

14. Treba tipizirati i standardizirati sredstva za zahvat i prijenos materijala i dijelova (stalci, palete, kutije, spremnici).

15. Svrha je skladišta da uz minimalne troškove pouzdano posluju proizvodnju. Zato se problemu skladišnog prostora, skladišne opreme i organizaciji rukovanja materijalom u skladištu treba posvetiti puna pažnja, a osobito pri projektiranju proizvodnog procesa.

ODRŽAVANJE

Održavanje obuhvaća sve postupke koje treba poduzeti da sredstva za rad budu stalno u ispravnom stanju i da u predviđenom vijeku trajanja rade pouzdano, ekonomično i kvalitetno. To znači da se održavanjem trebaju spriječiti kvarovi sredstava za rad, a ako kvar ipak nastane, treba ga otkloniti. Kvarovi se sprečavaju *preventivno-planskim održavanjem*, a otklanjaju *korektivnim održavanjem*.

Služba održavanja sastoji se od sljedećih djelatnosti: *preventivnog održavanja* strojeva i uređaja (pregledi, podešavanje, podmazivanje, čišćenje, otklanjanje mogućih uzroka kvarova, izmjena dijelova), *planskog održavanja* strojeva i uređaja (mali, srednji i generalni popravci), *vanplanskog održavanja* strojeva i uređaja (otklanjanje nenadanih kvarova, popravci potrebni na osnovi preventivnog pregleda), *ostalih djelatnosti* (postavljanje i premještanje strojeva, uređaja i opreme, poboljšanja i rekonstrukcije, radovi u vezi s provođenjem zaštite, održavanje zgrada i postrojenja). U posljednje se vrijeme, osim preventivnog i korektivnog održavanja, razvilo i *održavanje prema stanju opreme*. Danas postoje moderni instrumenti i uređaji koji točno pokazuju trenutno stanje opreme, pa se prema tim pokazateljima mogu odmah poduzeti potrebni popravci. Nadalje, danas se vodi računa i o vjerojatnosti da se neki kvar može popraviti u određenom roku, tj. pazi se da je stroj ili uređaj što jednostavniji i da su svi dijelovi lako pristupačni tako da ih se može bez teškoća zamijeniti ili popraviti.

Za razliku od ostalih stručnih službi organizacije proizvodnje, stručna služba održavanja u organizacijskom je smislu nešto složenija, jer se kod održavanja ne radi samo o izmjeni nekog dijela na stroju ili uređaju, odnosno o pregledima i podmazivanjima. Vrlo je često potrebno, osobito za srednje i veće popravke, izraditi novi dio ili obaviti neke složenije radove u radionicama službe za održavanje. Tu je potrebno uključiti i konstrukcijski ured koji mora postojati u sastavu te službe, a potrebni su i stručnjaci za izradbu plana i praćenja plansko-preventivnog održavanja. Zato služba održavanja, pogotovo u srednjim i većim radnim organizacijama, ima pripremu rada održavanja u koju ulazi tehnološka i operativna priprema, a najčešće i konstrukcijski ured. Za radove postoje specijalizirane radionice (npr. strojna obradba, limarija, elektrobravarija itd.), i grupe za održavanje zgrada i terena, te skladište rezervnih dijelova potrebnih za održavanje strojeva, uređaja i opreme.

Budući da se strojevi, uređaji i sva sredstva za proizvodnju sve više mehaniziraju i automatiziraju, te da se traži da budu što pouzdaniji u radu, to se pojam održavanja u posljednje vrijeme proširio. Tako je nastala *terotehnologija* koja obuhvaća sve djelatnosti koje omogućuju dobro gospodarenje opremom i sredstvima za rad, a počinju već tokom projektiranja nekog osnovnog sredstva te se nastavljaju sve dok se to sredstvo ne otpiše. Cilj je terotehnologije optimizacija održavanja, tj. postizavanje takva režima održavanja pri kojemu je zbroj troškova održavanja i troškova zastoja zbog kvarova i radova održavanja minimalan. Te djelatnosti obuhvaćaju: sudjelovanje prilikom projektiranja ili nabave nove opreme, radova na pripremama za redovitu eksploataciju, održavanje kroz vijek eksploatacije opreme, radove na konstrukcijama i modernizaciji opreme, te sudjelovanje u donošenju odluke o otpisu opreme.

LIT.: H. Hilf, Arbeitswissenschaft. C. Hanser, München 1957. — B. Barnes, Motion and Time Study. J. Wiley, New York 1963. — F. W. Taylor, Naučno upravljanje. Rad, Beograd 1967. — C. S. George, The History of Management Thought. Prentice-Hall, London 1968. — H. B. Maynard, Industrial Engineering Handbook. McGraw-Hill, New York 1971. — D. Ta-

boršak, Studij rada. Tehnička knjiga, Zagreb 1971. — G. Kaminsky, Praktikum der Arbeitswissenschaft. C. Hanser, München 1971. — B. Madarević, Rukovanje materijalom. Tehnička knjiga, Zagreb 1972. — B. M. Radcliffe, D. E. Kaval, R. J. Stephenson, Critical Path Method. Cahners Publishing Co., Boston 1972. — D. Domainko, Ekonomika i organizacija industrijskih poduzeća. Narodne novine, Zagreb 1972. — E. Voss, Industriebetriebslehre für Ingenieure. C. Hanser, München 1973. — H. Müller-Merbach, Operations Research. Verlag Vahlen, München 1973. — E. Rejec, Terotehnologija. Informator, Zagreb 1974. — H. Kulka, Arbeitswissenschaften für Ingenieure. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1974. — REFA, Methodenlehre der Planung und Steuerung. C. Hanser, München 1974. — A. Vila, Z. Leiber, Planiranje proizvodnje i kontrola rokova. Informator, Zagreb 1976.

D. Taboršak

ORGANOMETALNI SPOJEVI, vrsta spojeva u kojima je metalni atom vezan s atomom ugljika koji je u sastavu nekog organskog radikala ili molekule. Metalni cijanidi, premda zadovoljavaju ovu definiciju, ne smatraju se organometalnim spojevima, nego se veće odavno, po svojim svojstvima, ubrajaju među pseudohalogenide i kompleksne spojeve metala. Metalni karbidi, premda derivati ugljikovodika, kao što su Al_4C_3 (derivat metana), Na_2C_2 ili CaC_2 (derivati acetilena), Mg_2C_3 (derivat alena), i premda sadrže vezu metal-ugljik, ne ubrajaju se među organometalne spojeve jer ne sadrže uobičajene organske radikale. Metalni karbonili, kao što su $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Mn_2(CO)_{10}$, ne smatraju se organometalnim spojevima jer se molekula CO (ugljik-monoksid) ne ubraja među organske molekule. Složeni karbonili, kad osim molekule CO sadrže još i različite organske molekule i radikale, pripadaju kemiji organometalnih spojeva.

Ni s obzirom na prirodu metala definicija organometalnih spojeva nije jednoznačna. Budući da nema oštre granice između metala i nemetala, među organometalne spojeve ubrajaju se i spojevi s vezom ugljik-metaloid, pa organometalnim spojevima pripadaju također organski spojevi bora, silicija, germanija, arsena, antimona, telura i polonija.

Uz naziv organometalni čest je i stariji naziv metaloorganski, osobito u njemačkoj i ruskoj literaturi.

Prvi poznati organometalni spoj bila je Zeiseova sol, $K[Cl_3PtC_2H_4] \cdot H_2O$, što ju je godine 1827. priredio W. C. Zeise, profesor u Kopenhavenu. Budući da se držalo da je u njoj etilen vezan poput kristalne vode, ta se sol tada nije ubrajala među organometalne spojeve i njeno poznavanje nije utjecalo na razvoj kemije organometalnih spojeva. Prvi poznati organometalni spojevi u širem smislu bili su organoarsenovi spojevi kojima se oko 1840. godine bavio R. Bunsen.

Mnogi organometalni spojevi dali su se prrediti reakcijom metala s alkilhalogenidima, pa su u sljedećih nekoliko godina priredeni alkilni spojevi žive, kadmija, kositra, antimona i bizmuta. Kada neki čisti metal nije reagirao s alkilhalogenidom ili arilhalogenidom, upotrijebljena je legura tog metala s natrijem ili kalijem. Tako su C. J. Löwig i njegov učenik H. H. Landolt alkilirali kositar, antimon i bizmut (1851–1852), a A. Cahours (1862) priredio je tetraetilolovo djelovanjem etiljodida na leguru olova (80%) i natrija (20%). Metoda pripreve s legurom imala je kasnije veliko značenje u industrijskoj proizvodnji organometalnih spojeva, posebno tetraetilolova, koje se od 1922. godine dodaje benzinu kao antidetonator.

