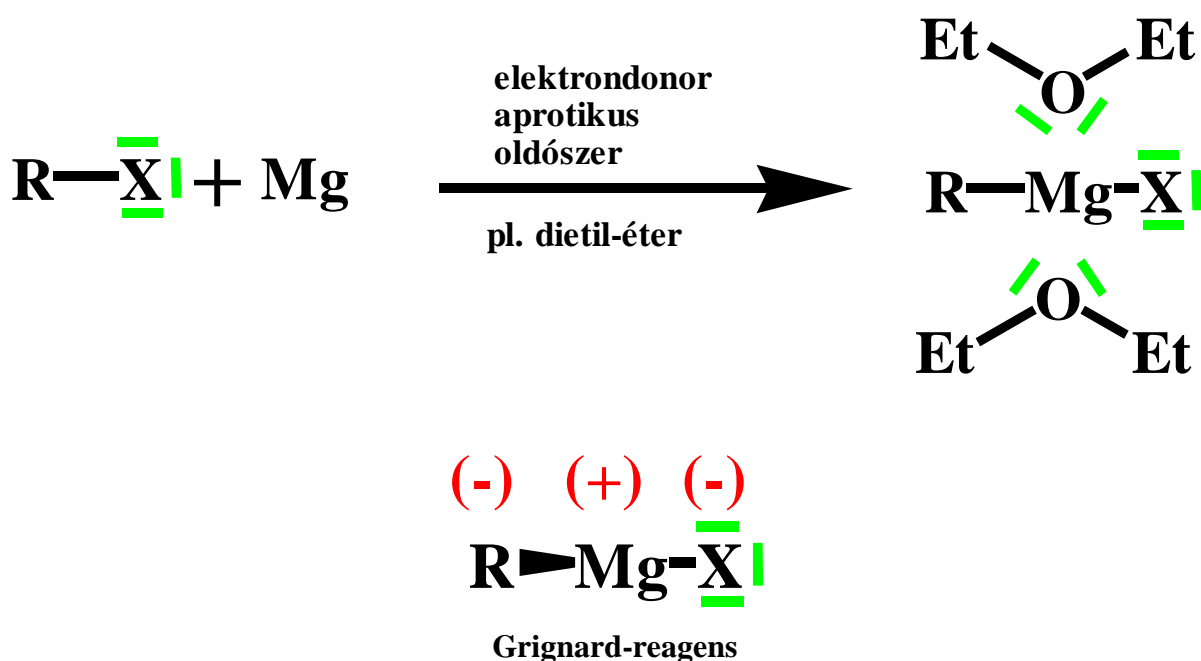


Fémorganikus vegyületek

A fémorganikus vegyületek fém-szén kötést tartalmaznak. Ennek polaritása a fém elektropozitivitásának mértékétől függ: az alkálifém-szén kötések erősen polárosak, jelentős százalékban ionos jellegűek, míg a szén-higany kötés csaknem teljesen kovalens. A poláros fémorganikus vegyületekben a negatív polározottság a fémhez kapcsolódó szénatomon van, ennek karbanion-jelleget kölcsönözve. Legreaktívabbak az alkálifémek organikus vegyületei. Ezek közül a laboratóriumi gyakorlatban a lítiumorganikus vegyületeket használják. A lítiumorganikus vegyületek erős bázisok, de nukleofil reagenseként is használhatók: mindkét tulajdonság a potenciális karbanion-jellegre vezethető vissza.

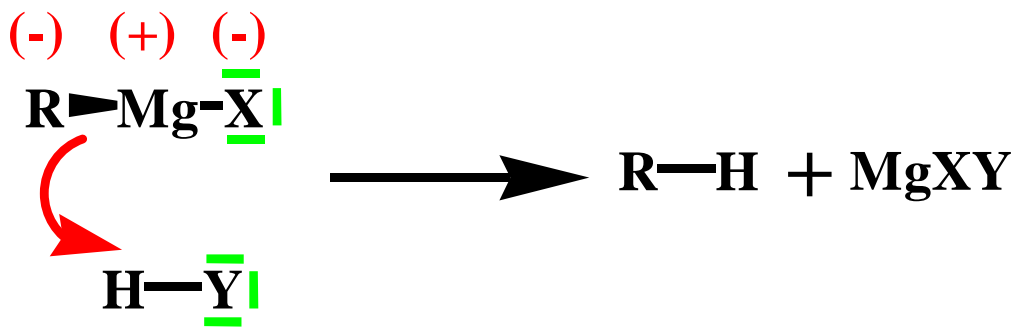
A laboratóriumban leggyakrabban alkalmazott fémorganikus reagensek az úgynevezett Grignard-reagensek. Ezek alkil- vagy aril-magnézium-halogenidek, ahol a halogén klór, bróm vagy jód lehet. Előállíthatók alkil- vagy aril-halogenidekből elektrondonor aprotikus oldószerben Mg-forgács segítségével. A Grignard-reagensek képződése a megfelelő oldószer hiányában nem játszódik le: az elektrondonor oldószer a magnéziumorganikus vegyület pozitív polározottságú magnéziumcentrumához koordinálódik és változatos szerkezetű komplexeket, asszociátumokat hoznak létre. A Grignard-reagensek oldataiban komplikált egyensúlyok állnak fenn: alapszinten ezek részletezésével nem foglalkozunk. A Grignard-reagenst az oldószerburok nélkül írjuk fel és úgy tekintjük, mint egy potenciális karbaniont.



