



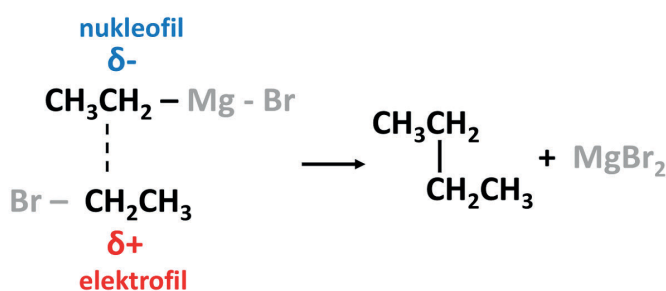
Róka András

A Grignard-reagensről, Kajtár Márton-osan

Ha elkészülhetett volna a „Bruckner-sorozat” I–I. kötetének 7. kiadása, akkor Kajtár Márton már biztosan Oláh György eredményeivel egészítette volna ki a Grignard-reagens tárgyalását. Úgy képelem, hogy hasonlóképpen:

A magnézium Grignard által alkalmazott reakciója alkil- vagy aril-halogenidekkel egyáltalán nem látványos. Még pislákoló fény sem jelenik meg, nincs süvítés, robbanás vagy bármi más hanghatás, ráadásul lassú is. Aki egy kicsit járatos a kémia terén, az mégis rácsodálkozik arra, hogy a fémes magnézium – az alacsony hőmérséklet ellenére – „feloldódik” a szerves vegyületben, mi több, a reakcióelegy még fel is melegszik.

A fémeket és a nemfémes elemeket, mint a szóban forgó magnéziumot és szén, a szerves kémia terén elkülönítjük. Egy „fémről” és egy szerves komponensből álló „fémorganikus” vegyület a századfordulóig – még a nagy Berzelius számára is – legalább annyira elképzelhetetlen volt, mint Wöhler előtt a szervesből szerves vegyületet előállítás. A vis vitalis elmélet bukása után a szerves kémia ugyan rohamos fejlődésnek indult, de azt, amit a növények a környezet hőmérsékletén játszi könnyedséggel oldanak meg, a kémikusoknak sokáig nem sikerült megvalósítaniuk: Szén-szén kötés kialakításával a szénláncot meghosszabbítani vagy molekulákat összekapcsolni (1. ábra).

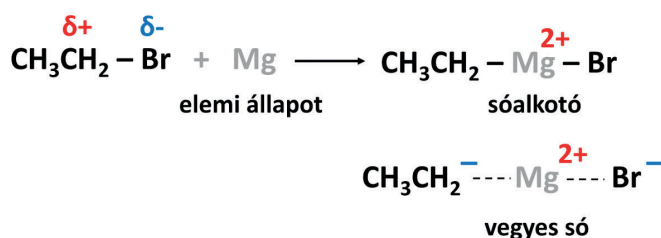


1. ábra. A szénlánc meghosszabbításához vezető szén-szén kötés kialakítása alacsony hőmérsékleten, a Grignard-reagens segítségével

Ebben rejlik Grignard munkásságának jelentősége, amiért 1912-ben Nobel-díjat kapott. Az általa felfedezett reagens segítségével új, korábban elképzelhetetlen lehetőségek nyíltak meg a szerves vegyületek szintézisében. A Nobel-díj indoklása is így szólt: „for the discovery of the so-called Grignard reagent, which in recent years has greatly advanced the progress of organic chemistry” – az úgynevezett Grignard-reagens felfedezéséért, amely az elmúlt években nagymértékben előmozdította a szerves kémia fejlődését.

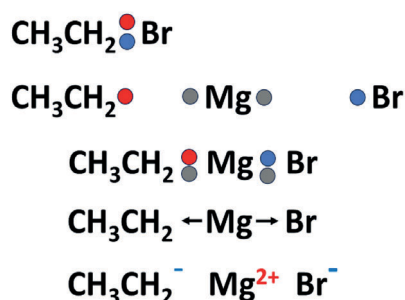
A Grignard-reagens sószerű vegyület, pontosabban vegyes só, amelyben a „magnézium” beépül a szén- és a halogénatom közé

(2. ábra). Ez első közelítésben elgondolkodtatónak tűnik, hiszen a halogénatom nagyobb elektronegativitása miatt a hozzá kapcsolódó szénatom elektronhiányos, elektrofil centrum. Miért és hogyan képes beékelődni a kezdetben még részlegesen pozitív szénatom mellé a kétszeresen pozitív töltésű magnéziumion? Miért nem taszítják egymást?



