



TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006

**SZTE TTIK, KTCS, 1a) Duális és moduláris
képzésfejlesztés a mesterképzéshez**

Fémorganikus kémia 1

Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

A fémorganikus kémia tárgya

a szerves fémvegyületek előállítása, szerkezetvizsgálata és kémiai reakcióik tanulmányozása

A fémorganikus kémia fejlődése

1760 Cadet – bisz(d

François Auguste
Victor Grignard

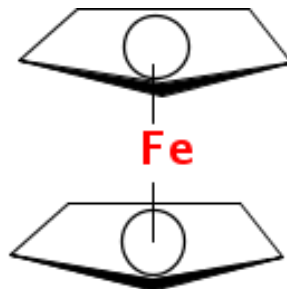
H
I
François Auguste Victor Grignard (1871–1935) was born in Cherbourg, France, and received his Ph.D. at the University of Lyon in 1901. During his doctoral work under Philippe Barbier, Grignard discovered the preparation and usefulness of organomagnesium reagents. He became professor of chemistry at Nancy and at Lyon, and he won the Nobel Prize in chemistry in 1912. During World War I, he was drafted into the French army as a Corporal (a Nobel Prize–winning Corporal!), where he developed a method for detecting German war gases.

1840 Zeise – $K[Pt(C_2O_4)_2]$
Frankland – Et_2Mg
Mond – $Ni(CO)_4$
1912 Grignard – $RMgX$

állítás

-díj

1951 Kealy, Pauson – ferrocén szintézise



Ziegler, Natta – etén, propén polimerizációja $\text{Et}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$ katalizátoron → Nobel-díj, 1963

Wilkinson – $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ komplex szintézise

Fischer – fém–szén kettős- és hármaskötésű komplexek szintézise

1979 Wittig szerves bór- és foszforvegyületek

Néhány elem elektronegativitása

elem	elektronegativitás	elem	elektronegativitás
Li	0,97	B	2,01
Mg	1,23	Pd	2,20
Al	1,47	H	2,10
Cs	0.70	C	2,50
Zn	1,60	N	3,07
Ge	1,80	O	3,50
Cu	1,90	F	4,0

kovalens kötés – $\Delta EN < 0,5$ (ΣEN : nagy)

poláris kovalens kötés – $0,5 < \Delta EN < 2$ (ΣEN : csökkenő)

ionos kötés – $\Delta EN > 2$ (ΣEN : közepes)

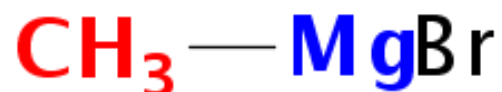
induktív effektus – az elektronok eltolódása egy σ kötésben a környező atomok elektronegativitásának hatására



a fémorganikus vegyületekben egy karbanion van "elrejtve"

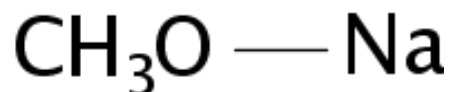
fémorganikus vegyület

Grignard-reagens: magnézium–szén kötést tartalmaz



nem fémorganikus vegyület

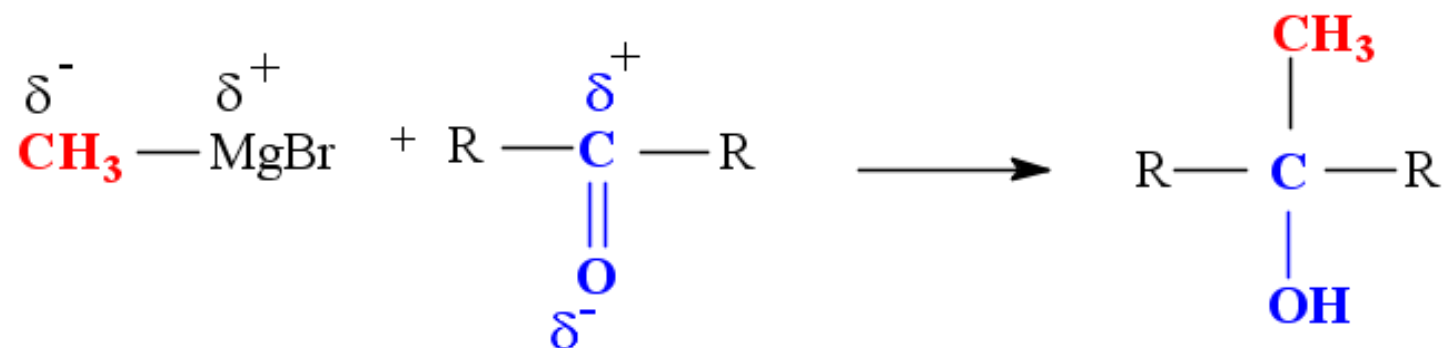
nátrium metoxid: fém–szén kötés helyett fém–oxigén kötést tartalmaz



a fém–szén kötés sokkal gyengébb kölcsönhatás, mint a megfelelő fém–oxigén vagy fém–halogén kötések

