

801300715640 ORGANOMETALİK KİMYA I DERS NOTU

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

5. HAFTA

ORGANOLİTYUM BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Organolityum bileşikleri sentetik organik kimya alanında birçok açıdan temel reaktiflerdir ve karbanyonlar olarak çeşitli organik bileşiklerin karbon iskeletini oluşturmada kullanılmışlardır.

Organolityum bileşikleri genel olarak nem ve oksijene karşı hassas olmakla beraber, susuz hidrokarbon çözücülerde inert atmosferde çevre sıcaklığında kararlıdırlar ve çözeltileri düşük sıcaklıklarda daha uzun süre bozunmadan muhafaza edilebilirler.

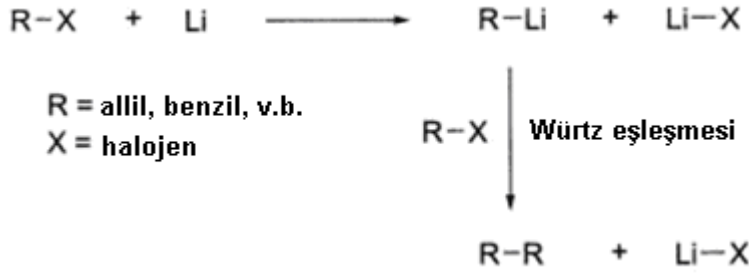
Organolityum reaktifleri, karbon nükleofili özelliklerinin yanında yüksek bazik karektere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı, eterik çözücülerdeki termal kararlılıkları ve yarı ömürleri daha düşüktür.

Organolityum bileşikleri hidrokarbon çözücülerde daima hegzamer, tetramer veya dimer yapıda bulunurlar.

Organolityum bileşikleri çözeltilerinin derişimleri bir alkol çözeltisi ile uygun bir renk indikatörü varlığında titre edilerek belirlenir.

ORGANOLİTYUM BİLEŞİKLERİNİ SENTEZ YÖNTEMLERİ

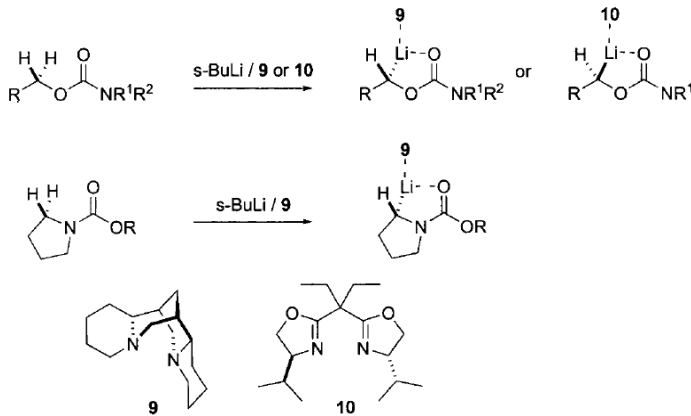
Organolityum bileşiklerinin sentezi için iki temel yöntem vardır. Birincisi, yükseltgen katılma yöntemidir ve ayrılan grup (halojen, psedohalojen,...) içeren bir organik bileşiğin 2 eşdeğer metalik lityum ile reaksiyonunu içerir. Bir eşdeğer lityum ayrılan grup ile bağ oluştururken (Li-Z) diğer eşdeğer lityum C-Li bağı oluşturur.



Diğer yöntem bir organolityum reaktifi kullanılarak C-Li bağı oluşturulmasıdır. Bu yöntem, dört ayrı yönteme ayrılabilir:

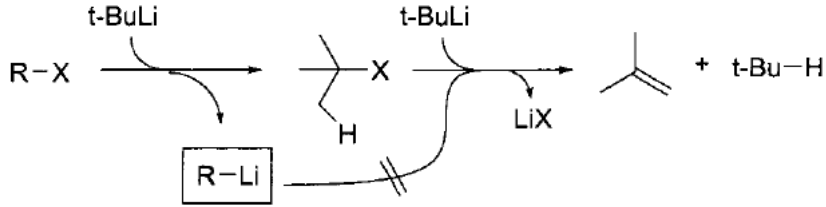
1. Deprotonlama

Hidrojenin zayıf bir nükleofüj (nükleofilik ayrılan grup) olması nedeniyle C-H bağlarının lityum metali ile indirgen lityumlanması oldukça uç organolityumların türetilmesi dışında kullanılan bir yöntem değildir. Buna karşın, organik bileşiklerden organolityum bileşiklerine veya lityum amide prototropik hidrojen transferi, uygulanabilir olması durumunda ilk tercih edilen yöntemdir.



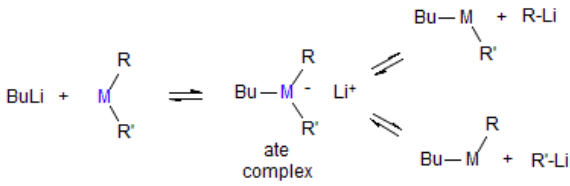
2. Halojen-Lityum deęişmesi

Halojen-Lityum değişimi daha kararlı, daha az bazik organolityum bileşiklerinin oluşumu lehine olan bir denge reaksiyonudur.



3. Diğer organolityum bileşikleri ile transmetalleme

B, Si, Sn, Pb, Sb ve Hg gibi çeşitli organometalik bileşikler organolityumlarla transmetalleme uğrar. Özellikle Sn-Li değişmesi yüksek bir sentetik uygulamaya sahiptir. Bu nedenle transmetalleme terimi Sn-Li değişmesi ile özdeşleşmiştir.



Pb,Hg)

M: Ağır temel grup elementleri I, Br, Te, Se, Sn (B, Si,

4. Karbolityumlama

Bir organolityumun aktive olmamış ve polarize olmamış bir aklene katılmasıyla yeni bir organolityum bileşiği elde edilir. Yeni oluşan organolityum tekrar karbolityumlama vererek reaksiyonu anyonik polimerizasyona götürmediği takdirde bu yöntem kullanışlı bir sentetik yöntemdir. Karbolityumlama bir denge reaksiyonudur ve daha kararlı, daha az bazik organolityum bileşiklerinin oluşumu yönündedir.

