



Własności chemiczne

Związki magnezooorganiczne wykazują wysoką reaktywność. Reagują samorzutnie z wieloma związkami dając produkty należące do różnych klas związków organicznych. Reakcje te mają następujące zalety:

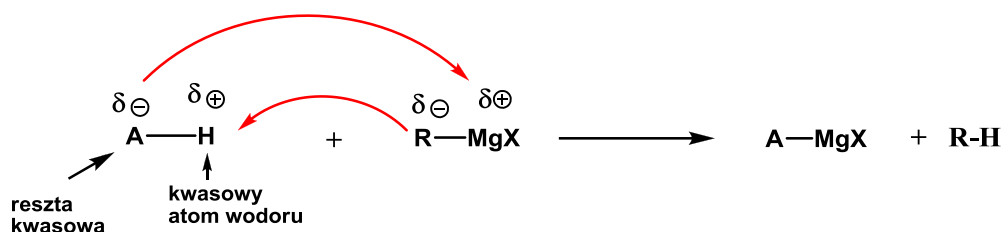
- Biegają często w łagodnych warunkach (temperatura wrzenia eteru dietylowego lub THF-u).
- Otrzymywanie związku magnezooorganicznego jest standardową, dobrze opracowaną reakcją, przebiegającą z wysokim stopniem przereagowania.
- Związek magnezooorganiczny otrzymuje się „*in situ*” w postaci roztworu (najczęściej eterowego), który zużywa się następnie do dalszej reakcji – dwa następcze procesy biegają zatem w jednym naczyniu reakcyjnym.
- Reakcja związku magnezooorganicznego jest energiczna, biegnie szybko i na ogół z wysoką wydajnością.
- Obróbka mieszaniny poreakcyjnej jest standardowa i polega na oddzieleniu fazy eterowej od warstwy wodnej uzyskanej po hydrolizie, przepłukaniu wodą, suszeniu i destylacji bądź krystalizacji.

Reaktywność związków magnezooorganicznych wiąże się ze znaczną polaryzacją wiązania węgiel-magnez, co prowadzi do wytworzenia bardzo reaktywnego centrum o charakterze karboanionu. Centrum to wykazuje powinowactwo do związków o charakterze elektrofilowym np. proton lub grupa karbonylowa.

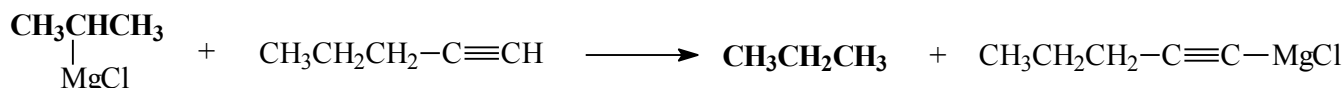
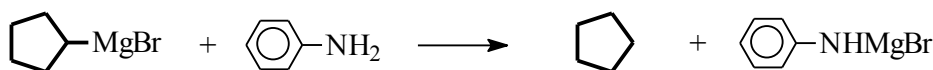
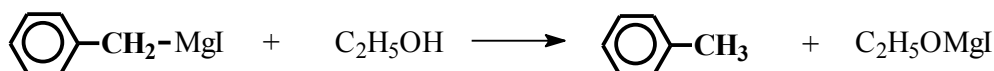
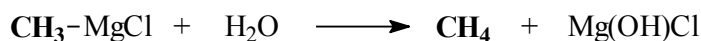
Niżej przedstawione są najważniejsze – wykorzystywane w syntezie organicznej – reakcje związków magnezooorganicznych:

1. REAKCJA ZE ZWIĄZKAMI POSIADAJĄCYMI KWASOWY ATOM WODORU:

Związki magnezooorganiczne rozkładane są przez większość związków posiadających kwasowy atom wodoru (nawet przez bardzo słabe kwasy np. amoniak lub aminy). W reakcji tej, z grupy zawartej w związku magnezooorganicznym tworzy się odpowiedni węglowodór. Reakcja biegnie według następującego schematu:

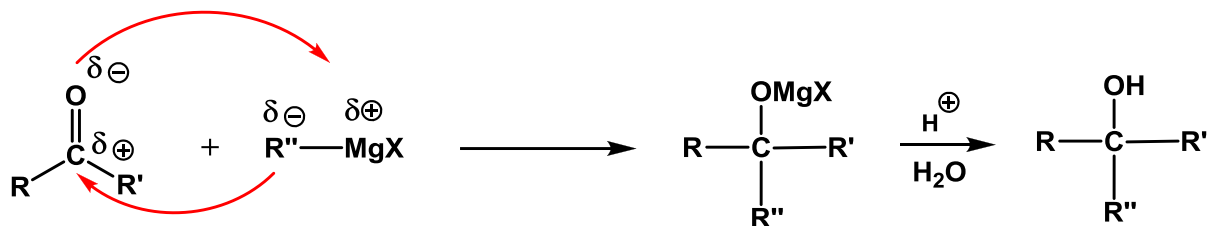


Przykłady:



2. REAKCJE ADDYCJI DO GRUPY KARBONYLOWEJ

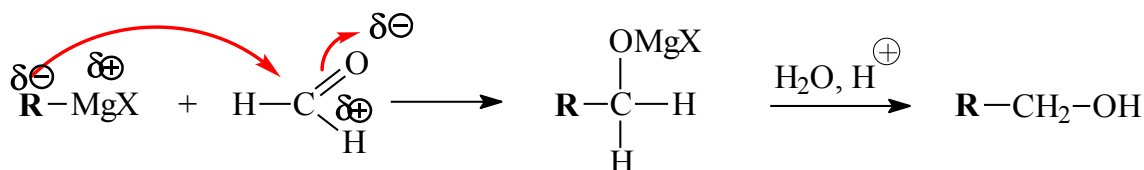
Związki magnezoorganiczne reagują ze wszystkimi związkami posiadającymi grupę karbonylową. Grupa karbonylowa jest spolaryzowana, przy czym na karbonylowym atomie węgla występuje deficyt elektronów – jest on zatem obiektem ataku grupy węglowej zawartej w związku magnezoorganicznym (posiadającej cząstkowy ładunek ujemny). Reakcja biegnie według następującego schematu:



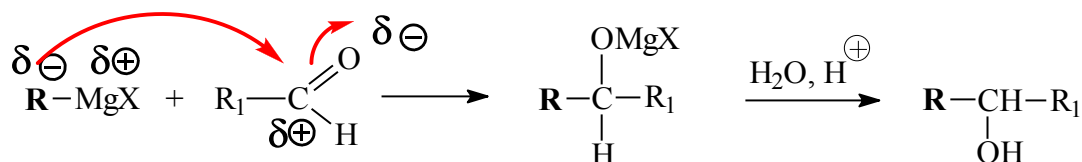
W wyniku hydrolizy otrzymanego adduktu otrzymuje się z dobrą wydajnością związek organiczny stanowiący połączenie grupy węglowej zawartej w związku magnezoorganicznym oraz fragmentu zawierającego grupę karbonylową. W syntezie organicznej znajdują zastosowanie następujące reakcje:

a) reakcja z aldehydami

W reakcji z aldehydem mrówkowym (formaldehydem) tworzy się po hydrolizie alkohol pierwszorzędowy zawierający grupę ze związku magnezoorganicznego przedłużoną o jeden atom węgla.

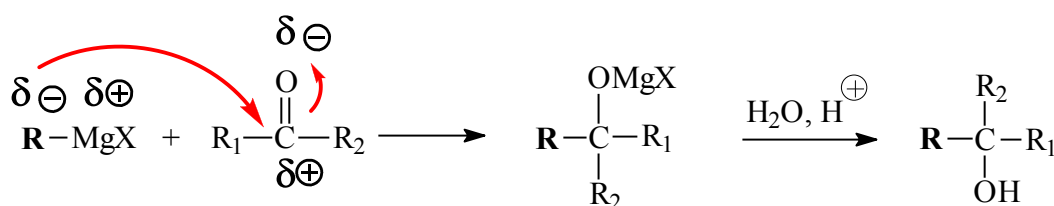


W reakcji z pozostałymi aldehydami tworzą się po hydrolizie alkohole drugorzędowe.



