris naudojant įprastą reakcijų seką transformuojamas į elipticiną.



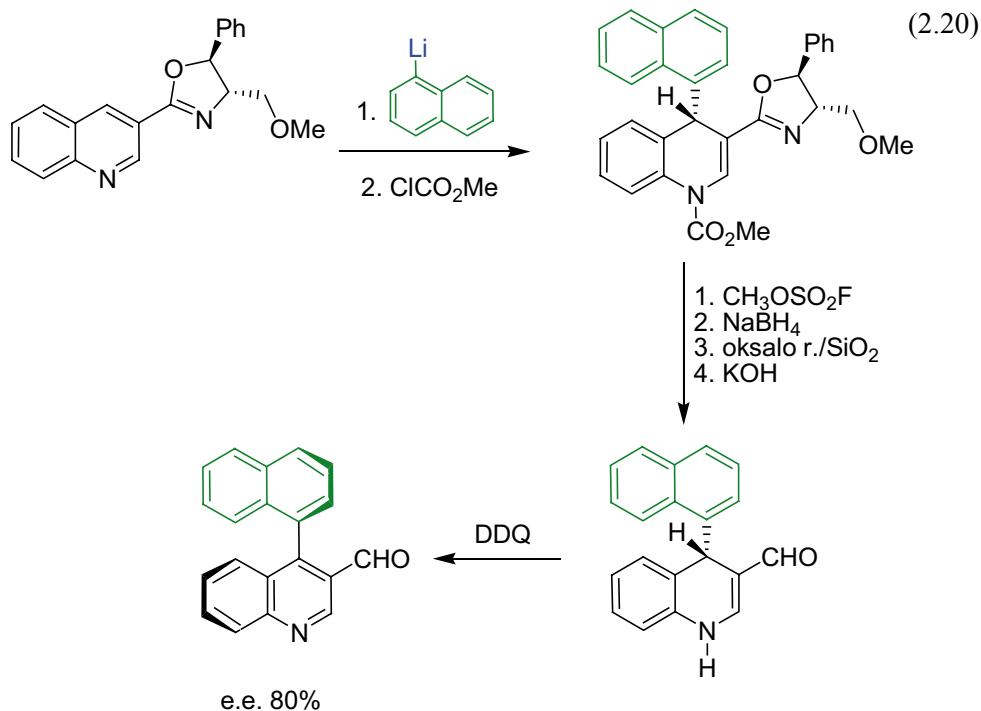
Tretiniai amidai turi vieną trūkumą. Kartais stipri bazė, naudojama deprotonacijai, atakuoja *tert*-amidinę grupę, prisijungdama kaip nukleofilinis reagentas. Šiuo atžvilgiu geresnė yra antrinė amidinė grupė (2.18 schema). Tačiau šiuo atveju reikia naudoti 2 ekvivalentus organinio ličio junginio: deprotonuotas antrinis amidas yra inertinis nukleofilinei organinių ličio junginių atakai. Naudojant įvairius elektrofilus vėlgi galima gauti daugelį ortopakeistų darinių, kurie dažnai dalyvauja ciklizacijos reakcijose su amidine grupe.



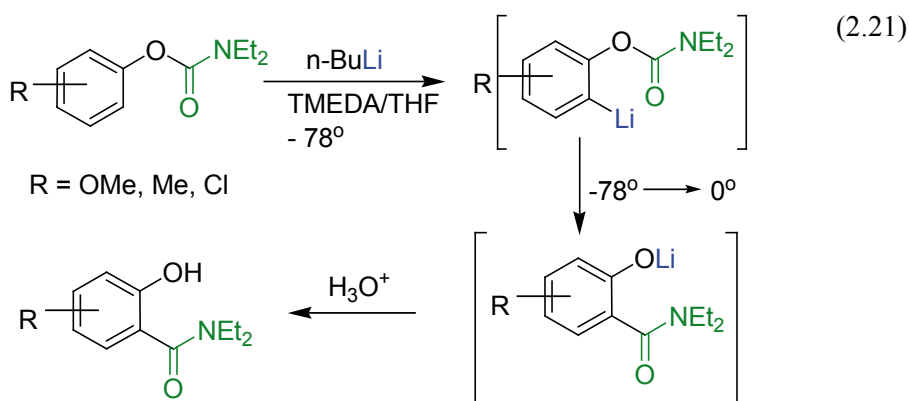
Oksazolidinilgrupė taip pat pasižymi *ortho*-nukreipiančiuoju efektu metalinimo reakcijoje, nors ir nėra tokia selektyvi kaip amidinė grupė. Chiralinių oksazolidinino darinių panaudojimas įgalina gana stereoselektyviai atlikti alkilavimo reakcijas. Pvz., chiraliniai nikotino rūgšties dariniai naudojami diastereoselektyviai įvesti nukleofilą į γ -padėtį (2.19 schema).



Metilgrupė atakuoja piridino γ -padėtį beveik išimtinai keliu (a) (2.19 schema). Tai apsprendžia pagrindinai stereoselektyvus metilinio kompleksavimas su chiraliniu oksazolidino fragmentu. Keliu (b) susidarančio diastereohero gaunama tik apie 4 %. Metilchloroformiatas pridedamas, siekiant sustabdyti alkilimo reakciją. Oksazolidino grupė yra patogi tuo, kad ją nesunku paversti aldehidine (redukuojant NaBH_4) arba karboksigrupe (rūgštinės hidrolizės reakcija) (2.20 schema).

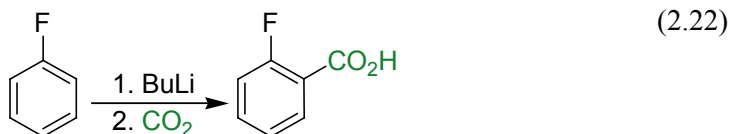


Vėliau buvo parodyta (Sniečkus ir bendradarbiai), kad karbamatinė grupė taip pat pasižymi stipriu *ortho*-nukreipiančiuoju efektu (2.21 schema). Be to, jei tarpinis ličio organinis junginys atšildomas iki kambario temperatūros, vyksta amidinės grupės migracija ir susidaro fenoliai. Visa reakcija gali būti laikoma anijoniniu Frieso persigrupavimu (2.21 schema).

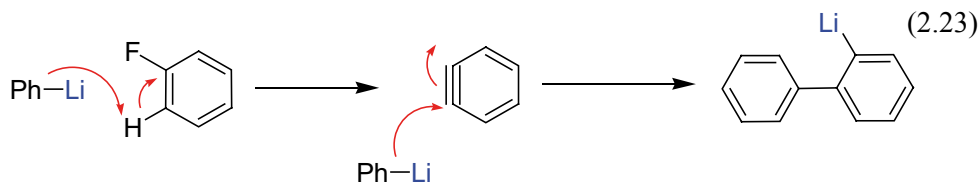


2-os ir 3-ios grupės pakaitai pasižymi silpnesniu *orto*-nukreipiančiuoju efektu negu 1-os grupės pakaitai. Jei molekulėje yra įvairių pagal stiprumą grupių, *orto*-litinimas yra apsprendžiamas stipriausios grupės. 2-os ir 3-ios grupės pakaitai yra dviejų rūšių. Vieni – tai tokie, kurie pasižymi elektronoakceptoriniu poveikiu ir koordinuojasi su ličio atomu; kituose heteroatomas yra atskirtas nuo aromatinio žiedo CH₂ grupe ir stabilizuoja organinį ličio junginį dėl koordinacijos su ličio atomu.

Halogenai, kaip elektronoakceptoriniai pakaitai, taip pat rodo *orto*-nukreipiančių efektą. Tačiau dėl konkuruojančios ličio ir halogeno apsikeitimo reakcijos ir dėl ortolitintų aromatinių junginių tendencijos dalyvauti eliminavimo reakcijose susidarant dehidrobenzenams (benzinams), jų naudojimas šiose reakcijose yra ribotas. Pvz., veikiant fluorbenzeną butylličiu ir, po to, anglies dioksidu, gaunama *o*-fluorbenzenkarboksirugštis (2.22 schema).

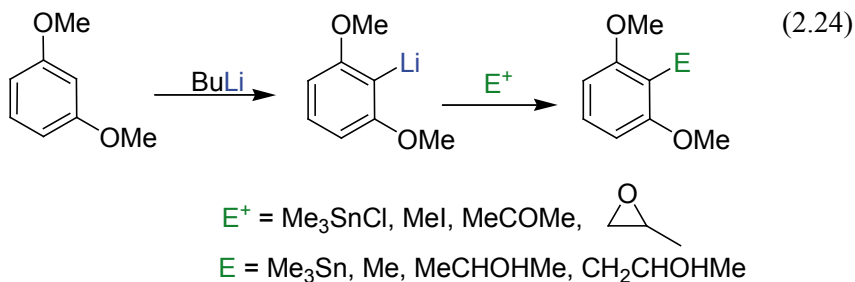


Kai fluorbenzenas veikiamas fenilličiu, reakcija vyksta susidarant bifenilui (2.23 schema). Tai paaiškinama, kad reakcija vyksta kitu mechanizmu: pirmiausiai vyksta HF eliminavimo reakcija susidarant dehidrobenzenui, kuris po to reaguoja su fenilličiu, ir susidaro minėtas bifenilas (2.23 schema).

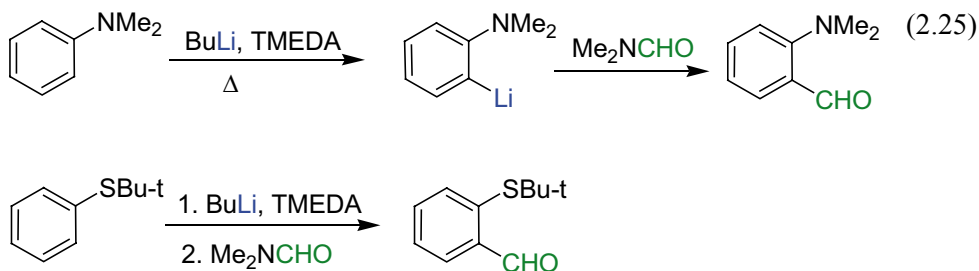


Metoksigrupė yra viena iš labiausiai ištirtų *orto*-nukreipiančių grupių ir yra plačiai naudojama daugelio aromatinių junginių sintezėje. Dviejų metoksigrupių

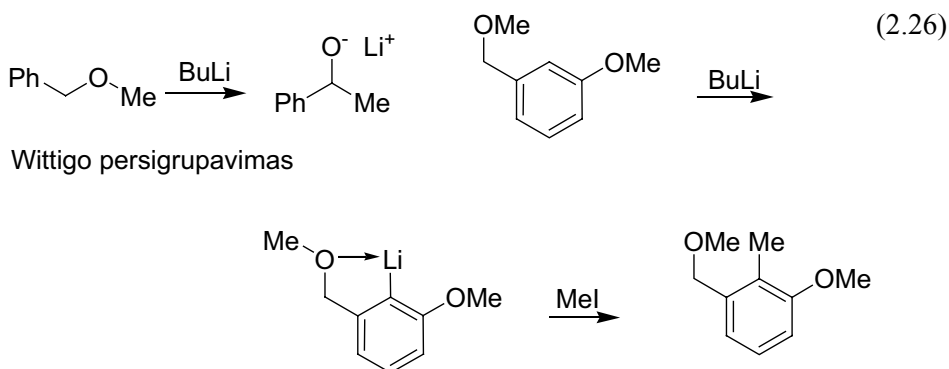
nukreipiantis efektas leidžia selektyviai sintetinti įvairius 1,2,3-tripakeistus aromatinčius junginius (2.24 schema).



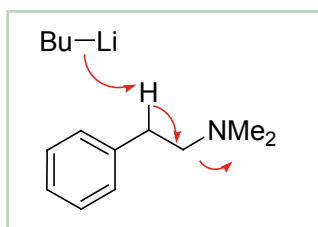
Pakeistos amino- ir sulfidinės grupės yra silpnos nukreipiančios grupės (2.25 schema). Sulfidų atveju tikslinga naudoti *tert*-butilsulfidus ar kitus, neturinčius H atomų prie greta sieros atomo esančio anglies atomo.



Dėl sugebėjimo koordinuojantis su ličio atomu *orto*-nukreipiančiuoju efektu pasižymi ir grupės, kuriose heteroatomas yra atskirtas nuo benzeno žiedo metilengrube. Metoksimetilgrupė naudinga kartu su metoksigrube (2.26 schema). Kai molekulėje nėra metoksigrupės, (metoksimetil)arenai butillio poveikyje dalyvauja Wittigo persigrupavime.



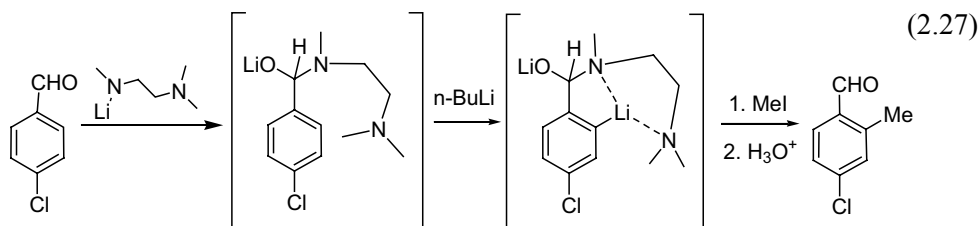
Analogiškai elgiasi ir dimetilaminometilgrupė.



2.9 pav.

Tačiau dimetilaminoetilgrupė butillio poveikyje dalyvauja eliminavimo reakcijoje (2.9 pav.).

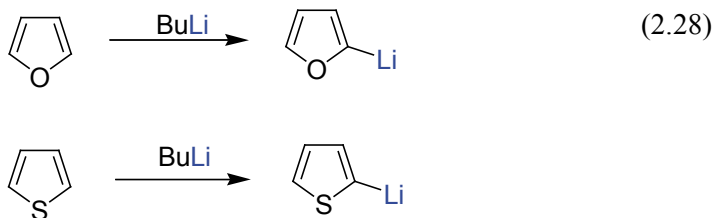
Aromatiniai aldehidai gali būti *orto*-alkilinami, užblokuojant aldehydinę grupę *in situ* ličio dialkilamidu (2.27 schema). Toliau toje pačioje kolboje atliekama metalinimo reakcija ir alkilinimas. Parūgštinus reakcijos mišinį, deblokuojama ir aldehydinė grupė.



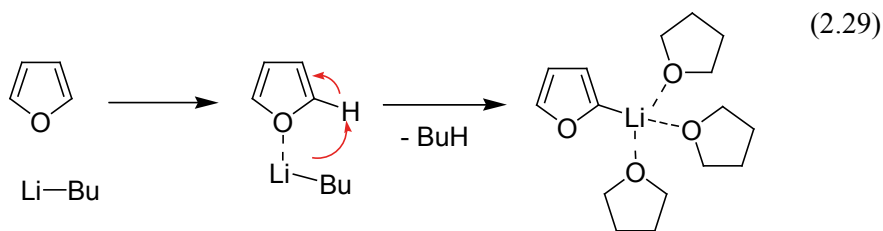
2.2.3.2. Heterociklinių junginių metalinimo reakcijos

2.2.3.2.1. Penkianariai heterociklai

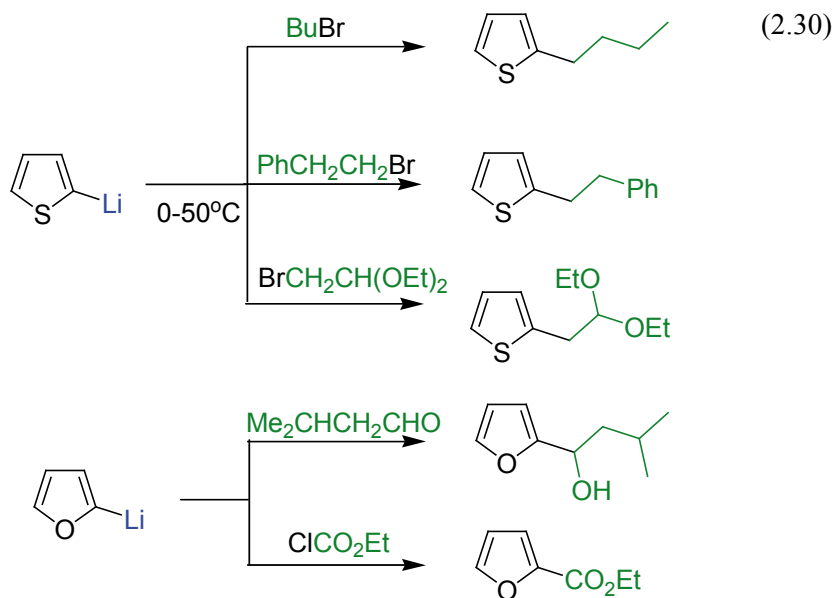
Ortolitinimo reakcijoje lengvai dalyvauja ir heterocikliniai junginiai. Ypač lengvai ir selektyviai jos vyksta su penkianariais heterociklais furanu bei tiofenu (2.28 schema). Juose esantis heteroatomas (O ar S) aktyvuoja *orto*-padėtį.



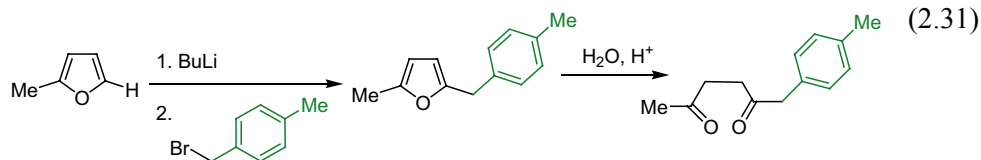
Aktyvacija vyksta dėl heteroatomų elektronoakceptorinio indukcinio efekto bei ličio koordinacijos su minėtais heteroatomais (2.29 schema). Šie organiniai ličio junginiai yra tirpūs organiniuose tirpikliuose ir gerai solvatuojami, pvz., THF molekulių.



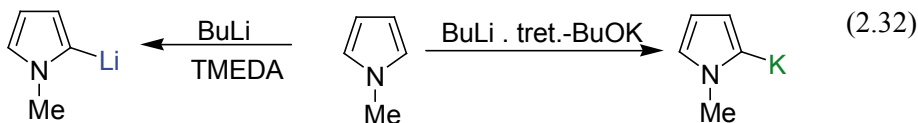
2-Furil- ir 2-tienillitis gerai reaguoja su alkilalkilhalogenidais, nesudarydami pašalinių eliminavimo reakcijų produktų (2.30 schema). Jų alkilinimas atliekamas 0–50 °C temperatūroje, tai rodo, kad anijonai yra stabilūs ir išlaiko gana aukštą temperatūrą. Geriausiai alkilinmui tinka pirminiai bromidai ir jodidai. Reakcijose su karbonilniais junginiais 2-furil- ir 2-tienillitis praktiškai neiššaukia deprotonacijos reakcijų.



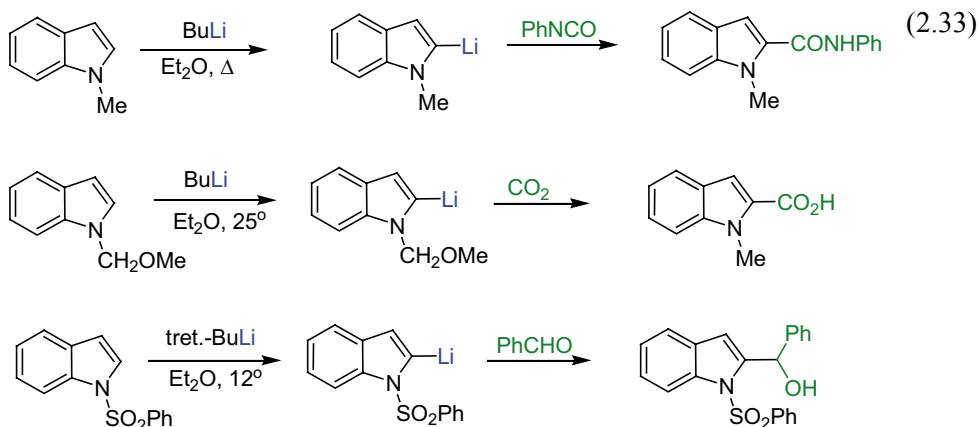
2-Furillitis yra mažiau reaktingas nei 2-tienillitis. Dėl to furilličio reakcijose kartu su įprastu tirpikliu – THF – dažnai naudojamas kotirpiklis HMPA (2.31 schema). Kaip žinia, furano žiedas yra lengvai skaidomas rūgščioje terpėje, tai gali būti panaudota 1,4-diketonų sintezėje.



1-Metilpirolas metalinasi naudojant butillitį daug sunkiau negu furanas ar tiofenas (2.32 schema). Tačiau jis gali būti metalinamas BuLi/TMEDA, susidarant (1-metil-2-pirolil)ličiui, ar BuLi/*tret.*-BuOK, susidarant (1-metil-2-pirolil)kaliui.

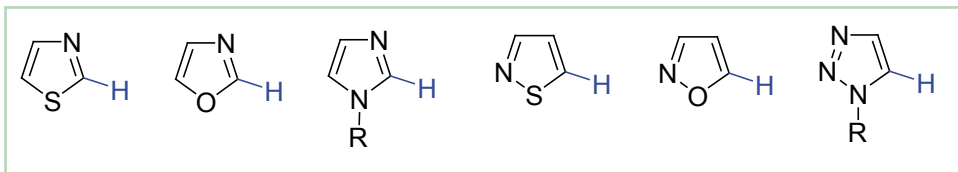


1-Metilindolas litinasi dar sunkiau. Tačiau virinant jį su butiličiu dietilo eteryje 8 val., gaunamas 2-oje padėtyje litintas 2-metilindolas (2.33 schema). Esant 1-oje indolo padėtyje pakaitui, turinčiam koordinuojantį efektą, pvz., CH₂OMe ar SO₂Ph, litinimas 2-oje padėtyje vyksta daug žemesnėje temperatūroje ir sutrumpėja reakcijos laikas. Šiais atvejais tikslinga naudoti *tret.*-BuLi.



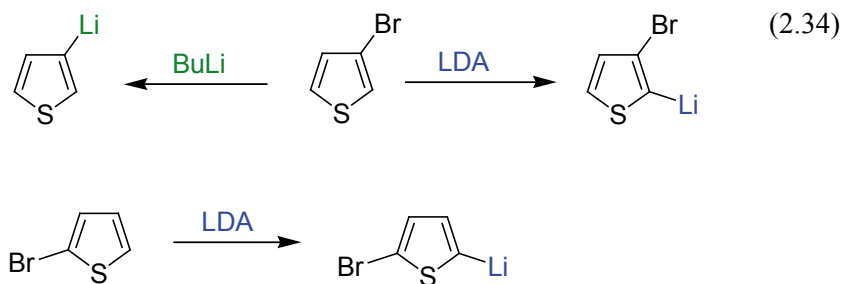
Heterocikliniai junginiai, turintys keletą heteroatomų, litinasi lengviau negu heterociklai su vienu heteroatomu. Tokiuose heterocikluose kai kurių padėčių vandenilio atomai yra rūgštingesni, ir litinimas lengvai vyksta kinetinės kontrolės sąlygomis. Žemiau nurodytose struktūrose (2.10 pav.) yra išskirti tie C–H ryšiai, kurie pirmiausiai dalyvauja metalinimo reakcijose. Kaip matyti, aktyviausias H atomas yra arba tarp dviejų heteroatomų, arba artimiausioje padėtyje elektroneigiamiausiam ar geriau stabilizuojančiam anijonus heteroatomui.

Pakaitų įtaka heterociklų litinimo reakcijoms yra labai panaši į tą, kuri yra aromatinuose angliavandeniliuose. Tačiau čia yra kai kurių skirtumų, ypač kai heterocikle yra halogeno atomas (2.34 schema). Jeigu litinimui naudojamas BuLi, dažnai vyksta metalo–halogeno apskaitimo reakcija. Todėl metalinimo reakcijoms atlikti naudojamos stiprios nenukleofilinės bazės, dažnai LDA. Be to, halogeno



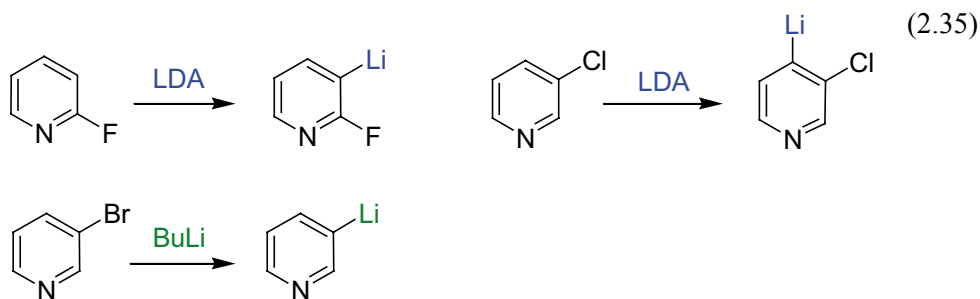
2.10 pav.

nukreipiantysis efektas, pvz., bromo, paprastai yra silpnesnis negu heteroatomo. Dėl šios priežasties 2-bromtiofenas ar furanas metalinasi 5-oje heterociklo padėtyje (α -padėtyje heteroatomo atžvilgiu).

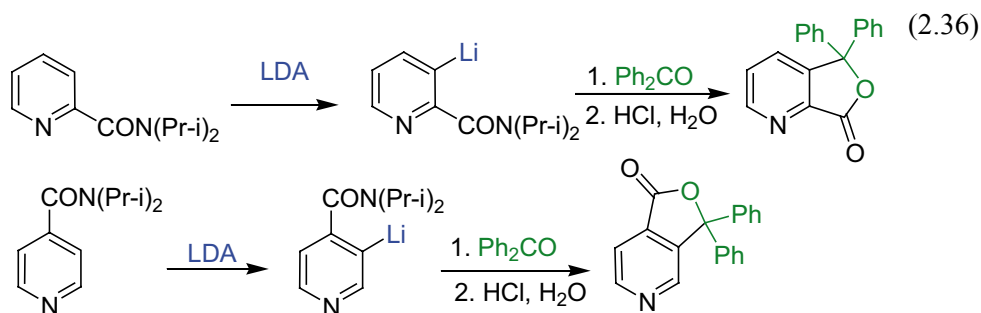


2.2.3.2.2. Šešianariai heterociklai

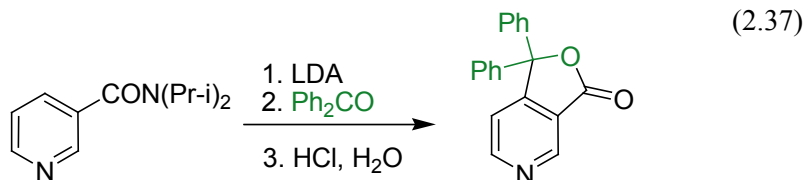
Piridino tiesioginis litinimas dėl alkilicio prisijungimo reakcijų prie piridino žiedo dažnai vyksta, susidarant produktų mišiniam. Halogenpiridiniai, priklausomai nuo naudojamo reagento, dalyvauja halogeno–metalo apsikeitimo arba litinimo reakcijose (2.35 schema). Pastarosios dominuoja, veikiant halogenpiridinus erdviškai ekranuotomis bazėmis.



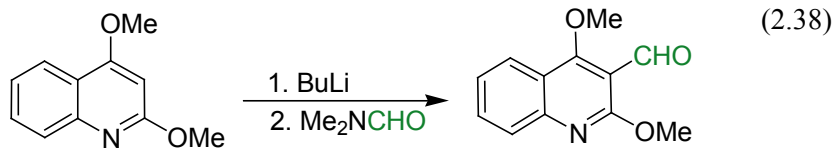
Amidinę grupę turintys piridiniai paprastai metalinasi *orto*-padėtyje šios grupės atžvilgiu (2.36 schema).



3-Piridinkarboksirūgščių amidai litinasi 4-oje, bet ne 2-oje žiedo padėtyje (2.37 schema).

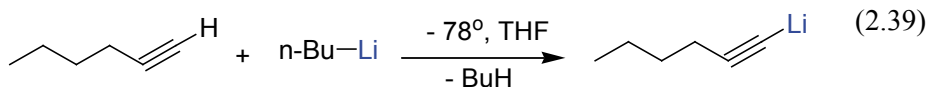


Chinolinas ir izochinolinas reaguoja panašiai kaip ir piridinas. Metalinimo reakcija yra efektyvi, kai yra alkoksigrupės (2.38 schema).



2.2.4. Alkiniličio junginių sintezė

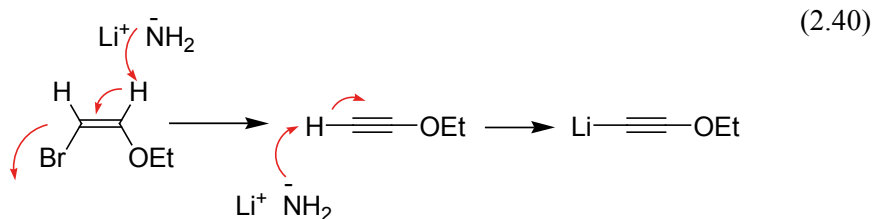
Terminaliniai alkinai yra pakankamai rūgštūs ($pK_a \sim 25$) ir gali būti deprotonizuoti, veikiant organiniais ličio junginiais (2.39 schema). Reakcijoje susidaro alkinillitis.



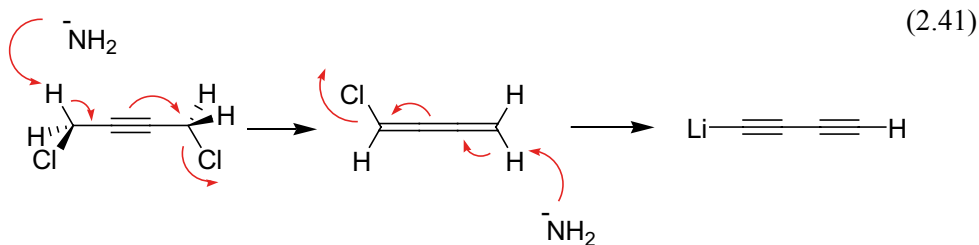
Naudojant sintezei dujinius alkinus (propiną ar acetileną), jie paprastai praleidžiami pro butililčio tirpalą.

2.2.4.1. Alkiniličio junginių sintezė eliminavimo reakcijomis

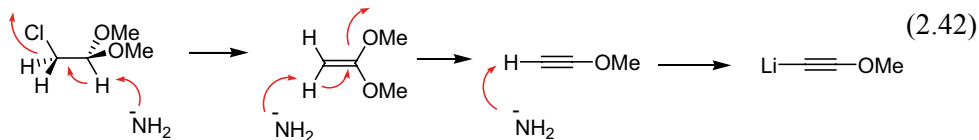
Vandenilio halogenido eliminavimo reakcijos yra naudingas alternatyvus būdas alkiniličiams gauti. Tam tikslui dažniausiai yra naudojamas ličio amidas skystame amoniake (2.40 schema). Reakcijai atlikti reikalingi du ekvivalentai natrio amido: vienas – eliminavimo reakcijai, kitas – susidariusio alkino deprotonizacijai.



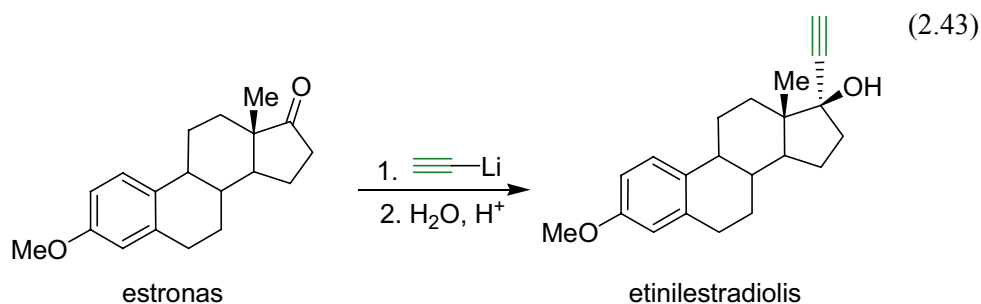
Sudėtingesni diacetileno anijonai gali būti gauti panaudojant 1,4-eliminavimo reakciją (2.41 schema).



2-Chloroacetaliai, veikiami stipriomis bazėmis, virsta atitinkamais alkoksialkiniličio junginiais (2.42 schema). Vyksta dvi eliminavimo reakcijos, produktų susidarymui reikia naudoti tris bazės ekvivalentus.

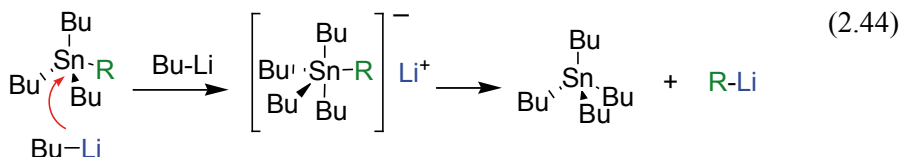


Alkiniličiai dažnai naudojami įvairių propargilgrupę turinčių alkoholių sintezėje. Pastarieji svarbūs ne tik organinėje sintezėje, bet dažnai yra ir biologiškai aktyvūs junginiai. Pvz., etinilestradiolis naudojamas hormoninės sistemos sutrikimams gydyti ir kaip kontraceptinė priemonė. Jis sintetinamas veikiant moteriškąjį hormoną estradoną etiniličiu (2.43 schema).



2.2.5. Sintezė iš organinių alavo junginių

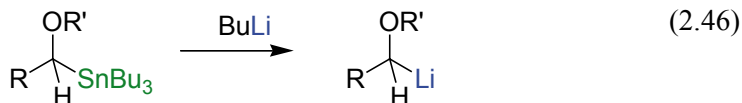
Veikiant alkiltributilstananus butilličiu vyksta S_N2' reakcija ir susidaro nauji alkilliciai (2.44 schema).



Ši reakcija yra viena iš pagrindinių, gaunant vinillicio darinius (2.45 schema).



Alavo organiniai junginiai yra naudojami ir α -alkoksialkyllicio junginių sintezėje, kuriuos kitais metodais gauti yra sunku arba neįmanoma (2.46 schema).

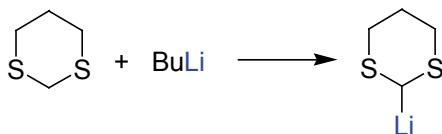
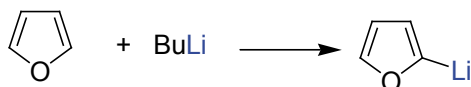
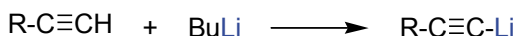


2.3. Savybės

Kai kurios organinių ličio junginių savybės jau buvo pateiktos aukščiau, iliustruojant organinių ličio junginių sintezės būdus. Toliau bus atkreiptas dėmesys tik į keletą kitų, būdingų šiems organiniams metalų junginiams, savybių.

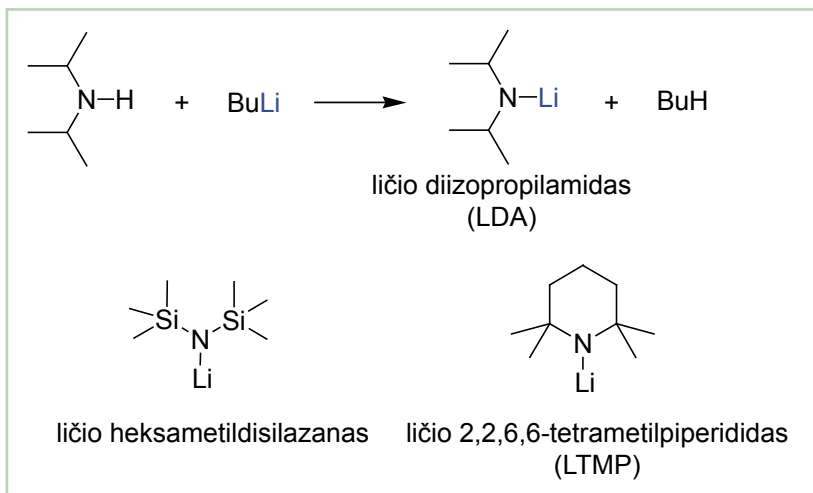
2.3.1. Organinių junginių deprotonizacija

Būdami vieni stipriausių bazių organiniai ličio junginiai dažnai yra naudojami įvairių klasių junginių, kurių pK_a yra mažesnis negu alkanų, deprotonizacijai. Aukščiau aptarta metalinimo reakcija taip pat priklauso šiai reakcijų grupei. Reaguojant organiniams ličio junginiams su C–H rūgštimis susidaro metalinti alkanai, arenai, alkenai (schema 2.47). Reakcijos sėkmė dažnai priklauso nuo daugelio faktorių, tačiau didelę reikšmę turi substrato prigimtis (pvz., C–H ryšių rūgštingumas), reakcijos sąlygos (pvz., kotirpiklių panaudojimas) bei susidariusių karbanijoninių produktų stabilumas. Pvz., litinant ditiolanus ar ditianus susidaro atitinkami 2-litiodariniai. Susidaręs anijonas yra gerai stabilizuojamas greta esančių sieros atomų. Šiuo atveju stabilizaciją apsprendžia elektroniniai sieros atomų faktoriai (sieros atomas yra elektroneigiamesnis už anglies atomus, turi tuščias d orbitales, galinčias delokalizuoti elektronų perteklių ant C atomo).

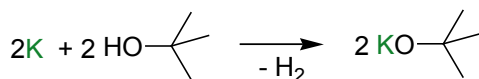
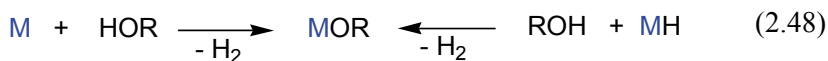


Anijonai, kaip žinoma, yra stabilizuojami ir erdvinių faktorių. Tai panaudojama superbazių sintezėje (2.11 pav.). Vienos iš tokių bazių yra aminų ličio druskos – organiniai amidai. Paprastai jie gaunami veikiant steriškai ekranuotus antrinius aminos alkililčio reagentais.

Šių bazių didelį baziškumą apsprendžia greta azoto atomo esančios didelės grupės: izopropil-, metilgrupės. Jos erdviškai ekranuoja anijoninį azoto atomą, sumažindamos galimybę jam pasireikšti kaip nukleofilui. Iš deguoninių bazių svarbūs yra metalų alkoholiatai. Šiais atvejais dažniau naudojamos kitų, pigesnių ir lengviau prieinamų metalų (Na ar K) ar jų hidridų reakcijos su atitinkamais alkoholiais (2.48 schema). Stipriai bazinėmis ir silpnomis nukleofilinėmis savybėmis išsiskiria kalio *tert*-butanoliatas.



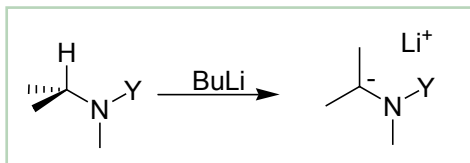
2.11 pav.



2.3.1.1. α -Azoto atomu stabilizuoti organiniai ličio junginiai

Azoto atomas gali stabilizuoti šalia esantį karbanijoninį centrą ant sp^3 anglies atomo tik kai jis yra susijungęs su elektronoakceptorine grupe (2.12 pav.).

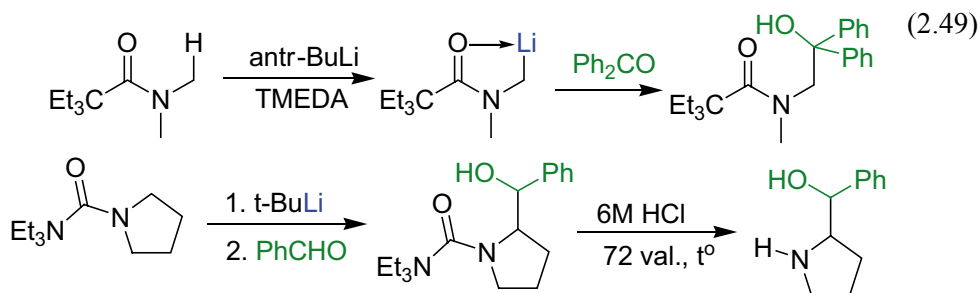
Y yra elektronoakceptorinė grupė, turinti nepadalintą elektronų porą. Ideali aktyvuojanti grupė yra tokia, kuri yra stabili stiprių bazių atžvilgiu ir yra lengvai pašalinama.



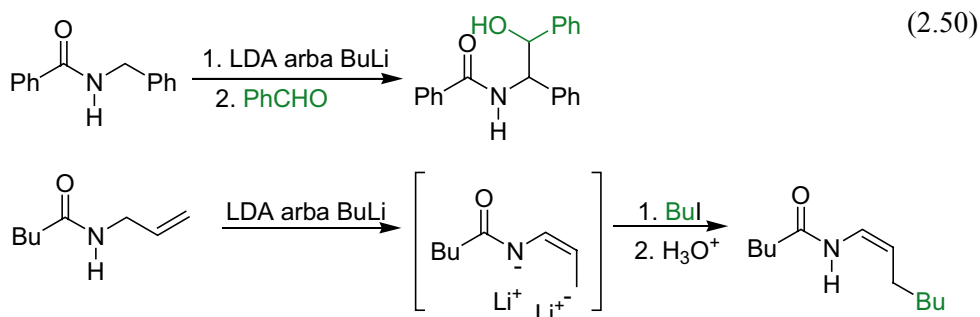
2.12 pav.

2.3.1.1.1. Amidai

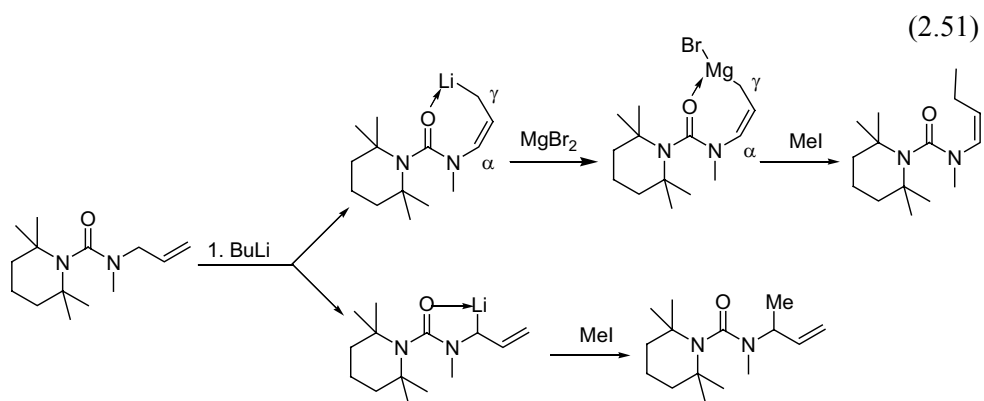
Amidinė grupė yra gera aktyvuojanti grupė α -deprotonizacijos reakcijoje. Ji lengvai įvedama, nors jai pašalinti kartais reikalingos gana griežtos sąlygos. α -Deprotonizacija vyksta su daugeliu amidų, o susidarę anijonai reaguoja su įvairiais elektrofilais (2.49 schema).



Selektyviai ir gana lengvai susidaro benzil- ir alilanijonai, vykstant N-benzil- ir N-alilamidų α -deprotonizacijai (2.50 schema). Alkilinant alilanijonus reakcijos produktuose dominuoja Z-izomerai. Tai paaiškinama tuo, kad Z-formoje yra labiau stabilizuojamas dianijonas dėl sąveikos su ličio jonais.

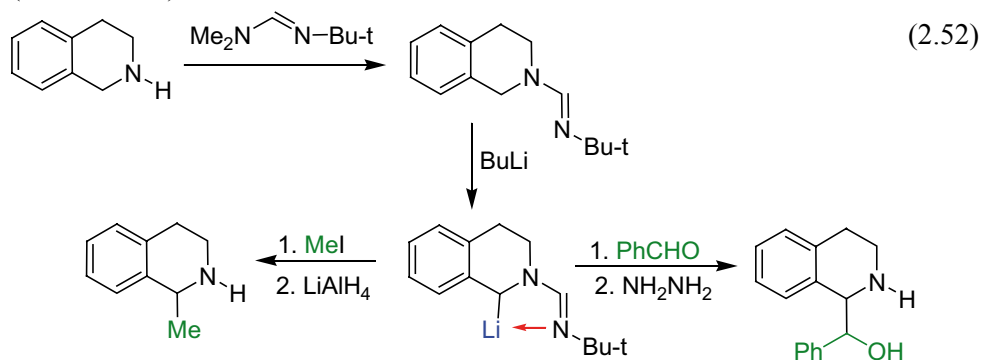


Analogiškose reakcijose dalyvauja ir nesimetriniai dipakeisti karbamidai (2.51 schema) Jiems deprotonizuoti naudojamas *antr*-BuLi. Susidarę anijonai dalyvauja reakcijose su daugeliu elektrofilų. Pakeisti alilanijonai karbamiduose gali reaguoti α - arba γ -C atomu. Tai dažnai nulemia metalo katijonas. Litinti anijonai su elektrofilais dažnai sudaro α - ir γ -pakeistus darinius. Tačiau, jei litintas anijonas, reaguojant su ekvivalentiniu $MgBr_2$ kiekiu, paverčiamas atitinkamu organiniu magnezio junginiu, tada dažniausiai susidaro γ -*cis*-darinys.

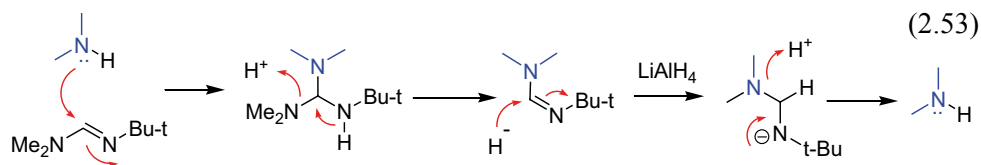


2.3.1.1.2. Formamidinai

Formamidino grupė yra viena iš svarbiausių aktyvuojančių grupių α -deprotonizacijos reakcijose. Ji lengvai įvedama, naudojant formamidiną, yra atspari deprotonizacijos reagentams ir yra lengvai pašalinama, redukuojant ar hidrolizuojant (2.52 schema).

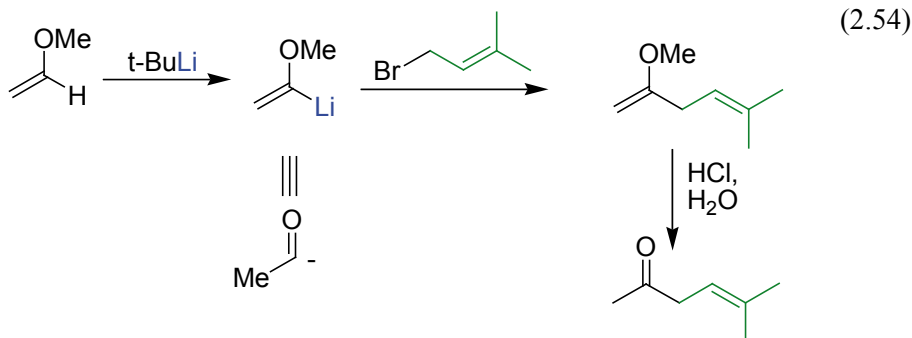


Formamidinų susidarymo ir redukcijos mechanizmai yra pateikti 2.53 schemoje.



2.3.1.2. α -Deguonies atomu stabilizuoti organiniai ličio reagentai

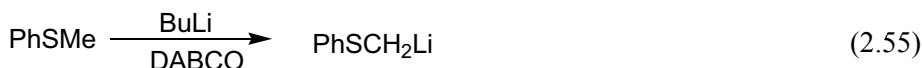
Deguonies atomas nėra pakankamai geras stabilizuojantis atomas α -karbanijonams, susidariusiems deprotonuojantis $C(sp^3)$ -H. Tačiau vinilinis anglies atomas $C(sp^2)$, esantis šalia deguonies atomo, gali būti deprotonizuotas *tert*-BuLi (2.54 schema). Čia deguonies atomo elektronoakceptorinės savybės yra pakankamos, kad α -deprotonizacijos reakcija vyktų efektyviai. Reagentas, gautas deprotonuojant vinileterius *tert*-BuLi, yra acilanijono ekvivalentas ir gali būti sėkmingai alkilinamas, acilinamas ir t. t.



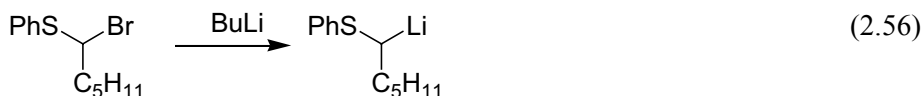
2.3.1.3. α -Sieros atomu stabilizuoti organiniai ličio reagentai

Sieros atomas gerai stabilizuoja sp^3 hibridizuotus karbanijonus. Tai apsprendžia jų platų panaudojimą organinėje sintezėje. Sieros atomu stabilizuoti organiniai ličio reagentai gali būti gauti panaudojant organoličio junginių sintezės metodus (2.55–2.58 schemas).

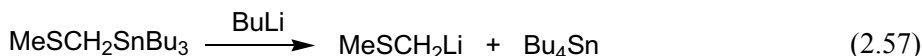
1. Deprotonizacija



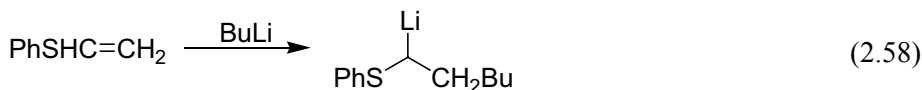
2. Ličio–halogeno apsikeitimo reakcija



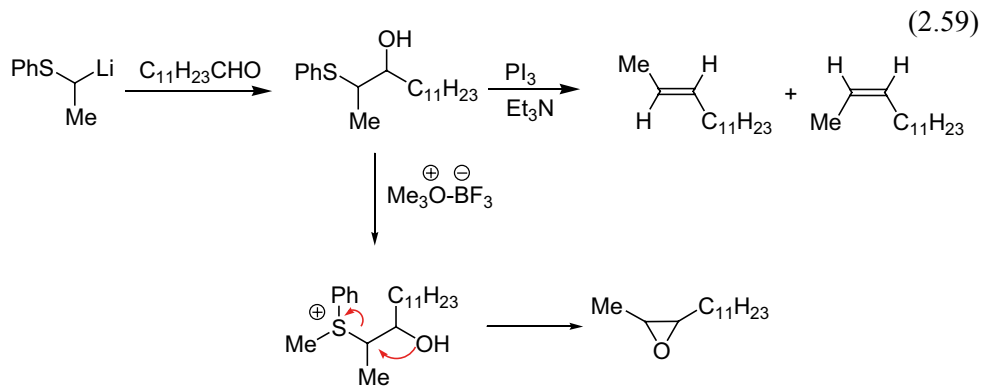
3. Permetalinimas



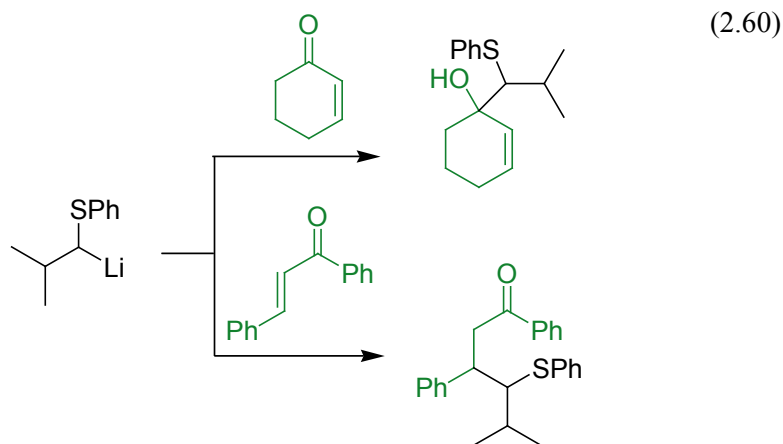
4. Prijungimo reakcija



Toliau pateiksime keletą α -sieros atomu stabilizuotų organoličio junginių panaudojimo sintezėje pavyzdžių. Siera stabilizuotų ličio reagentų prijungimas prie karbonilgrupės veda prie β -tioalkolių susidarymo. Pastarieji, veikiant PI_3 , dalyvauja eliminavimo reakcijose, ir gaunami alkenai. Veikiant β -tioalkolius Meerwaino (Meerwein) reagentu, susidaro izomeriniai epoksidai (2.59 schema).



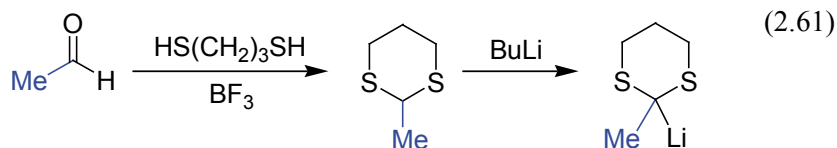
Siera stabilizuoti karbanijonai su alifatiniais α,β -nesočiaisiais karboniliniais reagentais reaguoja pagal 1,2-prisijungimo mechanizmą, tuo tarpu su aromatiniais α,β -nesočiaisiais karboniliniais junginiais duoda 1,4-prisijungimo produktus (2.60 schema).



Svarbūs organinėje sintezėje yra 1,3-ditianai ir 1,3-ditiolanai. Jie lengvai ir regioselektyviai dalyvauja α -deprotonacijos reakcijose su organiniais ličio junginiais, sudarydami atitinkamus 2-ličio darinius (2.61 schema). 1,3-Ditianai ir 1,3-ditiolanai gaunami aldehidų ar ketonų reakcija su 1,3-dimerkaptopropanu ar 1,2-dimerkaptioetanu, esant Liuiso rūgščių.

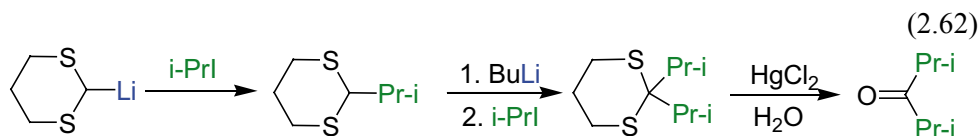


2.13 pav.

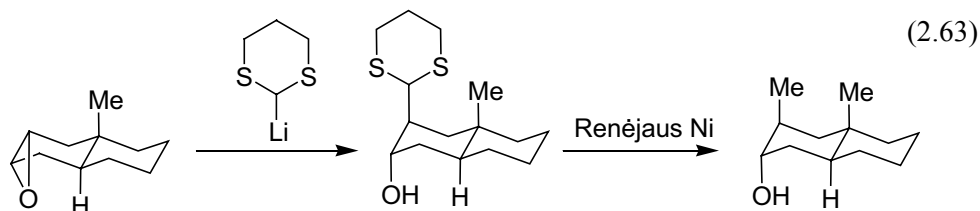


Rentgeno struktūrinės analizės duomenys rodo, kad ditianai egzistuoja dimerinėje formoje (2.13 pav.), o ličio atomai papildomai dar koordinuojasi su dviem TMEDA molekulėmis, kurios paveikslėlyje nėra parodytos.

Litinti ditianai yra plačiai naudojami organinėje sintezėje, ypač įvairių aldehidų ir ketonų sintezėje. Ditiano žiedas yra karbonilgrupės dianijono sintetinis ekvivalentas (2.62 schema). Karbonilgrupė gali būti regeneruojama HgCl_2 ar CdCO_3 .

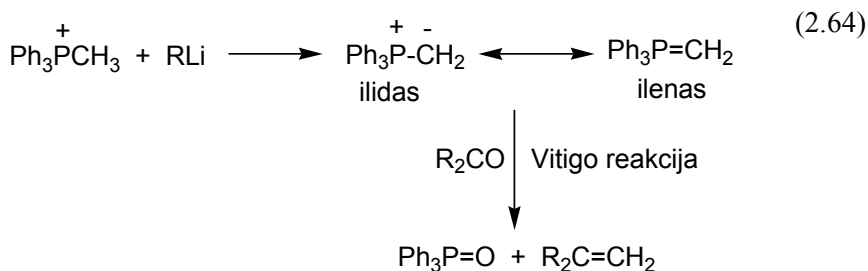


Ditiano grupė gali būti paversta ir metilgrupe, redukuojant Renėjaus nikeliu (2.63 schema).



2.3.1.4. Organinių fosfonio jonų deprotonizacija

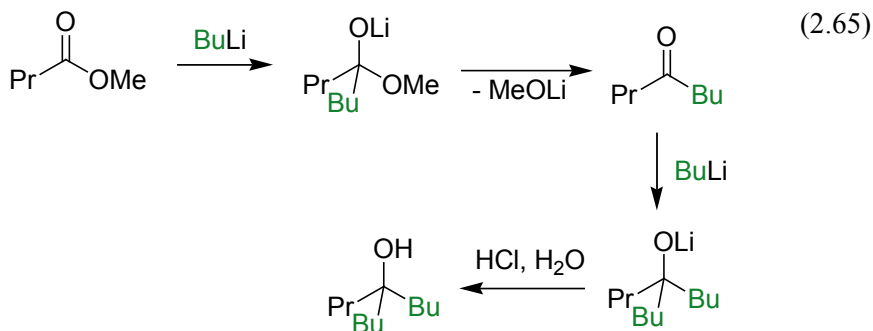
Ši reakcija naudojama įvairių alkenų sintezėje (2.64 schema).



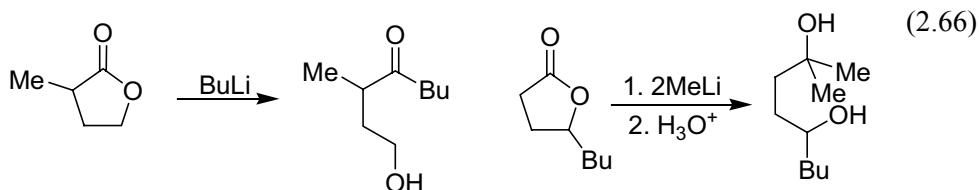
2.3.2. Prijungimo reakcijos prie dvigubų C=O ryšių

2.3.2.1. Reakcijos su esteriais, laktonais ir amidais

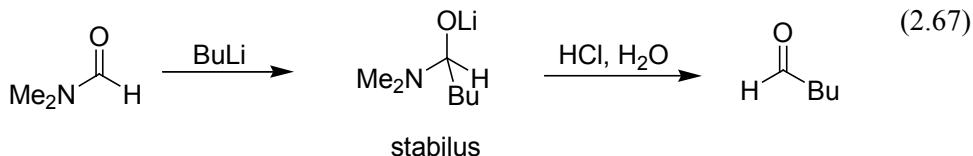
Su esteriais ir laktonais organiniai ličio junginiai reaguoja sudarydami tretinius alkoholius (2.66 schema). Tam sunaudojami du ekvivalentai metalo organinio junginio. Vienas ekvivalentas sunaudojamas ketono susidarymui, kitas – pastarojo virtimui atitinkamu tretiniu alkoholiu. Išskirti šios reakcijos metu susidarančius tarpinius ketonus dažnai yra sunku dėl to, kad ketonai paprastai yra reaktingesni organinių metalo junginių atžvilgiu negu pradiniai esteriai.



Su laktonais (cikliniais esteriais) alkilinio junginiai, priklausomai nuo karbonilgrupės erdvinio ekranavimo, gali sudaryti hidroksiketonus arba atitinkamus diolius (2.66 schema).



Tačiau dimetilformamidas su organiniais ličio junginiais sudaro stabilų tetraedrinį intermediatą, kurį suhidrolizavus geromis išeigomis gaunami aldehidai (2.67 schema).

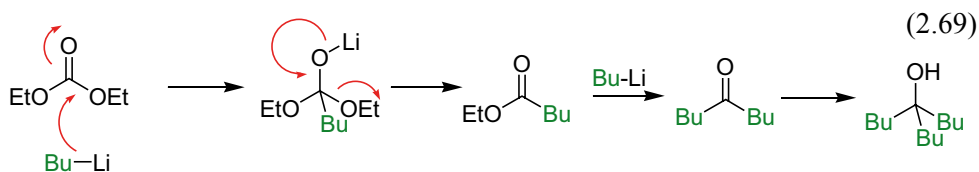


2.3.2.2. Reakcijos su CO₂, CS₂ ir karbonatais

Naudojant vieną organinio ličio junginio ekvivalentą reakcijoje su anglies dioksidu ar anglies disulfidu galima gauti atitinkamas karboksi- ar tiokarboksirūgštis (2.68 schema). Esant alkililčio pertekliui gaunami ketonai (žr. reakcijas su karboksirūgštimis).

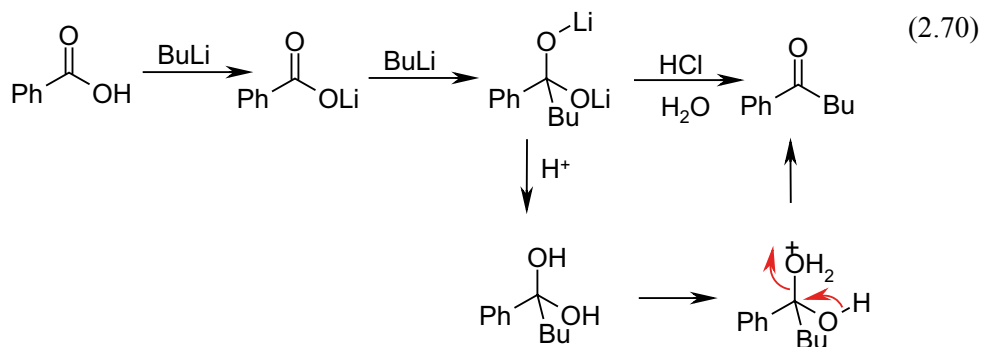


Karbonatai, esant vienam ekvivalentui ličio junginio, sudaro esterius, nors esterių susidarymo stadijoje reakciją sustabdyti yra gana sunku. Jei susidaręs tarpinis reakcijos produktas reakcijos sąlygomis yra stabilus ir suardomas tik išskiriant reakcijos produktą, esterius susintetinti šiuo būdu pavyksta. Kitais atvejais reakcija vyksta toliau, ir gaunami galutiniai produktai – tretiniai alkoholiai (2.69 schema).



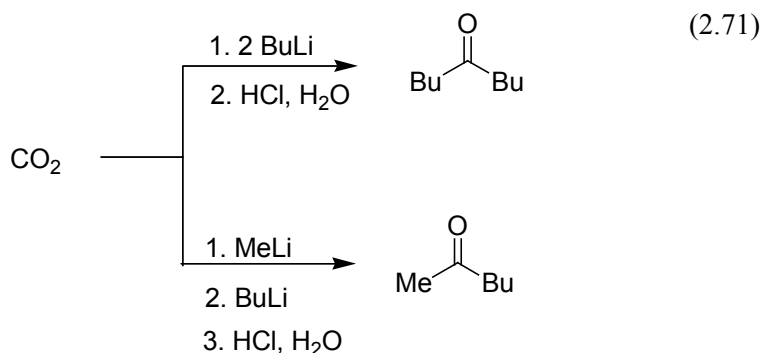
2.3.2.3. Reakcijos su karboksirūgštimis

Karboksirūgštys, kaip aktyvų vandenilio atomą turintys junginiai, organinius ličio junginius skaido, ir susidaro atitinkamų rūgščių ličio druskos. Tačiau organiniai ličio junginiai, būdami vieni iš nukleofiliškiausių reagentų, reaguoja su karboksirūgščių ličio druskomis sudarydami ketonus, o su ličio formiatais – aldehidus (2.70 schema). Šiuo požiūriu jie skiriasi nuo organinių magnio junginių, kurie nėra pakankamai nukleofiliški, kad reaguotų su karboksilato anijonu.



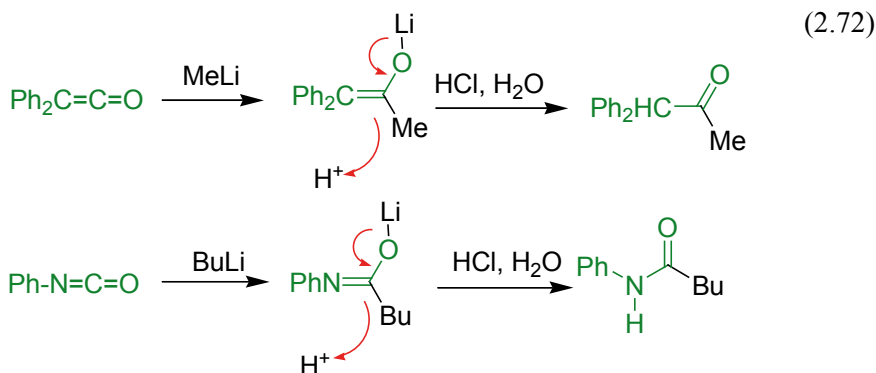
Tetraedrinis gem-di(litioalkoksido) intermediatas yra stabilus reakcijos sąlygomis ir yra suardomas tik išskiriant galutinį produktą, parūgštinant tirpalą. Ličio karboksilatas gali būti gaunamas pridendant alkililčio perteklių arba atitinkamą LiH kiekį. Taigi, ketonai gali būti sintetinami, naudojant du ekvivalentus alkililčio junginio.

Simetriniai ketonai yra gaunami, kai reakcija yra atliekama su anglies dioksidu ir naudojama 2 ekvivalentai organinio ličio junginio. Pridedant paeiliui skirtingus ličio organinius junginius, galima sintetinti nesimetrinius ketonus (2.71 schema).



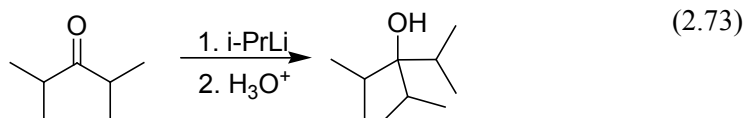
2.3.2.4. Reakcijos su ketenais ir izocianatais

Šioje reakcijoje nukleofilas atakuoja karbonilinį C atomą, susidaro enoliatas, kuris protonizuojasi reakcijos produkto išskyrimo metu. Taigi iš ketenų gaunami ketonai, iš izocianatų – amidai (2.72 schema).

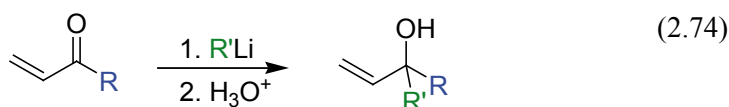


2.3.2.5. Reakcijos su ketonais ir aldehidais

Reaguodami su aldehidais ir ketonais ličio organiniai junginiai sudaro atitinkamus antrinius ar tretinius alkoholius. Reakcija nėra plačiai taikoma sintezėje, kadangi naudojant, pvz., Grinjaro reagentus, tą patį rezultatą galima gauti paprastesnėmis reakcijos sąlygomis. Tačiau ličio reagentai, būdami mažiau jautrūs erdviniam pakaitų efektams, įgalina sintetinti steriškai ekranuotus alkoholius (2.73 schema).



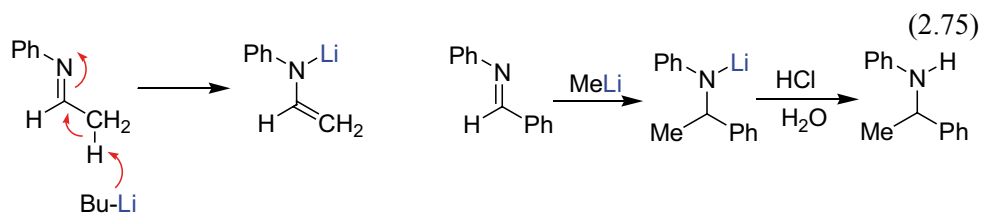
Reakcijose su α,β -nesočiaisiais karbonilniais junginiais ličio organiniai junginiai dalyvauja tik 1,2-prisijungimo reakcijose: susidaro atitinkami alilalkoholiai (2.74 schema).



