

801300715640 ORGANOMETALİK KİMYA I DERS NOTU

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

7. HAFTA

ORGANOMAGNEZYUM REAKTİFLERİ

Grignard reaktifleri, kolay bulunabilir olmaları ve yüksek reaktivlikleri nedeniyle güçlü sentetik araçlardır. Organik grubu karbanyon nükleofili olarak başka yapılara bağlayarak yeni moleküllerin elde edilmesini sağladığı için hem organik hem de organometalik sentezde standart olarak kullanılan bir reaktif haline gelmiştir.

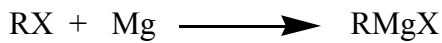
Grignard reaktifinin yapısı RMgX formülü ile gösterilmekle beraber, çözeltide RMgX , R_2Mg ve MgX_2 karışımı denge halinde bulunur. Bu dengeye Schlenk dengesi denir. Bileşim, çözücü ve X ile değişir.



Organomagnezyum Bileşiklerinin Hazırlanma Metodları

1. Organik Halojenür ve Magnezyumdan Hazırlanmaları

Hazır satılan organomagnezyum çözeltilerinin çoğu bu yöntemle hazırlanır. Magnezyum kullanılarak yürütülen metodlarda magnezyumun saflığı ve şekli önemlidir. Magnezyum rendesi genellikle “Grignard Reaktifleri için” ibaresi ile satılır ve çoğu durumda yeterince reaktiftir. Hazırlanmaları sırasında meydana gelen yüzey bozuklukları reaktivliklerinin artmasını sağlar.

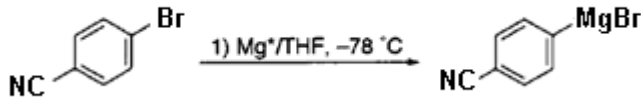


2. Rieke Magnezyumu ile Hazırlama

Grignard reaktiflerinin önem kazanmasından sonra magnezyum yüzeyini aktive etmek için çok sayıda yöntem kullanılmıştır. Çeşitli prosedürler iyi bilinmekte ve geniş çapta kullanılmaktadır:

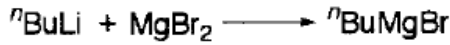
1. Halojenlerle aktifleştirme, 2. Alaşımlaştırarak aktifleştirme, 3. Bir aktif organil halojenür ile aktifleştirme. 1 ve 3 yöntemleri yukarıda açıklanmıştı. 2 Yönteminde magnezyum bakır veya değişik geçiş metalleri ile amalgam veya alaşım haline getirilerek aktive edilir. Ancak bu yöntem nadir kullanılır ve zehirli madde oluşumu ve yan reaksiyonları kolaylaştırma gibi sakıncaları vardır.

Rieke, magnezyum halojenürleri bir alkali metal kullanarak aktif magnezyum metaline indirgemıştır. Örneğin, magnezyum klorür, potasyum ile KI varlığında ve THF de indirgenir. Ancak bu yöntem bir miktar tehlikelidir ve daha sonra geliştirilen lityum ve elektron taşıyıcısı olarak naftalin kullanılarak yürütülen prosedür daha güvenli ve eski prosedür kadar aktif magnezyum tortusu verir.



3. Transmetalleme

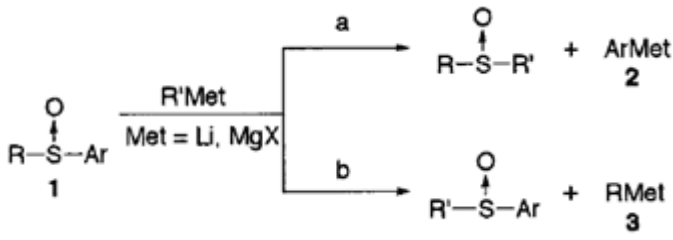
Bir eşdeğer magnezyum halojenürün organoalkali metal çözeltisi ile etkileştirilmesi şeklindeki trans metalleme reaksiyonu, Grignard reaktiflerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.



MgBr₂, MgCl₂ ve MgI₂'nin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Ama pratik amaçlarla MgBr₂' diğerlerine göre daha çok kullanılmaktadır.

2.1.4 Sülfoksit-Magnezyum Değişimi (Sülfoksitlerin Grignard Reaktifleri ile Ligand Değişimi Reaksiyonu)

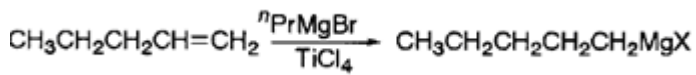
Alkil aril sülfoksitin, **1**, alkilmetal (alkillityum veya Grignard reaktifi) ile etkileştirilmesi, arilmetal **2** veya alkilmetal **3** vermek üzere, S-Ar (a yolu) veya S-R (b yolu) bağı kırılması meydana gelir. Bu



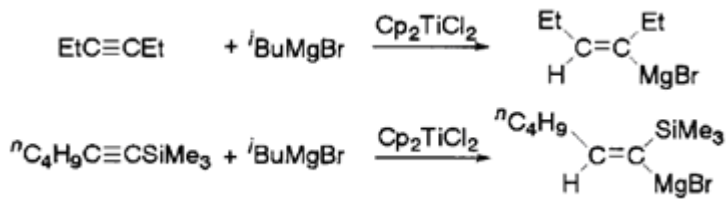
reaksiyon, genellikle sülfoksitlerin ligand değişimi reaksiyonu olarak adlandırılır. Hangi yolun baskın olacağı sülfoksitin yapısına bağlıdır ve bu bağlılığın nedeni henüz açıklanamamıştır.

5. Hidromagnezyumlama

45 Yıl önce Grignard reaktiflerinin aklenlerle TiCl_4 katalizli reaksiyonları sonucu, $\text{C}=\text{C}$ çift bağına HMgX katılmasıyla organomagnezyum bileşiklerinin oluştuğu rapor edilmiştir.



Reaksiyon dienler ve stirenler dahil olmak üzere çok çeşitli aklenler ve akinler için uygulanmıştır ve alkene transfer edilen hidrojen atomunun Grignard reaktifinin beta hidrojeni olduğu belirlenmiştir. Katalizör olarak Ni(II) bileşikleri de aktiftir, ama organomagnezyum bileşiklerinin $\text{C}=\text{C}$ çift bağına katılması reaksiyonunda komplikasyonlara neden olur. Alkinlere katılma *syn* katılmaz.



6. Metalleme (Güçlü karbon asitlerinin deprotonasyonu ile)

Organomagnezyum bileşiklerinin metalleme ile hazırlanması, Grignard reaktifleri ile metallenebilen alkinler, siklopentadienler gibi sadece oldukça güçlü karbon asitleri ($\text{pK}_a \leq 25$) için uygun bir metottur. .