2. ábra. Az elemi állapotú „magnézium” vegyes sót alkotva beépül a szerves és a szerves anion közé

Az elektronok száma szerint persze megengedhető az elektromosan semleges megoldás: egy magnéziumatom beékelődése kovalens jellegű kötéssel, egy-egy elektronjával a szén-klor kötést egy-egy elektronja közé (3. ábra). Majd a kötések az új elektronegativitás-különbségeknek megfelelően polarizálódnak, és szélsőségesen fogalmazva a karbéniumion és a halogénion kompenzálja a magnéziumion kétszeres pozitív töltését.



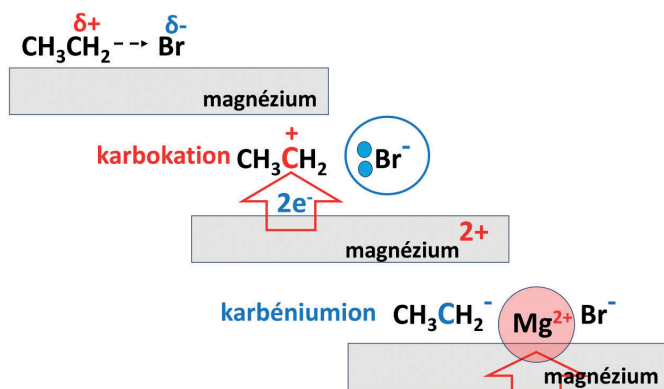
3. ábra. A magnéziumatom beékelődése kovalens jellegű kötés kialakulásával. A magnéziumatom egy-egy elektronja kötést alakít ki a szén-brom kötést szétválasztott kötéselektronpárjának egy-egy elektronjával, majd a kötések az elektronegativitás-különbségnek megfelelően polarizálódnak

Csak hogy a magnéziumatomok nem mobilisak (a magnézium szobahőmérsékleten nem párolog), mert a fémes kötés fogva tartja azokat. A felületen lejátszódó – heterogén fázisú – reakció eredményeképpen a magnézium elemi állapotból mégis +2-es oxidációs számú állapotba kerül. Elektronátadásával – az egyébként is redukálószerként alkalmazható magnézium – oxidálódik.



Vagyis a Grignard-só képződése éppúgy redoxireakció, mint a konyhasó elemeiből történő keletkezése. De mi az „oxidálószer”, ami egyúttal redukálódik, ha az étermolekulák nem vesznek részt a redoxireakcióban?

Az atomokkal szemben a fémes – delokalizált – elektronok mozgékonyak, és „érzik” az alkil-halogenid elektrofil széncentrumának vonzását. Két elektron átjutásával a „magnézium” már mobilissá válik, mert a fémes szerkezet egy magnéziumion formájában egyenesen „ledobja” magáról a töltésfelesleget (4. ábra). Mivel a sóban a halogén ionos formában jelenik meg, a halogénatom nemkötő elektronpár formájában magával viszi a szén-halogén kötés elektronpárját (4. ábra). Ezáltal a korábban csak elektrofil szénatom egyenesen karbokationná válik. A fémről távozó két elektron átvételével pedig karbéniumionná alakul. Az oxidációt kiváltó karbokation karbéniumionná redukálódik.

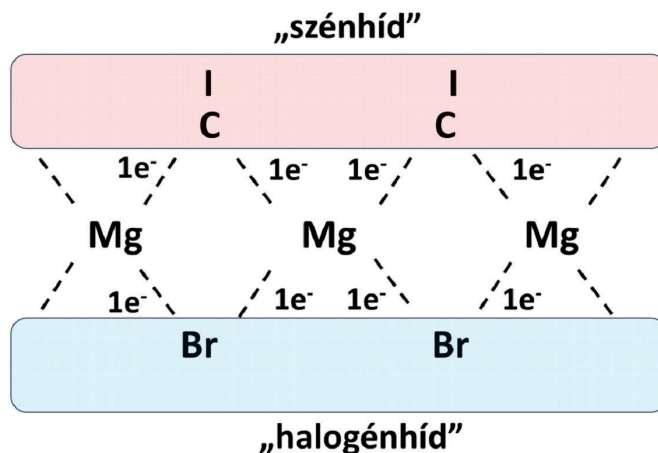


4. ábra. A magnézium felületén megkötődő etil-bromid elektrofil centruma vonzza a fém delokalizált elektronjait. A letaszított „bróm” a kötő elektronpárral együtt bromidion formájában távozik. Az elektronhiány következtében az elektrofil szénatom – rövid élettartamú – karbokationná alakul. Az oxidációt előidéző centrum a két elektron átvétele által redukálódik, és karbéniumionként a magnéziumion másik ellenionjává válik

A hidrogénhez hasonlóan a szén közepes elektronegativitása mindkét „ion” kialakulását – rövid élettartamú közbenső termékként történő megjelenését – lehetővé teszi. Észbontó, hogy a Grignard-reagens képződése során mindkettő meg is jelenik! A keletkező karbéniumion azonnal a magnéziumion másik ellenionjává válik. Mindez feltételezhetően nem elemi lépésként, hanem egyszerre, a kötések egyidejű kialakulásával és bomlásával, szinkron átrendeződésével játszódik le.

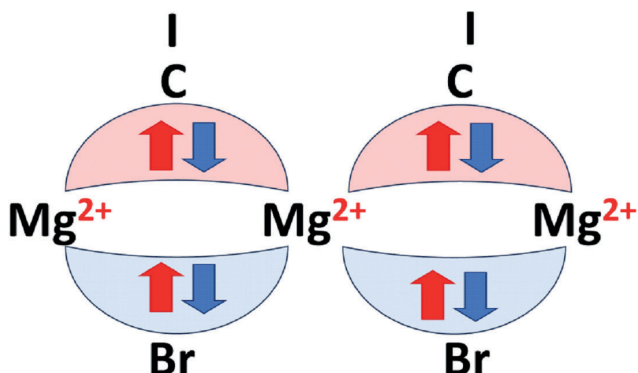
A Grignard-reagens további érdekessége, hogy az éteres közegben rosszul oldódó polimer lánc formájában jelenik meg. A szomszédos „monomereket” a magnéziumionoknak a szomszédos egység kísérőionjaival is alkotott kötése tarja össze. Ezt a különleges kölcsönhatást elektronhiányos vagy fél kötésnek nevezték el (electron deficient bond). Az elnevezés arra utal, hogy a kötést nem egy elektronpár hozza létre, hanem a szén- és a halogénatomok kötő elektronpárjai megoszlanak, és az egyik elektron a szomszédos magnéziumionhoz kötődik. Ezáltal egyelektronosnak képzel kovalens kötések – „szénhidak” és „halogénhidak” – alakulnak ki (5. ábra).

Oláh György Nobel-díjas felfedezése alapján ezt a különleges kölcsönhatást másképpen is megközelíthetjük: ez a három centrumra kiterjedő „fél kötés” a metóniumion kételektronos-háromcentrumos kötésére emlékeztet. Ez alapján az összetartó kölcsönhatás „magnéziumhíd” is lehetne, mert a zárt (neon-) elekt-



5. ábra. A Grignard-monomerek az éteres közegben polimer láncot alkotnak. Az egységek a kötő elektronpárok megosztásával kovalens jellegű, egyelektronos „fél kötésekkel” kapcsolódnak egymáshoz

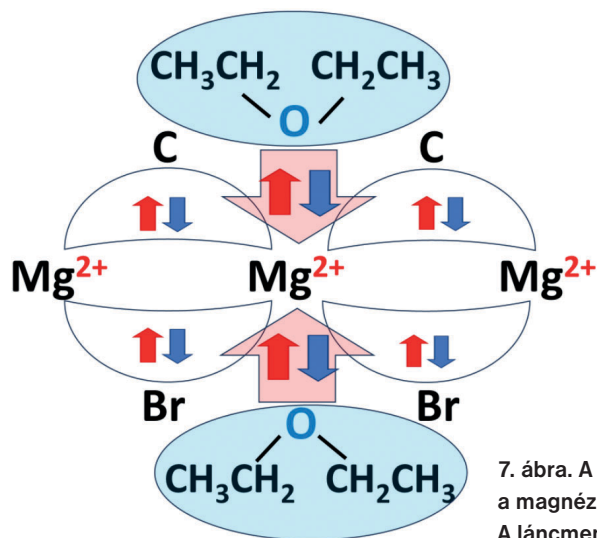
rönszerkezetű, kis méretű, kétszeresen pozitív töltésű magnézium erőcentrum teszi lehetővé az elektronpár delokalizációját a kedvező helyzeti energiát biztosító három centrumra. Vagyis nem egy-egy „klasszikus” elektron köt össze félkötésként két-két centrumot, hanem egy delokalizálódó elektronpár köti össze a három centrumot (6. ábra).



6. ábra. A kételektronos-háromcentrumos kötés felfedezése nyomán nem egy-egy „klasszikus” elektron köt össze fél kötésként két-két centrumot, hanem egy-egy delokalizálódó elektronpár három centrumot

A diborán, az alumínium-klorid-dimer, az alumínium-alkilek, a metóniumion és a Grignard-polimer háromcentrumos kötésében egyszerre jelennek meg az elektron szokatlan (kvantummechanikai) tulajdonságai: az egymást el nem hagyó – párt alkotó – képesség és a hullámsajátságra visszavezethető delokalizációs hajlam.

Annak ellenére, hogy az ugyanazon héjhoz tartozó vas-, kobalt-, nikkelt- vagy rézionokhoz képest a magnéziumion nem igazán komplexképző (létfontosságú kivétel a klorofill), a só-polimerlánc stabilizációjában az étermolekuláknak is szerepe van. Hiszen a monomereket összetartó kötés mégiscsak „fél kötés”. A kételektronos-háromcentrumos kötésben az elektronpár delokalizációja miatt lecsökken az elektronsűrűség. A magnéziumionok kompenzálatlan résztöltései ezért vonzzák az étermolekulákat, melyek nemkötő elektronpárjukkal datív kötetést létesítenek, és árnyékolják az elektrosztatikus erőket (7. ábra). A láncmenti komplexképződés egy reakciópartner megjelenéséig stabilizálja a polimer láncot.



7. ábra. A datív kötéssel kapcsolódó étermolekulák árnyékolják a magnéziumionok kompenzálatlan résztöltéseit.

A láncmenti komplexképződés ezáltal stabilizálja a polimer láncot

IRODALOM

Kajtár M.: Változatok négy elemre, Gondolat, Budapest, 1984, 2. kötet

Bruckner Gy.: Szerves kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1980, I–I. kötet, hatodik kiadás (Kucsman Árpád és Kajtár Márton közreműködésével)

Generációs különbségek, avagy a Z generáció az egyetemen

Ezzel a címmel tartott előadást Bereczki Enikő generációkutató a BME „Oktatói Klub – több mint oktatás” sorozatának első előadásán, február elején.

Egy nagy teremnyi oktató várt feltehetően választ a kérdéseire, a válasz kulcseleme pedig, az előadás szerint az, hogy ismerjük meg jobban a fiatalokat.

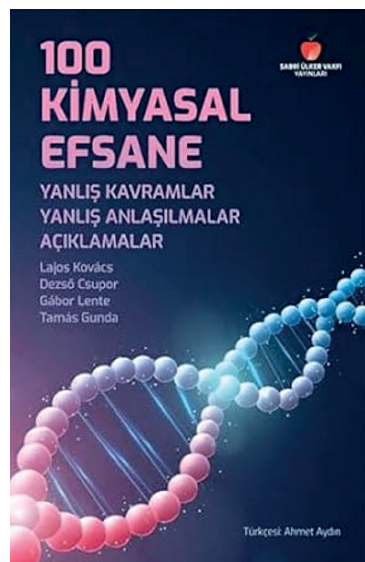
A Z generáció tagjai az ezredforduló táján születtek, a generációs jellegzetességek megállapításához azonban a kor mellett tisztában kell lennünk a „korszellemmel” is. A szó hallatán szinte kapásból beugrik az online tartalomfogyasztás; a Covid; a kis, csonka vagy mozaik családban, sokszor apahiánnyal töltött gyerekkor; a közelben zajló háború; az éghajlatváltozás felgyorsulása; a szükséges ismeretek nagyon gyors változása. Több tényező is a jövő kiszámíthatatlanságát vetíti előre – ami komoly szorongást kelt a fiatalokban.

Az online tartalomfogyasztás, a megfigyelések szerint, rontja a fókuszálóképességet, a digitális térbeli hangsúlyos jelenlét a kudarcélményt. A figyelemkoncentráció, a kritikus gondolkodás, a problémamegoldás, a megküzdési stratégiák azonban taníthatók/tanulhatók. Ahogyan a munkahelyeken (és az élet más területein) szintén elvárt további soft skilliek is.

A hatékony tanításhoz nélkülözhetetlennek mutatkozik a személyes tanár-diák kapcsolat, és hogy elmagyarázzák a hallgatóknak, miért fontos az a tárgy, amit tanulnak. A motiváció fenntartása, a gyengébb kudarcélmény miatt felértékelődik a gyakoribb – és támogató – visszajelzés szerepe. A középiskolában bevezethetők olyan feladatok is, mint Tik-Tok-videó készítése vagy Instagram-napló írása egy adott témában. (Vannak népszerű tanár tiktokerek is, érdemes például belenézni Molnár Janka Sára fizikus csak_azert_is videóiba).

Az előadó könyvét, honlapját, podcastját ajánlotta az érdeklődőknek, mert: „Az ismeretlentől [a Z generáció világtól] – való félelmünket oldjuk fel ismeretszerzéssel. ... Talán így könnyebben behelyezkedhetünk gondolatban a világukba, és empátiával tudjuk kezelni őket. Erre van szükségük. Vagyis ránk, boomerekre, ikszekre, ipszilonokra. És nekünk is rájuk.” Ehhez illeszkedik, hogy az idén jelent meg Steigervald Krisztián második könyve, a *Generációk harca a figyelemért. Hogyan tanuljunk egymástól, egymásért?*, amely a következő kérdéseket is igyekszik megválaszolni: Kinek mit jelent a figyelem? Milyen szokások, családi szabályok és hagyományok alapján döntjük el, mire figyelünk és mire nem? Milyen mértékben rendezte át az életünket, hogyan tereli a figyelmünket a digitális tér? Miért van annyi figyelemzavaros gyerek és felnőtt a társadalmunkban? Egyáltalán képesek vagyunk még ebben a zajban figyelni egymásra? Úgy tűnik, emellett egyetemi környezetben hatékony megoldást kínálhat az ELTE Informatikai Karán bevezetett modell: itt olyan szakembercsoport is támogatja a munkát, amely a szakmai ismereteken túli tudás megszerzésében (pl. a tanulásmódszertan, az időmenedzsment elsajátításában, a motiváció fenntartásában) segíti a hallgatókat és „generációs” tanácsokkal látja el az oktatókat; erről például márciusi számunk Takács Ritával készült interjújában olvashatnak. És nem elég a Z generációval törődnünk: az alfa-generáció már a középiskolában van.

SV



2011-ben jelent meg a *Száz kémiai mítosz* c. könyv [szerzői: Kovács Lajos (Szegedi Tudományegyetem SZAOK Orvosi Vegytani Intézet), Csopor Dezső (Szegedi Tudományegyetem GyTK Klinikai Gyógyszerészeti Intézet), Lente Gábor (Pécsi Tudományegyetem TTK Kémia Intézet), Gunda Tamás (Debreceni Egyetem GYTK Gyógyszerkémiai Intézet)]. Ezt követte a mű *Outstanding Academic Title* (Kiemelkedő Akadémiai Mű) címmel kitüntetett angol fordítása (*100 Chemical Myths*, Springer, 2014). Ez utóbbi kiadás az alapja a nemrég megjelent török fordításnak (*100 Kimyasal efsane. Yanlış kavramlar, yanlış anlaşımlar, açıklamalar*: Sabri Ülker Vakfı Yayınları, Üsküdar/Istanbul, 2023).