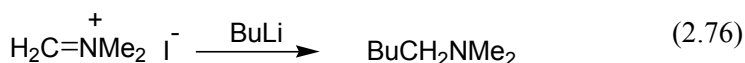
2.3.3. Reakcijos su C–N dvigubaisiais ir trigubaisiais ryšiais

2.3.3.1. Reakcijos su iminiais, nitrilais ir izonitrilais

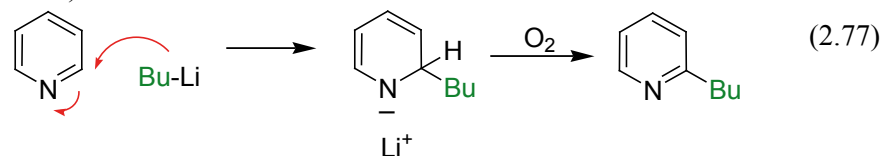
Organiniai ličio, kaip ir magnio, junginiai prisijungia prie iminų, tačiau jei α -padėtyje imino grupės atžvilgiu yra vandenilio atomas, vyksta šalutinė deprotonizacijos reakcija (2.75 schema). Geriausi rezultatai gaunami, kai α -padėtyje nėra H atomų.



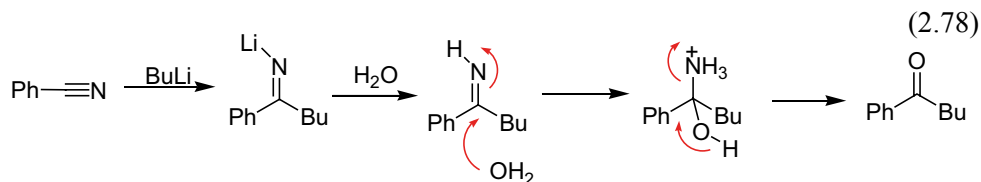
Imonio druskos reakcijoje su ličio reagentais sudaro aminus (2.76 schema) (reakcija atrasta šveicarų mokslininko A. Eschenmoser).



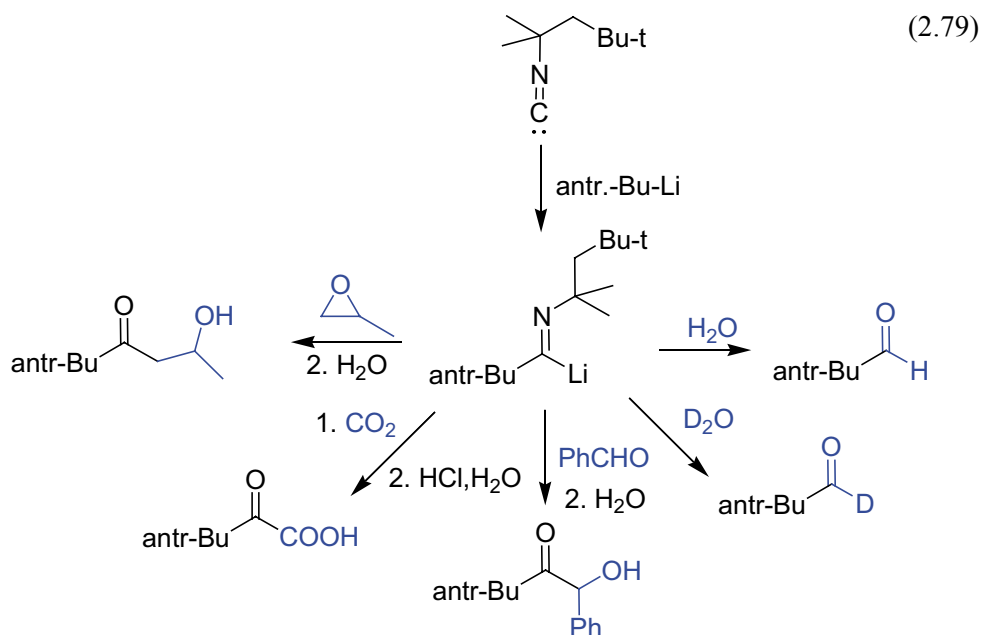
Prijungimo reakcija vyksta jei azometininė grupė yra ir heterociklo dalis. Susidaręs prijungimo produktas kartais gali būti išskirtas, tačiau dažniausiai jis savaime skyla oksidacijos reakcijos metu atskeldamas hidrido joną (išskyrimo metu ore) (2.77 schema).



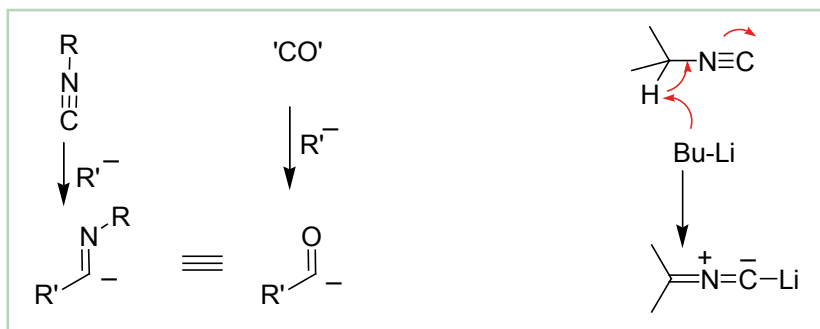
Nitrilai reaguoja su organiniais ličio ir magnio junginiais sudarydami iminus arba ketonus, jei susidariusių druskų hidrolizė atliekama vandeniniame tirpale (2.78 schema).



Izonitrilai prijungdami organinį ličio junginį virsta litintais iminiais, kurie lengvai reaguoja su įvairiais elektrofilais, sudarydami pakeistus iminus (schema 2.79). Po hidrolizės susidaro karbonilgrupę turintys junginiai.



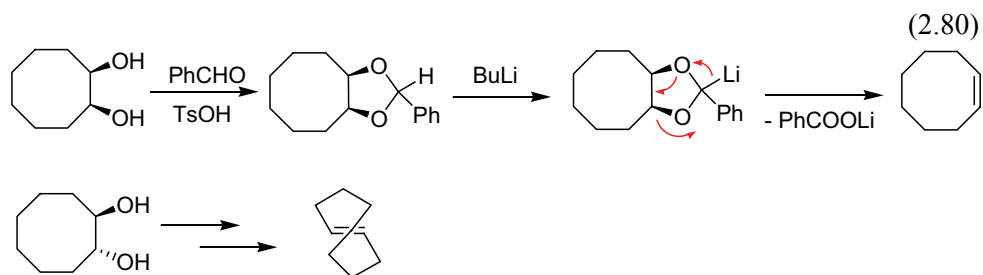
Kaip matyti, litinti iminai gali būti laikomi acilanižono sintetiniu ekvivalentu. Tačiau, jei izonitriluose yra α -H atomas, dažnai vyksta deprotonizacija (2.14 pav.).



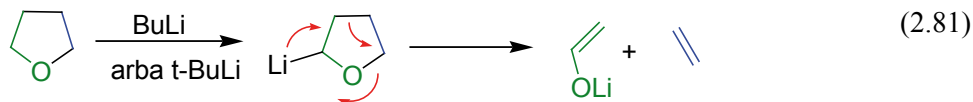
2.14 pav.

2.3.4. Reakcijos su acetaliais ir eteriais

Cikliniai acetaliai, gauti iš 1,2-diolių ir benzaldehido, yra lengvai deprotonuojami butyllitiumu. Gauti ličio dioksolanai atskelia ličio benzoatą, ir gaunami alkenai. Ši reakcija yra ciklinė *syn*-eliminavimo reakcija, kuriai vykstant susidaro (*Z*) arba (*E*) alkenai (2.80 schema). Tai priklauso nuo pradinio junginio stereochemijos.

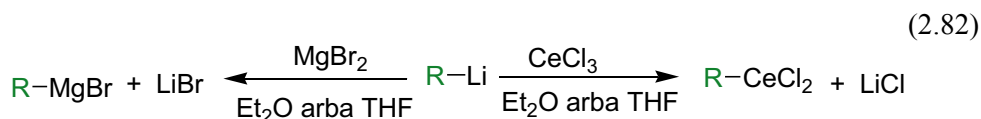


Eteriai, kaip vieni iš mažiausiai reaktingų junginių, dažnai yra naudojami tirpikliais reakcijoms su organiniais ličio junginiais atlikti. Žemose temperatūrose ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir žemesnėse) jie yra pakankamai stabilūs ličio reagentų atžvilgiu. Tačiau aukštesnėse temperatūrose, artimose kambario temperatūrai, eteriai taip pat gali reaguoti su ličio reagentais. Pvz., THF aukštesnėse temperatūrose yra deprotonuojamas α -padėtyje ir, skylant žiedui, susidaro etenai bei acto aldehido enoliato ličio druska (2.81 schema).



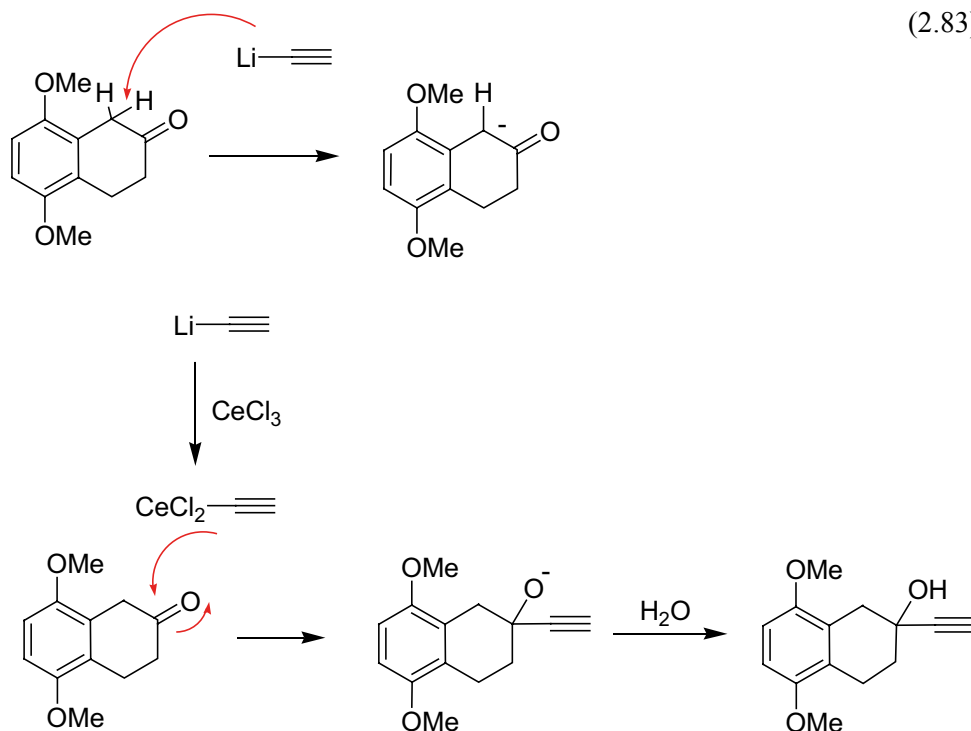
2.3.5. Permetalinimo reakcijos

Organiniai ličio junginiai dažnai yra naudojami kitų metalų organinių junginių sintezei. Veikiant organinius ličio junginius mažiau elektroteigiamų metalų druskomis, vyksta permetalinimo reakcija, t. y. elektroteigiamesnis litis pereina į tirpalą druskos pavidalu, o elektroneigiamesnis metalas prisijungia prie organinio fragmento (2.82 schema).

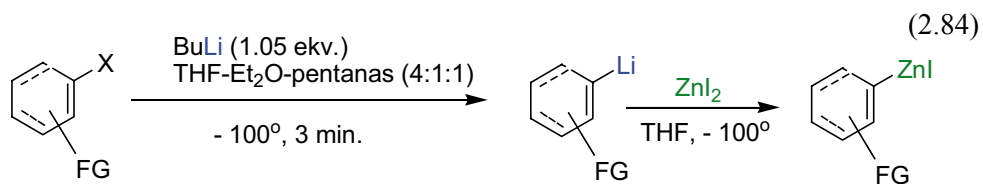


Sintetinti kitų metalų organinius junginius dažnai tenka dėl to, kad organiniai ličio junginiai dėl didelio aktyvumo netoleruoja daugelio funkcinių grupių. Be to, organiniai ličio junginiai yra vieni iš stipriausių bazių, ir, priklausomai nuo substrato struktūros, jie gali dalyvauti reakcijose ne tik kaip nukleofilai, bet ir kaip bazės. Yra žinoma, kad metilengrupės, esančios šalia karbonilgrupės ar aromatinės sistemos, yra gana stiprios CH rūgštys ($\text{pK}_a \sim 20$). Pavyzdžiui, pateiktoje reakcijoje etinil-litio elgiasi kaip bazė, atplėsdamas protoną iš aktyvios metilengrupės (2.83 schema). Tuo tarpu mažiau aktyvus etinil-cerio chloridas, gautas iš etinil-litio ir cerio(III) chlorido, dalyvauja prijungimo reakcijoje prie karbonilgrupės kaip nukleofilas, ir norimas alkoholis susintetinamas didele išeiga.

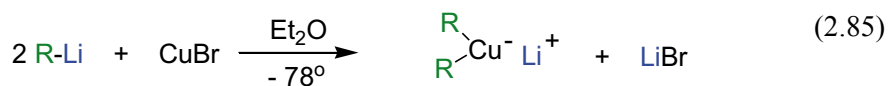
(2.83)



Organiniai ličio junginiai yra naudojami alkenil- ir arilcinko organinių junginių (2.84 schema), kupratinių reagentų (2.85 schema) sintezėje:



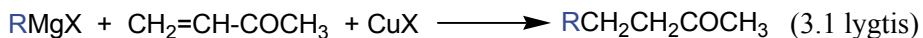
$\text{FG} = \text{COOR}, \text{CN}, \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NO}_2$





ORGANINIAI VARIO JUNGINIAI

Dauguma pirmųjų darbų šioje srityje rėmėsi Karašo (Kharasch) pastebėjimu (1941 m.), kad Grinžaro reagentai, esant katalitiniams kiekiams vario(I) druskų, dalyvauja 1,4-prisijungimo reakcijoje su konjuguotais enonais (3.1 lygtis).



Ši reakcija svarbi preparatyviniu aspektu, tačiau jos eiga priklauso nuo daugelio faktorių, įskaitant vario druskos prigimtį, priemaišas, esančias magnyje ir varyje, ir netgi priklauso nuo reagentų sudėjimo tvarkos. Todėl rezultatai dažnai būna įvairūs ir skirtingi. Nors visada buvo manoma, kad šiose reakcijose susidaro tarpiniai vario organiniai kompleksai, tačiau tik 1960-ųjų metų viduryje buvo gauti patvirtinantys faktai, kad katalizuojamų variu Grinžaro reakcijų metu tikrai susidaro stochiometriniai organiniai vario junginiai. Atsirado galimybė kontroliuoti šias reakcijas. Nuo to momento organinių vario junginių chemija pradėjo intensyviai vystytis. Tai lėmė keletas priežasčių. Visų pirma, organiniai vario junginiai yra gana nesunkiai sintetinami. Be to, jie pasižymi įvairiapusėmis cheminėmis savybėmis. Nors pastaruoju metu kupratinius reagentus papildė visa eilė naujų kompleksų, čia

3.1 lentelė. Organinių vario junginių klasifikavimas

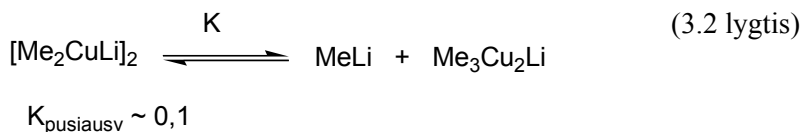
Vario organinių reagentų tipas	Bendras pavadinimas
RM + CuX (katal.)	Katalitinis vario organinis junginys
RCu	Stochiometriškas kupratinis junginys
RCu · ligandas	Ligandas = R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₂ S
R ₂ CuM (M = Li, MgX)	Homokupratas
R ₂ CuM · ligandas	
RR'CuM	Mišrus homokupratas
R(Z)CuM (Z = OR', SR', CN, Cl, Br)	Organo(hetero)kupratas, arba heterokupratas
R _n CuLi _{n-1} (n > 2)	Aukštesnės eilės kupratai
RCu · BF ₃	Vario organinių junginių ir boranų kompleksai
RCu · BR ₃	– „ –

mes panagrinėsime tik pagrindinius vario organinių junginių chemijos aspektus. 3.1 lentelėje pateiktas įvairių tipų vario organinių junginių, naudojamų sintezėje, klasifikavimas.

3.1. Sandara

Kaip dažnai būna, reagentų struktūriniai tyrimai ir reakcijų mechanizmų tyrimai gerokai atsilieka nuo ličio diorganokupratų sintetinių tyrimų. Nors ličio diorganokupratai patogumo dėlei užrašomi R_2CuLi , tačiau ši formulė neatspindi tikrosios reagentų struktūros. Tyrimai parodė, kad tirpaluose, pvz., ličio dimetilku-pratas egzistuoja dimerų pavidalu, o vario ir ličio atomai yra atskirti metilgrupėmis (3.1 pav.).

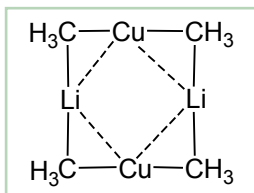
1H BMR spektriniai tyrimai taip pat patvirtina dimerinę R_2CuLi struktūrą. Iš analogijos su Me_4Li_4 struktūra, galima manyti, kad $Me_4Cu_2Li_2$ taip pat yra tetraedri-nės formos. Tačiau tirpaluose Me_2CuLi egzistuoja ne kaip individualus kompleksas, bet kaip pusiausvyrinis trijų atskirų dalelių mišinys (3.2 lygtis).



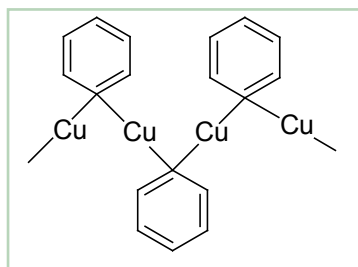
Kai kurių kitų vario organinių junginių asociacijos tipas yra pateiktas 3.2 len-telėje.

3.2 lentelė. Kai kurių organinių vario junginių asociacija

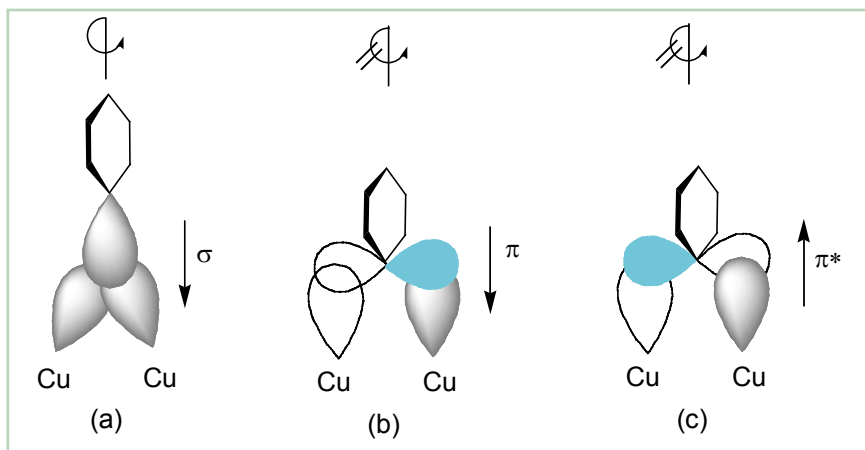
Junginys	Skilimo temperatūra, °C	Asociacijos laipsnis
MeCu	> -15 (sprogsta)	
PhCu	100	polimeras
C_6F_5Cu	220	tetrameras
Me_3SiCH_2Cu	78 (lyd. t.)	tetrameras
$RC\equiv CCu$	200	polimeras
Me_2CuLi		dimeras



3.1 pav.



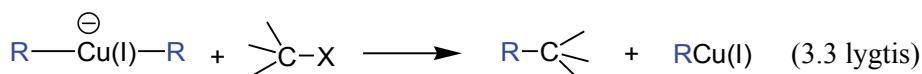
3.2 pav.



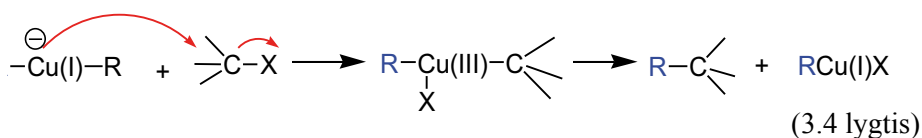
3.3 pav.

Tilteliai Cu–C–Cu fenilvario agregatuose gali būti priskirti $2e3c$ sąveikos tipui, kuri atsiranda sąveikaujant $C(sp^3)$ ir $Cu(sp)$ hibridinėms orbitalėms. Tačiau elektronai taip pat gali sąveikauti ir su $Cu(3d)$ orbitalėmis. To pasekoje gali atsirasti sąveikos (b) ir (c) (3.3 pav.). Esant šioms sąveikoms, benzeno žiedo sukimas apie ryšį su Cu yra apsunkintas. Kad ryšys C–Cu dalinai turi π ryšio charakterį, buvo patvirtinta, tiriant 2-tolilvario tetramero $[(2\text{-tolil})Cu]_4$ struktūrą. 1H BMR spektroskopijos pagalba nustatyta, kad žemoje temperatūroje šis junginys egzistuoja izomerų pavidalu. Tai rodo, kad Cu–C ryšys turi rotacinį barjerą, t. y. tam tikrą įnašą ryšio sudarymui daro ir sąveikos (a), (b).

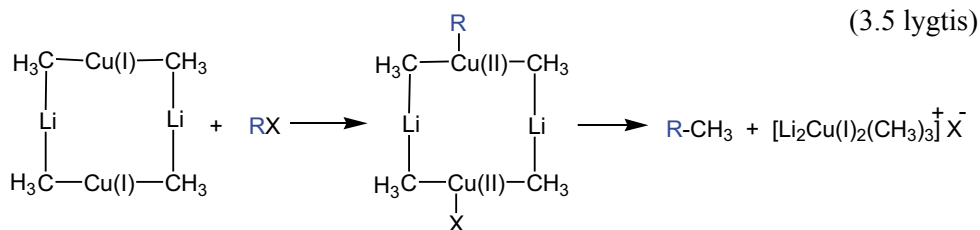
Reakcijos tarp ličio diorganokupratų ir alkiltozilatų tyrimai byloja, kad reakcija vyksta S_N2 mechanizmu (lygtis 3.3). Reakcija yra antro laipsnio, substrato reaktiškumo priklausomybė nuo struktūros yra tokia: pirminis > antrinis > neopentil-; OTs > I > Br > Cl. Visa tai derinasi su reakcijos greitį apsprendžiančia stadija S_N2 mechanizme. Taip pat įdomu, kad tozilatai yra aktyvesni nei jodidai. Esant optiškai aktyviems antriniam tozilatams, stebima konfigūracijos inversija.



Visa tai paaiškinama paprastu S_N2 mechanizmu, tačiau tada tampa neaiškus vario vaidmuo. Galima būtų manyti, kad oksidacinio prijungimo stadijoje vyksta S_N2 tipo reakcija, kurioje nukleofilas yra vario atomas. Tačiau toks modelis galimas tik kai susidaro Cu(III) tarpiniai kompleksai (3.4 lygtis). O tai yra mažai tikėtina. Be to, sunku taip pat paaiškinti selektyvias kryžminio jungimosi reakcijas.



Organinių vario junginių reakcijų eksperimentiniai duomenys neblogai derinasi su S_N2 tipo oksidacinio prijungimo reakcijos mechanizmu, kuriame kupratiniai reagentai dalyvauja dimerinėje formoje (3.5 lygtis). Ličio diorganokuprato kiekvienas vario atomas atiduoda po vieną elektroną oksidacinio prisijungimo stadijoje, ir susidaro du Cu(II), o ne Cu(III). Susidariusiame dimeriniame adukte vario organinio junginio alkilgrupės skiriasi nuo substrato alkilgrupių, ir todėl galima selektyvi kryžminio jungimosi reakcija.



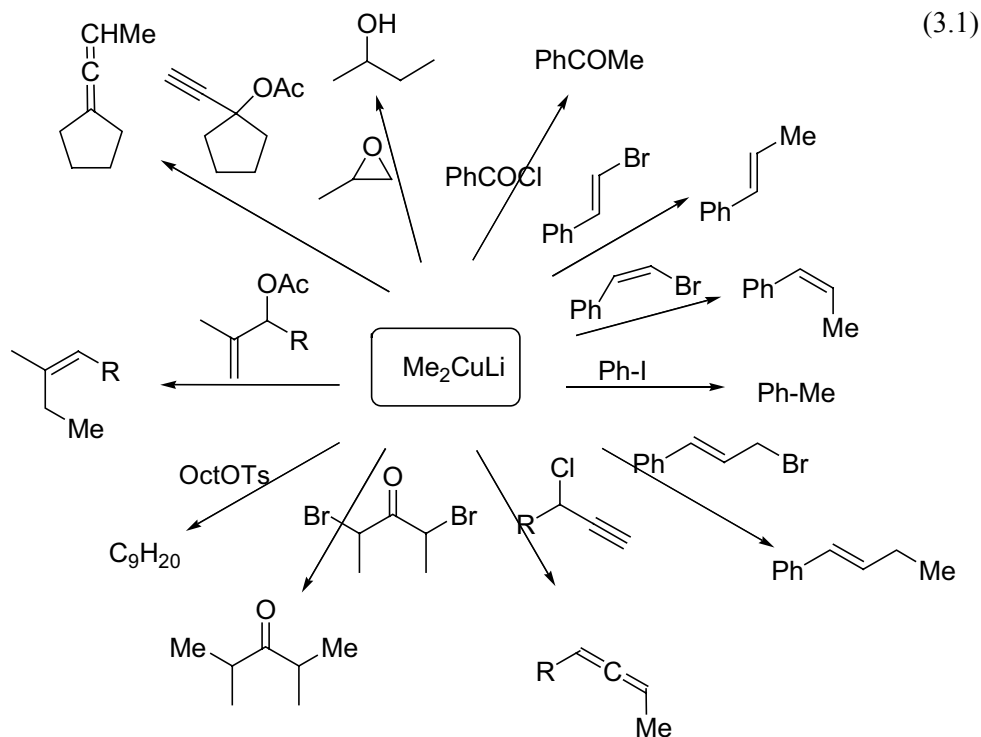
R_2CuLi reakcijų su vinil- ir arilhalogenidais detalūs mechanizmo tyrimai nebuvo atlikti. Manoma, kad tokios reakcijos mechanizmas yra panašus į izoelektroiniais Pd(0) kompleksais katalizuojamų analogiškų reakcijų mechanizmą.

3.2. Savybės

Labiausiai ištirti ir plačiai naudojami yra simetriniai organiniai kupratai, susidarantys reaguojant dviems ekvivalentams ličio organinio junginio (arba Grinjaro reagento) su vienu ekvivalentu bevandenio vario(I) jodido (3.6 lygtis).



Tokie kompleksai pasirodė puikiais reagentais reakcijose su organiniais halogenidais ir konjuguotų enonų 1,4-alkilinimo reakcijose. Kupratiniai reagentai, kaip ir kiti organiniai metalų junginiai, reaguoja su daugeliu elektrofilinių reagentų. Tai schematiškai pavaizduota 3.1 schemeje.



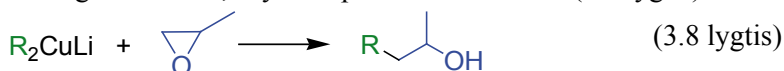
3.2.1. Alkilinimo reakcijos

Organiniai halogenidai reaguoja su daugelio metalų organiniais junginiais, tačiau šios jungimosi reakcijos dažnai yra lydimos konkuruojančių reakcijų, pvz., apsikeitimo metalas–halogenas, eliminavimo, jungimosi reakcijų, susidarant simetriniams dimerams. Priešingai, alkilhalogenidai su organiniais kupratais sudaro kryžminio jungimosi produktus. Reakcijoje dalyvauja įvairūs vario kompleksai. R gali būti pirminė, antrinė, tretinė alkilgrupės, alkenil-, vinil-, aril-, heteroarilgrupės. Galima susintetinti ir dialilkupratus, tačiau jie efektyviai reaguoja tik su alkilhalogenidais ir epoksidais. Dialkinilkupratai $(RC\equiv C)_2CuLi$, skirtingai nuo alkilnivarų reagentų $(RC\equiv CCu)$, nereaguoja su alkilhalogenidais. Kupratinių reagentų aktyvumas, lyginant su ličio ir magnio organiniais junginiais, yra žymiai mažesnis. Todėl jie gali būti naudojami reakcijose su substratais, turinčiais kai kurias funkcines grupes, pvz., esterinę, cian-, ketoninę. Tačiau, jeigu substrato molekulėje yra aldehidinė grupė, ji su kupratiniu reagentu reaguos greičiau negu halogenidas.

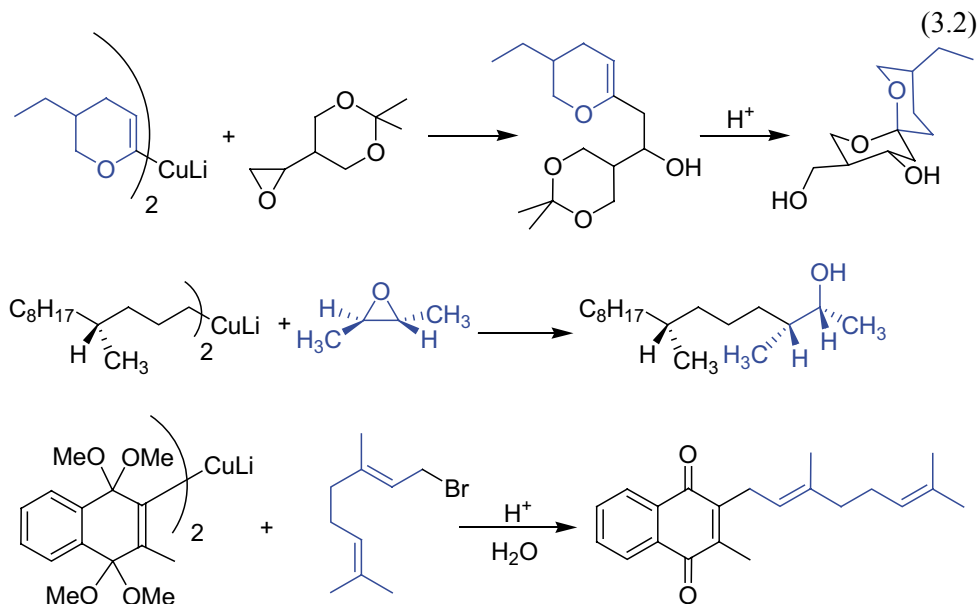
Alkilhalogenidų reaktingumas reakcijose su kupratiniais reagentais yra toks: pirminis > antrinis >> tretinis. Jodidai yra daug reaktingesni už atitinkamus bromidus, o pastarieji reaktingesni už chloridus. Alkiltozilatų reakcijoje su ličio organiniais kupratais yra pakeičiama ir tozylgrupė. Alkenilhalogenidai yra žymiai reaktingesni ličio diorganinių kupratų atžvilgiu, lyginant su alkilhalogenidais. Be to, reakcijos eigoje išlaikoma dvigubą ryšio stereochemija (3.7 lygtis). Dėl šios priežasties alkenilhalogenidų kryžminio jungimosi reakcija, panaudojant kupratinius reagentus, yra plačiai taikoma organinėje sintezėje.



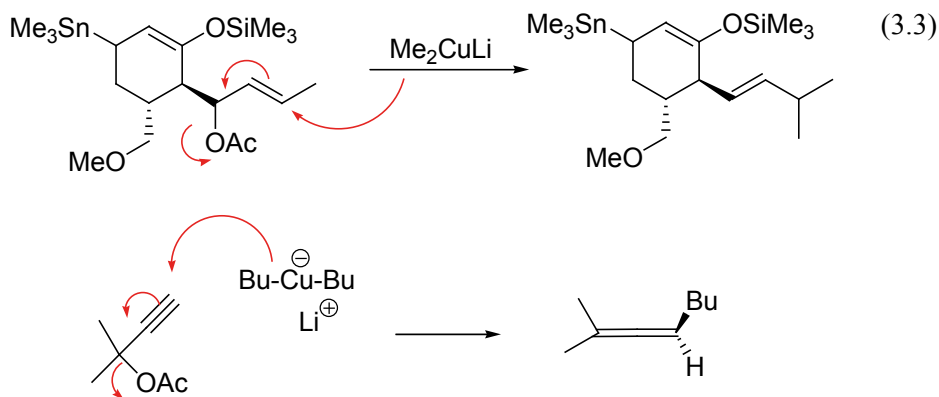
Ličio diorganinių kupratų pagalba galima efektyviai alkilinti ariljodidus ir bromidus. Tiesa, kartais stebima metalo apskaitimo reakcija. Tokiu atveju yra tikslinga naudoti kupratinius reagentus RCu. Propalgilhalogenidai dažnai sudaro aleno darinius (3.1 schema). Epoksidų reakcijose su ličio diorganiniais kupratais alkilinasi mažiau pakeistas anglies atomas, sklytant epoksidiniam žiedui (3.8 lygtis).



Ličio diorganokupratai plačiai naudojami įvairių klasių junginių alkilinimui (pvz., 3.2 schema).

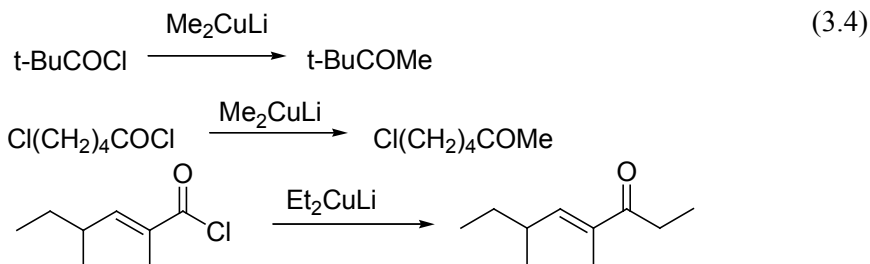


Regioselektyviai su kupratiniais reagentais reaguoja ir alil- bei propargilacetatai. Paprastai alkilinamas trečiasis anglies atomas šiose sistemose (3.3 schema).



3.2.2. Ketonų sintezė

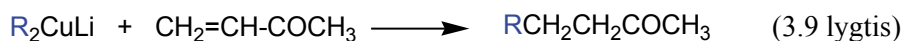
Kupratiniai reagentai yra naudingi ketonų sintezėje. Šiam tikslui pradiniais junginiais reikia naudoti rūgščių chloranhidridus. Pastarieji yra vieni iš reaktingiausių junginių kupratinių reagentų atžvilgiu ir taip pat daug reaktingesni už ketonus ir net halogenidus. Todėl nesunku chemoselektyviai atlikti reakcijas ir gauti ketonus, esant molekulėje ir kitoms, pakankamai reaktingoms grupėms (3.4 schema).



Įvairius substratus pagal reaktingumą ličio diorganinių kupratų atžvilgiu galima išdėstyti tokia tvarka: karboksirūgščių chloranhidridai > aldehydai > epoksidai, tozilatai > jodidai > ketonai > esteriai > nitrilai. Aišku, ši eilė nėra absoliuti. Įvairias korekcijas gali įnešti tiek vario organinių junginių, tiek substratų molekulių struktūriniai ypatumai.

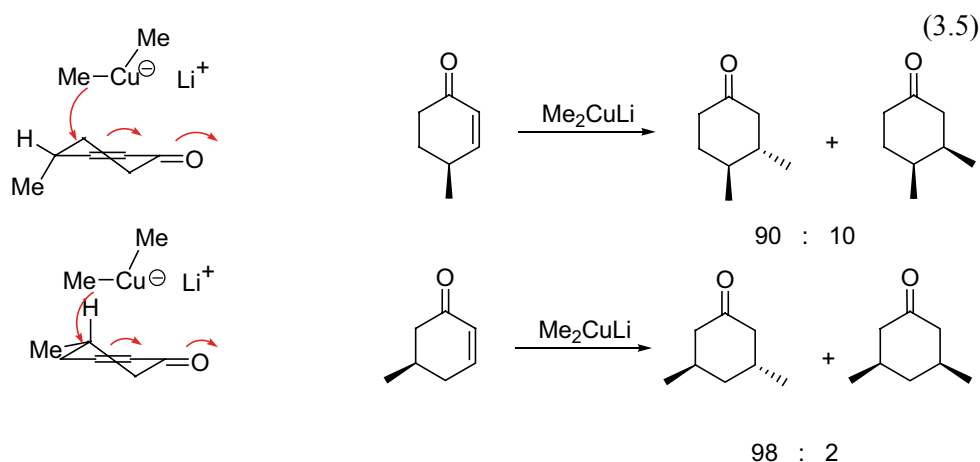
3.2.3. Reakcijos su α,β -nesočiaisiais karbonilniais junginiais

Dideliu regioselektyvumu pasižymi ličio diorganokupratų prijungimo prie konjuguotų enonų reakcija (3.9 lygtis).

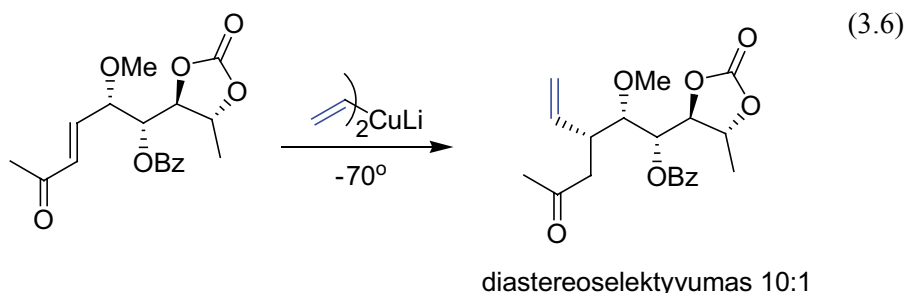


Pakaitas R gali būti labai įvairus, kaip ir reakcijose su halogenidais. Reakcijos vyksta, naudojant visų tipų ličio diorganokupratus, pradedant nešakotos grandinės alkilpakaitais, baigiant ličio aril- ir vinilkupratais. Tačiau acetileninių vario kompleksų atveju alkinilgrupė nesijungia prie konjuguotų enonų.

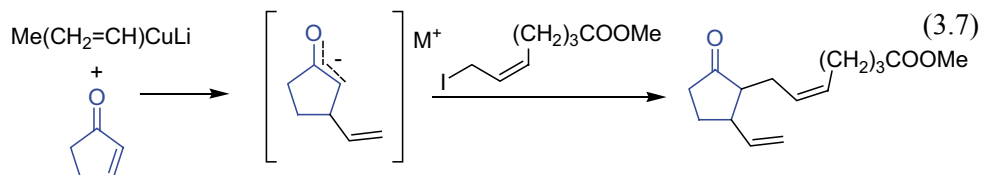
Veikiant ličio diorganokupratais, patys įvairiausi α,β -nesotieji karboniliniai junginiai dalyvauja 1,4-prisijungimo reakcijoje. Labiausiai reaktingi substratai yra konjuguoti ketonai: 25 °C temperatūroje reakcija vyksta tik 0,1 s, o 1,4-prisijungimo produktai susidaro labai geromis išeigomis. Alkilpakaitai α -, α' - arba β -pakeityse mažai įtakoja reakcijos greitį ir prisijungimo kryptį acikliniuose enonuose, tačiau tie patys pakaitai ir grupės, esančios toliau nuo reakcijos centro, dažnai turi įtakos prisijungimo stereochemijai prie ciklinių enonų (3.5 schema). Pavyzdžiui, 4-pakeistų cikloheksenonų reakcijose dominuoja *trans*-prisijungimo produktas.



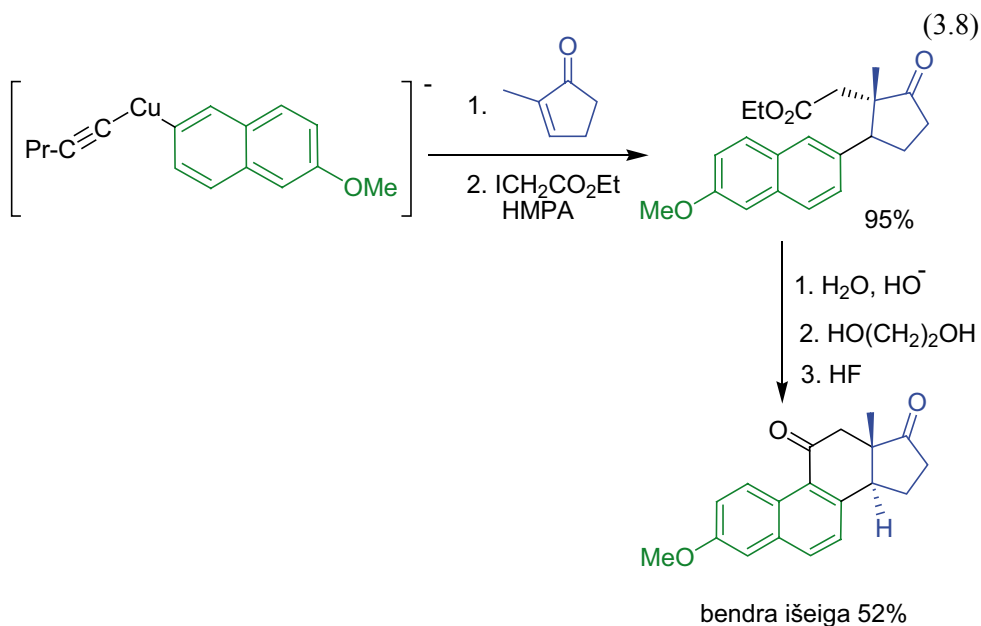
Konjuguoti esteriai yra šiek tiek mažiau reaktingi, lyginant su konjuguotais enonais. α,β - ir β,β -dipakeistų esterių reaktingumas yra žymiai mažesnis, lyginant su nepakeistais konjuguotais esteriais. Dėl šios priežasties ši reakcija rečiau yra taikoma organinėje sintezėje. 1,4-Prijungimo reakcija plačiai naudojama įvairių gamtinių junginių sintezėje. Taip pat pastebėta asimetrinė indukcija reakcijose su chiraliniais substratais (3.6 schema).



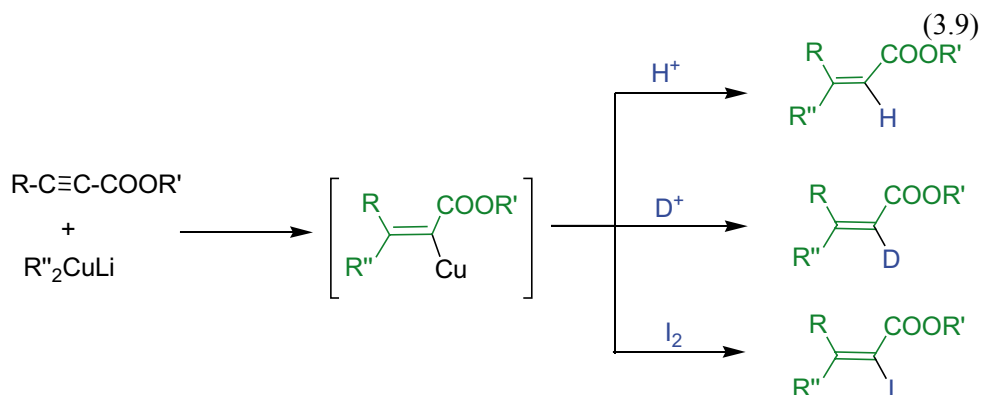
Reakcijos metu susidaręs aduktas, prieš išskyrimą protoniniais tirpikliais (pvz., vandeniu), yra vario arba ličio enoliatas, kuris gali toliau reaguoti su elektrofiliniais reagentais. Tai panaudojama sintezėje (3.7 schema).



Tokiu β -prijungimo α -alkilinimo reakcijos pavyzdžiu gali būti ekvileno sintezė (3.8 schema).

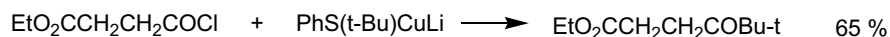
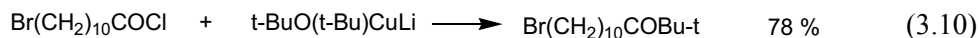


Ličio diorganokupratų reakcijose su konjuguotais aldehidais vyksta ir konkuruojanti 1,2-prijungimo reakcija. Esteriai, konjuguoti su trigubuoju ryšiu, yra daug reaktingesni ličio diorganokupratų atžvilgiu, lyginant su atitinkamais dvigubąjį ryšį turinčiais esteriais. Reakcija vyksta per vinilvario tarpinį junginį, susidarančio pagal kuprato cis-prisijungimo prie acetileno ryšio mechanizmą. Tolimesnės susidariusio komplekso reakcijos su elektrofilais leidžia sintetinti tripakeistus alkenus (3.9 schema). Analogiškos reakcijos vyksta ir su acetilininiais ketonais bei amidais.

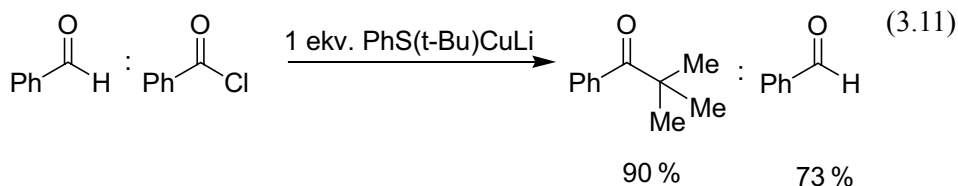


3.2.4. Mišrūs kupratiniai reagentai ir jų reakcijos

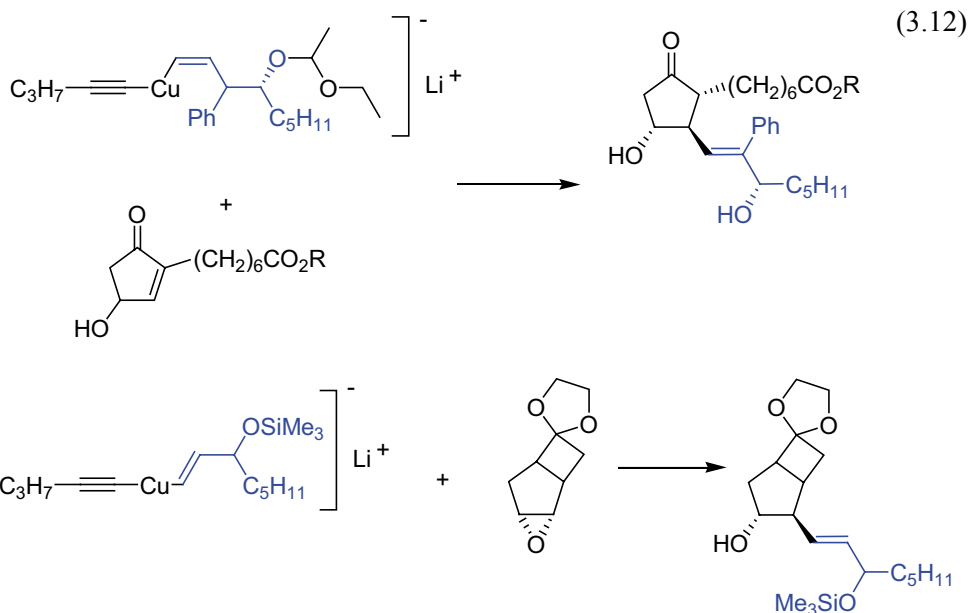
Ličio diorganokupratai turi ir keletą trūkumų. Visų pirma tai, kad iš dviejų alkilgrupių reakcijoje dalyvauja tik viena. Šie reagentai nėra stabilūs, todėl reakcijai jų imama trijų–penkių ekvivalentų perteklius (t. y. grupių R perteklius gaunamas šešis–dešimt kartų). Tai dažnai labai apsunkina reakcijos vykimą, ypač kai yra steriškai didelės grupės, pvz., prostaglandinų sintezėje. Siekiant pašalinti šiuos kupratinių reagentų trūkumus, buvo sukurti mišrūs alkilheterokupratai, kurių viena iš grupių (alkoksido, merkaptido, cianido, alkinido) nepereinama į produktą. Vieni iš efektyvesnių heterokupratų yra ličio feniltio(alkil)kupratai ir ličio tret-butoksi(alkil)kupratai, kurie stabilūs $-20 \div 0$ °C temperatūroje. Šie kompleksai ypač efektyvūs ketonų sintezėje iš rūgščių chloranhidridų (3.10 schema).



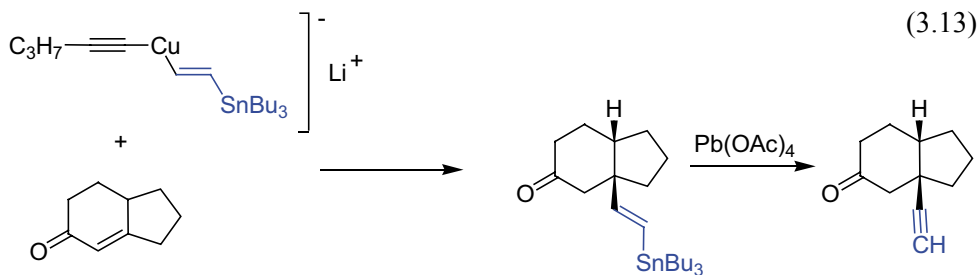
Naudojant mišrius kupratų, jų imama tik nedidelis perteklius (apie 10 %). Be to, stebimas didesnis chemoselektyvumas toliau nuo reakcijos centro esančių keto-, halogeno ir esterinių grupių atžvilgiu. Pavyzdžiui, aldehidai reaguoja su dialkilkupratais jau -90 °C temperatūroje, tačiau atliekant benzaldehido ir benzoilchlorido mišinio su 1 ekvivalentu ličio feniltio(t-butil)kupratu, pivalofenonas gaunamas 90 % išeiga ir išskiriama 73 % nesureagavusio benzaldehido (3.11 schema).



Mišrūs kupratai ir ypač alkinilkupratai yra naudingi α,β -nesočiųjų ketonų alkilimo reakcijoje (3.12 schema). Alkinido ligandas nepernešamas į produktą.

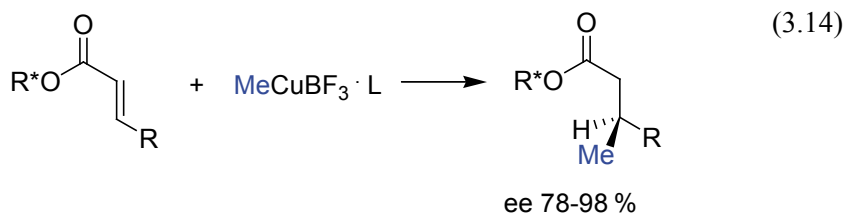


Tačiau acetileninė grupė gali būti įvesta, panaudojant mišrius kupratus, pernešančius etinilgrupei ekvivalentiškas grupes (3.13 schema).



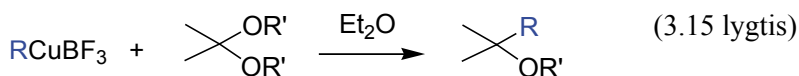
Buvo susintetinti pakankamai reaktingi ir dalyvaujantys visose kupratinių reagentų reakcijose difenilfosfid- ir dicikloheksilamid- (Cy_2N) mišrūs kupratiniai reagentai $\text{RCu}(\text{PPh}_2)\text{Li}$, $\text{RCu}(\text{Cy}_2\text{N})\text{Li}$, kurie 25°C temperatūroje išlieka nepakitę 1 val.

Vario organiniai kompleksai su Liuiso rūgštimis taip pat yra efektyvūs alkilinant α,β -nesočiuosius ketonus pagal 1,4-prisijungimo mechanizmą. Šių reagentų reakcijoje su chiraliniais α,β -nesočiųjų rūgščių esteriais buvo pastebėta jų sugebėjimas indukuoti asimetrinį alkilinimą β -padėtyje (3.14 schema).

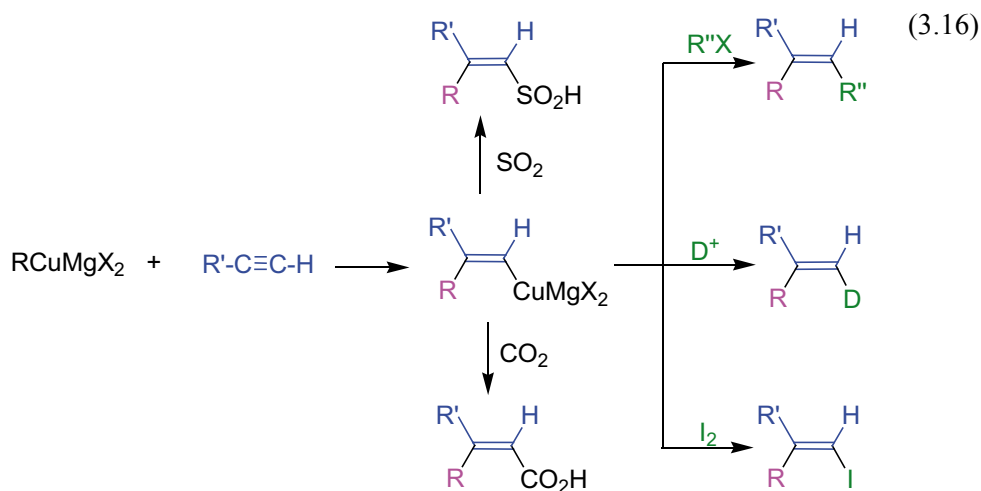


R = chiralinis kamparas
L = CN⁻, PBU₃

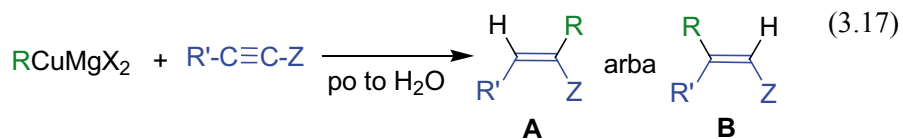
Šio tipo reagentų pagalba galima gauti eterius iš acetalių ar ketalių (3.15 lygtis). Formaliai reakcijos metu vyksta alkoksigrupės pakeitimas alkilu. Nors reakcijos mechanizmas nėra pakankamai aiškus, tačiau galima manyti, kad blogai nueinančios alkoksigrupės pakeitimo reakciją skatina jos sąveika su Liuiso rūgštimi.



Dialkil- ir alkilheterokupratai yra bene dažniausiai naudojami vario organiniai junginiai organinėje sintezėje. Tačiau paprasti vario kompleksai RCu ir RCuMX taip pat yra kartais naudingi sintezėje, o kartais turi ir kai kurių pranašumų. Pvz., prijungimo reakcija prie terminalinio trigubojų ryšio. Reaguojant tokiems substratams su R₂CuLi dažniausiai vyksta protolitinė reakcija tarp rūgšties (terminalinio alkino) ir bazės (kupratinio reagento). RCu ir RCuLiX šioje reakcijoje nedalyvauja. Tuo tarpu kompleksai RCuMgX₂, gauti iš Grinjaro reagentų ir vario(I) jodido, dalyvauja *sin*-prijungimo reakcijoje su terminaliniais alkinais sudarydami vinilkupratus. Acetileninio junginio C–H ryšys nepaliečiamas. Vinilkupratai yra tokie pat reaktingi, kaip ir kiti kupratiniai reagentai ir reaguoja su įvairiais elektrofiliniais reagentais (3.16 schema).



Esant alkinuose pakaitams su heteroatomais, reakcijos regiochemija yra sudėtingesnė. Tam turi reikšmės ir substrato poliškumas bei krūvių pasiskirstymas molekulėje, heteroatomo sugebėjimas koordinuotis su vario atomu, tuo pačiu nukreipiant jį į atitinkamą padėtį (3.17 schema).



kai Z = OEt, NEt₂, NPh₂, susidaro **A** ($\overset{\delta^-}{\text{R}'\text{-C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C-Z}}$)

kai Z = RS, RSO, CN, PPh₂, COO, susidaro **B** ($\overset{\delta^+}{\text{R}'\text{-C}}\equiv\overset{\delta^-}{\text{C-Z}}$)



ORGANINIAI ALAVO JUNGINIAI

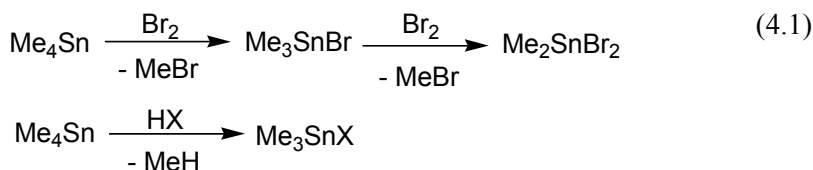
Alavas yra metalinis elementas, tačiau oksidacijos būvyje +4 sudaro stabilūs organinius junginius, žinomus kaip stananoi. Kai kurie iš jų yra gaminami pramonėje. Alavo atomas yra gana didelis. Tai reiškia, kad jis sudaro ilgus kovalentinius ryšius, kurie yra lengvai poliarizuojami. 4.1 lentelėje pateiktas palyginimas įvairių ryšių ilgių, kuriuos sudaro C ir Sn.

4.1 lentelė

Ryšių, kuriuos sudaro C, Sn ilgiai (pm)						
X	C–X	H–X	Cl–X	O–X	S–X	Sn–X
C	154	109	178	141	180	220
Sn	220	170	240	210	240	280

Organiniai alavo junginiai yra pakankamai stabilūs. Jie dažnai yra lakūs ir toksiški. Tai daugeliu atveju skysčiai, kurie gali būti distiliuojami ir laikomi įprastomis sąlygomis. Tetraalkilstananoi (R_4Sn) yra inertiniai O_2 ir H_2O atžvilgiu. Jie taip pat yra termiškai stabilūs. Pvz., Me_4Sn skyla tik $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

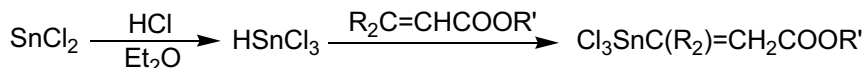
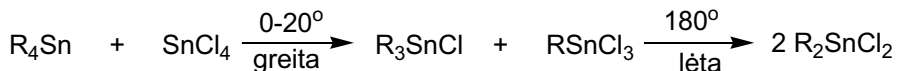
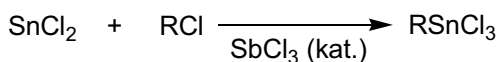
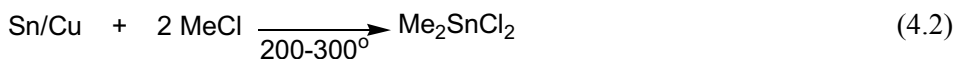
C–Sn ryšys organiniuose alavo junginiuose skyla halogenų ar vandenilio halogenidų poveikyje (4.1 schema).



4.1. Halogenstananų sintezė ir struktūra

Organiniai alavo halogenidai gali būti gaunami tiesioginio proceso metu aukštoje temperatūroje veikiant alavą chlormetanu arba alavo dichlorido oksidacinio prijungimo reakcijoje su alkilhalogenidu, katalizuojamoje stibio trichlorido. Alki-

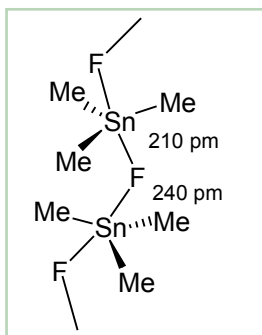
lalavo dichloridai arba trichloridai sintetinami iš tetraalkilstananų, veikiant juos alavo tetrachloridu, arba alkenų hidrostaniavimo reakcijos pagalba (4.2 schema).



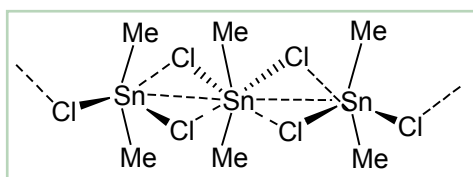
Organiniai alavo halogenidai yra linkę asocijuotis, susidarant σ -donoriniams tilteliams. Pvz., Me_3SnF sudaro trigonaliųjų bipiramidžių grandines su nesimetrišiais Sn–F–Sn tilteliais (4.1 pav.).

Me_3SnCl (lyd. t. 37°C , vir. t. 152°C) analogiški asociatai yra daug mažiau patvarūs. Me_2SnCl_2 (lyd. t. 160°C , vir. t. 190°C) kristalinėje būsenoje sudaro zigzago pavidalo grandines, palaikomas silpnais chlorido tilteliais (4.2 pav.).

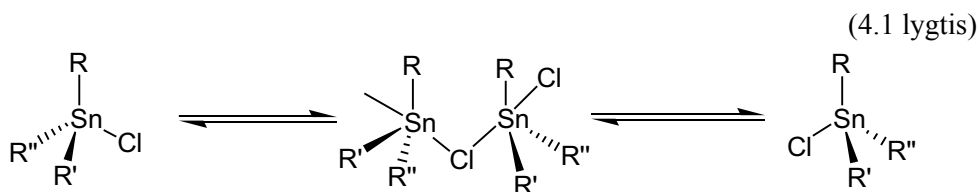
Stipriai išreikšta tendencija asocijuotis yra priežastis to, kad chiraliniai trialkilalavo chloridai tirpaluose greitai racemizuojasi.



4.1 pav.

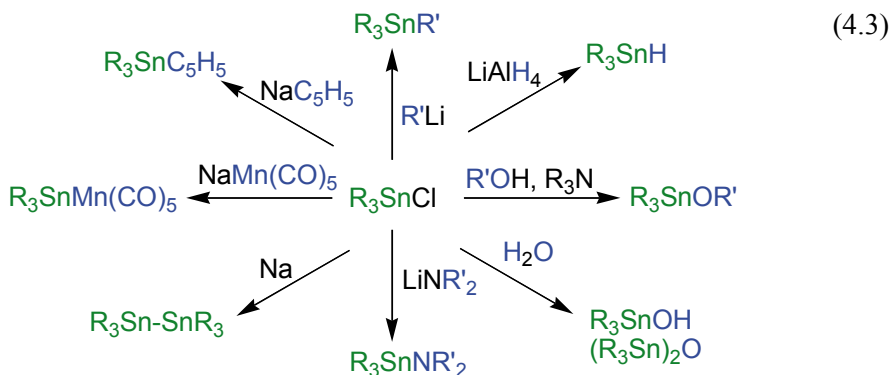


4.2 pav.

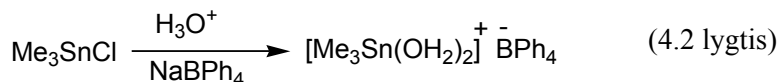


4.2. Halogenstananų savybės

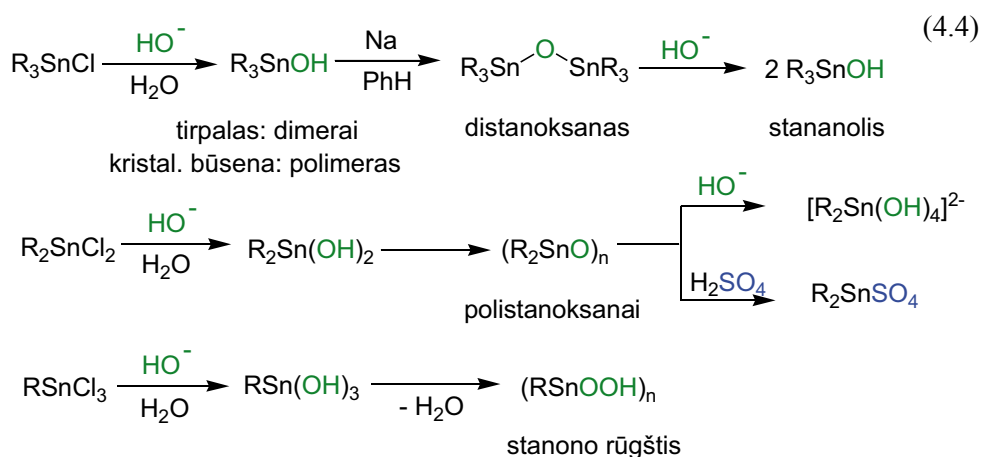
Organiniai alavo halogenidai yra gana reaktingi junginiai ir yra dažnai naudojami įvairių kitų organinių alavo junginių sintezėje (4.3 schema).



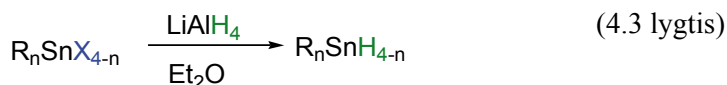
Organiniai alavo chloridai rūgštinės hidrolizės sąlygomis sudaro hidratuotus stanonio jonus, kuriuos galima nusodinti naudojant didelius hidrofobinius anijonus (4.2 lygtis).



Šarminėje terpėje organiniai alavo halogenidai sudaro atitinkamus hidroksidus, kurių sugebėjimas toliau kondensuotis didėja mažėjant alkilimo laipsniui (4.4 schema).

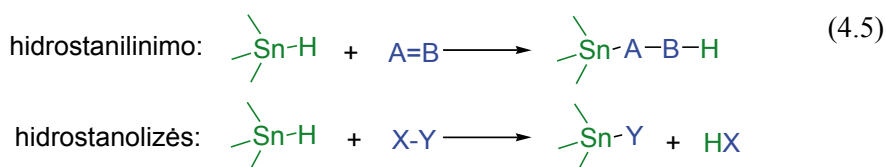


Organiniai alavo hidridai, kaip ir atitinkami halogenidai, yra vieni iš reaktiviausių organinių alavo reagentų. Jie gaunami redukuojant halogenidus LiAlH_4 , oksidus arba alkoksidas – NaBH_4 arba natrio amalgama (4.3 lygtis).

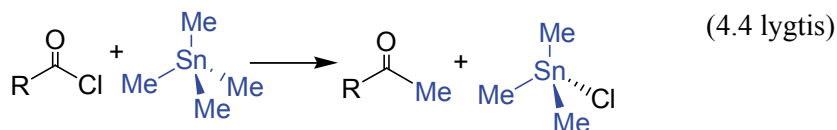


4.3. Stananų sintezė

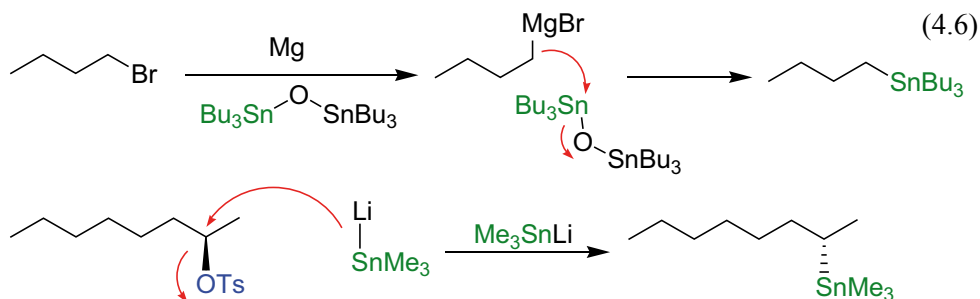
Alkilsilanų stabilumas didėja didėjant pakeitimo alkilais laipsniui. Pvz., SnH_4 lėtai skyla jau kambario temperatūroje, o Me_3SnH inertinėje atmosferoje yra pakankamai stabilus. Pagrindinės hidridų reakcijos yra hidrostanilinimo ir hidrostanolizės (4.5 schema).