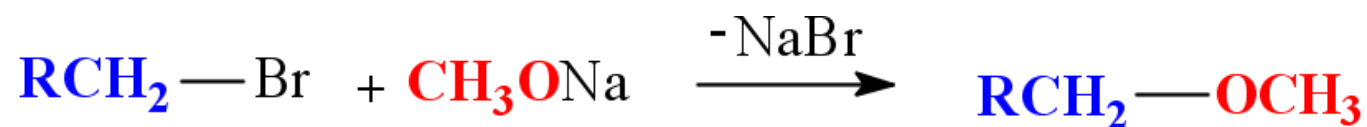
a Grignard-reagens nukleofil szénatomot tartalmaz → karbanionként reagál elektrofil szénatomot tartalmazó vegyületekkel (pl. ketonokkal)
→ új szén–szén kötés alakul ki

jellemző reakció: nukleofil addíció



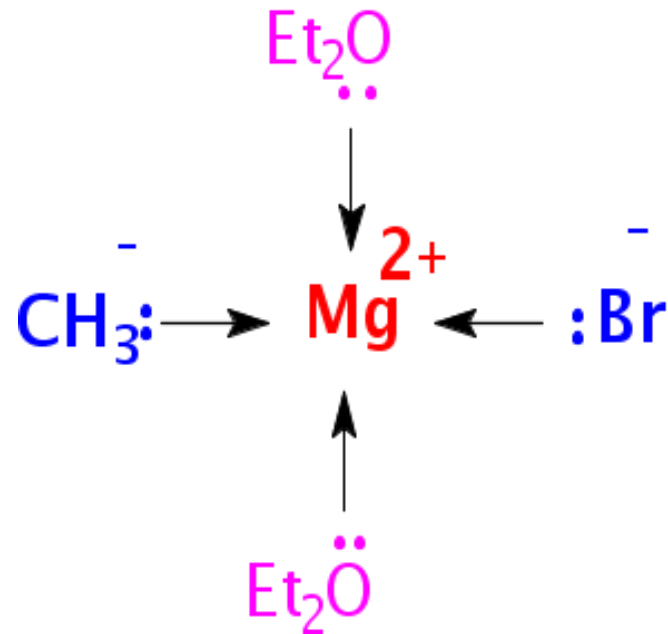
a nátrium metoxid nukleofil reagensként viselkedik

jellemző reakció: nukleofil szubsztitúció



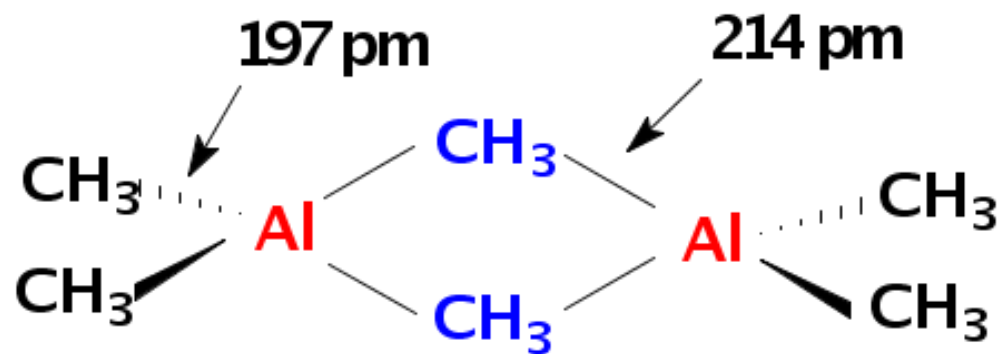
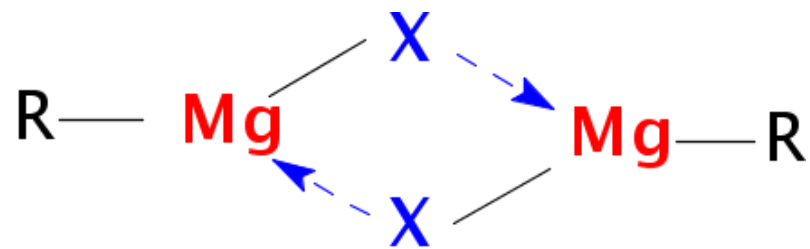
oldószermolekulák bekötődése → a fém nem járul hozzá elektronnal a kötés kialakításához – ezeket a ligandumokat semlegesnek tekintjük

