



BÖLÜM 2

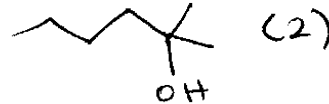
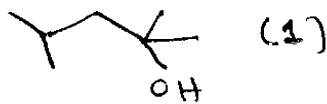
TEK GRUP PARÇALANMALARI
(ONE GROUP DISCONNECTION)



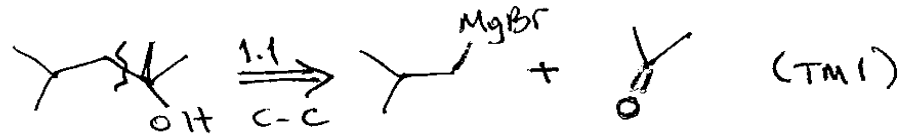
1. BASIT ALKOLLERİN PARÇALANMASI

1. Herhangi bir alkol, oksijene komşu C-C bağları üzerinden parçalanabilir. Parçalanma ürünleri, aldehit veya keton ve Grignard reaktifidir.

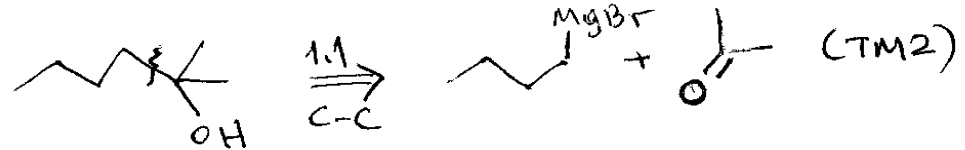
örnek;



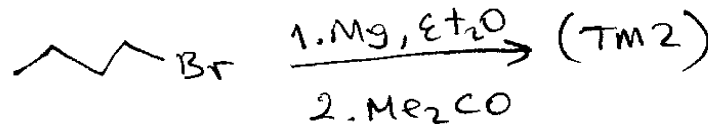
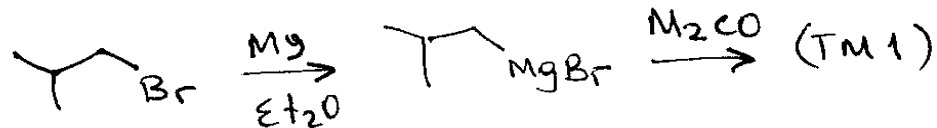
Analizleri :



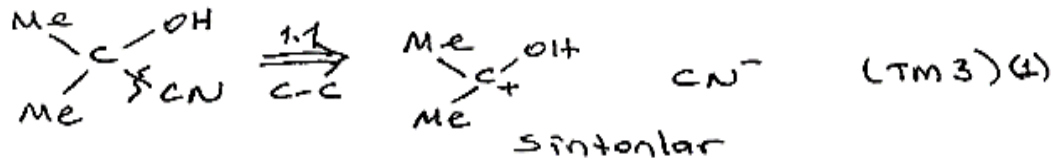
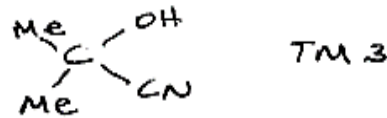
Sintonlar



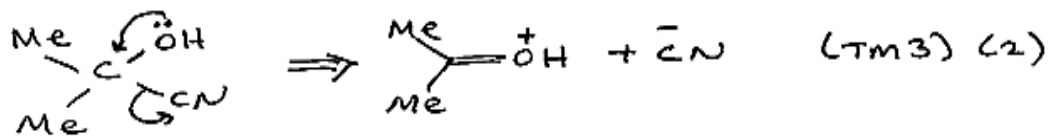
Sentezleri :



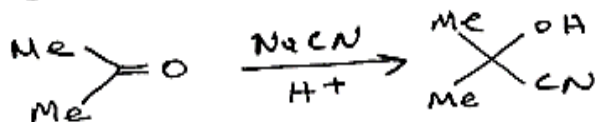
Aşağıdaki alkol için uygun parçalanmayı yaparak analiz edelim:



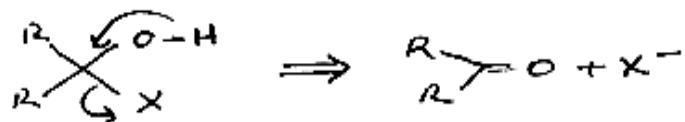
CN^- anyonu iyi bir anyon ve $\text{Me}_2\text{C}^+\text{OH}$ katyonu, oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri vasıtasıyla kararlı bir katyondur.



Bu iki parçalanma reaksiyonundan hangisi gerçek reaksiyondur?

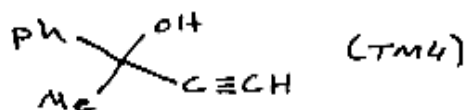


Yukarıdaki reaksiyona göre, bütün basit alkoller (TM 3) (2) deki gibi parçalanmalıdır.

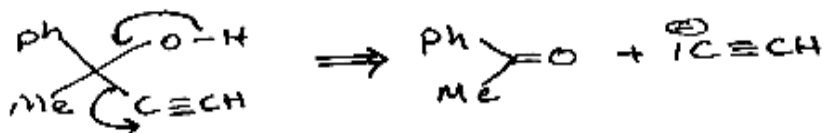


Kolay ayrılabilen kararlı bir süstitüent seçerek alkoli parçalayarak karbonil bileşeri elde edilir.