Otkriće izravnog merkuriranja, tj. zamjene vodika na ugljiku živom, potkraj prošlog stoljeća dalo je pravo obilje organoživinih spojeva, osobito u aromatskom nizu, što je potaknulo primjenu organoživinih spojeva u kemoterapiji kao zamjenu za toksične anorganske živine preparate. U alifatskom nizu dobiveni su spojevi s više atoma žive na jednom atomu ugljika. Tek su nedavno (1974. godine) D. Grdenić i suradnici pokazali da merkarbid, što se dobije merkuriranjem etanola (K. A. Hofmann, 1898. godine) sadrži merkurirani metan i da daje spojeve tipa $C(HgX)_4$.

Interes za organoarsenove (i organofosforne) spojeve poslije Bunsena obnovio je A. W. Hofmann 1855. godine, a P. Ehrlich je 1907. godine sintetizirao niz arsenobenzenovih derivata, od kojih je 606. po redu nazvan salvarsanom i uveden kao lijek protiv sifilisa (1910). Poslije uspjeha sa salvarsanom organoarsenova kemija silno se razvila. Od ~12000 organometalnih spojeva, poznatih do 1937. godine, organoarsenovih bilo je oko 8000, a većina od njih bila je testirana na terapeutsku djelotvornost. Četrdesetih godina interes za organoarsenove spojeve naglo je opao zbog uspješne primjene antibiotika.

U drugoj polovici XIX stoljeća više se razvila i kemija organosilicijevih i organokositrenih spojeva. Za kemiju organosilicijevih spojeva prvih desetljeća ovog stoljeća posebno je zaslužan engleski kemičar F. S. Kipping, jer je obratio pažnju na siloksane, a osobito na polisiloksane, kasnije prozване silikonima. Silikonska ulja, smole i gume danas su tehnički veoma važne.

Osim primjenom u medicini, poljoprivredi i tehnici, izvanredne poticaje za razvoj dobila je kemija organometalnih spojeva primjenom u organskoj sintezi. Već uskoro nakon otkrića u tu su svrhu upotrijebljeni organocinkovi spojevi, ali je tek zamjena cinka magnezijem dala izvanredne rezultate. Francuski kemičar V. Grignard (1900) pokazao je da se sinteze odvijaju preko alkilmag-

nezij-halogenida ili arilmagnezij-halogenida, RMgX , što se prethodno priredi reakcijom magnezija s halogenidom u eteru (Grignardov reagens). Za kratko vrijeme postao je Grignardov reagens prijeko potreban, često i jedino sredstvo za pripremu pojedinih organskih derivata.

Organoberilijevi i organokadmijevi spojevi također su postali dostupni primjenom Grignardova reagensa (E. Krause, 1917—1923). To isto vrijedi i za organometalne spojeve bora, galija, indija i talija, a i kemija organosilicijevih (F. S. Kipping, 1904), organokositrenih i organoolovnih (G. Grütner i E. Krause, 1917) spojeva izvanredno se obogatila sintezom pomoću Grignardova reagensa.

Organometalni spojevi alkalijskih metala vrlo su osjetljivi na vlagu, kisik i ugljik-dioksid, a većina je samozapaljiva, pa je za razvoj tog područja bilo potrebno svladavanje posebne laboratorijske tehnike. Pokušaji alkiliranja natrija dialkilcinkom (J. A. Wanklyn, 1858), izvedeni su još pod utjecajem Franklandova otkrića, ali su čisti alkili alkalijskih metala izolirani mnogo kasnije preko organoživinih spojeva (W. Schlenk, 1917).

Primjena organoaluminijevih spojeva u sintezi nova je velika tekovina suvremene kemije. Sami spojevi nisu bili novost, ali je tek 1949—1955. godine K. Ziegler razvio metodu kojom se trietilaluminij dobije izravno od metalnog aluminija, vodika i etilena. Otkrićem novih katalizatora na osnovi trialkilaluminija i soli prijelaznog metala ne samo da su visoki tlak i povišena temperatura postali nepotrebni za polimerizaciju nego je usavršenim katalizatorom ostvarena sinteza stereoregularnih polimera (G. Natta, 1954).

Ugradnja borana u dvostruku vezu alkena, pri čemu nastaju trialkilborani, bilo je novo važno otkriće za organsku sintezu (H. C. Brown, 1956).

Vrlo brojni organometalni spojevi prijelaznih metala priređeni su tek tokom proteklih trideset godina. Započelo je s bis(ciklopentadienil)željezom(II), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, što su ga otkrili P. L. Pauson i T. J. Kealy (1951) te, nezavisno od njih drugim postupkom, S. A. Miller i suradnici (1952). Da bi se objasnila kemijska tromost veze između željeza i ugljika u tom kristalnom spoju narančaste boje, nazvanom ferocen, predložena je struktura molekule poput sendviča s atomom željeza između paralelnih prstena ciklopentadienila (G. Wilkinson i R. E. Woodward, 1952). Takva struktura potvrđena je uskoro i rendgenskom strukturnom analizom (J. D. Dunitz i L. E. Orgel, 1953). Nakon toga započeo je neobično plodan razvoj organske kemije prijelaznih metala, kojemu u kratkom razdoblju od svega tri desetljeća nema premca ni u jednoj drugoj grani kemije.

Organometalni spojevi rijetki su u prirodi. Njihovo postojanje u prirodi opaženo je 1961. godine prilikom strukturne analize koenzima vitamina B_{12} . Ustanovljeno je da je u tom spoju trovalentni kobalt vezan izravno s ugljikovim atomom jednog od liganada. Tijelo odrasla čovjeka sadrži u prosjeku oko 4 mg vitamina B_{12} i njegovih derivata, pretežno u jetri. Bio je to prvi organometalni spoj nađen u prirodi, ali je pojava metiliranja metala, odnosno metaloida, uz sudjelovanje živih organizama, opažena mnogo ranije. F. Challenger je 1933. godine ustanovio da je otrovna plinovita tvar, poznata po neprijatnom vonju, što se pojavljuje u sobama obloženim tapetama obojenim arsenkim bojama, trimetilarsin $(\text{CH}_3)_3\text{As}$. Redukciju arsenita ili arsenata u boji obavljale su plijesni što su se bile nastanile u ljepilu tapeta. Analogno arsenu metiliraju se selen i telur.

Godine 1966. ustanovljeno je da je živa nađena kemijskom analizom u ribama, u ptičjim (i kokošjim) jajima i u tkivu sisavaca bila vezana jedino u formi metilživinih spojeva. Slijedilo je zatim važno otkriće o tome da bakterije u mulju na dnu mora i jezera metiliraju anorgansku živu do metilživa-iona, CH_3Hg^+ , i do dimetilžive, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Tako se razjasnilo opažanje da relativna količina žive u živim organizmima u nekim sredinama, npr. u riba i galebova u Švedskoj, nije opala i poslije zabrane upotrebe organoživinih spojeva. Naime, onečišćenje je potjecalo od anorganske žive kao otpada tvornica klora i lužine te celulozne pulpe, koju su metilirale bakterije.

VRSTE ORGANOMETALNIH SPOJEVA

Organometalni spojevi svrstavaju se formalno u jednostavne i mješovite. U jednostavnim je atom metala vezan s jednim ili više atoma ugljika, npr. dimetilživa, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, tetraetilolovo, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. U jednostavne organometalne spojeve ubrajaju se još i oni što osim veze metal-ugljik sadrže i vezu metal-vodik. U mješovitim organometalnim spojevima atom metala vezan je osim za atom ugljika još i s atomom kojeg drugog elementa (izuzevši vodik), npr. *n*-butilmagnezij-bromid, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$.

Suvremena podjela organometalnih spojeva temelji se na prirodi veze metal-ugljik, pa se razlikuje pet grupa spojeva.

