

ORGANİK KİMYADA ÖNEMLİ SİKLOADİSYONLAR

Yunus AKÇAMUR

E.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

ÖZET

Sikloadisyonlar, organik kimyada karboksiklik ya da heterosiklik sistemleri veren reaksiyonlardır. Halkanın yapı taşı olan karbon veya hetero atomların adedine göre, 2+1-, 2+2-, 2+3- ve 2+4-sikloadisyonlar olarak sınıflandırılırlar.

Bu makalede organik kimyada çok önemli olan bu reaksiyonlar, mekanizmaları ile birlikte açıklanmaktadır.

DIE WICHTIGEN CYCLOADDITIONEN IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

ZUSAMMENFASSUNG

Cycloadditionen sind solche Reaktionen, die die carbocyclischen- oder heterocyclischen Systeme geben. Je nach Anzahl der Kohlenstoff- oder Heteroatome der Ringbausteine unterscheidet man zwischen 2+1-, 2+2-, 2+3- und 2+4- Cyloadditionen.

Diese Reaktionen, die die wichtigsten Reaktionstypen der organischen chemie gebildet haben, wurden hier mit den Mechanismen beschrieben.

1- GİRİŞ

Sikloadisyon reaksiyonları, bir cins katılma reaksiyonlarıdır. Eğer katılma reaksiyonları sonunda siklik (halkalı) sistemler oluşuyorsa, sikloadisyonlar söz konusu olur. Katılan moleküller ayrı ayrı olabileceği gibi, birbirinin aynı da olabilir. Eğer aynı iki molekül birbirine katılarak siklik bir yapı oluşturuyorsa, siklodimerizasyon ikiden fazla olması halinde de siklooligomerizasyondan bahsedilir. Gerek siklodimerleşme ve gerekse siklooligomerleşme olsun tüm sikloadisyonlar sonunda, karbosiklik ya da heterosiklik üçlü, dörtlü, beşli, altılı ve daha

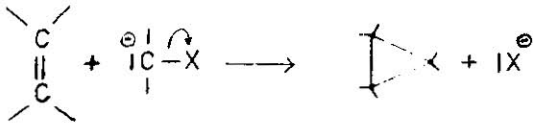
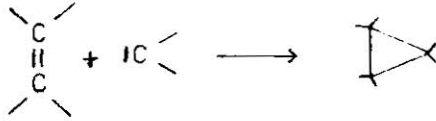
fazla halkalı çeşitli bileşikler elde edilir. Bu reaksiyonlar, genel olarak 2+1-, 2+2-, 2+3- ve 2+4-sikloadisyonlar olarak ayrılırlar.

2- SİKLOADİSYON REAKSİYON TÜRLERİ

2.1- 2+1 SİKLOADİSYONLAR

2.1.1- Siklopropan halkalarının oluşması [1,2,3] :

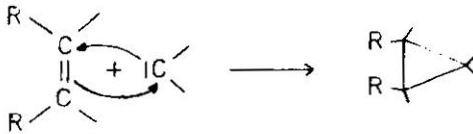
Bu halkalar alkenlerin karbenlerle veya kararlı olmayan karban iyonları ile adisyonu sonucunda teşekkül ederler.



Karbenin cinsine göre (singulett, triplett veya diazometan) üç mekanizma düşünülür:

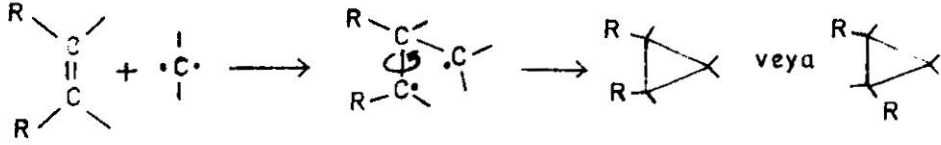
a) Singulett-karbenin adisyonu:

Reaksiyon bir kademede meydana gelir ve stereoizomeri gösterir.



b) Triplett-karbenin adisyonu:

Reaksiyon iki basamakta oluşur ve stereo izomer göstermez.



c) Diazoalkanların adisyonu:

ürün, stereo izomer gösterir.