a fémorganikus vegyület ligandumait anionosnak tekintjük



a magnéziumhoz hasonló elektronhiányos komplexeket képző elemek
– lítium, berillium, bór, alumínium

az elektronhiányos molekulák stabilizálódása – dimerek képződésével



A fémorganikus vegyületek elnevezése

szervetlen nevezéktan

a ligandumokat a fém neve előtt soroljuk fel, abc sorrendben
szerves ligandumok: elnevezés szerves csoportnevek szerint
szervetlen ligandumok: o végződés (bromo, hidrido stb.)

[MgBr(CH₃)] bromo-metil-magnézium

[BeH(C₂H₅)] etil-hidrido-berillium

[SnClH₂(CH₃)] dihidrido-kloro-metil-ón

szerves nevezéktan

mind a képletekben, mind pedig az elnevezésekben a szerves csoportokat a fém neve előtt az anionos csoportokat a fém neve után tüntetik fel

CH₂=CHNa vinil-nátrium

CH₃MgBr metil-magnézium-bromid

CH₃SnH₂Cl metil-ón-dihidrid-klorid

A fémorganikus vegyületek előállítása

helyettesítés

sav-bázis reakciók

fémbeépülési (metallálási) reakciók

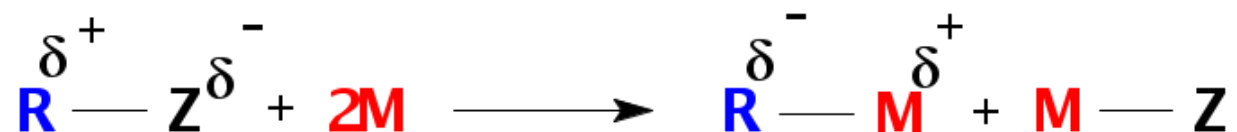
fémkicserélési (transzmetallálási) reakciók

addíciós vagy beékelődési reakciók

eliminációs reakciók

helyettesítés

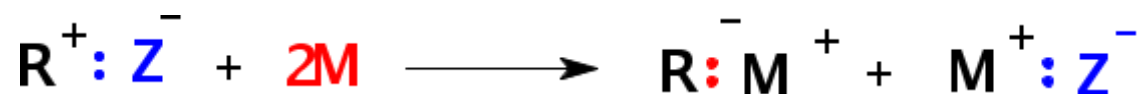
jó kilépő (távozó) csoportot tartalmazó vegyület és fém közötti reakció



a reakció hajtóereje a képződő erős M–Z kötés miatt fellépő energiacsökkenés

a reakcióban az eredeti molekulában pozitív töltésű szénatom a termékben negatívvá válik – *umpolung*

a kilépő csoportot anionos ligandumnak tekintve látható, hogy a két fématom 1-1 elektront ad át a szénnek.

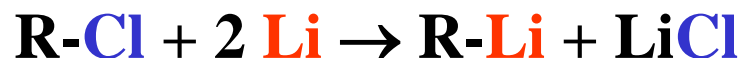


a szénatomon végbemenő változásokat vesszük figyelembe (szerves kémiai szemlélet):

az eredeti karbéniumion karbanionná alakul → a szerves molekula redukálódik

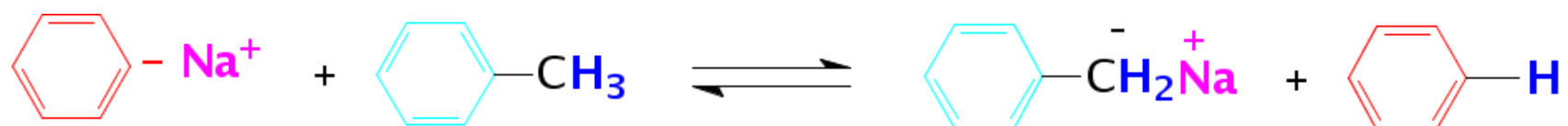
a fémen végbemenő változásokat vesszük alapul (fémorganikus kémiai szemlélet):