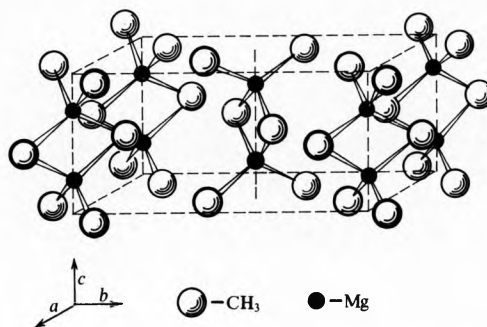
Ionski organometalni spojevi. U spojevima te grupe veza metal-ugljik je ionske ili pretežno ionske prirode. Takvi su organometalni spojevi alkalijskih metala osim litija, npr. metilkalij, CH_3K , i zemnoalkalijskih metala osim berilija i magnezija, npr. dimetilkalij-piridin. To su čvrste, kristalne, nehlapljive

tvari, same se zapale na zraku, hidroliziraju u vodi, netopljive su u nepolarnim otapalima, a njihove otopine u polarnim otapalima vode električnu struju.

Organometalni spojevi s multicentričnom vezom. Toj grupi pripada većina organometalnih spojeva litija, berilija, bora i neki spojevi magnezija i aluminija. Osim litija, sve su to elementi koji i u svojim hidridima, zbog nedostatka elektrona za dvo-centričnu vezu, sadrže multicentričnu vezu (spojevi s deficijencijom elektrona).

Metilitij, $(\text{CH}_3)_4\text{Li}$, tetramer je s atomima litija u uglovima tetraedra i po jednom metilnom grupom iznad sredine svake stranice. Tako je svaki atom ugljika, osim što je vezan za tri atoma vodika, vezan još sa tri atoma litija pomoću samo jednog elektronskog para. Organolitijevi spojevi su tekućine ili čvrste tvari niskog tališta, poput tipičnih kovalentnih spojeva. Topljivi su u organskim otapalima, osobito nepolarnima, većinom se sami od sebe zapale na zraku i žestoko reagiraju s vodom.

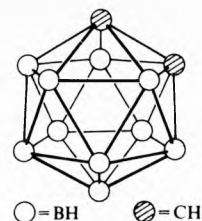
Dimetilmagnezij $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}_n$, polimer je građen od niza $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}$ -tetraedara sa zajedničkim suprotnim bridovima, pa su magnezijevi atomi premošteni sa dva metilna ugljika, tj. vezani jedan s drugim sa dvije trocentrične dvoelektronske veze (sl. 1). Takvu polimernu strukturu ima i dimetilberilij.



Sl. 1. Kristalna struktura polimernog dimetilmagnezija, $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$

Od organoborovih spojeva toj grupi pripadaju karborani, $\text{B}_{n-2}\text{C}_2\text{H}_n$, gdje je *n* cijeli broj od 5 do 12. U molekulama karborana atomi bora i ugljika zauzimaju uglove poliedara trokutnih stranica od trigonske bipiramide ($n = 5$) do ikozaedra ($n = 12$), sl. 2.

Sl. 2. Struktura molekule karborana $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ u obliku ikozaedra

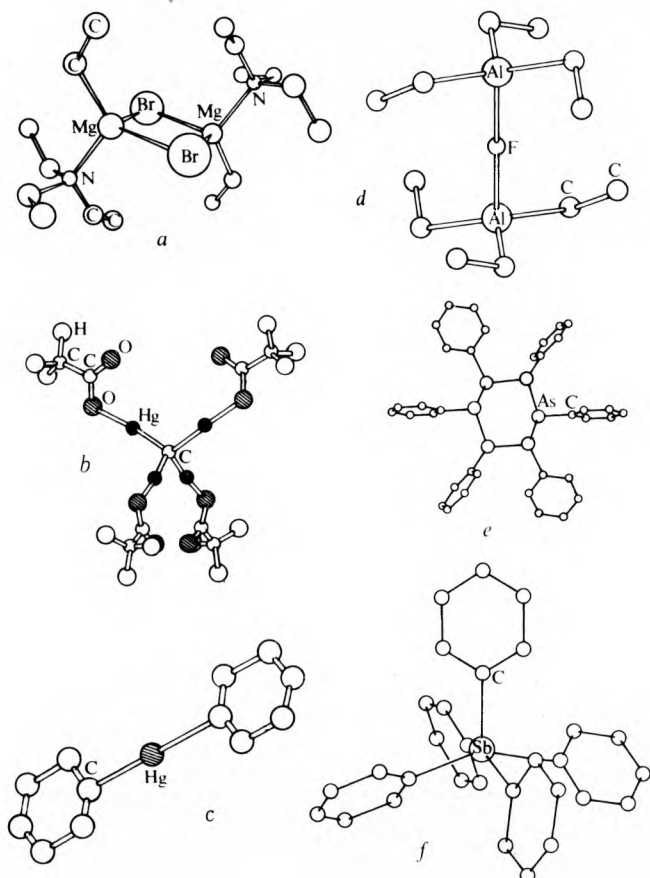


Alkili i arili aluminija uglavnom su dimeri, R_6Al_2 , u kojima dva alkilna (arilna) ugljika premoštavaju tetraedarski koordinirane aluminijeve atome, pa su od šest veza aluminij-ugljik dvije trocentrične, a četiri dvocentrične. Niži alkili aluminija jesu tekućine samozapaljive na zraku, topljive u organskim otapalima, a s vodom žestoko reagiraju.

Organometalni spojevi sa σ -vezom metal-ugljik. To su organometalni spojevi u klasičnom smislu. Broj ugljikovih atoma vezanih s atomom metala odgovara normalnoj valenciji metala. Veza metal-ugljik u njima je kovalentna i čini jedan zajednički par elektrona (dvocentrična dvoelektronska veza).

Toj grupi pripada većina organometalnih spojeva. To su organski spojevi metala i metaloida podgrupe VB (As, Sb, Bi), IVB (Si, Ge, Sn, Pb), IIIB (Ga, In, Tl), neki spojevi B i Al, IIB (Zn, Cd, Hg), neki organomagnezijevi spojevi, te malobrojni, uglavnom nestabilni, organometalni spojevi prijelaznih metala (Ti, Cr, Pt, Cu, Ag, Au). Metal (metaloid) u spojevima te

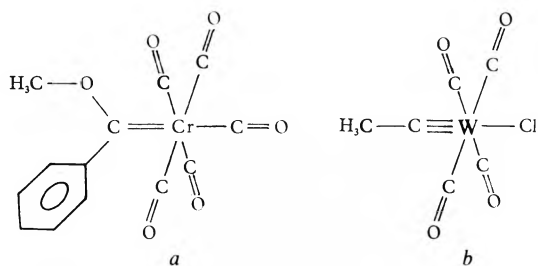
grupe zadržava, uz valenciju, također i svoje stereokemijske značajke prostorne usmjerenosti veza metal–ugljik (sl. 3). Ističe se dimer etilmagnezij-bromida solvativiran trietilaminom u kojemu magnezij svoju binarnu kolinearnu koordinaciju zamjenjuje tetraedarskom.



Sl. 3. Primjeri molekulske strukture organometalnih spojeva sa σ -vezom ugljik–metal: *a* etilmagnezij-bromid-trietilaminat $[\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2$, *b* tetraakis(trifluoroacetoksimerkuri)-metan $\text{C}(\text{HgOCOCF}_3)_4$, *c* difenilživa, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, *d* anion $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al-F-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$, *e* $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{As}$, ranije smatran arsenobenzenom, *f* pentaftilantimon $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Sb}$

Postoje velike razlike u kemijskim svojstvima tih organometalnih spojeva. Niži alkilni spojevi elemenata podgrupe IIIB i VB samozapaljivi su na zraku i raspadaju se u vodi. To isto vrijedi za alkilne spojeve cinka i kadmija, dok su organoživini spojevi stabilni na zraku i vodi, ali su neki osjetljivi na svjetlo. Arilni spojevi općenito su stabilniji od alkilnih, a oni u kristalnom stanju stabilniji su od tekućih i plinovitih. Organometalni spojevi podgrupe IVB stabilni su na zraku i vodi. Svi spojevi te grupe topljivi su u organskim otapalima, a netopljivi u vodi, osim ako nisu polarni.