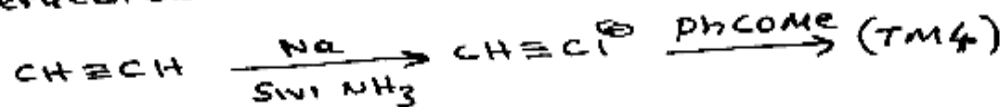
(TM4) için bir parçalanma öneriniz:



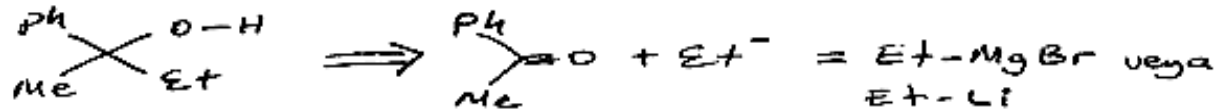
$\text{HC}\equiv\text{C}^-$ (asetilenür, asetilen anyonu) çok kararlı bir anyondur.



Gerekteki sentez reaksiyonu nedir?



Çoğu zaman, süstitüentlerin her birisi kararlı anyon vermez bu durumda, bu anyonların sentetik eşdeğeri (Grignard reaktifi veya alkil litium) kullanılır. sentetik eşdeğer olarak kullanılan EtMgBr için Synthron olarak kısaca " Et^- " gösterilir.

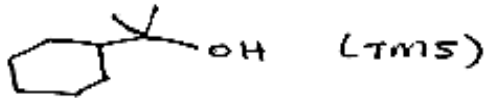


Gerçek reaksiyonu, bu ters parçalanma reaksiyonuna göre, EtLi'ye kullanarak mekanistik olarak yazalım:

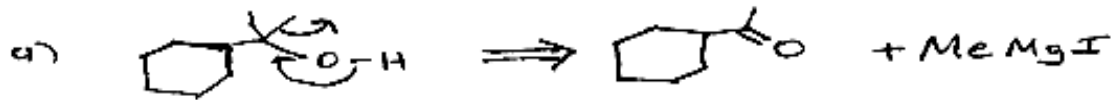


Bu reaksiyonda, alkil-lityumun synthon CH_3CH_2^- olarak nasıl hareket ettiğini görebiliriz. C-Li bağı kırılarak, elektronlar karbon atomu üzerinde kalmıştır.

(TMS) için bir parçalanma önerimiz:



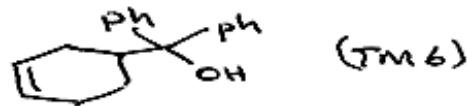
Gözüm: İki olasılıklı parçalanma mümkündür:



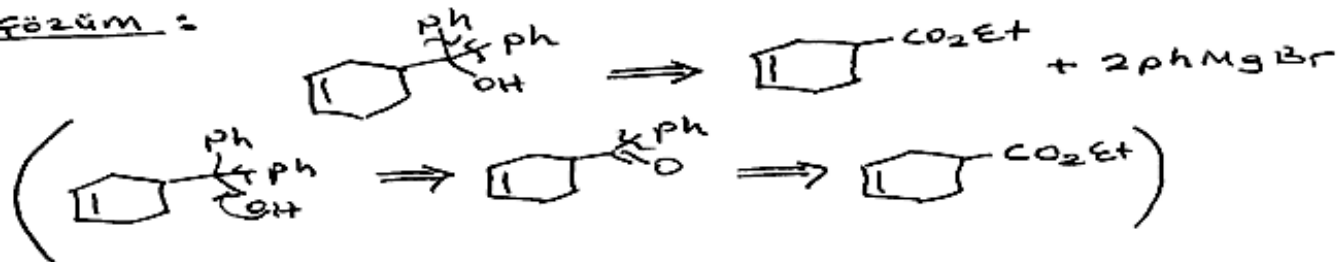
Bu her iki makul reaksiyon mekanizmalarından (b) tercih edilir. Çünkü, (b) yolu daha basittir.

(a) yolunda ise, bir karbon atomunu koparmak basıttır ancak (TM5)'i yapmak için hemen hemen imkansız yani bir hedef olarak önümüze gelir.

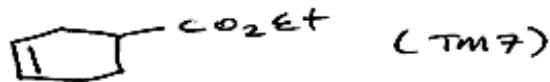
- (TM6)'yı nasıl elde edersiniz?



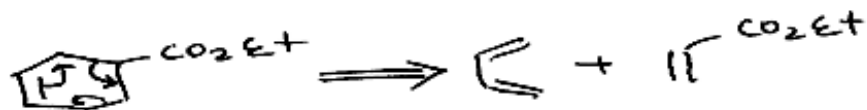
Çözüm :



- (TM7)'yi uygun şekilde parçalayınız.

