

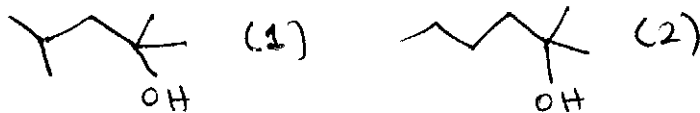
BÖLÜM 2

TEK GRUP PARÇALANMALARI (ONE GROUP DISCONNECTION)

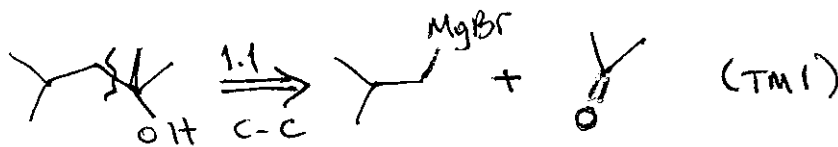
1. BASIT ALKOLLERİN PARÇALANMASI

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

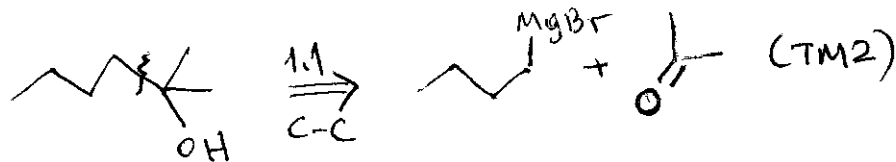
örnek;



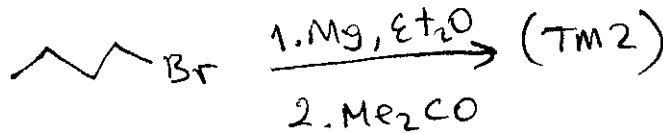
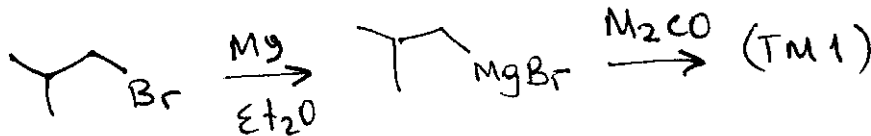
Analizleri :



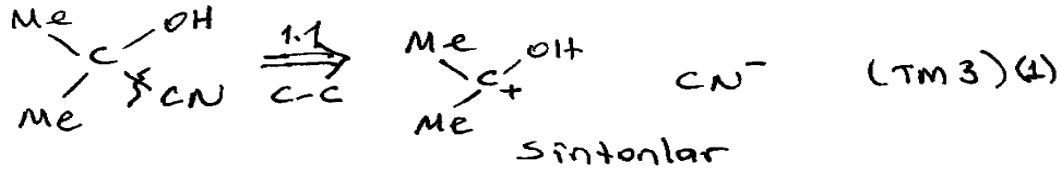
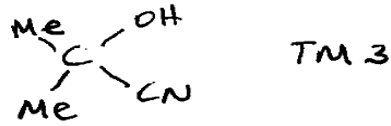
Sintonlor



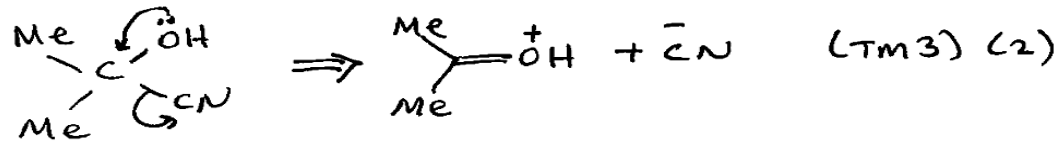
Sentezleri :



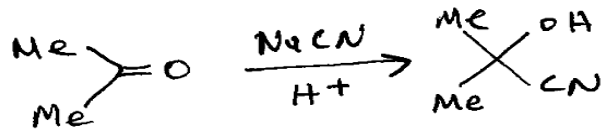
Aşağıdaki alkol için uygun parçalanmayı yapıp analiz edelim:



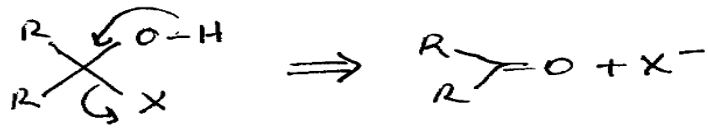
CN^- anyonu iyi bir anyon ve $\text{Me}_2\text{C}^+\text{OH}$ katyonu, oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri vasıtasıyla kararlı bir katyondur.



Bu iki parçalanma reaksiyonundan hangisi gerçek reaksiyondur?