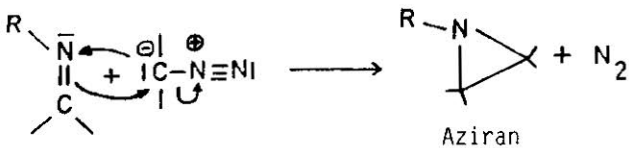


Bu türde, halka genişlemesi ile sonuçlanan reaksiyonlar da vardır:

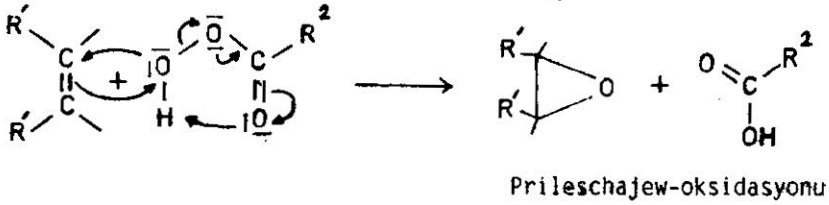


2.1.2- Heterosiklik üçlü halkaların teşekkülü:

Siklopropan halkalarının oluşumundaki gibi, aldehit, keton veya azo-
metinlere karbenler ya da kararsız karbon iyonlarının adisyonu neti-
cesinde meydana gelir. Bu takdirde, Oksiran'lar ve Aziran'lar teşek-
kül eder.

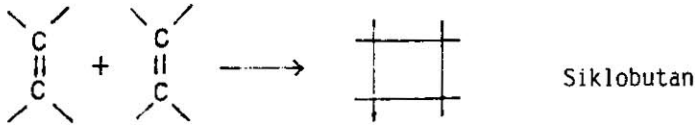


Alkenlerin perasidlerle epoksidasyonu (Prileschajew-oksidadasyonu) da 2+1-sikloadisyona örnektir.

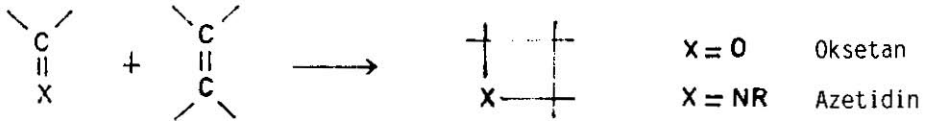


2.2- 2+2-SIKLOADİSYONLAR

Alkenlerin dimerizasyonu ile siklobutan türevleri teşekkül edebilir. Bu reaksiyonu 2+2-sikloadisyonu olarak tanıır [4] .

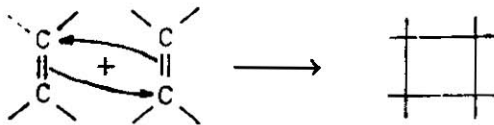


Eğer yukarıdaki alken karbonlarından biri yerine X ile gösterilen heteroatom gelecek olursa, dörtlü heterosiklik sistem oluşur.

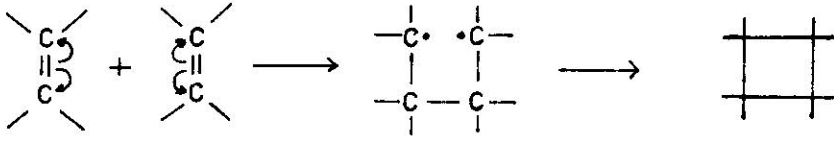


2.2.1- Düşünölen mekanizmalar [4] :

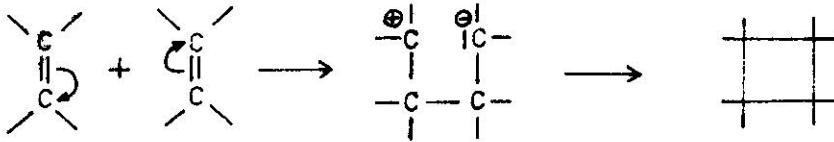
a) Synchron mekanizma



b) Diradikal mekanizma



c) Zwitter iyon mekanizması

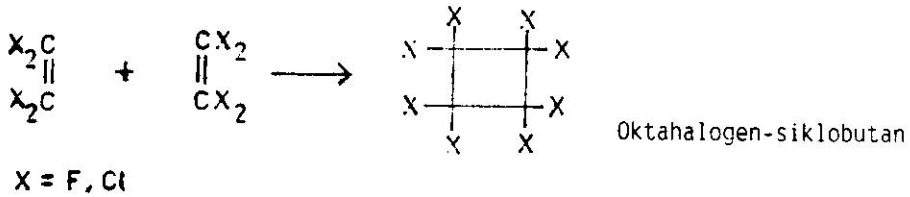


Sikloadisyon fotokimyasal olarak yürümediği takdirde, Woodward-Hoffmann kuralına göre, synchron-mekanizma ihtimal dahilinde değildir.

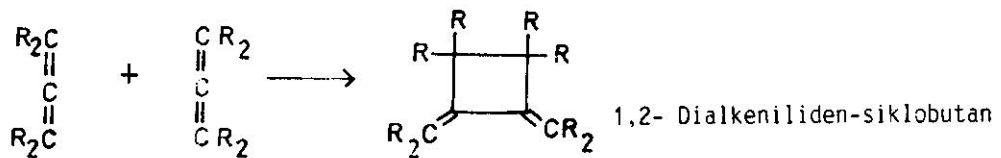
2.2.2- Siklobutan halkalarının teşekkülü:

Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi, alkenlerin 2+2-sikloadisyonları oldukça çeşitlidir:

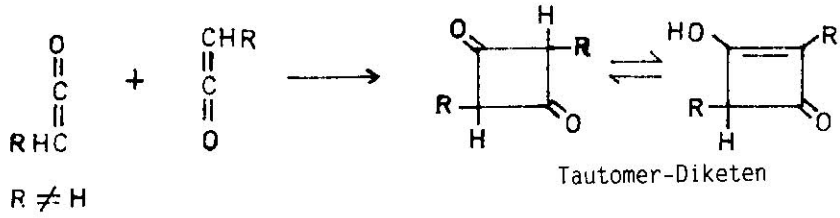
a) Tetrahalogenetilenlerin dimerizasyonu:



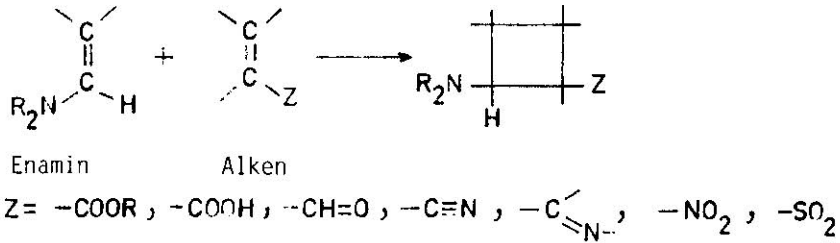
b) Allenlerin dimerizasyonu:



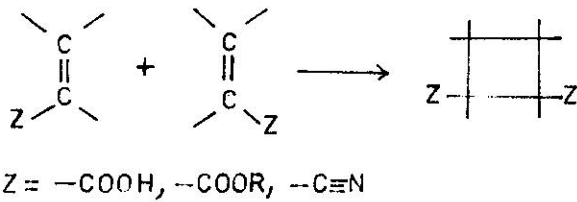
c) Ketenlerin dimerizasyonu:



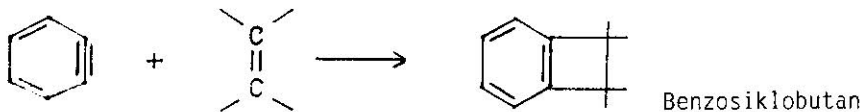
d) Aktifleştirilmiş alkenlere enaminlerin adisyonu:



e) Aktif alkenlerin dimerizasyonu:



Alkenlerin alkinlere sikloadisyonu, siklobuteni verir. Fakat bu reaksiyon, ara basamak ürünü olan dehidrobenzen üzerinden yürür.