Gdy grupy R i R₁ są różne, w reakcji tworzy się mieszanina racemiczna (z uwagi na jednakowe prawdopodobieństwo addycji z obu stron do płaskiej grupy karbonylowej)

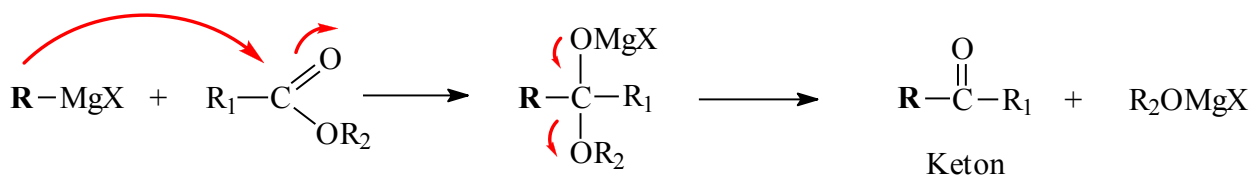
b) reakcja z ketonami



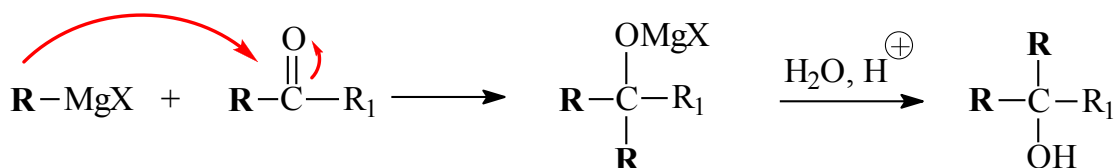
W analogicznej reakcji związków magnezoorganicznych z ketonami otrzymuje się alkohole trzeciorzędowe. Podobnie jak w przypadku reakcji z aldehydami, gdy grupy R, R₁ i R₂ są różne – tworzy się racemiczny produkt.

c) reakcja z estrami

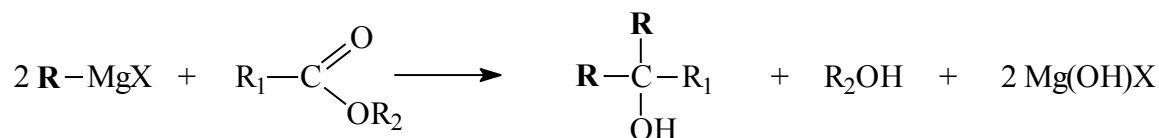
Reakcja ta przebiega dwuetapowo. Addukt powstający w wyniku reakcji estru z cząsteczką związku magnezoorganicznego eliminuje cząsteczkę alkoholu tworząc keton.



Wspomniana reakcja eliminacji przebiega samorzutnie w środowisku reakcji (przed etapem hydrolizy) stąd możliwa jest następcza reakcja tworzącego się ketonu z cząsteczką związku magnezoorganicznego



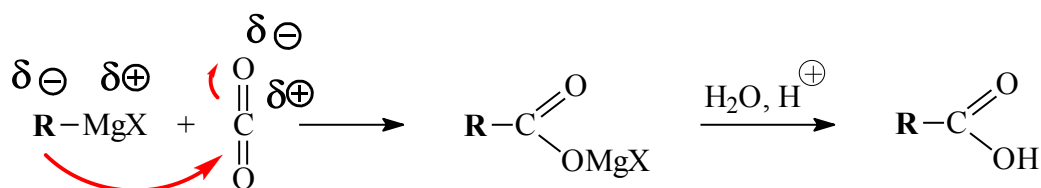
Sumarycznie przebiega zatem następująca reakcja:



W reakcji tej można zatem otrzymywać trzeciorzędowe alkohole zawierające dwie takie same grupy przy atomie węgla związanym z grupą hydroksylową.