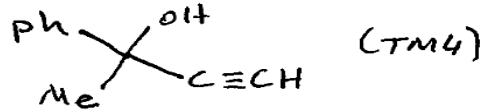


Yukarıdaki reaksiyona göre, bütün basit alkoller (TM 3) (2) dediği gibi parçalanmalıdır.

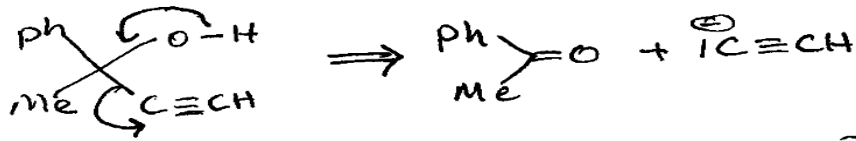


Kolay ayrılabilen kararlı bir süstitüent seçerek alkolü parçalayarak karbonil bileşirği elde edilir.

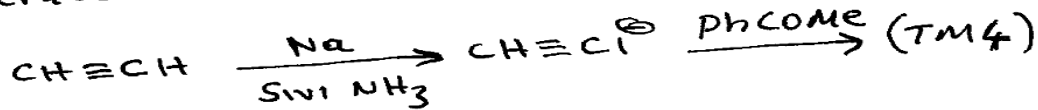
(TM4) için bir parçalanma öneriniz:



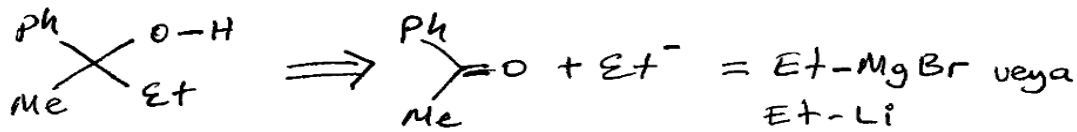
$\text{HC} \equiv \text{C}^-$ (asetilenür, asetilen anyonu) çok kararlı bir anyondur.



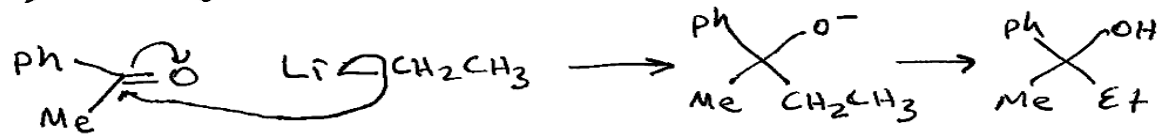
Gerçekteki sentez reaksiyonu nedir?



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

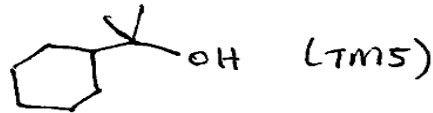


Gerçek reaksiyonu, bu ters parçalanma reaksiyona göre, EtLi'yi kullanarak mekanistik olarak yazalım:

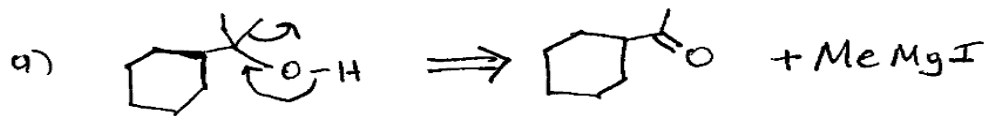


Bu reaksiyonda, alkil-lityumun synthon CH_3CH_2^- olarak nasıl hareket ettiğini görebiliriz. C-Li bağı kırılarak, elektronlar karbon atomu üzerinde kalmıştır.

(TMS) için bir parçalanma önerimiz:



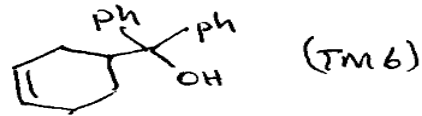
Gözüm: İki olasılıklı parçalanma mümkündür:



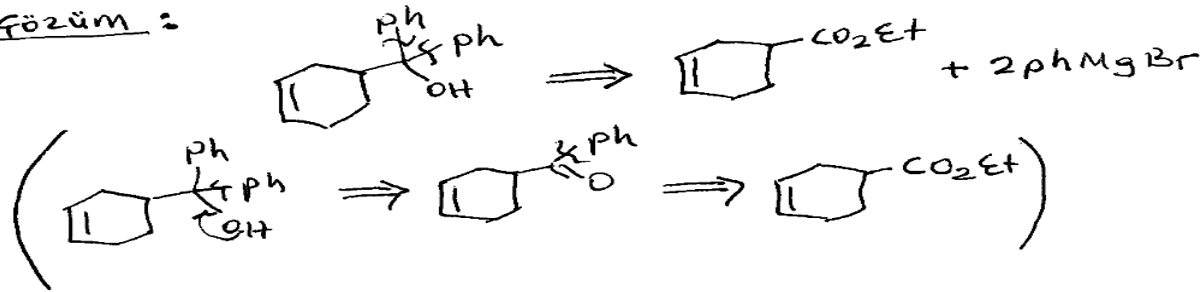
Bu her iki makul reaksiyon mekanizmalarından (b) tercih edilir. Çünkü, (b) yolu daha basittir.

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

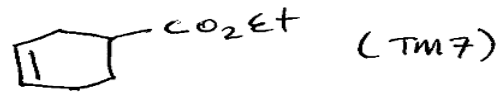
- (TM6)'yı nasıl elde edersiniz?



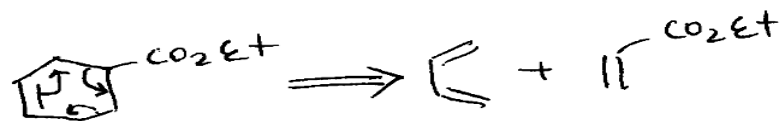
Çözüm :



- (TM7)'ye uygun şekilde parçalayınız.

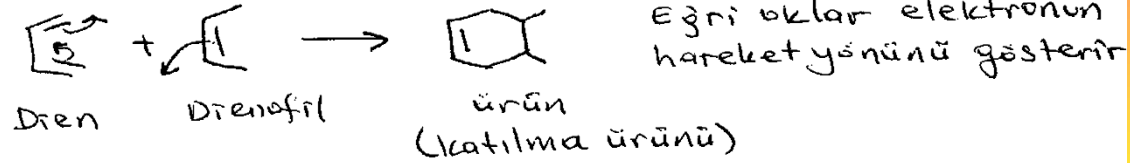


Çözüm :



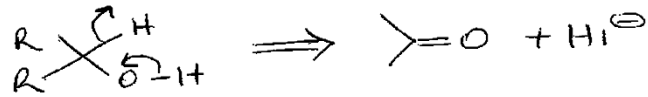
(TM7) altılı bir halkada çift bağ içerdiği için Diels-Alder parçalanmasını kullanabiliriz.

Hatırlatma: Diels-Alder reaksiyonlarında, olefinik bileşik (dienofil) üzerinde elektron çekici (burada CO_2Et) gruplar ve diendeki (\leftarrow) elektron verici gruplar reaksiyonu kolaylaştırır.



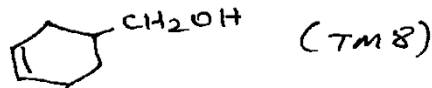
π bağları harcanarak (iki π bağı) iki yeni σ bağı oluşmuştur. σ bağlarının enerjisi π bağından daha büyük olduğundan, ürünün oluşumu için gerekli enerji sağlanır. Ancak, çoğu Diels-Alder reaksiyonu tersinirdir.

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

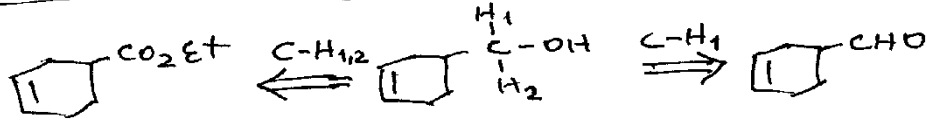


H^- synthon'unun, sentetik eşdeğeri hidroür verici NaBH_4 'dür/veya LiAlH_4 .

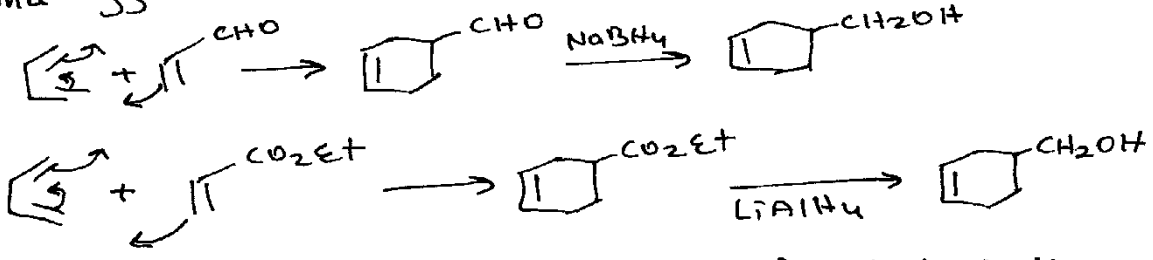
- (TM8)'i nasıl elde edersiniz.



