

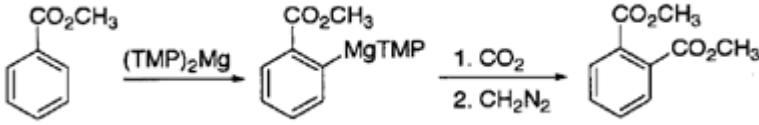
Prof. Dr. Tahir Daşkapan  
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi  
Kimya Bölümü

## 8 ve 9. HAFTA

### ORGANOMAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN REAKSİYONLARI

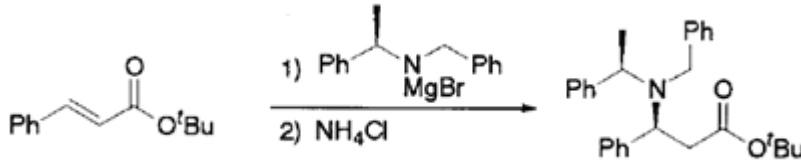
#### 1. Organomagnezyum amidler ile reaksiyon

Bir asidik protonun Magnezyum bisamid ile uzaklaştırılması (koparılması) reaksiyonu, kullanılan Lityum amidlerin geniş ölçüde kullanılan reaksiyonlarına benzeyen çok yönlü bir reaksiyondur. Bazılar arasındaki reaktivite farkı reaksiyonlarda bir seçicilik sağlar.



Magnezyum amidler kullanılarak indoller 2-pozisyonunda metallenerek bir elektrofil ile reaksiyona sokulabilir.

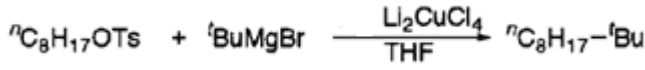
Optikçe aktif magnezyum amidler,  $\alpha,\beta$ -doymamış esterlere katılarak  $\beta$ -aminoesterler yüksek diastereoseçicilikle (>95% d.e.) ve verimle (%90) elde edilmişlerdir.



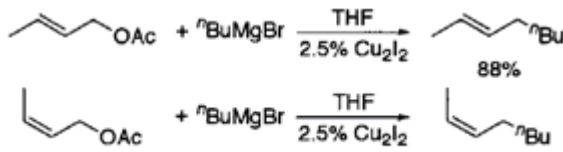
#### 2. Organomagnezyumlar kullanılarak karbon üzerinde süstitüsyon reaksiyonu

C-C eşleşmesi organik sentezde önemli bir reaksiyondur. Organometalik nükleofillerin, organik halojenür elektrofiller ile reaksiyonu, beta-eliminasyonu, metal-halojen değişimi, deprotonasyon gibi yan reaksiyonlardan etkilenir. Organomagnezyum reaktifleri, organolityum reaktiflerine göre bu tür yan reaksiyonlar vermeye daha az eğilimlidir.

Doymuş alkil halojenürlerin doymuş alkil Grignard reaktifleri ile eşleşme reaksiyonu genellikle yavaştır ve çoğunlukla az miktarda çapraz eşleşme ürünü verir.

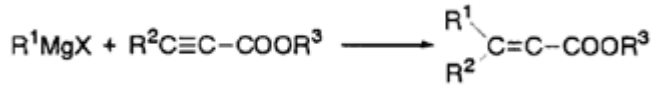


Primer alilik asetatlar da, Grignard reaktifleri ile katalitik miktarda bakır (I) tuzları varlığında etkileşerek bir yerdeğiştirme reaksiyonu verir.

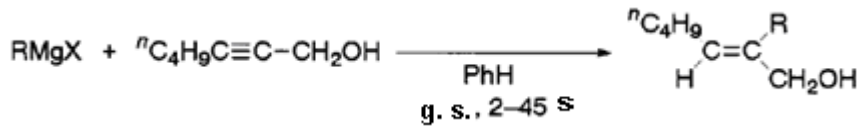


### 3. C-C Çift ve Üçlü Bağlarına Katılmalar

Grignard reaktifleri, bazı asetilenik asitler, esterler ve nitriller bakır katalizörü varlığında veya yokluğunda konjüge katılma reaksiyonları verirler.



