

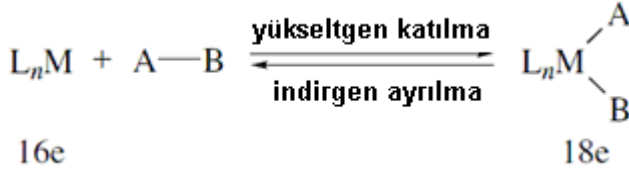
Prof. Dr. Tahir Daşkapan
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

3. HAFTA

GEÇİŞ METALLERİ ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİNİN TEMEL REAKSİYONLARI

Yükseltgen Katılma Ve İndirgen Ayrılma

Yükseltgen katılmada A-B bağı kırılır ve M-A ve M-B bağları oluşur. A ve B X-türü ligandlar olduğundan, reaksiyon sırasında yükseltgenme basamağı, elektron sayısı ve koordinasyon numarası 2 birim artar. Bunun zıttı olan indirgen ayrılma reaksiyonu, bir metal kompleksinin ürünleri vermek üzere parçalanmasıdır ve bunun sonucunda kompleksin yükseltgenme basamağı 2 birim düşer. Yükseltgenme basamağındaki değişiklik reaksiyona yükseltgen veya indirgen adını verir.



Bu durumda bir kompleksin yükseltgen katılma reaksiyonu verebilmesi için, bulunduğu yükseltgenme basamağından 2 birim daha yüksek yükseltgenme basamağında kararlı olması gerektiği sonucu çıkarılabilir. Bunun zıttı olan indirgen ayrılma reaksiyonu için de, bir metal kompleksinin indirgen ayrılma verebilmesi için bulunduğu yükseltgenme basamağından 2 birim daha düşük yükseltgenme basamağında kararlı olabilmesi gerekir sonucu çıkarılabilir.

σ -Bağı Metatezi

Sigma bağı metatezi, yükseltgen katılmanın ardından indirgen ayrılmanın olması durumudur. Sigma bağı metatezi Cp_2ZrRCl veya WMe_6 gibi d^0 metal komplekslerinde görülür, çünkü yükseltgen katılma ürünü izin verilen yükseltgenme basamağını aşar.

Grup Sokulması (Araya Girme) Ve Ayrılma (Eliminasyon)

Grup sokulması ve bunun tersi olan ayrılma reaksiyonunda, ligandlar koordinasyon çerçevesinde birleştirilerek transfer edilir ve transfer edilen bu ligandlar metalden çıkarılarak serbest organik bileşikler elde edilir. Sokulmada koordine durumdaki 2e ligandı, A=B, M-X arasına girerek M-(AB)-X verir. ABX yeni 1e ligantıdır.

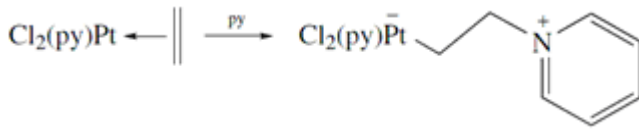
β -Eliminasyonu, β -H içeren alkilerin ana bozunma reaksiyonudur. Bu reaksiyon için metalde bir 2e boş bölge bulunması ve β -H'i metale yakın hale getiren (yaklaştıran) kabaca eşdüzlemsel M-CC-H düzenlenmesi olması gerekir. Bu prosesin özelliği, alken sıklıkla metal hidrüre tekrar sokulur ve bu alken veya başlangıç alkilinin izomerizasyonunu artırabilir.

18e kompleksinin bu reaksiyonu verebilmesi için öncelikle 2e boş bölgesini oluşturmak üzere bir ligand ayrılır.

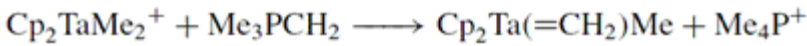
Beta hidrojeni içermeyen bir alkilde α , γ veya δ pozisyonundaki C-H bağı kırılabilir.

Nükleofilik Ve Elektrofilik Katılma Ve Yakalama (Koparma)

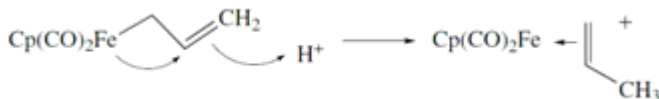
1. Nükleofilik Katılma:



2. Nükleofilik Koparma:



3. Elektrofilik Katılma:



4. Elektrofilik Koparma:

