

801300715650 ORGANOMETALİK KİMYA II DERS NOTU

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

1. ve 2. HAFTA

GEÇİŞ METALLERİ ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN ÖZELLİKLERİ

1. Elektronegatiflik, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi ve atom yarıçapı.
2. Polarlanabilirlik, bağ gücü ve bağ uzunluğu
3. Sert asit-bazlık, HSAB prensibi

Geçiş Metalleri Organometalik Bileşiklerde Bulunan M-C Bağ Türleri

Sigma-kovalent bağ (iki merkezli iki elektronlu): Elektron ortaklaşmasıyla oluşturulan klasik kovalent bağlardır. C ve M'nin elektronegatifliklerinin farklı olmasından dolayı polar karakterlidirler. İyonik bağ oluşturanlar dışında bütün temel grup organometallerinde görülebilen bağlardır. Bazı geçiş metali organometalik bileşiklerinde de görülür.

Sigma verici-pi alıcı bağlar (sinerjistik, datif bağlar): İki bileşenli bağlardır. sigma bileşeni ve pi bileşeni. Sigma bileşeni, elektron yoğunluğunun organik molekülden metale verilmesi, pi bileşeni, bir kısım elektron yoğunluğunun metalden organik gruba verilmesidir. Bu tür bir bağlanma için organik molekülün vereceği elektronları olmalı ve elektron yoğunluğunun bir kısmını geri almak için uygun enerji ve simetride boş yörüngeleri olmalıdır. Metalin de elektron alabilmesi için boş atom yörüngeleri (d yörüngeleri) olmalı ve elektron yoğunluğunun bir kısmını geri verebilmek için bu yörüngeler uygun enerji ve simetride olmalıdır.

Organometalik Komplekslerin Genel Özellikleri

Geçiş metalleri, hidratlı iyonlarda $[M(OH_2)_6]^{2+}$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, \text{ or } Ni$) olduğu gibi, ligandları bağlayarak koordinasyon bileşikleri veya kompleks (ML_n) oluştururlar. Organometalik kimya, kompleksin M-C veya M-H bağı içerdiği [örneğin, $Mo(CO)_6$] koordinasyon kimyasının bir alt alanıdır. Organometalik türler daha çok kovalent olma eğilimindedirler ve metal diğer koordinasyon bileşiklerinde olduğundan daha fazla indirgenmiştir. Metal ile düşük yükseltgenme basamaklarıyla bağ yapan tipik ligandlar, CO, akenler ve arenler ($Mo(CO)_6$, $(C_6H_6)Cr(CO)_3$, veya $Pt(C_2H_4)_3$ gibi).

Organometalik komplekslerle, Cl^- , H_2O , ve NH_3 gibi ligandları içeren koordinasyon kompleksleri arasında çeşitli farklılıklar vardır. Organometalik komplekslerde metaller negatif yükün çoğunluğunu taşır ve elektronca zengindir. M-L bağları çok daha kovalent ve önemli bir π bileşeni vardır. Metalin d orbitalleri daha yüksek enerjilidir ve geri bağlanmayla ligandların elektronik yapılarını koordinasyon komplekslerindeki daha fazla pertürbe eder. Organometalik ligandlar polarizlenebilirler ve bu nedenle kimyasal reaksiyonlara karşı aktif hale getirilirler, ligandlardaki σ ve π bağları zayıflatılabilir veya kırılabilir, ve ligandlarda veya farklı ligandlar arasında kimyasal bağlar oluşturulabilir veya kırılabilir. Reaksiyonların bu zengin özellikleri organometalik kimyanın karakteristiğidir.

Elektron Kuralı

18 elektron kuralı verilen bir d-bloku geçiş elementi organometalik kompleksinin kararlı olup olmadığına karar vermemeize yardımcı olur.

Metalin bir s üç p ve beş d orbitali vardır. Dolayısıyla bu dokuz orbitali doldurmak için 18e⁻'a ihtiyaç vardır. Bu elektronların bir kısmı metalden bir kısmı da ligandlardan gelir. Sadece sınırlı sayıda metal-ligand kombinasyonu 18e⁻ sayısını verir. Metalde bağlanmada kullanılmayan her bir atomik orbital, komplekste bir karşıt bağlayıcı moleküler orbitale ve ligandla etkileşen her bir atomik orbital komplekste bağlayıcı moleküler orbital oluşumuna neden olur. Bağlayıcı moleküler orbitaller komplekste dolu iken karşıt bağlayıcı moleküler orbitaller boş kalır. Buna göre metalin 9 atomik orbitali, komplekste 9 düşük enerjili orbitalin oluşumuna neden olur, ve bu orbitalleri doldurmak için 18 elektrona ihtiyaç vardır.

Kompleksteki elektron sayımı için iki model vardır: iyonik ve kovalent. Her iki model sonunda aynı sonuca varılır. Sadece elektronların ligandan veya metalden gelişlerinin kabulünde ayrılırlar.

Farklı elementler arasındaki bütün bağlar, en azından bir miktar iyonik ve bir miktar kovalent karakter taşıdığından, her iki model gerçeğin farklı bir yönünü yansıtır. Kovalent model, özellikle doymamış ligandlar söz konusu olduğunda çoğu düşük değerlikli geçiş metali kompleksleri için daha uygundur. Diğer yandan, iyonik model N, O veya Cl ligandları içeren yüksek değerlikli kompleksler (koordinasyon veya organometalik) için daha uygundur.

Organometalik bileşiklerin daha çok kovalent karakterli M-L bağları içermeye eğilimli olması nedeniyle kovalent model bu bileşikler için tercih edilen model olmuştur.

Elektron hesabı $[MX_aL_b]^{c+}$ kompleksi için aşağıda verilen denklemlerle özetlenebilir. Burada N metalin grup numarasını (ve böylece nötral M atomundaki elektron sayısını), a ve b ligand sayılarını ve c net iyonik yükü gösterir.

$$e \text{ sayısı (kovalent model)} = N + a + 2b - c$$

Yükseltgenme sayısı:

Bir komplekste metalin yükseltgenme sayısı basitçe, metalin iyonik modelde sahip olacağı yüküdür. Pratikte, nötral kompleks için yapacağımız, X ligandı sayısını dikkate almaktır.

Koordinasyon numarası ve geometri:

Bir kompleksin koordinasyon numarası, ligandların hepsinin tek dişli ligand olması durumunda kolayca tanımlanabilir ve kompleksteki ligand sayısına eşittir. Genel bir kural olarak, geçişmetalleri için koordinasyon numarası dokuzu geçemez, çünkü metalin sadece 9 değerlik orbitali vardır ve her biri bir ligandla bağlanabilir. Her bir koordinasyon numarasının bir veya daha fazla koordinasyon geometrisi vardır.

Kompleksleşmenin etkisi

Pek çok ligandın kimyasal karakteri metale bağlanmayla modifiye edilir. Metaldeki bir L_nM kısmının güçlü σ -alıcılıktan güçlü π -bazikliğe kadar değişen özellikleri vardır. Örneğin tipik bir doymamış ligand çift bağdan dolayı elektronca zengindir ve nükleofilik karakterli iken, metale bağlanınca elektron yoğunluğu azaltılır ve bir σ -alıcı L_nM parçası tarafından elektrofilik karakter kazandırılır. π -bazik L_nM parçası tarafından ise elektronları kabul eder hale gelir ve böylece nükleofilik hale getirilir.