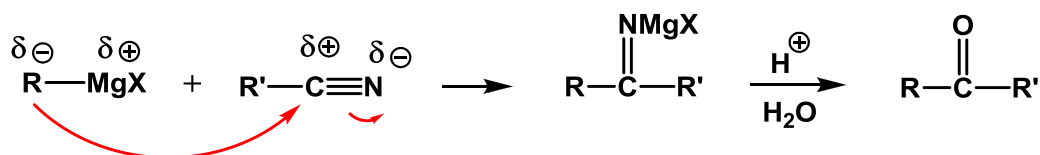
d) reakcja z CO₂

Ditlenek węgla – jako związek zawierający grupę karbonylową – reaguje również energicznie ze związkami magnezoorganicznymi tworząc po hydrolizie kwas karboksylowy. Reakcja ta pozwala na wbudowanie funkcji karboksylowej do cząsteczki związku organicznego.



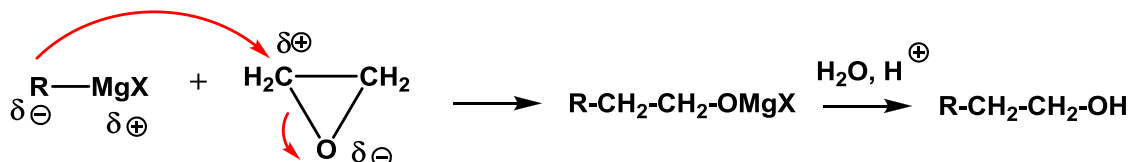
3. REAKCJE ADDYCJI DO NITRYLI

Grupa cyjanowa (-CN) jest także spolaryzowana co powoduje, iż ze związkami magnezoorganicznymi reaguje w sposób analogiczny jak grupa karboksylowa. W wyniku hydrolizy adduktu tworzą się ketony.

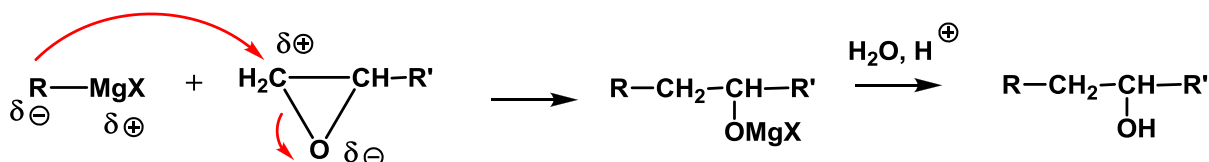


4. REAKCJE Z EPOKSYDAMI

Związki magnezoorganiczne reagują z oksiraniem (tlenkiem etylenu) oraz jego pochodnymi (np. tlenkiem propylenu). Reakcję tę można traktować jako – w pewnej mierze – analogiczną do reakcji addycji do grupy karbonylowej. Wiązanie bananowe w oksiranie ma bowiem charakter pośredni między wiązaniem σ i wiązaniem π i jest spolaryzowane w kierunku atomu tlenu (na atomie węgla istnieje zatem deficyt elektronowy). W reakcji następuje rozpad wiązania epoksydowego i tworzy się addukt, który po hydrolizie przechodzi w alkohol I-rzędowy zawierający układ węglowy (grupy ze związku magnezoorganicznego) przedłużony o dwa atomy węgla.



W przypadku tlenku propylenu (2-metyloksiranu) addycja grupy **R-** ze związku magnezoorganicznego następuje do mniej osłoniętego pierwszorzędowego atomu węgla. W wyniku tej reakcji otrzymuje się alkohol drugorzędowy.



