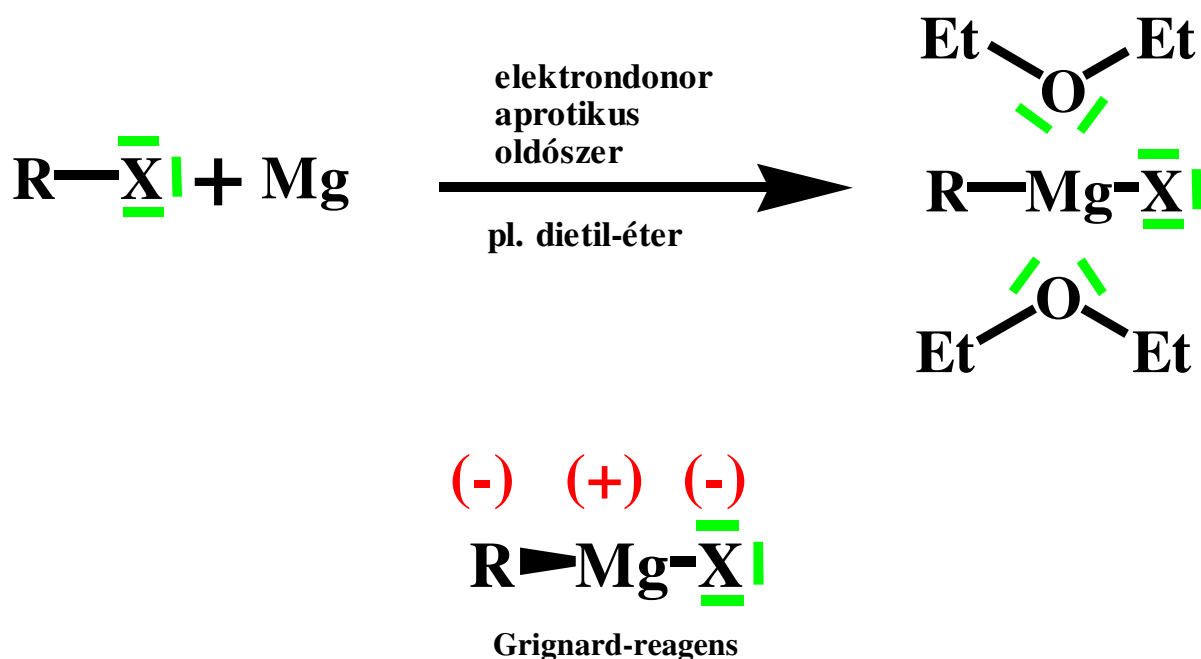


Fémorganikus vegyületek

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 reagensként is használhatók: mindkét tulajdonság a potenciális karbanion-jellegre vezethető vissza.

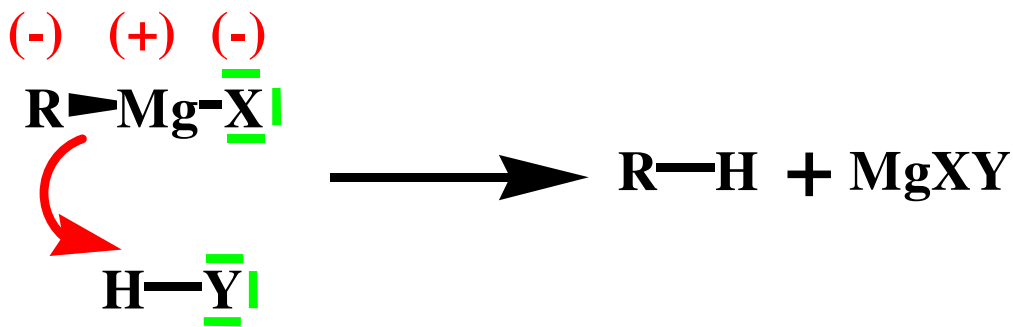
A laboratóriumban leggyakrabban alkalmazott fémorganikus reagens az úgynevezett Grignard-reagens. Ezek alkil- vagy aril-magnézium-halogenidek, ahol a halogén klór, bróm vagy jód lehet. Előállíthatók alkil- vagy aril-halogenidekből elektrondonor aprotikus oldószerben Mg-forgács segítségével. A Grignard-reagens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



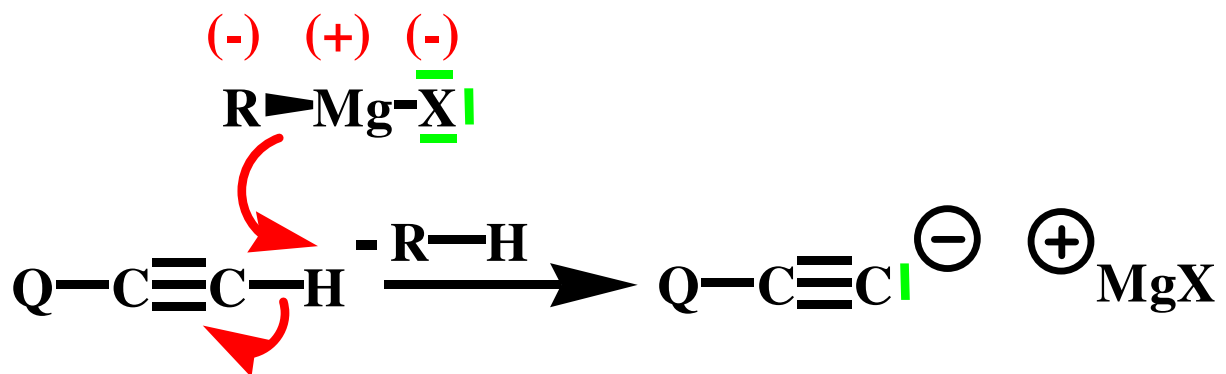
Karbanion-jellegű „R”-csoportjának köszönhetően a Grignard-reagens többféle reakcióban felhasználható.

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-reagens keletkezik, szükségtelenné téve a robbanékony és nem reaktív 1-halogén-alkineket az ilyen típusú reagens előállításához.

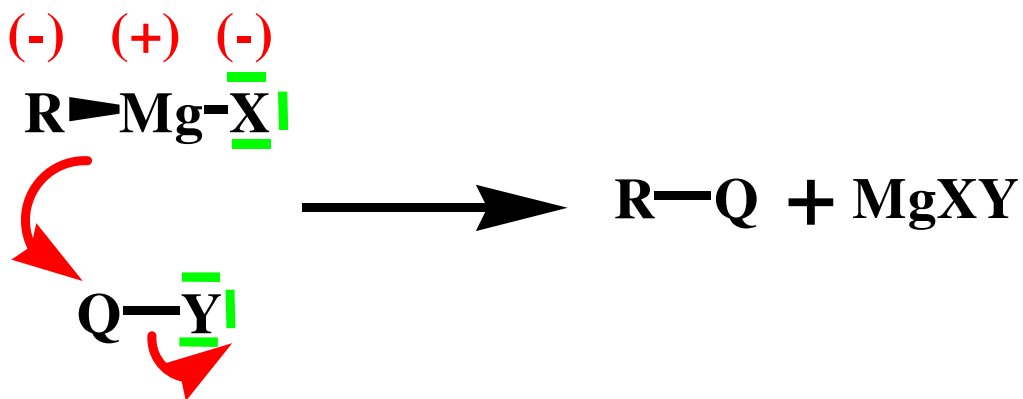


Y lehet pl. OH, CH₃COO,



Nukleofil szubsztitúciók (kapcsolási reakciók)