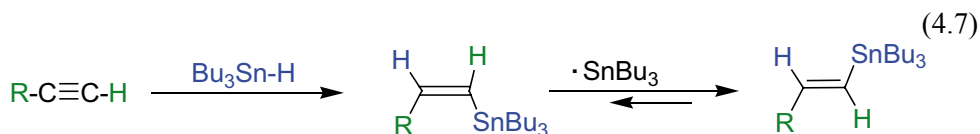
Organinių alavo junginių chemija apsprendžiama C–Sn ryšio silpnumu. Pakaitai prie Sn lengvai yra pernešami prie kokio nors kito reagento. Apie Sn atomą yra keturi pakaitai, ir bet kuris iš jų gali būti perneštas reakcijose. Alkilgrupės paprastai lėtai pernešamos, ir, pvz., tributilstanilgrupė (Bu_3Sn -), viena iš populiariausių alavo organinių junginių funkcinė grupė, paprastai yra pernešama reakcijose nepakitusi. Priešingai, naudojant tetrametilalavą, yra pernešama metilgrupė. Taigi metilketonai gali būti gauti reaguojant rūgščių chloranhidridams su tetrametilalavu (4.4 lygtis).



Organostanų sintezės būdai yra panašūs į organosilanų sintezės būdus. Organiniai metalų reagentai reaguoja su tokiais organiniais alavo elektrofilais kaip trialkilalavo halogenidais arba bis(tributilstanil)oksиду. Tai vienas iš alkiltributilalavo organinių junginių sintezės būdas, panaudojant Grinjaro reagentus ir bis(tributilstanil)oksidą (4.6 schema). Alternatyviai, poliškumas gali būti pakeistas atvirkščiu, naudojant stanilitį, gautą deprotonizavus atitinkamą hidridą arba redukciskai skaidant $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$ metaliniu ličiu. Stanillitis reaguoja su tokiais elektrofilais kaip alkilhalogenidai ir konjuguoti akceptorai. Pirmojo reakcija yra S_N2 prie alavo atomo (tikriausiai, susidaro penkiavalentis alavo intermediatas), antroji reakcija yra S_N2 prie anglies atomo.

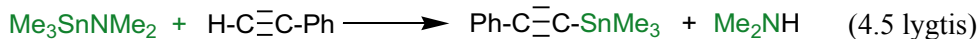


Tiesioginė alkinų hidrostaniinimo reakcija su alavo hidridu gali būti atlikta radikaliniu mechanizmu, iniciatoriumi naudojant AIBN. Kinetiškai kontroliuojamos reakcijos produktas yra Z izomeras, tačiau jei naudojamas alavo hidrido perteklius, užtikrinantis pakankamą susidarančių radikalų koncentraciją, gali vykti ir izomerizacija į termodinamiškai stabilesnį E izomerą (4.7 schema). Reakcijos regiokontrolė yra gera terminalinių alkinų atveju.



Prisijungdamas tributilalavo radikalas prie alkinų sudaro pakeistą linijinį (sp) vinilradikalą. Kitos Bu_3SnH molekulės vandenilio atomas jungiasi iš mažiau steriškai ekranuotos pusės (Bu_3Sn grupė molekulėje yra p orbitalės su nesuporuotu elektronu plokštumoje) sudarydamas Z-vinilstananą. Jei reakcijos mišinyje yra daugiau Bu_3SnH vyksta grįžtamas Bu_3Sn radikalo prisijungimo procesas iš kitos pusės, ir tada dominuoja E izomeras.

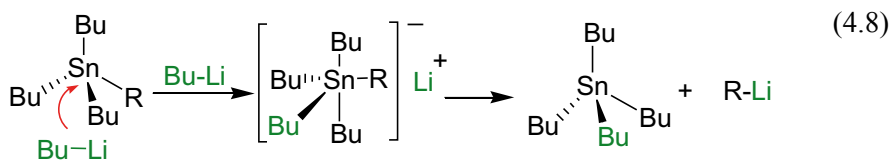
Alkinilstananai gali būti sintetinami iš atitinkamų terminalinių alkinų, metalinant juos organiniais alavo amidais (4.5 lygtis).



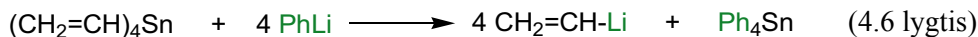
Organiniai alavo junginiai pagal chemines savybes yra panašūs į organinius silicio junginius, tačiau reakcijos vyksta lengviau, nes ryšiai su alavu yra silpnesni, ir alavas yra elektroteigiamesnis nei silicis. Taigi vinil-, alil- ir arilstananai reaguoja su elektrofiliniais reagentais taip pat, kaip ir silicio organiniai junginiai ir pagal tuos pačius mechanizmus.

4.4. Alavo apsikeitimo ličiu reakcija

Organiniai alavo junginiai paprastai nėra stiprūs nukleofilai. Tačiau juos patogiau naudoti gaunant labiau nukleofiliškus ličio organinius reagentus. Tai pasiekama įprasta ličio–halogeno apsikeitimo reakcija: reaktingas nukleofilas, butillitis, reaguoja su alavo organiniu junginiu, ir susidaro kitas ličio organinis junginys. Procesas yra termodinamiškai kontroliuojamas, ir todėl susidaro labiau stabilus ličio organinis junginys. Kai prie alavo yra jau prisijungusios trys butilgrupės, ir reakcija atliekama su butilličiu, automatiškai ličio organinis junginys reformuojamas taip, kad iš butilličio susidaro organinis ličio reagentas, kuriame organinis pakaitas yra ketvirtasis iš alavo organinio junginio (4.8 schema). Jei ketvirtasis pakaitas alavo organiniame junginyje yra vinil-, alil-, aril- ar alkinilgrupė, tai susidaro labiausiai stabilus organinis ličio junginys. Pašalinis produktas visada yra tetrabutilalavas. Tai nepolinis ir inertinis junginys, lengvai atskiriamas nuo reakcijos produkto kolonėlinės chromatografijos metodu.

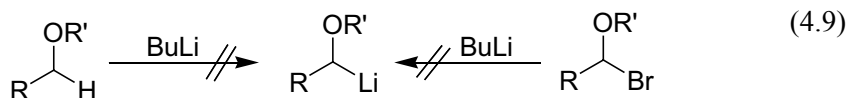


Ši reakcija yra viena iš pagrindinių gaunant vinilličio darinius (4.6 lygtis).

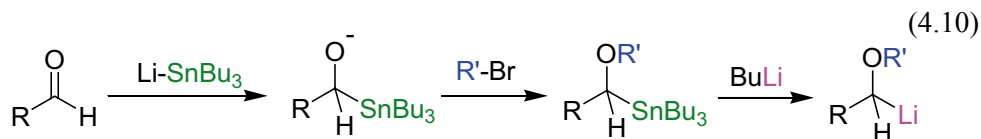


Organiniai ličio junginiai yra naudingi reagentai ir, be abejonės, būtų dar naudingesni, jei būtų įmanoma juos lengvai sintetinti. Alavo organinių junginių chemija išplečia šias galimybes. Puikus pavyzdys yra ličio organiniai junginiai su deguonies atomu, susijungusiu su tuo pačiu C atomu, kaip ir ličio atomas. Tokie organiniai ličio reagentai nėra gaunami tiesioginio litinimo reakcijos būdu, nes vandenilio atomas prie tokio C atomo nėra pakankamai rūgštus ir negali būti pakeistas

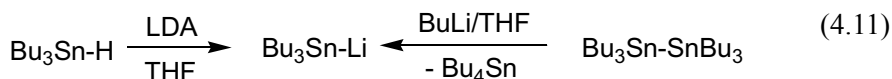
reakcijoje su BuLi. Be to, atitinkamas bromidas yra nestabilus, todėl negali būti naudojamas reakcijoje su BuLi (4.9 schema).



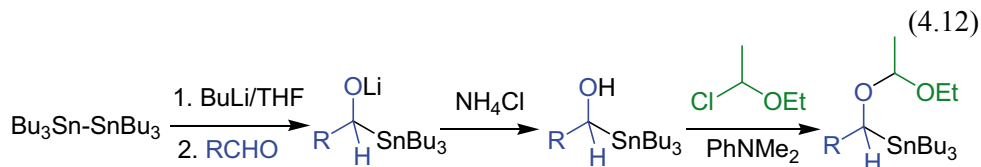
Tačiau problema lengvai gali būti išspręsta alavo chemijos pagalba. Reikia prijungti ličio tributilstanilgrupę prie aldehydinės grupės, taip užmaskuojant susidariusį alkoksidą ir po to pakeičiant tributilstanilgrupę ličiu (4.10 schema).



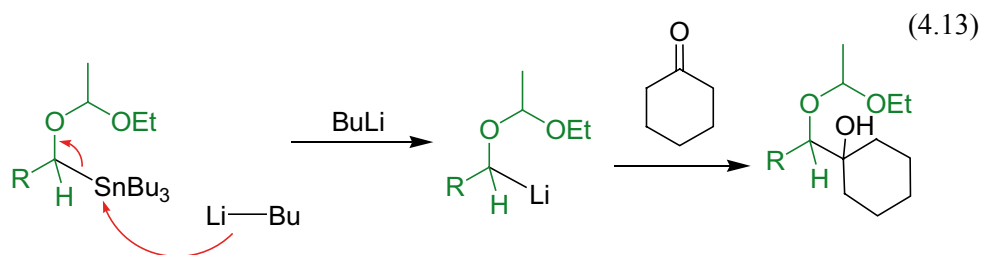
Dažnai reikalingas sintezėms $\text{Bu}_3\text{Sn-Li}$ gali būti sintetinamas dviem būdais. Pagal vieną jų, tributilalavo hidridas veikiamas LDA. Kitas metodas tributilstanil-ličio generavimui yra BuLi reakcija su heksabutildistananu (4.11 schema).



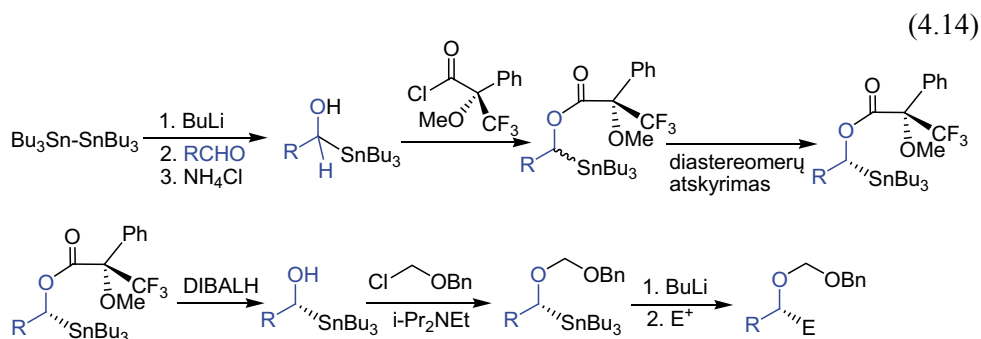
$\text{Bu}_3\text{Sn-Li}$ tirpalai tetrahidrofurane yra stabilūs tik žemoje temperatūroje. Taigi aldehidas turi būti pridėtas į reakcijos mišinį tuoj pat. Ličio alkoksidas gali būti neutralizuotas, ir išskirtas atitinkamas alkoholis (4.12 schema). Pastarieji taip pat dažniausiai yra nestabilūs ir turi būti tuojau pat pervesti į stabilesnius darinius. Šiam tikslui dažnai naudojama bazių katalizuojama reakcija su etoksietilchloridu.



Tokie blokuoti hidroksistananai yra stabilūs junginiai ir net gali būti distiliuojami. Paveikus juos BuLi ir po to elektrofiliniu reagentu, pvz., karboniliniu junginiu, gaunamas ličio organinio junginio prisijungimo prie karbonilgrupės produktas (4.13 schema). Alavo–ličio apsikeitimo reakcija yra greita net žemoje temperatūroje, ir jokių pašalinių produktų nesudaro.

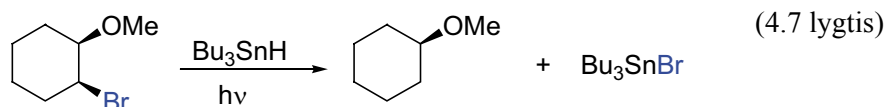


Buvo pastebėta, kad šie reagentai gali būti gauti enantiomeriškai gryna forma ir kad stereochemija yra išlaikoma apsikeitimo su ličiu reakcijoje ir reakcijoje su elektrofilais. Tai galima atlikti Bu_3SnLi aduktus gesinant vienu iš karboksirūgšties chloranhidrido enantiomerų ir atskiriant gautus diastereomerus. Gautas vienas iš diastereomerų redukuojamas DIBALH ($i\text{-Bu}_2\text{AlH}$), stanilgrupė yra pakeičiama ličiu ir po to elektrofilu. Net naudojant alkilhalogenidą, anglies atomo konfigūracija išlieka nepakitusi (4.14 schema). Neprarandamas enantiomerinis grynumas. Taigi organinis ličio intermediatas taip pat turėjo turėti stabilią konfigūraciją.



4.5. Radikalinis bromgrupės pakeitimas vandeniliu, naudojant Bu_3SnH

Radikalinės pakeitimo reakcijos dažnai yra naudojamos pašalinti funkcines grupes. Vienas iš naudingesnių reagentų šiam tikslui pasiekti yra tributilalavo hidridas, Bu_3SnH . Sn-H ryšys yra silpnas, ir Bu_3SnH reaguoja su alkilhalogenidais pakeisdamas halogeno atomą H ir sudarydamas šalutinį produktą Bu_3SnHal (4.7 lygtis).

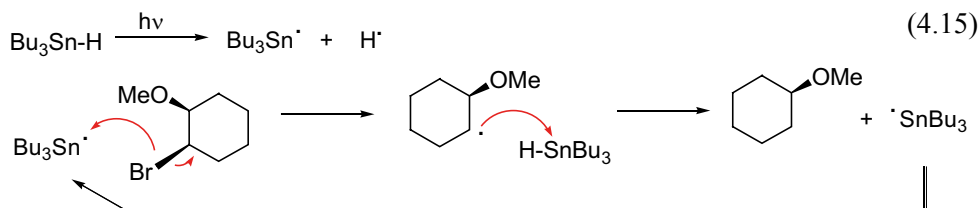


Kad ši reakcija būtų energetiškai naudinga, naujai susidarantys ryšiai (Sn–Br ir C–H) turi būti stipresni nei trūkstantys (Sn–H ir C–halogenas). Lentelėje pateiktos vidutinės ryšių energijų reikšmės kaip tik ir byloja tai.

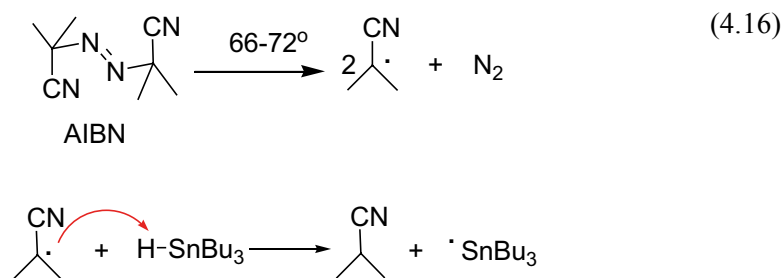
Ryšys	Ryšio energija, kJ/mol
C–Br	280
Sn–H	308
C–H	418
Sn–Br	552

Tributilalavo hidrido panaudojimas yra esminis. Sn–H ryšiai yra silpnesni negu Sn–Br ryšiai, tuo tarpu anglies atveju C–H ryšiai yra stipresni.

Taigi Bu_3SnH yra efektyvus $\text{Bu}_3\text{Sn}^\cdot$ radikalų šaltinis. Bu_3Sn radikalai atima halogeno atomą, ne tik I arba Br, bet taip pat ir Cl, iš organinių halogenidų, suskaidydamas silpnus C–Hal ir sudarymas stiprius Sn–Hal ryšius. Reakcijos mechanizmas yra grandininės reakcijos mechanizmas (4.15 schema). Bu_3SnH homolizė yra skatinama iniciatoriaus AIBN.

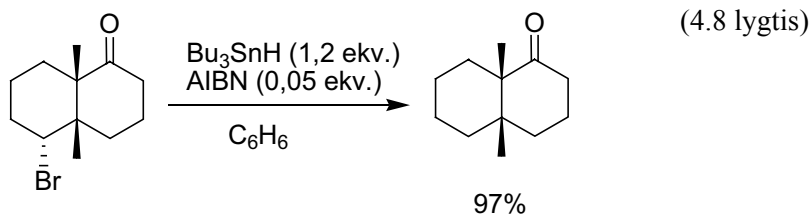


Kaip ir galima tikėtis, silpniausi C–Hal ryšiai lengviausiai skyla, taigi alkilbromidai yra redukuojami greičiau negu alkilchloridai, o alkilfluoridai yra nereaktingi. Kai substratai yra alkiljodidai ir kartais kai bromidai, pakanka dienos šviesos hidrinimo reakcijos iniciavimui, bet naudojant alkilchloridus ir dažnai alkilbromidus, reikalinga gauti didesnes Bu_3Sn koncentracijas. Tuo tikslu dedamas reakcijos iniciatorius. Geriausias pasirinkimas dažnai yra AIBN. Šis junginys termiškai skyla 60°C temperatūroje sudarydamas nitrilo grupę stabilizuotą radikalą, kuris atima vandenilio atomą iš Bu_3SnH (4.16 schema).



Gali kilti klausimas, kodėl šiose reakcijose yra geriau naudoti AIBN, o ne peroksidus? Kadangi mums reikia suskaidyti nestiprų Sn–H ryšį, naudoti palyginus neaktyvų radikalą yra tikslingiau. Peroksidai generuoja RO^\cdot radikalą. Tai yra labai reaktinga dalelė, galinti atplėšti vandenilio atomą iš bet kurios organinės molekulo-

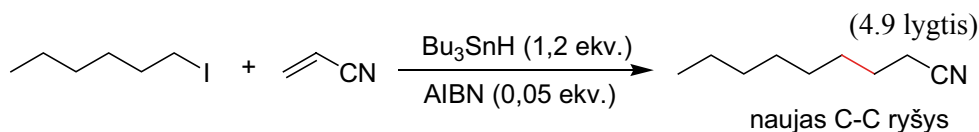
lės vietas. (Ryšio H–CH₂CN energija yra tik 360 kJ/mol, o ketvirtinis C–H ryšys, esantis šalia nitrilgrupės turėtų būti dar silpnesnis. Tuo tarpu O–H ryšio energija yra 460 kJ/mol; tik kai kurie C–H ryšiai yra stipresni už 440 kJ/mol.) Dėl šių priežasčių peroksidų panaudojimas iniciatoriais gali iššaukti pašalines reakcijas. Tuo pačiu bus mažinamas hidrinimo reakcijos selektyvumas. AIBN reikia tik tam tikro kiekio, kuris leistų inicijuoti reakciją. Paprastai reakcijai imama 0,02–0,05 ekvivalento AIBN ir nedidelis (1,2 ekvivalento) Bu₃SnH perteklius (4.8 lygtis).



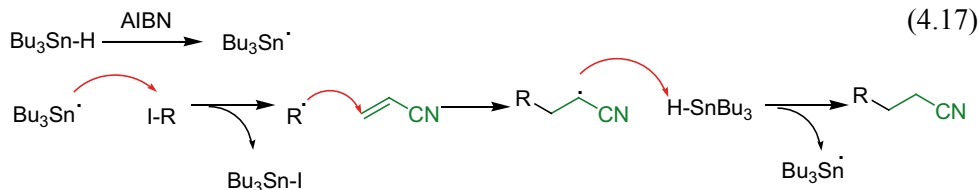
Kaip matėme, šioje reakcijoje tributilalavo radikalas hidrinimo reakcijoje generuoja alkilo radikalą. Kyla klausimas, ar galima šį radikalą priversti reaguoti ne su tributilalavo hidridu, bet su kita organine molekule, pvz., alkenu? Atsakymas yra teigiamas.

4.6. C–C ryšio sudarymo reakcija, dalyvaujant Bu₃SnH

Panagrinėkime reakciją (4.9 lygtis).

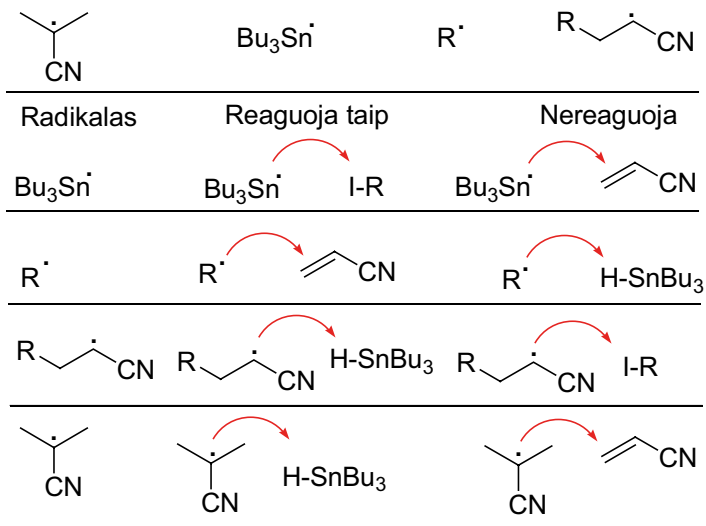


Ji vyksta pagal tokį mechanizmą:



Pagrindinis dalykas šioje reakcijos stadijų sekoje yra tai, kad produkto radikalas ne abstrahuoja halogeną iš pradinio junginio, bet paima H iš Bu₃SnH, susidarant tributilalavo radikalui, kuris po to vėl regeneruoja pradinį alkilradikalą. Varomoji reakcijos jėga atsiranda dėl to, kad susidaro ryšys C–H vietoj Sn–H, ir po to Sn–Hal vietoj C–Br. Alavo hidridų panaudojimas labai išplėtė radikalinių reakcijų taikymo galimybes organinėje sintezėje. Dėl šių reakcijų svarbos visos stadijos buvo

detaliai ištirtos. Reikia turėti galvoje, kad reakcijos mišinyje vienu metu yra keturi radikalai. Be to, kiekvienas jų reaguoja tik su pasirinktu partneriu, palikdamas kitus nuošalyje. Selektyvumas dideliu laipsniu yra apsprendžiamas susidarančių ir trūks-
tančių ryšių energija (stiprumu) bei susidarančių radikalų prigimtimi.

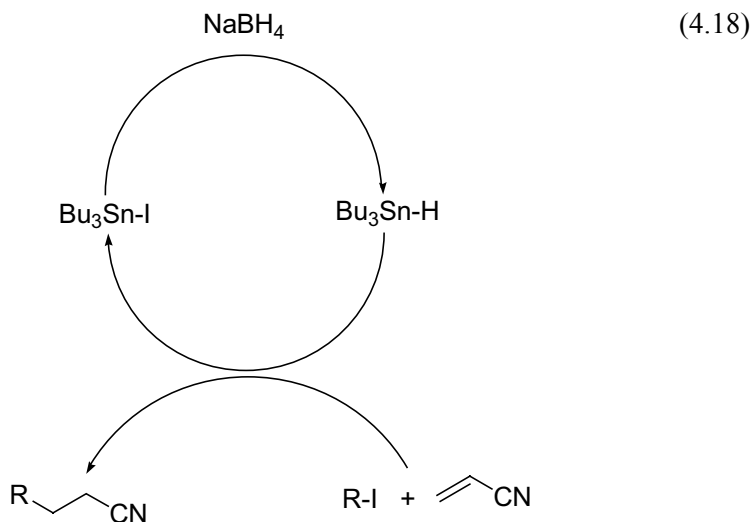


1. Alavo hidrido radikalas čia turi reakcijos partnerio pasirinkimo galimybę: jis gali abstrahuoti halogeno atomą iš pradinio junginio arba prisijungti prie alkeno. Ryšys Sn–C yra palyginus silpnas, todėl prisijungimas prie alkeno taptų svarbi reakcija tik jeigu a) yra reakcijos mišinyje didelis alkeno perteklius, b) pradinis alkilhalogenidas yra pakankamai reaktingas. Tai reiškia, kad tik alkilbromidai ir jodidai gali būti efektyviai naudojami ryšio C–C sudarymui; alkilchloridai yra per mažai reaktingi.
2. Alkilo radikalas gali atimti vandenilio atomą iš tributilalavo hidrido ir virsti alkanu, tačiau reakcijos metu jis jungiasi prie alkeno. Tokia reakcijos kryptis yra nulemiama keleto faktorių.

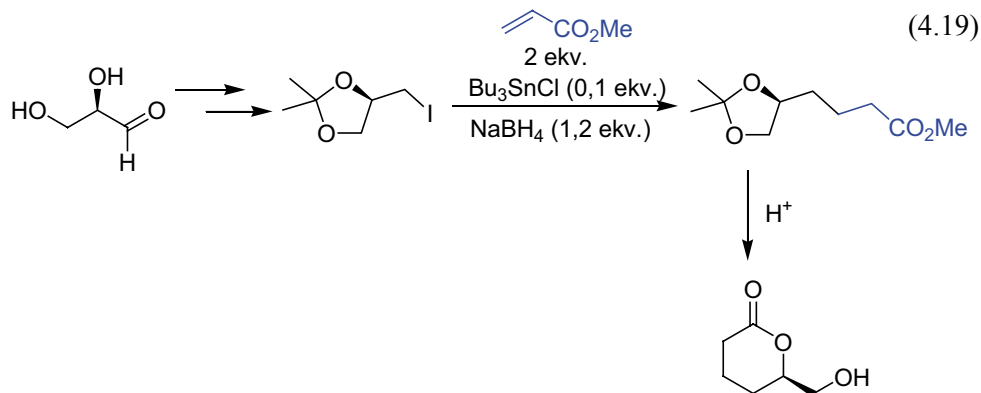
4.6.1. Koncentracijos efektas

Faktiškai, reakcijos tarp R^\bullet ir Bu_3SnH konstanta yra panaši, kaip ir reakcijos su akrilonitrilu ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$). Taigi vienintelis kelias gauti norimą produktą gera išeiga yra palaikyti akrilonitrilo koncentraciją maždaug 10 kartų didesnę už alavo hidrido koncentraciją. Tada reakcijų greičių skirtumas būtų pakankamas, kad sumažėtų redukcijos alavo hidridu produkto dalis. Tačiau per didelis akrilonitrilo kiekis mišinyje gali iškelti kitas problemas, ir padidėtų pašalinių reakcijų tikimybė. Todėl siekiant, kad būtų akrilonitrilo perteklius reakcijos mišinyje, hidridas gali būti pridedamas į reakcijos mišinį po truputį ir lėtai. Norint palaikyti nedidelę Bu_3SnH

koncentracija, galima naudoti ir kitą metodą: vietoj to, kad pridėtume ekvivalentą Bu_3SnH , reakcijos pradžioje pridamas katalitinis Bu_3SnCl kiekis (paprastai 0,1–0,2 ekvivalento) kartu su vienu ekvivalentu NaBH_4 . Natrio borhidridas redukuoja Bu_3SnCl į Bu_3SnH . Taigi apie 0,1 ekvivalento Bu_3SnH susidaro tuojau pat. Kiekvieno radikalinės reakcijos ciklo metu Bu_3SnH yra paverčiamas Bu_3SnI , kuris NaBH_4 vėl yra redukuojamas iki Bu_3SnH (4.18 schema).



Šis metodas buvo panaudotas enantiomeriškai gryno laktono, pradiniu junginiu naudojant glicerolį, sintezėje (4.19 schema).

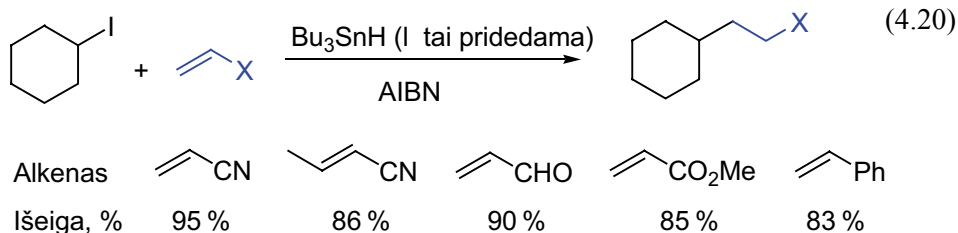


4.6.2. Ribinių orbitalių efektas

Tam, kad sėkmingai vyktų tarpmolekulinė radikalinė reakcija susidarant C–C ryšiui, svarbus ir alkenas, naudojamas pagauti alkilradikalą. Ypač svarbi yra alkeno prigimtis. Geriausi rezultatai gaunami, kai naudojamas elektrofilinis alkenas,

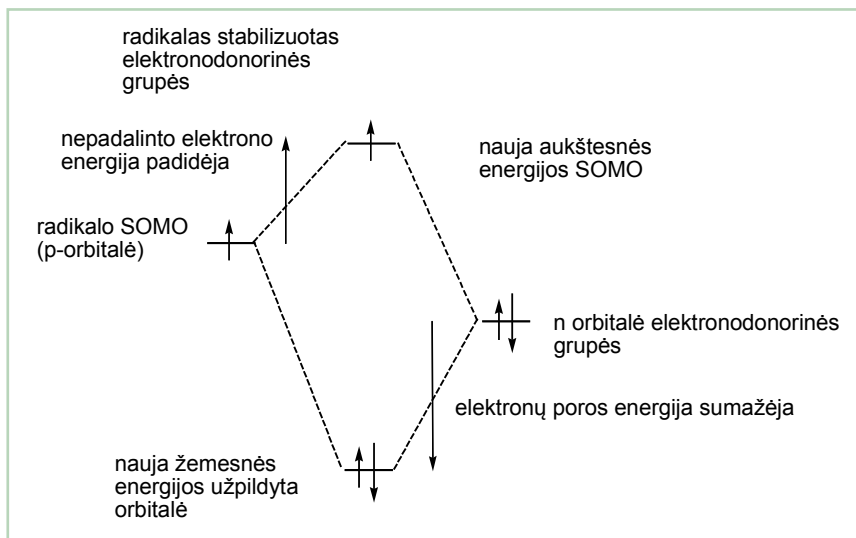
t. y. alkenas, kuriame šalia dvigubo ryšio yra elektronoakceptorinės grupės –CN, –CO₂Me, COMe.

Pvz., cikloheksiljodido reakcijų su tokiais alkenais greitis yra 10³–10⁴ kartų didesnis nei reakcijoje su 1-heksenu. Produktų išeigos taip pat paprastai yra daug geresnės, kai naudojami elektrofiliniai alkenai (4.20 schema).

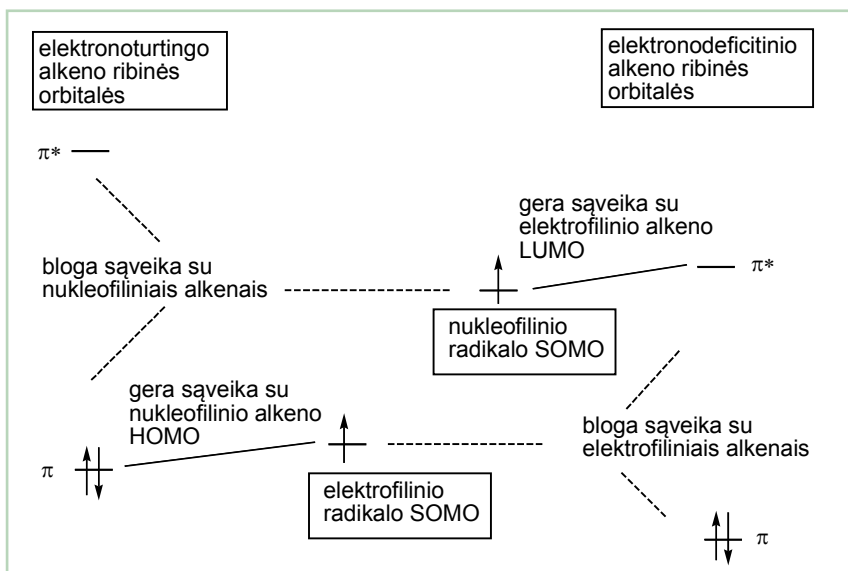


Norint tai paaiškinti reikia panagrinėti radikalų struktūrą ir SOMO energijas. Žinome, kad tiek elektronoakceptorinės, tiek elektronodonorinės grupės stabilizuoja radikalus. Elektronoakceptorinės grupės mažina SOMO energiją, o elektronodonorinės – didina. Mažesnės energijos SOMO stengiasi prijungti elektroną, o ne atiduoti; taigi radikalai, kai greta yra elektronoakceptorinės grupės, yra elektrofiliniai. Aukštesnės energijos SOMO stengiasi labiau atsikratyti negu priimti elektroną; taigi radikalai su greta esančiomis elektronodonorinėmis grupėmis yra nukleofiliniai.

Taigi, alkilradikalai, kaip santykinai nukleofiliniai, geriau reaguos su elektrofiliniais alkenais negu su nukleofiliniais (su nepakeistais, arba su elektronodonorinėmis grupėmis) alkenais. Ir atvirkščiai, radikalai, turintys elektronoakceptorines grupes, blogiau reaguos su elektrofiliniais alkenais. Tai paaiškina faktą, kodėl abu



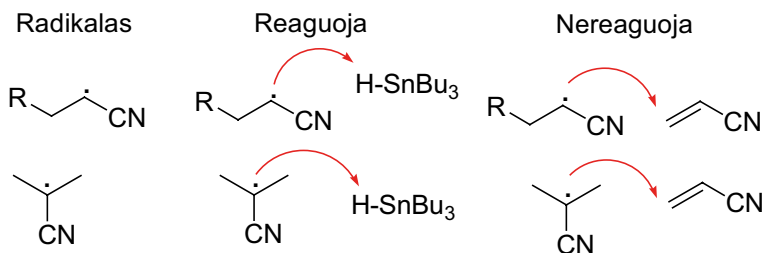
4.3 pav.



4.4 pav.

radikalai – tiek produkto, tiek ir radikalas, gautas skylant AIBN – pasirenka reakciją

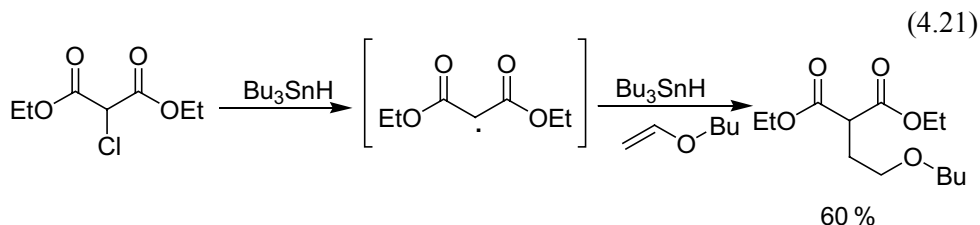
su Bu_3SnH , o ne su akrilonitrilu. Šie radikalai yra elektrofiliniai, todėl reakcija su elektronodeficitiniu alkenų vyksta lėtai.



4.6.3. Elektrofiliniai radikalai

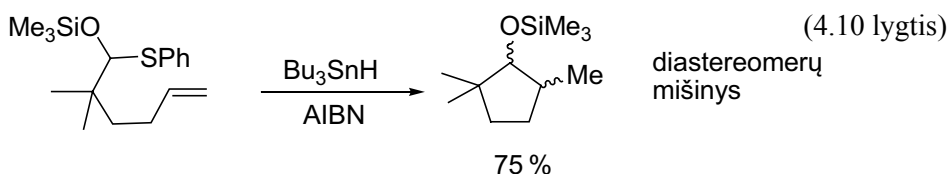
Iš to, kas pasakyta, galima manyti, kad malono rūgšties esterio radikalas jungsis ne su elektrofiliniais, bet su nukleofiliniais alkenais, tokiais kaip vinileteriai. Atkreipkite dėmesį, kad radikalo generavimui galima naudoti atitinkamą chlordinį, kai tuo tarpu gaunant nukleofilinius radikalus reikia naudoti jodidus arba bromidus.

Chlormalonatas lengvai reaguoja su tributilalavo hidridu dėl to, kad gaunamas labai stabilus malono rūgšties esterio radikalas (4.21 schema).

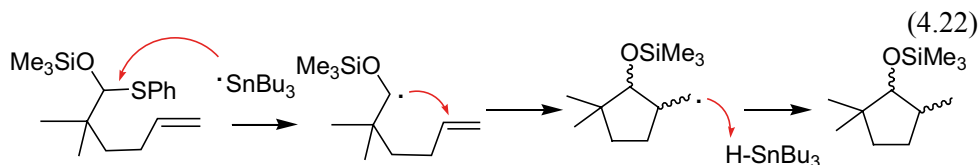


4.6.4. Ciklizacijos reakcijos

Intramolekulinės radikalinės reakcijos yra efektyvesnės negu intermolekulinės. Be to, yra keletas skirtumų atliekant inter- ir intramolekulines radikalines reakcijas. Kaip matėme, atliekant intermolekulines reakcijas reikia prisilaikyti kai kurių reikalavimų: alkenas turi būti elektrofilinis ir reakcijos mišinys jo turi būti perteklius; pradinė medžiaga, iš kurios gaunamas radikalas, turi turėti silpną C–Hal ryšį (C–Br, C–I). Atliekant intramolekulines analogiškas reakcijas, reikalavimai nėra tokie griežti. Pavyzdžiui, žemiau pateikta reakcija vyksta lengvai (4.10 lygtis).

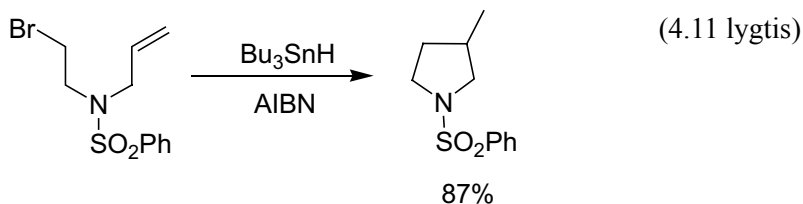


Dvigubasis ryšys molekuleje nėra aktyvuotas: faktiškai jis yra nukleofilinis, tačiau reakcija vis tiek vyksta, nors radikalas taip pat turi elektronodonorinį pakaitą. Ryšys C–S, kuris yra nutraukiamas, taip pat yra santykinai stiprus, bet produktas gaunamas pakankamai didele išeiga (4.22 schema).

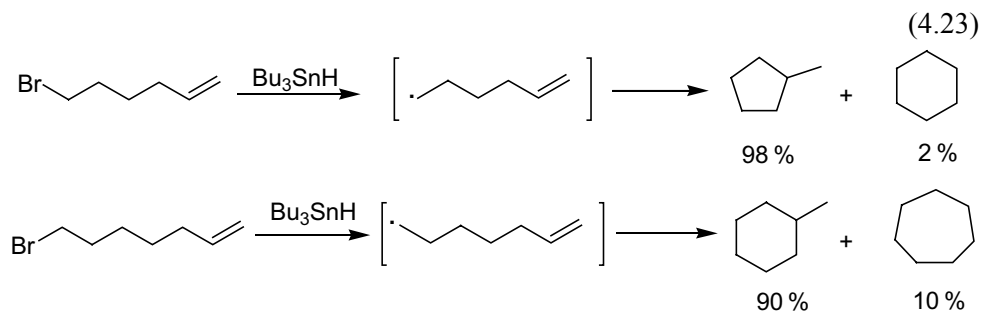


Reakcija vyksta lengvai, matomai, dėl to, kad penkianario žiedo susidarymas yra labai palankus procesas. Kad *intermolekulinė* radikalinė reakcija vyktų sėkmingai, reikia palaikyti didelę alkeno, kuris suriša susidariusį alkilradikalą, koncentraciją.

ciją. Intramolekulinėje reakcijoje dvigubas ryšys yra visada arti radikalo, ir ciklizacijos reakcija vyksta nepaprastai lengvai (4.11 lygtis).



Yra įmanoma gauti ir didesnius ciklus. Tačiau reikia atsiminti, kad mažesni ciklai, išskyrus trinarį ir keturnarį, susidaro lengviau nei didesni. Radikalinės reakcijos, susidarant ciklopropano ir ciklobutano dariniams, nevyksta arba vyksta labai sunkiai. Jei toje pačioje reakcijoje gali susidaryti cikliniai junginiai su mažesniu ir didesniu ciklu, mažesnio ciklo produktas visada dominuoja (4.23 schema).

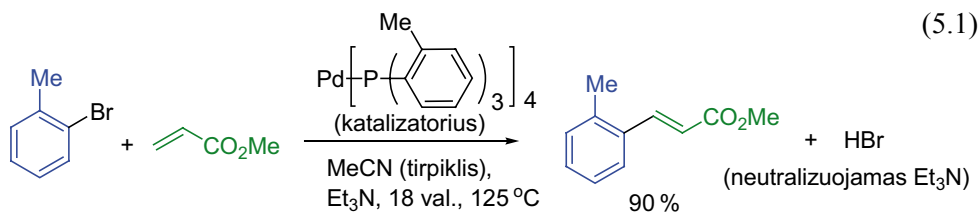


5.

PALADŽIO(0) JUNGINIAI – ORGANINIŲ REAKCIJŲ KATALIZATORIAI

Paladis(0) ir jo junginiai yra bene plačiausiai šiuo metu naudojamas pereinamasis metalas katalitinėse reakcijose tiek pramonėje, tiek ir laboratorijose. Tą apsprendė didelė organinių reakcijų įvairovė, kuriose susidaro C–C, C–N, C–O, C–S ir kiti ryšiai bei kuriose yra toleruojamos daugelis reaktingų funkcinių grupių. Dažnai puikus yra šių reakcijų regio- ir chemoselektyvumas bei įprastos jų atlikimo sąlygos. Be to, pats paladis yra netoksiškas ir pigesnis nei platina, rodis ar osmis. Daugelio sudėtingų molekulių sintezė šiuo metu neapsieina be homogeninės paladžio(0) katalizės.

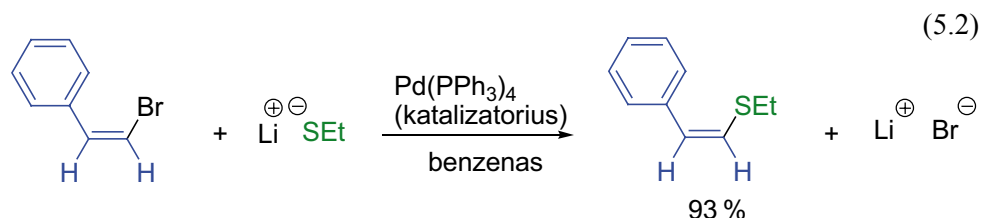
Reagentai ir kompleksai, kurių sudėtyje yra pereinamieji metalai, yra svarbūs šiuolaikinėje organinėje chemijoje. Jų įtakoje lengvai vyksta reakcijos, kurias anksčiau, atrodo, išvis neįmanoma atlikti. Yra žinoma, kad aril- ir vinilhalogenidai nedalyvauja nukleofilinio pakeitimo S_N1 ir S_N2 reakcijose. Tačiau kai kurios reakcijos, iš pirmo žvilgsnio labai panašios į nukleofilinio pakeitimo reakcijas, vyksta dalyvaujant pereinamųjų metalų junginiams.



Tai vadinama Hecko reakcija (detaliau yra nagrinėjama 5.7 skyriuje). Jos metu susidaro C–C ryšys. Išoriškai atrodo, kad tai nukleofilinio pakeitimo aromatiniam žiede reakcija (5.1 schema). Tačiau ši reakcija nevyksta be paladžio katalizatoriaus, kurio reikia tik apie 1 mol%.

Kitame pavyzdyje vinilinė bromgrupė pakeičiame tiolato anijonu. Iš pirmo žvilgsnio taip pat atrodo, kad tai nukleofilinio pakeitimo reakcija (5.2 schema). Tačiau ši reakcija taip pat be katalizatoriaus nevyksta. Be to, reakcijos metu yra

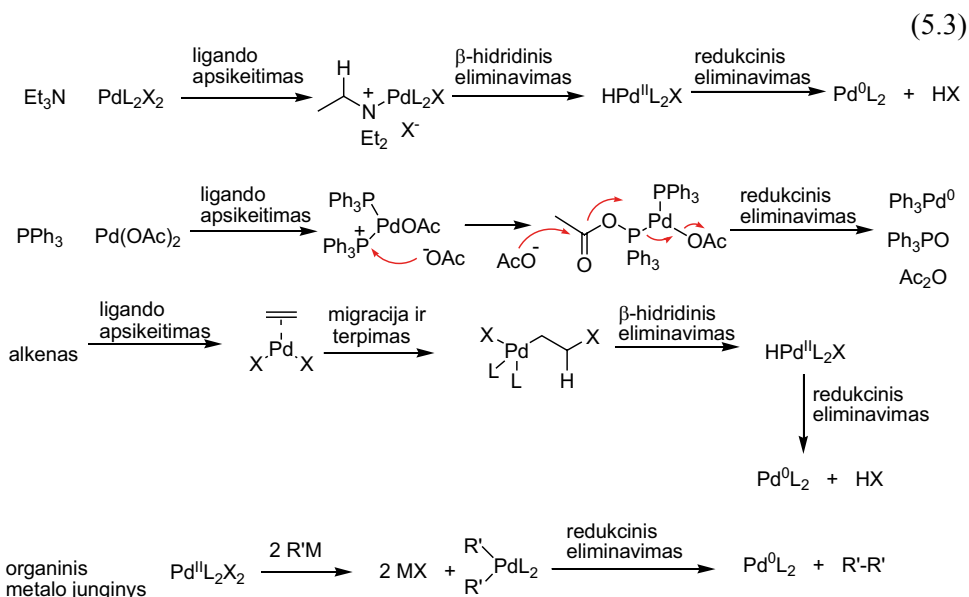
išlaikoma dvigubojų ryšio konfigūracija alkene. Šios reakcijos mechanizmas taip pat skiriasi nuo nukleofilinio pakeitimo reakcijų mechanizmo.



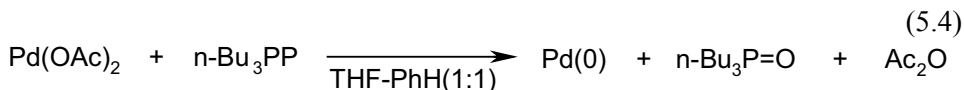
Dabartiniu metu pereinamųjų metalų organinė chemija yra tiek išvystyta, kad net pramonėje šiais metalais katalizuojamos reakcijos daugeliu atvejų yra rutininiai procesai. Didelę reikšmę katalizatorių savybėms turi ligandai. Jie dažnai apsprendžia pereinamųjų metalų kompleksų stabilumą ir aktyvumą. Stabilumas reakcijos metu paprastai yra katalizatoriaus trūkumas, nes mažina aktyvumą. Idealus katalizatorius yra kompleksas, kuris stabilus įprastomis sąlygomis, kurį galima laikyti pakankamai ilgą laiką ir kuris tampa aktyvus tirpale.

5.1. Paladžio junginiai, kompleksai ir ligandai, naudojami organinėje sintezėje

Organinėje sintezėje yra naudojamos dvi paladžio junginių rūšys. Tai Pd(II) druskos ir Pd(0) kompleksai. Pd(II) junginiai gali būti naudojami arba kaip stochiometriniai reagentai, arba kaip katalizatoriai. Pd(0) kompleksai – kaip katalizatoriai. Tokie Pd(II) junginiai kaip PdCl₂, Pd(OAc)₂ ir Pd(acac)₂ yra komerciškai prieinami. Tai stabilūs junginiai ir dažnai naudojami kaip universalūs stochiometriniai oksidatoriai arba kaip Pd(0) kompleksų pirmtakai. PdCl₂ yra sunkiai tirpus vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Jis tirpus praskiestuose HCl tirpaluose. Organiniuose tirpaluose yra tirpūs kai kurie jo kompleksai, pvz., PdCl₂(PhCN)₂. Pd(OAc)₂ yra stabilus ir tirpus organiniuose tirpikliuose. Jis gali būti gautas tirpinant metalinį paladžį acto rūgštyje, turinčioje azoto rūgštis. Todėl šis reagentas gali būti užterštas nitrato jonais. Negrynas paladžio acetatas linkęs polimerizuotis, ir tai atsiliepia jo tirpumui organiniuose tirpikliuose. Tokiais atvejais paladžio acetatas gryninamas ištirpinant jį karštame benzene ir, nufiltravus netirpias priemaišas, benzeną koncentruojant. Pd(II) druskos yra naudojamos Pd(0) kompleksams gauti. Pvz., PdCl₂(PPh₃)₂ gali būti redukuotas iki Pd(PPh₃)₄ su *i*-Bu₂AlH, BuLi ir vandeniniu KOH. Ypač svarbu, kad paladžio acetatas yra lengvai redukuojamas iki Pd(0) kompleksų *in situ* trifenilfosfinu, trietilaminu, CO, alkoholiais, organiniais metalų junginiais ar net alkenais (5.3 schema). Esant fosfininių ligandų jis redukuojasi iki Pd(0)(PR₃)_{*n*} junginių. Tai leidžia gauti Pd(0) kompleksus *in situ*, t. y. reakcijos metu.

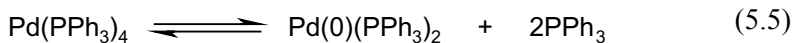


Ypač aktyvus Pd(0) katalizatorius gali būti gautas redukuojant Pd(OAc)₂ ar Pd(acac)₂ n-Bu₃P tetrahidrofurano–benzeno mišinyje (1:1) (5.4 schema).



Gaunamas Pd(0) be fosfaninių ligandų. Jis labai aktyvus, tačiau nestabilus. Taip gautas Pd(0) katalizatorius turi būti naudojamas tuojau pat, nes jau po 30 min., jeigu nepridedama jokio substrato, pradeda skirtis juodi Pd milteliai.

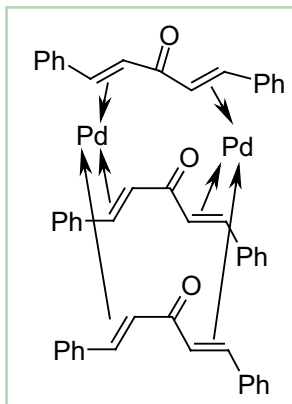
Pd(0) yra d¹⁰ elementas ir turi keturias koordinacines vietas. Komerciškai prieinami yra du jo kompleksai. Pd(PPh₃)₄ – jautrūs šviesai, nestabilūs ore, gelsvai žali kristalai. Tai koordinaciškai prisotintas Pd(0) kompleksas. Jis gali būti gaunamas redukuojant PdCl₂(PPh₃)₂, esant Ph₃P, įvairiais redukuojančiais reagentais, pvz., hidrazinu, šarminių metalų alkoholiatais. Tirpale jis disocijuoja į koordinaciškai nesotų Pd(0) 14 elektronų kompleksą (5.5 schema).



Kartais Pd(PPh₃)₄ yra per mažai aktyvus katalizatorius dėl per daug prisijungusių steriškai didelių fosfaninių ligandų. Tai trukdo kai kuriems reagentams koordinuotis su paladžiu.

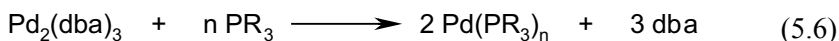
Kitas komerciškai prieinamas Pd(0) kompleksas yra Pd₂(dba)₃. Tai ore stabilus kompleksas, gaunamas iš PdCl₂ ir dba. Gaminant šį katalizatorių pirmiausia susidaro Pd(dba)₂, kuris kristalinasi iš chloroformo Pd₂(dba)₃-dba formoje. Abu kompleksai – Pd₂(dba)₃ ir Pd(dba)₂ – yra tos pačios prigimties. Viena dba molekulė junginyje

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ -dba nėra koordinuota su paladžiu ir lengvai yra pakeičiama CHCl_3 molekulė gryninimo metu, susidarant $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-CHCl}_3$. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ komplekse dba elgiasi kaip du monodentatiniai ligandai, sudarydami 16 elektronų kompleksą (5.1 pav.).



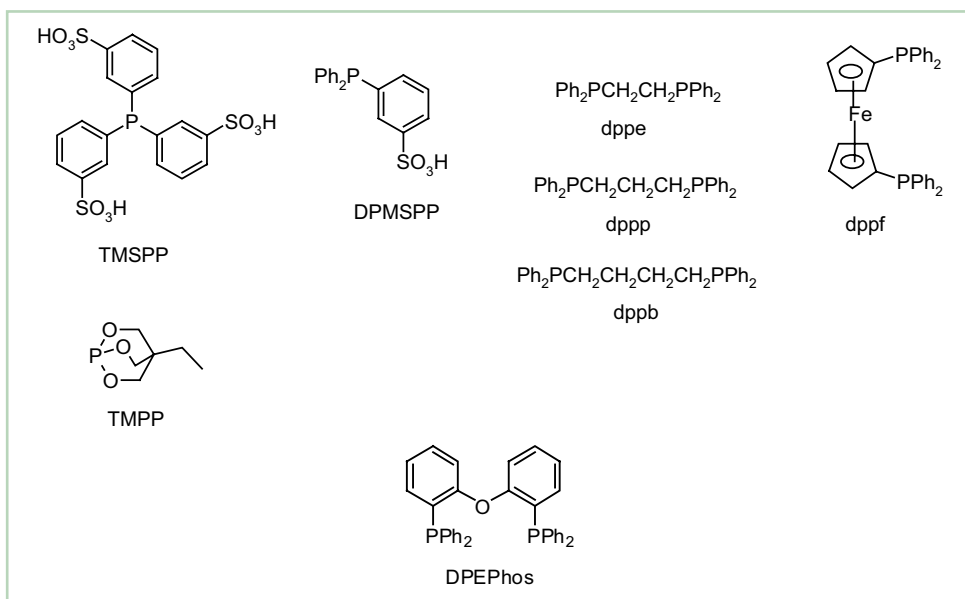
5.1 pav.

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, pridėjus fosfaninių ligandų, virsta PdL_n (L – dažniausiai fosfaninis ligandas) ligandų apsikeitimo reakcijoje (5.6 schema). Kai kuriose reakcijose $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ yra aktyvus katalizatorius ir be fosfinų.



Svarbu turėti galvoje, kad Pd santykis su fosfaniniu ligandu gali turėti esminę įtaką reakcijos kryptčiai ir greičiui. dba yra monodentatinis ligandas, ir jis gali inhibuoti steriškai ekranuotų olefinų dvigubųjų ryšių koordinavimąsi su katalizatoriumi. Tokiu atveju katalizinė reakcija nevyksta, ir rekomenduojama paruošti katalizatorių iš $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ir atitinkamo kiekio fosfano. Paladis ant anglies (Pd/C), esant PPh_3 , taip pat yra aktyvus katalizatorius, pagal aktyvumą panašus į $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

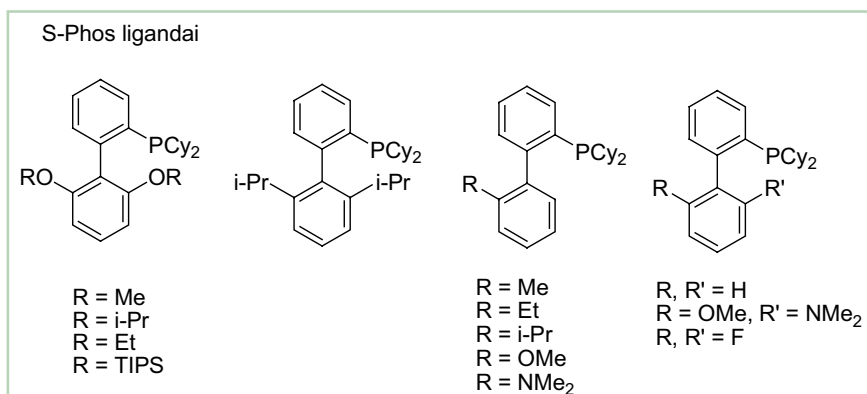
Iš ligandų paladžio kompleksams sudaryti plačiausiai naudojamas PPh_3 . Tačiau kartais reakcijoms sėkmingai atlikti reikalingi elektronodonoriškesni ligandai. Tada gali būti naudojami alkilfosfanai, pvz., $n\text{-Bu}_3\text{P}$ ir tricikloheksilfosfanai, arba aromatiniai fosfanai, turintys elektronodonorines grupes benzeno žieduose, pvz., tri(2,4,6-trimetoksifenil)fosfanai (TTMPP) ir tri(2,6-dimetoksifenil)fosfanai (TDMPP). Šie ligandai pagreitina oksidacinio prisijungimo reakciją. Sulfoninti trifenilfosfanai, pvz., tri(*m*-sulfofenil)fosfanai (TMSPP) ir difenil(*m*-sulfofenil)fosfanai (DPMSPP), yra vandenyje tirpūs ligandai (5.2 pav.). Jie perneša paladį į vandeniinę terpę, ir katalitinės reakcijos gali būti atliekamos vandeniniuose tirpaluose. Kai kurie bidentatiniai fosfinai, kaip dppe, dppp, dppb, taip pat yra labai svarbūs kai kuriose reakcijose. Charakteringą tik jam reakingumą turi ir feroceno bidentatinis fosfanai dppf.



5.2 pav.

Fosfitai, tokie kaip triizopropil- ir trifenilfosfitas, yra silpnesni elektronodonorai, lyginant su atitinkamais fosfanais. Tačiau jie kartais naudojami reakcijose kaip turintys didesnę π -akceptuojantį sugebėjimą. Ciklinis fosfitas, pvz., 4-etil-2,4,7-trioksa-1-fosfabiciklo[2.2.2]oktanas (TMPP), kuris yra daug mažiau steriškai ekranuotas, kai kuriuose reakcijose rodo pakankamai didelį aktyvumą.

Pd(0) katalizuojamose amininimo, Suzuki ir kitose reakcijose neblogi rezultatai yra gaunami naudojant vadinamus S-Phos ligandus (5.3 pav.). Tai monodentatiniai bifenilo fragmentą turintys fosfaniniai ligandai, kuriuose bifenilo 2' ir/ar 6' padėtyse yra įvairius elektroninius bei sterinius efektus turintys pakaitai.



5.3 pav.

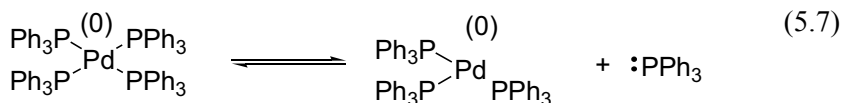
Fosfanų vaidmuo reakcijose nėra iki galo aiškus, ir nelabai galima numatyti jų panaudojimo efektyvumo. Todėl ieškant optimalių katalitinės reakcijos sąlygų, yra naudinga ištirti daugelio ligandų, kurie turi skirtingus sterinius efektus bei skirtingas elektronodonorines savybes, įtaką konkrečios reakcijos rezultatams.

Atlikus katalitines reakcijas, paladį dėl jo brangumo tikslinga regeneruoti. Jis gali būti išskirtas, pavyzdžiui, netirpaus komplekso su dimetilglioksimu pavidalu. Naudojant vandenyje tirpius fosfanus, katalizatorius visada pasilieka vandeniniame sluoksnyje, iš kurio jį galima pervesti į organinį tirpiklį ir pakartotinai panaudoti.

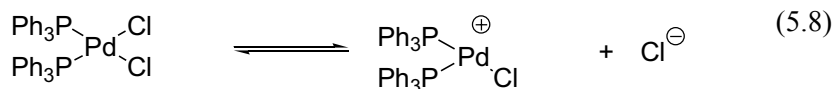
Kaip matyti iš pateiktų pavyzdžių, pereinamųjų metalų chemijoje visi ligandai yra Liuiso bazės. Tai yra ligandai yra elektronų donoriai. Ligandus galima suskirstyti į dvi grupes. Tokie ligandai, kurie palikdami Pd kompleksą pasiima su savimi elektronų porą ir tampa neutralia molekule, vadinami L-ligandais. Pvz., Pd(PPh₃)₄ kompleksui disocijuojant susidaro :PPh₃ neutrali molekulė. Taigi trifenilfosfanas yra L-ligandas (5.7 schema).

Kita ligandų grupė vadinama X-ligandais. Tai tokie ligandai, kurie palikdami kompleksą virsta neigiamai įkrautais jonais – anijonais. Pvz., disocijuojant Pd(PPh₃)₂Cl₂ chlorligandas pasiima ryšio elektronus ir virsta chlorido jonu Cl⁻.

Ligandų klasifikavimas yra svarbus nustatant pereinamojo metalo formalųjį krūvį. Yra žinoma, kad L-ligandų ryšio su metalu elektronai pilnai priklauso ligandui. Taigi atskylant tokiam ligandui, metalo formalusis krūvis nekinta.



X-ligandų ryšio su metalu elektronai priklauso ir metalui, ir ligandui, t. y. vienas elektronas yra formaliai metalo, ir vienas X-ligando. Disocijuojant X-ligandas pasiima abu ryšio elektronus, virsdamas anijonu (5.8 schema). Todėl metalo atomas įgauna teigiamą formalųjį krūvį:



Toks ligandų skirstymas yra patogus, tačiau reikia turėti galvoje, kad abiejų grupių ligandų ryšiai su metalu yra kovalentiniai, ir kuriam ligandui metalas atiduoda elektronus disocijuojant priklauso nuo ryšio tipo, metalo ir ligando prigimties.

Kai kurie ligandai gali būti mišrūs. Pvz., ciklopentadienilo anijonas yra L₂X ligandas (5.4 pav.). Ciklopentadienilo (Cp) anijonas duoda metalui 6 elektronus, sudarydamas tris ryšius. Disocijuojant vienam ryšiui, Cp paima vieną elektroną iš metalo ir virsta anijonu. Kiti 4 Cp elektronai dalyvauja susidarant ryšiams, kaip su L-ligandu.



5.4 pav.

Tačiau yra žinoma, kad visi elektronai ciklopentadienilo anijone yra vienodi ir sudaro aromatinę sistemą. Taigi „L“ ir „X“ ryšio charakteris yra pasiskirstęs vienodai tarp visų 5 C atomų, t. y. kiekvienas C atomas turi 20 % X-tipo ryšį ($5 \times 0,20 = 1$ X-tipo ryšys) ir 40 % L-tipo ryšį ($5 \times 0,4 = 2$ L-tipo ryšiai).

5.1 lentelėje yra pateikta įvairios ligandų klasės ir elektronų skaičius, kuriuos jie atiduoda metalui, taip pat priskyrimas ligandų grupei. Tokie anijonai, kaip halogenido, cianido, alkoksido, hidrido ir alkilanijonai atiduoda metalui po du elektronus. Taip pat po du elektronus atiduoda ir tokie neutralūs ligandai, kaip fosfinai, aminorai, eteriai, sulfidai, anglies monoksidas, nitrilai ir izonitrilai. Nesotieji ligandai gali atiduoti iki aštuonių elektronų ir gali būti neutralūs arba turėti neigiamą krūvį.

5.1 lentelė

Ligandai	Hapto skaičius	Formalus krūvis	Atiduodamų elektronų skaičius	Ligando rūšis
Anijoniniai ligandai				
Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OR^- , H^- , $\text{R}^-(\text{alkil})$, Ar	η^1	-1	2	X
Neutralūs donoriniai ligandai				
R_3P , R_3N , R-O-R , R-S-R , CO , R-CN , R-N=C	η^1	0	2	L
Nesotieji σ- arba π-donoriniai ligandai				
Aril-, σ -alil-	η^1	-1	2	X
Olefinai	η^2	0	2	L
π -alilkatijonas	η^3	+1	2	L
π -alilanijonas	η^3	-1	4	LX
Konjuguotas dienas	η^4	0	4	L_2
Dienil-, ciklopentadienil- (anijonai) (Cp)	η^5	-1	6	L_2X
Arenai, trienai	η^6	0	6	L
Trienil-, cikloheptatrienil- (anijonai)	η^7	-1	8	L_3X

5.2. Metalų oksidacijos laipsnis kompleksuose

Metalo oksidacijos laipsnis kompleksuose yra lygus ryšių su X-ligandais skaičiui plus krūviui ant atomo. Pvz., neutraliame komplekse $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ yra 2 X-ligandai. Tai chloro atomai. Kadangi kompleksas yra neutralus, tai krūvis ant paladžio yra lygus 0.

Taigi Pd oksidacijos laipsnis = 2 (du ryšiai su X-ligandais) + 0 (krūvis ant Pd komplekse) = +2. Oksidacijos laipsnis paprastai nurodomas romėniškais skaičiais: $\text{Pd}(\text{II})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.

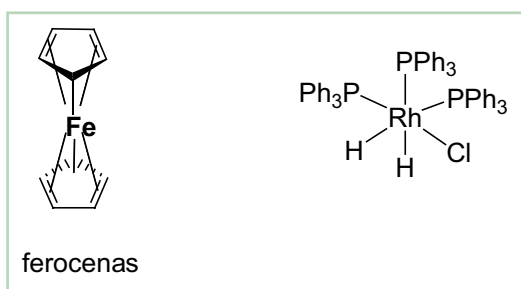
$[\text{Pt}(\text{Cl}_6)]^{2-}$: Pt oks. laipsnis = 6 (šeši ryšiai su X-ligandais) + (-2) (krūvis ant platinos atomo komplekse) = +4. Tai yra heksachlorplatinatas(IV).

Reikia nepamiršti, kad krūvis ant atomo ir oksidacijos laipsnis yra skirtingi dalykai bei kad L-ligandai neturi įtakos metalo oksidacijos laipsniui.

5.3. Kompleksų d^n žymėjimas

Norint suprasti pagrindinės grupės elementų reakcijas, reikalinga žinoti okteto taisyklę ir nesuporuotų elektronų skaičių atome. Paprastai nesuporuoti valentiniai elektronai yra nurodomi labai tiksliai. Pereinamųjų metalų chemijoje taip pat yra labai svarbu, ar metalas turi nesuporuotus valentinius elektronus. Dažnai metalas turi gana daug nesuporuotų valentinių elektronų, todėl visus juos išbraižyti yra nepraktiška. Vietoj to naudojamas jų skaičius. Valentinių nesuporuotų elektronų skaičius yra skaičius n žymėjime d^n . Pvz., jei metalas komplekse turi 8 nesuporuotus valentinius elektronus, yra sakoma, kad tas kompleksas yra d^8 kompleksas. Norint apskaičiuoti, koks yra kompleksas, galima pasinaudoti paprasta formule:

n = neutralaus M valentinių elektronų skaičius – M oksidacijos laipsnis



5.5 pav.

Kokie yra 5.5 pav. pavaizduoti geležies ir rodžio d^n kompleksai? Pagal aukščiau pateiktas taisykles apskaičiuojamas Fe oksidacijos laipsnis. Jis turi du X-tipo

ryšius su dviem Cp ligandais. Komplexas yra neutralus, tad krūvis ant geležies yra lygus 0. O geležies oksidacijos laipsnis yra +2. Neutralus Fe atomas turi 8 valentinius elektronus (5.2 lentelė). Tokiu būdu $n = 8 - 2 = 6$. Taigi ferocenas yra d^6 kompleksas.