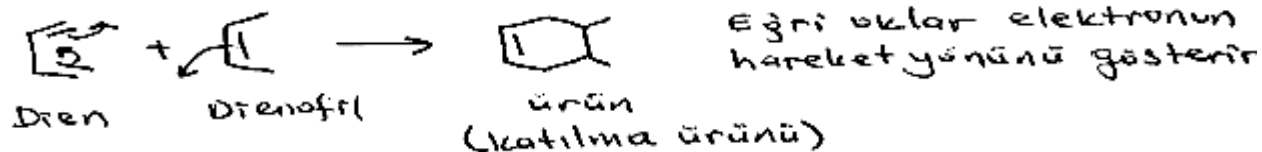


Çözüm :



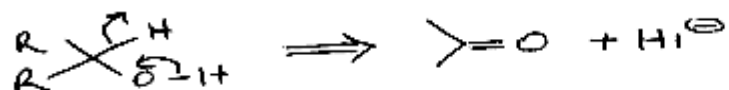
(TM7) altılı bir halkada çift bağ rüerdör için Diels-Alder parçalanmasını kullanabiliriz.

Hatırlatma: Diels-Alder reaksiyonlarında, olefinik bileşik (dienofil) üzerinde elektron çekici (burada CO_2Et) gruplar ve diendeki ($\text{C}=\text{C}$) elektron verici gruplar reaksiyonu kolaylaştırır.



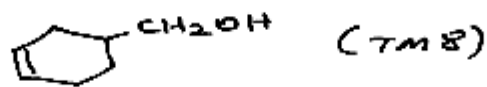
π bağları harcanarak (iki π bağı) iki yeni σ bağı oluşur. σ bağlarının enerjisi π bağından daha büyük olduğundan, ürünün oluşumu için gerekli enerji sağlanır. Ancak, Gâğı Diels-Alder reaksiyonu tersmirdir.

- Alkol C atomu üzerindeki gruplardan birinin H olması durumunda parçalanma:

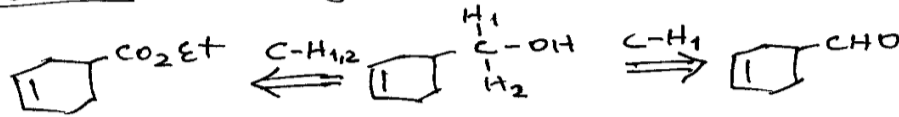


H^- synthon'unun, sentetik eşdeğeri hidroür verici NaBH_4 'dür/veya LiAlH_4 .

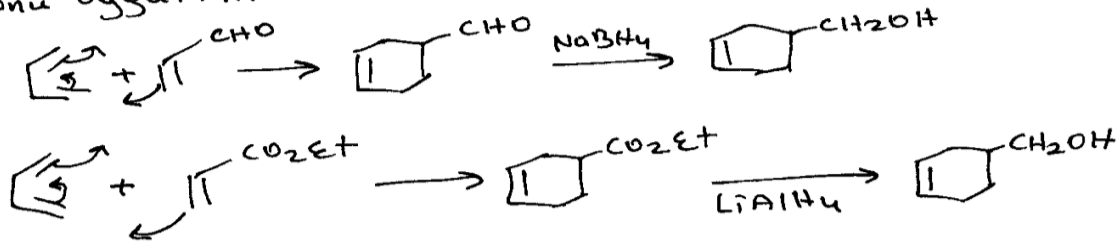
- (TM8)'i nasıl elde edersiniz.



Çözüm : Bir veya her iki hidrojen atomu uzaklaştırılır;



Başlangıç maddesi için; tekrar Diels-Alder reaksiyonu uygulanır:

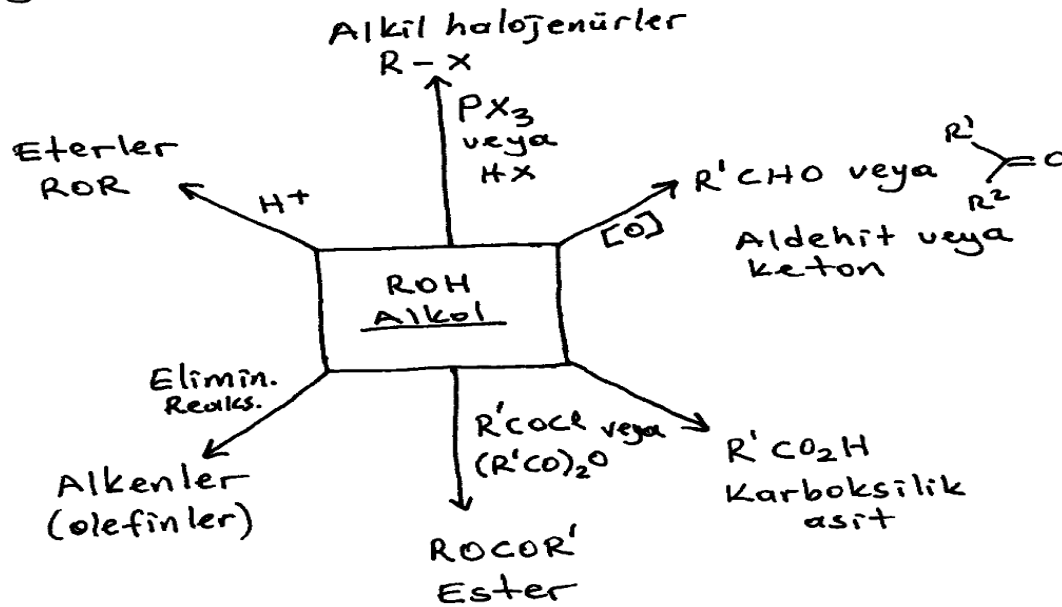


hatırlatma: NaBH_4 aldehiti (ve keton) alkole indirgeyebilir fakat ester indirgeyemez. Halbuki LiAlH_4 bütün karbonil bileşiklerini indirger. Her iki reaktif, izole bir çift bağı indirgeyemez.

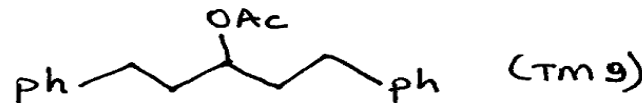
2. ALKOLLERDEN TÜRETİLMİŞ BİLEŞİKLER

Yukarıdaki örneklerdeki H^- iyonunu taşıyan parçalanmaların basit redoks reaksiyonu olduğunu fark etmişsinizdir ve moleküldeki C iskeleti de değişmemiştir? Bu parçalanmalar, gerçek parçalanma değildir ancak FGI şeklinde kısaltılan "Fonksiyonlu Grup Dönüşümlerini" kolaylaştırır.

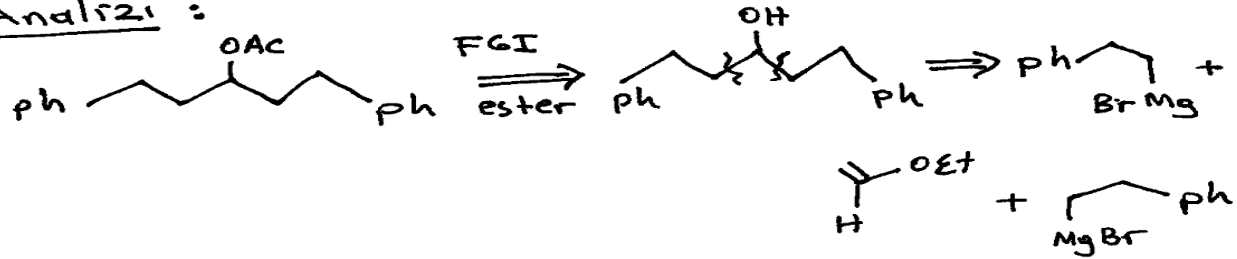
Alkoller; diğer bütün fonksiyonlu gruplara dönüştürülebilirliği, önemli parçalanmalar yoluyla sentezlerinin planlanabilmesi sebebiyle, sentezlerde "anahtar fonksiyonlu grup" rolü oynar. Aşağıdaki şekilde, FGI yoluyla alkolden elde edilen bileşikler görülmektedir:



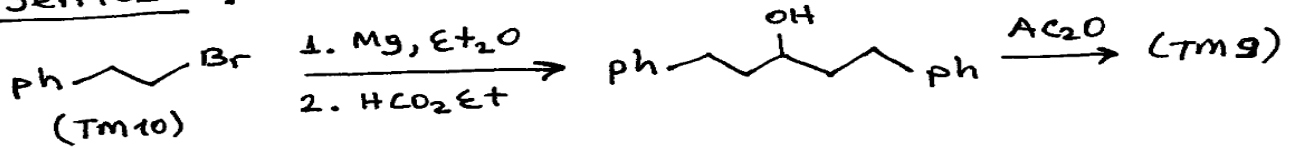
(TM9) bileşiğini nasıl yaparsınız, analiz ve sentezini planlayınız.



Analizi :

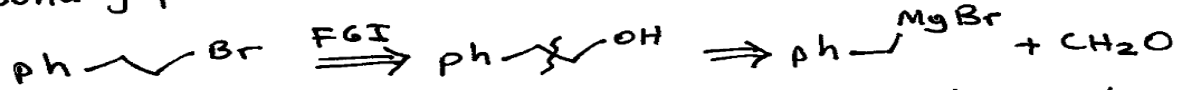


Sentezi :



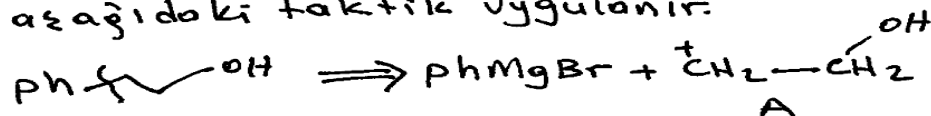
şimdi birazcık yukarıdaki sentezde kullanılan alkil halojenürün (TM10) sentezini analiz edelim:

Bunu yapmak için en kolay yol;

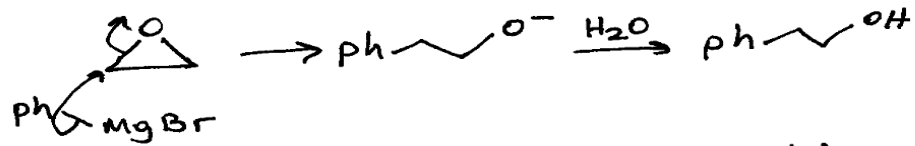


Ancak, bu yöntemde verim sadece %40 olarak bulunmuştur (J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3237).