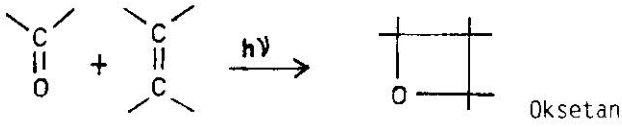


Siklobutadien türevleri üzerindeki sikloadisyonlar, şimdiye kadar neticesiz kalmıştır. Ancak siklobutadien, alkin-oligomerleşmesi esnasında ara basamakta olduğu düşünülmektedir.

2.2.3- Heterosiklik dörtlü halkaların teşekkülü:

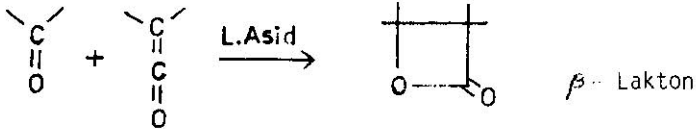
Oksetanlar:

Aldehit veya ketonların tercihen fluorlandırılmış alkenlerle,UV-ışık altında, 2+2-sikloadisyonu ile meydana gelirler:



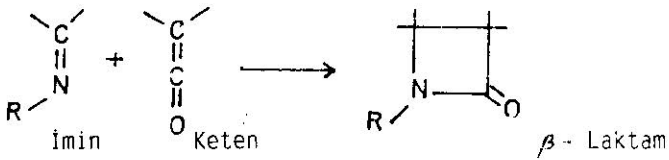
β- Laktonlar:

Aldehit veya ketonların, Lewis-asidleri eşliğinde, ketenlerle 2+2-sikloadisyonundan oluşurlar:



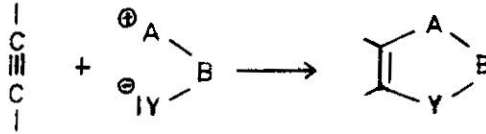
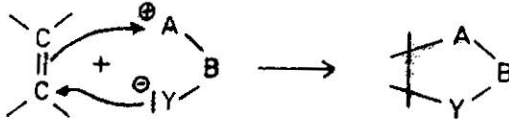
β- Laktamlar:

İminlerin ketenlerle 2+2-sikloadisyonu neticesinde meydana gelirler:

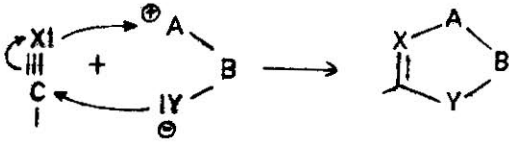
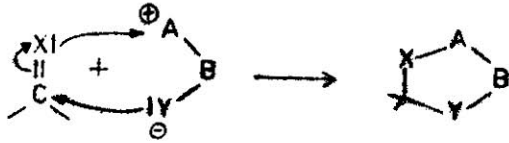


2.3- 2+3 SIKLOADİSYONLAR

Bir 1,3-dipolün ($A-B-YI$), bir alken veya alkine adisyonu, beşli heterosiklik bileşikler verir [5,6,7]. Alken ya da alkine 1,3-dipolarofil denir.



Ayrıca, iki veya üçlü bağlı CX tipindeki bileşiklerde, aynı şekilde reaksiyon verirler:

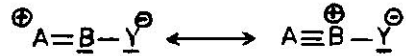


Bu reaksiyonlar, 2+3-sikloadisyonlar veya 1,3-dipolar sikloadisyonlar olarak tanınırlar ve muhtemelen synchron mekanizmaya göre yürürler. Tabii, yukarıda bahsedilen diğer mekanizmalar da düşünülebilir. 1,3-dipolar sikloadisyonlar, stereo izomeri gösteren cis-adisyonlardır.

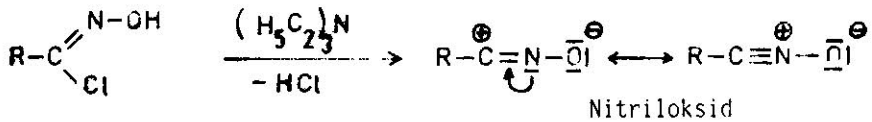
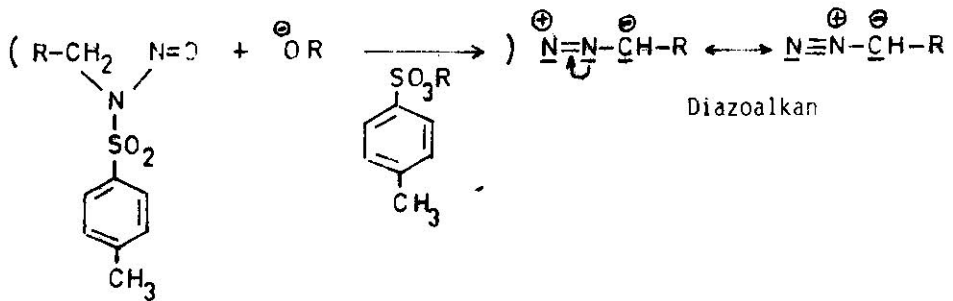
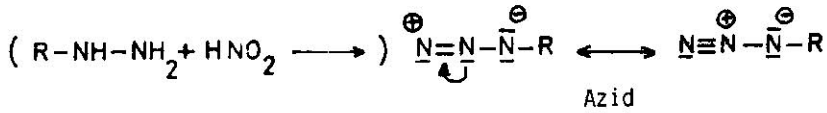
Örnekler:

1,3-dipoller iki çeşittir [8].

Birinci türde, aşağıdaki mezomer sınır formülünde görüldüğü gibi, elektrofil atom A iki ve üç bağ ile bağlıdır.

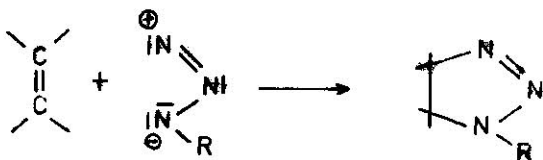


Azidler, diazoalkanlar ve nitriloksidler, bu cins 1,3-dipollerdir.

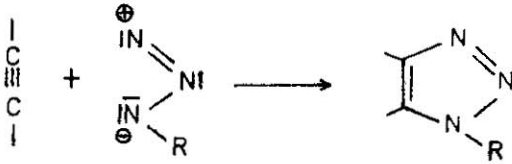


Bu 1,3-dipoller ile aşağıdaki heterosiklik sentezleri yapmak mümkündür. Örnek olarak:

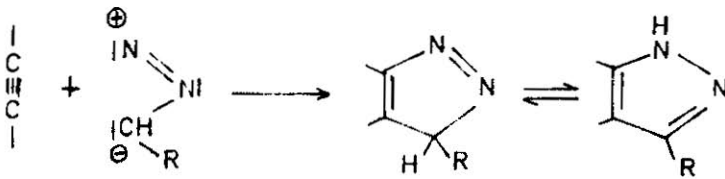
a) Alkenler ve azidlerden 1,2,3-Triazolinler;



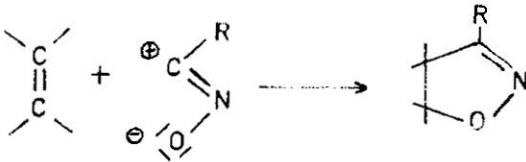
b) Alkinler ve azidlerden 1,2,3-Triazoller;



c) Alkinler ve diazoalkanlardan Pirazoller;



