

801300715650 ORGANOMETALİK KİMYA II DERS NOTU

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

6. ve 7. HAFTA

ORGANOPALLADYUM BİLEŞİKLERİ

Palladyum periyodik cetvelin 46. elementi, ikinci sıra geçiş elementidir ve orta büyüklükte bir atomdur. Bu atom boyutu, bileşiklerinin ve komplekslerinin ılıman bir kararlılığına, çok yönlü ve seçici reaktivliğine katkı sağlar. Paladyum, ağırlıklı olarak 0 ve +2 yükseltgenme basamağında bulunur.

Paladyum bir elektron veya radikal proseslere karşı düşük eğilim göstermesi birçok organopalladyum reaksiyonunun seçici olmasını ve istenmeyen yan reaksiyonların önlenmesi veya minimuma inmesini sağlar.

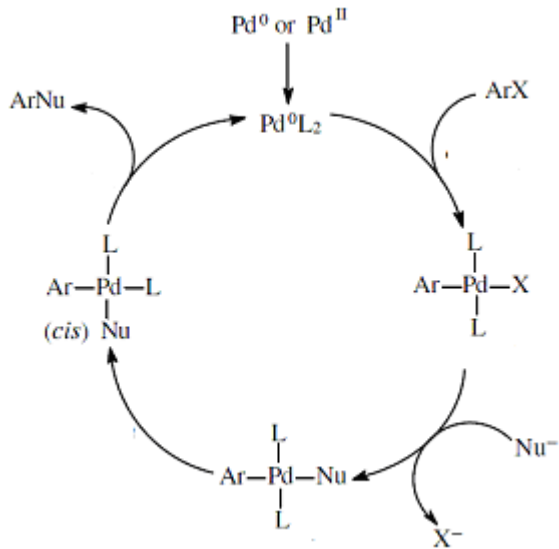
Paladyum görece elektronegatifdir. Bu nedenle C-Pd bağları görece apolardır ve grignar ve organolityum reaktiflerine karşı oldukça etkin olan reaktif fonksiyonlu gruplara (ketonlar, esterler, amitler ve hatta aldehitler, nitro bileşikleri ve alkil halojenürler ve epoksitler gibi tek bağlı polar elektrofillere karşı düşük reaktivite gösterirler. Açıl halojenürlerin bilinen reaktivliğinden dolayı, paladyum açıl halojenürlerle kolayca reaksiyon verir. Organopalladyum bileşikleri CN'ye kolay katılmazlar.

Organopalladyum bileşikleri in situ olarak hazırlanıp bekletilmeden kullanılır. Organopalladyum bileşiklerinin önemi, normal koşullarda yürümeyen reaksiyonları kolaylaştırmasından kaynaklanır.

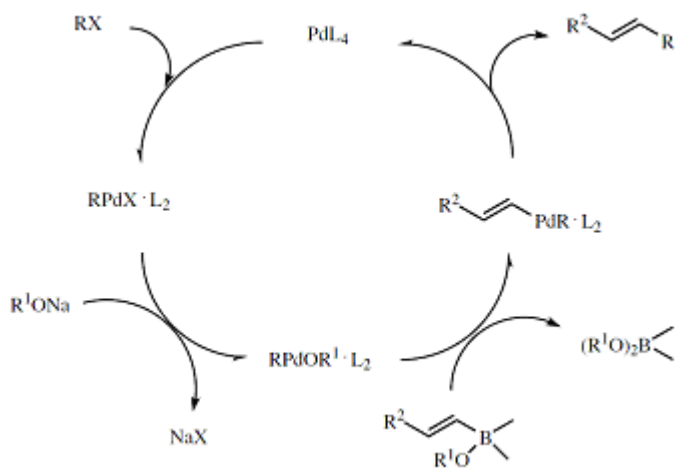
Palladyum ve bileşiklerinin reaktivliği Grignar reaktifleri ve diğer sert ve polar organometallerin reaktivliği ile terstir. Bu nedenle organopalladyum kimyası, Mg ve Li'u içeren geleneksel organometalik kimyayı güzel bir şekilde tamamlar ve bu nedenle organopalladyum reaksiyonları genel olarak "çok kemoselektif" olarak belirtilirler.

ORGANOPALLADYUMLAR İLE REAKSİYONLAR

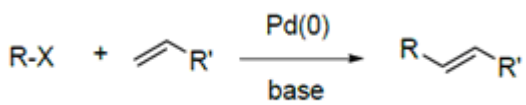
PALADYUM KATALİZLİ ÇAPRAZ EŞLEŞME



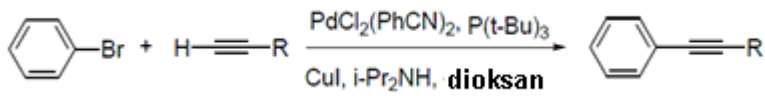
Suzuki Eşleşmesi



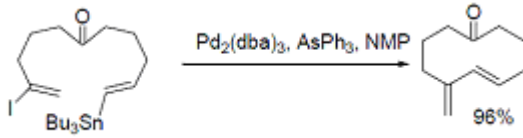
Heck Reaksiyonu (Mizoroki-Heck Reaksiyonu)



Sonogashira Eşleşmesi



Stille Eşleşmesi



ORGANİK ELEKTROFİLLER VE ORGANOMETALLERİN PALLADYUM-KATALİZLİ HOMOEŞLEŞMESİ

Alkinil, Aril Ve Alkenil Elektrofillerinin Pd-Katalizli Eşleşmesi