Rodžio komplekse krūvis ant Rh yra lygus 0. Rh yra susijungęs su trimis X-ligandais (H, H, Cl). Tad Rh oksidacijos laipsnis komplekse yra +3. Neutralus Rh atomas turi 9 valentinius elektronus (5.2 lentelė). Tokiu būdu $n = 9 - 3 = 6$. Taigi parodytas rodžio kompleksas taip pat yra d^6 kompleksas.

5.4. Kompleksų stabilumas. 18 ir 16 elektronų taisyklė

Pereinamųjų metalų kompleksų stabilumą galima nesunkiai įvertinti, naudojantis 18 elektronų taisykle. Pagal ją, stabiliaame metalo komplekse metalas turėtų turėti inertinių dujų konfigūraciją su 18 elektronų valentiniame sluoksnyje (pagrindinės grupės metalams – okteto taisyklė). Į elektronų, priklausančių metalui, skaičių įskaičiuojami elektronai, kuriuos metalas turi savo valentiniame sluoksnyje, ir elektronai, kuriuos duoda koordinuojantys su metalu ligandai. Reikalavimas 18 elektronų kyla iš to, kad pilnai turi būti užpildytos valentinio sluoksnio viena „s“, penkios „d“ ir trys „p“ orbitalės, kiekviena po 2 elektronus. 5.2 lentelėje galima rasti neutralaus metalo atomo valentinių elektronų skaičių, prieš jam prisijungiant ligandus.

5.2 lentelė

Grupė	IVB(4)	VB(5)	VIB(6)	VIIIB(7)	VIIIIB (8, 9 ir 10)			IA(11)
Valentinių elektronų skaičius	4	5	6	7	8	9	10	11
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Akivaizdu, kad metalams, esantiems kairėje lentelės pusėje, reikia daugiau elektronų norint pasiekti magiškąjį 18. Apskaičiuoti elektronus pereinamojo metalo komplekse galima pasinaudoti n elektronais d^n komplekse ir pridėti po du elektronus kiekvienam ligandui (šiuo atveju skaičiuojami ir L-ligandai, ir X-ligandai).

$$\text{Elektronų skaičius} = n + 2 \times (\text{visų ligandų skaičius})$$

Daugiklis 2 prieš ligandų skaičių atsiranda dėl to, kad kiekviename M ryšyje su ligandu yra du elektronai. O n , kaip jau žinome, yra nesuporuotų valentinių elektronų skaičius metalo. Taigi bendras priklausančių metalui elektronų skaičius yra jo nesuporuotų valentinių elektronų skaičius plus visų metalo ryšių elektronai.

Elektronų skaičių galima skaičiuoti ir kitais būdais:

$$\text{Elektronų skaičius} = \text{neutralaus M valentinių elektronų skaičius} - \text{M oks. l.} + 2 \times (\text{visų ligandų skaičius})$$

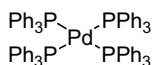
arba

$$\text{Elektronų skaičius} = \text{neutralaus M valentinių elektronų skaičius} - \text{krūvis ant M} - \text{X-ligandų skaičius} + 2 \times (\text{visų ligandų skaičius})$$

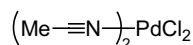
arba

$$\text{Elektronų skaičius} = \text{neutralaus M valentinių elektronų skaičius} - \text{krūvis ant M} + \text{X-ligandų skaičius} + 2 \times (\text{L-ligandų skaičius})$$

Pavyzdžiui, chromas sudaro stabilų kompleksą su benzeno, paimdamas iš jo 6 elektronus, ir su trimis anglies monoksido molekulėmis, iš kiekvienos jų paimdamas po 2 elektronus: $6 + 6 + 2 + 2 + 2 = 18$. Paladis, paimdamas iš keturių trifenilfosfino molekulėlių po 2 elektronus, taip pat tampa atomu su 18 elektronų: $10 + 2 + 2 + 2 + 2 = 18$.



d^{10} kompleksas



d^8 kompleksas

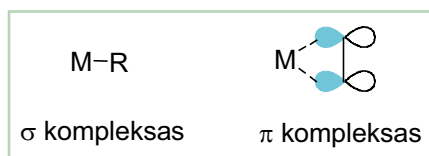
El. sk. = $10 + 2 \times 4 = 18$ elektronų kompleksas

El. sk. = $8 + 2 \times 4 = 16$ elektronų kompleksas

Tačiau yra ir išimčių iš „18 elektronų“ taisyklės. Kai kurie metalai, pvz., Ti, Zr, Ni, Pd ir Pt, sudaro stabilius 16 elektronų kompleksus. Kaip pavyzdys gali būti paladžio(II) 16 elektronų kompleksas su dviem chlorligandais ir dviem acetoneitrilo molekulėmis. Likusi laisva elektronų orbitalė gali būti pasiekama kitų ligandų, tas yra labai svarbu katalitinėse reakcijose.

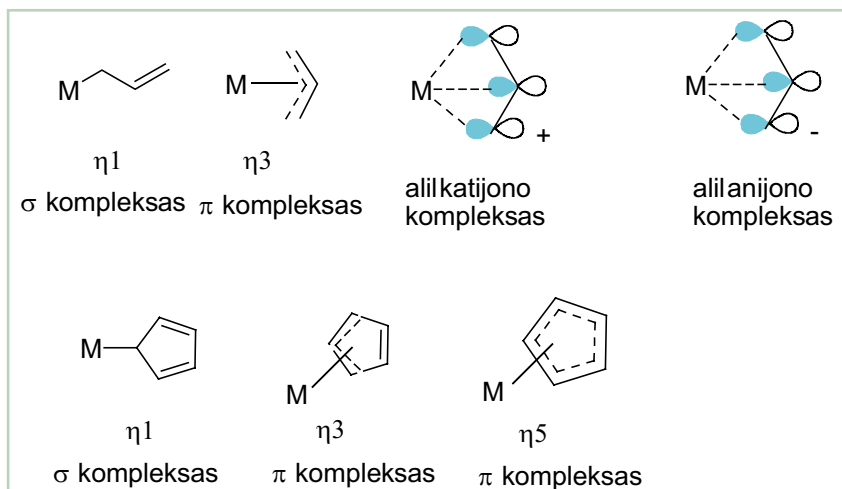
5.5. Ryšio prigimtis

Ligandai su metalu gali būti susijungę įvairiais būdais. Pereinamasis metalas gali turėti keletą ligandų, ir kiekvienas ligandas gali būti prisijungęs daugiau negu viena vieta. Tai turi įtakos ir ligando, ir metalo reakingumui, kadangi kiekvienas papildomas prisijungimo taškas reiškia, kad paduodama daugiau elektronų. Paprastai komplekse nurodomas skaičius atomų, susijungusių su metalu. Tai išreiškiama hapto skaičiumi η . Pavyzdžiui, paprastas Grinjaro reagentas yra η^1 (tariama „eta-vienas“ arba „monohapto“), kadangi Mg yra susijungęs tik su vienu anglies atomu. Metalo–alkeno kompleksas yra η^2 , nes abu alkeno anglies atomai yra vienodai įtraukti į ryšį su metalu (5.6 pav.).



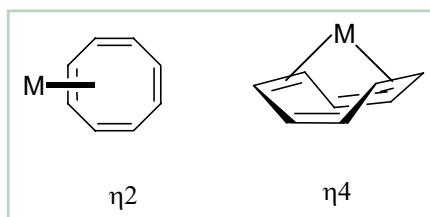
5.6 pav.

Abiejuose kompleksuose ryšys su metalu yra skirtingas. Pirmajame tarp metalo ir alkilgrupės yra paprastas σ ryšys, kaip pvz., Grinjaro reagente $R-MgBr$. Šio tipo kompleksai vadinami σ kompleksais. Alkeno komplekse ryšyje su metalu dalyvauja tik π ryšio dvi p orbitalės. Toks kompleksas vadinamas π kompleksu. Pažymėjimai yra ypač naudingi, kai tas pats ligandas gali sudaryti įvairius ryšius su metalu. Pavyzdžiui, alilligandai gali jungtis su metalu per σ ryšį, t. y. metalas tokiame komplekse bus susijungęs tik su vienu anglies atomu (η^1 σ -alilkompleksas), arba sudarys π kompleksą su visomis trimis alilfragmento orbitalėmis (η^3 π -alil). Jei alilkompleksas susidaro iš alilkatijono, ligandas turi 2 elektronus, jeigu susidaro iš alilanjono, ligandas turi 4 elektronus (5.7 pav.).



5.7 pav.

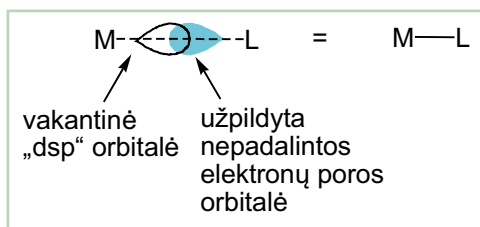
Neutralūs ligandai su metalu taip pat gali jungtis įvairiais būdais. Pavyzdžiui, ciklooktatetraenas (COT) gali sudaryti η^2 , η^4 , η^6 ir η^8 kompleksus, kurių reaktinumas yra skirtingas (5.8 pav.). Visi jie yra π kompleksai, metalas yra viršuje arba apačioje ciklooktatetraeno π elektroninės sistemos.



5.8 pav.

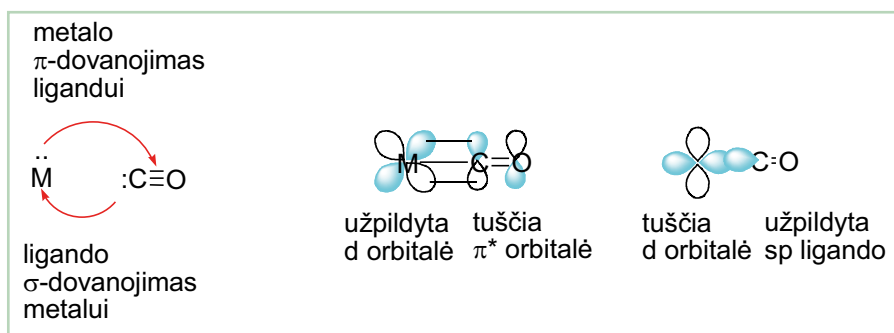
Kaip jau buvo minėta, norint nustatyti elektronų skaičių apie pereinamąjį metalą komplekse, metalo jono valentiniai elektronai yra sudedami su duodamų ligandų elektronų skaičiumi.

Dauguma ligandų turi nepadalintą elektronų porą sp^n tipo orbitaleje, kuri persiklodama su vakantine metalo „dsp“ orbitale, gauta iš vakantinių d, p ir s metalo orbitalių, sudaro dvielektroninį dvicentrį σ ryšį (5.9 pav.). Šio tipo ligandai padidina elektroninį tankį ant centrinio metalo atomo. Tai lyg ir donorinis-akceptorinis ryšys.



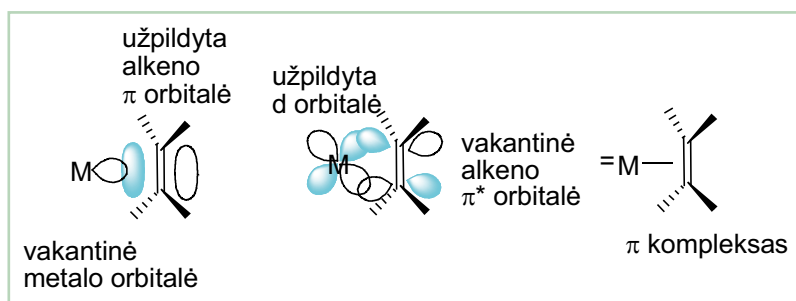
5.9 pav.

Metalą ir ligandą rišanti sąveika taip pat yra galima tarp užpildytos metalo d orbitalės ir atitinkamos simetrijos vakantinės ligando orbitalės, pavyzdžiui, π^* orbitalės. Tokia sąveika mažina elektroninį tankį ant metalo ir dar vadinama grįžtamoju ryšiu („back bonding“). Pavyzdys gali būti metalų karbonilai (5.10 pav.). Ligandas CO atiduoda savo nepadalintą elektronų porą ant anglies vakatinei metalo orbitalei, tuo tarpu metalas duoda elektronus anglies monoksido tuščiai žemesnės energijos π^* orbitalei. Tiesioginis tokio grįžtamojo ryšio patvirtinimas yra C–O ryšio ilgio padidėjimas.



5.10 pav.

Panaši sąveika atsiranda ir kai nesotusis ligandas, pavyzdžiui, alkenas, priartėja prie metalo. Užpildytos ligando π orbitalės susiriša su vakantinėmis metalo d orbitalėmis, o užpildytos metalo d orbitalės su vakantinėmis ligando π^* orbitalėmis (5.11 pav.). Rezultate susidaro π kompleksas, kuriame ryšys tarp metalo ir alkeno yra statmenas alkeno plokštumai. Ryšys turi ir σ , ir π charakterį.



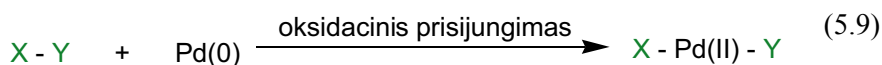
5.11 pav.

Tokia ligandų koordinacija su metalu labai pakeičia ligandų reakingumą, o tai ir yra organinių metalų junginių chemijos specifiškumas.

5.6. Katalizuojamų Pd(0) junginiais reakcijų pagrindinės stadijos

5.6.1. Oksidacinio prisijungimo reakcija

Terminas „oksidacinis“ organinių metalų junginių chemijoje suprantamas kitaip nei „oksidacijos“ terminas, naudojamas organinėje chemijoje. „Oksidacinis“ prisijungimas suprantamas kaip X–Y molekulės prisijungimas prie Pd(0), trūkstant kovalentiniui ryšiui tarp X ir Y ir susidarant dviems naujiems ryšiams (5.9 schema). Oksidacinis prisijungimas yra pirmoji katalitinės reakcijos stadija.



Du prieš tai nesuporuoti Pd elektronai dalyvauja ryšių sudaryme, ir Pd(0) virsta Pd(II). Tai panašu į Grinjaro reagentų susidarymo procesą. Pvz., šioje reakcijoje Mg(0) virsta Mg²⁺ (5.10 schema).

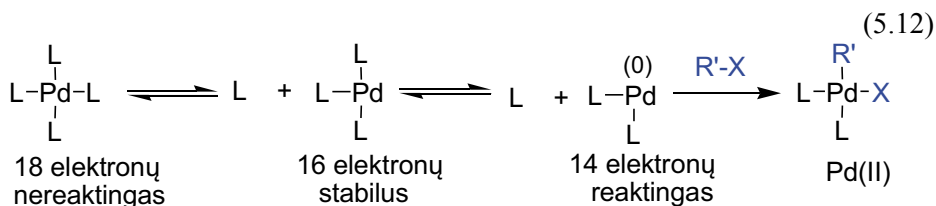


Oksidaciniu prisijungimu taip pat laikoma ir Pd(0) reakcija su H₂, t. y. H₂ oksiduoja Pd.



Įvairūs kovalentiniai ryšiai dalyvauja oksidacinio prisijungimo reakcijoje su Pd(0). Tai C–X (čia X = halogenas), C–O, H–H, C–H, Si–H, M–H, M–M (M – pagrindinės grupės metalai), H–X ryšiai. Taip pat N–H, X–X, O–H ir netgi kai kurie C–C ryšiai.

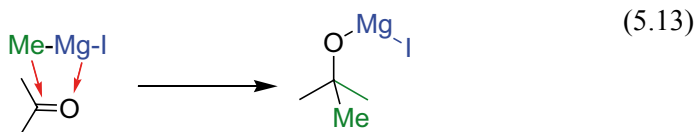
Dažniausiai stebima organinių halogenidų, kuriuose halogenas yra susijungęs su C(sp²) atomu, oksidacinio prisijungimo reakcija. Reakcijos greitis, priklausomai nuo halogeno prigimties, kinta taip: C–I > C–Br >> C–Cl >>> C–F. Tai yra susiję C–Hal ryšio stiprumu ir halogeno sugebėjimu atiduoti elektronus. Pvz., halogenbenzenuose C–Hal ryšio stiprumas yra toks: Ph–Cl (96 kcal/mol), Ph–Br (81 kcal/mol), Ph–I (65 kcal/mol), to pasekoje jodbenzenas yra reaktingiausias, o chlorbenzenas – mažiausiai reaktingas.



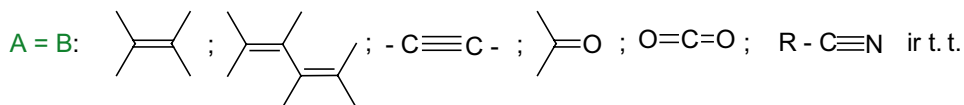
Tam, kad vyktų oksidacinio prisijungimo reakcija, sotusis (keturis ligandus turintis, 18 elektronų) Pd(0) kompleksas grįžtamai disocijuoja *in situ*, sudarydamas PdL₂ kompleksą, kuris lengvai dalyvauja oksidacinio prisijungimo reakcijoje (5.12 schema).

5.6.2. Įterpimo reakcija

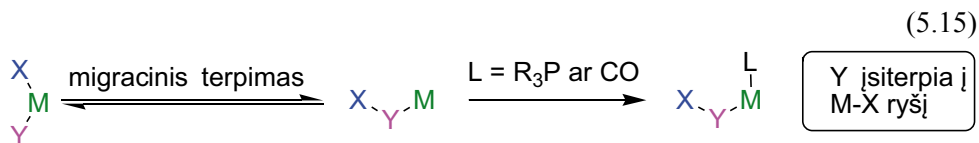
Grinjaro reagentų reakcija su karboniliniais junginiais gali būti laikoma kaip nesočiosios C=O grupės įterpimas į Mg–C ryšį (5.13).



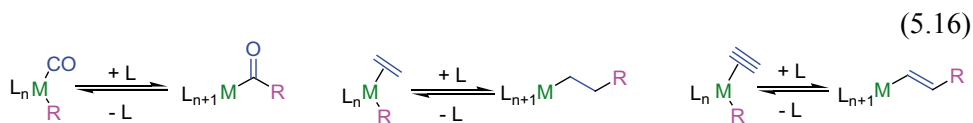
Panašiai galima traktuoti ir įvairių nesočiųjų ryšių įterpimą į Pd-C σ ryšį (5.14).



Du ligandai gali reaguoti tarpusavyje, susidarant naujam kompleksui. Tai vieno iš ligandų migracija nuo metalo prie kito ligando ir vieno iš ligandų įterpimas į kitą metalo–ligando ryšį. Toks procesas vadinamas migraciniu įterpimu. Įterpimo procesas yra grįžtamasis ir, jeigu metalas atskelia ligandą, visas įterpimo procesas gali būti skatinamas prisijungiant ekstra išoriniam ligandui (L), ir susidaro koordinaciškai sotusis kompleksas (5.15).



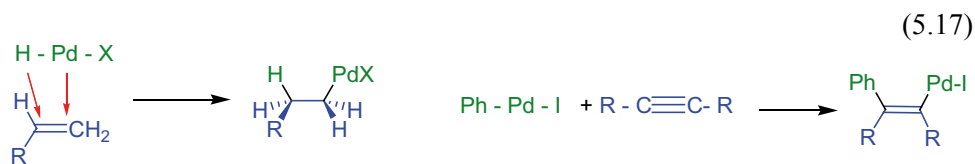
Migracinis įterpimas yra labai svarbus ir principinis susidarant ligando grandinei prieš eliminavimo stadiją. Įterpiamoji grupė turi būti nesoti, nes turi sugebėti sudaryti papildomus ryšius. Paprastais tokių grupių pavyzdžiais gali būti anglies monoksidas, alkenai, alkinai. Jie šioje stadijoje sudaro atitinkamus ryšius metalas–acil-, metalas–alkil- ir metalas–alkenil-. Vykstant migraciniam įterpimui, komplekso sotumo laipsnis mažėja (5.16). Todėl įterpimas yra skatinamas išorinių ligandų, kuriais paprasčiausiai gali būti anglies monoksido karbonilinimo reakcijos atveju (reakcija atliekama CO atmosferoje padidintame slėgyje) arba fosfino perteklius alkeno ar alkino įterpimo reakcijoje.



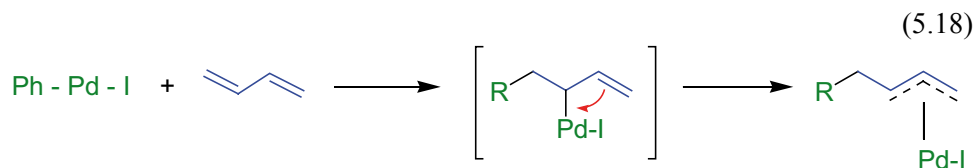
Įterpimo reakcija dar vadinama alkenų ir alkinų paladinimo reakcija. Įterpimas gali būti dvejopas: α,β - (arba 1,2-) ir α,α - (arba 1,1-) įterpimas.

Hidrido ligando migracija nuo Pd prie alkeno (alkeno įterpimo reakcija) ar dipakeistų alkinų įterpimas į Pd-C ryšį, susidarant atitinkamiems alkilpaladžio ar

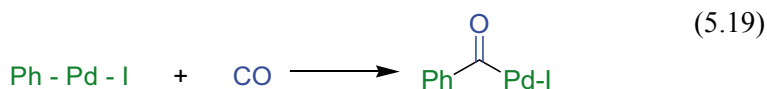
alkenilpaladžio kompleksams, yra tipiški α,β -įterpimo pavyzdžiai (5.17). Įterpimas vyksta *sin*-mechanizmu.



1,3-Butadieno įterpimas vyksta susidarant π -alilpaladžio kompleksui (5.18):

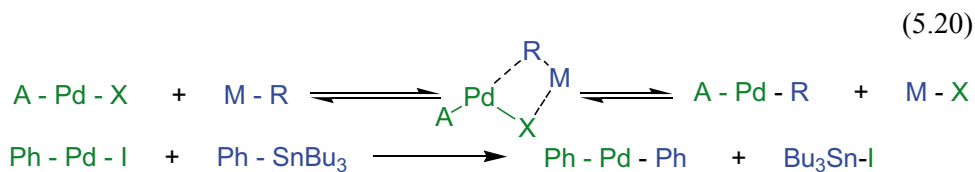


Anglies monoksido molekulės įterpimas yra α,α -įterpimo pavyzdys (5.19). Gaunami acilpaladžio kompleksai. Taip pat vyksta SO_2 , izonitrilų, karbenų įterpimo reakcijos.



5.6.3. Permetalavimo (transmetalavimo) reakcijos

Organiniai metalų junginiai M-R ir hidridai M-H (M – Mg, Zn, B, Sn, Si, Hg) reaguoja su A-Pd-X kompleksais, susidariusiais oksidacinio prisijungimo reakcijoje, ir organinio metalo junginio grupė R ar H yra perkeliama prie paladžio X apsikeitimo reakcijoje su R ar H (5.20).

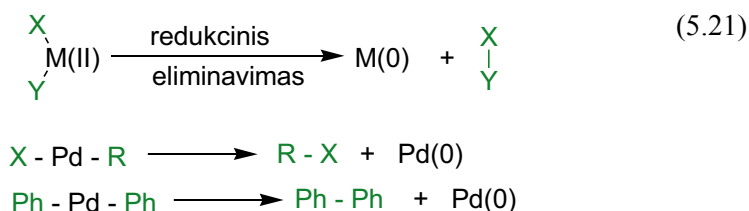


Pagrindinė reakcijos varomoji jėga yra dviejų metalų elektroneigiamumų skirtumas.

5.6.4. Katalizuojamų Pd(0) junginių reakcijų paskutinės stadijos

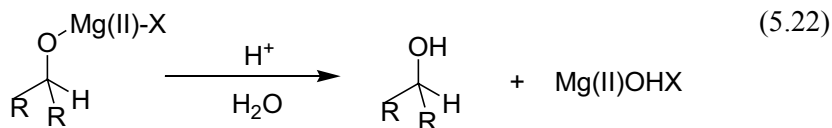
5.6.4.1. Redukcinio eliminavimo reakcija

Norint gauti organinius junginius, panaudojant organinių metalų junginių reakcijas, reikia galutinėje procesų stadijoje pašalinti ligandus nuo metalo. Neutralūs ligandai, tokie kaip alkenai, fosfanai, anglies monoksidas gali paprasčiausiai disocijuoti, jeigu mišinyje yra kitų ligandų. Tačiau pašalinti tuos ligandus, kurių elektronai yra bendri su metalu, yra sunkiau ir gali tekti naudoti specialias procedūras. Laimei, daugelis reakcijų, vykstančių prie pereinamųjų metalų, yra grįžtamos. Tokiu būdu, atvirkščias oksidaciniam prisijungimui procesas yra redukcinis eliminavimas, kuris suteikia paprastą galimybę išlaisvinti neutralią molekulę iš komplekso (5.21).

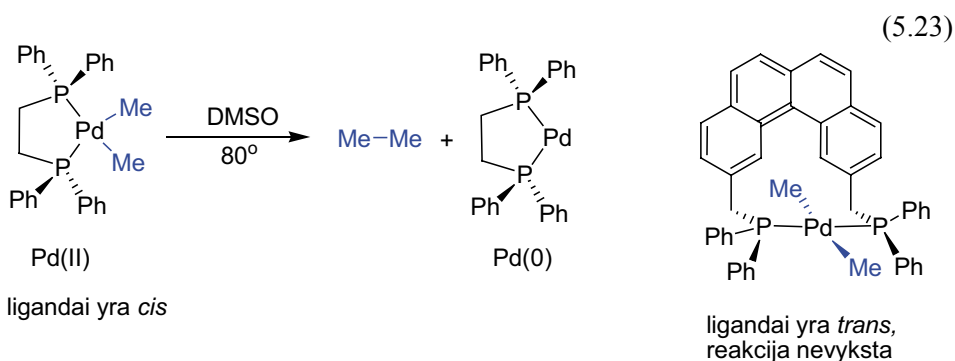


Redukcinio eliminavimo reakcijoje vyksta dviejų vienelektroninių ligandų atskilimas nuo Pd jiems susijungiant ir susidarant eliminavimo produktui. Šioje reakcijoje mažėja paladžio koordinacinis skaičius ir formalus oksidacijos laipsnis: Pd(II) virsta Pd(0), t. y. regeneruojamas Pd(0), kuris vėlgi gali dalyvauti oksidacinio prisijungimo reakcijoje.

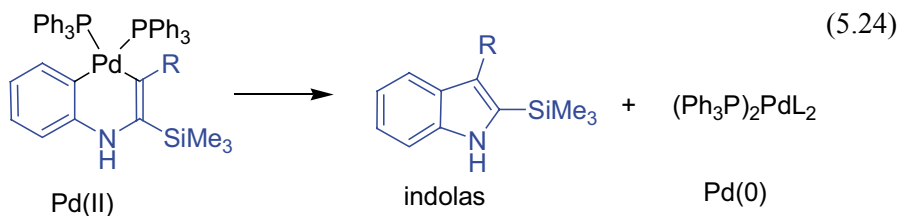
Grinjaro reagentuose eliminavimo reakcijoje nesusidaro Mg(0) (5.22), todėl naudojant magnio organinius junginius, reikia juos imti stochiometrinium santykiu.



Norint, kad lengvai vyktų redukcinio eliminavimo reakcija, ligandai turi būti *cis* orientuoti vienas kito atžvilgiu, kadangi eliminavimo procesas yra koncertinis. Pavyzdžiui, pirmajame komplekse metilgrupės yra *cis* kvadratiname plokščiame komplekse, ir šildant šį kompleksą dimetilsulfoksido nesunkiai vyksta redukcinio eliminavimo reakcija susidarant etanui. Kitame komplekse metilgrupės yra *trans* viena kitos atžvilgiu. Dėl šios priežasties redukcinio eliminavimo reakcija nevyksta (5.23).

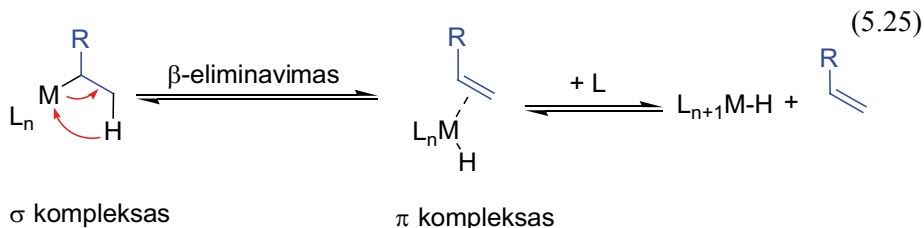


Iš tikrųjų, etano tokiu būdu niekas nesintetina, tačiau yra daugybė kitų ligandų, kurie susijungia redukcinio eliminavimo reakcijoje. Pavyzdžiui, indolo žiedo, sutinkamo įvairių gamtinių biologiškai aktyvių medžiagų sudėtyje, sintezė priklauso nuo paskutinės, redukcinio eliminavimo, stadijos. Pradiniame junginyje paladis turi du σ ryšius ir yra oksidacijos būvyje +2. Susidarius indolo žiedui, eliminuojamas Pd(0) kompleksas (5.24). Atkreipkite dėmesį, kad žymėjimas „L“ reiškia nežinomos fosfaninės struktūros ligandus.

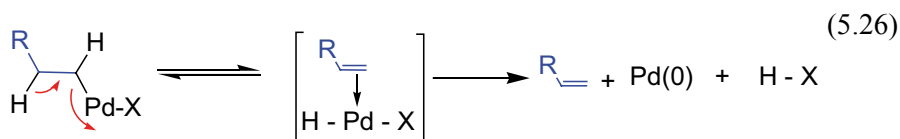


5.6.4.2. β -Vandenilio atomo eliminavimas

Kita paskutinės stadijos reakcija yra H–Pd–X *sin*-eliminavimas, atskylant H atomui nuo β -C atomo (5.25). Tai grįžtama reakcija hidrometalinimui. Ji vadinama β -hidrido eliminavimo reakcija arba tiesiog β -eliminavimu. Kad vyktų ši reakcija, metalas turi turėti laisvas koordinavimo vietas (pvz., 16 elektronų kompleksas), nes šios reakcijos metu didėja ligandų skaičius: susidaro alkeno π kompleksas. Metalas ir H atomas turi būti *sin* padėtyje vienas kito atžvilgiu. Kompleksas gali atpalaiduoti alkeno molekulę paprastoje ligandų apsikeitimo reakcijoje. Taigi β -eliminavimas yra svarbi stadija įvairiose pereinamųjų metalų katalizuojamose reakcijose.

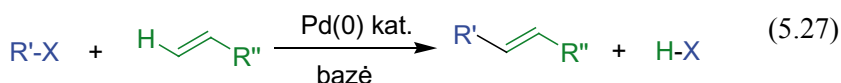


Kai vienas iš ligandų yra halogeno atomas, šią reakciją gali skatinti bazės, kurios suriša išsiskyrusį vandenilio halogenidą (5.26).

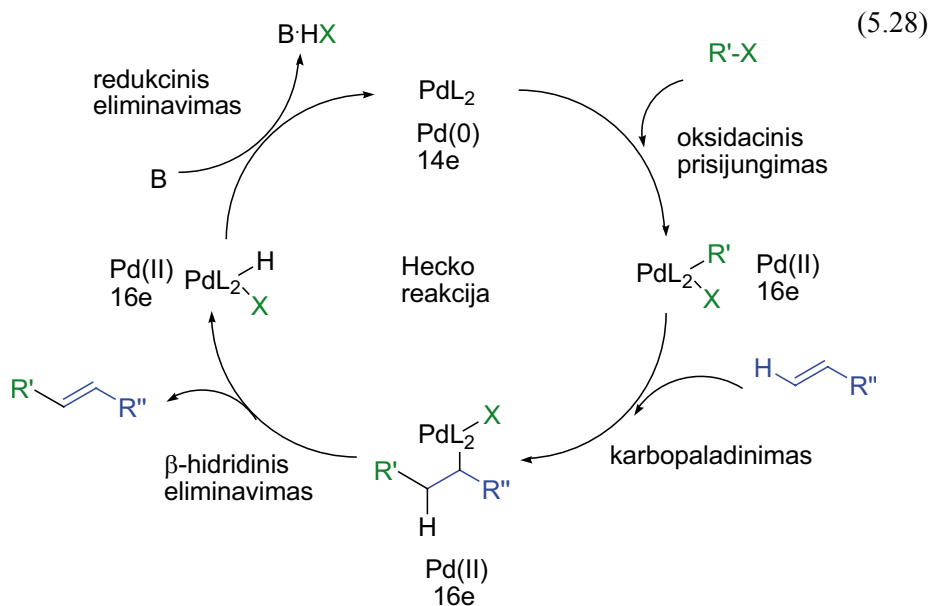


5.7. Hecko reakcija

Hecko reakcijoje susijungia halogenidas arba triflatas su alkenu (5.27). Višos aukščiau paminėtos stadijos sudaro vientisą katalitinį ciklą. Junginyje R'X yra aril-, vinil- arba bet kokia alkilgrupė, neturinti vandenilio atomo prie β-C(sp³) atomo. X gali būti halogenidas (Br arba I) arba triflatas (OSO₂CF₃). Alkenas gali būti mono- ar dipakeistas, gali būti elektronoturtingas, deficitinis ar neutralus. Dažnai naudojamos bazės yra trietilaminas, natrio acetatas ar vandeninis natrio karbonato tirpalas.

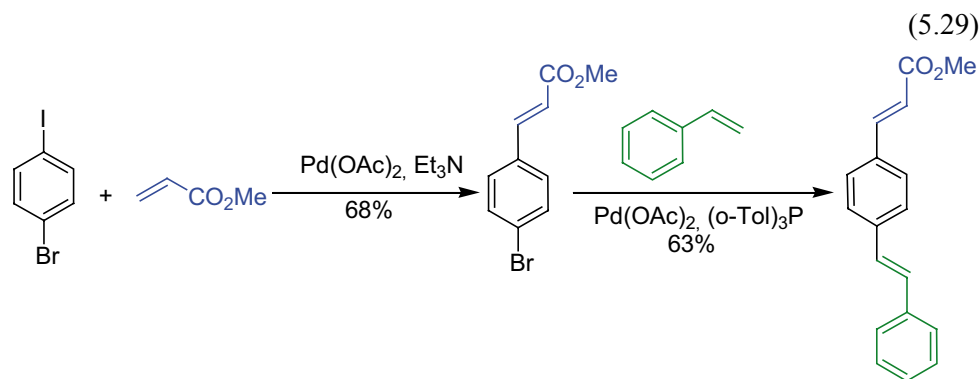


Hecko reakcija yra viena iš sintetiniu požiūriu naudingiausių reakcijų. Hecko reakcija – tai bene vienintelė reakcija, kai norimas rezultatas pasiekiamas išimtinai tik Pd katalize. Kiti pereinamieji metalai neduoda teigiamų rezultatų, gaunant atitinkamus produktus. Visas katalitinis ciklas atrodo taip:

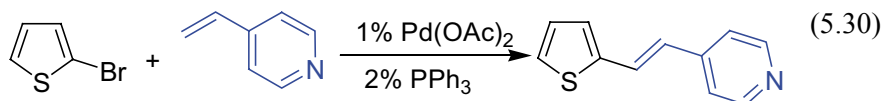


Regioselektyvumas įterpimo stadijoje priklauso nuo pakaitų sterinių ir elektroninių efektų. Prisijungimas vyksta paprastai prie steriškai mažiau ekranuoto C atomo alkene. β -hidridinis eliminavimas, kaip jau buvo minėta, vyksta kaip *sin*-eliminavimas. Tiek oksidacinio prisijungimo, tiek eliminavimo stadijos yra termodinamiškai kontroliuojamos ir grįžtamos, todėl rezultate susidaro termodinamiškai stabilesnis alkenas: kai yra du β -H atomai, eliminavimas vyksta taip, kad susidarytų *E*-izomeras. Oksidacinio prisijungimo stadija yra greitį limituojanti Hecko reakcijoje.

Hecko reakcijos sėkmė priklauso nuo daugelio faktorių. Greitį didina didesnis slėgis (naudojamas iki 10 atm). Arilhalogenidų oksidacinio prisijungimo stadija yra lėtinama elektronodonorinių grupių (OH ir NH₂ grupės). Jodidai labai lengvai reaguoja net ir nesant reakcijos mišinyje ligandų. Bromidai – esant fosfanų. Pvz., bromjodbenzene chemoselektyvus bromo ir jodo atomų pakeitimas gali būti atliekamas taip:

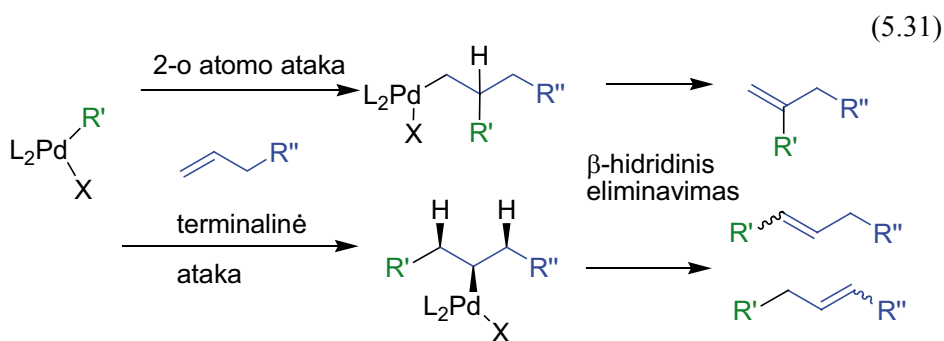


Reakcijoje yra toleruojamos daugelis funkcinų grupių, o substratas gali turėti elektronoakceptorines arba elektronodonorines grupes. Pateiktas pavyzdys iliustruoja Hecko reakcijos taikymą heterocikliniams junginiams (5.30).

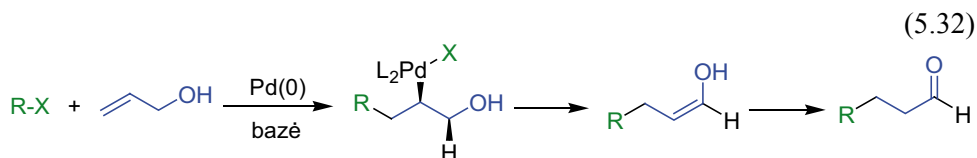


Elektronoakceptorinės grupės, tokios kaip esterinės, ketoninės ir kt., įgalina atlikti reakciją regioselektyviai, t. y. reakcijoje dominuoja terminalinė alkeno ataka. Aukščiau pateikti pavyzdžiai rodo, kad reakcijoje dažnai yra naudojamas paladžio(II) acetatas. Reduktoriumi dažnai tarnauja pats triarilfosfanas, ir šiose reakcijose fosfanai redukuoja Pd(II) iki Pd(0) *in situ*. Fosfaninio ligando reikia imti tik 2–3 ekvivalentus paladžio atžvilgiu. To užtenka, kad susidarytų koordinaciškai nesotus ir aktyvus Pd(0) kompleksas.

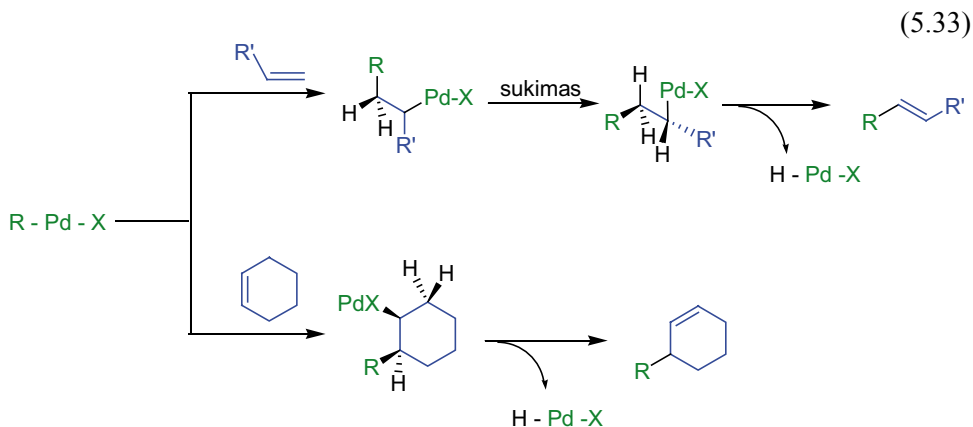
β -Hidridinio eliminavimo stadijoje paladis ir hidridas turi būti koplunarūs, kadangi ši reakcija vyksta kaip *sin*-eliminavimas (5.31).



β -Hidridinio eliminavimo reakcija yra grįžtama. Todėl, kai yra galimybė hidridui atsikilti nuo dviejų kaimyninių anglies atomų, hidridas atsikyla, susidarant termodinamiškai stabilesniam alkeniui. Alilalkoholių reakcija veda prie termodinamiškai stabilesnio alkeno – enolio – susidarymo, t. y. susidaro aldehidai (5.32).

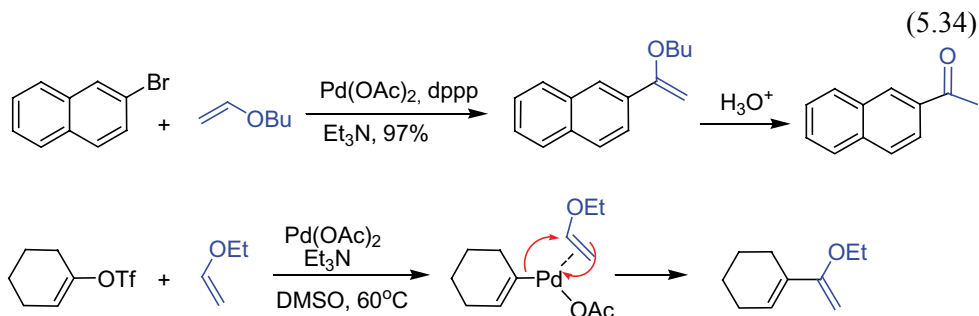


Dėl stereocheminių ypatybių oksidacinio prisijungimo ir β -H eliminavimo stadijose aliciklinių ir ciklinių alkenų atveju gaunami skirtingi produktai. Cikliniame tarpiniame Pd junginyje sukimas apie C–C ryšį negalimas. Kadangi eliminavimas vyksta kaip *sin*-eliminavimas, ciklinių alkenų atveju gaunami alildariniai (5.33).



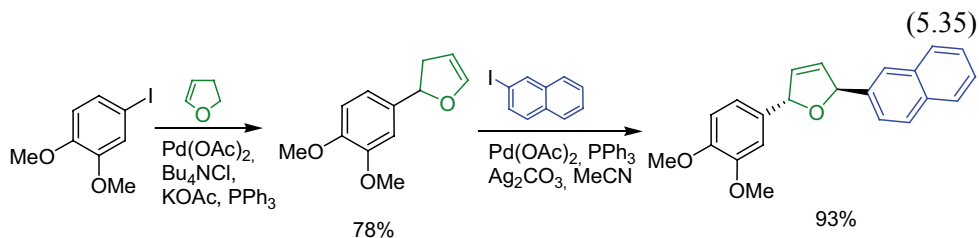
Alkenai, turintys elektronodonorines grupes (vinileteriai, vinilesteriai, enamidai, enamainai) pasižymi mažesniu reakingumu, lyginant su alkenais, turinčiais elektronoakceptorines grupes. Paprastai susidaro 1,1-dipakeisti produktai (5.34). Tai, matomai, vyksta dėl alkeno užpildytos p orbitalės sąveikos su vakantine pala-

džio d orbitale. Triflato grupė yra geriausia nueinanti grupė šiuo atveju. Ligandais naudojami dppe, dppp, dppb.

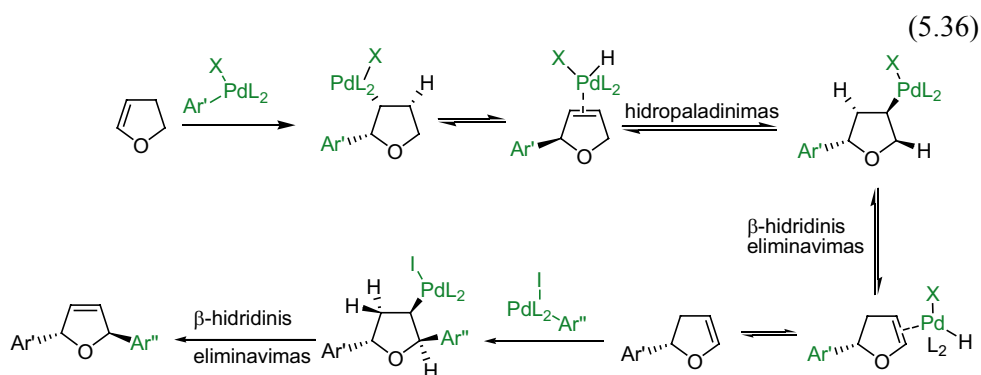


Pastarasis pavyzdys rodo, kad Hecko reakcija gali vykti ir nenaudojant fosfininių ligandų.

Hidropaladinimo–dehidropaladinimo reakcijos gali iššaukti alkenų izomerizaciją. Kadangi β -hidridinis eliminavimas yra grįžtamas procesas, priešingos regiochemijos hidropaladinimo reakcija leidžia susidaryti alkenų regioizomerams. Paprastai dominuoja stabiliausio alkeno susidarymas. Vienintelis apribojimas yra tas, kad visi procesai yra *sin*. Dvigubą ryšio migracija gali būti sustabdyta, pridėjus tokios bazės kaip sidabro karbonatas, kuris labai efektyviai pašalina vandenilio halogenidą iš paladžio komplekso tuoj pat, kai jis tik susidaro. Pateiktoje *trans*-dihidrofurano sintezėje pirmiausia vyksta Hecko reakcija izomerizuojantis alkenui, po to – vėl Hecko reakcija išvengiant migracijos ir išlaikant proceso stereochemiją (5.35).

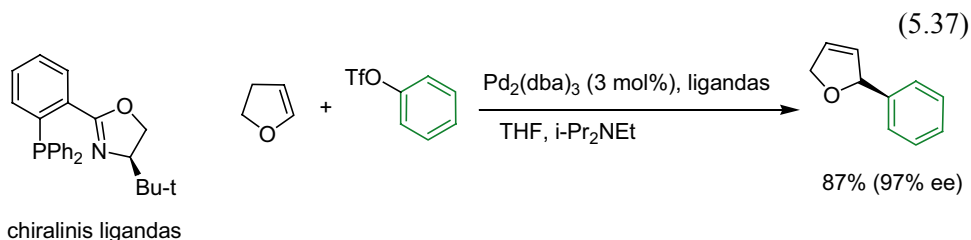


Ariljodido oksidacinis prisijungimas prie paladžio(0) komplekso, susidariusio iš $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ redukcijos reakcija su fosfanu, sudaro aktyvų paladžio(II) kompleksą $\text{ArPd}(\text{OAc})_2$. Karpaladinimas vyksta *sin*-būdu, prisijungiant arilgrupei prie kaimyninio deguonies atomui C atomui. β -hidridinis eliminavimas taip pat vyksta kaip *sin*-procesas, ir to pasekoje dvigubasis ryšys pasislenka (5.36). Hidropaladinimas vyksta prisijungiant iš priešingos arilgrupei pusės, ir susidaro naujas σ kompleksas. Po to vykstantis *sin*-eliminavimas sudaro stabilesnį enolinį eterį.

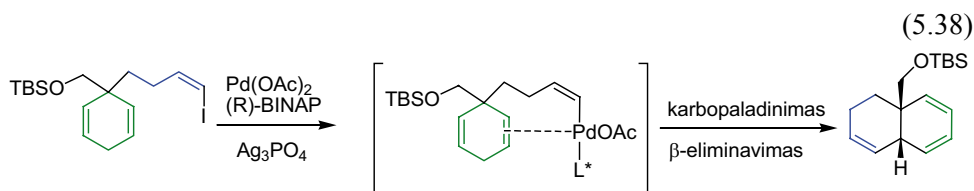


Antroji Hecko reakcija naudojant jodnaftaleną vyksta taip pat kaip ir pirmoji. Tačiau enolinis eteris turi dvi diastereotopines puses: *sin* ir *anti* aromatinio pakaito Ar' atžvilgiu. Paladis yra labai jautrus steriniams efektams ir paprastai, jei tik įmanoma, sudaro mažiau steriškai ekranuotus kompleksus. Taigi paladžio(II) koordinacija vyksta iš *anti* enolinio eterio pusės Ar' grupės atžvilgiu. Tai toliau kontroliuoja visas po to vykstančias reakcijas, ir gaunamas *trans*-produktas (5.36). Dėl to, kad β-hidridinis eliminavimas yra *sin*-procesas, o komplekse yra tik vienas vandenilio atomas, esantis *sin*-padėtyje paladžio atžvilgiu, dvigubasis ryšys susidaro tarp 3-čio ir 4-o anglies atomų.

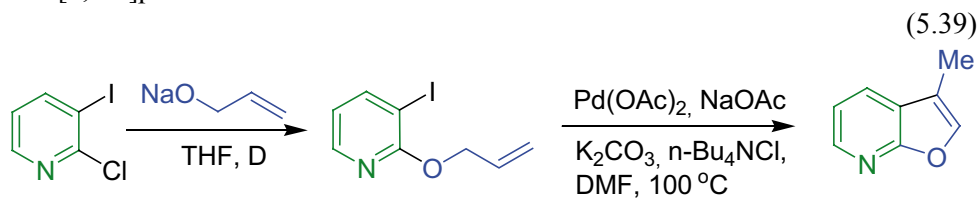
Naudojant chiralinius ligandus, Hecko reakcija gali būti enantioselektyvi. Iš aminorūgšties gautas fosfaninis chiralinis ligandas kontroliuoja feniltriflato Hecko reakciją su dihidrofuranu (5.37). Ligandas pasirenka vieną enantiotopinę alkeno pusę, ir po įprastos dvigubąjo ryšio migracijos ir β-eliminavimo reakcijos susidaro pakankamai grynas vienas iš enantiomerų.



Kitame pavyzdyje chiralinis ligandas, BINAP, kontroliuoja dekalino darinių sintezę geru enantiomeriniu pertekliumi Hecko reakcijos pagalba (5.38). Chiralinis ligandas apsprendžia, kuris dvigubasis ryšys dalyvaus reakcijoje. Sidabro jonai greitina reakciją bei apsaugo dvigubąjo ryšio migravimą pradiniame junginyje. Vinilpaladžio tarpinis kompleksas kompleksuojasi tik iš tos pačios dvigubąjo ryšio pusės.

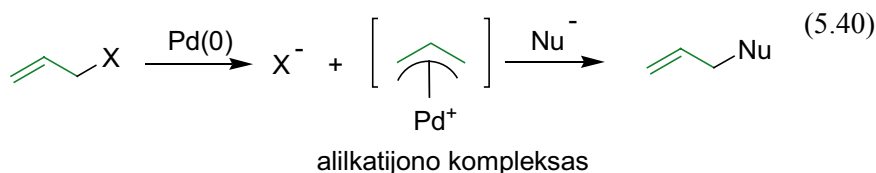


Hecko reakcija yra sėkmingai taikoma ir įvairių heterociklinių junginių sintezėje. Pvz., 2-aliloksi-3-jodpiridinas nurodytomis sąlygomis virsta atitinkamu furo[2,3-*b*]piridino dariniu:



5.8. Paladžio(0) katalizuojamos reakcijos su alilo elektrofilais

Aliljunginiai, turintys gerai nueinančias grupes, pvz., brom- ar jodgrupes, yra puikūs alilinimo agentai. Tačiau pagrindinis jų trūkumas yra tas, kad dėl konkuruojančių S_N2 ir S_N2' reakcijų alilinimas vyksta ne regioselektyviai. Paladžio π -alilkompleksų panaudojimas leidžia kontroliuoti nukleofilinio pakeitimo reakcijų ir regio-, ir stereochemiją.

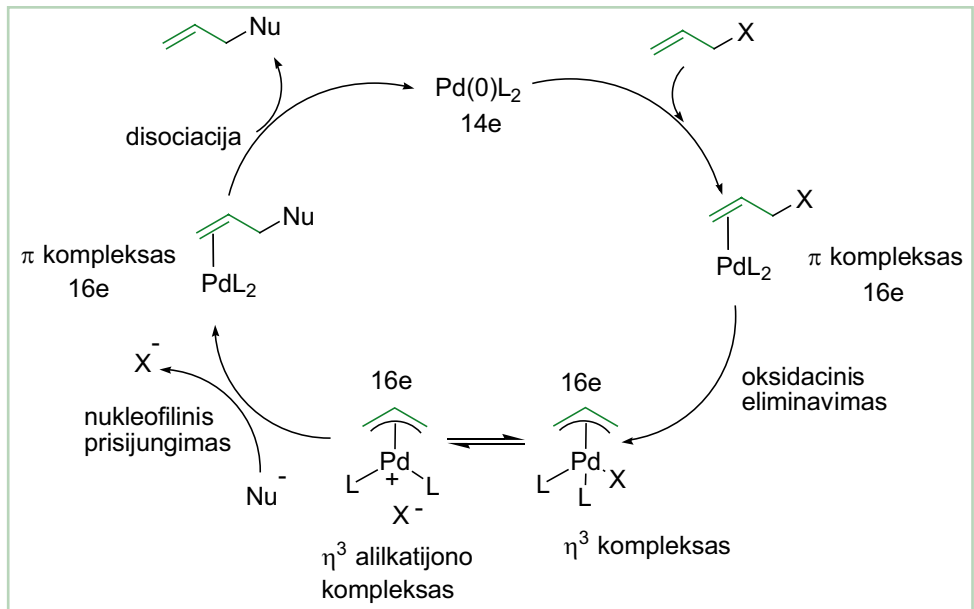


Paladžio π -alilkatijoniniai kompleksai gali būti pavaizduoti dviem būdais (5.12 pav.). Neutrali alilgrupė gali būti komplekse su Pd^+ arba alilkatijonas – komplekse su neutraliu paladžio atomu. Nežiūrint to, abu kompleksai yra 16-elektroniniai.



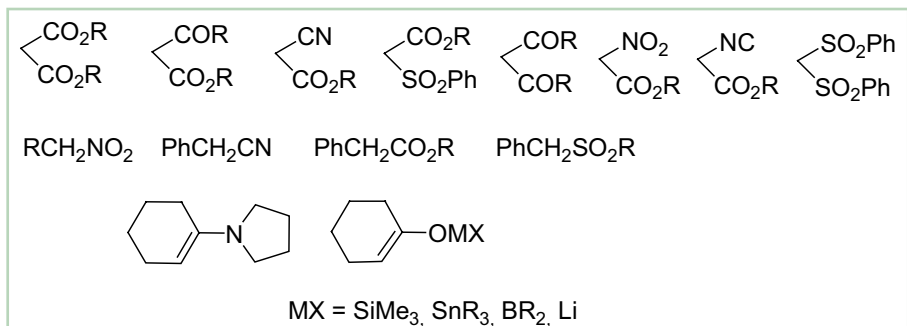
5.12 pav.

Nueinančiomis grupėmis (X) gali būti OAc, OCO₂R, OPO(OR)₂, OPh, Cl. Šios grupės, nesant paladžio, nėra labai reaktingos. Katalitinis ciklas vyksta susidarant neutraliems ir katijoniniams π-alilkompleksams (5.13 pav.). Jie yra pusiausvyroje. Neutraliame komplekse nueinanti grupė yra koordinuota su paladžiumi, katijoniniame komplekse vienas iš fosfaninių ligandų pakeičia anijoną.



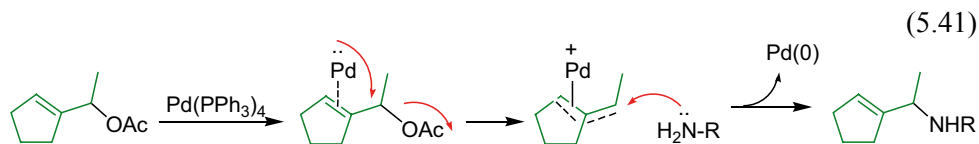
5.13 pav.

π-Alilpaladžio katijonai yra „minkšti“ elektrofilai. Todėl jie lengviausiai reaguoja su „minkštais“ nukleofilais. Pvz., aktyvią metilengrupę turintys junginiai su dviem elektronoakceptorinėmis grupėmis šiuo požiūriu yra tinkami reagentai (5.14 pav.). Aril-, olefininė, ir imino grupės taip pat yra aktyvuojančios grupės. Nitroalkanai gali būti taip pat alilinami.

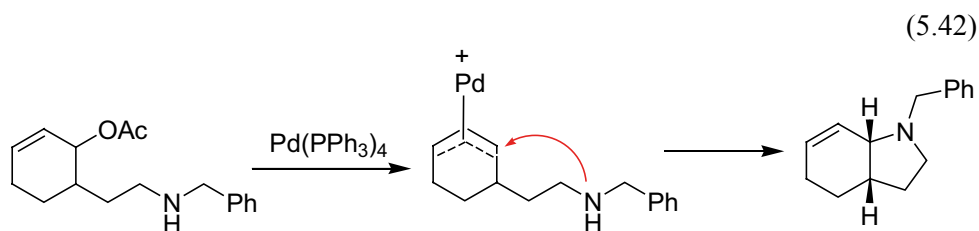


5.14 pav.

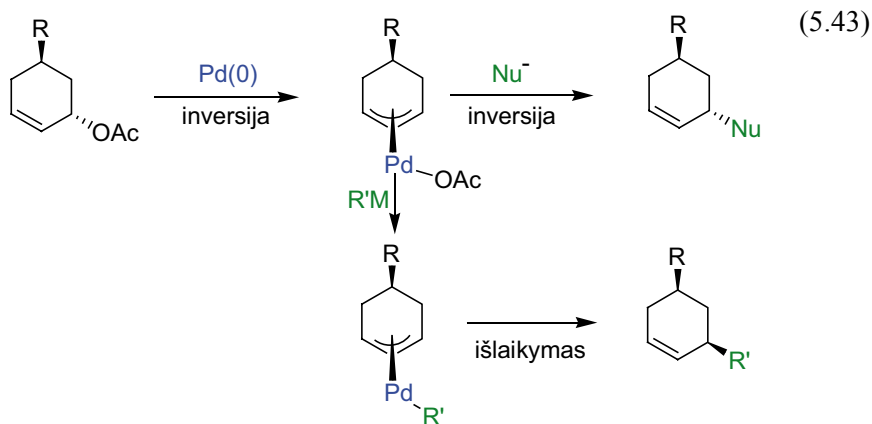
C–X ryšio sudarymui ($X = O, N, S$) sėkmingos yra reakcijos su alkoksidais, aminais, tiolatais.

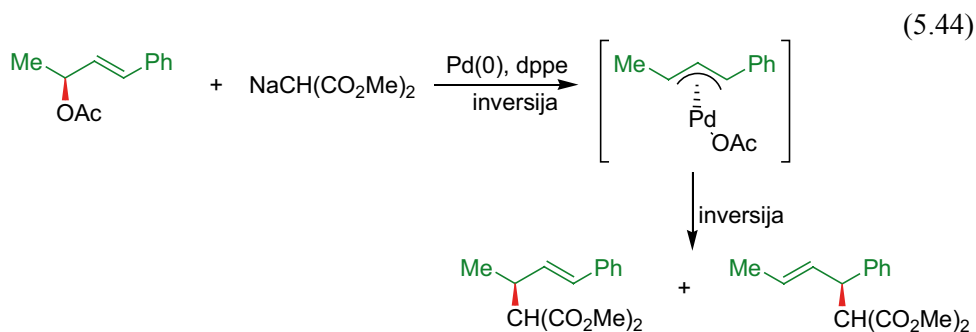


Taip pat gerai vyksta ir intramolekulinės reakcijos, susidarant heterocikliniams junginiams (5.42). Regioselektyvumas dažnai yra apsprendžiamas grandinės ilgio ir atstumo nuo reakcijos centro. Pateiktame pavyzdyje kondensuotas produktas su 6/5 žiedų sistema lengviau susidaro negu galimas biciklinis tiltelinis junginys.

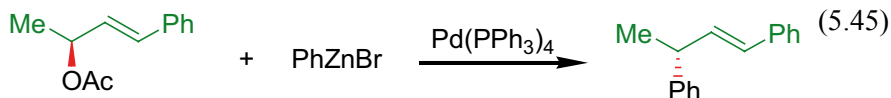


Reakcija su nukleofilais paprastai vyksta išlaikant konfigūraciją. Kai, pavyzdžiui, S_N2 reakcijos vyksta išlaikant konfigūraciją, reiškia, kad vyksta dviguba anglies atomo inversija. Paladžio koordinacija su dvigubu ryšiu vyksta iš laisvesnės pusės, o nukleofilas prisijungia iš priešingos paladžiui pusės paladžio π -aliliniame katjoniniame komplekse. Rezultate stebime tai, kad nueinanti grupė pakeičiama nukleofilu išlaikant anglies atomo konfigūraciją (5.43).



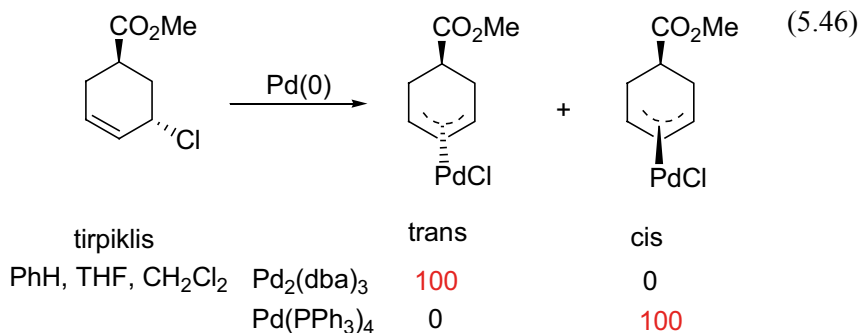


Tačiau nukleofilais naudojant organinius metalų junginius, pasikeičia reakcijos mechanizmas. Paladžio kompleksas šiuo atveju dalyvauja permetalavimo ir po to vykstančioje redukciniame eliminavimo reakcijoje, kuriose yra išlaikoma paladžio komplekso konfigūracija (5.43).



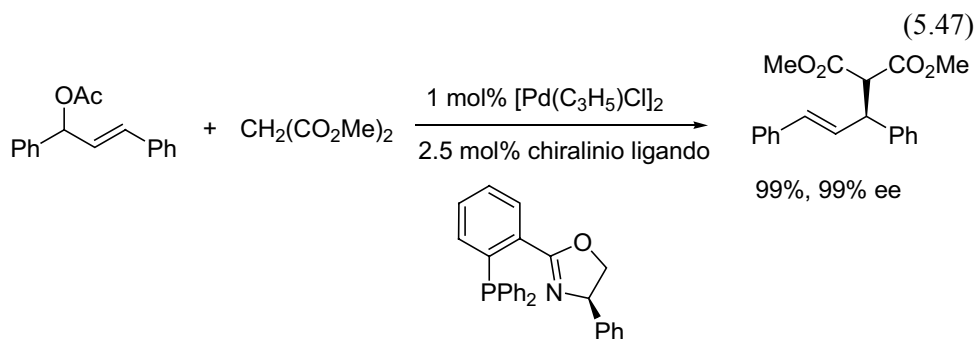
Tačiau kai kuriais atvejais stebimas π -alilpaladžio kompleksų susidarymas išlaikant konfigūraciją. Tai priklauso nuo tirpiklio ir naudojamo paladžio katalizatoriaus prigimties.

Pvz., tirpikliais naudojant benzeną, THF ar dichlormetaną ir katalizatoriumi $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, oksidacinio prisijungimo stadija vyksta išlaikant konfigūraciją (5.46). Tuo tarpu tokie tirpikliai kaip acetonitrilas, dimetilsulfoksidas skatina p-komplekso susidarymą su konfigūracijos inversija:

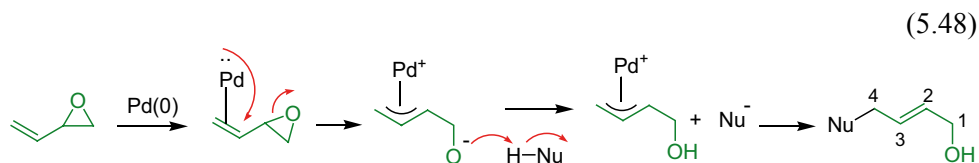


MeCN, DMSO – visada stebima inversija

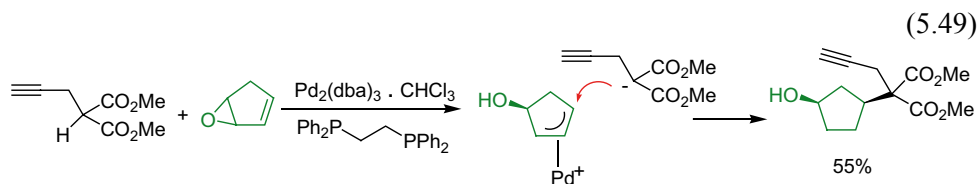
Naudojant chiralinius ligandus, alilinis alkilavimas gali vykti labai stereospecifiškai.



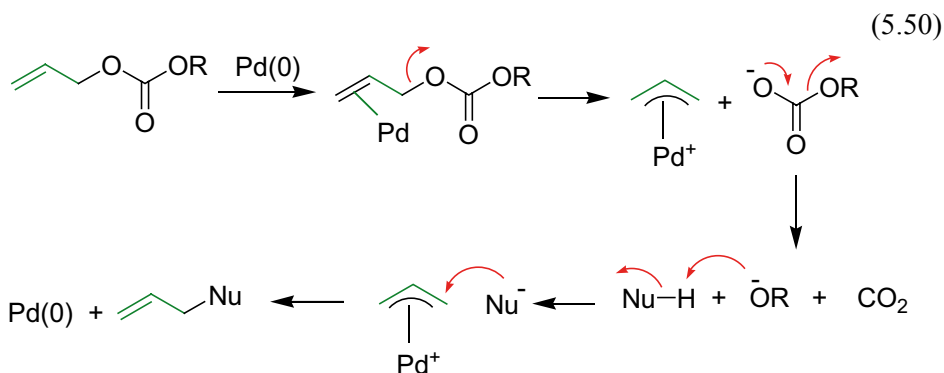
Vinilepoksidai ir alilkarbonatai yra ypač naudingi elektrofilai, kadangi paladžio(0) įtakoje jie generuoja katalitinį kiekį bazės – alkoksido anijoną (5.48). Tai pakankamai stiprios bazės, sugebančios deprotonuoti daugelį nukleofilų, kurie dalyvauja aliliniame alkilime. Tokiu būdu su šiais substratais nereikia naudoti kitos bazės. Visas procesas vyksta praktiškai neutraliomis sąlygomis, kurios yra idealios sudėtingų struktūrų substratams. Epoksidams reaguojant su paladžiu(0) susidaro cviterjoninis intermediatas. Neigiamą krūvį turinčio nukleofilo ataka vyksta prie mažiausiai steriškai ekranuoto paladžio π -alilintermediato anglies atomo. To pasekoje vyksta nukleofilo 1,4-prijungimo prie vinilepoksidų reakcija.



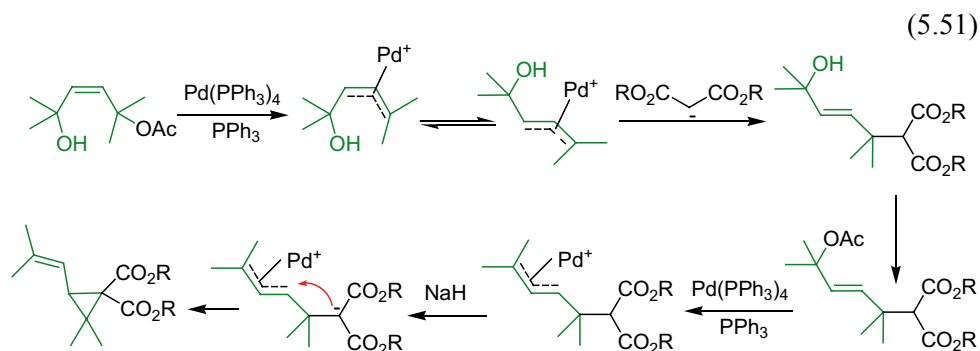
Stereochemijos išlaikymas stebimas epoksiciklopentadieno reakcijoje su malonatu (5.49). Paladis prisijungia iš priešingos epoksidiniam tilteliui pusės, todėl nukleofilas yra priverstas atakuoti iš tos pačios pusės, kurioje yra OH grupė. Tai, be abejonės, palengvina 1,4-regioselektyvumą. Reikalingas paladžio(0) fosfaninis kompleksas susidaro iš paladžio(II) komplekso, kaip ir Hecko reakcijoje.



Alilkarbonatai generuoja reikalingą alkoksido joną, dekarboksiliantis karbonatiniam jonui (5.50). Deprotonacijos metu susidaro aktyvus nukleofilas, kuris greitai reaguoja su π -alilpaladžio kompleksu, sudarydamas produktą, ir regeneruoja paladžio(0) katalizatorius.

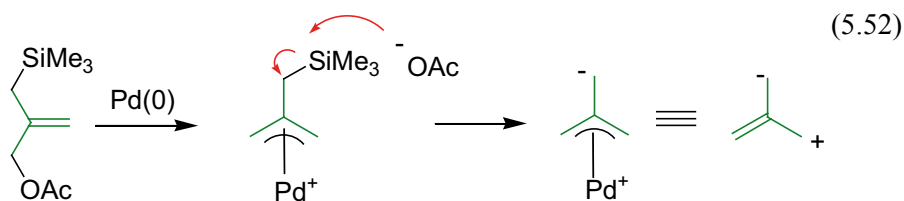


π -Alilintermediatai gali būti panaudoti ciklizacijos reakcijose, įskaitant ir mažų bei vidutinių žiedų susidarymą. Trinariai žiedai susidaro neįtikėtinais lengvai. Prekursoriai taip pat gali būti gaunami alilinio alkilimo reakcijos pagalba. Malono esterio natrio druska reaguoja su monoacetatu paladžio katalizuojamoje reakcijoje sudarydama alilalkoholį (5.51). Acetilimas aktyvuoja antrą alkoholį pakeitimo reakcijoje. Taigi natrio hidrido, kaip bazės, derinys su paladžio(0) katalizatoriumi veda į ciklopropano susidarymą. Ciklizacijos regioselektivumą dažnai apsprendžia steriniai trukdymai, tai yra įprasta alil-alkilimo reakcijose, naudojant paladžį(0).

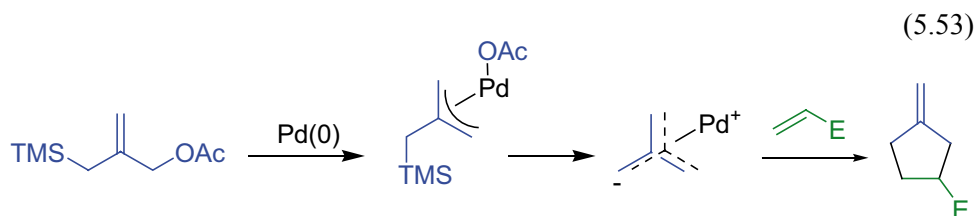


5.8.1. Cikloprisijungimo reakcijos, katalizuojamos paladžiu(0)

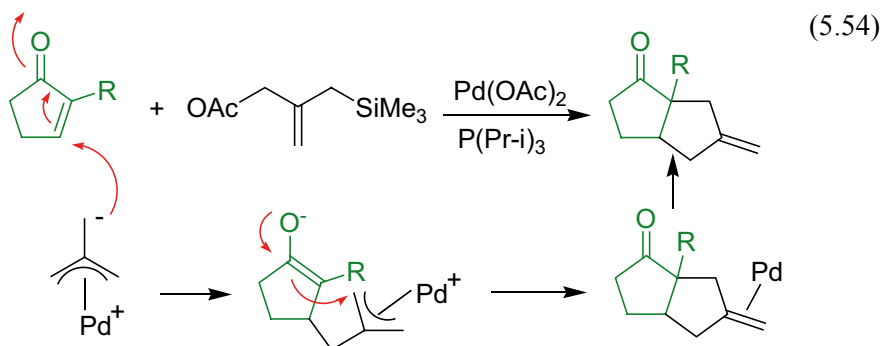
Vienas iš patogesnių metodų sintetinti penkianarius žiedus (ciklopentano, ciklopenteno, dihidrofurano) turinčias molekules yra trimetilenmetano [3+2] cikloprisijungimo reakcijos, katalizuojamos paladžio(0) (5.52). Susidaręs paladžio π -alilkompleksas nukleofilo atakos pasekoje netenka trimetilsililgrupės, ir susidaro cviterjoninis paladžio kompleksas, kuris po to dalyvauja cikloprisijungimo reakcijoje.



Reakcijos gerai vyksta su alkenais, turinčiais elektronoakceptorines grupes (E), kurios skatina prisijungimą pagal Michaelį (5.53). Susidaręs ciklizacijos produktas turi *egzo*-metilengrupę.

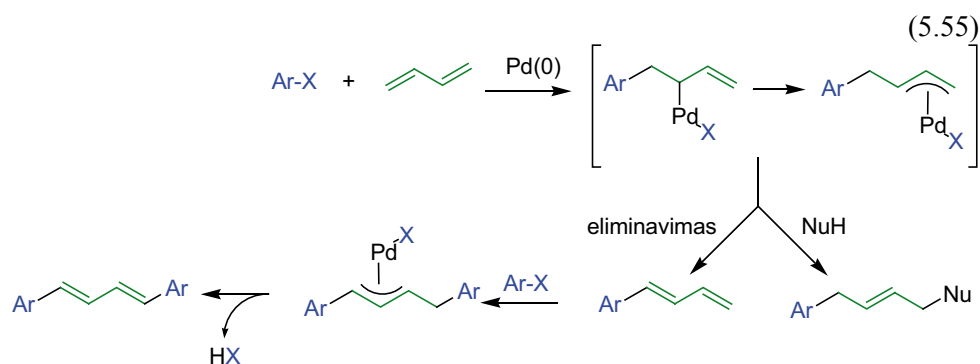


Reakcijos su ciklopentanonais mechanizmas, manoma, yra pakopinis, ir reakcija vyksta, prisijungiant karbanijoną ir susidariusiam enoliatui atakuojant π -alilpaladžio kompleksą (5.54).



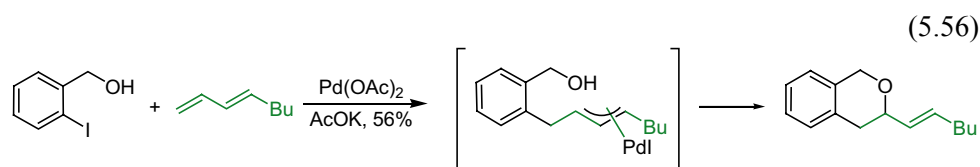
5.9. Paladžio(0) katalizuojamos reakcijos su 1,3- ir 1,4-dieniniais angliavandeniliais

Konjuguoto 1,3-dieno įterpimo reakcija į aril- ar alkenil-paladžio ryšį vyksta per tarpinį π -alilpaladžio kompleksą, kuris po to gali reaguoti dviem kryptimis (5.55).



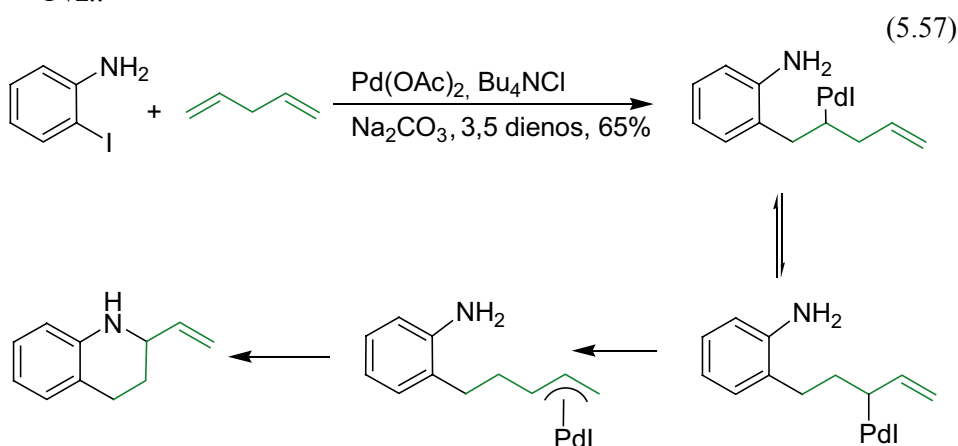
Kaip matyti iš schemos, esant nukleofilo vyksta lyg ir 1,4-prijungimo reakcija prie 1,3-dieninės sistemos. Susidaro C–C ir C–heteroatomo ryšiai. Tačiau kai reakcijoje nėra nukleofilinio reagento, o arilhalogenido yra perteklius, reakcija vyksta susidarant 1,4-diaril-1,3-dienams.

Esant substrato molekulėje ir halogeno atomui, ir nukleofilinei grupei, tokių reakcijų produktai paprastai yra heterocikliniai junginiai:



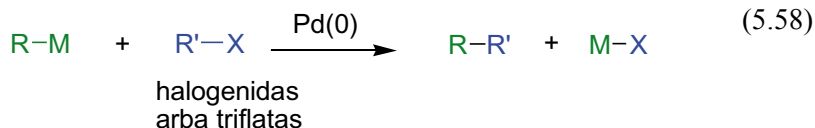
Atliekant reakcijas su 1,4-dieniniais angliavandeniliais, dėl dehidropaladinimo ir hidropaladinimo stadijų grįžtamumo susidaro alilpaladžio kompleksai, kurie toliau priklausomai nuo substrato struktūros ar esančių reakcijos mišinyje nukleofilų reaguoja analogiškai kaip aukščiau aptarti alilpaladžio tarpiniai junginiai (5.57).

Pvz.:

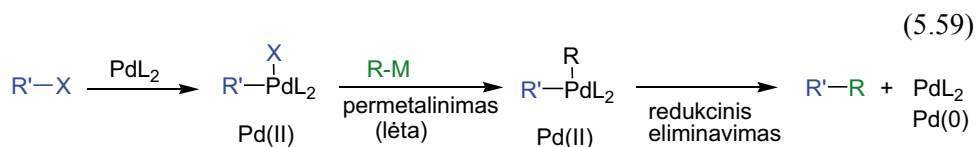


5.10. Organinių metalų junginių kopuliavimo reakcijos su halogenidais

Be β -hidridinio eliminavimo yra ir kitas kelias, pagal kurį tarpinis Pd(II) kompleksas gali virsti neutraliu organiniu junginiu. Tai redukcinis eliminavimas. Ši reakcija yra pagrindas kryžminio jungimosi reakcijų tarp metalų organinių junginių ir organinių halogenidų ar triflatų.



Pagal mechanizmą halogenidas arba triflatas pirmiausiai dalyvauja oksidacinio prisijungimo reakcijoje prie Pd(0) fosfaninio komplekso, ir susidaro Pd(II) tarpinis kompleksas. Po to vyksta lėta permetalavimo reakcija. Ji taip vadinama dėl to, kad nukleofilas R yra pernešamas nuo metalo organiniame metalo junginyje prie paladžio, o halogenido ar triflato jonai pasišalina su metalu M. Naujasis Pd(II) kompleksas su dviem organiniais ligandais dalyvauja redukcinio eliminavimo reakcijoje, susidarant kopuliavimo produktui ir regeneruojantis Pd(0) katalizatoriui (5.59).



Abu komponentai (tiek R iš metalo junginio, tiek R' iš halogenido ar triflato) sudaro σ kompleksus su paladžiu, tačiau halogenidas pirmas prisijungia, ir R'-Pd turi gyvuoti tol, kol kitas komponentas (RM) prisijungs prie paladžio. Tai labai svarbus sintezės metodas, nes jungiasi du skirtingi organiniai fragmentai ir trumpu keliu gaunami gana sudėtingi organiniai junginiai.

Organinis halogenidas turi būti kruopščiai parinktas, kadangi β -hidridinis eliminavimas gali suardyti pirmąjį intermediatą lėtos permetalavimo reakcijos metu. Taigi pakaitai R' turi būti be β -vandenilio atomų, kurie galėtų eliminuotis. Tai vinil-, alil-, benzil-, polifluoralkilhalogenidai, triflatai ar fosfatai. Organiniai metalų junginiai gali būti magnio, cinko, vario, alavo, silicio, cirkonio, aliuminio ar boro. Organinė molekulės dalis juose gali būti skirtingesnė savo struktūra, kadangi redukcinio eliminavimo reakcija paprastai yra daug greitesnė nei β -hidridinis eliminavimas.

R'-X, čia X = I, Br, Cl, OTf, OPO(OR)₂;

R' = Ar, CH₂=CH, CH₂=CH-CH₂, ArCH₂, RfCH₂, RO₂CCH₂ ir t. t.

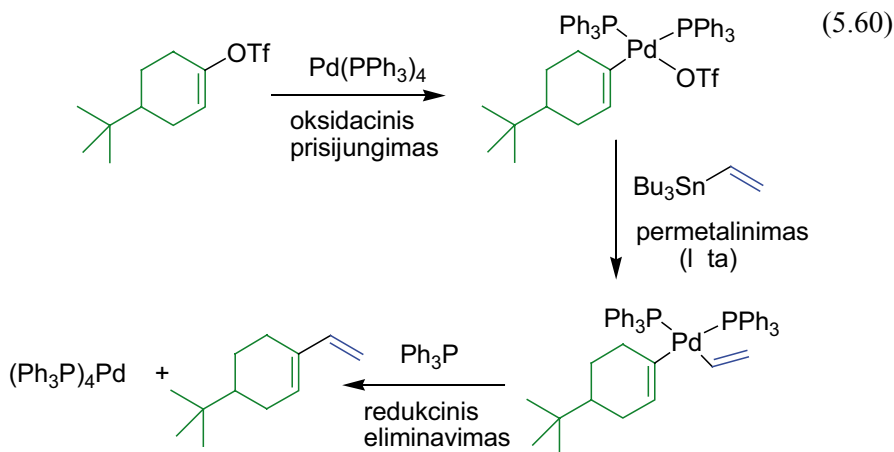
Daugelis šių reakcijų vadinamos jas atradusių, ištyrusių ir suradusių svarbias taikymo sritis autorių pavardėmis.

Reakcijos pavadinimas	Reakcija
Stille M = Sn Suzuki M= B Negishi M = Zn Hiyama M = Si Kumada M = Mg	$R-Pd-X + R'-M \longrightarrow R-R'$
Sonogashira	$R-Pd-X + \equiv R' \xrightarrow{Cu(I)} R-\equiv R'$

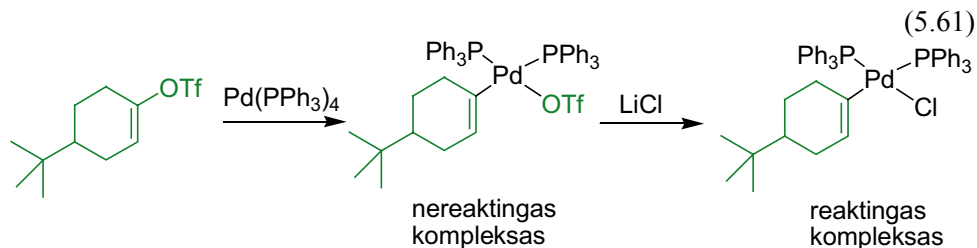
5.10.1. Stille reakcija

Yra žinoma, kad Stille reakcija yra vienas iš universaliausių metodų Pd katalizuojamose reakcijose su organiniais metalų junginiais. Priešingai nei Sonogashira, Suzuki, Kumada ar Hecko reakcijos, kurios atliekamos bazinėje terpėje, ši reakcija atliekama neutralioje terpėje.

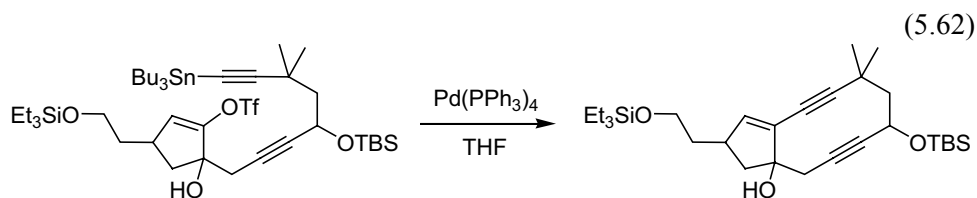
Pagal mechanizmą reakcija prasideda vinil- ar ariltriflato ar halogenido oksidacinio prisijungimo reakcija susidarant paladžio intermediatui. Po to vyksta permetalavimo reakcija su organiniu alavo junginiu susidarant paladžio tarpiniam junginiui, kuriame abu komponentai yra susijungę su Pd σ ryšiais. Šis kompleksas po to dalyvauja redukciniu eliminavimu stadijoje, kurios metu susidaro produktas ir regeneruojamas Pd(0) katalizatorius (5.60).



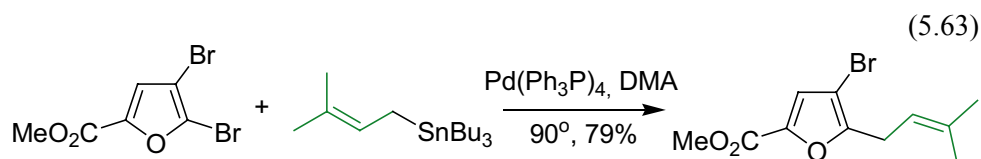
Triflatai yra bene dažniausiai naudojami reagentai šioje reakcijoje. Tai visų pirma apsprendžiama jų paprasta sinteze iš fenolių arba iš lengvai enolius sudarančių aldehidų ir ketonų. Šiose reakcijose reikia naudoti halogenido šaltinį (paprastai LiCl) (5.61). Tai reikalinga dėl to, kad triflato jonas nėra susijungęs su metalu kaip ligandas. Norint, kad vyktų permetalavimo reakcija, prie paladžio turi prisijungti ligandas, nes komplekso geometrija turėtų būti plokščia kvadrato formos.



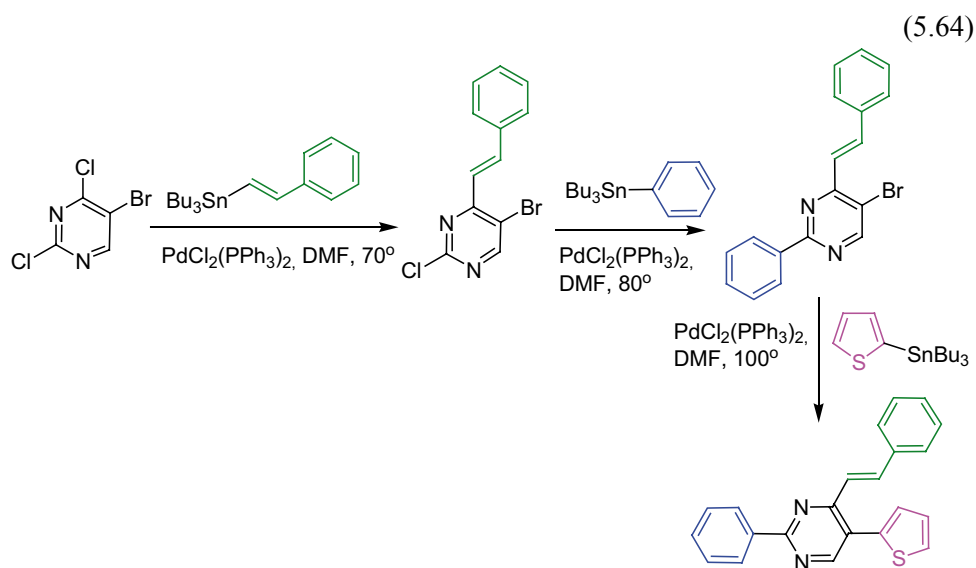
Stille reakcija dažnai yra taikoma atliekant gamtinių junginių sintezę, sintetinant vidutinio dydžio ciklus. Pateiktame pavyzdyje gaunamas dešimtnaris žiedas, turintis du alkino fragmentus.



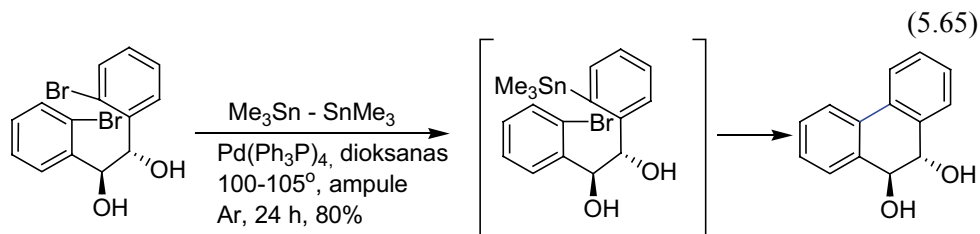
Reakcijos vyksta su sudėtingomis molekulėmis, turinčioms daug ir įvairių funkcinių grupių. Esant molekulėje vienodoms grupėms, galinčioms dalyvauti jungimosi reakcijoje, reakcijos kryptį nulemia aktyvesnėje padėtyje esančios grupės sugebėjimas greičiau reaguoti oksidacinio prisijungimo stadijoje.



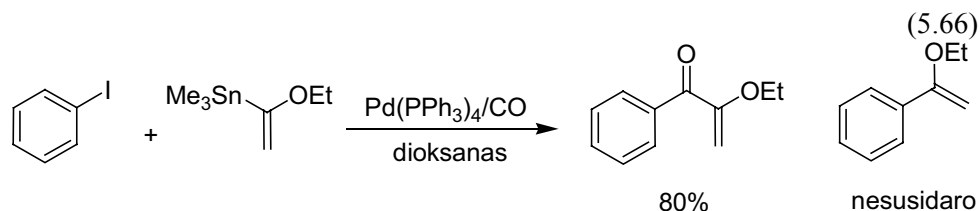
Regioselektyviai atlikti reakciją galima ir atliekant reakcijas įvairiose sąlygose. Pvz., 5-brom-2,4-dichlorpirimidino halogenų aktyvumas yra toks: 4-Cl > 2-Cl > 5-Br. Todėl taikant švelniausias sąlygas, jungimosi reakcija pirmiausia regioselektyviai vyksta 4-oje pirimidino padėtyje. Griežtinant reakcijos sąlygas pakopiškai atitinkami fragmentai įvedami į 2-ą ir 5-ą pirimidino padėtis (5.64).



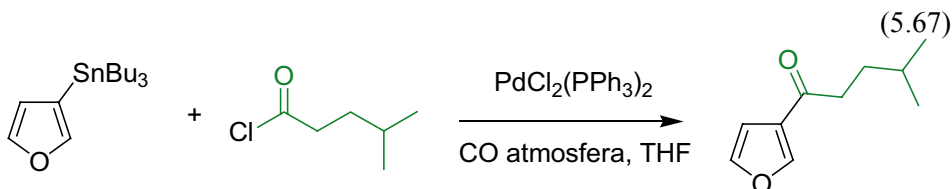
Taip pat gali vykti intramolekulinė dihalogenidų reakcija su heksametildistananu (Me_3Sn)₂, susidarant cikliniams junginiams. Tai **Stille–Kelly** reakcija (5.65). Pirmiausia halogenidui reaguojant su heksametildistananu paladžio(0) katalizės sąlygomis susidaro organinis alavo junginys, kuris toliau dalyvauja intramolekulinėje Stille reakcijoje.



Atliekant įprastą Stille reakciją, esant anglies monoksido, galima gauti karbonilinius produktus (5.66). Šias reakcijas galima atlikti anglies monoksidu prisotintame tirpale, esant vienos atmosferos slėgiui.

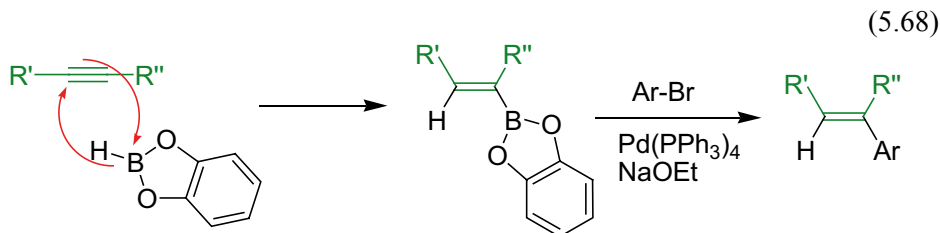


Ketonus galima gauti naudojant reakcijoje rūgščių chloranhidridus. Tačiau kad reakcija vyktų sėkmingai ir būtų išvengta dekarbonilimo reakcijos oksidacinio prisijungimo stadijoje, dažnai yra reikalinga anglies monoksido atmosfera.

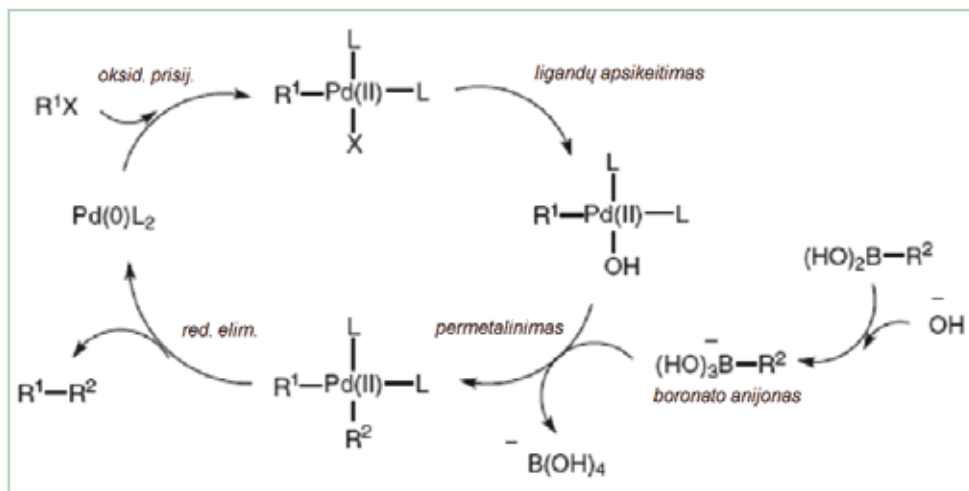


5.10.2. Suzuki reakcija

Reakcija pirmą kartą aprašyta 1979 metais kaip borono rūgšties darinių jungimosi reakcija su halogenidais arba triflatais. Originalioje versijoje buvo atliekama alkino hidroborinimo reakcija katecholboronatu, gautas vinilboronatas buvo jungiamas su aromatiniumi jodidu arba bromidu, esant paladžio katalizatoriui (5.68).



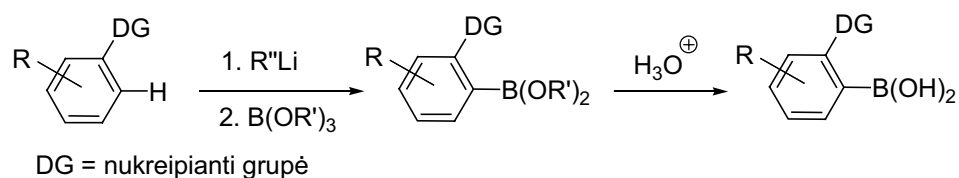
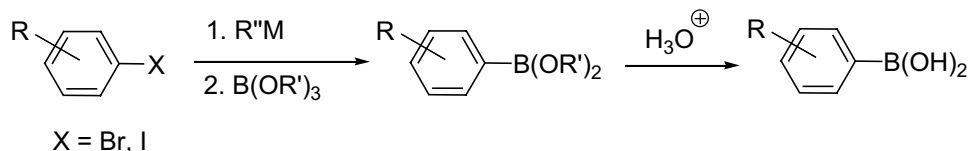
Mechanizmas yra labai panašus į Stille reakcijos mechanizmą (5.15 pav.). Vinil- ar aromatinis halogenidas oksidacinio prisijungimo reakcijoje prie paladžio(0) komplekso sudaro tarpinį paladžio(II) junginį. Pastarasis po to dalyvauja permetalinio eliminavimo reakcijoje su alkenilboronatu, iš kurio produktas išstumiamas redukciniu eliminavimo reakcijos metu, ir vėl regeneruojamas Pd(0) katalizatorius. Svarbus skirtumas yra permetalinio stadijoje. Suzuki reakcijoje reikia naudoti stiprią bazę. Bazė pagreitina permetalinio stadiją, nes susidarantis boronatas yra daug nukleofiliškesnis.



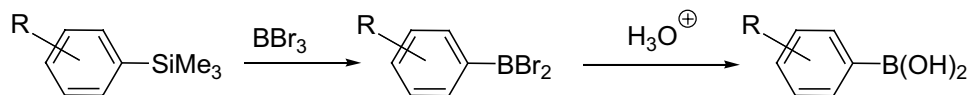
5.15 pav.

Reakcijoje dažniausiai yra naudojamos pakeistos borono rūgštys ir jų esteriai. Suzuki reakcija vyksta ir su boranais. Borono rūgštys ir jų esteriai yra gaunami naudojant šiuos sintezės metodus:

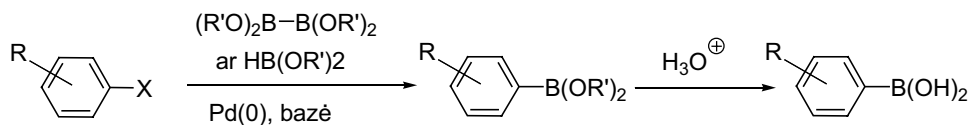
1. Veikiant tarpinius organinius metalų junginius, gautus halogeno–metalo apsiskeitimo ar orto-litavimo reakcijų pagalba, alkilboratasi (trimetoksi- ar tri(izopropil)boratais) ir po to hidrolizuojant gautus boronatus.



2. Permetalinant arilsilanus.



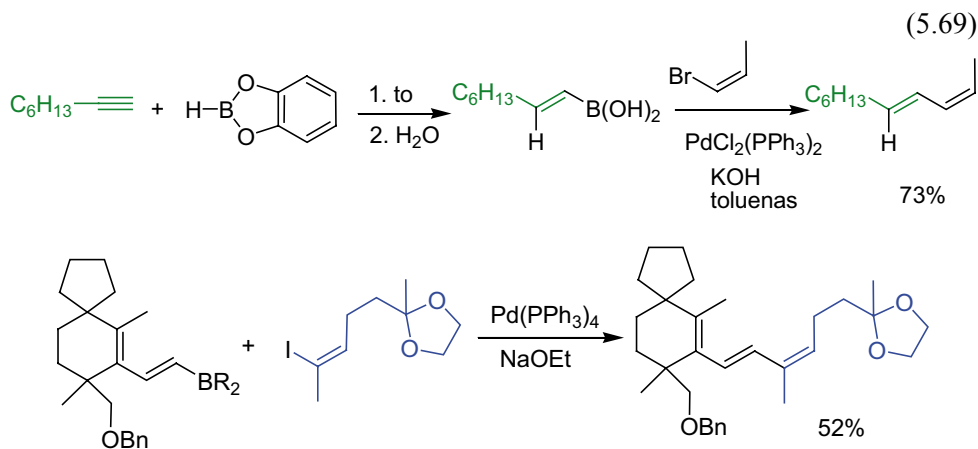
3. Arilhalogenidų ar triflatų Pd(0) katalizuojama reakcija su diboroniljunginiais ir po to hidrolizuojant gautus boronatus.



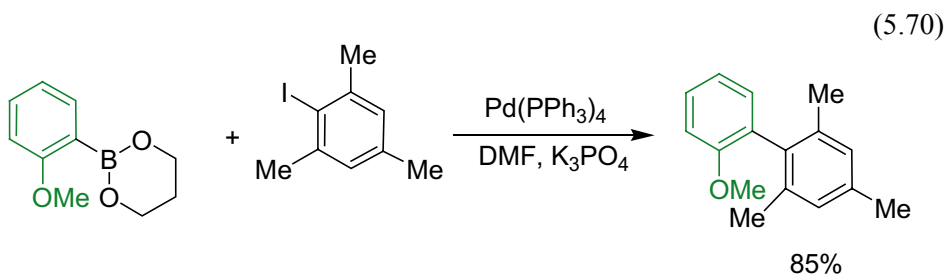
X = Br, I, OTf

Suzuki reakcija yra viena plačiausiai taikomų kryžminio jungimosi reakcijų, gaunant labai įvairių klasių junginius, taip pat ir pramonėje. Pagrindiniai jos pranašumai: borono rūgštys yra netoksiškos, stabilios įprastose aplinkos sąlygose ir yra priimtinos ekologiniu požiūriu; homojungimosi reakcija, nors ir stebima kai kuriais atvejais, tačiau vyksta nedideliu laipsniu; įvairios reaktingos grupės, pvz., NH₂, OH, C=O, CN, CO₂R, NO₂ ir kt. netrukdo reakcijai; galima naudoti labai įvairias bazes (NaOH, NaOEt, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄, Ba(OH)₂ ir kt.; reakciją dažnai galima atlikti neįterpintoje atmosferoje; dalyvauja substratai, turintys įvairias nueinančias grupes: I > Otf > Br >> Cl, OMs, OTs.

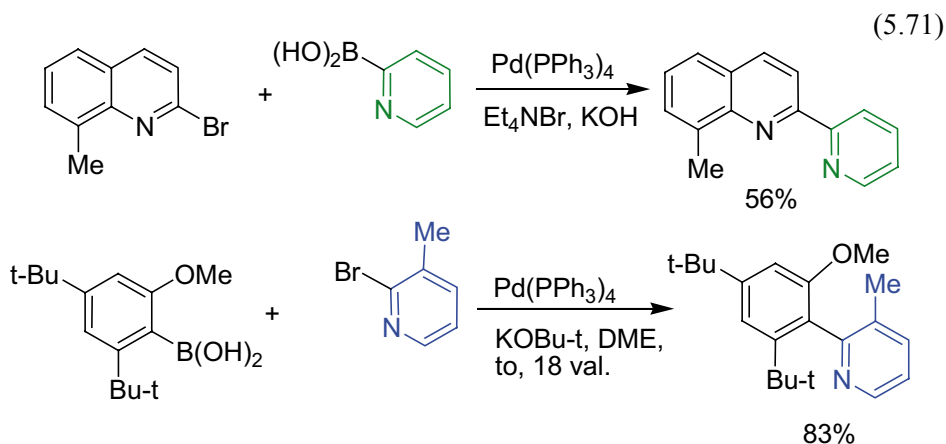
Kaip ir Stille kopuliavimo reakcijoje, nesočiųjų komponentų geometrija reakcijoje yra išlaikoma (5.69). Taigi, tai puikus stereospecifinės dienų sintezės metodas. Pavyzdžiui, oktino hidroborinimo reakcijoje susidaro (*E*)-vinilborono rūgštis, kuri Suzuki reakcijoje su *Z*-vinilbromidu toluene, esant paladžio(0) katalizatoriui, gera išeiga sudaro atitinkamą *E,Z*-dieną. Tokie dienai yra labai vertingi Dielso–Alderio reakcijoje.



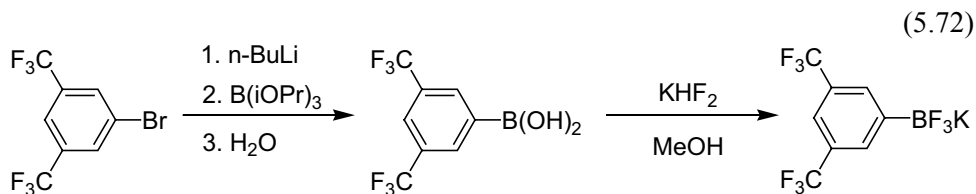
Suzuki jungimosi reakcijoje lengvai dalyvauja ir steriškai ekranuoti substratai. Tai leidžia atlikti įvairiausias kryžminio jungimosi reakcijas, susidarant bifenilams. Žemiau pateiktame pavyzdyje (5.70), nežiūrint to, kad yra net trys orto-pakaitai apie naujai susidarantį ryšį, kryžminio kopuliavimo reakcija vyksta lengvai, ir produktas susidaro gera išeiga:



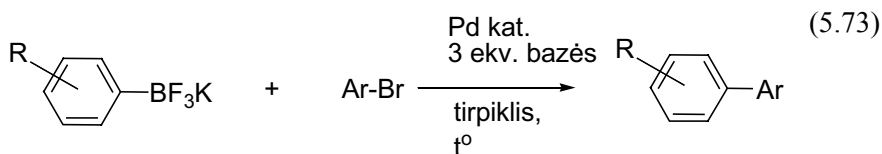
Gerus rezultatus duoda ir heterociklų kopuliavimo reakcijos. Pvz., piridino 2-a padėtis yra elektrofilinė, tačiau kopuliavimo reakcija vyksta lengvai nežiūrint to, ar šioje padėtyje yra halogenas ar borono rūgšties liekana (5.71).



Suzuki reakcija vyksta ir su kalio trifluorboratais. Pastarieji reagentai yra nesunkiai gaunami iš borono rūgščių šildant jas su kalio vandenilio difluoridu metanolio ar etanolio tirpale (5.72). Šios druskos dažnai yra gryninamos lengviau negu borono rūgštys. Borono rūgščių galbūt ir yra vienintelis trūkumas, kad jas yra sunku išgryninti. Gryninimo metu kartais jos dalinai virsta anhidridais, kurių reaktinumas Suzuki reakcijoje yra daug prastesnis.

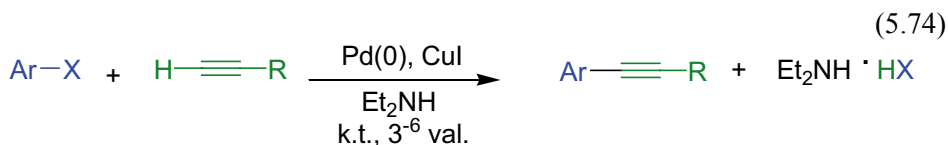


Trifluorboratų Suzuki reakcija suderinama su daugeliu funkciinių grupių: NO₂, CN, OR, NR₂, C=O, COOR, COH, OH, COOH. Elektronodeficitinių ariltrifluorboratų ir heteroaryltrifluorboratų reakcijose geriau naudoti PdCl₂(dppf) vietoj Pd(PPh₃)₄.

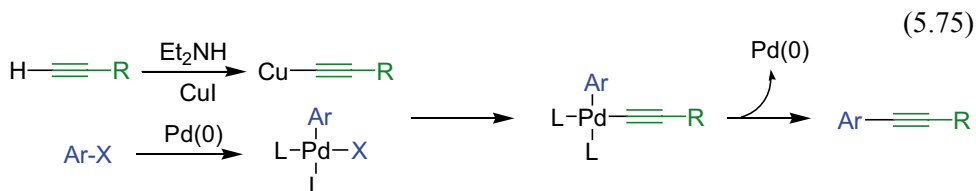


5.10.3. Sonogashira reakcija

Tai terminalinių alkinų kopuliacijos reakcija su aril- bei vinilhalogenidais esant paladžio katalizatoriaus. Katalitinis procesas reikalauja, kad būtų naudojamas paladžio(0) kompleksas, bazė ir vario(I) halogenidas, kuris atlieka kokatalizatoriaus vaidmenį.

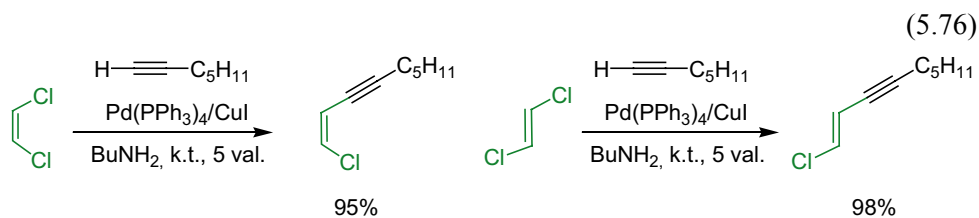


Naudojamos švelnios reakcijos sąlygos, dažnai kambario temperatūra, reiškia, kad reakcija gali būti naudojama su termiškai neatspariais substratais. Reakcijos mechanizmas yra panašus į Stille ir Suzuki reakcijų mechanizmus (5.75). Organinio halogenido oksidacinio prisijungimo reakcijoje susidaro paladžio(II) intermedias, kuris toliau dalyvauja permetalavimo reakcijoje su alkinilvariu. Galiausiai seka redukcinio eliminavimo reakcija, kurios metu kopuliuojasi du organiniai ligandai ir regeneruojasi Pd(0).

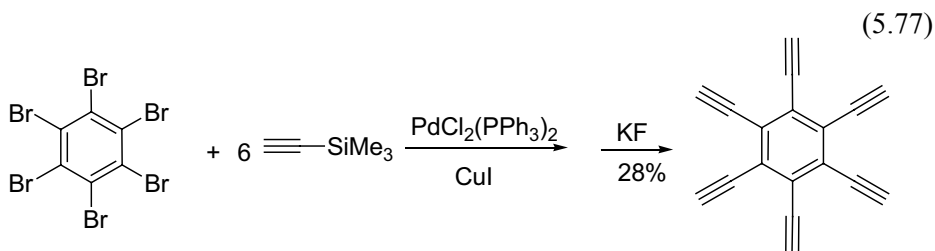


Kaip ir Hecko reakcijoje, dažnai yra patogiu naudoti stabilų ir tirpų Pd(II) kompleksą, pvz., bis(trifenilfosfino)paladžio chloridą. Jis lengvai redukuojasi *in situ*, sudarydamas koordinaciškai nesotų, katalitiškai aktyvų paladžio(0) kompleksą.

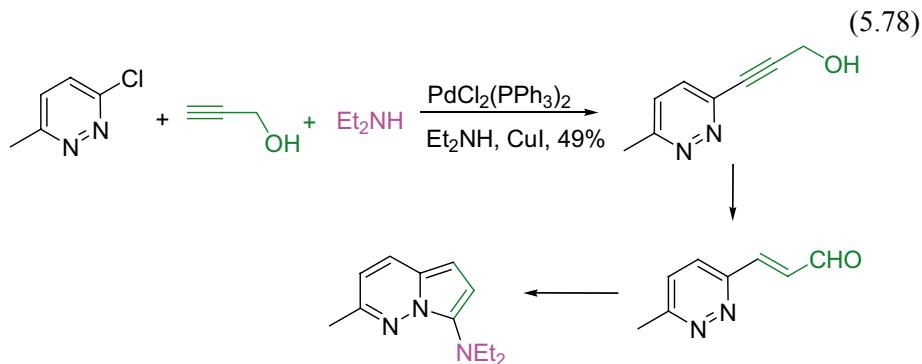
Šioje reakcijoje, kaip ir Stille ar Suzuki reakcijose, išlaikoma alkenų geometrija (5.76). Pvz., *cis*- ir *trans*-dichloretilenai sudaro du skirtingus geometrinius eninų izomerus su > 99 % stereocheminiu grynumu.



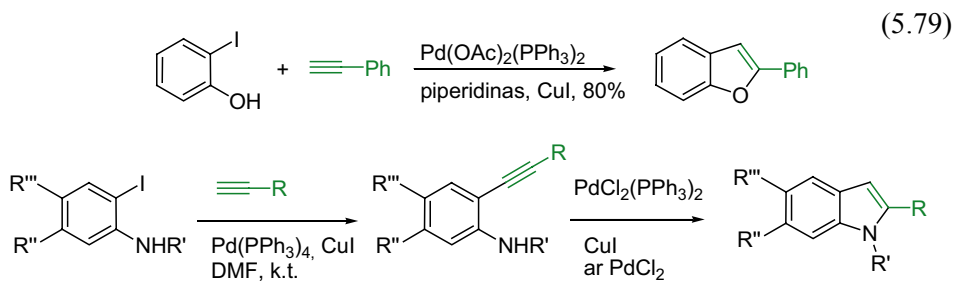
Etino fragmentui įvesti į molekules galima naudoti trimetilsilietiną arba propargilo alkoholi.



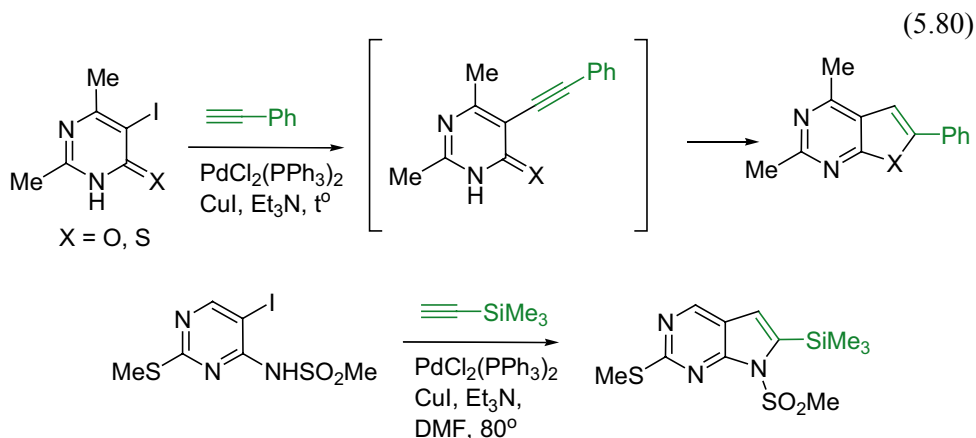
Naudojant propargilo alkoholi, kartais propargilgrupė izomerizuojasi į neso-tųjį aldehidą, kuris gali dalyvauti tolimesniuose virsmuose. Pvz., reakcijoje su 3-chlorpiridazinu esant Et_2NH susidaro 3-dietilaminoindolizinas.



Sonogashira reakcijoje susidarę dipakeisti acetilenai dažnai ciklizuojasi su *orto*-padėtyje esančiomis hidroksi- ar aminogrupėmis, sudarydami atitinkamai benzfurano ir indolo darinius (5.79).

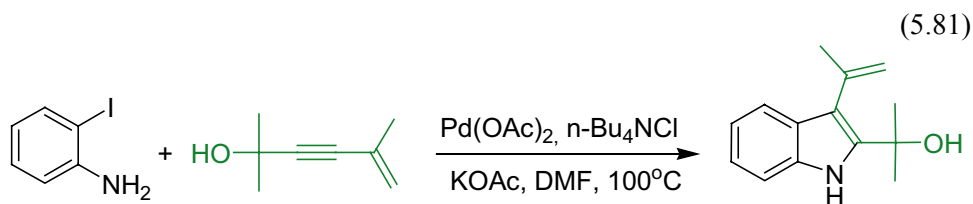


5-Jodpirimidinai, turintys 4-oje padėtyje okso, tiokso ar amino grupes, reaguodami su terminaliniais alkiniais Sonogashira reakcijos sąlygomis sudaro atitinkamai furo-, tieno- ir pirolo[2,3-*d*]pirimidinus (5.80). Reakcija vyksta per tarpinius 5-alkinilpirimidinus.

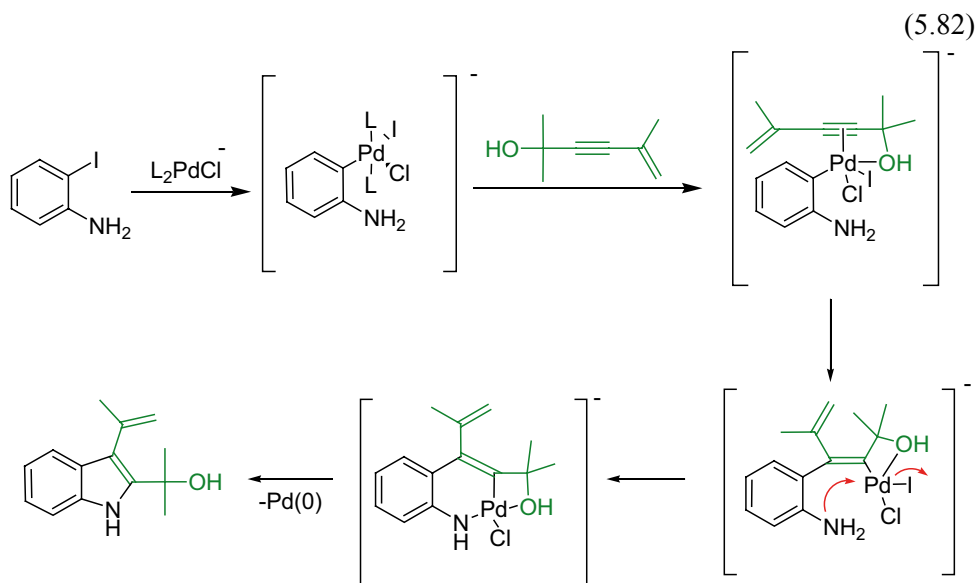


5.10.4. *o*-Halogenanilinų reakcija su dipakeistais etiniais. 2,3-Dipakeistų indolų sintezė

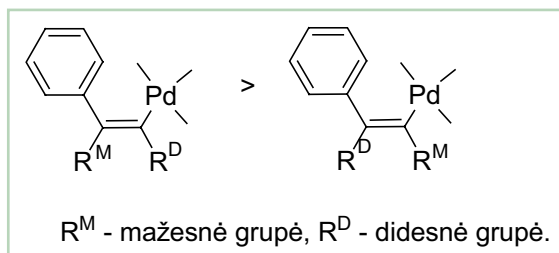
1991 m. Larock su bendradarbiais paskelbė naują indolo darinių sintezės metodą – Pd(0) katalizuojamą *o*-jodanilino ir jo darinių reakciją su dipakeistais etiniais. Pvz., reakcijoje tarp *o*-jodanilino ir alkenilpropargilo alkoholio, esant Pd(OAc)₂, n-Bu₄NCl ir kalio acetato, dimetilformamide susidaro indolo darinys (5.81).



Kaip manoma, reakcija prasideda redukuojantis paladžio acetatui dimetilaminu, esančiu dimetilformamide. Susidarę L₂Pd(0) junginiai yra „solvatuojami“ Cl⁻ jonais. Toliau oksidacinio prijungimo stadijoje susidaro paladžio tarpinis junginys, kuris po to koordinuojasi su alkinu, susidarant kompleksui (5.82).

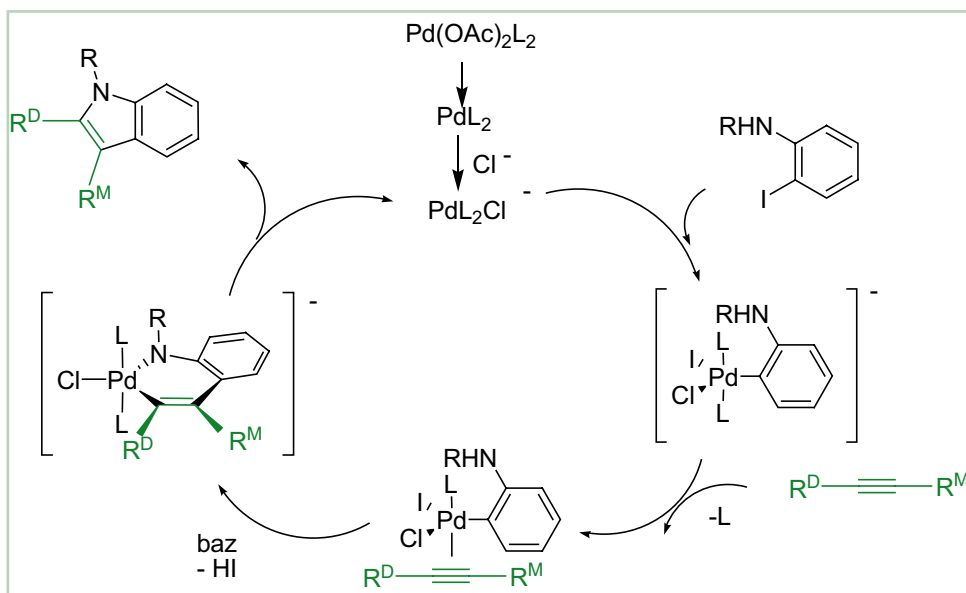


Kai naudojamas reakcijoje alkinas neturi besikoordinuojančių su Pd grupių ir yra asimetrinis, regioizomerų susidarymas yra kontroliuojamas alkine esančių grupių erdvinėmis savybėmis (5.16 pav.). Tarpinių paladžio kompleksų, susidarantių alkinų karbopalinimo reakcijoje, stabilumas priklauso nuo grupių dydžio prie dvigubąjo ryšio. Dėl ilgesnio C–Pd ryšio, lyginant su C–C ryšiu, kompleksas, kuriame didesnė grupė yra arčiau Pd, yra stabilėnis.



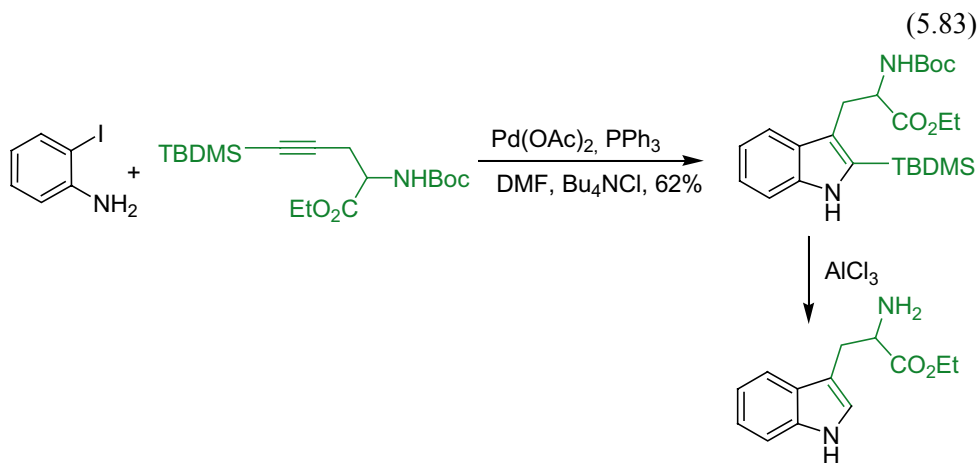
5.16 pav.

Buvo pasiūlytas toks indolų susidarymo mechanizmas:



5.17 pav.

Matyti, kad erdviškai didesnė grupė dipakeistame etine, įvykus ciklizacijai, atsiranda 2-oje indolo žiedo padėtyje 5.17 pav. Pvz.:

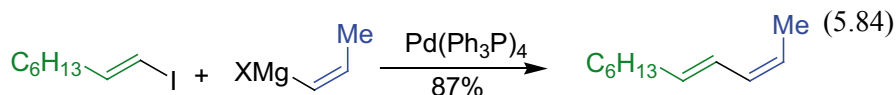


5.10.5. Kumada reakcija

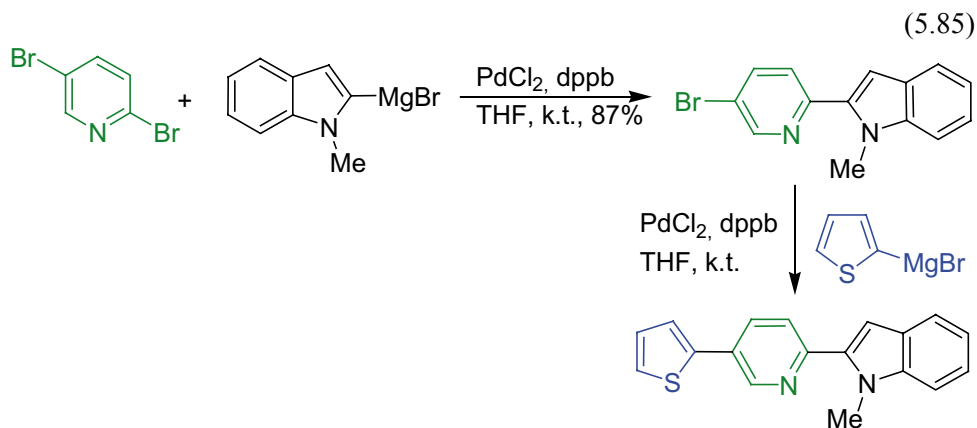
Tai Pd(0) ar Ni(0) katalizuojama Grinjaro reagentų kryžminio jungimosi reakcija su alkenil-, aril-, heteroaril- ir kt. halogenidais bei triflatais. Vienas iš šio metodo pranašumų yra tai, kad organiniai magnio junginiai yra nesunkiai gaunami, reaguojant alkil-, aril- ir kitų klasių halogenidams su metaliniu magniu. Be to, ne-

mažai jų yra gaminami pramonėje ir yra komerciškai prieinami. Tai pakankamai stiprūs nukleofilai ir stiprios bazės, todėl Kumada reakcija dažnai vyksta kambario ar žemesnėje temperatūroje. Pagrindinis šios reakcijos trūkumas, kuris riboja jos taikymą, yra tai, kad Grinjaro reagentai reaguoja su daugeliu funkcinių grupių. Todėl norint atlikti Kumada kryžminio jungimosi reakciją, reikia arba blokuoti reaktingas organinių magnio junginių atžvilgiu grupes, arba jas įvesti į molekulę po Kumada reakcijos.

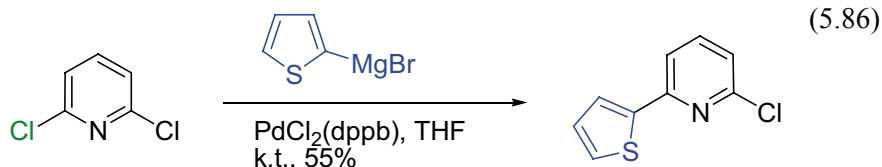
Kaip ir kitos kryžminio jungimosi reakcijos, Kumada reakcija yra stereospecifinė tarp alkenilhalogenidų ir alkenilmagnio organinių junginių (5.84). *E*- ir *Z*-alkenilhalogenidų reaktingumas šioje reakcijoje yra skirtingas. *E*-izomerai dažnai yra reaktingesni. Šakoti alkilmagnio halogenidai lengvai reaguoja, esant dppf ar dppb ligandų.



Pasinaudojant skirtingu atskirų padėčių reaktingumu substratuose, reakciją galima atlikti regioselektyviai. Pvz., 2,5-dibrompiridino 2-oji padėtis yra reaktingesnė už 5-ąją, ir tai leidžia atlikti Kumada reakciją regioselektyviai. Nors reakcijos sąlygos yra vienodos, tačiau nevienodo reaktingumo yra Grinjaro reagentai (5.85).



Panašiai, naudojant 1 ekvivalentą organinio magnio reagento galima pakeisti vieną chloro atomą 2,6-dichlorpiridine (5.86).

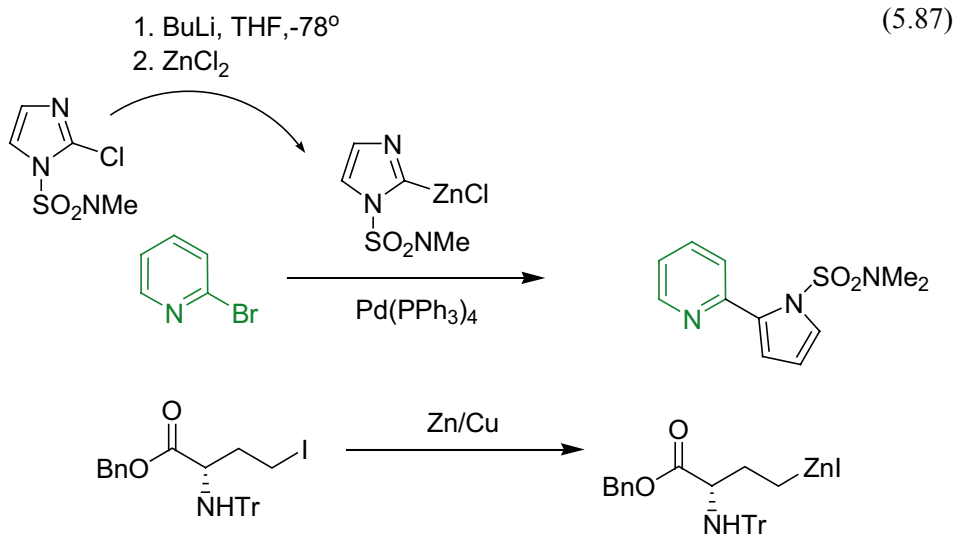


Atlikti Kumada reakciją pakanka 1–2 % Pd(0) katalizatoriaus. Kai yra blogas selektyvumas su Pd(PPh₃)₄, patartina naudoti PdCl₂(DPEphos), PdCl₂(dppf) ar PdCl₂(dppb).

5.10.6. Negishi reakcija

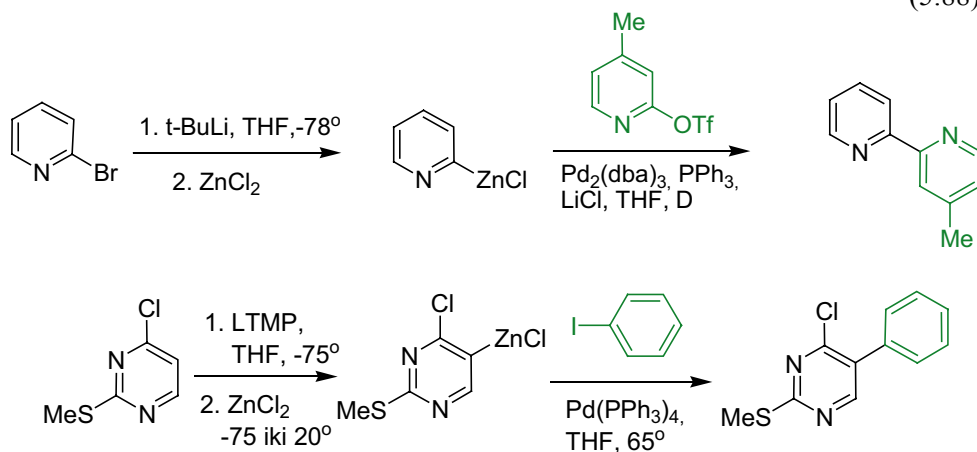
Tai kryžminio jungimo reakcija tarp organinių cinko junginių ir organinių halogenidų arba triflatų. Organiniai cinko junginiai yra mažiau aktyvūs įvairių funkcinių grupių atžvilgiu, lyginant su organiniais magnio junginiais. Todėl reakcija suderinama su daugeliu funkcinių grupių, įskaitant esterinę, ketoninę, amino- bei ciangrupes.

Organiniai cinko junginiai paprastai gali būti gauti *in situ* iš Grinjaro reagentų ar organinių ličio junginių permetalavimo reakcijoje su ZnCl₂. Taip pat organiniai cinko junginiai gali būti gauti oksidacinio prisijungimo reakcijoje su aktyvuotu Zn/Cu (5.87).



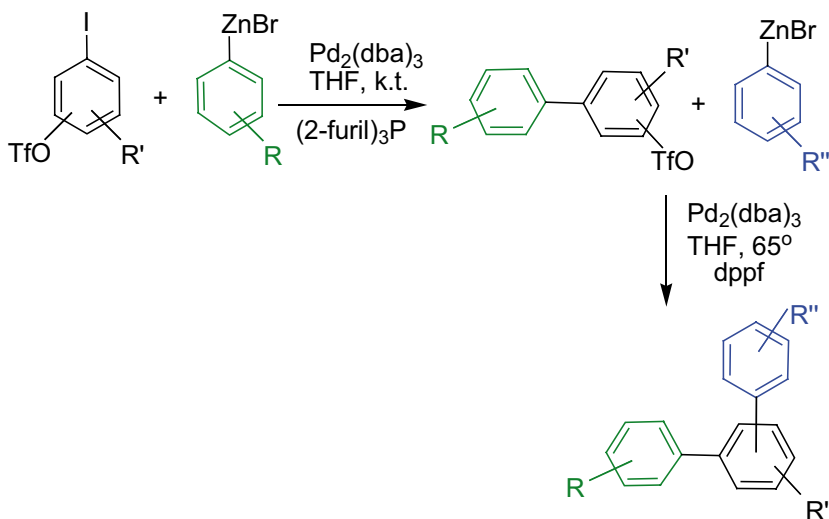
Pirimidinilcinko halogenidai yra gaunami veikiant ZnCl₂ atitinkamus pirimidinilcinko junginius. Pastarieji dažniausiai yra sintetinami ličio–halogeno apskaitimu, naudojant *n*-BuLi, arba litinimo reakcijomis, pvz., naudojant ličio tetrametilpiperididą (LTMP) (5.88).

(5.88)

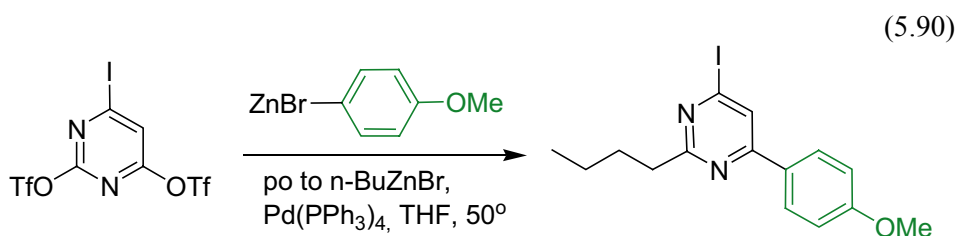


Iš tolesnio pavyzdžio matyti skirtingas jod- ir triflato grupių aromatinuose angliavandeniliuose reakingumas kryžminio jungimosi reakcijoje su arilcinkobromidais (5.89). Reakingesnis jodidas reaguoja kambario temperatūroje, esant $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ir tri(2-furil)fosfino. Tačiau norint sėkmingai atlikti triflato kryžminio jungimosi reakciją, reikalinga jau 65 °C temperatūra. Triflato grupės ir jodgrupės reakingumas gali ir kisti, priklausomai nuo kitų molekulėje esančių grupių prigimties ar struktūrinių ypatumų.

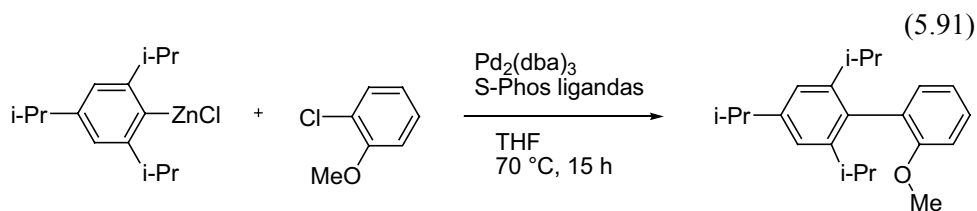
(5.89)



Galima stebėti ir atvirkščią jodidų ir triflatų reakingumą (5.90). Pvz., pirimidino 2-oje ir 4-oje padėtyse esančios triflatinės grupės lengviau dalyvauja Negishi jungimosi reakcijose nei 6-jodgrupė, ir tai leidžia regioselektyviai atlikti reakcijas su organiniais cinko junginiais.



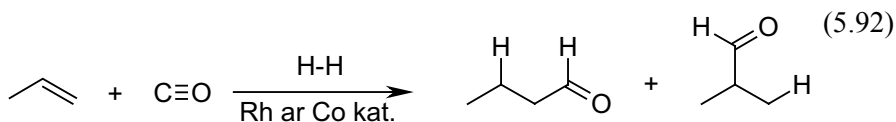
Ligandais naudojant S-Phos ligandus, galima atlikti Negishi jungimosi reakciją ir su vienais mažiausią reaktingumą turinčiais junginiais – chlorbenzenais. Reakcija nėra jautri erdviniams grupių efektams.