Çözüm: Bir veya her iki hidrojen atomu uzaklaştırılır:



Boşlangıç maddesi için; tekrar Diels-Alder reaksiyonu uygulanır:

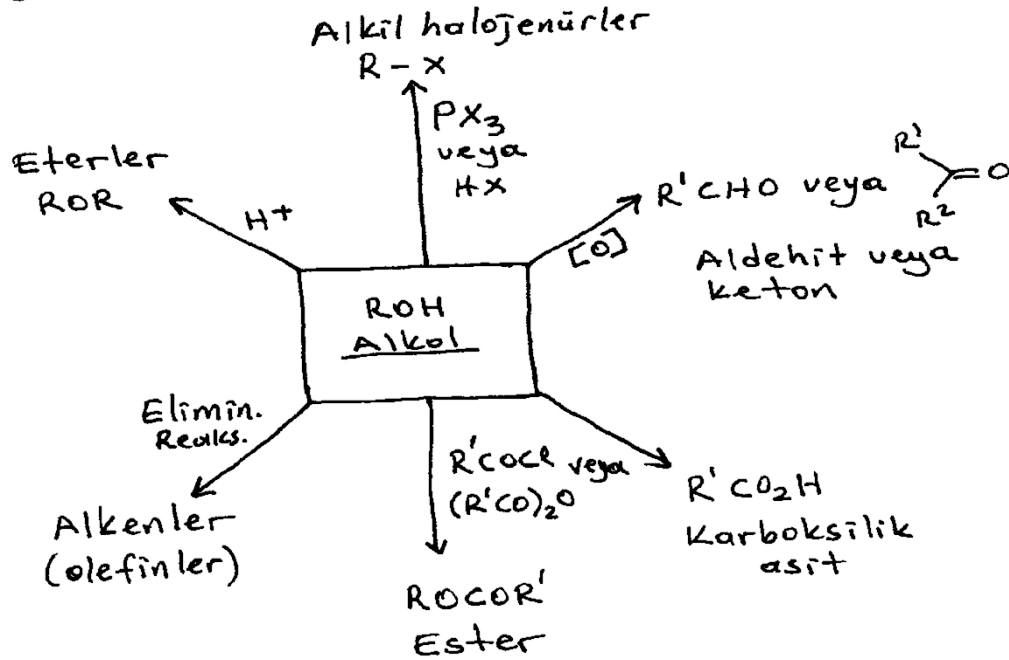


hatırlatma: NaBH_4 aldehiti (ve keton) alkole indirgeyebilir fakat esteri indirgeyemez. Halbuki LiAlH_4 , bütün karbonil bileşiklerini indirger. Her iki reaktif, izole bir çift bağı indirgeyemez.

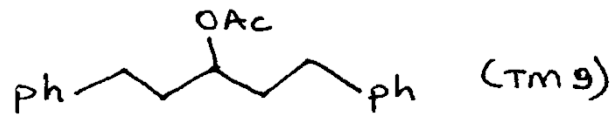
2. ALKOLLERDEN TÜRETİLMİŞ BİLEŞİKLER

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

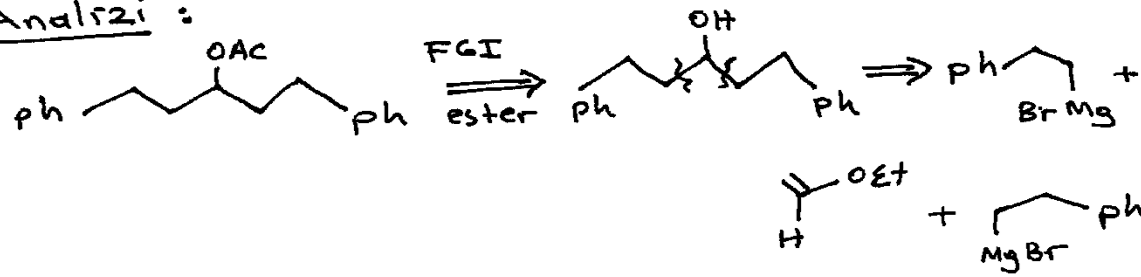
Alkoller; diğer bütün fonksiyonlu gruplara dönüştürülebilmesi, önemli parçalanmalar yoluyla sentezlerinin planlanabilmesi sebebiyle, sentezlerde "anahtar fonksiyonlu grup" rolü oynar. Aşağıdaki şekilde, FGI yoluyla alkolden elde edilen bileşikler görülmektedir:



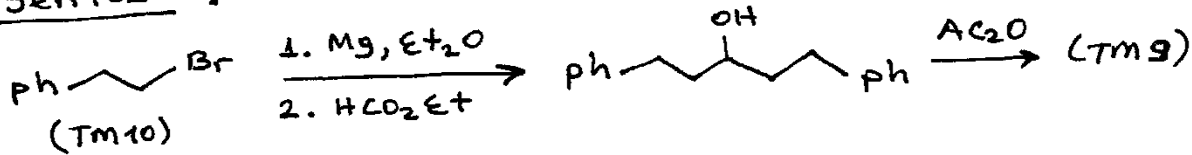
(TM9) bileşiğini nasıl yaparsınız, analiz ve sentezini planlayınız.



Analizi :

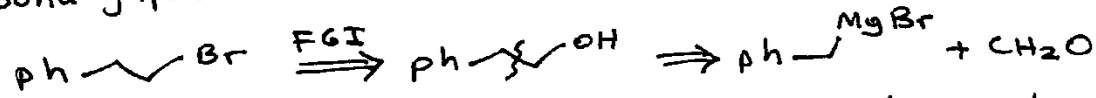


Sentezi :



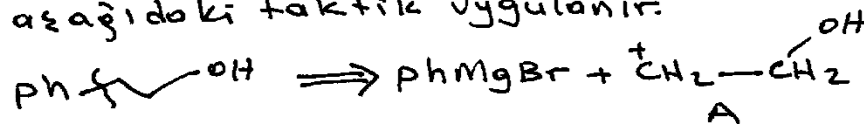
şimdi birazcık yukarıdaki sentezde kullanılan alkil halojenürün (Tm10) sentezini analiz edelim:

Bunu yapmak için en kolay yol;

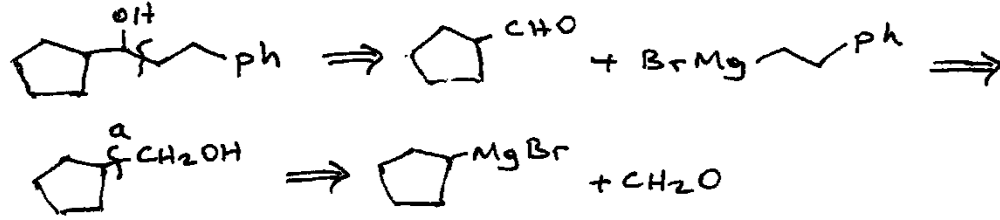


Ancak, bu yöntemde verim sadece %40 olarak bulunmuştur (J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3237).

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

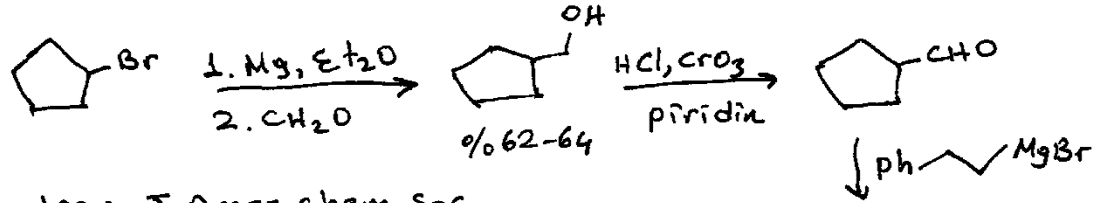


Analizi:



(a) parçalanması sonucu oluşan Grignard reaktifleri polimerleşmez.

Sentezi:



Sentez: J. Amer. Chem. Soc.,
1926, 48, 1080;

Tetrahedron Letters, 1975
2647

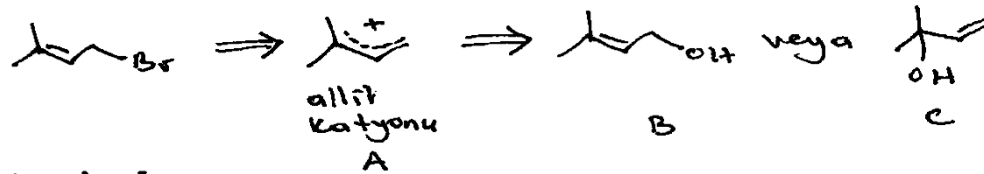
ve Robinson'un J. Chem. Soc., 1936, 80.'deki makalesinde tanımlanmıştır.

(TM 11)
"yüksek verim"

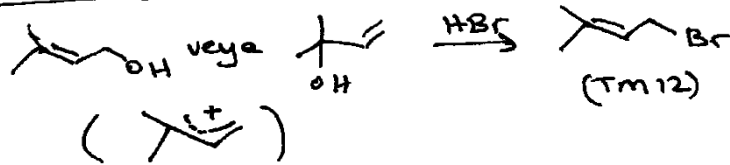
Soru 2: Aşağıda verilen alil bromür, göğüs parfümlerde ve tat/koku veren maddelerin (terpenler) sentezinde kullanılan önemli bir ara üründür. Tutarımını yapınız.



Analiz: öncü olarak, mümkün olan iki allilik alkol düşünülebilir mi?

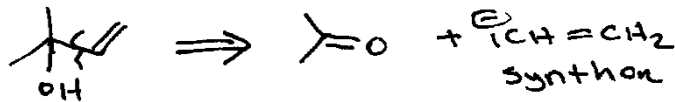


Sentezi:

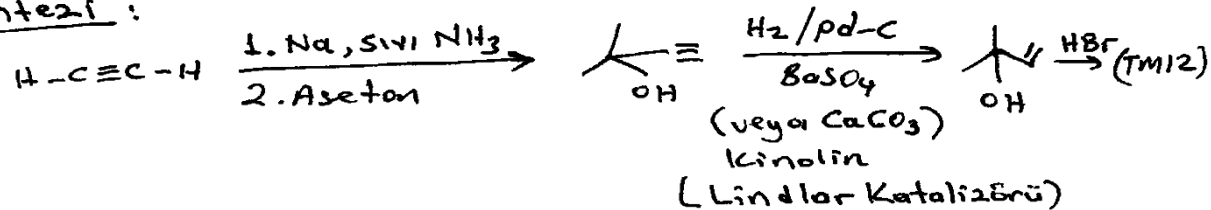


A katyonu Br^- ile daha az sübstitüe C atomu üzerinden tercihtir olarak reaksiyona girerek, daha çok sübstitüe olmuş çift bağın oluşmasını sağlar.

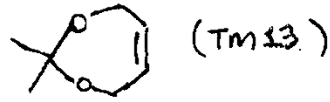
(12B) Analizi: vinil Grignard reaktifi ve formaldehitten elde edilebilir. Ancak, (12C) üzerinden asetilenür iyonunu synthon reaktifi olarak görmek daha kolaydır.



Sentezi:

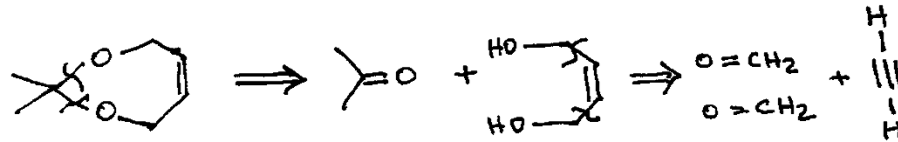


Soru 3 : Aşağıdaki molekül, Corey tarafından bir antitümör bileşiği olan "mayfansin" sentezinde kullanılmış bir ara üründür. Analiz ve sentezini düşününüz.

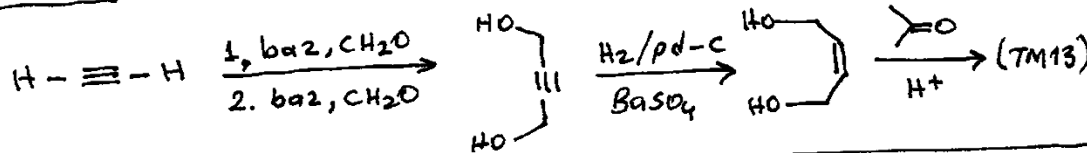


Çözüm : öncelikle molekülde hangi ana fonksiyonlu grup var buna karar vermeli daha sonra parçalanmayı yapmalıyız.

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

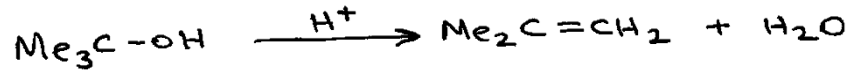


Sentezi (Tetrahedron letters, 1975, 2643):

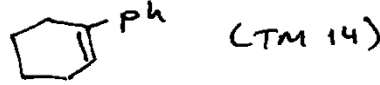


4. BASIT OLEFİNLERİN PARÇALANMASI

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

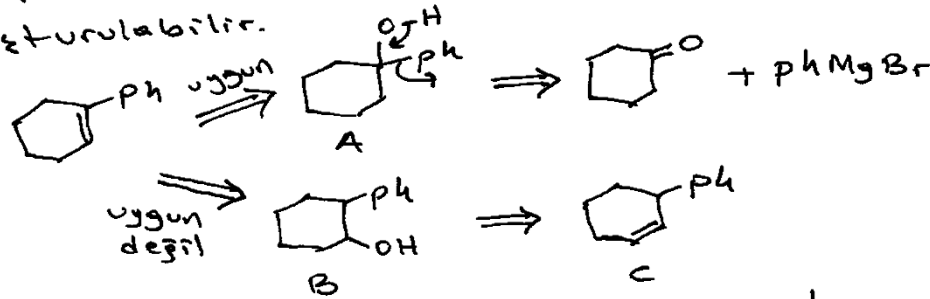


- Aşağıdaki bileşiğin sentezini nasıl yaparsınız?



Gözüm (Analizi):

Parçalanma için, hedef molekülünden iki farklı alkol oluşturulabilir.

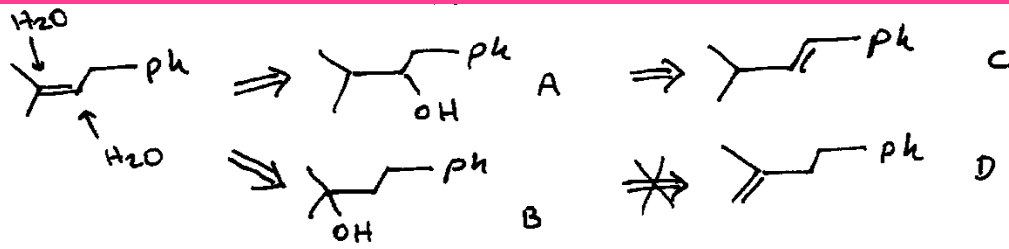


Analizi yaparken, hangi dehidratasyon yolunun uygun olup olmadığını göz önüne almamız gerekir. TM14 'de A sadece hedef molekülü verirken, B parçalanması C'yi vermektedir.

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

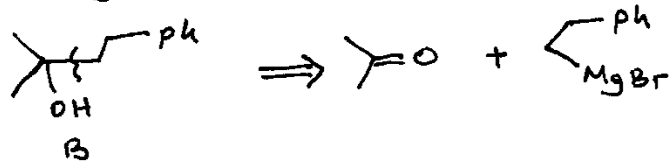
- (TM15) molekülünü nasıl yaparsınız?

(TM14)'de olduğu gibi çift bağın her iki tarafına (ayrı ayrı) su katılması ve daha sonra dehidratasyonları ile hedef moleküle ulaşılır.

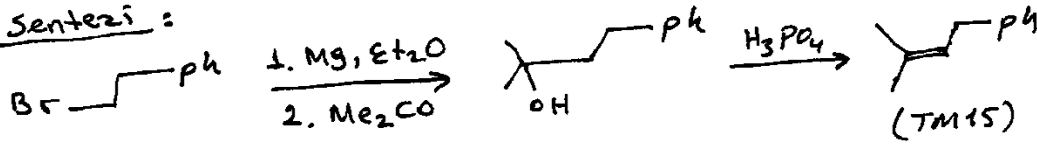


A'nın dehidratasyonu C'yi (konjüge alken) de verir, fakat B sadece (TM15)'i verir. D u4 alkeni (kararsız) hemen hemen hiç oluşmez.

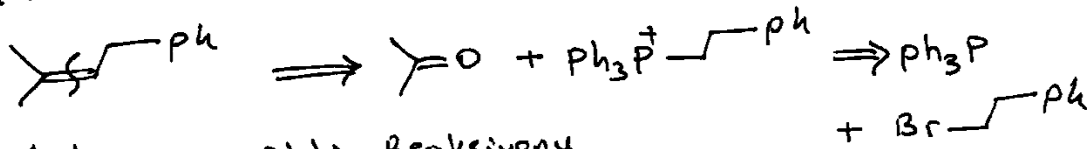
Buna göre, analizi ve sentezini yazalım:



Sentezi:

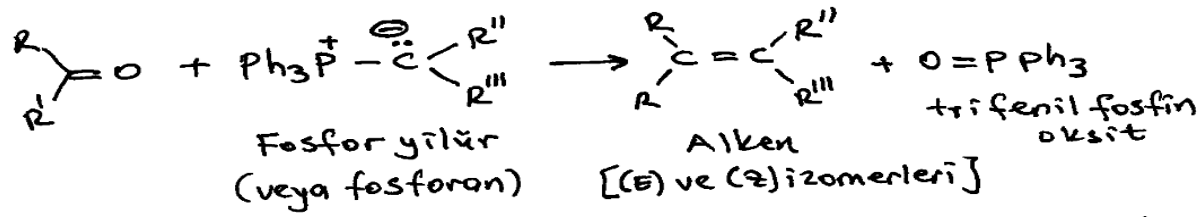


- Alken sentezi için alternatif bir yol, çift bağın parçalanmasına karşılık gelen "Wittig Reaksiyonudur"

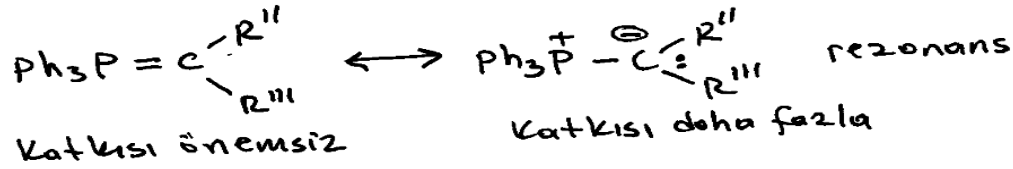
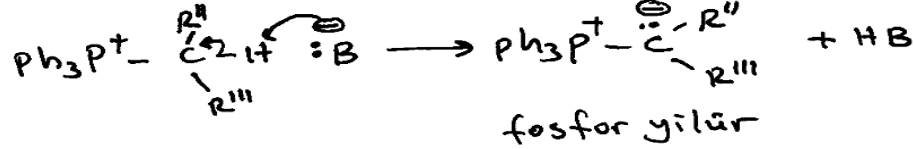
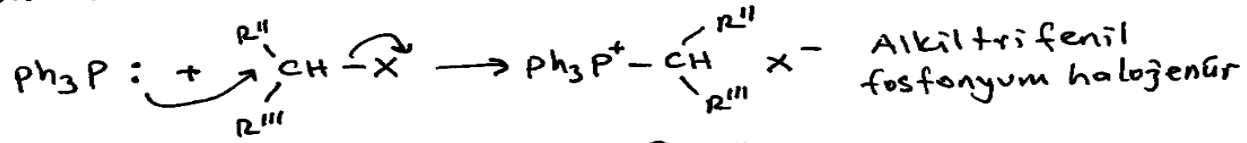


Hatırlatma: Wittig Reaksiyonu

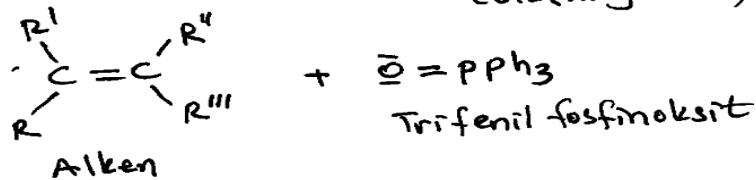
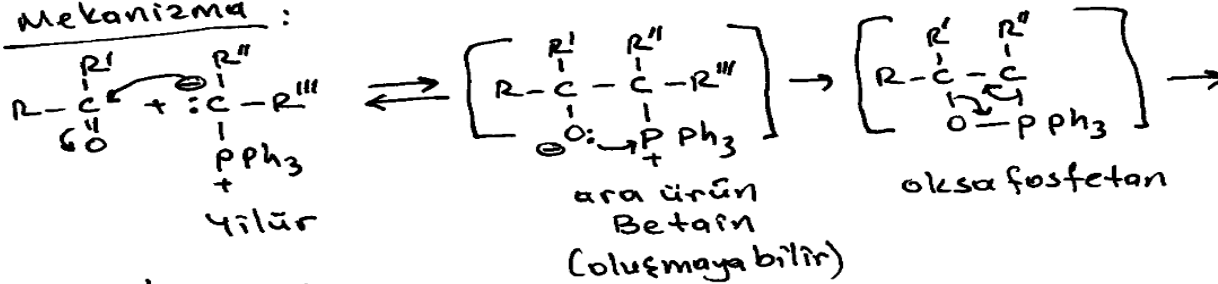
Aldehit ve Ketonlar, fosfor yitürlerle reaksiyona girerek alkenleri ve trifenilfosfin oksiti verir.



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



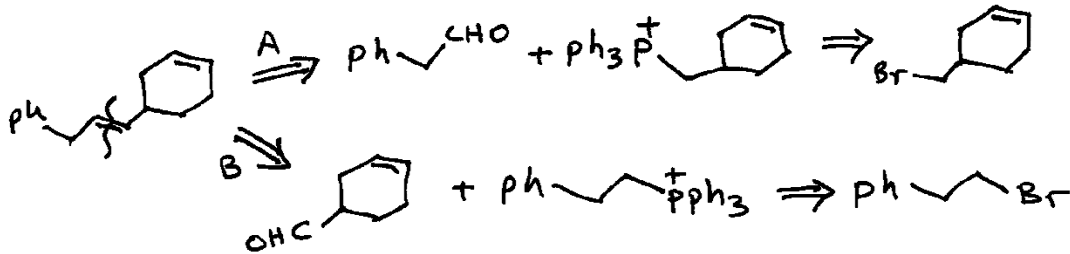
Mekanizma :



örnekler :

- c1ccc(cc1)/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 edilebilir. Çünkü, halojen ve aldehit Diels-Alder reaksiyonu ile kolayca hazırlanabilir. A yolu da kullanılabilir ancak başlangıç maddeleri o kadar kolay hazırlanamaz.

