

801300715640 ORGANOMETALİK KİMYA I DERS NOTU

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

14. HAFTA

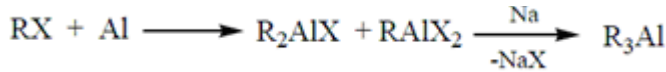
ORGANOALUMİNYUMLAR

Özellikleri:

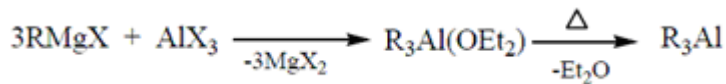
Organoalüminyum bileşikleri havaya, suya, alkollere ve diğer birçok bileşiğe karşı hassastırlar. Yükseltgenmeye ve hidrolize karşı duyarlı olmalarına ve taşınmalarının tehlikeli olmasına rağmen halen endüstriyel reaktiflerdir ve çok yüksek ölçeklerde hazırlanmaktadır. Organoalüminyum bileşikleri genellikle sıvıdır veya düşük sıcaklıklarda eriyen katılardır ve genellikle hidrokarbon çözücülerde çözünürdürler. Orta sıcaklıklarda uçucudurlar. Düşük karbon sayılı organoalüminyum reaktifleri aşırı reaktif sıvılardır ve kendiliğinden alev alırlar. Al-C ve Al-H bağları önemli derecede kovalent karakterli olmalarına rağmen polar bağlardır. Organoalüminyum bileşiklerinin dimer, trimer veya tetramer vermek üzere oligomerleşme eğilimi vardır.

Hazırlanmaları:

Alkilalüminyum ve alüminyum alkiler alkil halojenürlerin alüminyumla direkt reaksiyonu ile hazırlanabilirler. Seskialojenür karışımı (R_2AlX ve AlX_3) bileşenlerine ayrılabilir veya Na metali ile etkileştirilerek trialkilalüminyum reaktifi elde edilir. Bu metod trimetilalüminyum eldesi için çok kullanışlı bir yöntemdir.



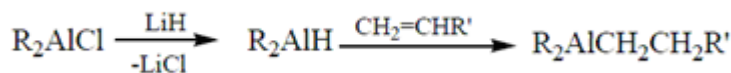
Alüminyum halojenürleri organomagnezyum halojenürler ($RMgX$) veya organolityum (RLi) reaktifi ile eterde reaksiyona sokulduğunda, $R_3Al \cdot Et_2O$ kompleksi elde edilir. Bu kompleksin ısıtılmasıyla eter ayrılıp R_3Al elde edilir. Ama R_3Al 'nin termal kararsız olması durumunda eterin uzaklaştırılması zor olabilir.



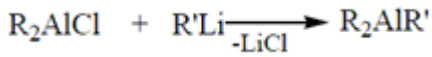
Organoalüminyum bileşikleri, laboratuarda alüminyumun diorganociva(II) (R_2Hg) ile ısıtılmasıyla hazırlanabilir (transmetalleme). Burada R alkil veya aril olabilir.



Karışık organoalüminyum bileşikleri, R_2AlR' , organoalüminyum halojenürlerin alkalimetalden hidrürlerle reaksiyonu ve ardından bir alken veya alkine katılmasıyla hazırlanır.



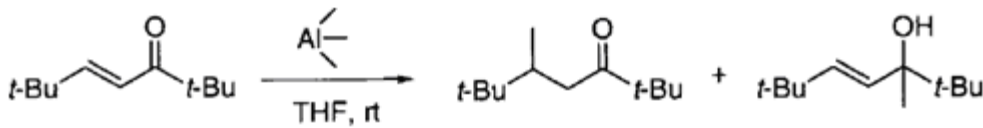
Bu tür bileşikler hazırlanmanın diğer bir yolu, R_2AlCl 'nin uygun bir organolityum ile etkileştirilmesidir.