Organometalni spojevi s dvostrukom i trostrukom vezom metal–ugljik. U tim je spojevima metal vezan s karbonskim ($\text{R}'\text{RC}=\text{C}$) ili karbinskim ($\text{RC}\equiv$) ugljikom, pa je veza metal–ugljik dvostruka, odnosno trostruka. Takve spojeve tvore samo prijelazni metali, pretežno Cr, Mo, W, Mn i Fe, i to samo ako su u koordinaciji s drugim ligandima (ugljik-monoksid, π -ligandi) i ako su u oksidacijskom stanju od 0 do +4, npr. fenil(metoksi)karben-krom(0)-pentakarbonil, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$, i metilkarbin-klorovolfram-tetrakarbonil, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{WCl}(\text{CO})_4$ (sl. 4). S obzirom na formalnu sličnost radikala karbena ($\text{R}'\text{R}\cdot$) s ugljik-monoksidom ($\text{OC}\cdot$) i izonitrilom ($\text{RNC}\cdot$), neki autori smatraju metalne karbene kompleksnim spojevima, kao što su metalni karbonili i izonitrili, a ne organometalnim spojevima. Budući da se struktura metalnih karbena $\text{M}=\text{CRR}'$ može prikazati također i formulom $\text{M}^+-\text{C}^-\text{RR}'$, analogno kao i Wittigovih ilida, $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$, također i formulom $\text{R}_3\text{P}^+-\text{CH}_2^-$, to neki autori tu grupu spojeva vode pod imenom organometalnih ilida.



Sl. 4. Primjer organometalnih spojeva s dvostrukom i trostrukom vezom metal–ugljik. *a* fenil(metoksi)karben-krom(0)-pentakarbonil, *b* metilkarbin-klorovolfram-tetrakarbonil

Zbog mogućnosti uspješne primjene u organskoj sintezi, veliki je interes za te spojeve, pa je već poznato oko tri stotine metalnih karbena i manji broj karbina.

Organometalni π -kompleksi. U spojevima te grupe atom metala prima π -elektrone liganda. Metal je gotovo jedino prijelazni metal, a ligand je organska vrsta (molekula, radikal, ion) s dvostrukom (trostrukom) vezom. Veza metal–ligand ne zasniva se samo na podjeli π -elektrona, što ih atom metala preuzima u svoje d -orbitale, nego i na podjeli d -elektrona metala, što ih ligand preuzima svojim praznim razvezujućim (protuveznim) π -orbitalama (povratna donacija). Taj Dewar-Chattoov donorsko-akceptorski model pretpostavlja djelomično popunjene d -orbitale metala, pa se prijelazni metali u π -kompleksima pojavljuju samo u nižem stupnju oksidacije. Budući da su π -elektroni delokalizirani na dva ili više ugljikovih atoma, π -ligandi koordiniraju se s atomom metala preko dva ili više ugljikovih atoma. Podatak o broju ugljikovih atoma koordiniranih s atomom metala treba da je sadržan u nazivu spoja. Zato je u nomenklaturu π -kompleksa (F. A. Cotton, 1968) uvedena oznaka hapto (od grčke riječi $\acute{\alpha}\pi\tau\omega$ hapto *učvrstiti, prihvatiti*), koja se ili ispisuje ili krati grčkim slovom η (ili latinskim h), a broj ugljikovih atoma označuje se indeksom kao η^2 , η^3 , η^4 itd., odnosno h^2 , h^3 , h^4 itd., ili se piše dihapto, trihapto, tetrahapto itd. Ako je potrebno, ugljikovi atomi donori navedu se uobičajenom numeracijom prije oznake hapto (njen se indeks može tada izostaviti).

Najbolji pregled organometalnih π -kompleksa daje podjela prema broju (n) ugljikovih atoma u ligandu što se koordiniraju s atomom metala.

$n = 2$. Toj grupi pripadaju spojevi s ligandima što se vežu za metal π -elektronima jedne dvostruke veze, npr. Zeiseova sol s anionom dihapto(etilen)-trikloroplatinatom(II) (sl. 5a). Etilen kao π -ligand pojavljuje se i u mnogim kompleksima drugih prijelaznih metala (Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Rh, Ni, Pd, Ag). I drugi alkeni (propilen) i cikloalkeni (cikloheksen), zatim stiren i stilben pojavljuju se u ulozi π -liganada. Ciklički dieni mogu biti kelatni ligandi kao npr. norbornadien u norbornadien-trikarbonilželjezu, $(2,3-\eta^2:5,6-\eta^2-\text{C}_7\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$, sl. 5b. Ugljikovodici s više dvostrukih veza često su u funkciji π -liganada samo s jednom od njih. Acetileni kao π -ligandi također su, poput olefina, vezani za metal sa dva atoma ugljika, ali mogu biti donori s jednim ili s oba para π -elektrona.

$n = 3$. U toj su grupi π -kompleksi u kojima je ligand vezan za metal sa tri atoma ugljika. Predstavnik takvih π -liganada jest radikal alil C_3H_5 , tj. donor sa tri elektrona. Primjer te grupe jest dimer π -alilpaladij(II)-klorida (sl. 5c) a poznati su i kompleksi samo s alilom kao ligandom, npr. $(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$.

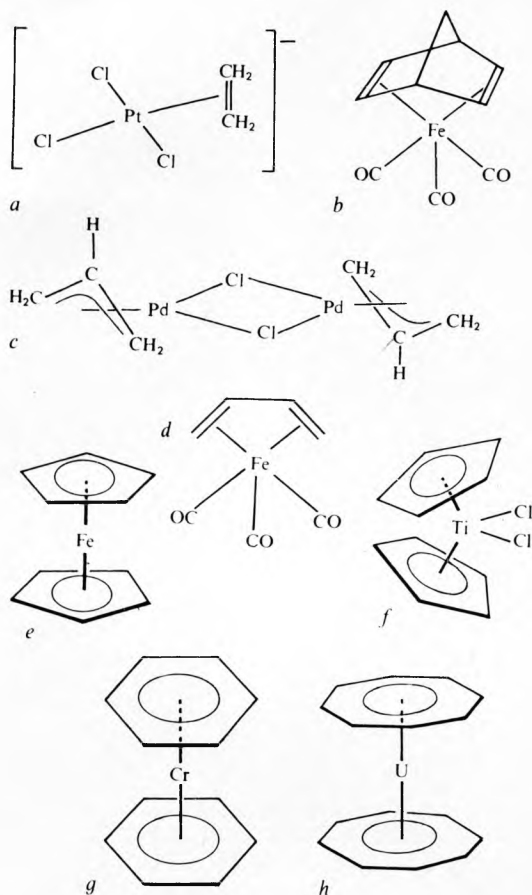
$n = 4$. Četiri atoma ugljika jednog liganda jednako udaljena od atoma metala nalaze se u π -kompleksima sa cikličkim (npr. ciklobutadien, nepoznat u slobodnom stanju) ili s acikličkim ligandima, npr. $(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ s butadienom u cis-konfiguraciji (sl. 5d).

$n = 5$. U π -kompleksima te grupe pet ugljikovih atoma jednog liganda jednako je udaljeno od atoma metala. Najbrojniji su π -kompleksi s radikalom ciklopentadienilom, C_5H_5 , a glavni je predstavnik bis(ciklopentadienil)željezo, $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, pod imenom ferocen poznat po svojoj tzv. sendvič-strukturi (sl. 5e).

Takvi metaloceni mogu biti i mješoviti kompleksi poput (η^5 - C_5H_5)₂TiCl₂, sl. 5f.

$n = 6$. Šest ugljikovih atoma jednako udaljenih od atoma metala većinom pripadaju molekuli benzena ili njegovih derivata, pa se nazivaju arenima. Primjer za to je dibenzenkrom, (η^6 - C_6H_6)₂Cr, sl. 5g. Piridin, a također i cikloalkeni mogu biti η^6 -ligandi.

$n = 7$. Sedam jednako udaljenih atoma ugljika od atoma metala postiže se ligandom cikloheptatrienilom C_7H_7 , što se u kompleksu pojavljuje kao aromatski kation tropsilij $C_7H_7^+$, u planarnoj molekuli sa šest π -elektrona, npr. cikloheptatrienil-vanadij-trikarbonil, (η^7 - C_7H_7)V(CO)₃.



Sl. 5. Primjeri organometalnih π -kompleksa. *a* dihapto(etenil)-trikloroplatinat(II), anion Zeiseove soli, *b* norbornadien-trikarbonilželjezo, *c* dimer π -alilpaladij(II)-klorida, *d* tetrahapto(ciklopentadienil)-trikarbonilželjezo, *e* bis(ciklopentadienil)željezo, nazvan ferocenom, *f* bis(ciklopentadienil)diklorotitan, *g* dibenzenkrom, *h* bis(cikloheptatrienil)uran

$n = 8$. π -komplekse s osam ugljikovih atoma jednako udaljenih od atoma metala prave aktinidi s ciklooktatetraenom, koji, kao anion $C_8H_8^{2-}$, ima aromatski karakter i planarnu molekulu. Primjer je takva kompleksa bis(ciklooktatetraen)uran (η^8 - C_8H_8)₂U, netočno prozvanom uranocenom (sl. 5h).