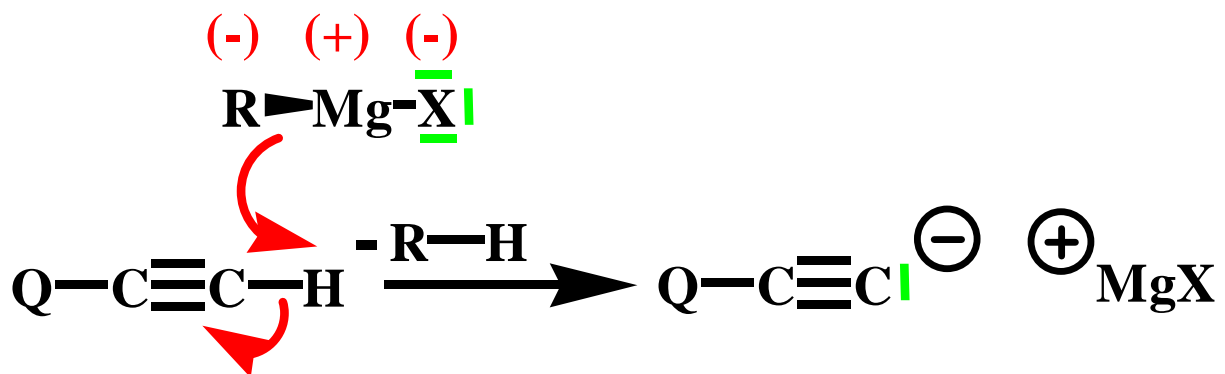
Karbanion-jellegű „R”-csoportjának köszönhetően a Grignard-reagens többféle reakcióban felhasználható.

Sav-bázis reakciók.

A kapcsolódó szénen megjelenő parciális negatív töltés miatt a Grignard-reagens bázisként is tud viselkedni: savakat deprotonál, miközben önmaga alkánná alakul. Az ilyen típusú sav-bázis reakciókhoz már az 1-alkinok is elég erős savak. Ez utóbbi reakcióban az 1-alkinekből levezethető Grignard-reagensek keletkeznek, szükségtelenné téve a robbanékony és nem reaktív 1-halogén-alkineket az ilyen típusú reagensek előállításához.

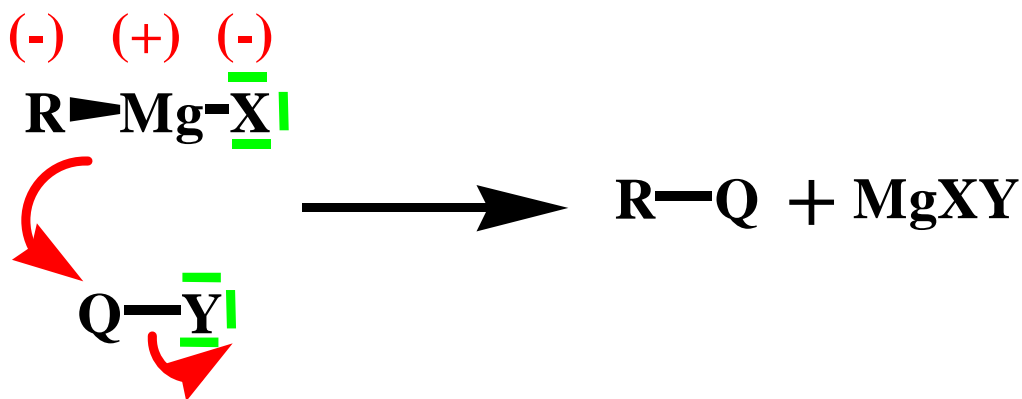


Y lehet pl. OH, CH₃COO,



Nukleofil szubsztitúciók (kapcsolási reakciók)

A Grignard-reagensok negatív polározottságú szénatomjuknak köszönhetően nukleofilként is tudnak viselkedni: megfelelő távozó csoporttal rendelkező szénvegyületeken nukleofil szubsztitúciót váltanak ki.



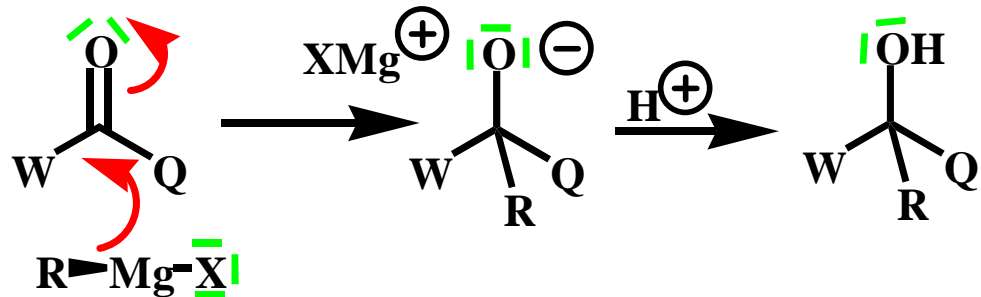
Ennek a reakciónak az alkalmazhatósága meglehetősen behatárolt, csak bizonyos szubsztrátumok alkalmazása esetén játszódik le (aktivált halogenidek, pl. allil-halogenidek, propargil-halogenidek, illetve aromás halogenidekből kiinduló Grignard-reagens előállítás során a keletkezett reagens részben megtámadja a még át nem alakult aril-halogenidet, diaril-vegyületet hozva létre (R = Q).