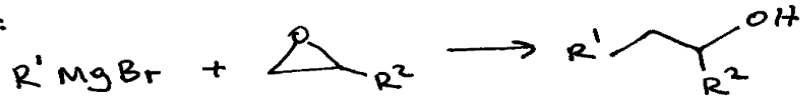
Grignard reaksiyonunda, benzil Grignard reaktifleri büyük ölçüde polimerleşebilen radikaller vermektedir. Böyle bir durumda, C atomlarını koparmak için aşağıdaki taktik uygulanır:



A synthon'u için eşdeğer reaktif (sentetik eşdeğer) olarak bir epoksit kullanılır:

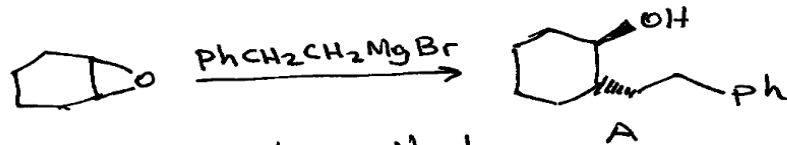


Bu reaksiyon, monosubstitüe epoksitlerle daha iyi yürür:

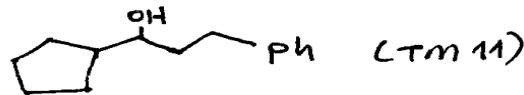


3. KONUyla İLGİLİ PEKİŞTİRİCİ SORULAR VE ÇÖZÜMLERİ

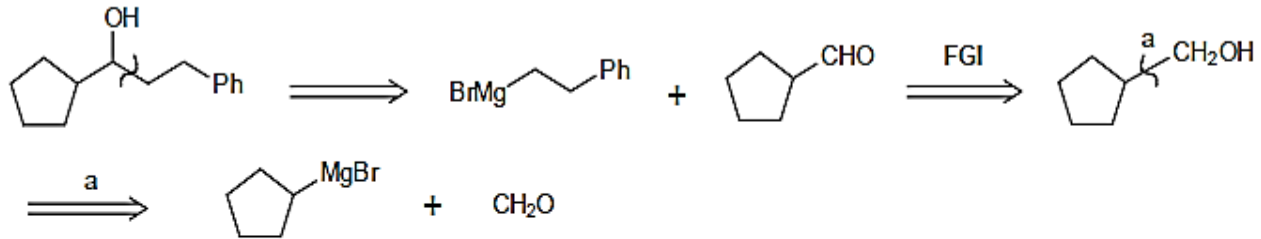
Soru 1. 1936 yılında Robinson aşağıdaki reaksiyona göre, (A) alkolünün oluşacağını düşünmüştür.



Bu reaksiyona göre bir alkol elde edilecektir, ancak Robinson (A)'yı değil (TM 11)'i elde etmiştir. (TM 11)'i siz nasıl yaparsınız?

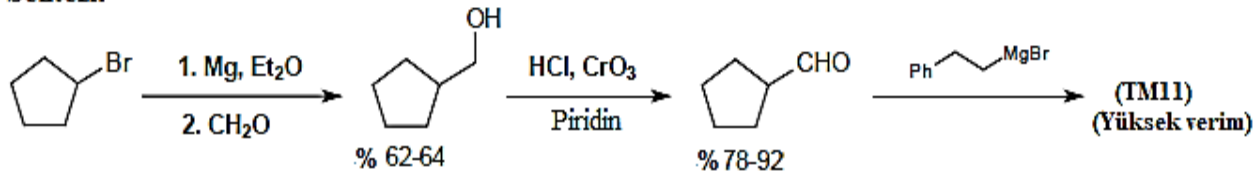


Analizi:



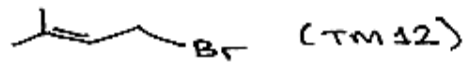
(a) kırılması sonucunda oluşan, alkil halojenür süstitüe değildir ve hazırlanan Grignard reaktifi polimerleşmez.

Sentezi:

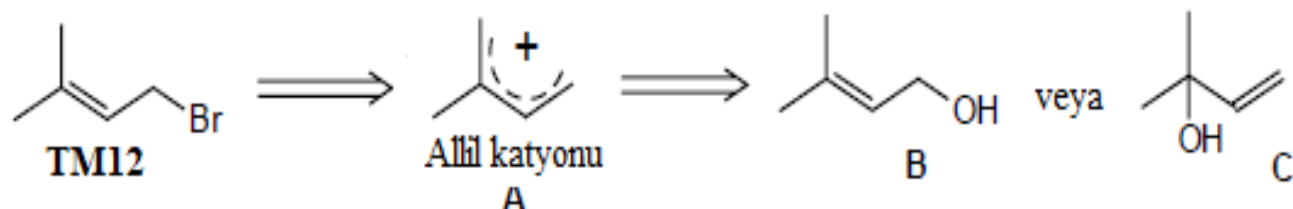


sentez: J. Amer. chem. Soc.,
1926, 48, 1080;
Tetrahedron letters, 1975
2647
ve Robinson'un J. Chem. Soc., 1936, 80.?'deki makale.
Sinde tanımlanmıştır.

Soru 2: Aşağıda verilen alil bromür, Göğü perfümlerde ve tat/koku veren maddelerin (terpenler) sentezinde kullanılan önemli bir ara üründür. Tutarımını yapınız.