Atliekant Negishi reakciją, paladžio katalizatoriaus imama 1–5 mol% nuo arilhalogenido masės. Organinio cinko junginio paprastai imamas nedidelis perteklius (1,1–1,2 ekv.). Plačiai naudojami tirpikliai reakcijoje yra THF ir DMF, tačiau naudojami ir dietilo eteris, acetonitrilas, N,N-dimetilacetamidas, N-metilpirolidonas ar toluenas. Ligandais naudojami tiek monodentatiniai ($\text{P}(\text{t-Bu})_3 > \text{P}(\text{Cy})_3 > \text{P}(\text{2-furyl})_3 > \text{PPh}_3$), tiek ir bidentatiniai ligandai (DPEphos, S-Phos, dppf $>$ dppb, dppp \gg dppe).

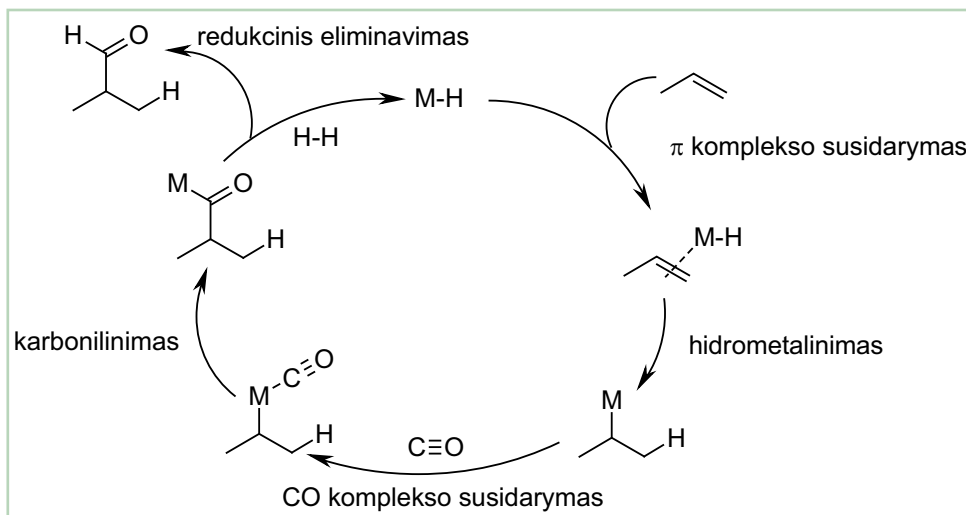
5.11. Karbonilinimo reakcija

Karbonilinimas (anglies monoksido prijungimas prie organinių molekulių) yra svarbus pramoninis procesas, kadangi anglies monoksidas yra patogi vieno anglies atomo žaliava. Metalų–acil- kompleksų sudarymas gali būti panaudotas gaunant aldehidus, rūgštis ir jų darinius. OKSO procesas yra alkenų hidroformilimo reakcija susidarant aldehidams (5.92). Nors kartais susidaro produktų mišiniai, ši reakcija vis tiek yra priimtina pramoniniu mastu dėl pigių pradinių medžiagų.



Pagal katalitinę ciklą alkenas koordinuojasi su metalu, po to vyksta hidrometalinimo reakcija, kompleksavimasis su anglies monoksidu, po to – jo įterpimo stadija ir galiausiai redukcinis skaidymas vandeniliu, susidarant tarpiniam metalo

hidridui, kuris vėl pradeda katalitinį ciklą iš pradžių (5.18 pav.). Schemoje ligandai prie metalo ir kitos regioizomero stadijos yra praleistos.



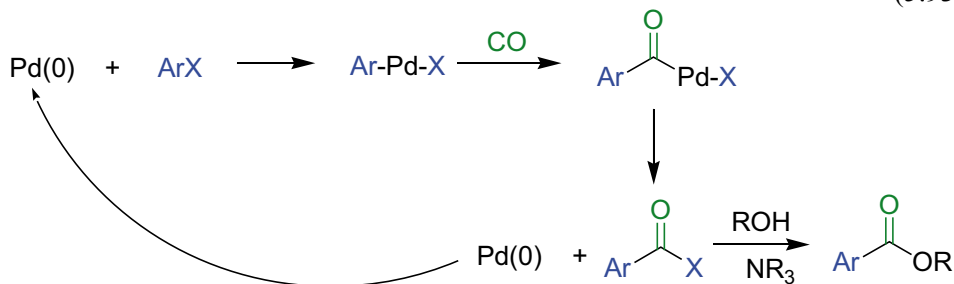
5.18 pav.

Hidrometalinimas vyksta per susidarantį tarpinį π kompleksą, ir metalas prisijungia prie vieno alkeno anglies atomų. Susidaro abu regioizomerai. Karbonilo įterpimo reakcija yra kita migracijos reakcija nuo metalo prie CO ligando anglies atomo.

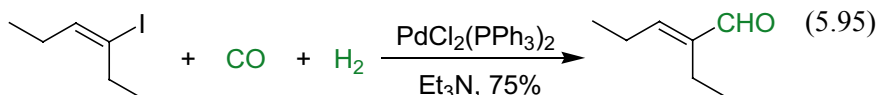
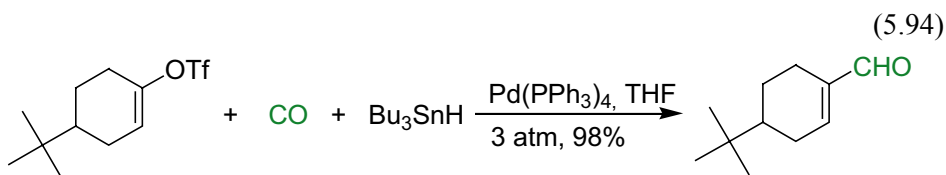
Įterpimo reakcijos yra grįžtamos. Dekarbonilimas – grįžtamasis greitas procesas, tačiau palaikant anglies monoksido slėgį virš reakcijos mišinio grįžtamoji reakcija tampa mažiau svarbi.

Kaip buvo minėta, OKSO procese dažnai susidaro regioizomerų. Selektivesnė yra anglies monoksido reakcija su paladžio kompleksais, kurie gaunami iš alkil- ar arilhalogenidų. Reakcija vyksta pagal 1,1-įterpimo mechanizmą, susidaro acilpaladžio dariniai, kurie reakcijose su nukleofilais sudaro įvairius junginius (5.93).

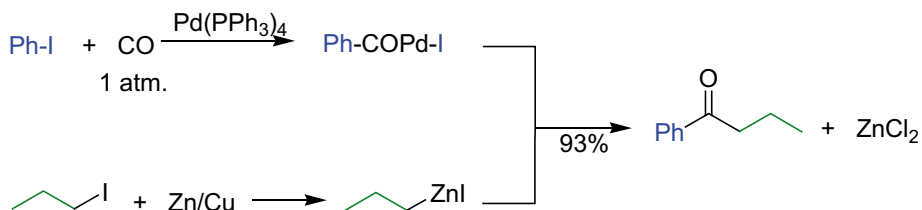
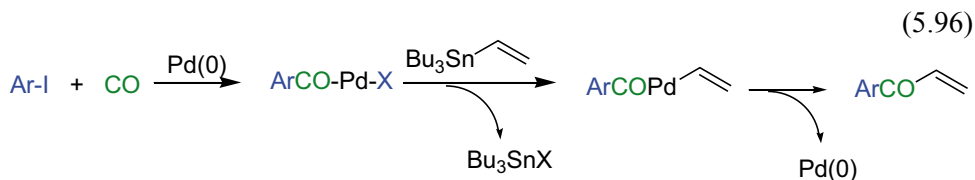
(5.93)



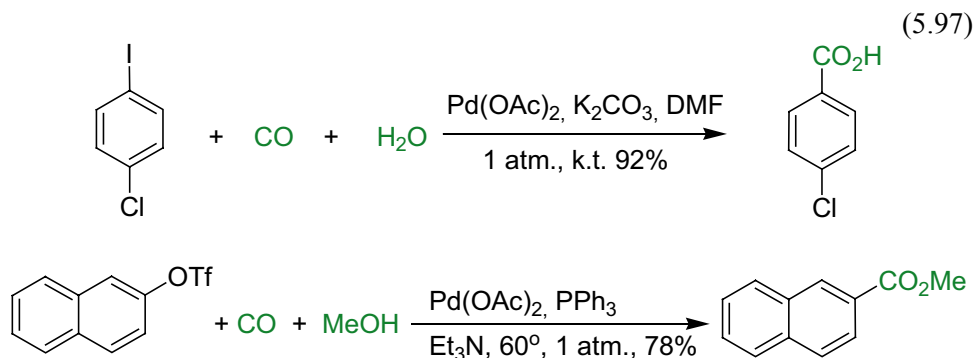
Aldehydai susidaro esant hidridinio reagento, pvz., tributilalavo hidrido ar molekulinio vandenilio.



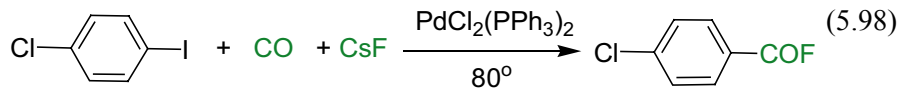
Norint gauti ketonus, reikia naudoti atitinkamus C-nukleofilus. Jais gali būti įvairūs organiniai metalų junginiai (pvz., Zn, B, Al, Sn, Si, Hg) ar anglies nukleofilai, kurie atakuoja acilpaladžio intermediatus (permetalinimas ir redukcinis eliminavimas) (5.96).



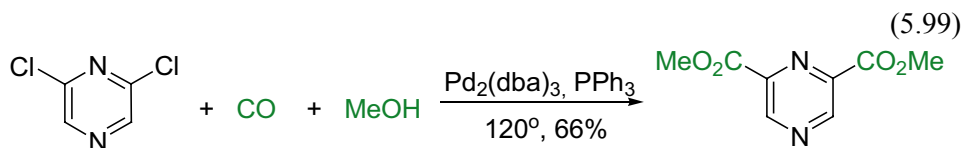
Esant reakcijos mišinyje vandens, susidaro karboksirūgštys, esant alkoholių – esteriai, aminių – rūgščių amidai (5.97).



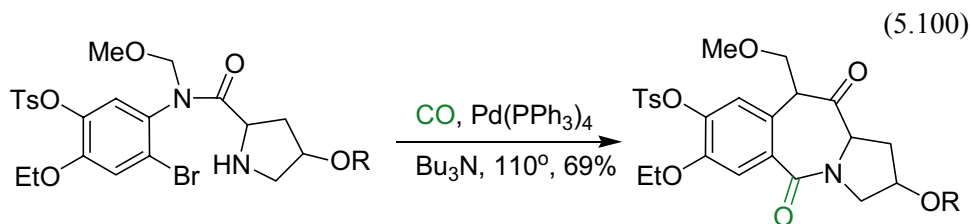
Arilhalogenidų karbonilinimo reakcijoje, esant CsF, geromis išeigomis susidaro rūgščių fluoranhidridai (5.98). Pastarieji, priešingai chloranhidridams, yra inertiniai Pd(0) katalizatorių atžvilgiu.



Heterocikliniai esteriai ar amidai taip pat lengvai gaunami atitinkamų bromidų ar net chloridų karbonilinimo reakcijomis:



Esant halogenido molekulėje aminogrupei, karbonilinimo reakcijoje gali susidaryti laktamai.



6.

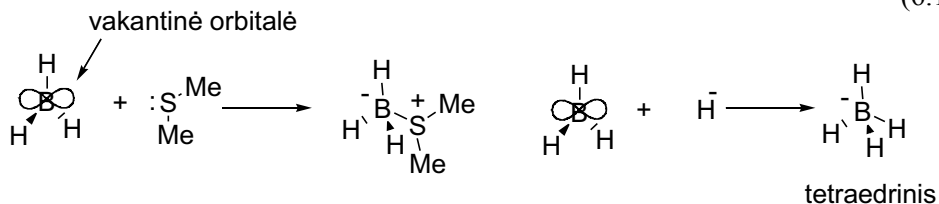
ORGANINIAI BORO JUNGINIAI

6.1. Sandara, sintezė

Organinių boro junginių chemija yra artimai susijusi su organoborais. Boranai ir organoboranai yra įdomūs tiek teoriniu, tiek praktiniu aspektais. Jie svarbūs ir struktūrinėje chemijoje (boranų klasteriai), ryšio teorijoje (multicentriai ryšiai), organinėje sintezėje (hidroborinimas, karboborinimas). Savo laiku boranai ir karboboranai domino ir raketinio kuro kūrėjus, kadangi jų degimo šiluma viršija angliavandenilių degimo šilumą maždaug 40 %. Tačiau pasirodė, kad praktikoje jie nepilnai sudega iki galutinių degimo produktų (B_2O_3 ir H_2O). Dažnai susidaro nemažas kiekis suboksidų (pvz., BO), tai mažina jų pranašumą, lyginant su angliavandeniliais. Kai kurie organiniai boro junginiai rado pritaikymą radioterapijoje kaip neutronų absorberiai.

Boras turi tris elektronus valentiniame elektroniniame sluoksnyje ir paprastai sudaro tris dvicentrius dviejų elektronų ryšius su kitais atomais. Junginių struktūra yra plokščia, o vakantinė 2p orbitalė yra statmena plokštumai. Vakantinė orbitalė gali paimti laisvą elektronų porą iš Liuso bazės, susidarant neutralioms molekulėms, arba gali jungtis su nukleofilais susidarant neigiamiems tetraedriniais anijonams (6.1). Redukuojantis reagentas – borano dimetilsulfido kompleksas – yra pavyzdys, kai boranas reakcijoje dalyvauja kaip Liuso rūgštis. Taip pat susidaro ir borhidrido anijonas: boranas prijungia nukleofilinį hidrido joną. Dėl esančios vakantinės orbitalės boro atomas pirmiausia yra atakuojamas nukleofilinių reagentų.

(6.1)



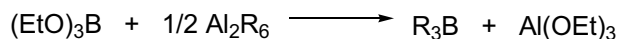
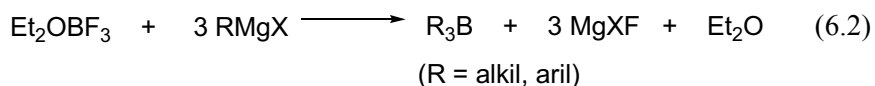
Boranas egzistuoja kaip monomero BH_3 ir dimero B_2H_6 mišinys. Kadangi pusiauvyria yra greita ir daugelis reakcijų vyksta su BH_3 , todėl ateityje diborano nenagrinėsime. Organiniai boro hidridai R_2BH ir RBH_2 , taip pat kaip ir boranas, sudaro dimerus, kurie palaikomi hidridiniais tilteliais (6.1 pav.). Tai yra įrodyta IR spektrais, kuriuose stebimos terminalinių ir tiltelinių B–H ryšių valentinių svyravimų absorbcijos juostos. Tilteliuose B–H–B esantys B–H ryšiai rodo stiprią absorbcijos juostą, iššauktą simetritinių valentinių svyravimų $\nu(\text{simetr})$ 1500–1600 cm^{-1} srityje bei asimetrinių – ties 1850 cm^{-1} . $\nu(\text{B–H}^t)$ absorbcijos juosta stebima 2500–2600 cm^{-1} srityje.



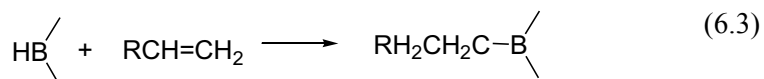
6.1 pav.

Organiniai boro hidrido (BH_3) dariniai gali būti gaunami įvairiais metodais. Tiesioginė sintezė neturi praktinės reikšmės, nes grynas elementinis boras yra ir brangus, ir gana inertinis.

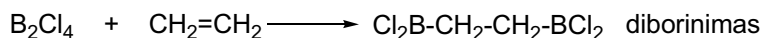
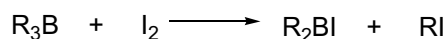
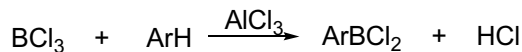
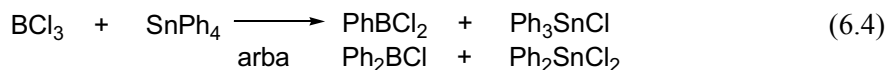
R_3B yra sintetinami, panaudojant organinius magnio ar aliuminio junginius (6.2).



Sudėtingesni alkilboranai yra gaunami hidroborinimo reakcijos pagalba:



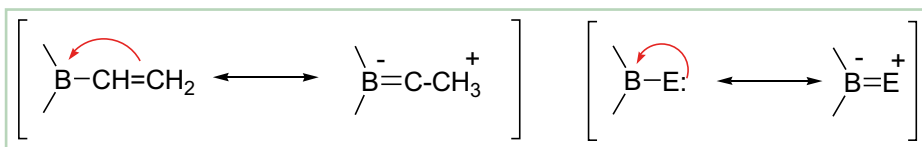
Svarbūs organinių boro junginių sintezėje yra organoboro halogenidai. Pastarųjų sintezei dažnai vienu iš reagentų yra naudojamas boro trichloridas (6.4).



Organiniai boro halogenidai yra gana reaktingi junginiai. Iš jų nesunku gauti įvairius kitus organinius boro junginius.

6.2. Savybės

Dėl mažo B–C ryšio poliškumo boranai R_3B yra stabilūs vandens atžvilgiu, tačiau yra lengvai oksiduojami. Lakesni trialkilboro junginiai yra piroforiniai. Priešingai negu BH_3 , BR_3 sandaros junginiai yra monomeriniai. Tai gali būti paaiškinta boro atomo hiperkonjugacija su alkilpakaitais, kurios pasekoje boro elektronodeficiškumas yra šiek tiek neutralizuojamas. Tokios elektronais turtingos grupės, kaip vinil- ar fenil-, suteikia ryšiui B–C dvigubo ryšio savybių (6.2 pav.). Pakaitai E, turintys nepadalintas elektronų poras, elgiasi panašiai.

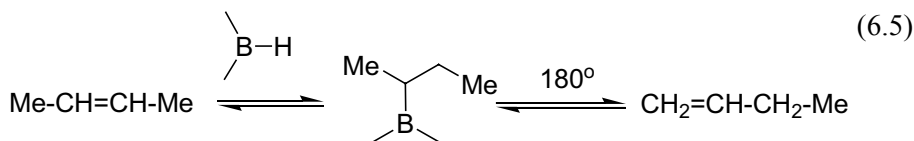


6.2 pav.

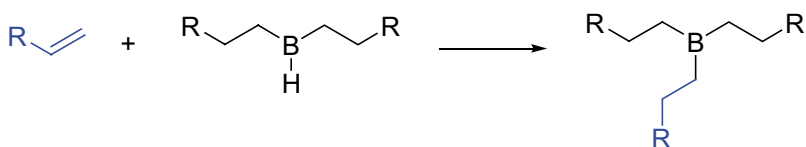
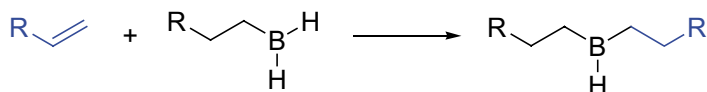
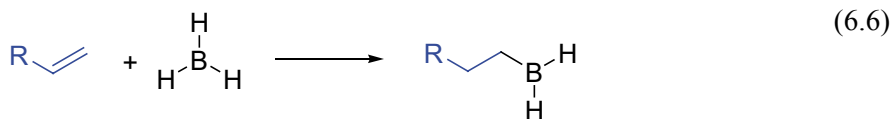
Junginiuose R_2B-E π -ryšio boras–heteroatomas stiprumas kinta taip: $Cl < S < O < F < N$.

6.2.1. Hidroborinimo reakcija

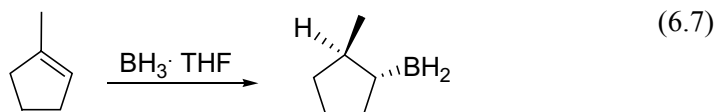
Vieni iš paprasčiausių junginių, kurie atakuoja boraną kaip nukleofiliniai reagentai, yra alkenai. Boranas prisijungia prie dvigubąjo ryšio. Reakcija vadinama hidroborinimo reakcija (6.5). Hidroborinimo reakcija yra grįžtama. Todėl ji gali būti panaudojama alkenų izomerizacijai atlikti.



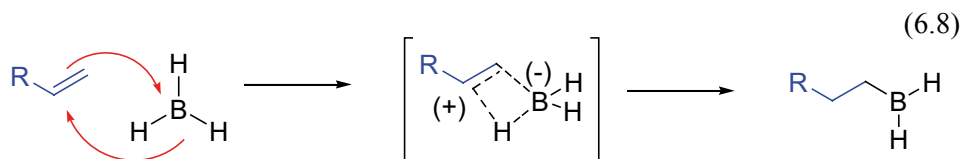
Elektrofilų prijungimas prie alkenų paprastai vyksta pakopiškai per tarpinį karbkatijoną, tačiau borano prijungimo mechanizmas yra kitoks. Nauji ryšiai susidaro beveik vienu metu, t. y. borano prisijungimas yra koncertinis. Rezultate susidaro naujas boranas, kuriame vienas iš vandenilio atomų yra pakeistas alkilpakaitu. Šis monoalkilboranas (RBH_2) gali toliau reaguoti su alkenu pagal tą patį koncertinį mechanizmą, kol visi vandenilio atomai prie boro bus pakeisti alkilpakaitais (6.6).



Boro atomas visada jungiasi prie mažiau pakeisto dvigubąjį ryšio anglies atomo. Toks pat rezultatas gautųsi, jei reakcija vyktų ir heterolitiniu mechanizmu, susidarant tarpiniam, labiau pakeistam (stabilesniam) karbonio jonui. Tačiau hidroborinimo reakcija yra ne tik regioselektyvi, bet ir stereoselektyvi. Tai ypač akivaizdu, atliekant hidroborinimo reakciją su cikliniais alkenais (6.7). Visada reakcija vyksta, susidarant cis-prisijungimo produktams.

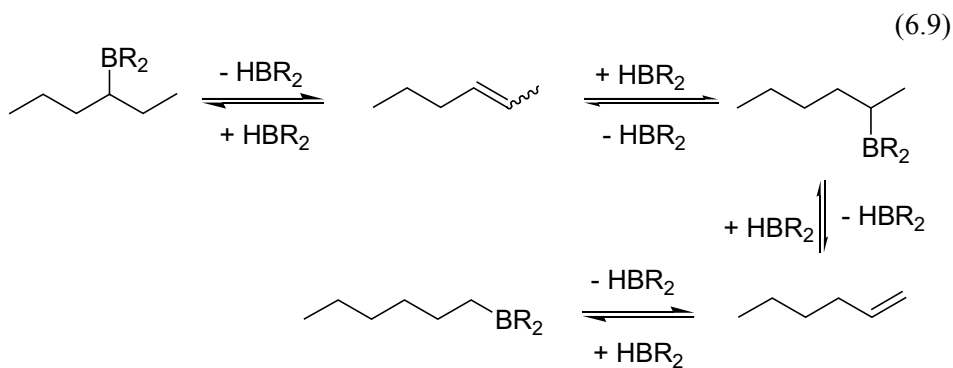


B–C ryšys, matomai, susidaro šiek tiek anksčiau nei C–H ryšys. Borano boro atomas sąveikauja su dvigubąjį ryšio π -elektronais ir atsiradęs dalinai teigiamas krūvis šiuo atveju ant antrinio anglies atomo tuojau pat atakuojamas B–H ryšio elektronais (6.8). Taigi galima manyti, kad BH_3 prisijungimas vyksta per ciklinę polinę tarpinę būseną koncertiniu mechanizmu.

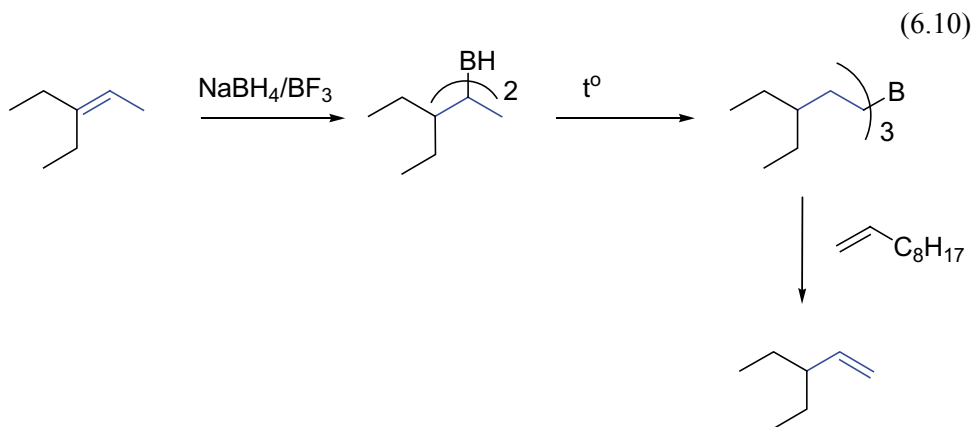


6.2.2. Alkilboranų izomerizacija

Šildant alkilboranai izomerizuojasi, ir boro atomas pasislenka į tą pusę, kurioje yra mažiausia erdvinė sąveika. Izomerizacija vyksta atsikylant boro funkcinę grupę ir α -H atomui (dehidroborinimo reakcija), ir susidaro alkenas. Šis dalyvauja hidroborinimo reakcijoje, sudarydamas, priklausomai nuo reakcijos regiochemijos, arba pradinį alkilboraną, arba izomerinį alkilboraną. Nusistovi pusiausvyra, kuri pasislenka stabiliausio alkilborano susidarymo kryptimi (6.9).



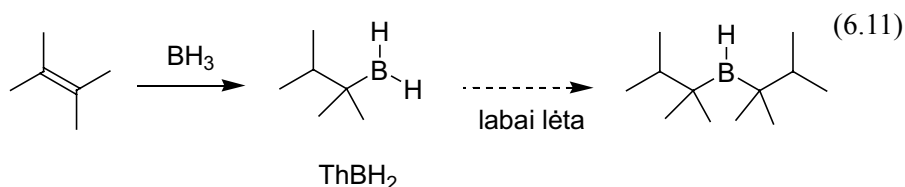
Tuo yra paremtas mažiau termodinamiškai stabilių alkenų gavimas iš termodinamiškai stabilesnių alkenų. Pvz., mažiau pakeisto alkeno – 3-etil-1-penteno – sintezė iš termodinamiškai stabilesnio 3-etil-2-penteno (6.10). 1-decenas šiuo atveju dedamas susidariusio BH_3 surišimui.



6.2.3. Hidroborinimo reakcijoje naudojami alkilboranai

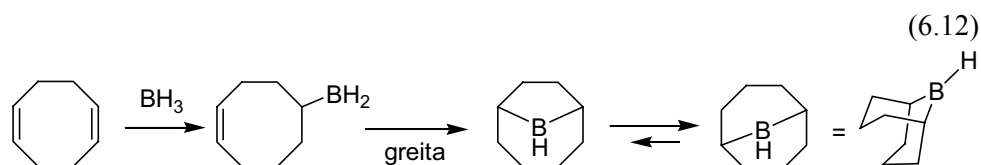
Kaip matėme, boranas gali prisijungti vieną, dvi ar tris alkeno molekules. Dirbti su boranu (bekvapė, bespalvė, dujinė, labai nuodinga medžiaga) ar diboranu nėra patogu ir kartais kyla tam tikrų sintetinių problemų. Todėl buvo bandyta gauti stabilius tokius monoalkil- ar dialkilboranus, kuriuose alkilgrupės būtų arba sunkiai migruojančios persigrupavimo metu link deguonies, arba susidarantis iš jų alkoholis būtų lengvai atskiriamas nuo sintezės produkto – taip pat alkoholio. Buvo nustatyta, kad hidroborinimo reakcijos regioselektyvumas dar labiau pagerėja, esant borano molekulėje erdviškai didelių grupių. Toks RBH_2 tipo stabilus boranas, galintis dar du kartus dalyvauti hidroborinimo reakcijoje, pasirodė yra teksilboranas (texyl borane) (6.11). Teksilgrupės pavadinimas yra kilęs iš tretinio heksil- (*tret-heksil*). Teksilboranas nesunkiai yra sintetinamas hidroborinimo reakcijos

pagalba. Antroji ir trečioji hidroborinimo reakcijos praktiškai nevyksta dėl erdvinių kliūčių tarp teksilborano ir tetrametileteno.



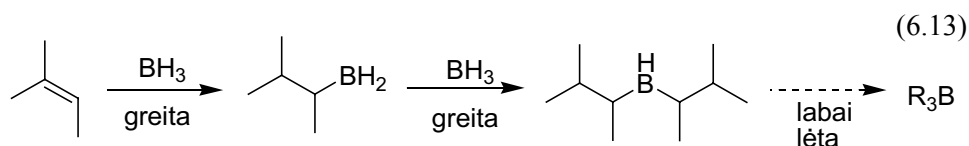
užrašomas dar taip:

Iš dialkilboranų yra du reagentai, gaminami pramonėje ir plačiai naudojami sintezėje. Vienas jų – biciklinis 9-borabiciklo[3.3.1]nonanas (9-BBN). Tai stabili kristalinė medžiaga, gaunama hidroborinant ciklookta-1,5-dieną. Antroji hidroborinimo reakcija yra greita, nes yra intramolekulinė. Antrosios hidroborinimo reakcijos regioselektyvumas yra kontroliuojamas termodinamiškai, ir susidaro termodinamiškai patvaresnis 9-borabiciklo[3.3.1]nonanas (6.12).

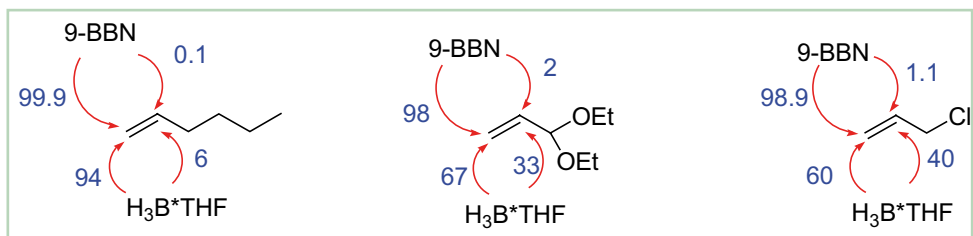


Reakcijos schemose 9-BBN dar braižomas taip:

Kitas stabilus dialkilboranas, dažnai naudojamas hidroborinimo reakcijoje, yra disiamilboranas (trivialinis pavadinimas yra kilęs iš angliško **di-s-isoamylborane**) (6.13). Jis gaunamas hidroborinant trimetileteną. Šiuo atveju vyksta dvi hidroborinimo reakcijos, trečioji yra labai lėta. Šio, kaip ir aukščiau minėtų boranų, struktūra yra gana gremėzdiška, todėl schemose disiamilboranas užrašomas kaip Si_2BH .

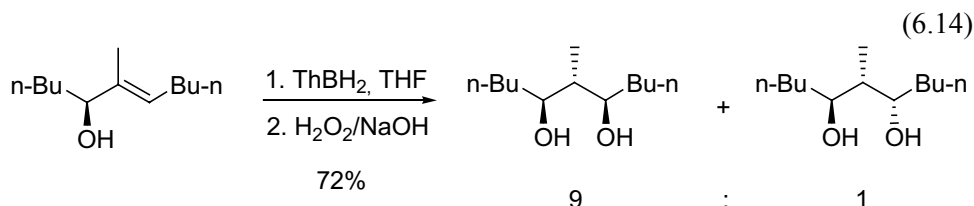


Erdvinių faktorių įtaka hidroborinimo reakcijos regioselektyvumui gali būti iliustruota šių alkenų hidroborinimo reakcijomis, naudojant 9-BBN ir borano–tetrahidrofuraną kompleksą (6.3 pav.):

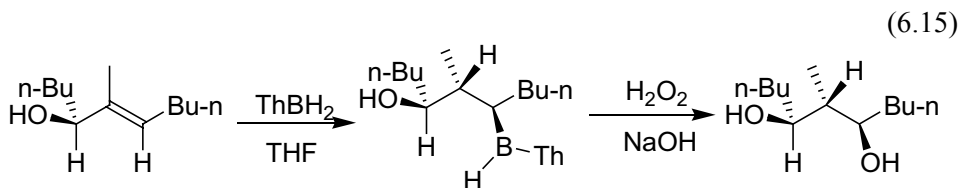


6.3 pav.

Šie erdviškai ekranuoti boranai labai pagerina tripakeistų alkenų hidroborinimo reakcijos ne tik regio-, bet ir stereoselektyvumą. Jeigu alkene šalia dvigubąjo ryšio yra stereogeninis centras, hidroborinimo reakcija dažnai vyksta diastereoselektyviai. Tolesniame pavyzdyje alilo alkoholis yra hidroborinamas naudojant teksilboraną (6.14). Reakcija vyksta šimtaprocentiniu regioselektyvumu ir aukštu diastereoselektyvumu, susidarant dviem diastereomerams santykiu 9:1, t. y. dominuoja borano prisijungimas iš tos pačios pusės, kurioje yra OH grupė.

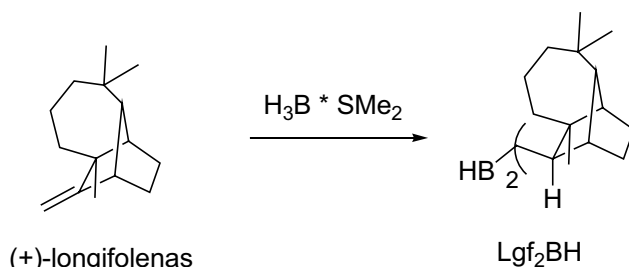


Matomai, alkenas reaguoja su ThBH_2 tokia konformacija, kurioje H atomas prie stereogeninio centro yra užstojęs H atomą prie dvigubąjo ryšio. Borano ataka vyksta kaip *sin* OH grupės, ir kaip *anti* didesnės butilgrupės atžvilgiu (6.15):



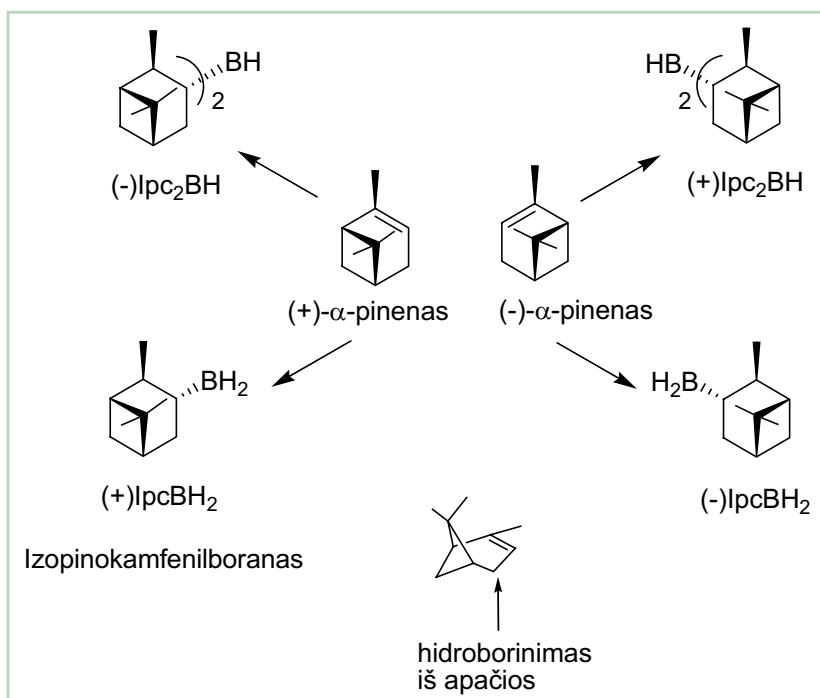
Ypač naudingi hidroborinimo reakcijoje yra alkilboranai, gauti iš homochiralinių alkenų. Borano prijungimas prie tokių alkenų duoda homochiralinius boranus, kurie sėkmingai yra taikomi asimetrinėje sintezėje. Dažnai homochiralinių boranų sintezėje yra panaudojami gamtoje sutinkami enantiomeriškai gryni homochiraliniai alkenai. Vienas tokių yra seskviterpenas (+)-longifolenas. Tai biciklo[2.2.1]heptano darinys, turintis egzociklinį dvigubąjį ryšį (6.16). Jo molekulėje esantis alkilteltelis labai efektyviai erdviškai ekranuoja dvigubąjo ryšio *egzo*-pusę. Todėl borano prijungimas, susidarant homochiraliniam dilongifolilboranui, vyksta iš mažiau erdviškai ekranuotos *endo*-pusės.

(6.16)



Dilongifolilboranas

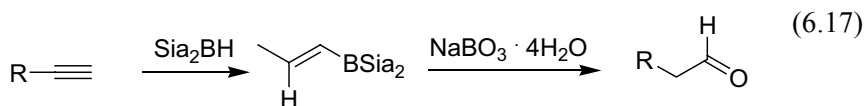
Hidroborinant α -pineną, priklausomai nuo reakcijos sąlygų, galima gauti mono- arba diizopinokamfenilboranus (6.4 pav.). Priešingai nei longifolenas, α -pinenas gamtoje yra sutinkamas abiejų enantiomerų pavidalu, tai leidžia gauti enantiomerinius mono- arba diizopinokamfenilboranus.



6.4 pav.

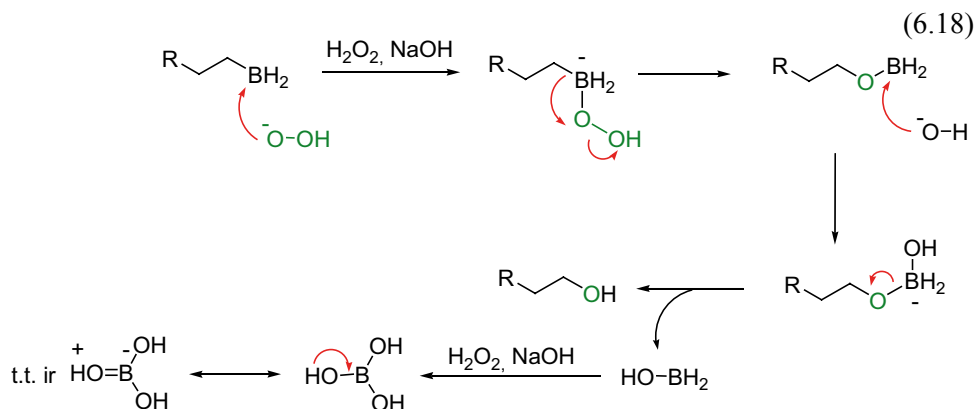
Hidroborinimo reakcija neapsiriboja vien alkenais. Alkinai taip pat dalyvauja šioje reakcijoje sudarydami vinilboranus. Pastarieji gali būti toliau naudojami sintezėje kaip reagentai arba gali būti oksiduojami iki atitinkamų enolių, kurie tuojau pat virsta patvaresniu tautomeru – aldehidu (6.17). Pvz., oktanalis švelniomis reak-

cijos sąlygomis gali būti gaunamas hidroborinant 1-oktiną disiamilboranu ir po to oksiduojant tarpinį vinilboraną natrio perboratu kambario temperatūroje.

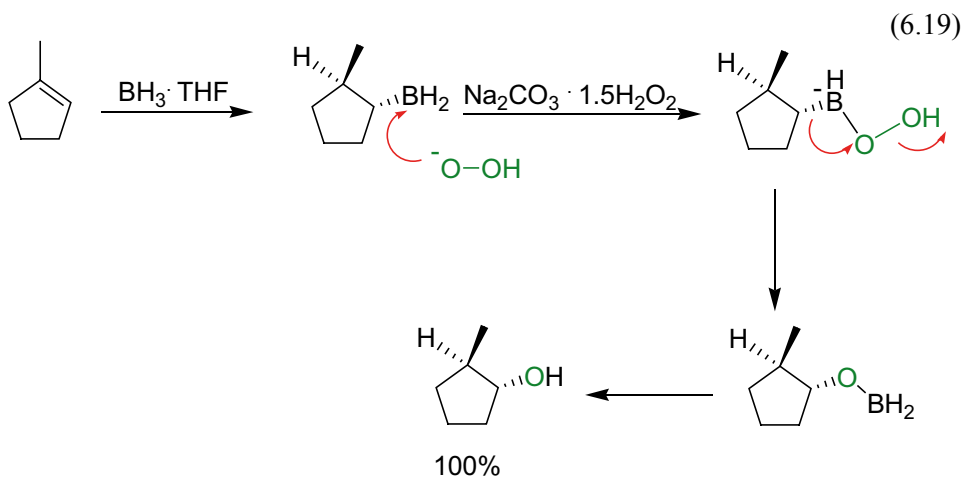


6.2.4. Alkilboranų oksidavimas

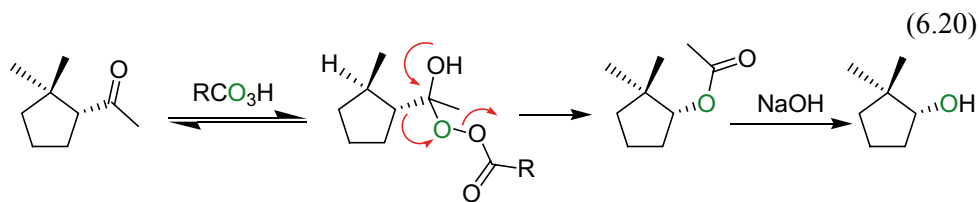
Alkilboranai paprastai yra tarpiniai junginiai kitų klasių organinių junginių sintezėje. Jie nėra labai stabilūs įprastinėmis sąlygomis, tačiau gali būti laikomi inertinėje atmosferoje. Oro deguonies poveikyje alkilboranai greitai oksiduojasi arba net užsiliepsnoja ir dega gražia žalia liepsna. Viena iš plačiausiai taikomų alkilborano reakcijų yra jų oksidacija iki alkoholių. Oksidatoriumi naudojamas vandenilio peroksidas, nors pastaruoju metu dažniau yra naudojami tokie mažiau pavojingi oksidatoriai kaip natrio perboratas ($\text{Na}_2\text{BO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ir natrio perkarbonatas ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$). Naudojant šiuos oksidatorius, dažnai yra gaunamos geresnės alkoholių išeigos.



Iš pateikto mechanizmo matyti, kad boro atomas atskirose stadijose iš plokščios neutralios struktūros virsta tetraedriniu neigiamai įkrautu anijonu (6.18). Planariame būvyje boras formaliai turi tik šešis elektronus, tuo tarpu tetraedrinis boras yra su pilnu elektronų oktetu. Taigi, reakcijos metu boras kaitalioja savo struktūrą, kol tampa susijungęs su trimis deguonies atomais. Boro rūgštis $\text{B}(\text{OH})_3$ yra stabilus junginys: jis neutralus, jame yra stipriai išreikšta rezonansinė stabilizacija (galima parašyti tris visiškai identiškias mezomerines formules).

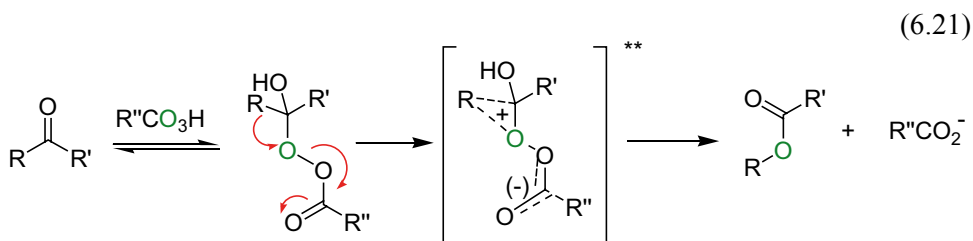


Matyti, kad *cis*-prisijungimas vyksta hidroborinimo stadijoje (6.19). Alkilo fragmento C-atomo migracija nuo boro prie deguonies primena Baeyer–Villigerio persigrupavimą (6.20). Abu šie persigrupavimai vyksta išlaikant anglies atomo konfigūraciją migruojančioje grupėje. Tas pats alkoholis gali būti gaunamas ir Baeyer–Villigerio reakcijos pagalba. Tačiau stereochemija pastarojoje reakcijoje turi būti apibrėžta jau prieš persigrupavimą. Hidroborinimas turi tą pranašumą, kad stereocheminis rezultatas atsiranda hidroborinimo stadijoje.

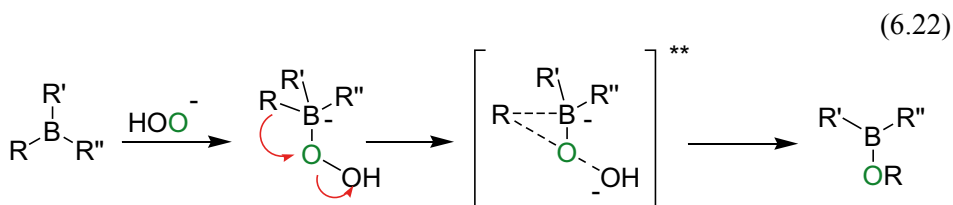


Baeyer-Villigerio persigrupavimas

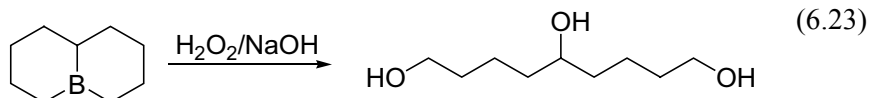
Šiose oksidacijos reakcijose yra svarbu, kuri grupė, esanti prie boro, migruos persigrupavimo metu susidarant naujam C–C ryšiui. Baeyer–Villigerio reakcijoje (migracija nuo anglies prie deguonies) labiau pakeistų grupių migracinis sugebėjimas yra didesnis, t. y. *tret*-alkil- > *antr*-alkil- > *n*-alkil- > metil-. Organoboranų persigrupavimuose migracinio sugebėjimo eilutė yra atvirkščia: *n*-alkil > *antr*-alkil > *tret*-alkil-. Tai gali būti paaiškinta pereinamosios būsenos ypatumais. Baeyer–Villigerio persigrupavime pereinamoji būsena turi teigiamą krūvį (6.21). Taigi viskas, kas stabilizuoja teigiamą krūvį, mažina reakcijos aktyvacijos energiją, ir reakcija vyksta lengviau. Pvz., migruojanti *tret*inė grupė stabilizuoja ir tarpinę reakcijos būseną.



Boranų persigrupavimuose tarpinė būseną turi neigiamą krūvį, todėl visos alkilgrupės ją turėtų destabilizuoti (6.22). Tačiau pirminės alkilgrupės destabilizuojantis poveikis yra mažesnis nei antrinės, o pastarosios mažesnis nei tretinės. Tai pagrindiniai ir apsprendžia labiau pakeistų grupių mažesnę sugebėjimą migruoti. Blogiausiai migruoja karkasinę struktūrą turinčios grupės. Tai taip pat lėmė, kad boranai, turintys erdviškai ekranuotas grupes (ThBH₂, 9-BBN, Sia₂BH), rado platų pritaikymą organinėje sintezėje.

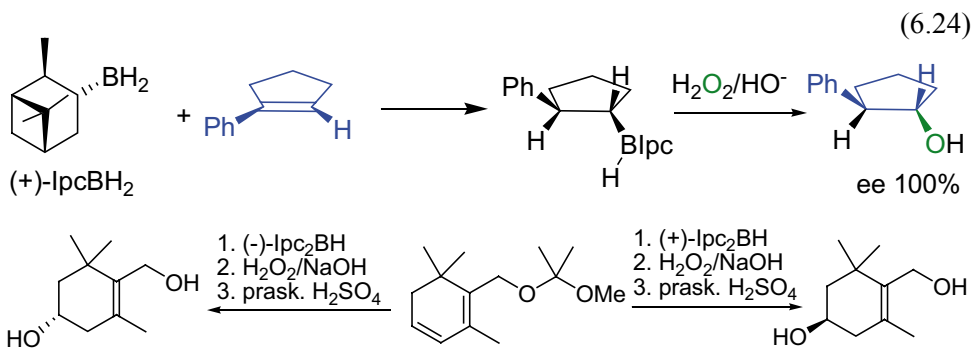


Alkilboranų oksidacijos reakcijos dažnai vyksta kiekybinėmis išieigomis.



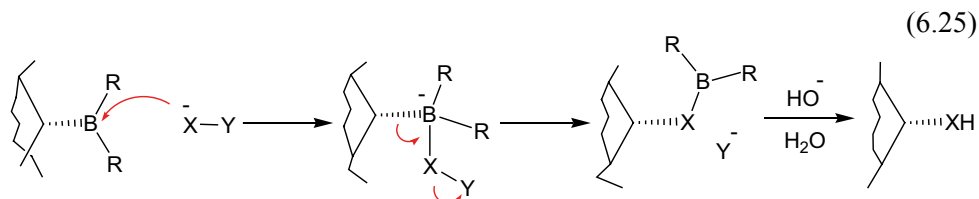
Oksiduojant alkenilboranus ir hidrolizuojant susidariusius boratus gaunami karboniliniai junginiai – ketonai arba aldehidai.

Asimetrinės hidroborinimo ir oksidacijos reakcijų seka yra naudojama optiškai aktyvių alkoholių sintezėje (6.24). Pvz., 1-fenilciklopenteno reakcija su homochiraliniu (+)-IpcBH₂ ir po to vykdoma oksidavimo reakcija duoda enantiomeriškai gryną (ee 100%) (1S,2R)-trans-2-fenilciklopentanolį.

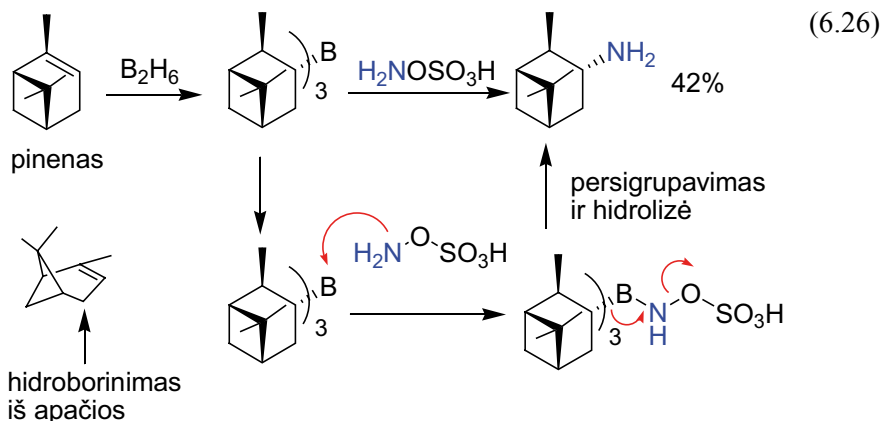


6.2.5. Boranų reakcijos, susidarant C–N ir C–C ryšiams

Nors oksidacija iki alkoholių yra bene plačiausiai taikoma boranų reakcija, tačiau ryšys anglis–boras taip pat gali būti stereospecifiškai transformuotas ir į C–N bei C–C ryšius. HO–O⁻ yra tik vienas bendros boranų reakcijos su nukleofilais reagento pavyzdys. Bendru atveju Y–X⁻ reagente X atomu kaip nukleofiliniu gali būti ne tik O, bet ir N, ir netgi C atomai, Y yra nueinanti grupė (6.25). Reakcijų su kitais nukleofilais principai yra tie patys, kaip ir oksidacijos reakcijoje, t. y. pirmiausia panaudojama boro vakantinė orbitalė nukleofilo prisijungimui prie boro atomo ir po to vykstanti R grupės migracija kartu su nueinančios grupės Y pašalinimu. Rezultate matome X įterpimą į C–B ryšį išlaikant alkilgrupės konfigūraciją.



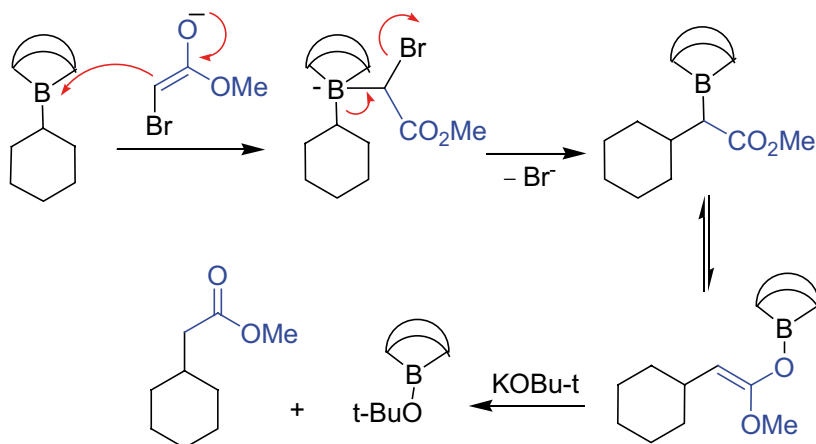
Jeigu X yra azoto atomas, tada vyksta amininimo reakcija. Tam reikalingi reagentai yra chloraminas arba dar geriau O-hidroksilaminosulfonrūgštis (6.26). Visas procesas susideda iš alkenų hidroborinimo–amininimo reakcijų, vedančių prie regioselektyvaus amoniako sin-prisijungimo prie dvigubojų ryšių. Reakcijos su α -pinenu atveju dvigubasis ryšys yra skirtingai erdviškai ekranuotas. Iš viršutinės pusės dvigubasis ryšys papildomai yra ekranuotas dviem metilgrupėmis, esančiomis prie tiltelio, todėl boranas priartėja prie dvigubojų ryšio iš mažiau steriškai ekranuotos pusės, t. y. iš cikloheksano žiedo apatinės pusės. Tai pagrindinai ir apsprendžia stereocheminį reakcijos rezultatą.



Alkilboranai taip pat gali būti panaudoti C–C ryšio sudarymui (6.27). Tam tikslui, pavyzdžiui, tinka α -halogenkarboniliniai junginiai. Halogeno atomai palen-

gvina tokių junginių enolizaciją. Be to, halogenai yra neblogos nueinančios grupės. Tokiu būdu, produktas yra boro enoliatas, kuriame boras yra susijungęs su anglimi. Bazinėje aplinkoje jis greitai hidrolizuoja iki atitinkamo karbonilinio junginio.

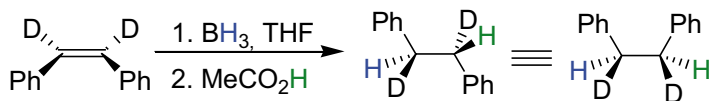
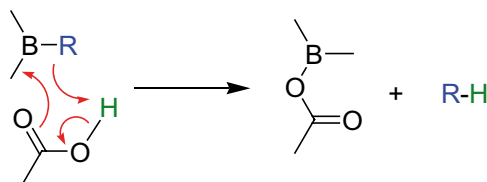
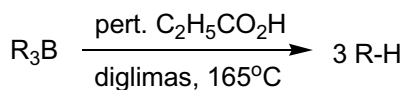
(6.27)



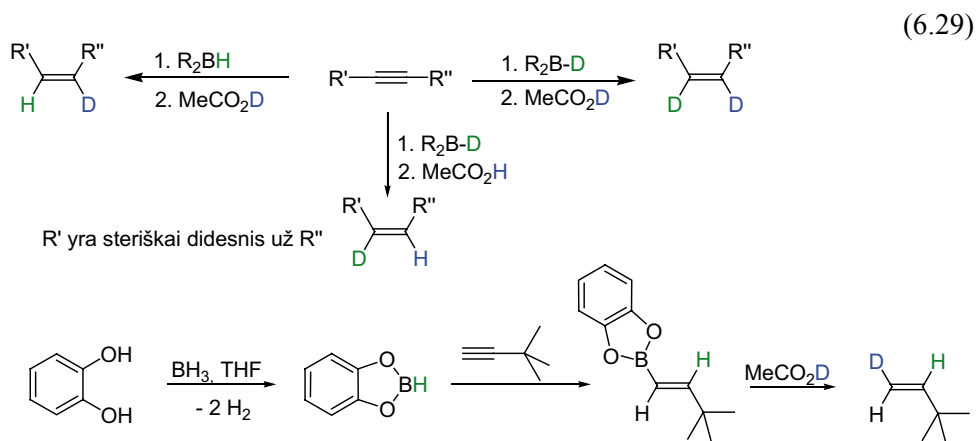
6.2.6. Protonizės reakcija

Alkilboranai lengvai protonilizuojasi karboksirūgštimis, bet ne vandeniu, ne vandeniniais mineralinių rūgščių tirpalais ir ne šarmais. Manoma, kad reakcija vyksta per ciklinę tarpinę būseną koncertiniu mechanizmu.

(6.28)

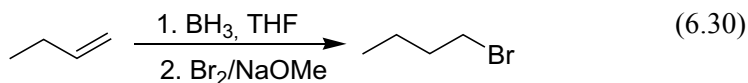


Taip pat lengvai protonilizuojasi alkenilboranai, kurie dažnai yra gaunami hidroborinant atitinkamus alkinus. Išlaikoma alkenilgrupės konfigūracija. Iš alkinų gaunami *cis*-alkenai (6.29).

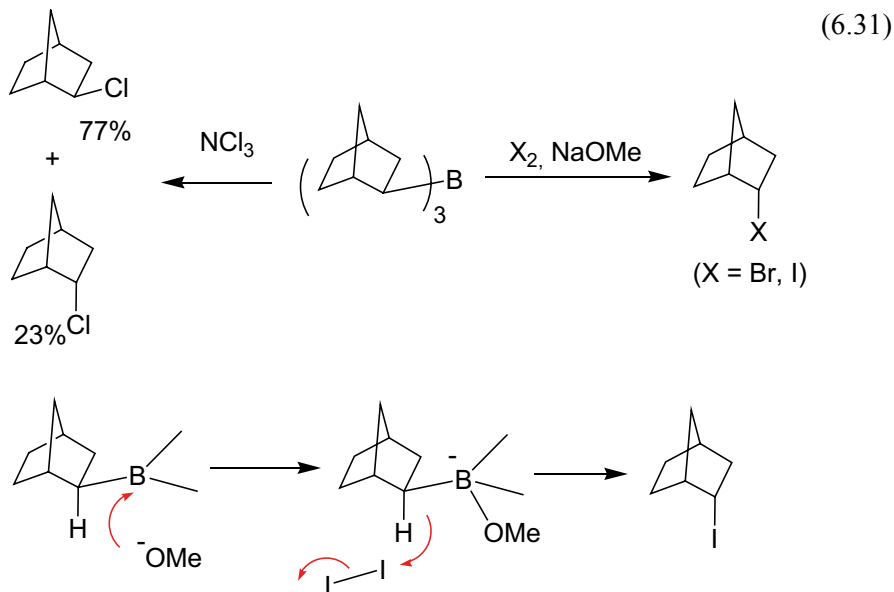


6.2.7. Halogenlizė

B–C ryšių skaidymas halogenais nėra efektyvus. Tačiau HI, HBr, HCl galima prijungti prie alkenų prieš Markovnikovo taisyklę, panaudojant hidroborinimo reakciją ir po to atliekant prijungimo reakciją, naudojant $I_2/NaOMe$; $Br_2/NaOMe$ ir NCl_3 .

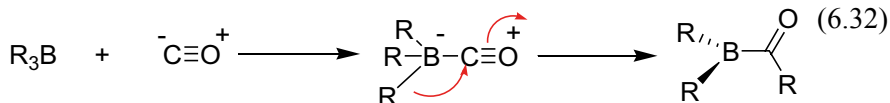


Pažymėtina, kad tarpinių alkilboranų jodinimas ir brominimas vyksta pilnai pasikeičiant anglies atomo konfigūracijai (6.31):

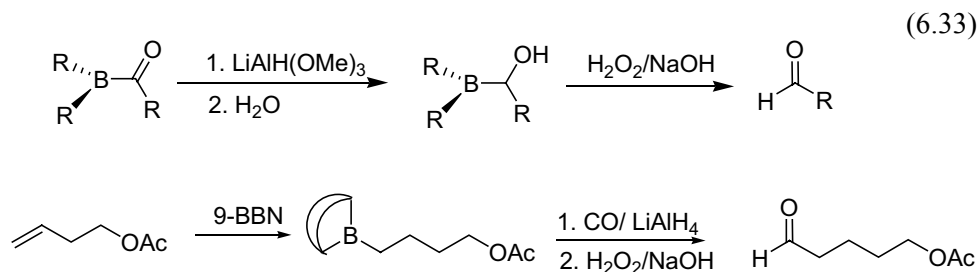


6.2.8. Karbonilinimo reakcija

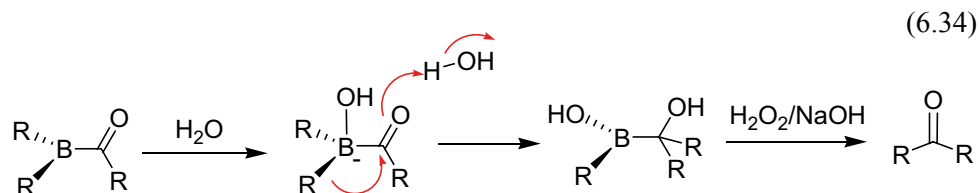
Boranų reakcijos su anglies monoksidu pagalba galima sintetinti aldehidus, ketonus, *tret*-alkoholius.



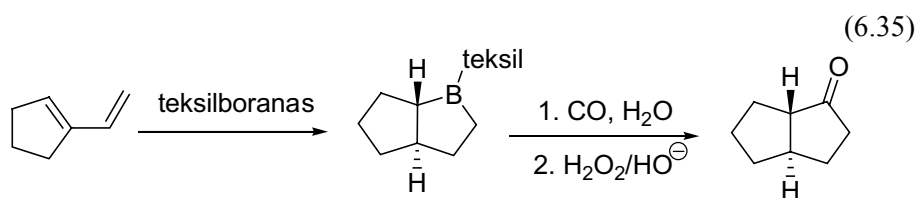
Atliekant trialkilboranų karbonilinimo reakciją, esant hidridinio reduktoriaus, pvz., $LiAlH(OMe)_3$, vyksta tarpinio acilborano redukcija. Atlikus pastarojo junginio oksidaciją susidaro aldehidai (6.33):



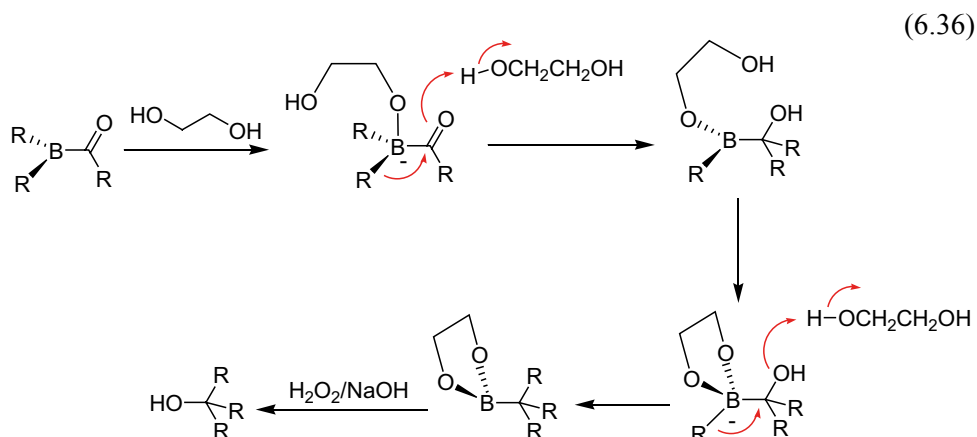
Jei karbonilinimo reakcija atliekama, esant reakcijos mišinys vandens, galutinis reakcijos produktas po oksidacijos yra ketonas (6.34). Vanduo skatina antros alkilgrupės migravimą acilborane. Jei vienas iš ligandų yra sunkiai migruojanti, pvz., teksilgrupė, tada ketonai susidaro vienareikšmiškai ir yra gaunami geromis išėigomis:



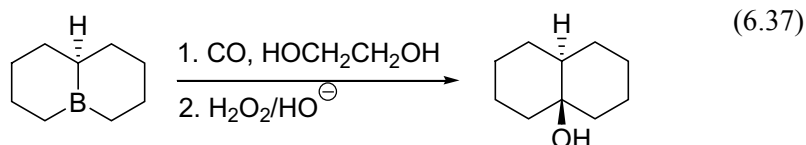
Kai dvigubieji ryšiai yra toje pačioje molekulėje, reakcija vyksta susidarant cikliniams ketonams. Iš pateikto pavyzdžio matyti, kad dėl hidroborinimo reakcijos stereospecifiškumo susidaro *trans*-2-borabiciklo[3.3.0]oktanai (6.35). Migruojančio fragmento konfigūracija karbonilinimo reakcijoje, esant vandens, ir po to vykstančioje oksidacijos reakcijoje yra išlaikoma, ir susidariusiame ketone ciklopentano žiedai yra *trans*-kondensuoti.



Esant etilenglikolio, karbonilinio reakcija vyksta migruojant visoms alkilgrupėms, ir po oksidacijos susidaro *tret*-alkoholiai (6.36). Etilenglikolis, sudarydamas stabilius esterius, iššaukia ir paskutinės alkilgrupės migravimą. Karbonilinio reakcijos, esant etilenglikolio, mechanizmą galima pavaizduoti taip:

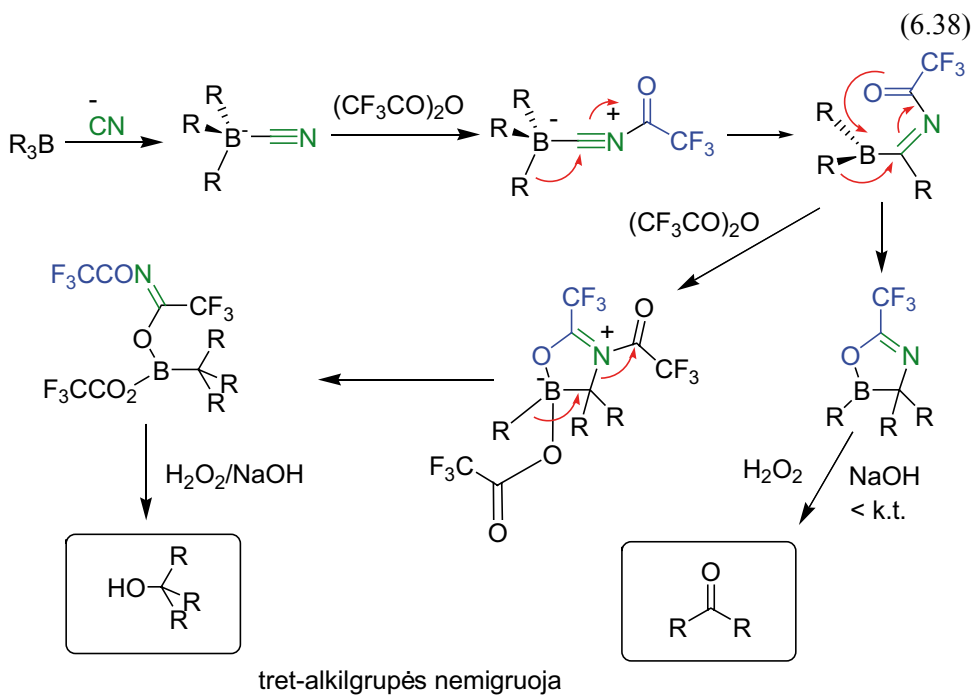


Taigi, tralkilboranų karbonilinio reakcijoje, esant etilenglikolio, boro atomas yra pakeičiamas C–OH grupe.



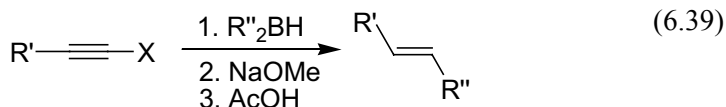
6.2.9. Cianidinimo reakcija

Cianido anijonas yra izoelektroninis anglies monoksido molekulei. Jis lengvai reaguoja su organoborais sudarydamas organoboratus. Trifluoracto rūgšties anhidridas, kaip elektrofilinis reagentas, iššaukia alkilgrupių migraciją. Žemesnėje negu kambario temperatūroje, naudojant vieną ekvivalentą trifluoracto rūgšties anhidrido, vyksta dviejų alkilgrupių migravimas. Po oksidavimo stadijos yra gaunami ketonai. Naudojant trifluoracto rūgšties anhidrido perteklių ir reakciją atliekant aukštesnėje temperatūroje iššaukiama ir trečios alkilgrupės migracija. Tuomet po oksidacijos gaunami tretiniai alkoholiai (6.38).

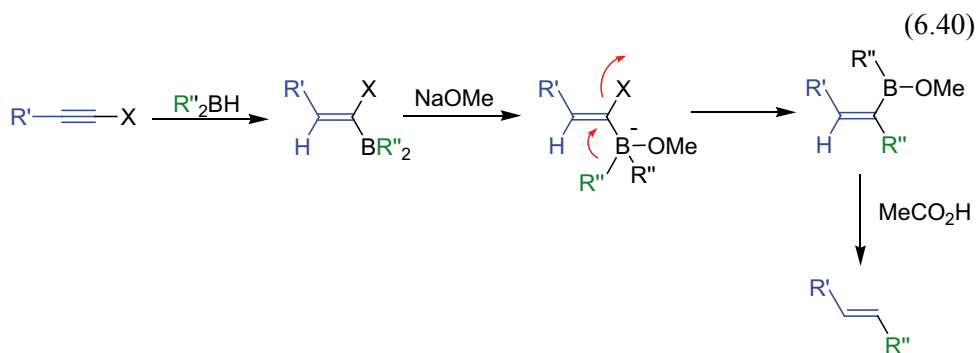


6.2.10. (E)-Alkenų sintezė

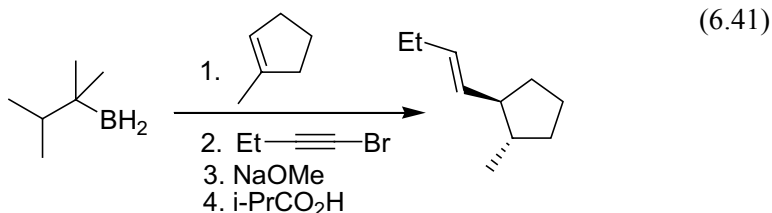
Hidroborinant 1-halogen-1-alkinus, po to veikiant susidariusį boraną natrio metoksidu ir po to – acto rūgštimi, gaunami (*E*)-alkenai.



Reakcijos mechanizmas yra pavaizduotas schemoje žemiau (6.40). Metoksidas yra reikalingas susidarančio alkenilborano aktyvavimui, to pasekoje yra skatinama alkilgrupės migracija nuo boro link alkenilgrupės C atomo. Migracijos metu vyksta halogenido pakeitimas ir alkenilgrupės C atomo inversija. Galiausiai, C–B ryšio protonolizė acto rūgštimi duoda (*E*)-alkeną.

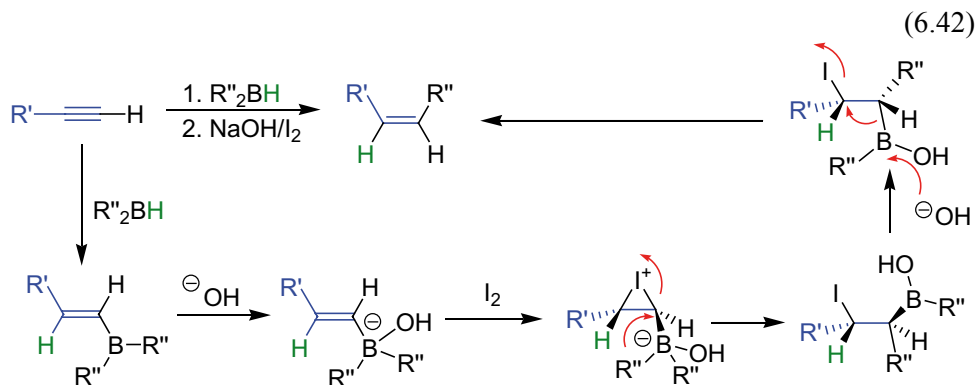


Migruoja tik viena alkilgrupē. Todēl hidroborinimo stadijose tinka naudoti $ThBH_2$, nesibaiminant, kad ji migruos. Migruojanti grupē, kaip ir kituose persigrupavimuose, iēlaiko konfiguracijā.

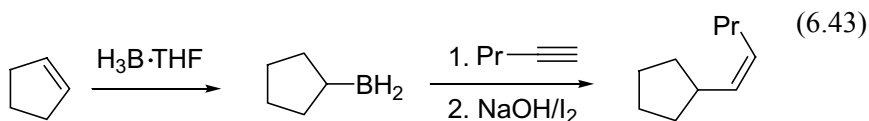


6.2.11. (Z)-Alkenų sintezė

Atlikus alkinų hidroborinimo reakcijā ir po to pridėjus natrio šarmų bei jodo, susidaro Z-alkenai.

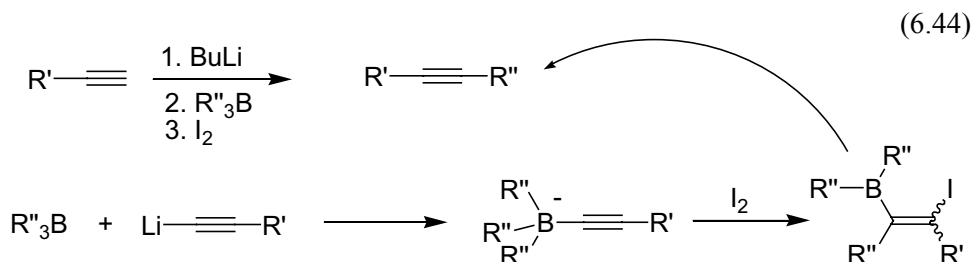


Reakcijoje panaudojama tik viena dialkilborano alkilgrupē. Tačiau teksilgrupē taip pat migruoja, atliekant šias reakcijas. Todēl teksilborano panaudojimas (Z)-alkenų sintezėje yra problematiškas. Nežiūrint to, reakcijos sėkmingai yra taikomos, panaudojant hidroborinimo reakcijoje įvairius kitus alkenus (6.43).

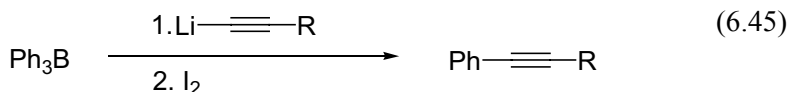


6.2.12. Alkinų sintezė

Terminalinio alkinio reakcijose su stipriomis bazėmis (NaNH_2 , BuLi , LDA) generavus alkinido anijoną ir pridėjus paeiliui alkilborano ir jodo, vyksta vienos alkilgrupės pernešimas nuo alkilborano prie alkinio ir susidaro dipakeistas etinas (6.44). Jodas, kaip ir (*Z*)-alkenų sintezėje, palengvina alkilgrupės migraciją nuo boro link anglies. Eliminavimas vyksta jodinimo reakcijos sąlygomis.

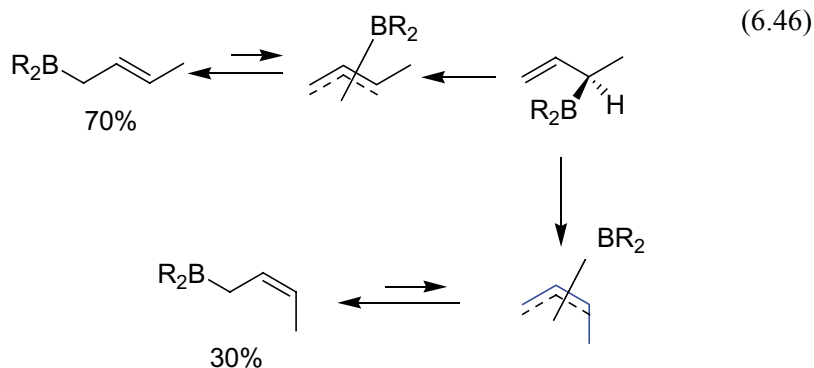


Šioje reakcijoje lengvai migruoja įvairios alkilgrupės (pirminės, antrinės) ir arilgrupės. Tai išplečia šio metodo taikymo galimybes, žinant, kad alkinido jono alkilinimas gali būti atliktas tik naudojant pirminius halogenidus ($\text{S}_{\text{N}}2$ reakcija) ir visiškai nevyksta su arilhalogenidais. Pvz., panaudojus trifenilboraną šio metodo pagalba nesunku susintetinti atitinkamą alkinilbenzeną:



6.2.13. Alilboranai

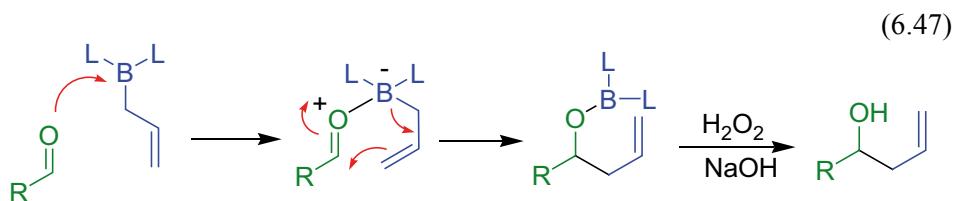
Alilboranai nėra stabilūs junginiai. Jie jau kambario temperatūroje dalyvauja persigrupavime. Persigrupavimas vyksta dėl sąveikos tarp boro laisvos elektronų orbitalės ir alkeno dvigubą ryšio p elektronų. Pavyzdžiui, trikotilboranas kambario temperatūroje greitai virsta (*E*) ir (*Z*)-izomerų mišiniu (6.46).



Stabilesni yra dialkilalilboranai. Jie gali būti naudojami sintezėje žemoje temperatūroje, kurioje paprastai ir sintetinami. *p*-Donoriniai pakaitai prie boro atomo (OR ar NR₂) mažina boro elektronodeficitškumą ir stabdo persigrupavimus.

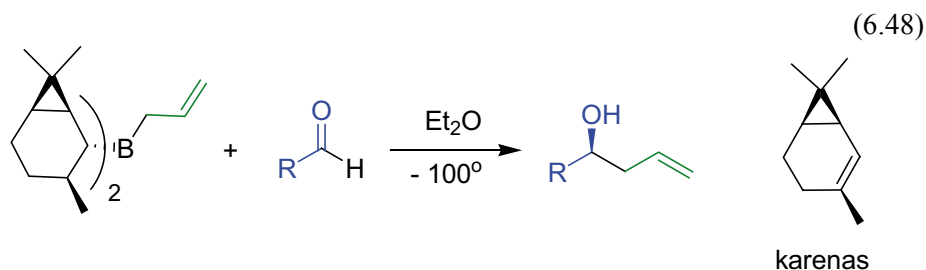
6.2.13.1. Alilboranų reakcijos su aldehidais

Alilgrupę turintys boranai su aldehidais reaguoja sudarydami homoalilo alkoholius (po hidrolizės) (6.47). Pirmoji reakcijos stadija yra karbonilinio deguonies atomo koordinacija su Liuiso rūgšties centru – boro atomu. Tai iššaukia du pakitimus. Visų pirma, karbonilgrupė tampa reakingesnė, ir, antra, susilpnėja ryšys B–C su alilfragmentu, dėl to palengvėja alilgrupės migracija. Reakcija po to vyksta mechanizmu, kuriame dalyvauja ir alilinis dvigubasis ryšys, panašiai kaip [3,3]-sigmatropinis persigrupavimas. Neigiamą krūvį turintis boro atomas padidina dvigubąjo ryšio, kuris ir atakuoja karbonilgrupės anglies atomą, nukleofiliškumą. Rezultate susidaro šešianarė ciklinė pereinamoji būsena, kurioje boro atomas pereina nuo anglies prie deguonies, tuo pat metu susidarant naujam C–C ryšiui. Heterolitinis B–O ryšio skilimas yra skatinamas vandenilio peroksido, kaip ir hidroborinimo reakcijoje. Ligandų prie boro atomo prigimtis neturi didelės reikšmės, ir reakcija vyksta lengvai tiek su boranais (L = R), tiek su boronatais (L = OR).

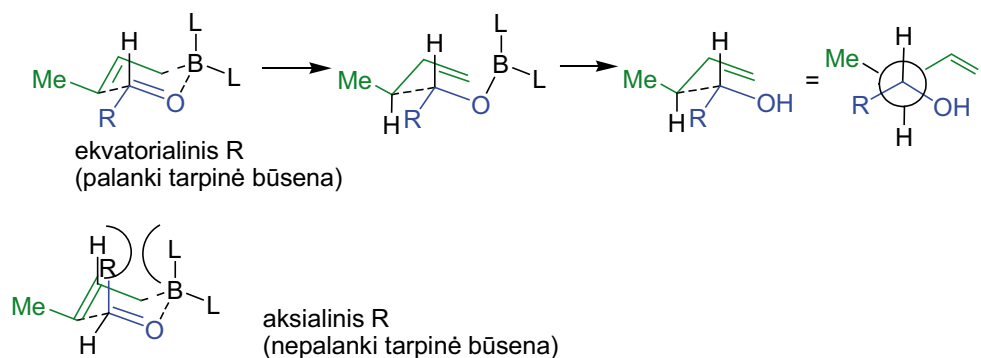
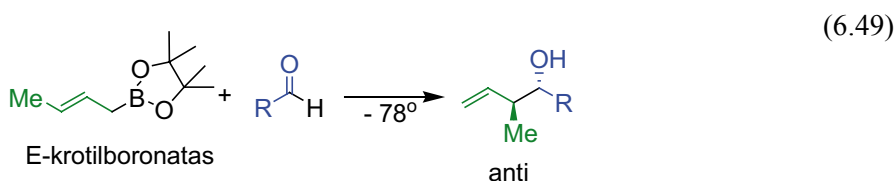


Aldehidų alilinimas, susidarant homoalilo alkoholiams, gali būti atliekamas ir kitais metodais. Efektyvus būdas yra ir alilmagnio junginių reagentų reakcija su aldehidais. Tačiau alilboranai tampa įdomūs, kai ligandai yra chiraliniai. Pavyzdžiui, panaudojus gamtinį terpeną kareną, buvo sukurtas efektyvus reagentas optiškai ak-

tyvių homoalilo alkoholių sintezei – alilbis(2-izokaranil)boranas (6.48). Jo reakcija su aldehidais vyksta labai greitai net $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Praktiniu aspektu tai labai naudinga, kadangi šaldyti reakcijos mišinį reikia tik trumpą laiką.



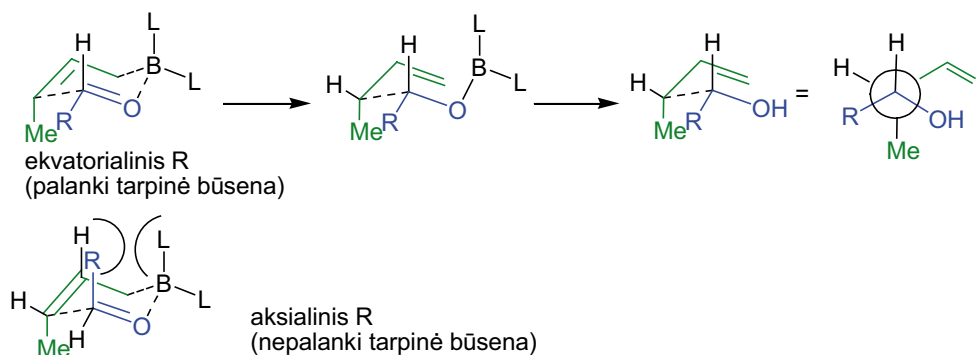
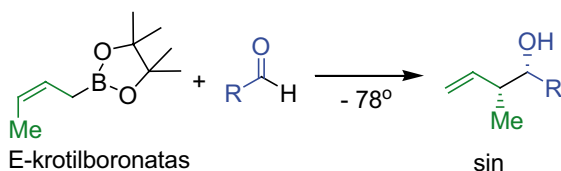
Alilboranų ar boronatų reakcijų tarpinė būseną yra šešianaris žiedas. Energetiškai palankiausia forma yra kėdės forma. Taigi galima spėti, kad nuo reagentų geometrijos priklausys ir produktų struktūra. Ir iš tikrųjų, (*E*)-krotilboranai (arba boronatai) sudaro *anti*-homoalilo alkoholius, o (*Z*)-krotilboranai (arba boronatai) – *sin*-alkoholius.



Reakcija vyksta per tarpinę kėdės konformacijos tarpinę būseną, kurioje aldehido R grupė užima pseudoekvatorinę padėtį, sumažindama tuo pačiu sterinę grupių sąveiką (6.49). Esant R grupei ašinėje padėtyje erdviniai trukdymai, aišku, yra žymiai didesni, tuo labiau, kad trumpas C–B ryšys daro tarpinę būseną labiau kompaktišką.

Analogiškai, Z-krotilboronatas sudaro *sin*-produktą:

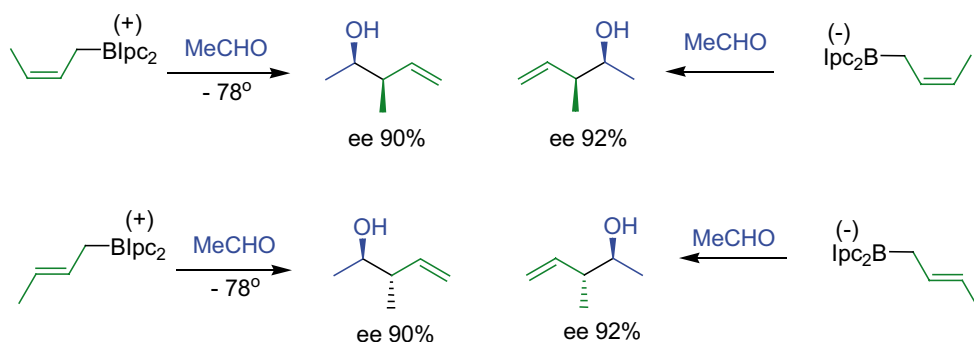
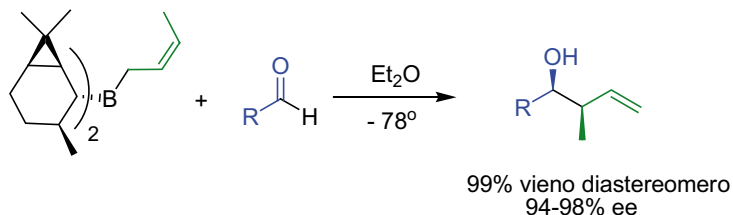
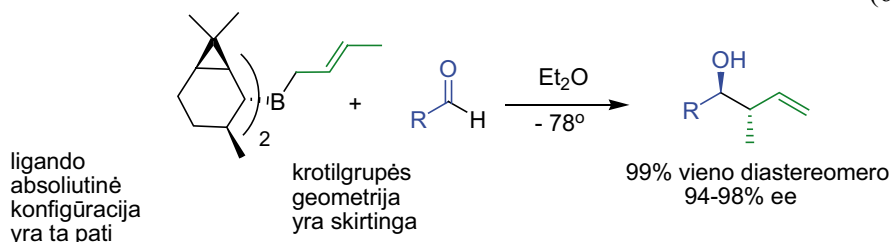
(6.50)



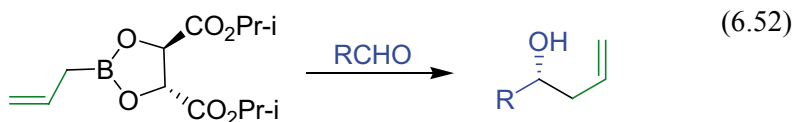
Žema reakcijos temperatūra liudija krotilboronatų reakingumą. Be to, žema temperatūra taip pat sumažina iki minimumo bet kokią reagentų izomerizaciją bei labiau išryškina energijų skirtumą tarp palankios ir nepalankios tarpinių būsenų.

Nors minėta reakcija pasižymi dideliu diastereoselektyvumu, tačiau reakcijos produktas gaunamas raceminis, t. y. susidaro po du kiekvieno diastereo- enantiomerus. Tai yra neišvengiama, kadangi abu reagentai yra achiraliniai, ir nėra jokio išorinio chiralinio veiksnio. Tačiau naudojant krotilboronatus, kuriuose ligandai yra chiraliniai, galima pasiekti aukštą diastereo- ir enantioselektyvumą homoalilo alkoholių sintezėje (6.51).

(6.51)

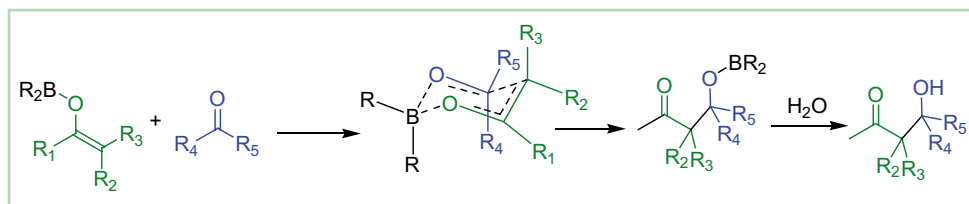


Chiralinis ligandas gali būti įvestas ir į boronato molekulę. Kaip ir chiralinių boranų atveju, tai įgalina enantioselektyviai sintetinti homoalilalkoholius. Tam gana plačiai yra naudojami tartratiniai boronatų dariniai.



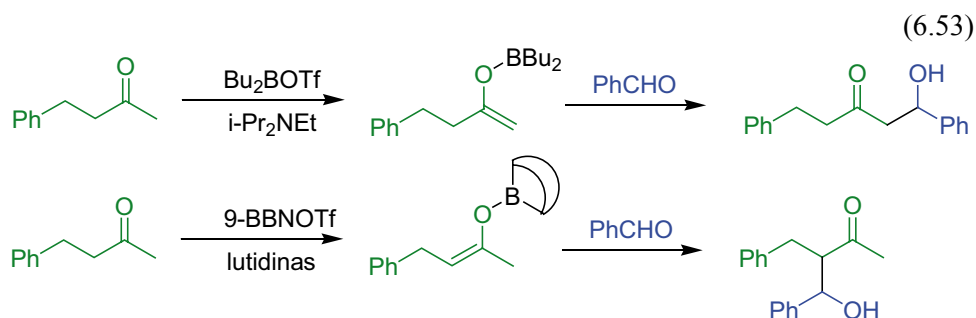
6.2.14. Vilnilborino esterių (enoleterių) reakcijos su karbonilniais junginiais

Boro enoliniai eteriai reaguoja su aldehidais ir ketonais neutraliose sąlygose sudarydami intermedijatus, kurie po hidrolizės sudaro aldolius. Reakcija vyksta per ciklinę tarpinę būseną, panašiai kaip ir anksčiau aptartų alilboranų (6.5 pav.). Reakcija yra regio- ir stereoselektyvi ir todėl plačiai yra taikoma organinėje sintezėje.

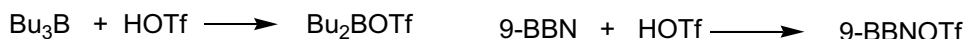


6.5 pav.

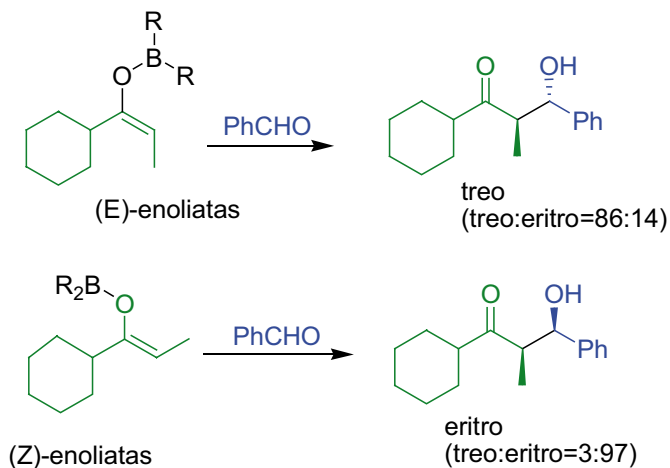
Regioselektyvumas priklauso nuo to, kaip regioselektyviai yra gaunami atitinkami boro enoliniai eteriai. Kinetinės ar termodinaminės reakcijų kontrolės sąlygomis, parenkant alkilboriltriflatus, galima gana regioselektyviai atlikti boro enolinių eterių sintezę (6.53). Po to reakcijoje su aldehidais regiochemija yra išlaikoma.



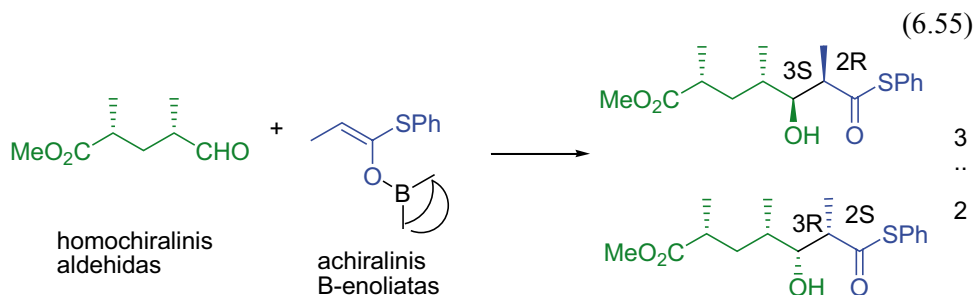
Alkilboriltriflatai yra gaunami veikiant atitinkamus boranus triflato rūgštimi.



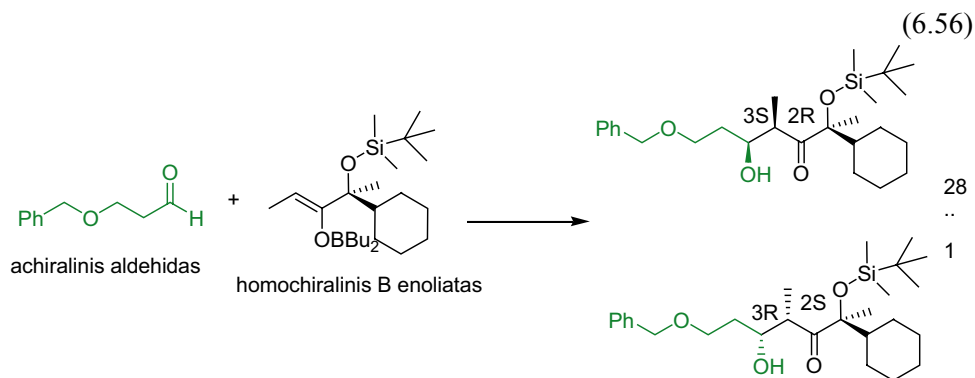
Stereoselektyvumas priklauso nuo boro enoliato konfigūracijos. (*E*)-enoliatai sudaro *treo* aldolinius produktus, (*Z*)-enoliniai eteriai – *eritro* aldolinius produktus (6.54). Boro enolinių eterių reakcija su karboniliniiais junginiais pasižymi didesniu diastereoselektyvumu nei kitų enoliatų (ličio, aliuminio) analogiškos reakcijos. Tai susiję su daug trumpesniu B–O ryšiu (136–147 pm), lyginant su Li–O (192–200 pm) ar Al–O (192 pm) ryšiais. Tai padidina palankios ir nepalankios tarpinių būsenų energijų skirtumą.



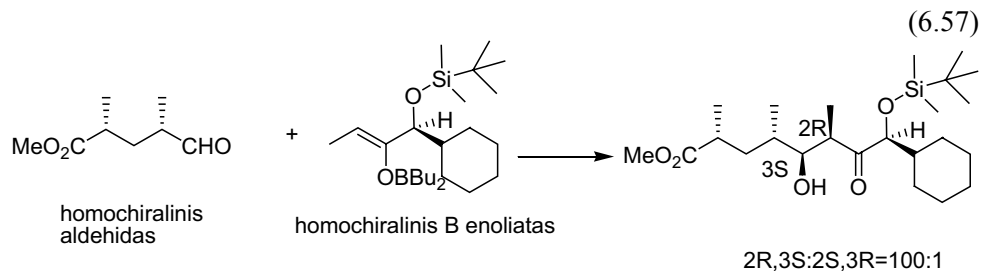
Naudojant reakcijoje homochiralinius reagentus, galima stebėti asimetrinės sintezės indukciją. Kadangi reakcijos produkte atsiranda nauji chiraliniai centrai, todėl naudojant vieną ar abu optiškai aktyvius reagentus galima tikėtis, kad vienas iš diastereomerų dominuos. Pvz., reaguojant homochiraliniam aldehidui su achiraliniu enoliatu daugiau susidaro 2R,3S diastereomero (6.55).



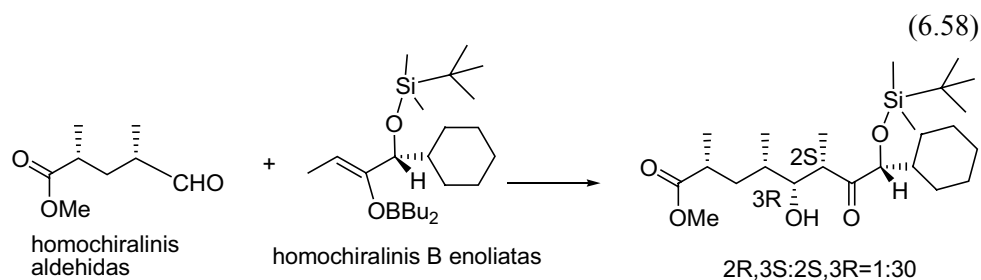
Iš tolesnio pavyzdžio matyti, kad minėtam 2R,3S diastereomero susidarymui didesnę įtaką turi homochiralinis boro enoliatas (santykis 28:1) (6.56).



Taigi, iš šių pavyzdžių galima daryti išvadą, kad tiek naudotas homochiralinis aldehidas, tiek ir homochiralinis B-enoliatas skatina (2R,3S) izomero susidarymą. Iš reakcijos tarp abiejų šių reagentų, skatinančių vieno diastereohero susidarymą, rezultato matome, kad stereoselektyvumas labai padidėja. Tai vadinama dviguba asimetrinė indukcija.



Tačiau jei reakcijoje naudojamas kitas homochiralinis B-enoliatas, turintis priešingą chiralinio centro konfigūraciją, yra stebimas atvirkščias selektyvumo padidėjimas (6.58).



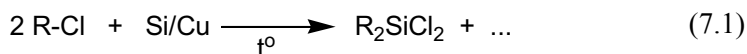


SILICIO ORGANINIAI JUNGINIAI

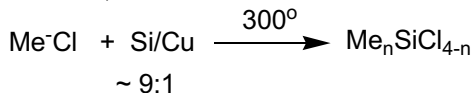
7.1. Sintezė

Dėl didelės reikšmės technikoje nemažai paprastų silicio organinių junginių yra gaminami pramoniniu mastu, todėl laboratorijoje retai tenka juos sintetinti.

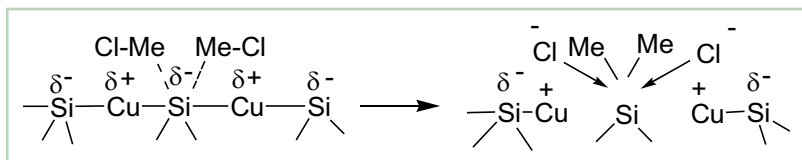
Pvz., metilchlorsilanaį gaunami tiesioginiu metodu (Muller–Rochow), aukštoje temperatūroje chloralkanais ar chlorarenais veikiant silicio–vario lydinį.



R = alkil, aril

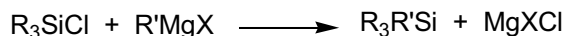


Nors ir neįtikėtina, tačiau įvairaus pakeitimo laipsnio chlorsilanų susidarymas šioje reakcijoje yra pageidaujamas, kadangi produktai yra lengvai atskiriami distiliacijos būdu. Be Cu (5–10 %) į Si pridedama 0,1–1 % elektroteigiamo metalo, pvz., Ca, Mg, Zn ar Al. Proceso metu susidaro vario silicidas, kuriame Si turi dalinį neigiamą krūvį. Tai palengvina elektrofilo ataką ir greitina reakciją.



7.1 pav.

Reikalingi sudėtingesni silanai gali būti gauti metatezės reakcijomis:



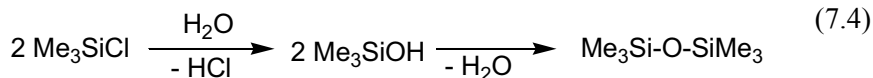
arba hidrosililavimo reakcija (Speier reakcija):



Hidrosililavimo reakcija gali būti inicijuojama fotochemiškai, gali būti katalizuojama reagentais, kurie lengvai generuoja radikalus, taip pat pereinamųjų metalų kompleksais arba Liuiso bazėmis. Prijungimo reakcija vyksta prieš Markovnikovo taisyklę. Polienai gali būti hidrosililavami regio- ir stereospecifiškai. Naudojant katalizatoriais chiralinius metalų kompleksus yra galimos prochiralinių alkenų enantioselektyvios hidrosililavimo reakcijos.

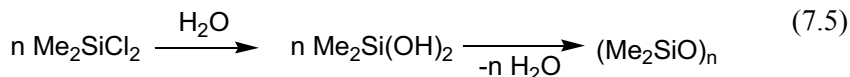
7.1.1. Organiniai silanoliai ir silikonai

Organiniai chlorsilanai hidrolizuojasi sudarydami atitinkamus silanolius, kurie panašiai kaip ir silicio rūgštis $\text{Si}(\text{OH})_4$ toliau lengvai dalyvauja kondensacijos reakcijose. Pvz., iš trimetilchlorsilano nesunkiai gaunamas heksametilpolisiloksanas:



Vienos iš pagrindinių reakcijos varomųjų jėgų yra didelė Si–O ryšio energija [$E(\text{Si-Cl}) = 381 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Si-O}) = 452 \text{ kJ/mol}$] bei H^+ ir Cl^- jonų solvatacijos energija.

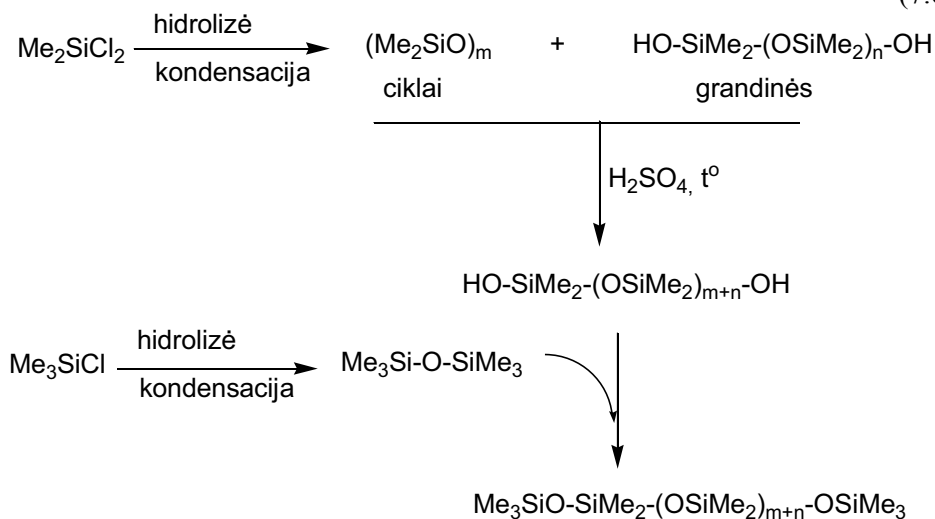
Dichlorsilanų hidrolizės metu susidaro aukštesnio kondensacijos laipsnio produktai (7.5).



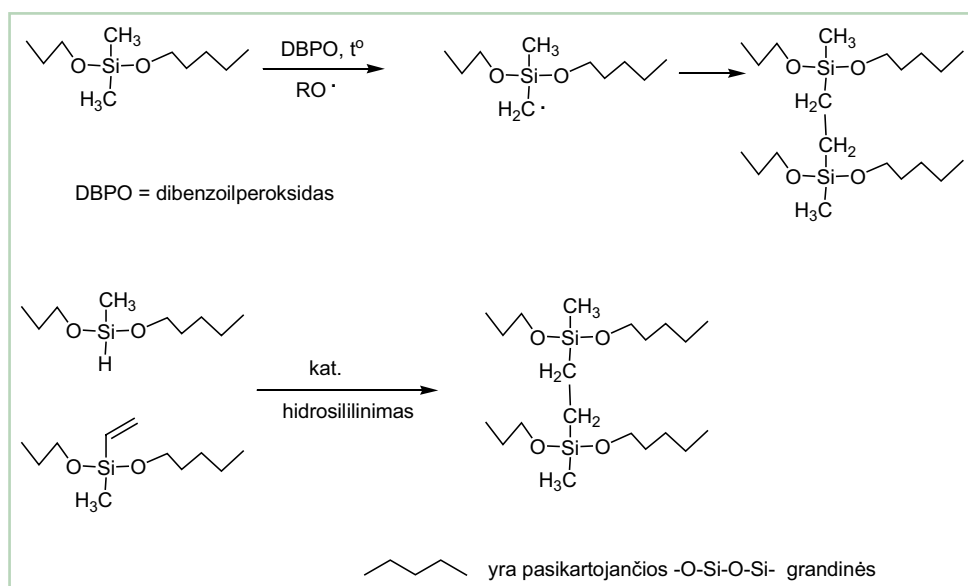
Polisiloksanų $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ (polisilikoketonai, t. y. silikonai) grandinių ar ciklų susidarymas byloja apie tai, kad Si=O ($p_\pi-p_\pi$) ryšys yra daug silpnesnis negu atitinkamas C=O ryšys ketonuose.

Pramonėje gaminant didelės molekulinės masės silikonus organinis chlorsilanas hidrolizuojamas ir po to termiškai apdorojamas pridėjus sieros rūgšties, prieš tai pridėjus grandines surišančių reagentų (7.6). Tai iš dalies leidžia susintetinti specifinio ilgio grandines.

(7.6)



Grandinių susiuvimas gali būti atliekamas įvairiais būdais. Pvz.:

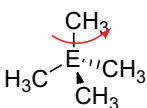


7.2 pav.

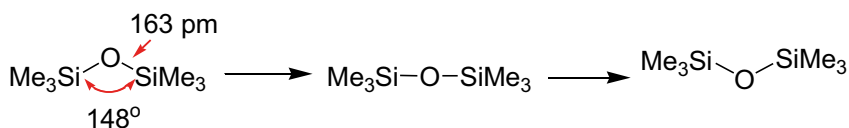
Priklausomai nuo siloksano skeleto struktūros galima gauti silikonines alyvas, elastomerus ar dervas. Dėl savo unikalų savybių (terminio stabilumo, atsparumo korozijai, mažos klampumo koeficiento priklausomybės nuo temperatūros, gerų dielektrinių savybių, higrofobiškumo ir t. t.) silikonai yra plačiai taikomi praktikoje. Tai apsprendžia ir jų fiziologiškai nežalinga prigimtis.

Daugelis ypatingų silikoninių medžiagų savybių gali būti paaiškintos siloksaninio (Si–O–Si) ryšio savybėmis. Didelį $(-\text{Me}_2\text{SiO}-)_n$ grandinių lankstumą apsprendžia mažas konformacinių pasikeitimų barjeras. Tai matyti palyginus rotacinius barjerus $(\text{CH}_3)_4\text{E}$ junginiuose.

E:	C	Si	Ge	Sn	Pb
Rot. barj. (kJ/mol)	18	7	1,5	0	
d(E–C) (pm)	154	188	194	216	230



Grandinių lankstumas taip pat užtikrinamas dėl Si–O–Si ryšio ypatybių.

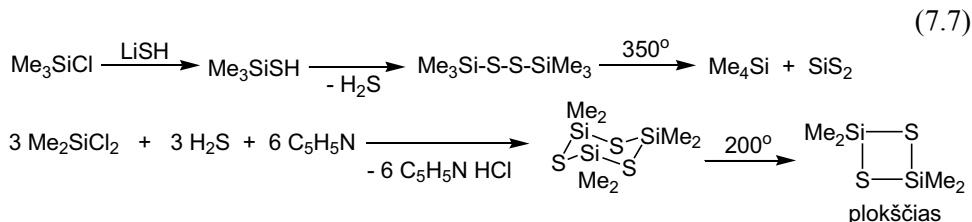


Linijinė heksametildisiloksano forma turi tik 1 kJ/mol didesnę energiją. Taip yra dėl to, kad, esant Si–O–Si vienoje linijoje, deguonies ir silicio $p_\pi-d_\pi$ orbitalių persiklojimas yra maksimalus.

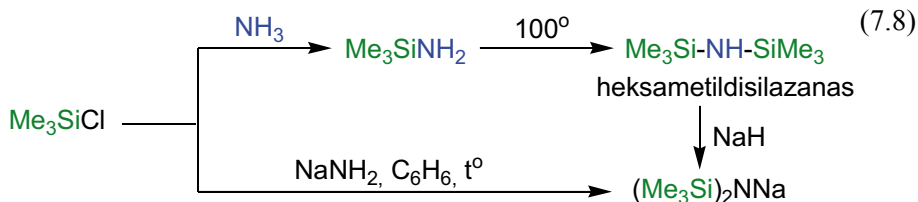
Mažas silikoninių alyvų klampumo temperatūrinis koeficientas sąlygojamas pagrindinai šių priežasčių. Siloksanų grandinės turi tendenciją susisukti į spirales, kurios yra palaikomos intramolekulinės sąveikos tarp polinių Si–O fragmentų. Aukštesnėje temperatūroje spiralinė struktūra suardoma, tačiau klampumo koeficiento mažėjimas kompensuojamas didėjant tarpmolekulinėms sąveikoms tarp polisiloksanų grandinių.

7.1.2. Kiti junginiai, turintys fragmentus $-\text{R}_2\text{Si}-\text{E}-$ (E = S, N)

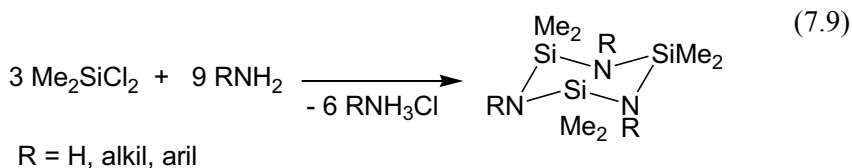
Be siloksanų yra daug kitų junginių, kurių struktūroje greta sililgrupių yra kiti pagrindinės grupės elementai. Dažnai jų ypatumai ir apsprendžia šių junginių savybes. Pavyzdžiui, Si–S ryšys yra pakankamai termostabilus, tačiau, priešingai Si–O ryšiams, Si–S ryšiai lengvai hidrolizuojasi. Šio tipo junginiai, pvz., trimetilsilantolis bei heksametildisilolitanas gali būti gauti atitinkamai iš trimetilchlorsilano ir dimetildichlorsilano (7.7).



Daug labiau ištirti yra organiniai silicio–azoto junginiai. Lyginant su $-R_2Si-O-$ fragmentu, $-R_2Si-NR-$ fragmento charakteringi ypatumai yra polinkis sudaryti ciklinius o ne linijinius oligomerus bei lengvas hidrolitinis Si–N ryšio skilimas.

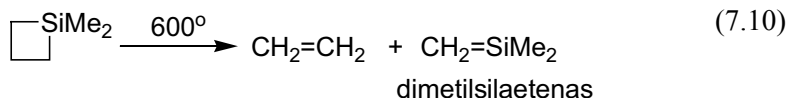


Linijinius polisilazanus gauti yra labai sunku. Dažniausiai susidaro cikliniai šešianariai žiedai.

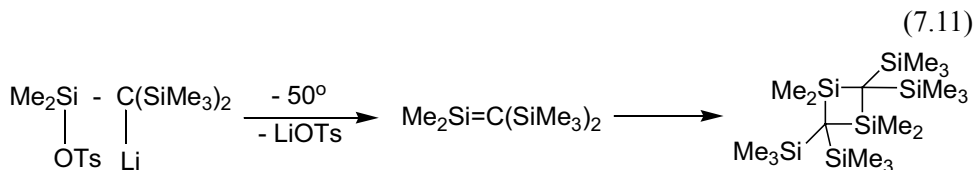


7.1.3. Molekulės su Si=E ryšiais ($p_\pi-p_\pi$)

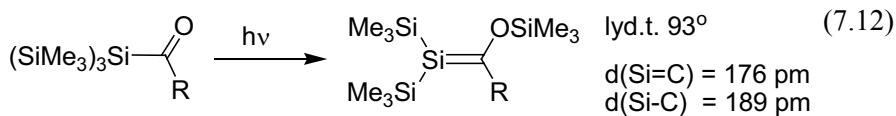
Daugybė išimčių iš dvigubo ryšio taisyklės (elementai iš trečios ir aukštesnių eilių nesudaro junginių su $p_\pi-p_\pi$ dvigubais ryšiais) išprovokavo eksperimentus siekiant susintetinti molekules, turinčias Si=C ir Si=Si ryšius. To išdavoje buvo pasiūlyta, kad Si=C ryšys egzistuoja kai kuriuose reaktinguose intermedituose. Pvz., silaetenas buvo užfiksuotas spektroskopiškai 10 K temperatūroje argono matricioje:



Silaetenai taip pat gali susidaryti termiškai eliminuojant druskas. Jie tuojau pat dimerizuoja į atitinkamus 1,3-disilaciklobutanus:



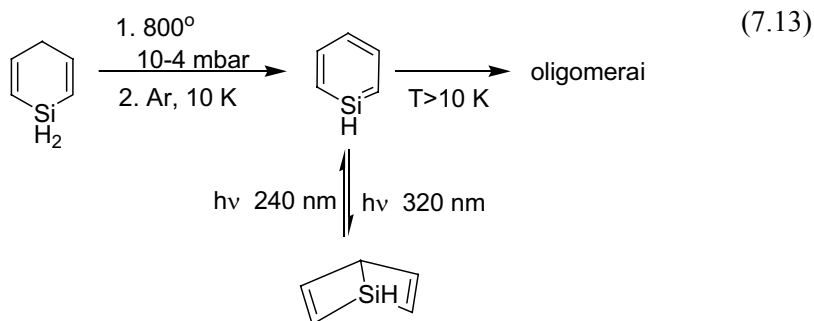
Pirmoji molekulė, turinti Si=C ryšį, kuri yra stabili kambario temperatūroje, buvo susintetinta tik 1981 m. (7.12).



R=adamantil

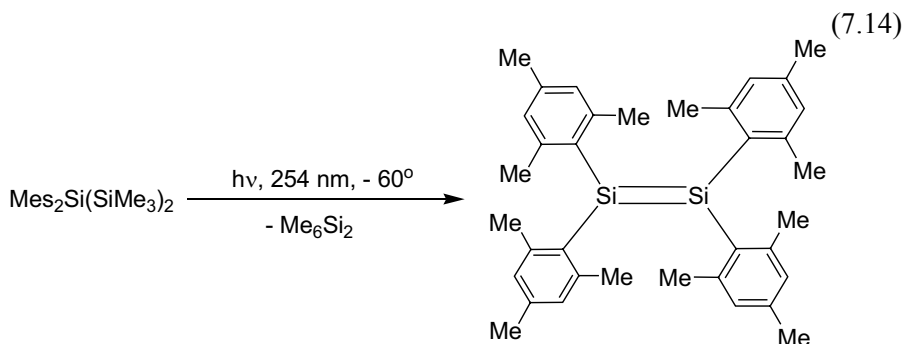
Dimerizuotis ar polimerizuotis šiai molekulei trukdo didelės trimetilsilil- ir adamantilgrupės.

Panašus į silaeteno problemą yra ir Si atomo įterpimas į aromatinčius junginius. Silabenzenas buvo susintetintas ir charakterizuotas tik dujinėje fazėje ir Ar matricoje:



Diuro silabenzenas

Galima tikėtis, kad Si=Si ryšys yra dar mažiau stabilus nei Si=C ryšys, nes dėl didesnio Si-Si ryšio ilgio $p_\pi-p_\pi$ orbitalių persiklojimas turėtų būti dar mažiau efektyvus. Nepaisant to, buvo susintetintas stabilus net kambario temperatūroje disilileno darinys (7.14).



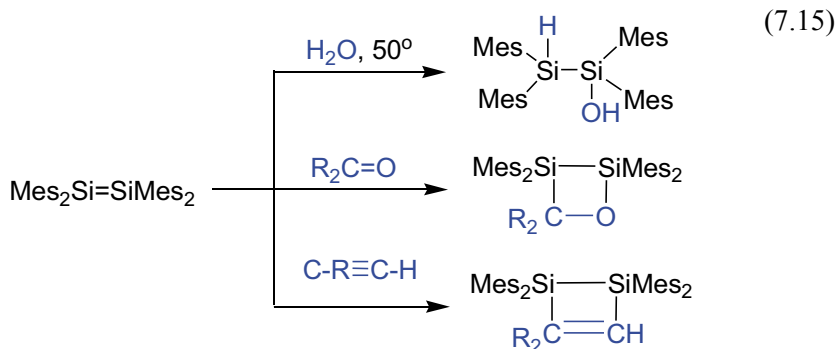
tetramesitildisililenas (90%)

geltoni kristalai

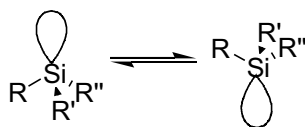
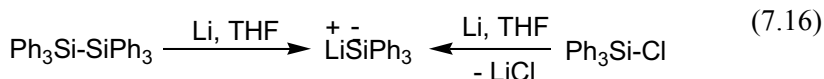
$d(\text{Si}=\text{Si})$ 215 pm

palyginimui $d(\text{Si}-\text{Si})$ 235 pm

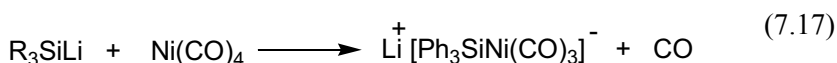
Vėlgi molekulės stabilumą lemia steriškai didelės grupės. Mažiau ekranuoti pirmதாகai paprastai virsta polisilanaais. Nežiūrint erdvinio ekranavimo Si=Si ryšys yra žymiai reaktingesnis negu dvigubas C=C ryšys (7.15).



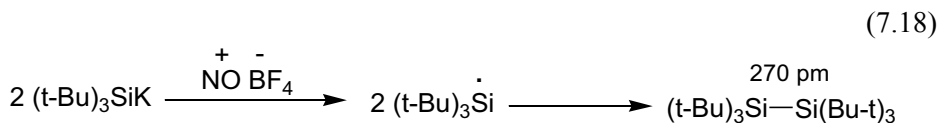
Sililanijonai R_3Si^- egzistuoja tirpaluose, ištirpinus druskas R_3SiLi jonizuojančiuose tirpikliuose. Sililanijonų, kaip ir karbanijonų, struktūra yra piramidinė. Tačiau inversijos barjeras yra aukštas, ≥ 100 kJ/mol.



Sililanijonai yra izoelektroniniai fosfanams R_3P , ir todėl, kaip ir pastarieji, gali būti naudojami ligandais pereinamųjų metalų kompleksuose.



Švelnūs oksiduojantys agentai paverčia sililanijonus į atitinkamus disilanus (7.18). Iš anijono $(t\text{-Bu})_3\text{Si}^-$ susidariusio disilano Si–Si ryšys yra ilgesnis lyginant su standartiniu Si–Si ryšiu [d(Si–Si) 234 pm].

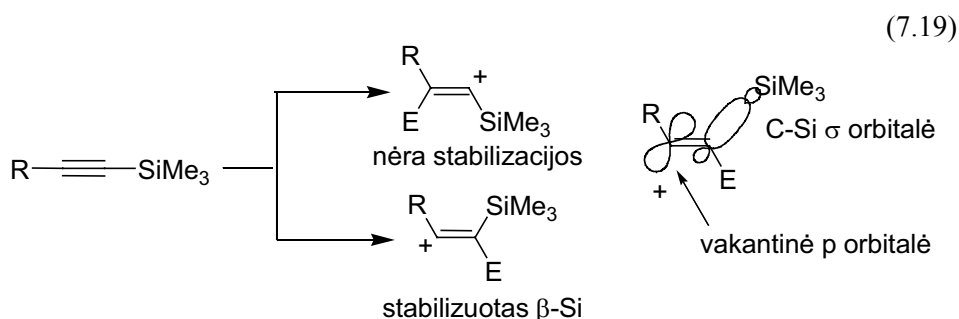


Įdomumo dėlei, atitinkamas angliavandenilis – hekso(t-butil)etanas – nėra žinomas.

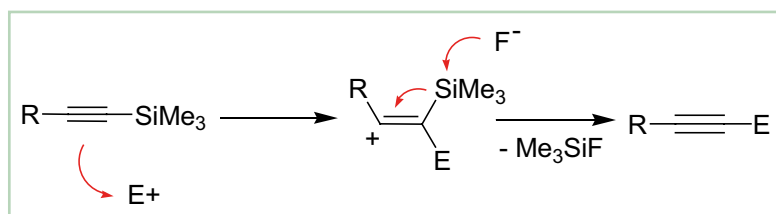
7.2. Savybės

7.2.1. Alkinilsilanų reakcijos su elektrofilais

Silicio atomas, esantis prie trigubojo ryšio, nukreipia elektrofilus prijungimo reakcijoje tik prie anglies atomo, jau susijungusio su silicio atomu (7.19). Taip yra dėl to, kad jis stabilizuoja susidariusį karbenio joną. Karbenio jonų stabilumas (tretinis > antrinis > pirminis) yra apsprendžiamas kaimyninių C–H ir C–C ryšių elektroninio tankio donoriškumu vakantinei orbitalei. Elektroteigiama silicio prigimtis daro C–Si ryšį dar efektyvesniu elektronodonoru. β-Sililgrupė taip efektyviai stabilizuoja tarpinį katijoną, kad elektrofilo prisijungimas yra pilnai regiokontroliuojamas. Stabilizacijos priežastis – ryšio C–Si konjugacija su vakantine C orbitale.



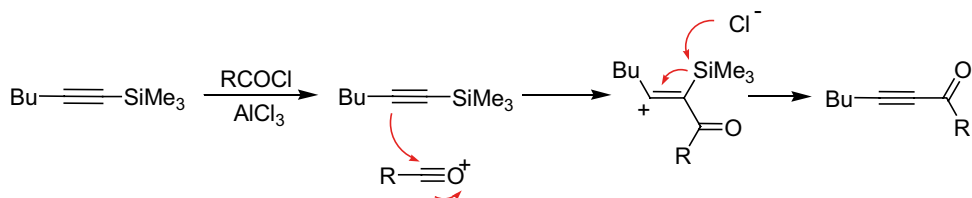
Dėl elektroninio tankio delokalizacijos susilpnėja C–Si ryšys, ir jis yra lengviau nutraukiamas. Atakuodamas silicio atomą nukleofilas eliminuoja sililgrupę iš molekulės (7.3 pav.). Kadangi C–Si ryšys silpnesnis, nukleofilais gali būti ne tik halogenidai ar deguonies nukleofilai, bet ir silpnesni, pvz., triflato anijonas. Rezultate stebime tik sililgrupės pakeitimą elektrofiliniu reagentu.



7.3 pav.

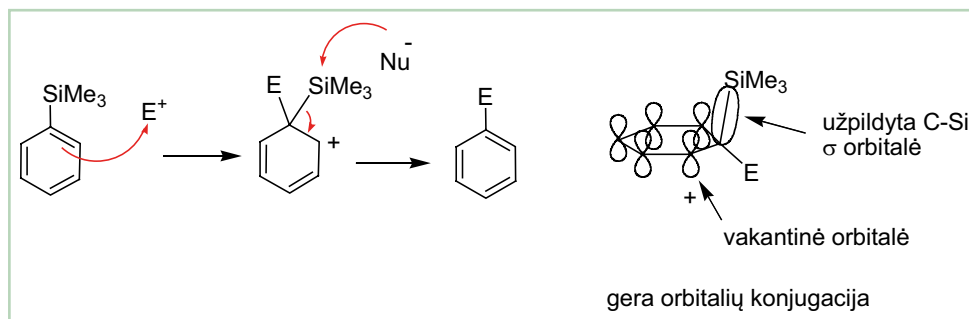
Šios reakcijos taikomos alkinilketonų sintezėje, kurie yra sunkiai sintezuojami kitais metodais, pvz., naudojant alkinil-Li ar alkinil-MgBr, vyksta šių reagentų reakcija su karboniline grupe. Alkinilsilanai reaguoja su acilchloridais, esant Liuiso rūgšties, pvz., AlCl₃, ir susidaro alkinilketonai (7.20).

(7.20)



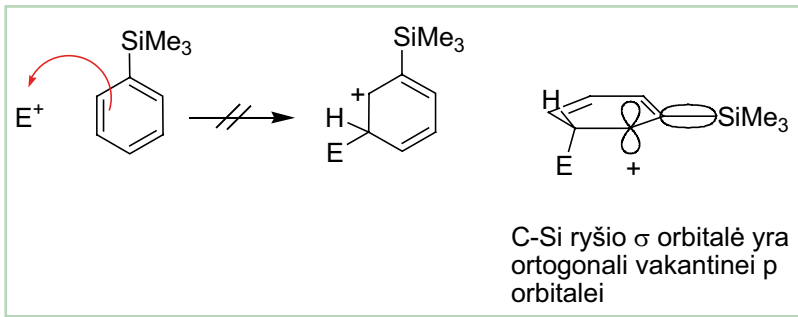
7.2.2. Arilsilanų reakcijos su elektrofilais

Arilsilanų reakcijos su elektrofiliniais reagentais vyksta pagal žinomą elektrofilinį mechanizmą, analogišką Friedelio–Craftso mechanizmui. Tačiau vietoje įprastų pakaitų nukreipimo taisyklių į orto, para ar meta padėtis, čia galioja tik viena taisyklė: sililgrupė yra pakeičiama elektrofilu prie to pačio anglies atomo (7.4 pav.). Tai žinoma kaip *ipso* pakeitimas. Faktiškai toks selektyvumas yra apsprendžiamas tomis pačiomis priežastimis, kaip ir įprastose elektrofilinio pakeitimo reakcijose, t. y. reakcija vyksta per stabiliausią galimą katijoną – šiuo atveju β-silicio atžvilgiu. Po to bet koks nukleofilas yra pajėgus nutraukti susilpnėjusį C–Si ryšį, ir susidaro *ipso* pakeitimo produktas.



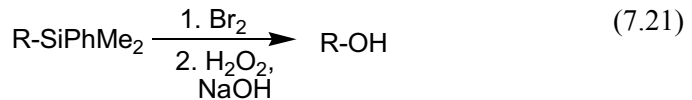
7.4pav.

Alternatyvi elektrofilo atakos vieta, kurios metu taip pat susidarytų β-katijonas silicio atžvilgiu, yra elektrofilo prisijungimas *meta* padėtyje (7.5 pav.). Tačiau susidaręs karbenio jonas nėra toks stabilus, kadangi vakantinė p orbitalė yra ortogonalė C–Si ryšiui ir negali sąveikauti su juo.



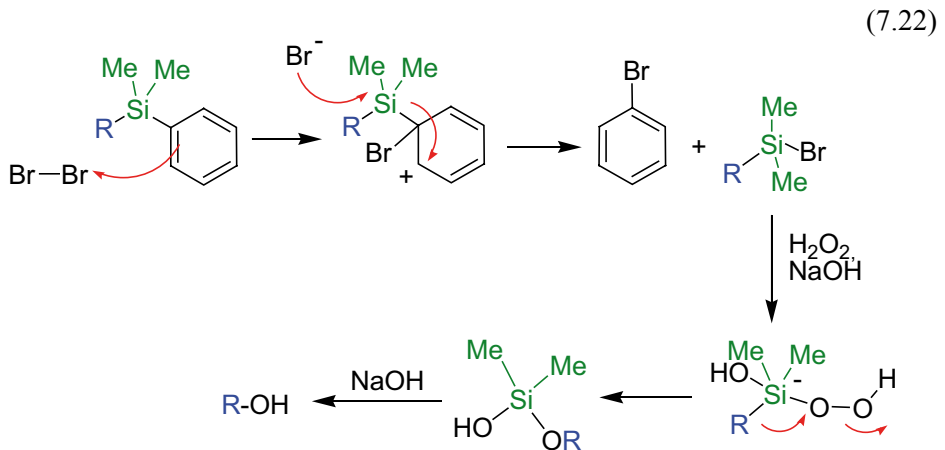
7.5 pav.

Toks arilsilanų reakingumas naudojamas pakeisti stabilią fenildimetilsililgrupę į labiau reakingą alkoholio hidroksigrupę, panaudojant Baeyer–Villigerio reakciją.



Kitaip tariant, SiPhMe_2 grupė gali būti panaudota kaip hidroksigrupės ekvivalentas. Tai yra naudinga, kadangi silanas gali atlaikyti tokias reakcijų sąlygas, kokių alkoholis negali. Be to, SiMe_2Ph grupės erdvinis faktorius įgalina atlikti kai kuriais atvejais ir stereoselektyvias reakcijas. Elektrofiliinio desililinio reakcijų mechanizmas yra toks pat kaip ir elektrofiliinio pakeitimo reakcijų mechanizmas aromatinuose angliavandeniliuose. Skirtumas tik tas, kad yra keičiama sililgrupė vietoj protono. Taigi trimetilsililgrupė ir kitos sililgrupės yra lyg ir labai reakingi protonai arba „super protonai“.

Aromatinio desililinio ir po to vykstančios alkildimetilsililbromido reakcijos susidarant atitinkamam alkoholiui mechanizmas yra toks:

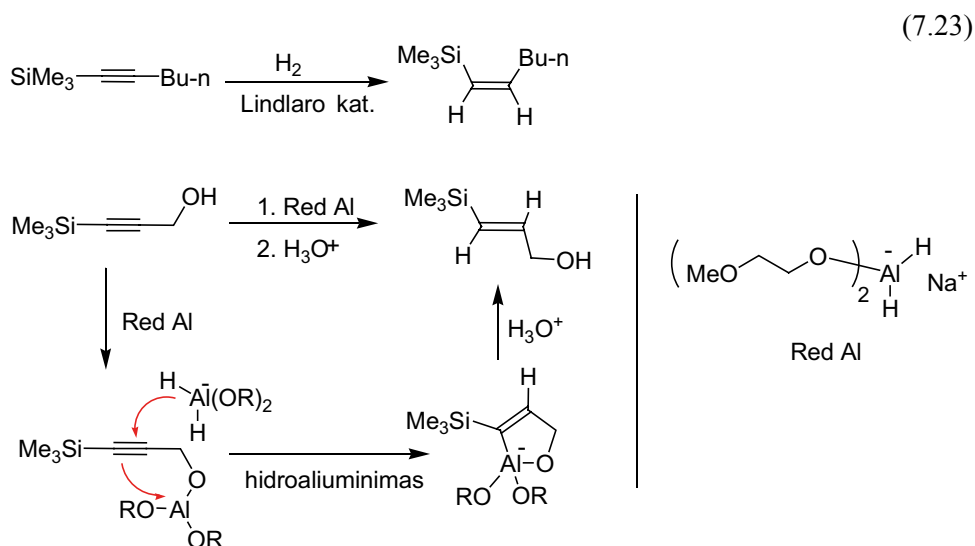


7.3. Vinilsilanai

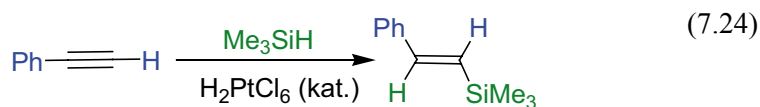
7.3.1. Sintezė

Vinilsilanai iš alkinilsilanų gaunami redukcijos būdu (7.23). Reakcijos stereochemija priklauso nuo naudojamo metodo. Hidrinimo reakcija, naudojant Lindlaro katalizatorių, vyksta vandenilio *cis*-prisijungimo mechanizmu, ir susidaro *Z*-vinilsilanai.

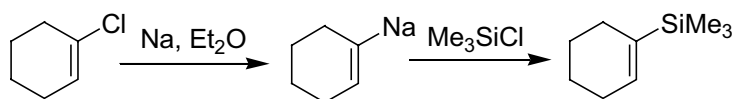
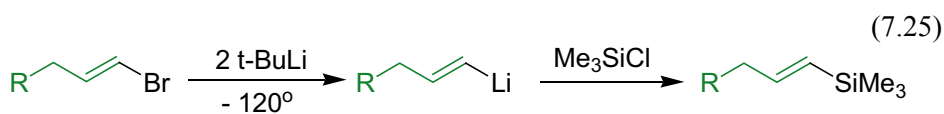
Naudojant Red Al katalizatorių reakcija vyksta pagal *trans*-prisijungimo mechanizmą, ir susidaro (*E*)-vinilsilanai.



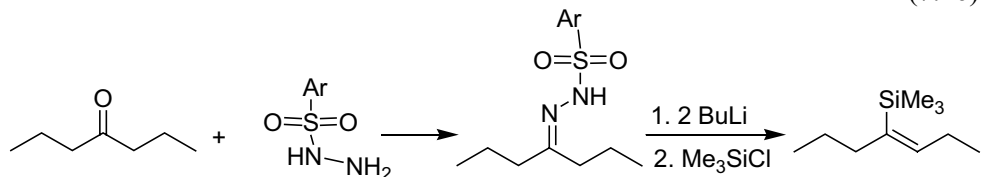
Vinilsilanai taip pat yra sintetinami alkinų hidrosililavimo reakcija. Ši reakcija vyksta *cis*-prisijungimo mechanizmu, ir gaunamas produktas yra (*E*)-vinilsilanas (7.24). Reakciją katalizuoja pereinamųjų metalų druskos ir kiti jų junginiai.



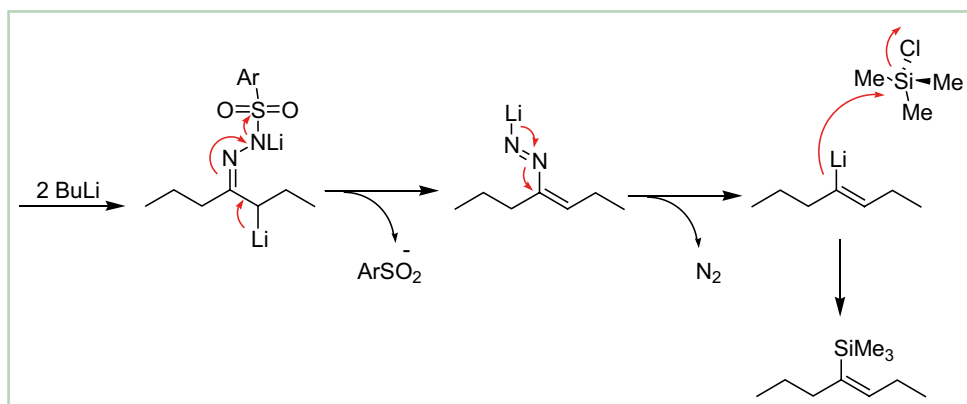
Vinilsilanai sintetinami ir iš vinilhalogenidų, panaudojant jų metalo–halogeno apsiskeitimo reakciją ir po to atliekant gauto vinilinio metalo junginio reakciją su sililchloridu. Pažymėtina, kad abi šios reakcijos vyksta išlaikant konfigūraciją. Šis sintezės būdas tinka tiek acikliniams, tiek ir cikliniams vinilsilanams gauti (7.25).