PRIPRAVA ORGANOMETALNIH SPOJEVA

Kemijske reakcije koje služe za pripremu organometalnih spojeva jesu ili općenite, ili specifične za pojedine metale, ali ne i za pojedinu grupu organometalnih spojeva. Općenitu preparativnu vrijednost imaju sljedeće tri reakcije:

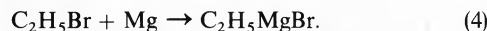
Reakcija metala (M) s organskim halogenidima (RX, R = alkil ili aril, X = Cl, Br, I, rijetko F):



Reakcijom (1) priređuje se, npr., *n*-butillitij



a reakcija (2) poznata je po pripravi organomagnezijevih spojeva, npr.



Neki metali reagiraju s alkilhalogenidom ili arilhalogenidom tek u leguri s alkalijskim metalom. Industrijska proizvodnja tetraetilolova temelji se na reakciji etilklorida s legurom olova i natrija



Izravno alkiliranje (ili ariliranje) trovalentnih i četverovalentnih metala obično ne ide do kraja, pa nastaju mješoviti spojevi RMX_2 , R_2MX , R_2MX_2 , RMX_3 . Sinteza spojeva tipa R_2MX_2 (M = Si) ima veliko industrijsko značenje jer je produkt R_2SiCl_2 osnovna sirovina za proizvodnju silikona.

Zamjena metala u organometalnom spoju (transmetaliranje)



imala je historijsko značenje, ali se još i danas upotrebljava za pripremu laboratorijskih količina nekih organometalnih spojeva. Kao alkilirajući (ili arilirajući) agensi upotrebljavaju se organocinkovi ili lako pristupačni organoživini spojevi. Trialkilaluminij i triarilaluminij u manjoj količini dobiju se reakcijom

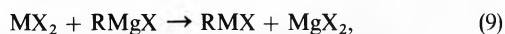


To vrijedi i za galij i indij (ali ne za talij), a također i za magnezij, jer ta reakcija daje R_2Mg . Transmetaliranje ima sve veću primjenu, jer se njime iz lakše pristupačnih mogu dobiti teže pristupačni organometalni spojevi.

Reakcija metal-halogenida s organometalnim spojem prema jednadžbi



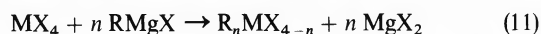
općenita je i vrlo prikladna za pripremu organometalnih spojeva. Kao alkilirajući (ili arilirajući) reagensi ($M'R$) najviše se upotrebljavaju organometalni spojevi magnezija i litija, a zatim cinka, aluminija i natrija. Halogenidi nekih dvovalentnih metala (M = Be, Zn, Cd, Hg) reagiraju s Grignardovim reagensom $RMgX$ u dva stupnja



Za M = Hg stupnjevi se preparativno mogu voditi odvojeno, pa metoda služi za pripremu organoživinih spojeva $RHgX$ i R_2Hg . Međutim, halogenidi kalcija, stroncija i barija uopće ne stupaju u tu reakciju.

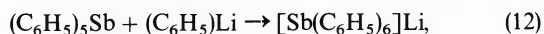
Do potpune zamjene, tj. do stvaranja organometalnih spojeva tipa R_3M , reagiraju mnogi halogenidi trovalentnih metala (M = Al, Ga, In, B, As, Sb, Bi). Talij(III)-halogenidi s Grignardovim reagensom općenito daju R_2TlX , a potpuna se zamjena postiže naknadnom reakcijom s nekim organolitijevim spojem.

Priprava organometalnih spojeva pomoću Grignardova reagensa bila je veoma važna za organometalnu kemiju silicija, germanija, kositra i olova, i još se uvijek primjenjuje u laboratoriju. Reakcija uglavnom ide u stupnjevima



koji se preparativno mogu odvojiti produktima RMX_3 , R_2MX_2 , R_3MX i R_4M .

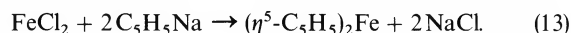
Od pentaalkilnih spojeva poznat je samo pentametilantimon i pentavinilantimon, dok pentafenilne spojeve (C_6H_5)₅M tvore arsen, antimon i bizmut. Zanimljivo je da se pentafenilantimon može i dalje fenilirati fenilitijem



pa se dobije litij-heksafenilantimonat sa šest jednakih kovalentnih veza antimon-ugljik.

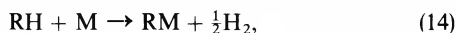
Primjena reakcije (8) bila je veoma važna za kemiju organometalnih spojeva prijelaznih metala, i to onih sa σ -vezom ugljik—metal. Pomoću Grignardova reagensa i metal-halogenida dobiveni su također i π -kompleksi prijelaznih metala, feroceni

i areni, a natrij-ciklopentadienid, C_5H_5Na , najviše je upotrebljavani reagens za pripremu metalocena, kao npr.



Sljedeće tri reakcije imaju preparativnu vrijednost samo za neke metale ili grupe metala. To su ili izrazito elektropozitivni metali, ili metali podgrupa B i metaloidi.

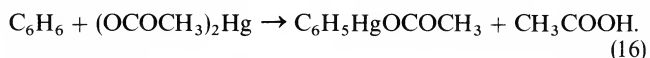
Reakcija zamjene vodika metalom (metaliranje). Zamjena se može ostvariti slobodnim metalom



ili njegovim spojevima



Prva reakcija odvija se ako je vodik dovoljno pokretan (kiseo). Zamjena vodika natrijem u malonesterima, β -ketoesterima, β -diketonima itd. dobro je poznata. Druga reakcija ne ovisi samo o M, nego i o X. Općenito su reakciji zamjene vodika metalom sklони aromatski ugljikovodici, a alifatski samo iznimno. To su, prije svega, arseniranje anilina arsenskom kiselinom u *p*-arsanilnu kiselinu, merkuriranje dimetilnilina i tiofena pri sobnoj temperaturi i benzena pri povišenoj temperaturi, prema jednadžbi tipičnoj za sva takva metaliranja

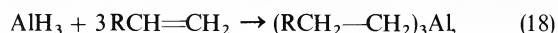


Tako se mogu dobiti i organotalijevi derivati tipa RTIX₂ taliranjem benzena talij(III)-izobutiratom. Benzen se može i aurirati zlato(III)-kloridom.

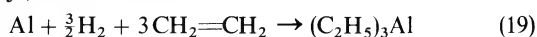
Reakcija metala i njihovih spojeva s nezasićenim i aromatskim ugljikovodicima. Od metala jedino slobodni alkalijski metali reagiraju s dvostrukom vezom, i to samo ako je konjugirana, ili ako pripada aromatskom sustavu. Takva adicija može pobuditi polimerizaciju, što se primjenjuje u sintezi kaučuka. Mnogo su važnije reakcije adicije metalnog spoja MX dvostrukoj vezi



osobito ako je X = vodik, tj. kad se adira metalni hidrid. Takva je reakcija adicije aluminij-hidrida alkenu-1 (hidroaluminiranje)

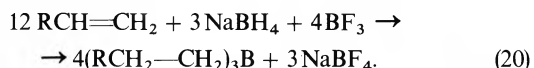


kojom se dobije trialkilaluminij, npr. trietilaluminij iz etilena. Otkriće K. Zieglera da se aluminij-hidrid može zamijeniti metalnim aluminijem i vodikom koji se, u katalitičkoj prisutnosti alikaluminija, veže s alkenom



bilo je veoma važno u proizvodnji polimera.

Reakcija hidroboriranja, veoma korisna u organskoj sintezi, osniva se na analognoj adiciji bor-hidrida dvostrukoj vezi, koji nastaje in situ iz natrij-borohidrida i bor-trifluorida

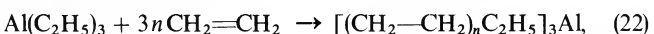


U organometalnoj kemiji silicija odvija se analogna reakcija s triklorosilanom (hidrosiliranje), a i reakcije karboniliranja, hidroformiliranja i homogenog hidrogeniranja nezasićenih ugljikovodika također pripadaju toj grupi reakcija, jer u međustanju prijelazni metal iz katalizatora tvori vezu s ugljikom.