Reaksiyonları:

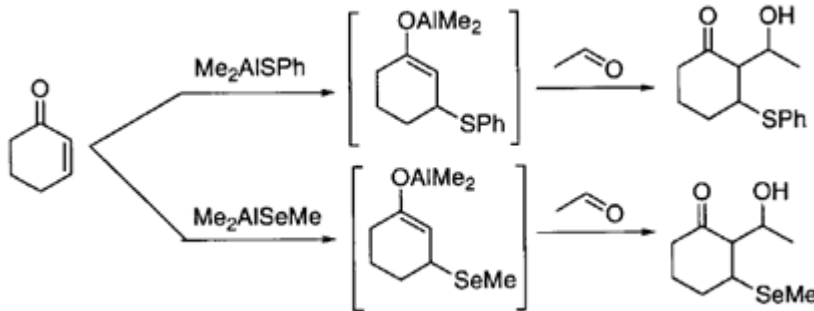
1. C-C Bağı oluşumu: Bu reaksiyonlarda alüminyum enolatlar etkindir.

α,β -Doymamış karbonil bileşiklerine Michael türü katılmayla:

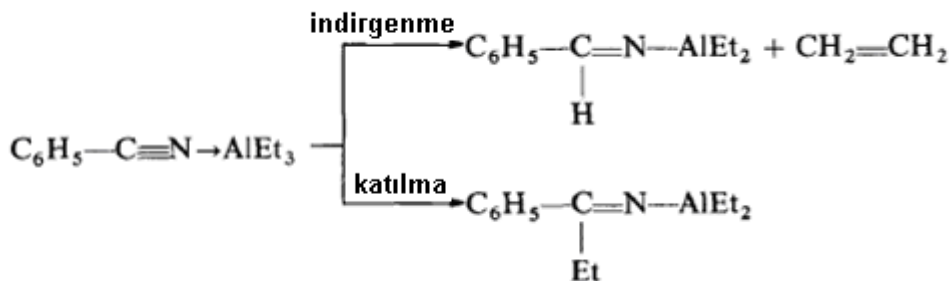


2. Aldol kondensasyonu:

Alüminyum alkiler ve hidrürlerin aksine, alkiltiyolat veya alkilselenoat gibi heteroatomlu grup içeren organoalüminyumların konjüge katılması ve bu grubun transferi dışarıdan bir katalizör ilavesi gerektirmeden yüksek verimle yürür.

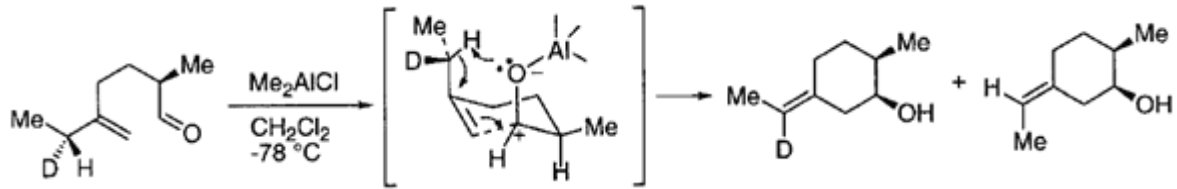


3. Elektron vericilerle reaksiyonları: Katılma, indirgenme



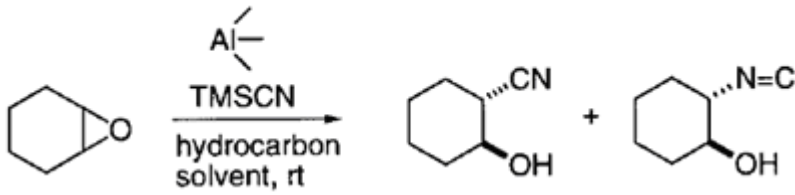
4. Ene Reaksiyonu

Ene reaksiyonu, alil hidrojeni içeren alkenlerle (bir "ene") elektron eksikliği bulunan bir bağ içeren bileşikler (bir "enofil") arasında meydana gelir ve ene çift bağının göçü ve bir 1,5-hidrojeni kaymasıyla yeni bir bağ oluşur.