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



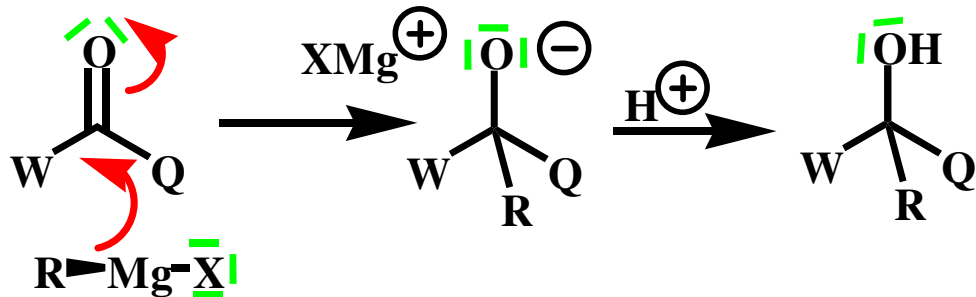
Ennek a reakciónak az alkalmazhatósága meglehetősen behatárolt, csak bizonyos szubsztrátumok alkalmazása esetén játszódik le (aktivált halogenidek, pl. allil-halogenidek, propargil-halogenidek, illetve aromás halogenidekből kiinduló Grignard-reagens előállítás során a keletkezett reagens részben megtámadja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

A nukleofil szubsztitúció egy speciális esete a Grignard-reagens reakciója trialkil-ortoformiátokkal, melynek végeredménye acetál ($\text{HC(OEt)}_3 + \text{RMgX} = \text{R-CH(OEt)}_2 + \text{Mg(OEt)X}$). 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.

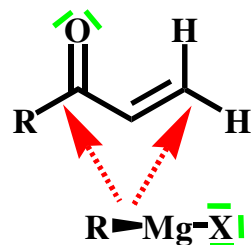
Nukleofil addíciók és az ezekből levezethető további átalakulások

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

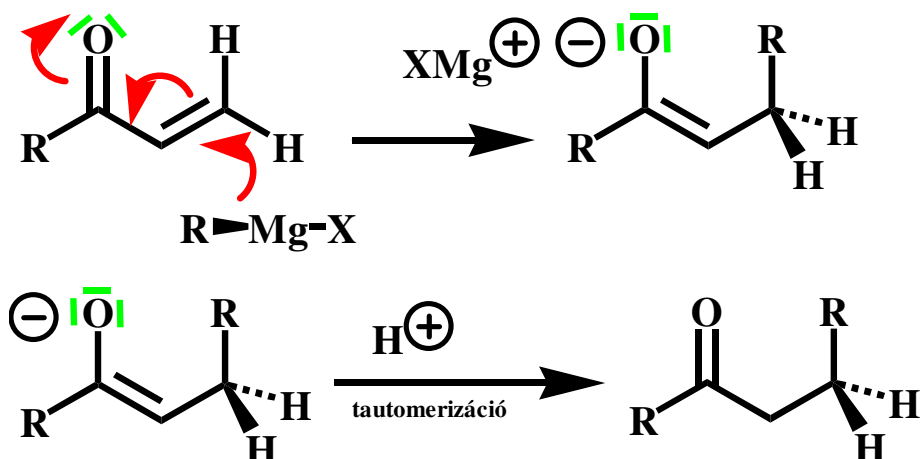


Az addíciós reakcióknak köszönhetően változatos szerkezetű alkoholok képződnek a feldolgozás után.

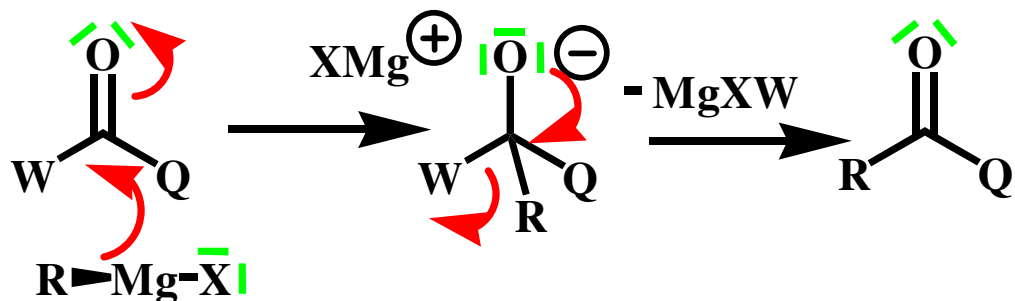
Amennyiben az oxocsoport árnyékolt és konjugált helyzetben szén-szén kettős kötés van, az utóbbin történő addíció konkurenssé válhat.