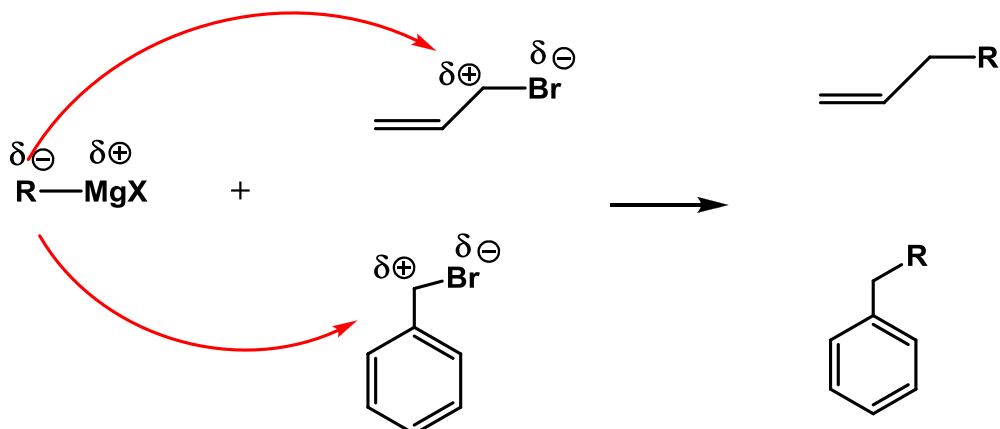
5. REAKCJA Z HALOGENOPOCHODNYMI TYPU ALLILOWEGO I BENZYLOWEGO

Związki magnezoorganiczne nie reagują na ogół z halogenopochodnymi typu alkilowego. Nie przebiegają zatem reakcje:

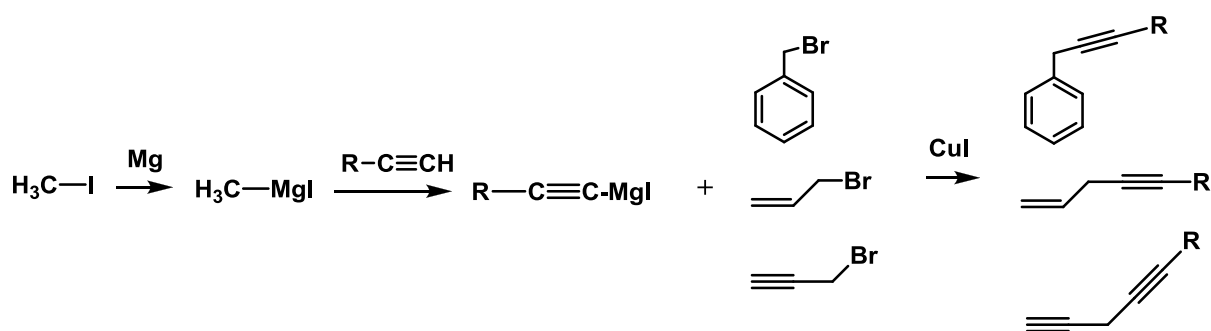
$\text{R}-\text{MgBr} + \text{R}'-\text{X} \rightarrow \text{R}'-\text{R}$ reakcja **NIE PRZEBIEGA** gdy R' jest grupą alkilową nasyconą ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) a tym bardziej – winylową lub arylową

Reakcje takie są możliwe do przeprowadzenia jedynie w nielicznych przypadkach, np:

a) R' jest grupą typu allilowego lub benzyłowego (czyli reakcja przebiega z fluorowcopochodnymi zawierającymi bardzo ruchliwy atom halogenu).

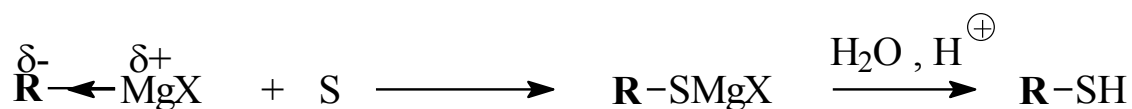


b) **R** jest grupą typu 1-alkynylowego zaś **R₁** jest grupą typu allilowego, benzyłowego lub propargilowego (stosuje się sole miedzi I jako katalizatory):



6. REAKCJA Z SIARKĄ

Związki magnezoorganiczne reagują z siarką tworząc tiole.



7. REAKCJA Z TLENEM

Związki magnezoorganiczne reagują również z tlenem, tworząc w początkowej fazie sól wodoronadtlenku, a następnie – w reakcji z drugą cząsteczką związku magnezoorganicznego – sól alkoholatu. Po hydrolizie mieszaniny reakcyjnej uzyskuje się alkohol.