Vinilsilanai taip pat gali būti sintetinami iš ketonų Shapiro reakcijos pagalba:



Gauto hidrazono sililimas vyksta tokiu mechanizmu:

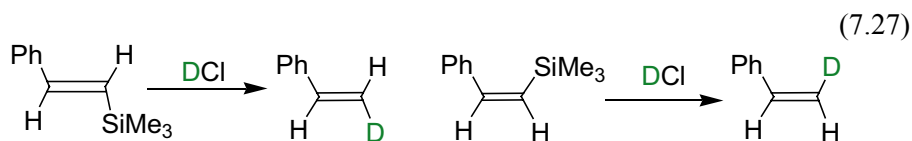


7.6 pav.

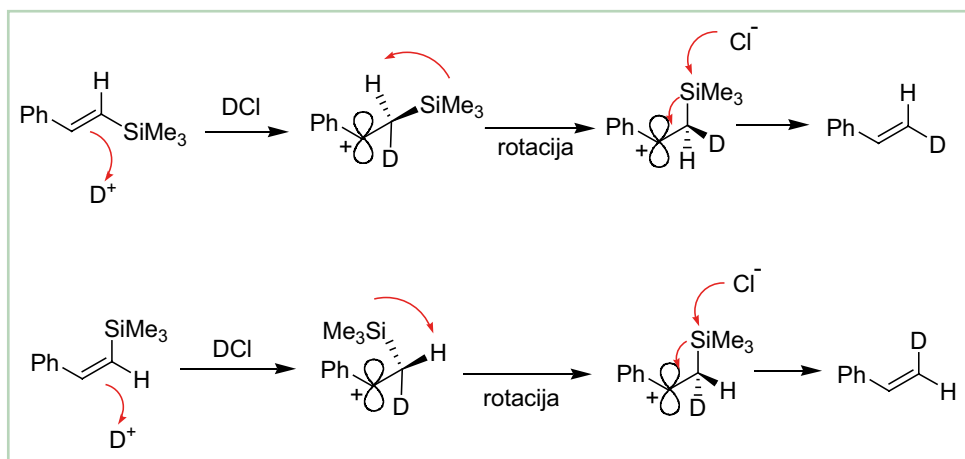
Pagrindinė stadija yra arilsulfinato eliminavimas. Ši reakcija vyksta gerai, kai naudojamas steriškai ekranuotas 2,4,6-triizopropilbenzensulfonhidrazidas.

7.3.2. Savybės

Vinilsilanai regioselektyviai reaguoja su elektrofilais (7.27). Reakcija vyksta prie ipso atomo ir pakeičiama sililgrupė. Vinilsilano stereochemija yra svarbi tuo, kad reakcija vyksta išlaikant konfigūraciją. Pavyzdžiui, trimetilsililstirenų deuterinimo deuterio chloridu reakcija:

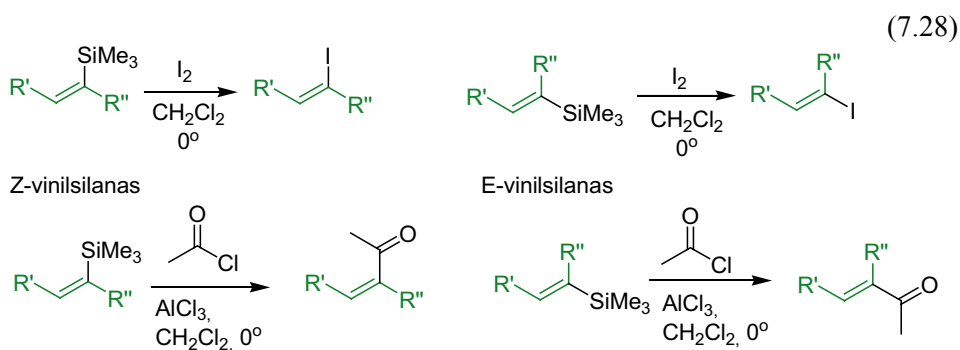


Alkeno protonizacija vyksta taip, kad susidarytų stabilesnis β -sililkarbkatijonas. Tarpinis karbonio jonas turi tik viengubąjį ryšį, todėl galima manyti, kad yra galimas sukimas apie C–C ryšį. Tačiau jei būtų laisvas sukimas, tada reakcija vyktų susidarant izomerų mišiniui. Matomai, stipri C–Si ryšio sąveika su vakantine p anglies atomo orbitale reiškia, kad sukimasis apie C–C ryšį nėra laisvas (7.7 pav.). Be to, ši katijono stabilizacija silpnina C–Si ryšį ir sililgrupė yra greitai pašalinama prieš tai, kol ji praeis tą rotacinį barjerą. Aišku, stabilizacija yra efektyviausia, kai C–Si ryšys yra paralelinis vakantinei p orbitalei, t. y. kai jis atsiduria vienoje plokštumoje, kaip ir π ryšys. Dėl to ir susidaro arba (*E*)-, arba (*Z*)-izomerai.



7.7 pav.

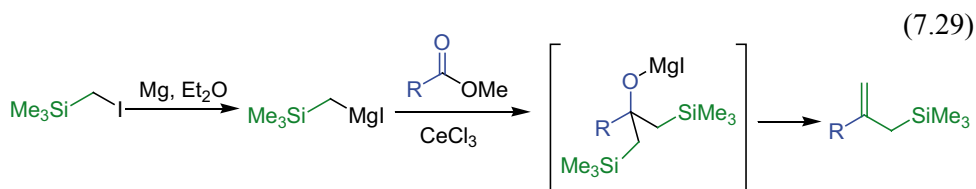
Reakcija yra svarbi sintetiniu požiūriu, nes naudojami pakankamai stabilūs organiniai metalų junginiai, kurie reakcijose su elektrofilais išlaiko dvigubo ryšio vietą ir geometriją (7.28). Elektrofiliniais reagentais galima naudoti halogenus arba organinius halogenidus, pvz., acilchloridus, kurie esant Liuiso rūgštims reaguoja su vinilsilais sudarydami atitinkamai vinilhalogenidus arba nesočiuosius ketonus, turinčius tam tikrą geometriją.



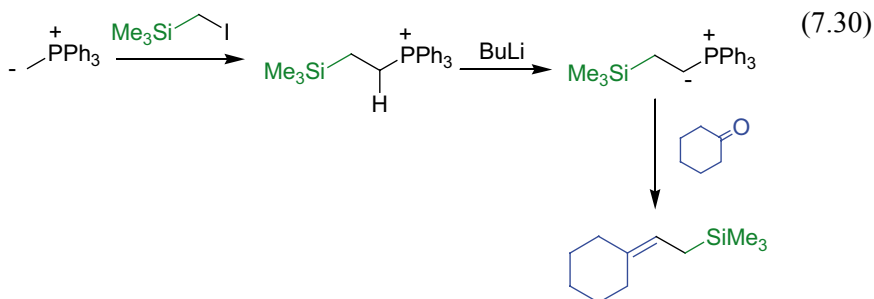
7.4. Alilsilanai

7.4.1. Sintezė

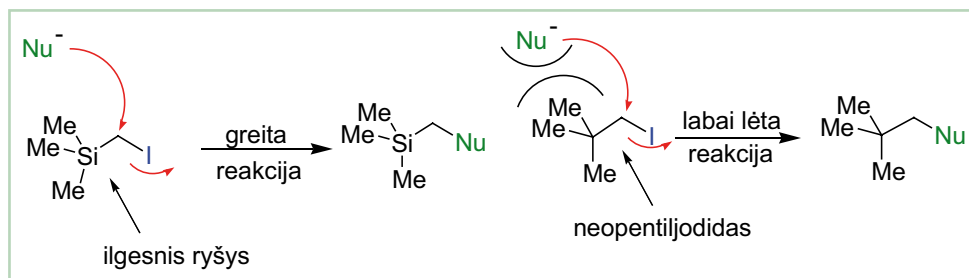
Alilsilanai gali būti gaunami iš alilmetalinių reagentų. Tačiau naudojant šį metodą, dažnai gaunami izomerų mišiniai. Naudojant Wittigo ar Petersono dvigubą ryšio konstravimo reakcijas alilsilanai gaunami vienareikšmiškai. Alilsilanų sintezėje panaudojant Petersono reakciją, pradiniu junginiu yra naudojamas trimetilsililmagnio jodidas. Du ekvivalentai Grinjaro reagento, esant cerio trichlorido, reaguoja su esteriu, susidarant atitinkamo *tert*-alkoholio druskai, kuri netenka vienos iš trimetilsililgrupei Petersono eliminavimo reakcijoje (7.29). Kita Me_3Si grupė lieka alilsilane.



Wittigo reagentas yra gaunamas paprastą ilidą alkilinant tuo pačiu trimetilsililmetiljodidu. Susidaręs naujas ilidas bazės poveikyje reaguoja su karboniliniu junginiu, pvz., cikloheksanonu, sudarydamas atitinkamą alilsilaną.



Šiose reakcijose trimetilsililmetiljodidas dalyvauja kaip alkilintis reagentas. Vyksta S_N2 reakcija (7.8 pav.). Reikia pažymėti, kad nors trimetilsililgrupė yra didelė grupė, tačiau jos sterinis efektas kaimyniniam anglies atomui yra daug mažesnis, lyginant su *tret*-butilgrupe. To priežastis yra pakankamai ilgas C–Si ryšys. Kaip matome, trimetilsililmetiljodidas reaguoja pagal S_N2 mechanizmą normaliu (įprastu) greičiu, tuo tarpu jo anglies analogas neopentiljodidas tokiose reakcijose dalyvauja labai sunkiai.

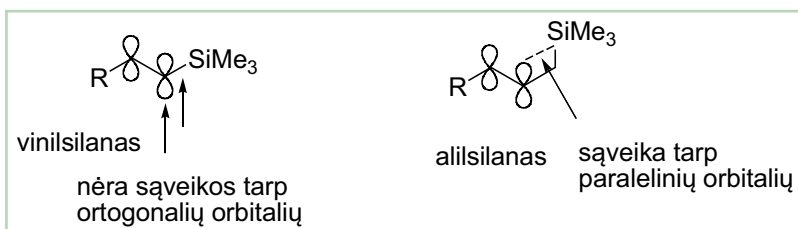


7.8 pav.

7.4.2. Savybės

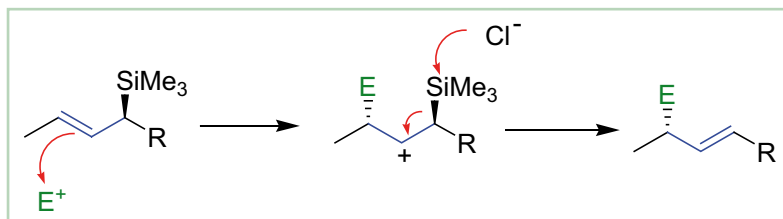
Ryšys C–Si turi du svarbius efektus šalia esančiam dvigubajam ryšiui. Aukštesnės energijos užpildyta σ orbitalė, galinti sąveikauti su π sistema, daro alkeną reaktingesnę elektrophilų atžvilgiu visų pirma dėl aukštesnės energijos HOMO. Ta pati σ orbitalė stabilizuoja ir karbokationą, kuris susidaro prisijungus elektrophilui prie tolesnio dvigubąjo ryšio atomo. Dėl šios priežasties sumažėja pereinamosios būsenos energija, ir tai daro alilsilanus reaktingesniais, lyginant su alkenais, turinčiais izoliuotus dvigubuosius ryšius (7.9 pav.).

Alilsilanai yra reaktingesni ir už vinilsilanus. Tačiau kaip ir vinilsilanai, su elektrophilais reaguoja, susidarant β -sililkatijonui. Vinilsilanuose C–Si ryšys yra ortogonalus alkeno p orbitalėms, ir todėl C–Si ryšys negali sąveikauti su alkeno π ryšiu. Priešingai, alilsilanuose C–Si ryšys gali būti ir yra paralelinis π ryšio orbitalėms, tai ir apsprendžia jų tarpusavio sąveiką.



7.9 pav.

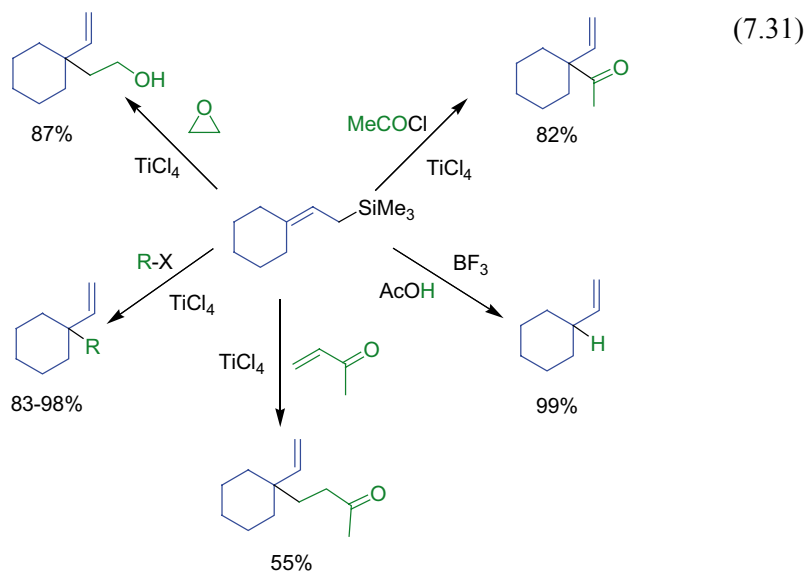
Alilsilanai reaguoja su elektrofilais regioselektyviau nei atitinkami vinilsilainai. Reakcijoje taip pat susidaro β -katijonas sililgrupės atžvilgiu, tačiau jo stabilizacijai nereikia jokio sukimo apie C–C ryšį; C–Si ryšys jau yra tokioje padėtyje, kurioje pasiekiamas maksimalus šio ryšio orbitalės persiklojimas su vakantine tarpinio katijono orbitale. Elektrofilo ataka vyksta kaip *anti* ataka sililgrupės atžvilgiu (7.10 pav.). Reakcija baigiasi nukleofilui atimant sililgrupę ir regeneruojantis dvigubajam ryšiui.



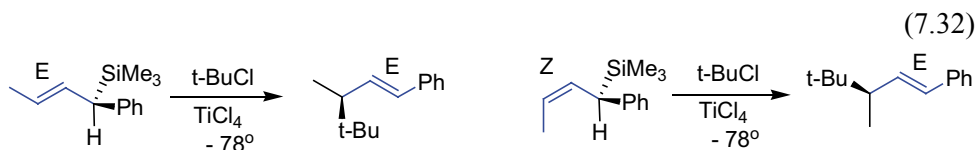
7.10 pav.

Tarpinis katijonas pagrindinai yra stabilizuojamas dėl C–Si ryšio σ -donorinio efekto vakantinei π orbitalei, tačiau ir kitos σ -donorinės grupės (C–H, C–C ir C–E) taip pat turi įtakos stabilizacijai. Visas procesas apima elektrofilinį pakeitimą su aliliniu persigrupavimu.

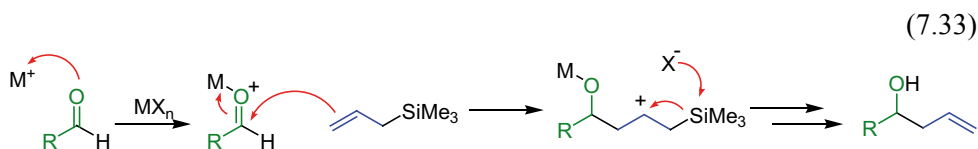
Elektrofilai dažnai yra aktyvuojami Liuiso rūgštimis. Titano tetrachloridas yra bene dažniausiai naudojama Liuiso rūgštis, tačiau sėkmingai gali būti naudojami ir boro trifluoridas, aliuminio chloridas ar trimetilsililtriflatas (7.31). Protono kaip elektrofilinio reagento šaltiniu gali būti acto rūgštis. Reakcijos yra pilnai regiokontroliuojamos.



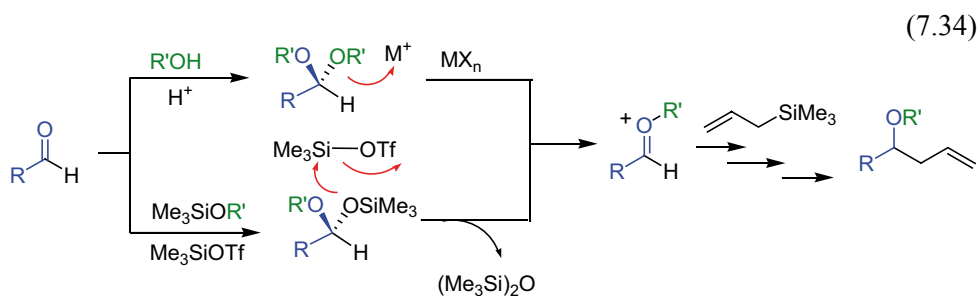
Enantiomeriškai grynose sistemose vienas enantiomeras sudaro tik vieną produkto enantiomerą (7.32). Reakcijos metu stereogeninis centras, esantis šalia siličio, išnyksta ir atsiranda kitas kitame alkeno gale. Tokio stereoselektyvumo priežastis yra ta, kad molekulė reaguoja tik esanti tam tikroje konformacijoje griežtai apibrėžtu mechanizmu. Pateiktame pavyzdyje optiškai aktyvūs (*E*)- ir (*Z*)-alilsilainai Liuiso rūgštimi inicijuojamoje alkilavimo *tert*-butilchloridu reakcijoje sudaro enantiomerinius produktus. Reakcija yra pilnai stereospecifinė.



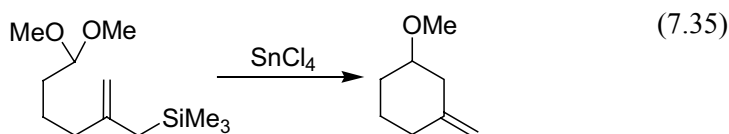
Liuiso rūgštys taip pat inicijuoja ir alilsilanų kopuliavimo reakciją per oksonio jonus. Taigi, alilsilainai reaguoja su karbonilniais junginiais, aktyvuotais Liuiso rūgštimi (dažnai yra naudojami TiCl_4 arba ZnCl_2), kuri sudaro oksonio joną dėl metalo koordinacijos su karboniliniu deguonies atomu. Alilsilainas atakuoja oksonio joną įprastu būdu, ir susidaręs β -sililkatijonas desililinas halogenido jonu. Metalo alkoksido hidrolizė duoda homoalilo alkoholių (7.33).



Oksonio jonas gali būti generuojamas ir iš acetalų, skaidant juos Liuiso rūgštimi. Analogiškas oksonio jonas susidaro ir gaunant mišrius sililacetalus naudojant trimetilsililtriflatą, kuris šiuo atveju atlieka Liuiso rūgšties vaidmenį, perteklių. Reakcijos produktas yra alilpakeisti eteriai.

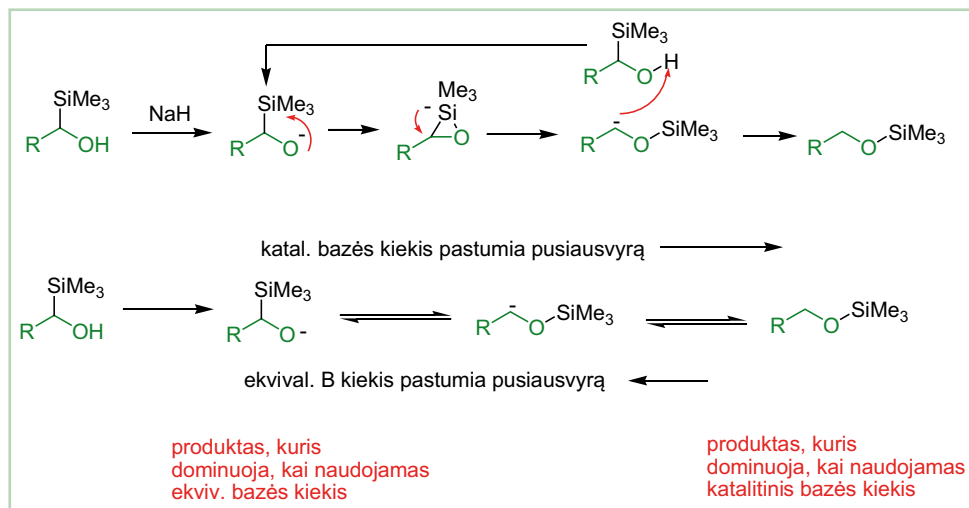


Minėtas reakcijas galima panaudoti ir ciklinių junginių sintezėje. Pavyzdžiui:



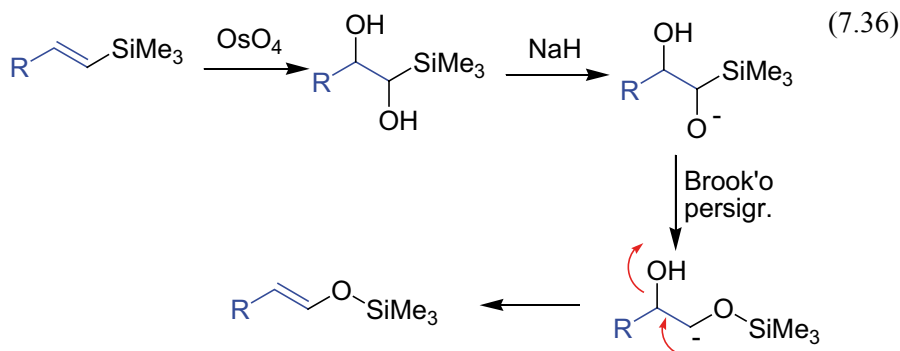
7.5. Brooko persigrupavimas

Si–O ryšys yra labai stiprus, ir tai kartais duoda netikėtų rezultatų. Veikiant junginius, kuriuose OH ir sililgrupė yra prie to paties anglies atomo, katalitiniu bazės kiekiu, silicio atomas migruoja nuo anglies atomo prie deguonies. Reakcija vyksta per trinarį žiedą ir, faktiškai, yra nukleofilinis pakeitimas prie silicio. Ši reakcija vadinama Brooko persigrupavimu (7.11 pav.).



7.11 pav.

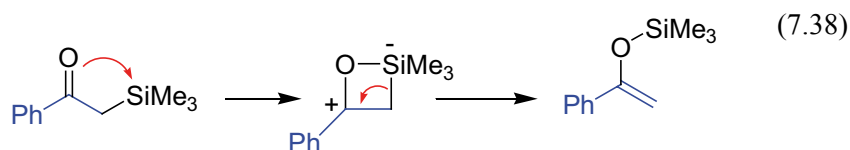
Pats Brooko persigrupavimas nėra labai naudinga reakcija. Tačiau jį pritaikius kitų klasių junginiams, galima lengvai gauti kitais metodais sunkiai prieinamus junginius. Pavyzdžiui, dioliai, gauti hidroksilinant vinilsilanus, veikiami katalitiniu bazės kiekiu, virsta enoliniais silileteriais (7.36). Čia Brooko persigrupavimas vyksta pirma nei OH grupės eliminavimas.



Pažymėtina, kad šioje reakcijoje jei vyktų kitos OH grupės deprotonizacija, galėtų vykti Petersono reakcija. Tikriausiai, trinaris ciklinis intermediatas susidaro lengviau negu keturnaris žiedas. Tačiau yra žinomi ir persigrupavimai per keturnario žiedo intermediaatą. Pavyzdžiui, „sila-Pummererio“ persigrupavimas ir α -sililkarbonilinių junginių persigrupavimas į enolinius silileterius (7.37). „Sila-Pummererio“ persigrupavimas vyksta kaip Pummererio persigrupavimas, tik vietoj protono migracijos prie deguonies migruoja sililgrupė.



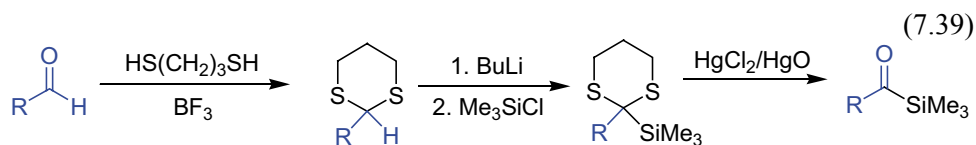
α -Sililkarbonilinių junginių persigrupavimo į enolinius silileterius yra panašus į Pummererio reakcijos mechanizmą, išskyrus tai, kad reakcija vyksta per keturnario žiedo intermediaatą. Pastarasis skyla susidarant stipriam Si–O ryšiui.



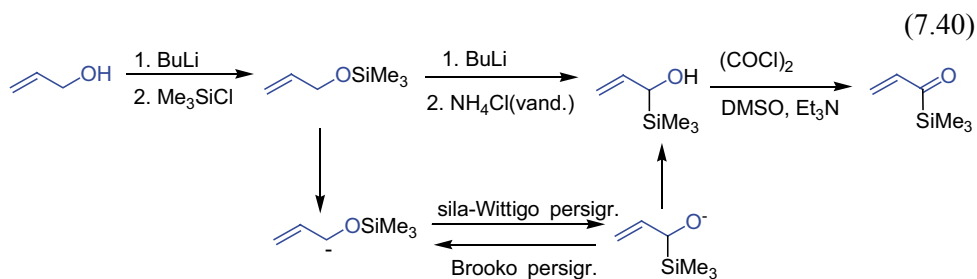
7.6. Acilsilanai

7.6.1. Sintezė

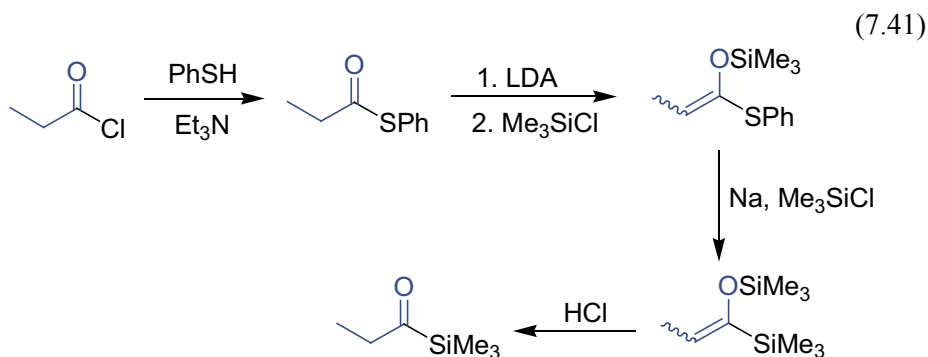
Vienas iš patogesnių būdų gauti acilsilanus yra 1,3-ditianoų sililavimo reakcija ir po to vykstantis ditiano grupės transformavimas į karbonilgrupę, veikiant sunkiųjų metalų druskomis (7.39). Kaip matyti iš pateiktos schemos, sintezę galima pradėti naudojant atitinkamus aldehydus.



Acilsilanus galima gauti iš aliltrimetilsilileterių, panaudojant taip vadinamą sila-Wittigo persigrupavimą. Jo metu susidarę alkoholiai toliau gali būti oksiduojami Swerno reakcijos sąlygomis (7.40).

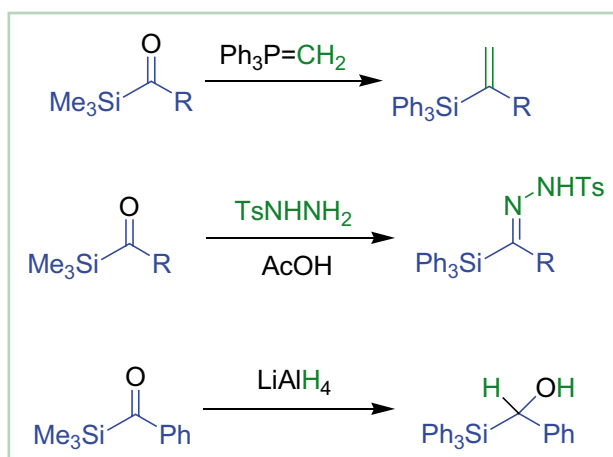


Sintezė gali būti atliekama ir vykdant sililenolinių eterių, gautų iš tioesterių, redukciniį C–S ryšio skaidymą (7.41).



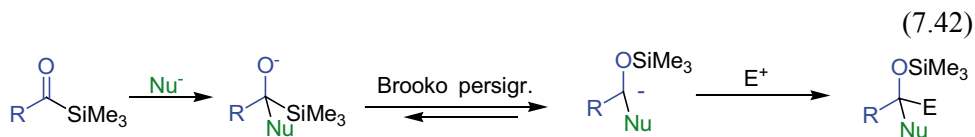
7.6.2. Savybės

Acilsilanai su daugeliu reagentų reaguoja kaip paprasti ketonai, sudarydami atitinkamus darinius (7.12 pav.).

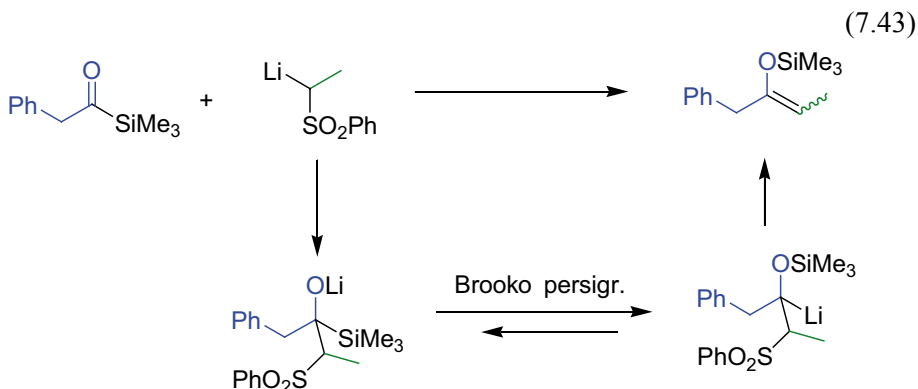


7.12 pav.

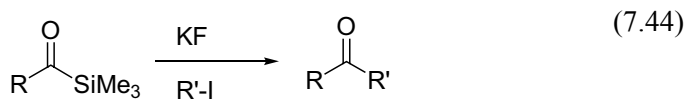
Tačiau acilsilanų reakcijos su nukleofilais dėl vykstančio Brooko persigrupavimo vyksta kitaip, ir bendru atveju jas galima pavaizduoti taip:



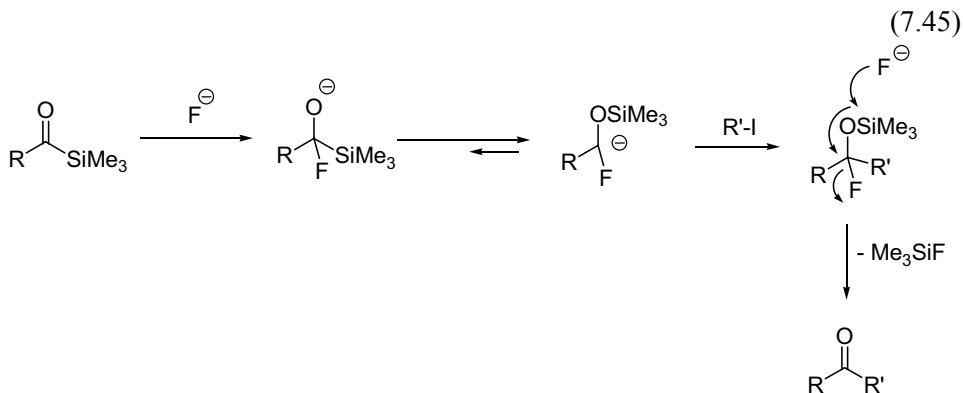
Pavyzdžiui, feniletilsulfono anijono reakcijos su benziltrimetilsiliketonu rezultatas yra enolinis silileteris (7.43). Jo susidarymas paaiškinamas vykstančiu Brooko persigrupavimu ir po to vykstančia eliminavimo reakcija.



Esant fluorido jonų acilsilanai reakcijose su elektrofilais sudaro ketonus:



Manoma, kad reakcijos pradžioje karbonilgrupę atakuoja fluorido jonas, po to vyksta Brooko persigrupavimas (7.45). Susidaręs karbanijonas yra alkilnamas elektrofiliniu reagentu o fluorido anijonas suskaido siloksidarinį, susidarant atitinkamam ketonui:



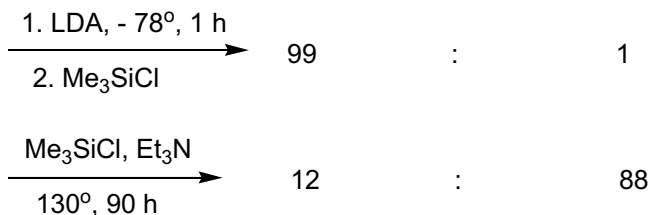
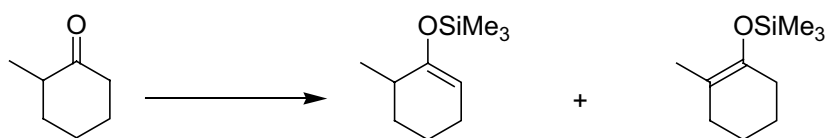
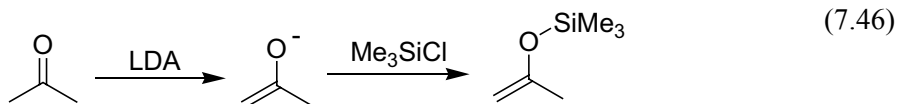
7.7. Enoliniai silileteriai

Enoliniai silileteriai yra stabilūs junginiai. Jie gali būti išskirti, gryninami ir charakterizuojami organinėje chemijoje naudojamais metodais. Enoliniai silileteriai yra enoliatų jonų sintetiniai ekvivalentai.

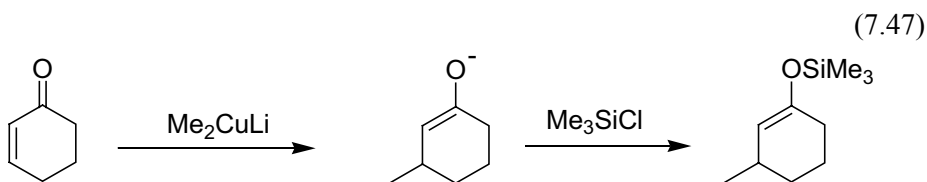
7.7.1. Sintezė

1. Enoliatų reakcija su chlorsilanaus.

Ketonus paveikus stipria baze, pvz., LDA, susidaro enoliato jonas, kuris, nors ir yra ambidentatinis, su silicio halogenidais reaguoja deguonies atomu, ir susidaro enoliniai silileteriai. Ketonų deprotonizacija gali būti atliekama reakcijos kinetinės ir termodinaminės kontrolės sąlygomis. Taip galima gana efektyviai kontroliuoti atitinkamų enoliatų ir tuo pačiu enolinių silileterių regioizomerų susidarymą (7.46). Kinetinės kontrolės sąlygomis (stipri bazė, žema temperatūra) greičiau vyksta reakcija prie labiau prieinamo reakcijos centro ir dominuoja mažiau pakeistas enolinis silileteris. Termodinaminės kontrolės sąlygomis reakcija atliekama aukštesnėje temperatūroje, naudojant silpną bazę, pvz., TEA. Reakcijos metu nusistovi pusiausvyra tarp kinetinės kontrolės ir termodinaminės kontrolės produktų, kurioje dominuoja stabilesnis, labiau pakeistas enoliatas. Pridėjus į reakcijos mišinį chlor-trimetilsilano, enoliatas surišamas į silileterį, ir tai atspindi susidariusių enoliatų santykį.

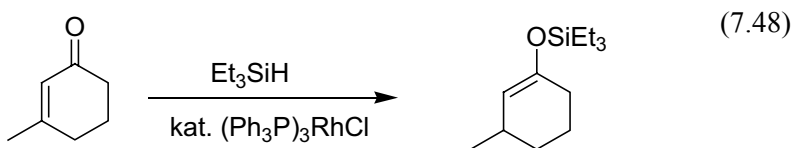


2. Nukleofilų 1,4-prisijungimo prie α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių reakcija ir po to vykstantis susidarančio enoliato sililinis.



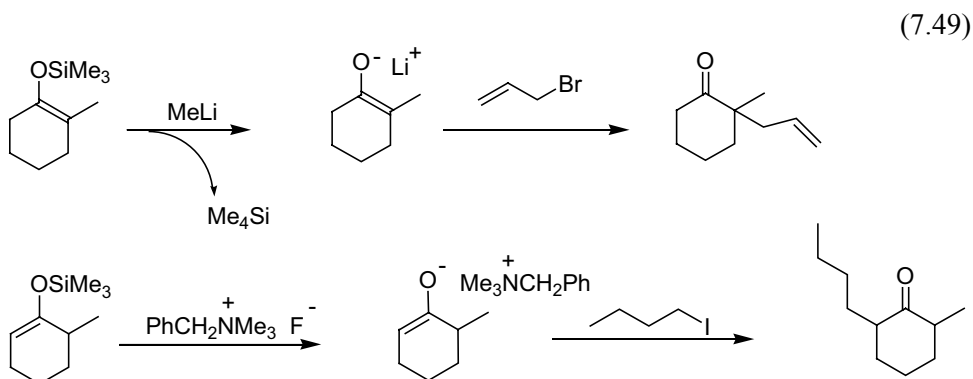
3. Hidrosililinis

Hidrosilanai dalyvauja 1,4-prisijungimo prie α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių reakcijoje, esant rodžio katalizatorių. Susidaro enoliniai silileteriai.



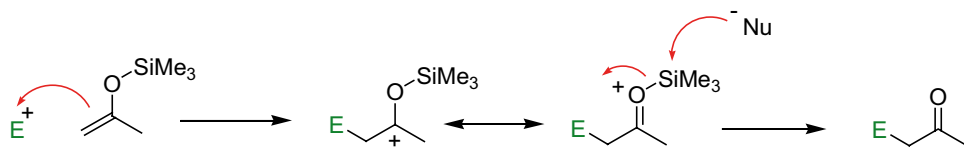
7.7.2. Savybės

Enolinius silileterius veikiant organiniais ličio junginiais susidaro ličio enoliatas. Enolinius silileterius skaido ir benziltrimetilamonio fluoridas. Šiuo atveju susidaro ketvirtinio amonio enoliatas. Pastarieji enoliatas yra reaktingesnis elektrophilų atžvilgiu nei ličio enoliatas, kuriuose ličio jonas yra stipriai asocijuotas su anijonu. Todėl ketvirtinio amonio enoliatas labiau tinka kinetinės kontrolės enolinių silileterių reakcijose su elektrophilais (7.49). Alkilinimo reakcija vyksta greitai, ir taip yra išvengiama susidarančio enoliato izomerizacijos į termodinamiškai stabilesnį.

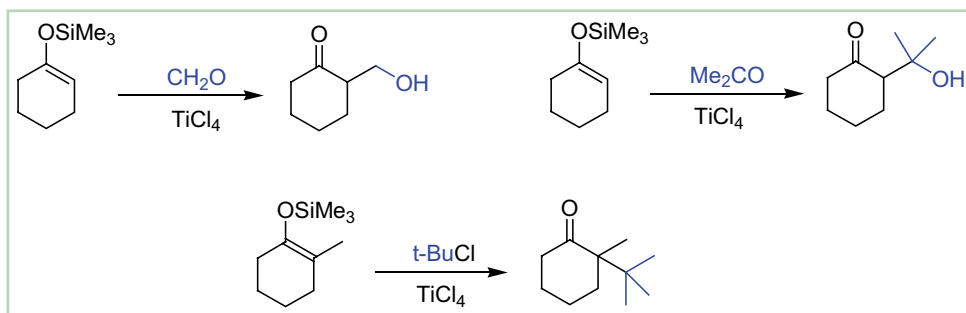


Kita svarbi enolinių silileterių reakcija yra jų reakcija su stipriais elektrophilais. Schematiškai tai galima pavaizduoti taip:

(7.50)



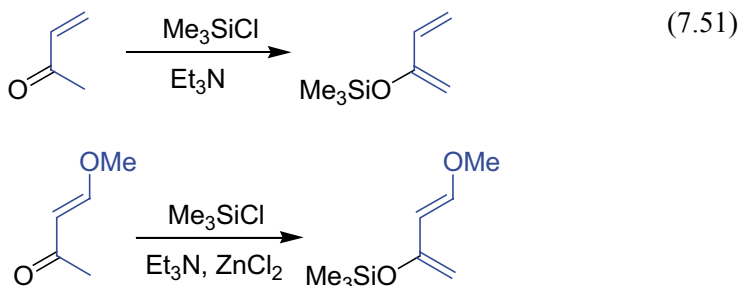
Esant Liuiso rūgštis, enoliniai silileteriai lengvai reaguoja su daugeliu elektrofily, tokių kaip aldehidai, ketonai, alkilhalogenidai (7.13 pav.). Ypač naudinga reakcija yra enolinių silileterių alkilinimas tretiniais alkilhalogenidais. Alkilinti enoliatų nepavyksta dėl konkuruojančios eliminavimo reakcijos.



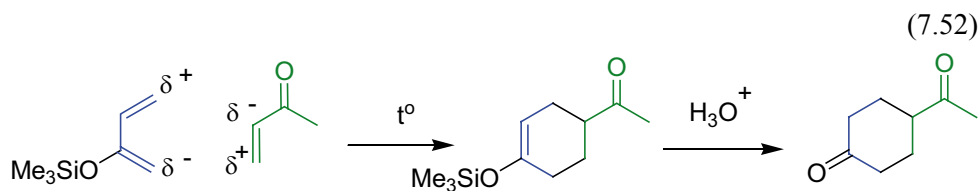
7.13 pav.

7.7.3. 2-Trimetilisililoksi-1,3-butadienai

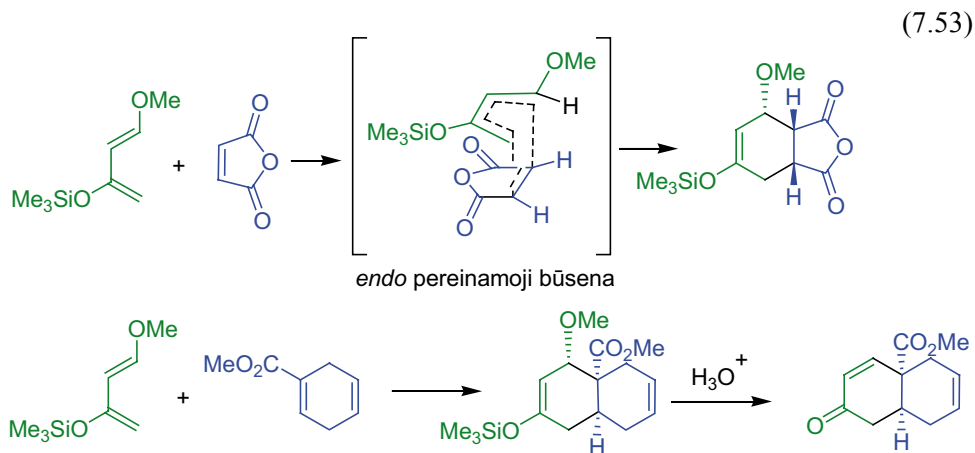
Šie junginiai yra naudingi kaip dieniniai komponentai Dielso–Alderio reakcijoje. Dėl šios priežasties jie dažnai naudojami organinėje sintezėje. 2-Trimetilisililoksi-1,3-butadienai gaunami surišant chlortrimetilsilanu enoliato joną, gautą iš α,β -nesočiųjų ketonų.



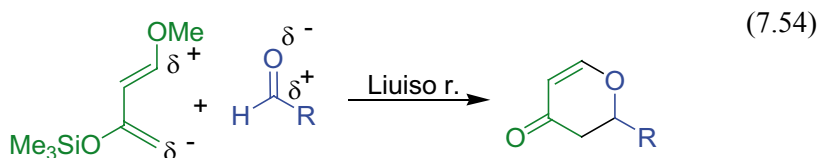
2-Trimetilisililoksi-1,3-butadienuose yra būdingas krūvio pasiskirstymas (7.52). Todėl Dielso–Alderio reakcijoje jie reaguoja regiospecifiškai. Pvz.:



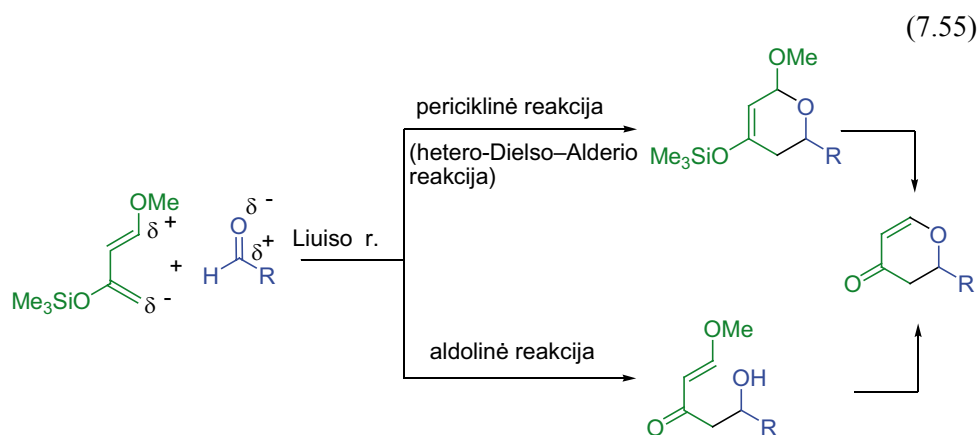
Kaip ir kitos Dielso–Alderio reakcijos, 2-trimetilsililoksi-1,3-butadienų reakcija vyksta per tarpinę *endo* pereinamąją būseną ir reakcijos metu susidaro *endo* produktai (7.53):



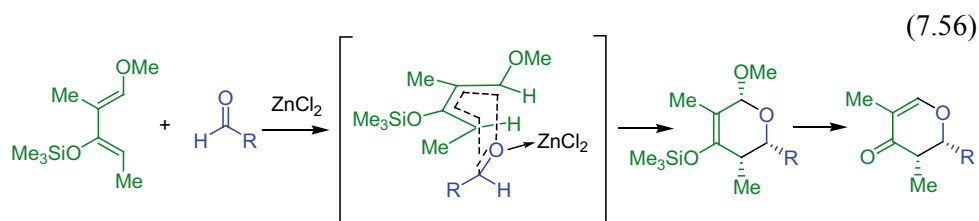
1-Metoksi-3-trimetilsililoksi-1,3-butadienai reaguoja su aldehidais, esant katalizatoriaus – Liuiso rūgštis. Susidaro dihidropironai.



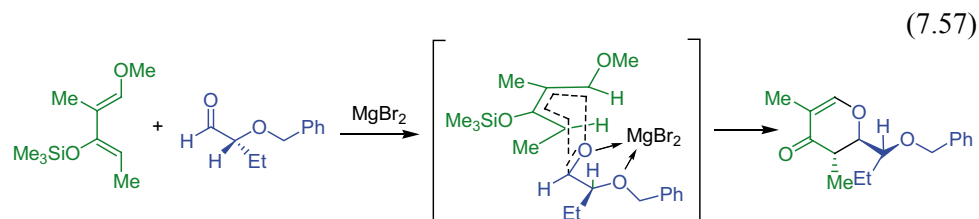
Reakcija gali vykti dviem mechanizmais (7.55). Tas pats produktas susidaro, vykstant periciklinei reakcijai ir po to – desililavimo bei metoksido eliminavimo reakcijoms arba vykstant Liuiso rūgštimi inicijuojamai aldolio susidarymo reakcijai ir po to ciklizacijos reakcijoms.



Kai 2-trimetilisililoksi-1,3-butadienuose prie pirmo anglies atomo yra pakaitas (žemiau pateiktame pavyzdyje – metilgrupė), reakcijoje, katalizuojamoje cinko chloridu, atsiranda dar vienas stereocentras, ir jo santykinė stereochemija su šalia esančiu stereocentru yra *cis*, ir tai paaiškinama, kad reakcija vyksta per *endo* tarpinę būseną (7.56). Be to, katalizatorius sudaro *trans*-kompleksą su aldehidu R grupės atžvilgiu, ir pakaitas R užima *endo* padėtį.

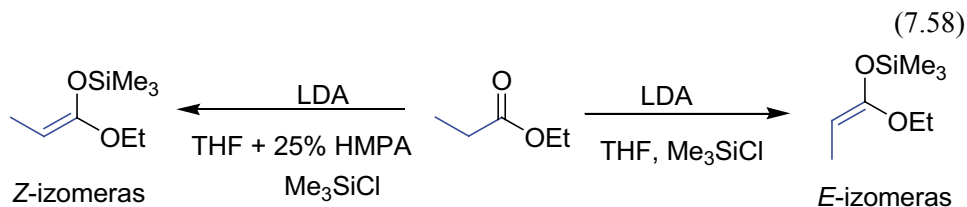


Kai aldehido α -padėtyje yra alkoksigrupė, stereocheminis reakcijos rezultatas yra priešingas. Susidaro *trans*-izomeras (7.57). Tai atsitinka dėl Liouso rūgšties ($MgBr_2$) kompleksavimosi ir su aldehidu, ir su alkoksigrupės deguonies atomais. Rezultate susidaro *cis*-kompleksas. Dėl šios priežasties aldehido pakaitas užima *egzo*-padėtį. Pateiktame pavyzdyje dėl aldehido chiralinio centro aldehido pusės tampa diastereotopinės, ir pereinamoje būsenoje didesnė etilgrupė užima nutolusią padėtį artėjančio dieno atžvilgiu.

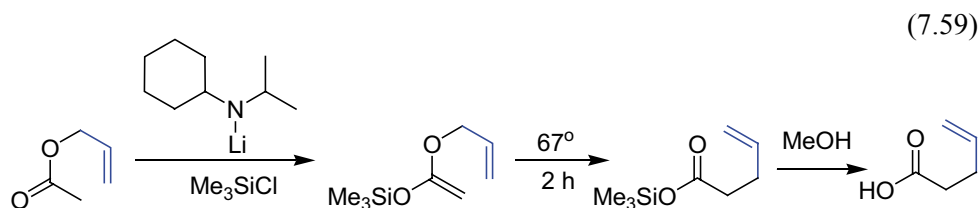


7.7.4. Mišrūs sililketenacetaliai

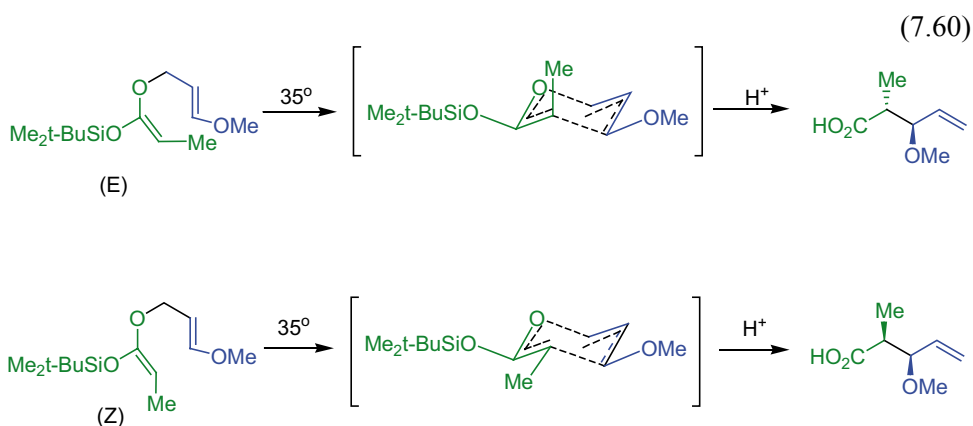
Mišrūs sililketenacetaliai yra gaunami iš esterių enoliatų ir yra panašūs į enolinius silileterius. Jie sintezuojami atliekant esterių ar laktonų deprotonizavimą ir po to pridendant trimetilchlorsilano. Galima surasti sąlygas, kuriose susidarytų arba *Z*-, arba *E*-izomeras (7.58). Pateiktame pavyzdyje *Z*-izomero susidarymą skatina heksametilfosfortriamidas.



Sililketenacetaliai, gauti iš alilesterių, dalyvauja [3.3]-sigmatropiniame Claiseno persigrupavime. Dėl sililoksigrupės elektronodonorinio poveikio reakcija vyksta dažnai jau kambario temperatūroje arba nežymiai šildant, t. y. lengviau nei paprastas Claiseno persigrupavimas. Po desililavimo susidaro γ,δ -nesočiosios rūgštys (7.59).

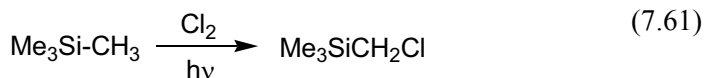


Vykstant persigrupavimui susidaro naujas C–C dvigubasis ryšys ir naujas C–C viengubasis ryšys. Esant pakaitams prie šių anglies atomų, stereochemija prie šių C atomų tampa svarbi. Turint galvoje, kad persigrupavimas vyksta per šešianarią kėdės tarpinę būseną, ji gana tiksliai gali būti numatyta. Dvigubųjų ryšių geometrija Claiseno reakcijos substratuose apsprendžia stereochemiją apie naujai susidarantį C–C viengubąjį ryšį. Pavyzdžiui, (*E*)- ir (*Z*)-sililketenacetaliai sudaro diastereomerinius produktus:

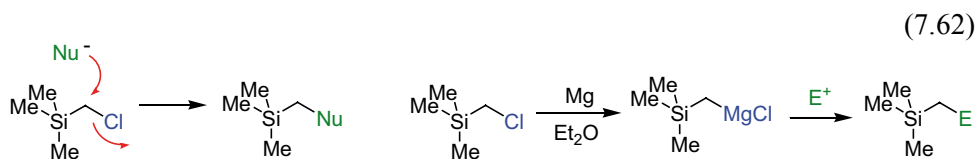


7.8. Alkenų sintezė (Petersono reakcija)

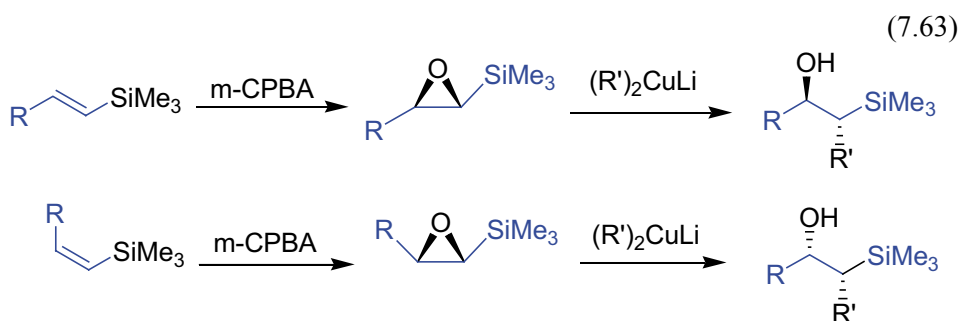
Petersono reakcijoje naudojami karbanijonai, kuriuose neigiamas krūvis yra ant atomo, esančio šalia silicio atomo. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ dažnai naudojamas kaip reagentas gauti atitinkamą Grinjaro reagentą Petersono reakcijai. Minėtas chloridas lengvai yra sintetinamas iš tetrametilsilano radikalinio pakeitimo reakcija.



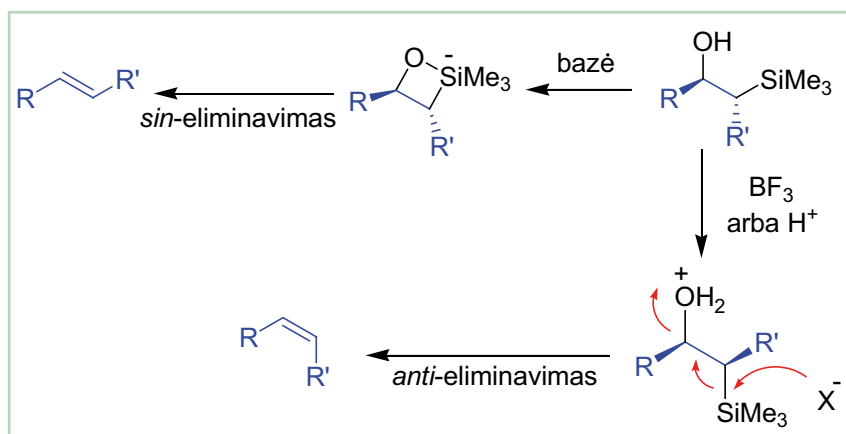
Trimetilsililmetilchloridas lengvai reaguoja $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcijose, nežiūrint to, kad Me_3Si grupė yra pakankamai steriškai didelė, tai leidžia manyti, kad Me_3Si grupė skatina $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcijas prie kaimyninio anglies atomo; jis taip pat lengvai sudaro Grinjaro reagentus bei atitinkamus ličio junginius, kurie sėkmingai naudojami organinėje sintezėje (7.62). Tai rodo, kad Me_3Si grupė gerai stabilizuoja ir anijonus.



Kad sililgrupė stabilizuoja $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcijų pereinamąją būseną, matyti iš sililpoksidų reakcijų su nukleofiliniais reagentais. Jeigu naudojami C-nukleofilai (pvz., kupratiniai reagentai), iš reakcijų produktų struktūros matyti, kad nukleofilas atakuoja anglies atomą, esantį šalia silicio atomo. Akivaizdu, kad tai $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcija, nes yra labai stereospecifinė. Jei vyktų $\text{S}_{\text{N}}1$ reakcija, ji turėtų vykti prie kito C atomo, kad susidarytų stabilizuotas β -sililkatijonas.

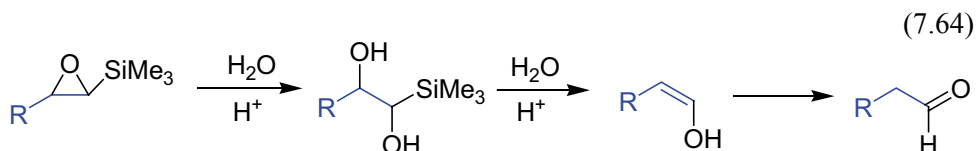


β -Sililalkoholiai yra naudingi alkenų pirmtakai. Eliminavimas gali būti atliekamas tiek bazinėje aplinkoje, tiek ir rūgštinėmis sąlygomis. Pirmu atveju vyksta *syn*-eliminavimas analogiškai kaip ir Wittigo reakcijoje. Rūgštinėmis sąlygomis vyksta *anti*-eliminavimo reakcija. Taigi, priklausomai nuo reakcijos sąlygų, iš to paties β -sililalkoholio galima gauti skirtingos geometrijos alkenus (7.14 pav.).



7.14 pav.

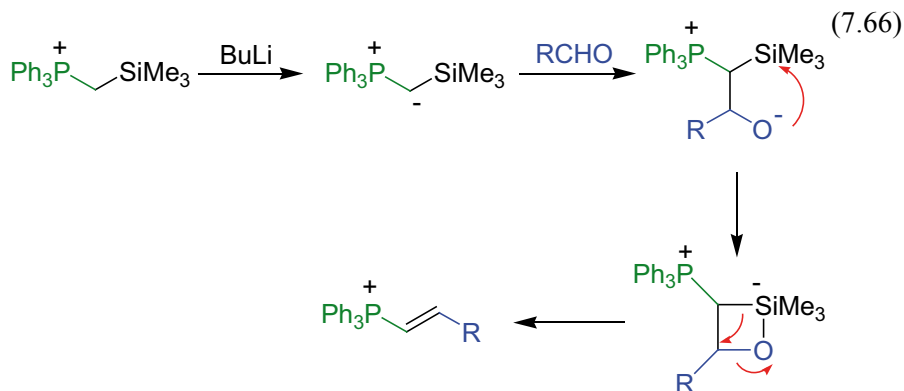
Jeigu nukleofilas yra vanduo, o tai gali būti išskiriant epoksidinimo produktą, kai oksidatoriumi naudojama *m*-CPBA, produktas yra diolis, kuris po to dalyvauja anti-eliminavimo reakcijoje rūgščioje terpėje sudarydamas enolį. Pastarasis tomis pačiomis sąlygomis virsta stabilesniu karbonyliniu junginiu. Ši reakcijų seka (jos vyksta viename inde, neišskiriant tarpinių junginių) yra naudojama karbonylinių junginių sintezei iš epoksidų:



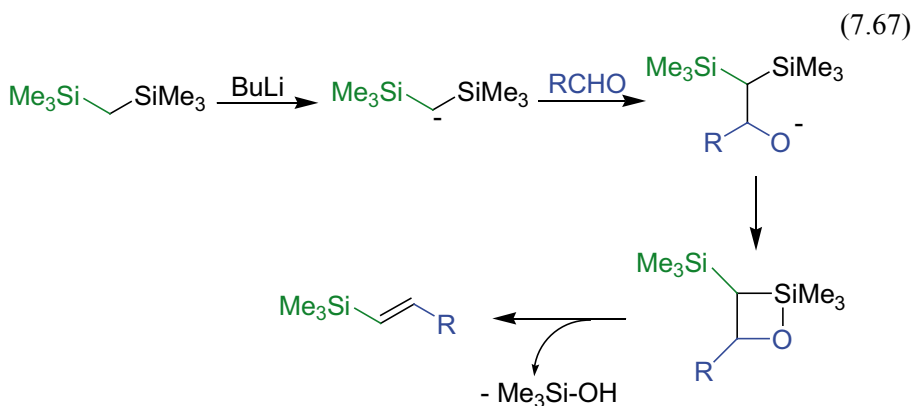
Karbanijoniniai reagentai su karboniliniais junginiais sudaro alkenus. Yra dvi dažniausiai šiam tikslui taikomos reakcijos. Tai Wittigo ir Petersono reakcijos.



Pirmasis reagentas gali reaguoti dvejopai, t. y. elgtis kaip Wittigo arba kaip Petersono reagentas. Praktika rodo, kad jis pasirenka Petersono reakciją. Tai reiškia, kad nukleofilinė ataka į silicį yra energetiškai palankesnė negu į fosforą (7.66).

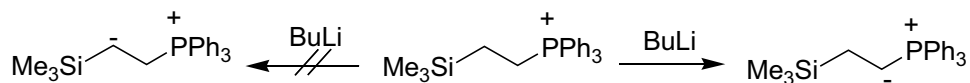


Antroje reakcijoje anijonas susidaro atskilus protonui nuo CH₂ grupės. Taip susidaro anijonas, stabilizuotas dviejų kaimyninių sililgrupių (7.67). Aišku, kad naudojant bis(trimetilsilil)metaną eliminavimo stadijoje nėra pasirinkimo: deguonies anijonas atakuoja vieną iš silicio atomų, ir vyksta Petersono reakcija.



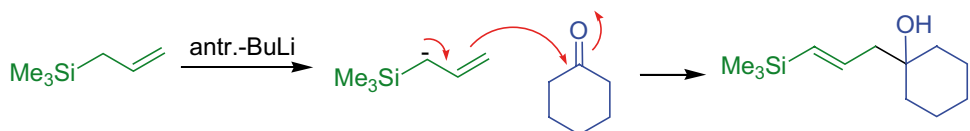
Vis tik sililgrupė silpniau stabilizuoja karbanijoną negu trifenilfosfonio liekana.

(7.68)



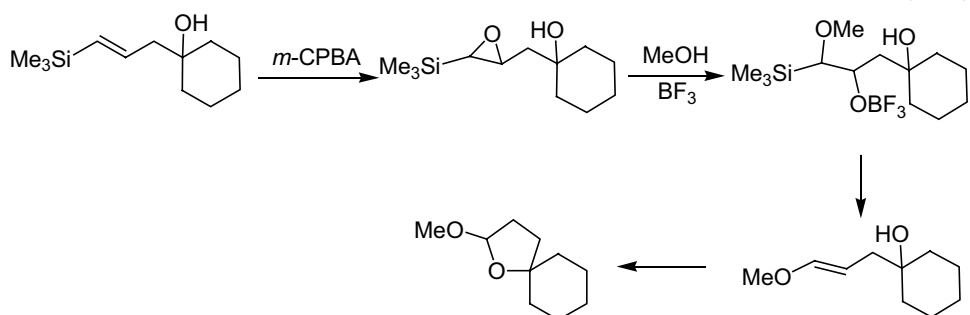
Norint gauti anijoną, stabilizuotą Me_3Si grupe, geriau naudoti organinius ličio ar organinius magnio junginius, gautus iš atitinkamo halogenido. Tačiau alilsilanai gali reaguoti su ličio organiniais junginiais, sudarydami anijoninio tipo reagentus, kurie gali reaguoti su įvairiais elektrofilymis, pvz., karboniliniais junginiais. Gautas ličio organinis junginys reaguoja taip, kaip ir alilsilanai, t. y. γ -anglies atomu. Reakcijoje nereikia naudoti Liuiso rūgšties karbonilinio junginio aktyvacijai. Sililgrupė išlieka reakcijos metu, ir produktas yra vinilsilanas (7.69). Reakcija yra stereospecifinė ir palanki *E*-izomerų susidarymui.

(7.69)



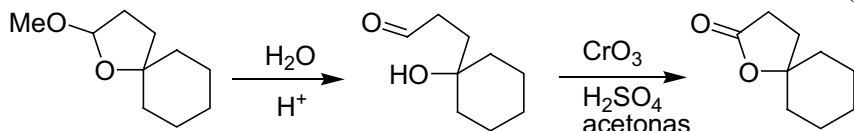
Gautas vinilsilanas gali būti epoksidinamas.

(7.70)



Epoksido skaidymas BF_3 vyksta kaip *anti*-procesas, ir susidaro enolinis metileteris, kuris tuoj pat ciklizuojasi į ciklinį acetalį. Pastarieji junginiai nesunkiai oksiduojasi $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ sudarydami atitinkamus laktonus.

(7.71)



NAUDOTOS IR REKOMENDUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers. *Organic Chemistry*. – Oxford University Press, Oxford, New York, 2001.
2. P. R. Jenkins. *Organometallic Reagents in Synthesis*. – Oxford University Press, New York, 2001.
3. Ch. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallics*. – VCH Publishers, 1989.
4. S. E. Thomas. *Organic Synthesis. The Roles of Boron and Silicon*. – Oxford University Press, Oxford, New York, 2004.
5. *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*. Meijere, A., Diederich, F., Eds. Wiley–VCH, Weinheim, Vol. 1, 2, 2004.
6. J. Tsuji. *Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis*. – J. Wiley and Sons, 1999.
7. J. J. Lie, G. W. Gribble. *Palladium in Heterocyclic Chemistry*. – Elsevier Science, 2000.

Rekomendavo Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto taryba

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Sigitas Tumkevičius

ORGANINIŲ METALŲ JUNGINIŲ CHEMIJA

Metodinė priemonė

Redagavo Arūnas Ūsaitis
Maketavo Silvestra Markuckienė

2012-06-20. 12,75 sp. l.

Išleido leidykla UAB TEV, Akademijos g. 4, 08412 Vilnius
Gamino leidykla UAB TEV, Akademijos g. 4, 08412 Vilnius