

801300715650 ORGANOMETALİK KİMYA II DERS NOTU

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

11. 12. ve 13. HAFTA

ORGANOÇİNKO REAKTİFLERİ

Organoçinko bileşikleri ilk keşfedilen organometalik bileşikler olmakla beraber aktifliklerinin düşük olması nedeniyle kullanım alanı bulamamıştır. Organolityum ve organomagnezyum bileşiklerinin keşfi ile aktif olan bu bileşikler üzerinde yoğunlaşmış ve geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır. Ancak organoçinko bileşiklerinin reaksiyonlarının uygun geçiş metali ile katalizlenebileceğinin anlaşılmasıyla, keşiflerinden 100 yıl sonra önem kazanmışlardır. Organolityum ve Organomagnezyum bileşiklerine göre çok daha yüksek fonkyonlu grup tolerasyonuna sahip olmaları ve kolayca hazırlanabilmelerini sağlayan yöntemlerin geliştirilmesiyle organoçinko bileşikleri organik sentezde en kullanışlı organometalik reaktiflerden biri haline gelmişlerdir.

Apolardır ve organik çözücülerde çözündürler. Grignard reaktiflerine göre daha az reaktiftirler. Örneğin, organoçinko reaktifleri karbondioksit ile reaksiyona girmezler, ketonlar, esterler ve siyanürlerle yavaş reaksiyon verirler. Bununla beraber, organoçinko reaktifleri çeşitli geçiş metali tuzları veya kompleksleri ile transmetalleme vererek, normalde veremedikleri reaksiyonları veren yeni çinko-geçişmetali kompleksleri oluştururlar.

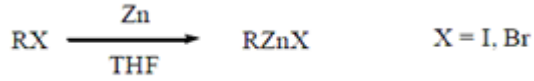
Organoçinko bileşikleri, çinkoya doğrudan bağlı olan karbon sayısına göre üç sınıfa ayrılırlar:

1. Organoçinko halojenürler (Heteroleptik, iki veya daha fazla farklı ligand içeren) ($RZnX$): Çinkoya halojen ve bir organik grubun bağlı olduğu bileşiklerdir (X , OSO_2R , $OPO(OR)_2$ de olabilir. Ama daha çok halojenürleri kullanıldığı için bunlar ele alınmıştır).
2. Diorganoçinkolar (R_2Zn): Çinkoya iki aril grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir. R gruplarının aynı veya farklı olmasına bağlı olarak iki türdür.
3. Organoçinkatlar (R_3ZnM , M : Li veya $MgBr$): İyonik organoçinko bileşikleridir. Organoçinkat ($R_nZnL_n^-$) ve organoçinko katyonuna ($RZnL_n^+$) ayrılır.

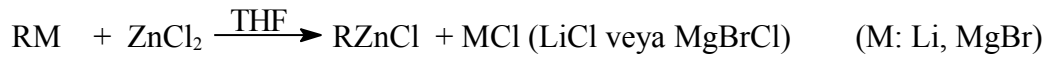
Hazırlanmaları:

Organoçinko halojenürler:

1) organihalojenürlerin çinko tozu ile etkileştirilmesiyle elde edilirler.

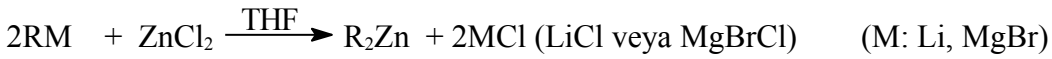


2) Organolityum veya organomagnezyum reaktiflerinin ZnX_2 ile THF’de transmetallenmesiyle elde edilirler.

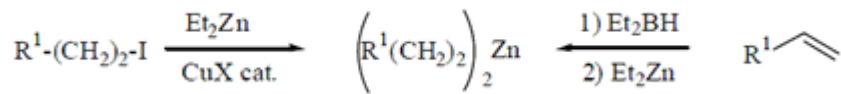


Diorganoçinko reaktifleri:

1) Organolityum veya organomagnezyum reaktiflerinin ZnX_2 ile THF’de transmetallenmesiyle.



2) I-Zn ve B-Zn değişimiyle.



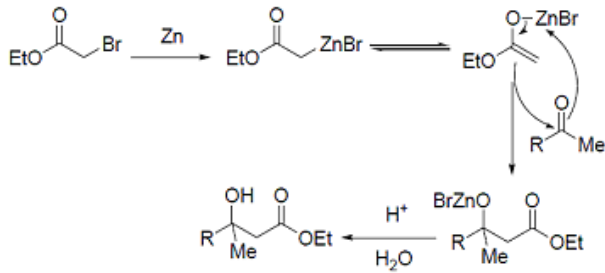
Lityum veya bromomagnezyum çinkatlar

Bu tür reaktifler transmetallemeyle kolayca hazırlanırlar.

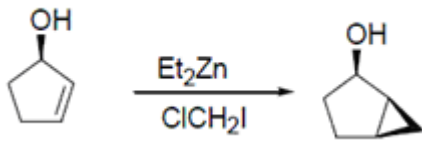


ORGANOÇİNKO REAKTİFLERİ İLE REAKSİYONLAR

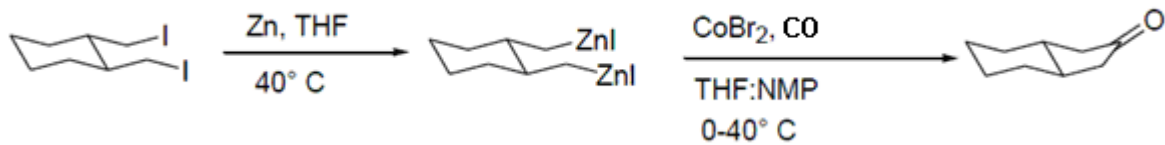
Organoçinko Reaktifleriyle Nükleofilik Katılma



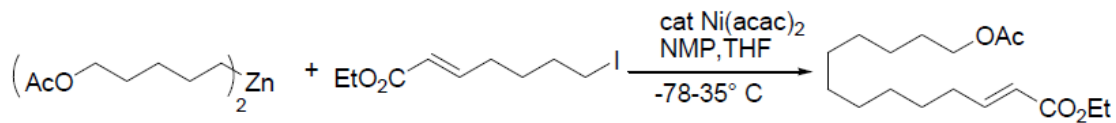
Organoçinko Reaktifleriyle Siklopropanasyon



Organoçinko reaktiflerinin geçiş metali katalizli (veya destekli) katılma reaksiyonları



Eşleşme reaksiyonları



Organoçinko reaktifleri geçişmetali tuzları ile kolayca transmetalleme vererek çeşitli reaksiyonlar için uygun reaktifler haline gelirler. Örneğin RZnI CuCN.LiCl ile THF’de etkileşerek reaktifliği kendisinden daha yüksek ve fonksiyonlu gruplara karşı ılımlı olan bakır-çinko reaktifleri verir (RCu(CN)ZnI)

