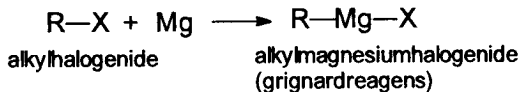

GRIGNARD EN HET GRIGNARDREAGENS

François Auguste Victor Grignard werd geboren te Cherbourg op 6 mei 1871 en overleed te Lyon op 13 december 1935. Toen Grignard aan de universiteit van Lyon ging studeren, was het zijn bedoeling wiskundeleraar te worden. Zoals hijzelf jaren nadien heeft toegelicht zag hij toen de chemie als een wetenschap die sterk empirisch te werk ging. Hij was ook de mening toegedaan dat het geheugenmateriaal in deze discipline voor hem te groot was. Dit waren althans zijn persoonlijke ervaringen die hij had opgedaan bij het genoten chemie-onderwijs. Geleidelijk zou Grignard van mening veranderen en tenslotte naar de chemie overgaan. P.A. Barbier (1848-1922), hoogleraar chemie in Lyon, adviseerde hem research, te doen op het gebied van de organometaalverbindingen. Dit terrein was reeds eerder door verschillende onderzoekers betreden. Zo had de Engelse chemicus E. Frankland (1825-1899) dialkylverbindingen van zink verkregen die van groot belang waren voor organische syntheses. Barbier had gezocht naar een metaal dat zink kon vervangen door reacties waarbij een methylgroep werd ingevoerd. De dialkylverbindingen van zink hadden het grote nadeel dat ze in contact met lucht gemakkelijk ontvlamden. Hij was erin geslaagd zink te vervangen door magnesium.

De reactie volgens Grignard

Grignard slaagde erin na een grondig en langdurig onderzoek, alkylmagnesiumverbindingen te bereiden die de oplosbaarheid en de reactiviteit bezaten van de organometaalverbindingen die vorige onderzoekers hadden verkregen. De reactie lijkt op het eerste gezicht vrij eenvoudig:



De actieve bestanddelen van grignardreagentia werden verkregen door magnesiumkrullen, die zich bevonden in gedroogde diëthylether, rechtstreeks te laten reageren met een alkylhalogenide. Men zou kunnen opperen dat Grignard volledig kon steunen op de experimentele resultaten van vorige onderzoekers. Er is echter wel één fundamenteel verschilpunt: Grignard liet de reactie verlopen in droge ether.

Toch is die ene bewering hierboven wel voorbarig. Het verkrijgen van 'grignardreagentia' was niet alleen heel ingewikkeld maar vereiste ook veel tijd. De opstellingen van de apparatuur en de manipulaties waren moeilijk. Deze manipulaties waren: een bereiding 'in situ' van het grignardreagens (de reactie verloopt in verschillende stappen) – een schei-

ding van de ether- en waterlaag – een destillatie (ether volledig verwijderen) – een zuivering van het reactieproduct (gefractioneerde destillatie of rekristallisatie).

Om maar één punt te noemen: diëthyl-ether moest hij vooraf drogen door een blanke natriumdraad erin te persen, wat helemaal geen sinecure was. Hij diende er ook steeds zorg voor te dragen dat de reagentia zuiver en droog waren. Daarboven moest Grignard al deze complexe manipulaties bij het experiment na elkaar uitvoeren. Hij moest het reagens 'in situ' bereiden omdat het helemaal niet stabiel was. Hierbij kwam dan nog dat dit reagens ontleed werd door de geringste hoeveelheid water. Het reactiemiddel moest dus absoluut droog gehouden worden.

De verkregen alkylmagnesiumhalogeniden waren als reagentia voor allerlei andere syntheses in de organische chemie van uitzonderlijke betekenis. Grignard gaf reeds verschillende van deze baanbrekende toepassingen in zijn doctoraatsthesis (1901). Hij werd hoogleraar in Nancy (1909) en keerde terug

naar Lyon (1919), toen Barbier er emeritus werd. In 1912 kreeg hij de Nobelprijs chemie (samen met S. Sabatier) en in 1926 werd hij lid van de Franse 'Académie des Sciences'. Gedurende meer dan vijftig jaar besteedde Grignard naast zijn ambt van hoogleraar aan het zoeken naar toepassingen op basis van deze reactie.

Het is mogelijk om op basis van grignardreagentia onder meer alkanen, carbonzuren, primaire alcoholen, secundaire alcoholen en tertiaire alcoholen te verkrijgen. In zijn latere jaren was Grignard ook druk bezig met zijn groot werk 'Traité de Chimie Organique' waarvan verschillende delen begonnen te verschijnen in 1935, maar omwille van zijn overlijden vervolledigd werden door anderen.

In de chemieboeken leest men 'reactie volgens Grignard, grignardreagens'. Aanvankelijk was de naam: de reactie van Barbier-Grignard want Barbier was in feite de eerste chemicus die erin geslaagd was methylmagnesiumjodide te bereiden. Barbier zelf wilde dat alle eer alleen naar zijn leerling ging.

Literatuur:

- C. Courtot, Bulletin de la Société Chimique de France, (5) 3, 1936,1433.
 - H. Rheiboldt, Journal of Chemical Education, 27, 1950, 476
 - F.A.V. Grignard, Nobel lectures chemistry, 1901-1921, Amsterdam, 1966,234.
 - H.A.M. Snelders, Chemie en techniek, 26, 1971, 418.
 - W.V. Farrar, Biographical Dictionary of Scientists, ed. T. Williams, Glasgow, 1994, 90.
 - M. Dumas et al, Histoire générale des techniques, Tome 4, P.U.F., Paris 1996, 659, 660, 698, 701.
-