Allilik türler hariç, Grignard reaktifleri alkinollerle katılma reaksiyonu vermezler. Proparjil alkoller vinilmagnezyum klorür, ve aynı zamanda metil, etil, *i*-Pr ve aril grignard reaktifleri ile benzende geri soğutucu altında uzun süreli bir reaksiyon sonucunda anti katılma ürünü verirler.

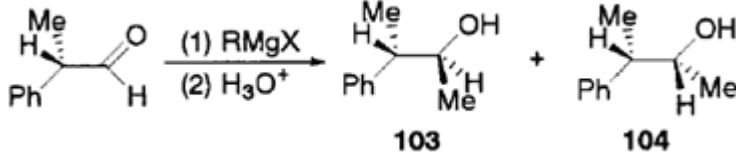


### 4. Organomagnezyum Reaktiflerinin Karbonil grubuna katılması

Organomagnezyum reaktiflerinin aldehit veya keton karbonil grubuna katılması reaksiyonu eski ve en önemli C-C bağı oluşturulması yöntemlerinden biridir.

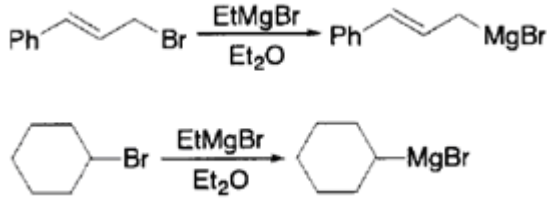
Grignard reaktiflerinin aldehitlere katılması, sekonder alkollerin elde edilmesi için mükemmel bir genel metottür. Aldehitlere katılmayla alkollerin eldesi ile ilgili literatürde birçok çalışma yayımlanmıştır.

Organomagnezyumun bir aldehite katılması ile asimetrik karbon elde edilebilir. Bunun için üç tür reaksiyon türü kullanılabilir: 1) Organomagnezyum bileşiklerinin  $\alpha$ -kiral aldehitlere diastereoselektif katılması, 2) Kiral organomagnezyum bileşiklerinin akiral aldehitlere diastereoselektif katılması, 3) Akiral organomagnezyum reaktiflerinin kiral ligand varlığında akiral aldehitlere enantiyoselektif katılması.

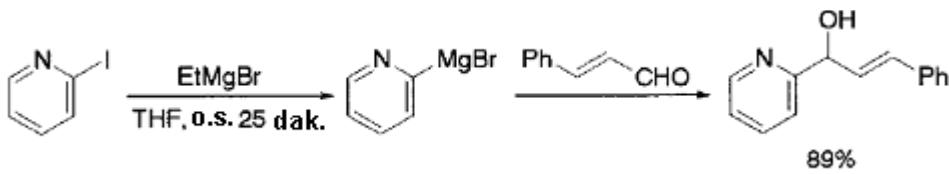


## 5. Halojen-Magnezyum Değişimi Reaksiyonları

Uygun organomagnezyum reaktifi kullanılarak ve organik halojen bileşikleri ile magnezyum-halojen değişimi düşük sıcaklıklarda başarılı olur. Çoğu durumda oda sıcaklığında gelişen yan reaksiyonlar nedeniyle başarısız olur. Reaksiyonun sola doğru olması için elde edilen organomagnezyum bileşiğinin başlangıçta kullanılan organomagnezyum bileşiğinden daha kararlı olması gerekir.



Piridin halojenürler organomagnezyumlarla oda sıcaklığında başarılı bir Mg-I değişimi verir. Elde edilen organomagnezyum reaktifi, konjüge karbonil bileşiği ile reaksiyona sokulduğunda beklenildiği gibi seçimli olarak karbonil karbonuna katılma reaksiyonu verir.



Mg-X değişimi reaksiyonunda halojenlerin reaktivlik sırası  $I > Br > Cl > F$  şeklindedir. Yapıda iki tür halojen atomu bulunması durumunda seçimli bir Mg-X değişimi gözlenir.