Reakcija metal-alkila s nezasićenim ugljikovodicima



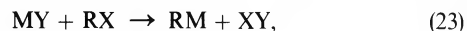
ima istaknuto mjesto u organskoj sintezi. Tako se, npr., adiraju litij-alkili. Među najvažnijima je adicija trietilaluminija alkenima, npr. etilenu



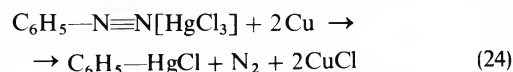
gdje je *n* srednja duljina triju alkilnih lanaca na kojih se rast može utjecati.

Reakcija metalnih soli s nezasićenim ugljikovodicima čini posebno poglavlje kemije organometalnih spojeva, u prvom redu organoživinih spojeva.

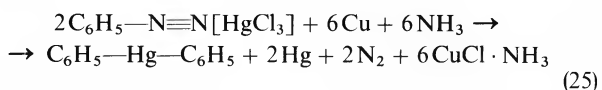
Reakcije zamjene liganda. Te se reakcije mogu prikazati općom jednadžbom



pri čemu metal M svoj ligand X mijenja za R i tvori vezu s ugljikom. Budući da X i Y mogu biti vrlo različiti, te reakcije imaju izvanredno preparativno značenje. Reakcija A. N. Nesmejanova iz 1929. godine

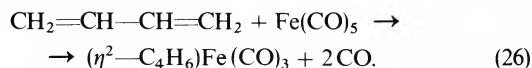


ili



vrlo je prikladna za preparaciju organometalnih spojeva (aromatskog reda) žive, talija, kositra, olova, antimona i bizmuta.

Reakcije pripreme organometalnih π -kompleksa prijelaznih metala većinom pripadaju toj grupi reakcija, a najčešći ligand što se zamjenjuje u tim sintezama jest ugljik-monoksid u metalnim karbonilima i karbonilatima. Tako, npr., pentakarbonilželjezo reagira s butadienom



Organometalni spojevi prijelaznih metala sa σ -vezom metal-ugljik također se priređuju zamjenom karbonila, kao npr. reakcijom mangan-karbonilata s metiljodidom



SVOJSTVA ORGANOMETALNIH SPOJEVA

Organski dio u organometalnom spoju bitno utječe na svojstva spoja. Taj dio može biti vrlo različit, pa se svojstva, osobito fizikalna, mogu veoma razlikovati i među spojevima istog metala.

Fizikalna svojstva. Dvadesetak su organometalnih spojeva plinovi na sobnoj temperaturi. To su npr. (s vrelištem u zagradi) trimetilboran ($-63^\circ C$), dimetilsilan ($-19,6^\circ C$), metilgerman ($-35^\circ C$) i analogni plumban ($-5^\circ C$) i stanani ($-1,4^\circ C$), a također i metilarzin ($2^\circ C$). Sve su to kovalentni spojevi malih molekula s neznatnom međumolekulskom privlačnošću.

Lako hlapljivi tekući organometalni spojevi također se sastoje od manjih molekula, kao npr. (s vrelištem u zagradi) tetrametilsilan ($27,5^\circ C$), trimetilarzin ($50,1^\circ C$), dimetilcink ($46^\circ C$). Oni s većom molekulskom masom imaju više vrelišta, npr. dimetilživa ($92^\circ C$), tetraetilolovo ($200^\circ C$). Asocijacija molekula povisuje vrelišta spojevima male formulske mase, pa tako dimeri dimetilaluminij-klorida i hidroksida ključaju na $119,4^\circ C$, odnosno $154^\circ C$, a dimeri trimetilaluminija i trietilaluminija ključaju uz raspadanje na $70^\circ C$, odnosno $194^\circ C$.

Trimetilklorsilan i trimetilsilanol su tekućine na sobnoj temperaturi, ali s vrlo različitim vrelištem, $57^\circ C$, odnosno $99^\circ C$. Lančasta forma molekule s mnogo konformacija uzrok je tekućem stanju u velikom intervalu temperature. Siloksani, $R_3Si(R_2SiO)_nSiR_3$, tekućine su s ledištem nižim od $-40^\circ C$, a vrelišta im raste s brojem *n*. Kad je R = etil, za *n* = 2, 6, 8 vrelišta je 170, 200 i $230^\circ C$. S porastom broja *n* njihova se viskoznost neznatno povećava, pa je u tome jedna od odlika silikonskih ulja u usporedbi s parafinskim uljima podjednake molekulske mase.

Većina organometalnih spojeva nalazi se u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi. Neki od njih su hlapljivi, npr. metilživa-klorid koji, premda mu je talište $170^\circ C$, ishlapi ako nije u zatvorenoj posudi. Fenilživa-bromid tali se na $124^\circ C$ i pri tom sublimira nepromijenjen. Organokositreni spojevi termički su neočekivano stabilni, tetrafenilkositar tali se na $225^\circ C$, a trimetilkositar-fluorid na $360^\circ C$. Organosilicijevi spojevi također se odlikuju termičkom stabilnošću; tetrafenilsilan tali se na $237^\circ C$, a ključa na $430^\circ C$. Pare tetrametilsilana ostaju bez promjene nekoliko dana na temperaturi $500^\circ C$, a pirolizom

na 700 °C dobiju se spojevi koji još uvijek sadrže vezu ugljik-silicij. Iznenađujuću termičku stabilnost imaju π -kompleksi prijelaznih metala. Ferocen se tali na 173 °C, talina ključa na 249 °C, a pare su mu u atmosferi dušika stabilne i na 470 °C. Neki organometalni spojevi prijelaznih metala, pretežno oni sa σ -vezom ugljik-metal, postoje samo na niskoj temperaturi. Tetrametiltitan, žuti kristalni produkt, raspada se na temperaturi višoj od -80 °C, sivi prašak fenilbakra, $(C_6H_5Cu)_x$, raspada se polagano na sobnoj temperaturi, naglo na 80 °C, a žuti prašak metilbakra, $(CH_3Cu)_x$, detonira trenjem ili pod udarcem.

S obzirom na topljivost organometalni spojevi ponašaju se jednako kao i organski spojevi. Napolarne molekule alkilnih ili arilnih derivata otapaju se u organskim otapalima kao što su petroleter, benzen, tetraklorugljik, kloroform. Sadržati li organski dio još i neke polarne skupine ($-OH$, $-COOH$, $=CO$, $-NO_2$), tada se organometalni spojevi otapaju i u alkoholu, eteru, acetonu i dr. Uglavnom nema oštre granice, pa se radi o većoj ili manjoj topljivosti u jednoj vrsti otapala. Od organometalnih spojeva koji ne reagiraju s vodom manjina je u vodi topljiva, i to ako u vodi disocira ili sadrži skupinu izrazito hidrofilne prirode. Tako je klorid CH_3HgCl u vodi netopljiv, a hidroksid CH_3HgOH i nitrat CH_3HgNO_3 otapaju se u vodi vrlo lako. Povećanjem alkilnog lanca topljivost tih spojeva u vodi naglo opada.

Boja organometalnih spojeva neprijelaznih metala ovisi uglavnom o organskom dijelu. Ako je taj bezbojan ili ako nema kromoforne skupine, tada je i organometalni spoj bez boje. Tako, npr., difenilživa čini bezbojne, a di(*p*-nitrofenil)živa žute kristale. Od anorganskih liganada jodid može pridonijeti apsorpciji u vidljivom dijelu spektra, npr. metilživa-jodid je blijedožute boje, a alilživa-jodid požuti na svjetlu. Svi su organometalni spojevi prijelaznih metala obojeni, bilo da su σ -kompleksi ili π -kompleksi. Dimetiltitan-diklorid čine crne, a di(η^5 -ciklopentadienil)titan-diklorid tamnocrvene kristale. Kristali Zeiseove soli su žuti, ferocena narančasti, di(η^5 -ciklopentadienil)titana zeleni, a di(η^6 -benzen)kroma smeđi.

Kemijska svojstva. Organometalni spojevi termodinamički su manje stabilni od organskih. Prisutnost metala smanjuje stabilnost, jer su oksid metala, ugljik-dioksid i voda, kao glavni produkti oksidacije, siromašniji energijom od reaktanata. Postojanost mnogobrojnih organometalnih spojeva u prisutnosti zraka treba pripisati kinetičkim faktorima. To je u prvom redu utjecaj temperature, a zatim sterički faktor, koji se uglavnom svodi na zaklonjenost veze metal-ugljik susjednim atomskim skupinama. Tipičan je primjer tetrametilsilan, $(CH_3)_4Si$, koji je, osim već spomenute velike termičke stabilnosti, otporan prema oksidaciji i hidrolizi. Veze C—Si zaštićene su metilnim skupinama i nisu izložene sudaru s molekulama kisika ili vode. I silikoni su zbog toga također otporni prema oksidaciji.

Veoma je važna reakcija organometalnih spojeva sa spojevima koji sadrže tzv. aktivni vodik (voda, kiseline, alkoholi, amini i sl.). Prema toj se reakciji organometalni spojevi razvrstavaju na dvije grupe, na one koji reagiraju s vodom i kiselinama, i na one za koje je ta reakcija spora ili sasvim izostane. U organometalnim spojevima prve grupe, veza ugljik-metal veoma je polarna. Negativni naboj pretežno je lociran na atomu ugljika koji reagira nukleofilno i veže proton. S vodom, s vlagom iz zraka i s kiselinama lako reagiraju organometalni spojevi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, aluminija, galija i indija, dok talijevi spojevi reagiraju tromije. Rad s organometalnim spojevima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, cinka, kadmija i aluminija zahtijeva zbog toga veliki oprez i posebnu tehniku rukovanja u laboratoriju i u industriji.

Organometalni spojevi druge grupe ne reagiraju s vodom i otporni su prema kiselinama. U njima veza ugljik-metal ima malu polarlost. To su organometalni spojevi žive, talija, germanija, kositra, olova, arsena, antimona i bizmuta. Ako i hidroliziraju, tada je to nepotpuno, a produkti su nesimetrični spojevi tipa RMX , R_2MX , R_3MX ($X = OH$ ili neki drugi anion) otporni prema daljoj hidrolizi.

Svi organometalni spojevi reagiraju s halogenim elementima; veza ugljik—metal se cijepa, nastaje halogenid metala i organski

halogenid. Ostala kemijska svojstva organometalnih spojeva ispoljavaju se u različitim reakcijama, od kojih se mnoge primjenjuju u sintezi, pa su posebno ranije opisane.

Fiziološka svojstva. Od fizioloških svojstava organometalnih spojeva ističe se njihova toksičnost, koja je najveća za spojeve teških metala kao što su živa, talij, olovo i kositar, i metaloida kao što je arsen. Toksičnost organozivinih spojeva mnogo je ispitivana, ponajprije radi primjene u medicini, a zatim u industriji i poljoprivredi. Nesimetrične organoživine soli, $RHgX$, imaju veću toksičnost, ali i veće baktericidno djelovanje, od simetričnih spojeva, $RHgR$. Oni lako prolaze kroz membrane organskog tkiva i njihovo se toksično djelovanje ispoljuje na živčanom sustavu. Organoživini spojevi s arilnim i alkoksialkilnim grupama polagano se razgrađuju do Hg-iona, oštećuju jetra i bubrege, pa se neurološki simptomi pojavljuju kasnije. Simptomi su trovanja s alkilživinim spojevima podrhtavanje udova i usnica, smetnje u zglobovima, nesigurnost u hodu, smanjenje vidnog polja i gubitak sluha. Akutna trovanja organoživinim spojevima obično nastaju nepažnjom ili nepropisnim rukovanjem pri upotrebi organoživinih pesticida u poljoprivredi. Najveća je nesreća u povijesti trovanja živinim spojevima tzv. katastrofa u zaljevu Minamata u Japanu, u kojoj je od 1953. do 1970. godine stradalo više od 120 ljudi, od toga 46 smrtno. Glavna hrana stanovništva okolnih sela bila je riba. Tvornica u tom zaljevu ispuštala je u more otpad što je sadržavalo živine soli. Istraživanja su pokazala da su upravo ribe posredovale trovanju, jer su sadržavale živu u obliku metilžive vezane za proteine.

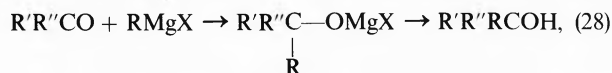
S opasnošću od trovanja organokositrenim i organoolovnim spojevima također treba računati zbog njihove opsežne primjene u industriji, poljoprivredi i tehnici. Od organokositrenih spojeva najotrovniji su trialkil-derivati, posebno trimetilkositrene i trietilkositrene soli. Od organoolovnih spojeva tetraetilolovo može biti uzrok trovanja jer se u velikim količinama primjenjuje kao dodatak benzinu. Njegova maksimalna dozvoljena koncentracija u zraku iznosi 75 $\mu g/m^3$. Dokazano je da tetraalkilolovo postaje otrovno tek kad u organizmu prijeđe u trialkilolovne spojeve, koji djeluju na centralni živčani sustav.

Fiziološku aktivnost organoarsenovih spojeva ispitivao je još 1910. godine P. Ehrlich za vrijeme svoga rada na sintezi salvarsana. Danas opasnost predstavljaju alkilarsinski derivati što se upotrebljavaju u poljoprivredi.

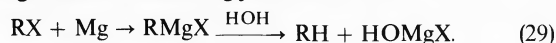
PRIMJENA ORGANOMETALNIH SPOJEVA

Organometalni spojevi u organskoj sintezi. Dva su načina primjene organometalnih spojeva u organskoj sintezi. U prvom organometalni spoj ulazi u reakciju u stehiometrijskom omjeru, u drugom ima ulogu katalizatora ili nastaje na katalizatoru u toku reakcije, a ne pojavljuje se među produktima reakcije.

U prvoj se grupi ističu reakcije pomoću organomagnezijevih spojeva $RMgX$, gdje je R alkilna ili arilna grupa, a X halogen, što se kao Grignardovi reagensi upotrebljavaju najčešće u eterskoj otopini. U reakciji sa spojevima što sadrže karbonilnu skupinu, $=CO$, a te se najčešće primjenjuju, elektropozitivni magnezij zamijeni svoju vezu $Mg-C$ s vezom $Mg-O$, a ta se zatim hidrolitički cijepa. Tako se dobiva alkohol iz aldehida i ketona



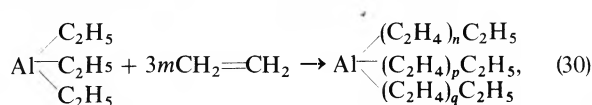
zatim karboksilna kiselina iz ugljik-dioksida, keton iz nitrila itd. U reakciji sa spojevima s aktivnim vodikom može se iz RX preko $RMgX$ dobiti matični ugljikovodik RH



Organolitijevi spojevi, a također i takvi spojevi natrija i kalija, često se primjenjuju u organskoj sintezi. Tako se, npr., mogu pripraviti ketoni iz karboksilnih kiselina, a adicija spojeva tipa RLi dvostrukoj vezi nekog ugljikovodika ima također preparativnu primjenu. Organolitijevi spojevi mnogo se upotrebljavaju i za tzv. metaliranje, tj. za zamjenu veze $C-H$ vezom $C-Li$ u aromatskim spojevima, furanu, tiofenu i drugima.

Organoborovi spojevi odnedavno su također dobili istaknuto mjesto u organskoj sintezi, pa se, s obzirom na to, mogu usporediti s organomagnezijevim i organolitijevim spojevima. I organoživini spojevi ističu se svojom primjenom u organskoj sintezi.

Aluminij-alkili, otkako su postali lako pristupačni hidroaluminiranjem alkena (reakcija 18), također se primjenjuju za alkiliranje. Ipak, glavna je njihova primjena u industriji oligomera i polimera, a temelji se na adiciji trialkilaluminija (ali ne trimetilaluminija) dvostrukoj vezi. Trietilaluminij adira se dvostrukoj vezi, npr. onoj u etilenu, a nastali trialkilaluminij, s alkilnim lancima duljim za C_2H_4 , ima također to svojstvo adicije, pa alkilni lanci na aluminiju dalje postepeno rastu



gdje je $3m = n + p + q$.

Organometalni spojevi prijelaznih metala primjenjuju se u organskoj sintezi uglavnom kao katalizatori. Oni često nastaju tek u toku reakcije, a veza ugljik-prijelazni metal samo omogućuje reakciju što vodi do sinteze. Poznati su brojni katalitički postupci u industriji i laboratoriju, u kojima kao katalizatori služe organometalne soli paladija, platine, titana, vanadija, kobalta, rodija i drugih prijelaznih metala (v. *Kataliza*, TE 6, str. 708).

Organometalni spojevi u tehnici. Mnogi organometalni spojevi upotrebljavaju se u različitim granama tehnike kao tvari posebnih svojstava. Među njima je donedavno, prema veličini godišnje potrošnje, na vodećem mjestu bilo tetraetilolovo. Oko 400000 t olova, tj. oko 20% od olova potrošenog u SAD u 1977. godini, upotrijebljeno je za proizvodnju tetraetilolova. Njegova upotreba kao aditiva (antidetatora) benzinu radi sprečavanja eksplozivnog izgaranja još se ne smanjuje, iako su predložena i druga sredstva, npr., metilciklopentadienilmangan-trikarbonil (ciman-trol).

Silikoni su po godišnjoj proizvodnji neposredno iza tetraetilolova, a po nekim su procjenama danas već na prvom mjestu. Pod tim su trgovačkim imenom obuhvaćeni siloksani, polimerni organosilicijevi spojevi koji sadrže vezu $Si-O-Si$ (v. *Silicij*). Oko polovice cijele silikonske proizvodnje jesu silikonska ulja. Odluku se neznatnom ovisnošću viskoznosti o temperaturi, izvanrednim površinskim svojstvima kao što je hidrofobnost, otpanje voskova, otpornost prema oksidaciji, pa se upotrebljavaju kao maziva, surfaktanti, kao hidrauličke tekućine, u tekstilnoj industriji i u kozmetici. Silikonski kaučuk odlikuje se malim habanjem, neznatnom promjenom elastičnosti na niskim temperaturama i duljom upotrebljivosti na visokim temperaturama (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 751). Silikonske su smole polimeri s velikim stupnjem umreženja, pa imaju veliku tvrdoću. Upotrebljavaju se u prvom redu kao izolatori u elektrotehnici. Proizvede se također kao kopolimeri, zajedno s poliuretanim, polietilenom i polipropilenom.

Organokositreni spojevi s godišnjom proizvodnjom (1975. godine) oko 25000 t zauzimaju istaknuto mjesto u industriji kemikalija. Već od 1940. godine upotrebljavaju se kao prijeko potrebni stabilizatori (dibutilkositrat-dilaurat) polivinilnih plastičnih masa. U dodatku od 2% čine polivinilklorid prozračnim, bezbojnim i otpornim na degradaciju pod utjecajem zraka i svjetla. Slične je prirode i njihova primjena kao antioksidansa za kaučuk. Organokositreni spojevi upotrebljavaju se također kao katalizatori u proizvodnji poliuretanske pjene, zatim kao antiseptici, pesticidi i herbicidi. Organokositreni antiseptici primjenjuju se za konzerviranje drva i u industriji papira (protiv sluzavosti celulozne pulpe). Uglavnom su to spojevi tipa R_3SnX , gdje je $X = OH$ ili acetat, a $R = n$ -butil. Veoma su važni kao dodaci brodskim bojama da bi spriječili obraštanje brodskog trupa algama i školjkama.

Primjena organometalnih spojeva u medicini. Toksičnost anorganskih preparata žive i arsena poznatih od davnine ograničavala je njihovu upotrebu u modernoj medicini. Očekivalo se da će organometalni spojevi zadržati baktericidnost tih ele-

menata, a smanjiti toksičnost. Zahvaljujući novim metodama sinteze organoarsenskih i organoživinih spojeva izbor organske komponente nije bio posebno ograničen, pa su se mogli očekivati povoljni terapijski efekti.

Već početkom našeg stoljeća uveden je natrij-arsanilat (pod imenom atoksil) kao lijek protiv bolesti spavanja i drugih tropskih bolesti što ih uzrokuju tripanosomi. P. Ehrlich, osnivač moderne kemoterapije, sustavno je proučio djelovanje organoarsenskih spojeva i ustanovio da je atoksil toksičan. Pronašao je diamin-dioksi-arsenobenzen (poznat u Evropi pod imenom salvarsan), tada najbolje sredstvo protiv sifilisa i bolesti spavanja. Neosalvarsan je bio pogodniji zbog svoje topljivosti, a još je bio bolji mafarsen, *m*-amino-*p*-hidroksifenilarsenoksid (1940), ali su kasnije svi zamijenjeni penicilinom. Protiv amebijaze vrlo uspješan je karbarson, a protiv bolesti spavanja triparsamid, oba izvedena od atoksila.

Natrijeva sol *p*-aminofenilstibonske kiseline (analogon atoksila), poznata kao stibani n (izvedeni preparat neostibosan), jedino je uspješno sredstvo protiv lišmenijaza (kala-azar i dr.), teških endemijskih bolesti srednje Azije i Indije.

Velika očekivanja od primjene organoživinih spojeva u medicini nisu se ispunila. Od antiseptika s vanjskom upotrebom zadržalo se samo nekoliko, od kojih je najviše cijenjen merbromin (ili merkurokrom), natrijeva sol merkuriranog dibromfluoresceina, kao lijek protiv gonoreje. Diuretičko svojstvo organoživinih spojeva otkriveno je pri liječenju sifilisa novasurolom, natrij-oksimerkuri(klorfenoksi)acetatom (A. Vogl, 1919). Još i danas je u upotrebi nekoliko organoživinih diuretika tipa $RHgX$. Preparat 2-hidroksipropilživa-hidroksida s radioaktivnim izotopom žive ^{197}Hg predložen je za ispitivanje funkcije bubrega.

Nedavno su predloženi organozlatni spojevi za liječenje reumatidnog artritisa umjesto nekih zlato(I)-soli. Prema rezultatima nedavnih ispitivanja fizioloških svojstava organosilicijevih spojeva, ima nade da se ti spojevi skoro primijene u terapiji kao antiblastici, antisklerotici, analeptici, narkotici i druga sredstva.

Primjena organometalnih spojeva u poljoprivredi. Osim organofosfornih spojeva, kao pesticidi i herbicidi u poljoprivredi se upotrebljavaju i organometalni spojevi žive, arsena i kositra.

Preparat merkuriranog klorfenola bio je već 1915. godine u Njemačkoj upotrijebljen kao fungicid za zaštitu žitnog sjemena. Tridesetih godina proširila se primjena organoživinih fungicida na alkilživine spojeve. U pravilu su alifatski organoživini spojevi bolji kao fungicidi, a aromatski kao baktericidi. Najviše su se upotrebljavali preparati etilžive i metilžive, a od aromatskih derivata fenilživa-acetat, i to ne samo kao fungicid (i baktericid) nego i kao herbicid. Poslije niza nesreća, a zatim kao rezultat borbe za očuvanje prirodne sredine, primjena organoživinih spojeva u poljoprivredi se napušta, a u nekim je zemljama zabranjena.

Slično se dogodilo s primjenom organoarsenovih spojeva. Zbog stalne potrebe organoarsenovi fungicidi i herbicidi akumulirali su se u tlu toliko da je količina arsena u biljkama i plodovima bila nedopustivo velika još deset godina nakon prestanka upotrebe arsenovih preparata. Donekle su se u upotrebi zadržali neki herbicidi kao što su metilarsonska i dimetilarsonska (kakodilna) kiselina $CH_3AsO(OH)_2$ i $(CH_3)_2AsO(OH)$. 4-oksi-3-nitrofenilarsonska kiselina još se primjenjuje kao sredstvo za pospješivanje rasta pilića.

Tributilkositreni i trifenilkositreni spojevi (hidroksid, acetat) upotrebljavaju se protiv bolesti šećerne repe i krumpira. Ostali su organokositreni spojevi fitotoksični i primjenjuju se za prašenje sjemena ili kao antiseptici. Neki od njih služe u veterinarskoj praksi kao antihelminctici.

Organosilicijevi spojevi tipa $R_3SiCH_2CH_2Cl$ nedavno su (1972. godine) uvedeni kao sredstva za reguliranje dozrijevanja voća.

LIT.: A. H. Несмелнов, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Наука, Москва 1964—76. — М. Dub, Organometallic Compounds, Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions. Springer-Verlag, Berlin 1966—73. — G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, Organometallic Compounds. Methuen and Co. Ltd., London 1967—68. — N. Hagibara, M. Kumada, R. Okawara, Handbook of Organo-

metallic Compounds, W. A. Benjamin Inc., New York 1968. — *M. Tsutsui, M. M. Levy, A. Nakamura, M. Ichikawa, K. Mori*, Introduction to Metal π -Complex Chemistry. Plenum Press, New York 1970. — *D. S. Matteson*, Organometallic Reaction Mechanisms of Non-transition Elements. Academic Press, New York 1974. — *R. F. Heck*, Organotransition Metal Chemistry,

a Mechanistic Approach. Academic Press, New York 1974. — *F. A. Cotton, G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text. John Wiley and Sons, New York 1980.

D. Grdenić