A nukleofil szubsztitúció egy speciális esete a Grignard-reagens reakciója trialkil-ortoformiátokkal, melynek végeredménye acetál (HC(OEt)₃ + RMgX = R-CH(OEt)₂ + Mg(OEt)X. A reakcióban az egyébként nagyon rossz távozó csoportként viselkedő etoxid anion lépett ki: ez kizárólag annak köszönhető, hogy a reakció során a magnézium-centrum

közel került hozzá és a kialakult koordinációs kölcsönhatás a szén-oxigén kötést meggyengítette.

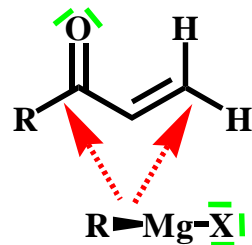
Nukleofil addíciók és az ezekből levezethető további átalakulások

A Grignard-reagens könnyen addicionálódik szén-oxigén kettős kötésre.

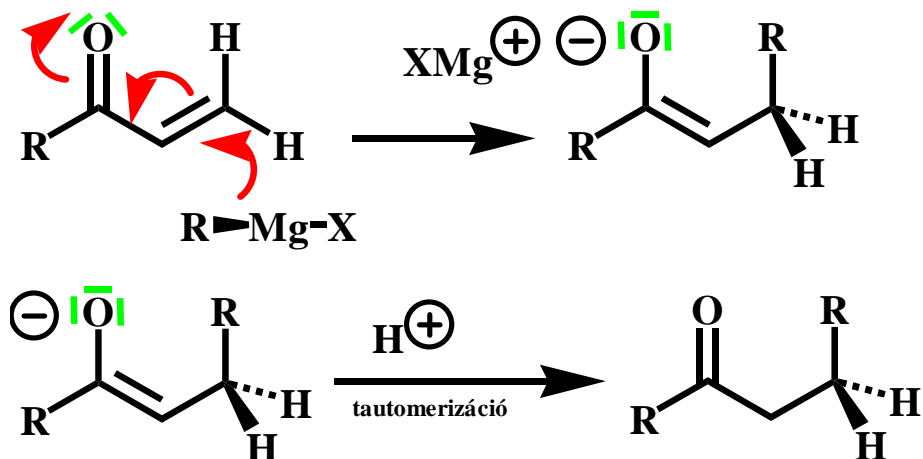


Az addíciós reakcióknak köszönhetően változatos szerkezetű alkoholok képződnek a feldolgozás után.

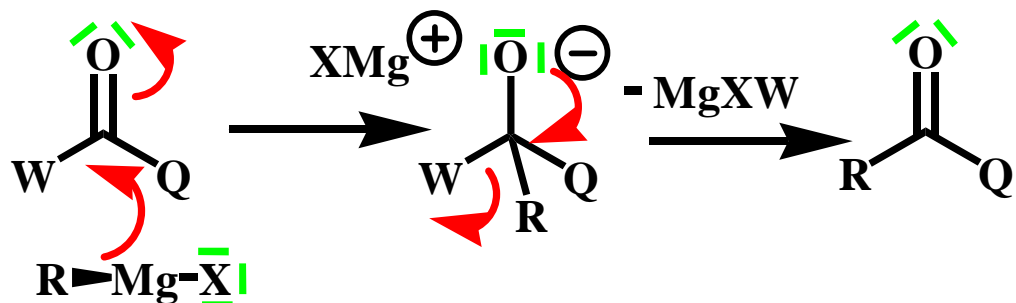
Amennyiben az oxocsoport árnyékolt és konjugált helyzetben szén-szén kettős kötés van, az utóbbin történő addíció konkurenssé válhat.



Ez esetben konjugált addíció következik be és a köztitermék a feldolgozás során ketonná alakul.



Ha a kiindulási oxovegyületben az egyik ligandum az adott körülmények között távozó csoportként is tud viselkedni (halogén, alkoxi: az alkoxicsoport a magnéziumcentrum jelenlétében lehet távozó csoport, lásd fentebb), akkor az addíciós lépést követően elimináció is lejátszódhat: ennek eredményeképpen egy újabb oxovegyület jön létre, ami ismét részt vehet a fentebb bemutatott, Grignard-reagens addíciójával kezdődő reakcióban.



Az előadáson tárgyalt többi fémorganikus szintézis (kadmium-alkil, Reformatszkij-reakció) egyike sem jelent elvi újdonságot, így a témakör önállóan feldolgozható.