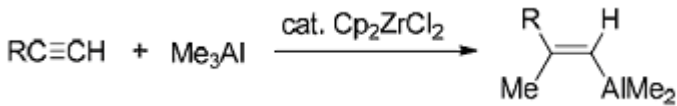
5. Hidrosiyandırleme

Katalitik hidrosiyandırleme, sentetik yararlılığı ve siyanohidrinlerin çeşitli fonksiyonlu grupların sentezinde çok yönlü ara ürünler olmaları nedeniyle, geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Alüminyum bileşikleri ile hidrosiyandırleme de kayda değer ölçüde ilgi görmüştür. Epoksitler, Et_2AlCl katalizörlüğünde hidrosiyandırılmıştır.



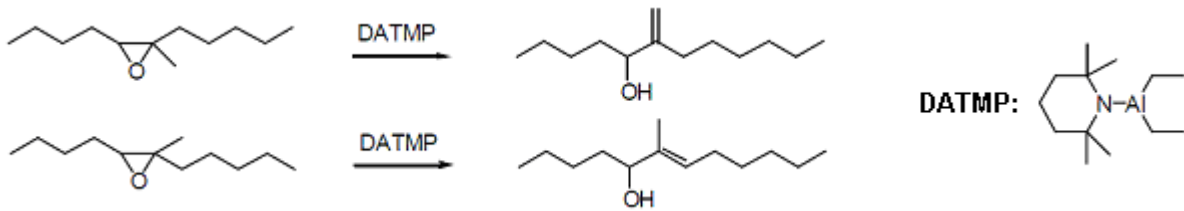
6. Karboalüminiyumlama

Alkinlerin Zr-katalizli metilalüminiyumlama Me-Zr 'nin 1-alkine tek basamakta anti-Markovnikov tarzda syn -katılması ve ardından son ürünlerdeki Zr'nin Al'ye transmetallenmesini içerir.



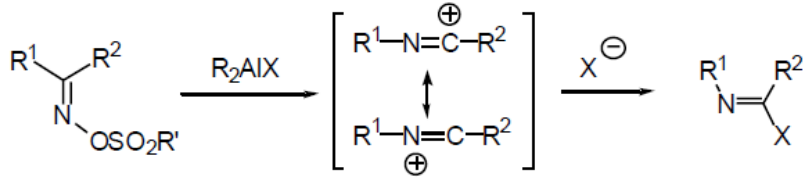
7. Epoksit-Allilik alkol düzenlenmesi:

Epoksitlerin güçlü bazlarla reaksiyonu, allilik alkol sentezi için bir sentetik metot oluşturur.



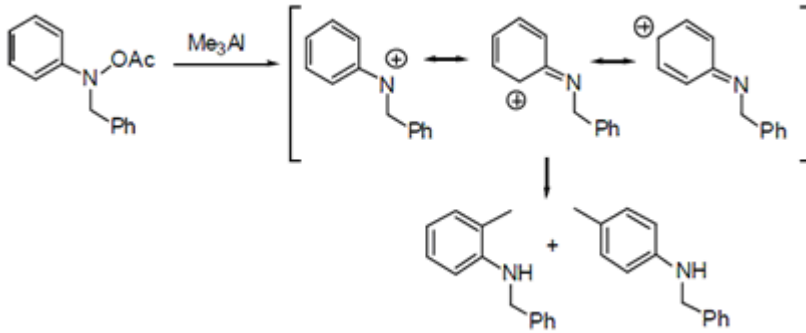
8. Beckmann Çevrilmesi

Beckmann reaksiyonu, sulu ortamda çeşitli asitler varlığında amidleri veya laktamları vermek üzere ketoksimlerin çevrilmesi reaksiyonudur.



9. Nükleofilik aromatik süstitüsyon

Oldukça oksijenofilik olan organoalüminyum reaktifleri, fenil aminil kasyonu vermek üzere N-O bağı heterolitik olarak kırar ve bu kation, aromatik halka üzerinden orto veya para pozisyonda bir alüminyum ile etkileşerek alkillenir.



10. Hidroalüminasyon

Organoalüminyum bileşiklerinin fenilboronik asit katalizli hidroalüminasyonu, alüminyum bileşiği ve bunun bir elektrofil ile reaksiyonuyla süstitüe alkanları yüksek verimle verir.

11. Geçiş metalleri kullanılarak eşleşme reaksiyonları