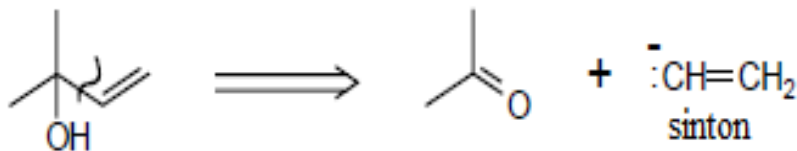


Analizi:

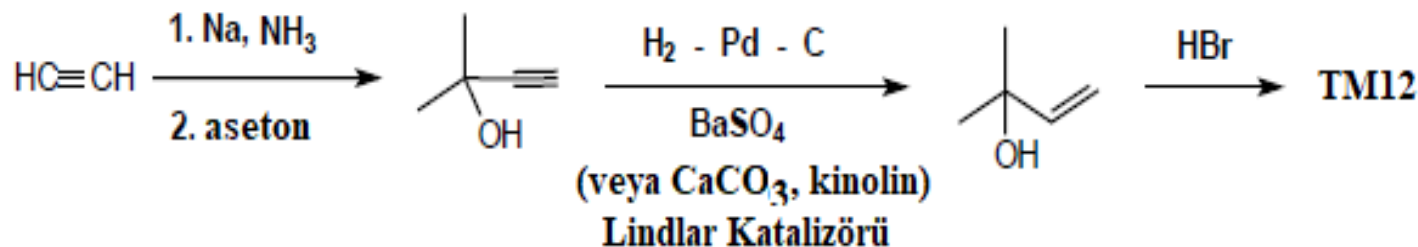


Her ikisi de HBr ile muamele edildiğinde TM12'yi verir, çünkü kation A daha az sübstitüe karbon atomunda Br⁻ ile tercihen reaksiyona girerek daha fazla sübstitüe çift bağı verir.

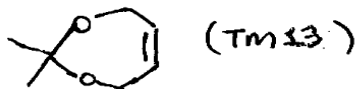
Analiz: 12B'yi bir vinil Grignard reaktifi ve formaldehit kullanarak yapabilirsiniz ancak 12C üzerinden gitmek ve sinton için reaktif olarak asetilenür iyonunu kullanmak daha kolaydır (:CH=CH_2)



Sentezi:

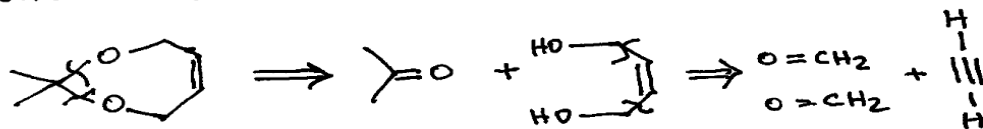


Soru 3 : Aşağıdaki molekül, Corey tarafından bir antitümör bileşiği olan "maytansin" sentezinde kullanılmış bir ara üründür. Analiz ve Sentezini düşününüz.

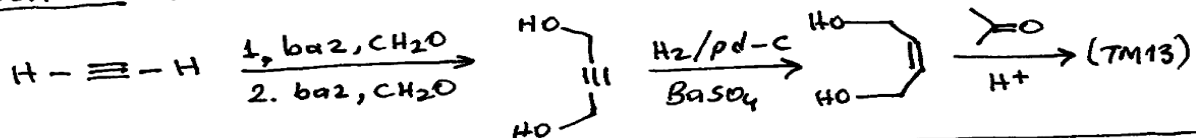


Gözüm : öncelikle molekülde hangi ana fonksiyonlu grup var buna karar vermeli daha sonra parçalanmayı yapmalıyız.

Diol, cis- çift bağa sahip olmalıdır ki parçalanma ile asetilene dönüştürülebilsin.

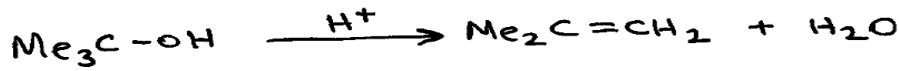


Sentezi (Tetrahedron letters, 1975, 2643) :



4. BASIT OLEFİNLERİN PARÇALANMASI

olefinler (alkenler)'in analizi alkollere göre biraz daha karmaşıktır. Alkenler, alkollerden dehidratasyon reaksiyonu ile elde edilebilmektedir.

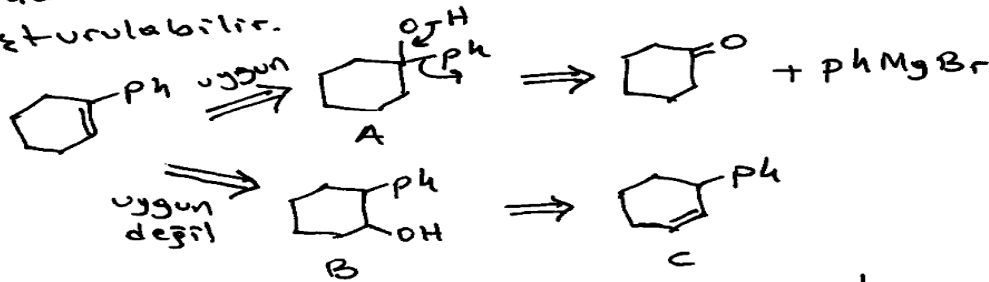


- Aşağıdaki bileşiğin sentezini nasıl yaparsınız?



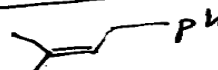
Gözüm (Analizi):

Parçalanma için, hedef molekülünden iki farklı alkol oluşturulabilir.

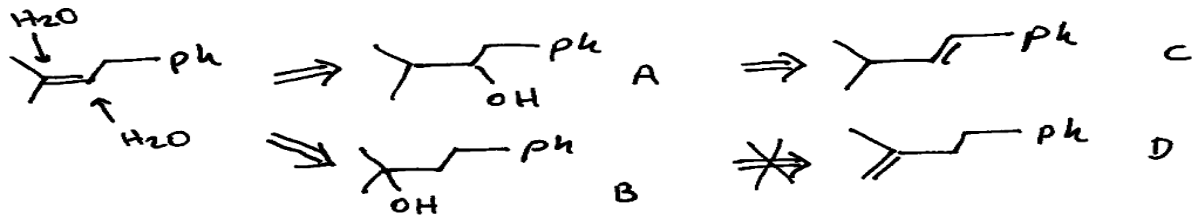


Analizi yaparken, hangi dehidratasyon yolunun uygun olup olmadığını göz önüne almalıyız gerekir. TM14 'de A sadece hedef molekülü verirken, B parçalanması C'yi vermektedir.

Not: Alkenlerin sentezini tasarlarken, FGI basamağında çift bağa su katılır.

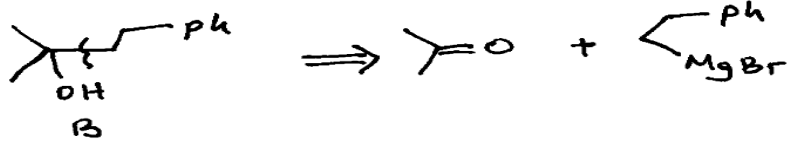
-  (TM 15) molekülünü nasıl yaparsınız?

(TM 14)'de olduğu gibi çift bağın her iki tarafına (ayrı ayrı) su katılması ve daha sonra dehidratasyon-ları ile hedef moleküle ulaşılır.

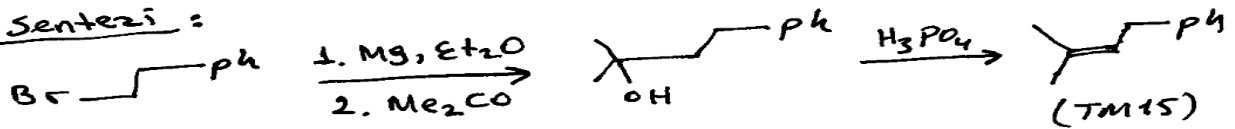


A'nın dehidratasyonu C'yi (konjüge alken) de verir, fakat B sadece (TM15)'i verir. D uç alkeni (kararsız) hemen hemen hiç oluşmaz.

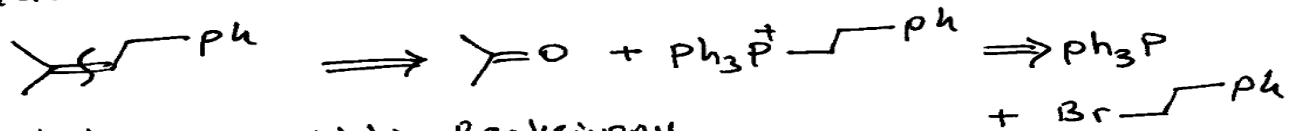
Buna göre, analizi ve sentezini yazalım:



Sentezi:

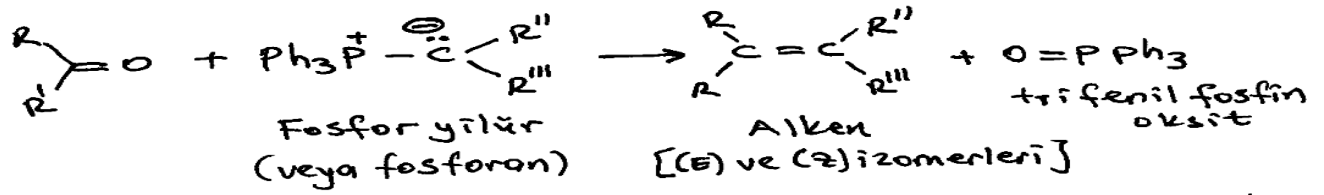


- Alken sentezi için alternatif bir yol, çift bağın parçalanmasına karşılık gelen "Wittig Reaksiyonu"dur

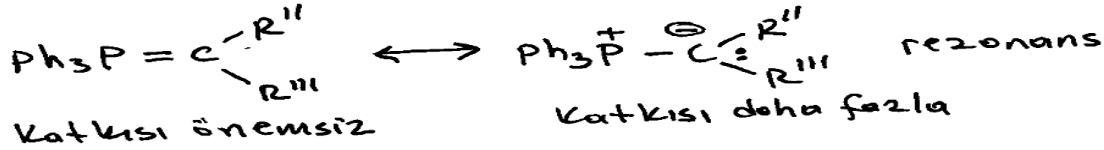
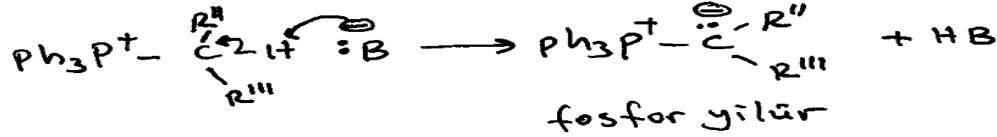
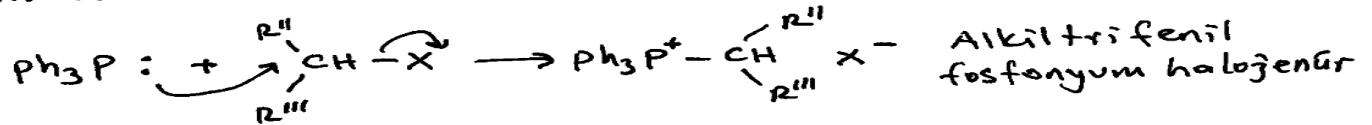


Hatırlatma: Wittig Reaksiyonu

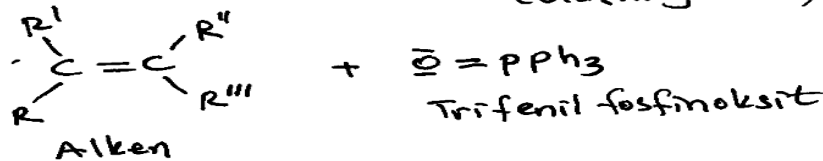
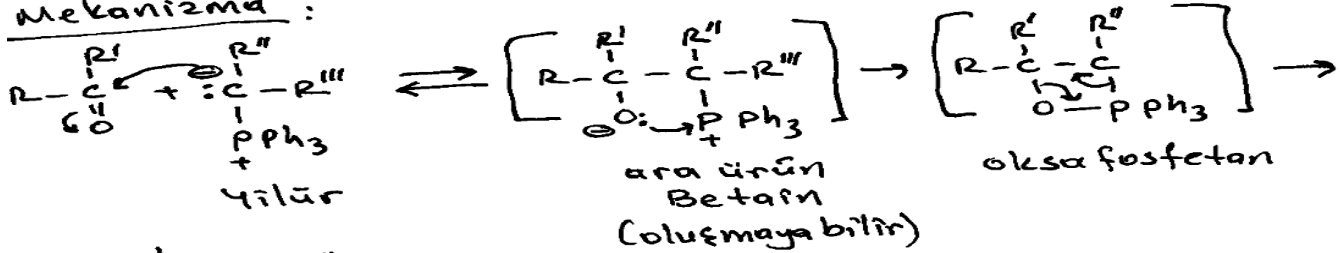
Aldehit ve Ketonlar, fosfor yitürlerle reaksiyona girerek alkenleri ve trifenilfosfin oksiti verir.



(Wittig, G. Bu reaksiyonu 1954'de keşfetti ve 1979'da bir ortakla birlikte Kimya Nobel ödülünü kazandı)



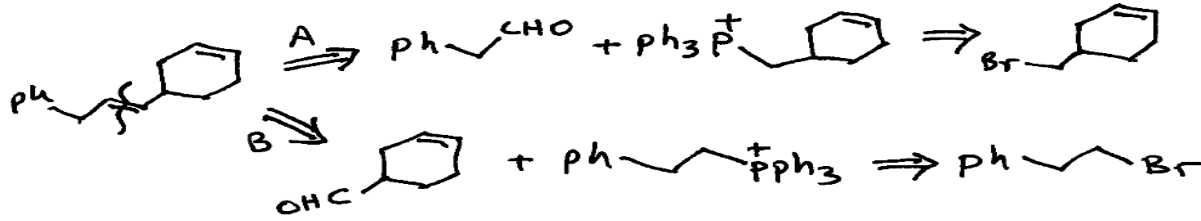
Mekanizma :



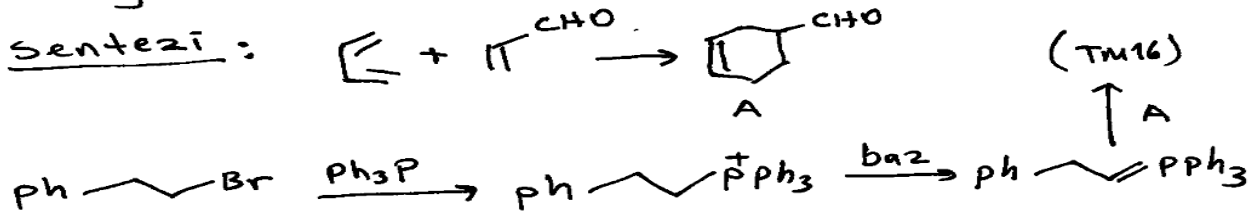
örnekler :

- c1ccccc1/C=C/c2ccccc2 (Tm16) molekülünün sentezini tasarlayınız.

Gözüm : Halka dışındaki çift bağ seçilerek parçalanır. Bu bize iki parça verecektir :



Başlangıç maddesi için B yolu, daha kabul edilebilirdir. Çünkü, halojen ve aldehit Diels-Alder reaksiyonu ile kolayca hazırlanabilir. A yolu da kullanılabilir ancak başlangıç maddeleri o kadar kolay hazırlanamaz.



5. ARIL KETONLARIN PARÇALANMASI

Wittig reaksiyonu, tek grup parçalanmalarında ikinci büyük öneme sahiptir. Birincisi, alkollerin Grignard reaktifleri ve karbonil bileşikler vermek üzere parçalanma-