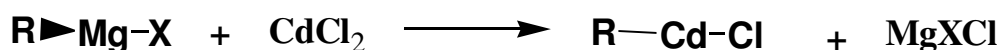
Ez esetben konjugált addíció következik be és a köztitermék a feldolgozás során ketonná alakul.



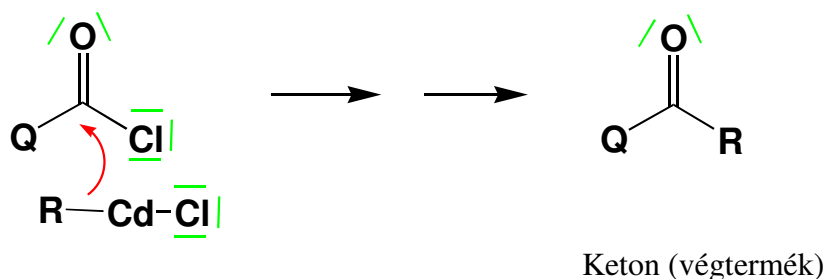
Ha a kiindulási oxovegyületben az egyik ligandum az adott körülmények között távozó csoportként is tud viselkedni (halogén, alkoxi: az alkoxicsoport a magnéziumcentrum jelenlétében lehet távozó csoport, lásd fentebb), akkor az addíciós lépést követően elimináció is lejátszódhat: ennek eredményeképpen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



A Grignard-reagensből vízmentes kadmium-kloriddal a kevésbé reaktív kadmiumorganikus vegyület állítható elő. Az előállítás úgy történik, hogy a Grignard-reagens éteres (vagy más, éter típusú oldószerben készült) oldatához vízmentes kadmium-kloridot adunk, majd oldószercserét hajtunk végre: az étert ledesztilláljuk, miközben folyamatosan vízmentes benzolra cseréljük.

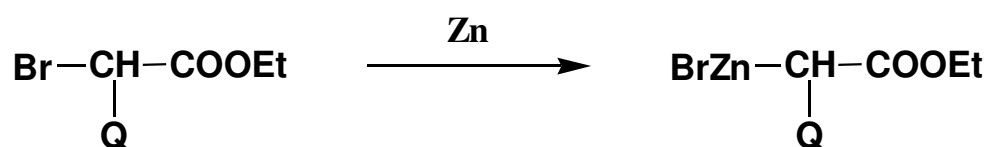


A kapott kadmiumorganikus reagensből savkloridokkal oxovegyület (keton) keletkezik, de a reagens nem elég aktív ahhoz, hogy a ketont tovább alakítsa (ellentétben a Grignard-reagenssel).

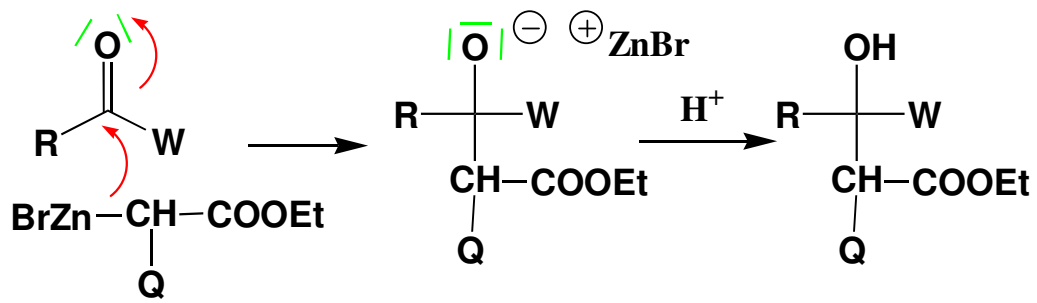


Reformatszkij-szintézis

Alfa-bróm-karbonsavészterekből megfelelő körülmények között cinkkel cinkorganikus vegyület, úgynevezett Reformatszkij-reagens állítható elő.



A reagens az észtercsoportot nem támadja meg, viszont oxovegyületekkel reagál: ilyen módon β -hidroxikarbonsavészterek állíthatók elő.



β-hidroxi-karbonsavészter