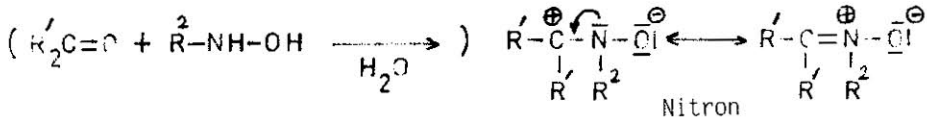
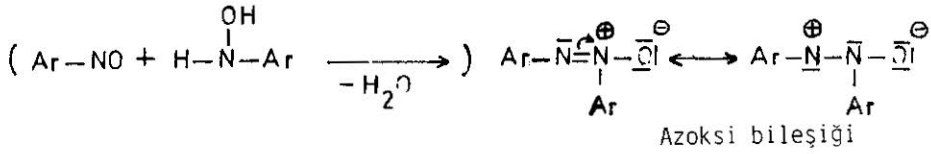
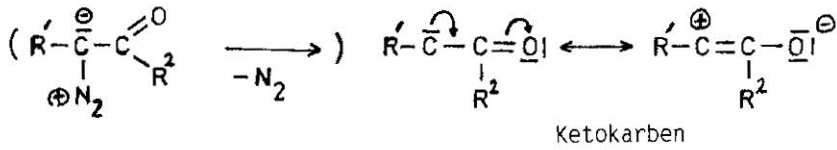
d) Alkenler ve nitriloksidlerden izoksazoller gösterilebilir.



ikinci türde, aşağıdaki mezomer sınır formülünde görüldüğü gibi, elektrofil atom A tek ve çift bağ ile bağlıdır.

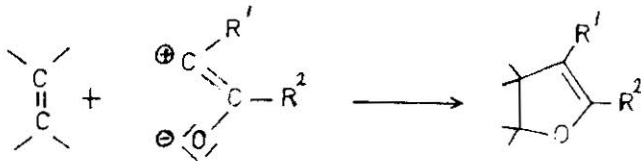


Ketokarbenler, azoksi bileşikleri ve nitronlar bu tip 1,3-dipollerdir.

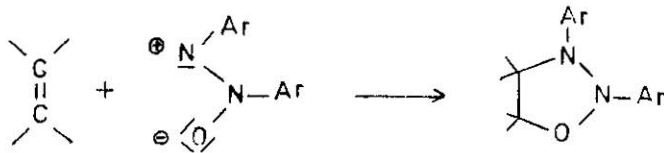


Bu tür 1,3-dipollerle aşağıdaki reaksiyonlar mümkün olur:

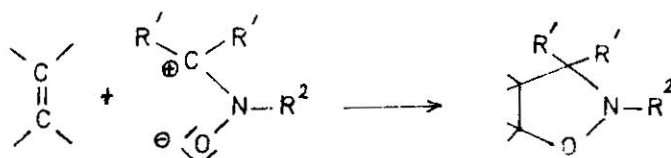
a) Alken ve ketokorbenlerden 2,3-Dihidrofuran;



b) Alken ve azoksi bileşiklerden 1,2,3-Oksadiazol;

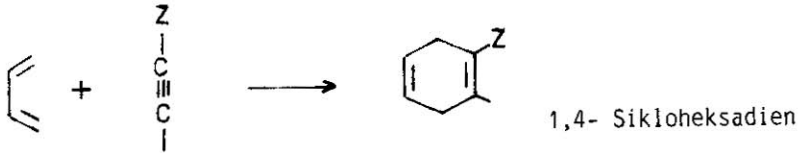
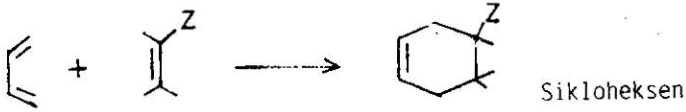


c) Alken ve nitronlardan izoksazolidin gibi.

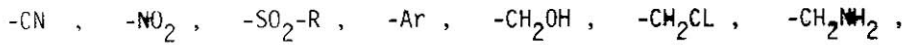


2.4- 2+4-SİKLOADİSYONLAR

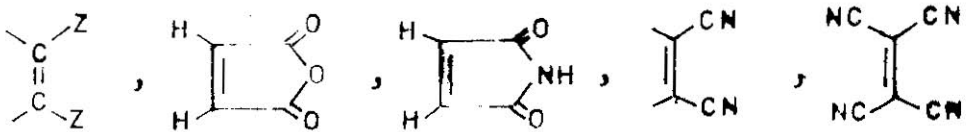
2+4-Sikloadisyonlar, Diels-Alder reaksiyonları olarak tanınır. Mümkün mertebe aktifleştirilmiş bir alken veya alkin (dienofil), bir 1,4-Dien ile sikloheksen veya 1,4-Sikloheksadien halkalarını vermek üzere katılma yapar [9,10,11,12,13,14,15].