a fém a fenti átalakulásban oxidálódik → a reakció oxidatív helyettesítés

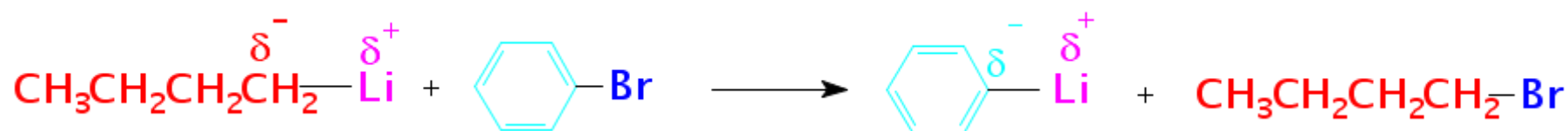


metallálási reakciók

reakció szerves fémvegyületekkel – egy, már előállított fémorganikus vegyület alkil (fenil) anionja erős bázis → egy gyengébb bázisról protont képes leszakítani → új fémorganikus vegyület keletkezik



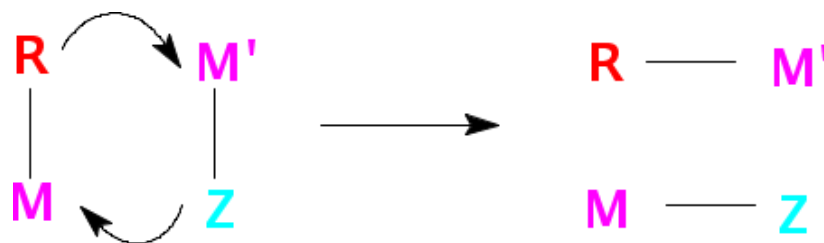
reakció szerves halogenidekkel (metallálás)



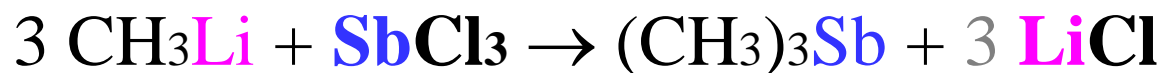
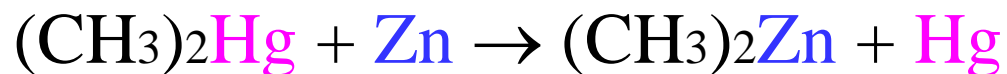
a butilcsoportoz képest a fenilcsoport gyengébb bázis → a reakció a Ph-Li képződésének irányába tolódik el

fémkicserélési reakciók (transzmetallálás)

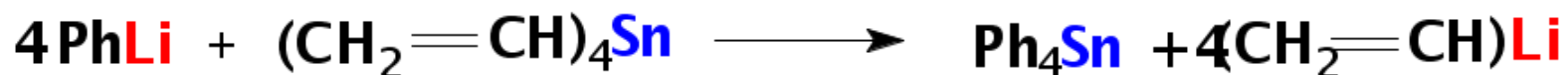
egy adott fémorganikus vegyület fématomját (M) cseréljük ki egy másik fématomra (M')



ezek az átalakulások egyensúlyi reakciók: akkor hasznosak, ha az egyensúly a termék irányába tolódik el



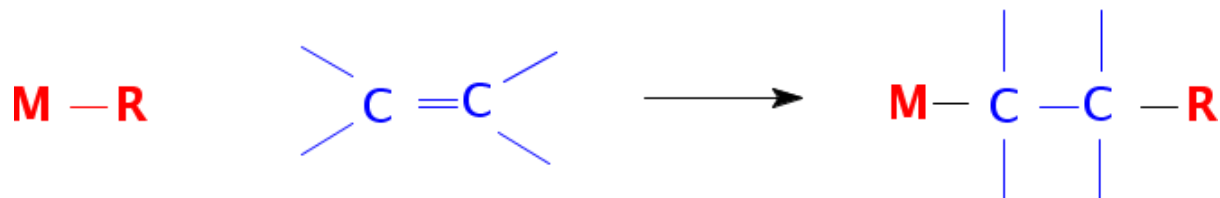
metatézis (fémcsere)



átalkilezés (hajtóerő: a tetrafenil-ón csapadékként kiválik)

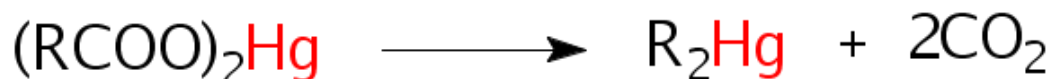
addíciós vagy beékelődési reakciók

fémorganikus vegyületek reagálhatnak C–C többszörös kötésekkel tartalmazó vegyületekkel – addíció (szerves kémiai megközelítés), beékelődés (fémorganikus kémiai megközelítés)



eliminációs reakciók

pl. szerves higanyvegyületek előállítása



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

SZÉCHENYI  2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE