

801300715640 ORGANOMETALİK KİMYA I DERS NOTU

Prof. Dr. Tahir Daşkapan
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

3 ve 4. HAFTA

ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİ HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

1. Organik Halojen Bileşiklerinden:

1.1 Organik halojenürleri yükseltgen metalleme:

Bir metal ile bir organik halojenür arasında gerçekleşen, temel grup ve geçiş metalleri organometalik bileşiklerinin hazırlanması için önemli ve genel bir yöntemdir. Yöntem, özellikle kolayca yükseltgenebilir veya iyonlaşabilir metaller için uygundur.

Temel grup organometallerinden, organolityum ve organomagnezyum bileşikleri ağırlıklı olarak bu yöntemle hazırlanır. Bunların yanı sıra Ca, Sr ve Ba da organik halojen bileşikleri ile kolay reaksiyon verir.

Bu yöntemde sorun çıkaran yan reaksiyon, Würtz reaksiyonudur. Çıkış maddesi olan organik halojenür ve/veya ürünün çok reaktif olması durumunda bu yöntem başarısız olur. Yöntemin bu zorluğu, organik halojenürün metal süspansiyonuna düşük sıcaklıkta yavaş yavaş damlatılmasıyla azaltılabilir.

1.2 Metallat iyonları ile yükseltgen yer değiştirme:

Bu yöntemde organik halojenür yükseltgeme reaktifi olarak etkir ve metalin formal yükseltgenme sayısı 2 artar. IA-III A temel grubunun metallat anyonları yoktur. Ancak IVA-VIA temel grup metalleri (Si, Sn, Sb gibi) ve Fe, Co, Ni, Cu gibi birkaç geçiş metali nükleofil olarak etki eden çeşitli türde metallat anyonları oluştururlar.

1.3 Metal-halojen deęişmesi ile:

Bir organometalik reaktifin (R'M) organik halojen bileşigi (RM) ile etkileşmesi sonucu RM şeklinde yeni bir organometalik bileşik elde edilir.

Yöntem, özellikle hassas fonksiyonlu grup içeren organometallerin hazırlanmasında kullanışlıdır. Çünkü fonksiyonlu grup içeren alkil halojenürlerin metallerle yükseltgen metalleme reaksiyonu ile organometallerin hazırlanması sırasında oluşan organometal hassas fonksiyonlu gruplarla reaksiyona girer.

2. Etkin C-H Bileşiklerinden Organometalik Bileşiklerin Hazırlanması

2.1 Aktif C-H bileşiklerinin yükseltgen metallenmesi

Yöntem, karşılık gelen organik halojen bileşiklerinin reaksiyonundan çok daha sınırlı bir yöntemdir. Reaksiyon genellikle göreceli asidik hidrokarbonlar ve oldukça elektropozitif metaller gerektirir.

2.2 Bazik reaktiflerle M-H deęişmesi ile

Metal içeren bazik reaktiflerle metal-hidrojen değişmesi reaksiyonu, organometallerin hazırlanması için çok genel bir yoldur. Reaktifin kendisi çoğunlukla bir organometalik bileşiktir. $RH + MX$ 'ten RM elde edebilmek için RH 'nin asidikliğinin, bazik reaktif olan MX 'in konjüge asidi HX 'ten daha yüksek olmalıdır.

3. Doymamış Bileşiklerden

3.1 Hidrometalleme

Hidrometalleme terimi reaktant-ürün arasındaki ilişkiyi tanımlamak için geliştirilen bir terimdir. Çift ve üçlü bağlara MH katılarak karşılık gelen organometalik bileşikler elde edilir. Elde edilen ürünün stereokimyasına göre hidrometalleme reaksiyonları 3 sınıfa ayrılır:

- 1) Stereoselektif cis-hidrometalleme,
- 2) stereoselektif trans-hidrometalleme,
- 3) stereoselektif olmayan hidrometalleme.

3. 2 Heterometalleme

Alkenler ve alkinlere M-H bağlarının yanı sıra M-C, M-O, M-X bağları da katılabilir. Bu reaksiyonlar sırasıyla; karbometalleme, oksimetalleme ve halometalleme olarak adlandırılır.

1. ve 2. grup metalleri, oksijen, klor gibi elektronegatif elementlerle termodinamik açıdan güçlü bağlar oluşturduklarından oksimetalleme ve halometalleme reaksiyonlarını vermezler. Katılma olsa bile reaksiyon ürünü beta-eliminasyonuna uğrayarak çıkış maddelerini verir.

3. 3 Kompleksleşme

Alkenler, alkinler ve arenler zayıf Bronsted bazıdırlar. Bu nedenle bu bileşikler, temel grup metal türevleriyle kararlı kompleksler vermezler. Bununla beraber birkaç pi-kompleksi gözlenmiştir.

Yarı dolu d orbitallerine sahip geçiş metali içeren bileşikler hem donör hem de akseptör olarak davranabilirler. Dolayısıyla, doymamış bileşiklerle oldukça kararlı pi-kompleksleri oluştururlar.

3. 4 Yükseltgen eşleşme

Kompleksleşmeye benzerdir. Yükseltgen eşleşme için temel kural, eşleşmede yer alan metal bileşiğinin dolu ve boş bağ yapmamış orbitallerinin bulunması gerekir.

Geçiş metalleri bu kuralı karşılarken, nispeten az sayıda temel grup metali bu gerekliliği karşılar. Bu nedenle yükseltgen eşleşme temel grup organometalik bileşiklerini hazırlama metodu olarak oldukça sınırlıdır.

3. 5 Yükseltgen metalleme

Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip metaller, düşük enerjili boş moleküler orbitale (LUMO) sahip doymamış organik bileşiklerle bir elektron transferi reaksiyonu vererek metal katyonları ve doymamış bileşikten oluşan anyon radikalleri çiftini oluşturur. Bu radikal anyonlar, çeşitli dönüşümlerde kullanılır.

4. Organometalik Bileşiklerden

4. 1 Transmetalleme (Redoksuz metal deęişmesi)

Transmetalleme reaksiyonu yükseltgenme-indirgenme içermeyen ve organik bileşiklerden doğrudan elde edilemeyen organometalik bileşiklerin hazırlanması için belkide en genel metottur. Reaksiyonun sağa doğru yürüyebilmesi için çıkış bileşiği organometalik reaktifin metalinin diğer çıkış bileşiği olan metal halojenürün metalinden daha elektropozitif olması gerekir.

4. 2 Redokslu metal deęişmesi

$RM + M'$ reaksiyonundan RM' elde edilmesi yöntemidir. Reaksiyonun sağa doğru yürümesi için RM' 'nin serbest oluşum enerjisinin RM ' nünkinden daha pozitif olması gerekir. Yani M' nün M 'den daha kolay yükseltgenebilir olması gerekir.