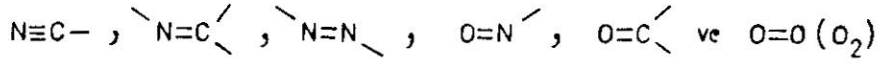
Dienofile aktiflik kazandıran gruplar şunlardır:



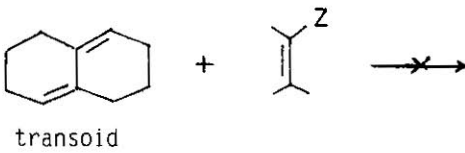
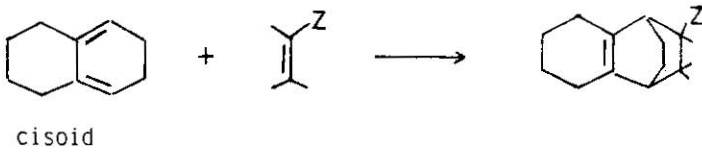
Aktif olan başlıca dienofiller ise aşağıda görülmektedir:



iki veya üçlü CX tipi bağlar da dienofildir:



Diende aktifleştirici grupların bulunması gerekmez. Yalnız transoid konformasyona sahip çiftte bağların bulunması, 2+4-sikloadisyonunu engeller.



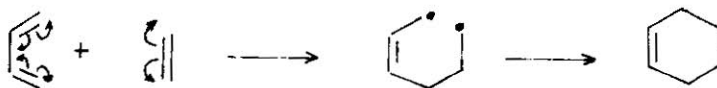
2.4.1- Mekanizmalar

Üç mekanizma mümkündür:

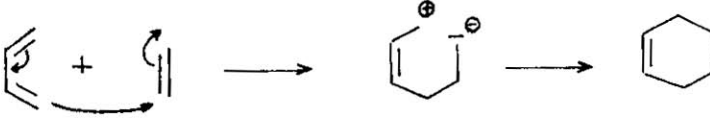
a) Çok merkezli mekanizma



b) Diradikal mekanizma



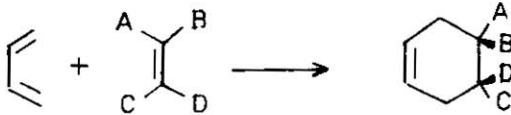
c) Zwitter iyon mekanizması:



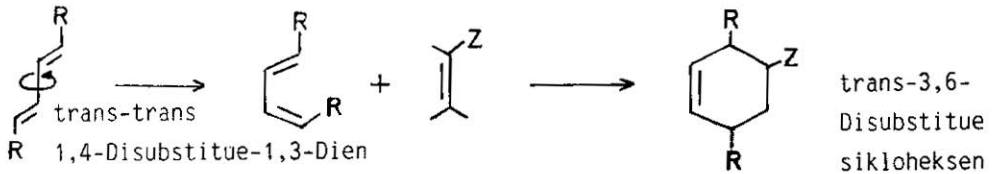
Bu mekanizmalardan çok merkezli ve diradikal mekanizma hakkında, gerek deneysel ve gerekse teorik dayanaklar vardır [12].

2.4.2- Yönelimler

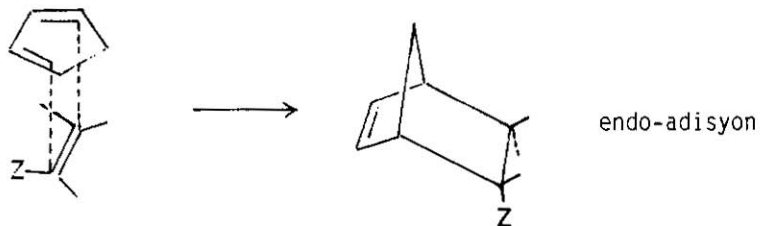
a) Substitue alken cis-şeklinde ise sikloheksen türevi de cis-şeklinindedir.

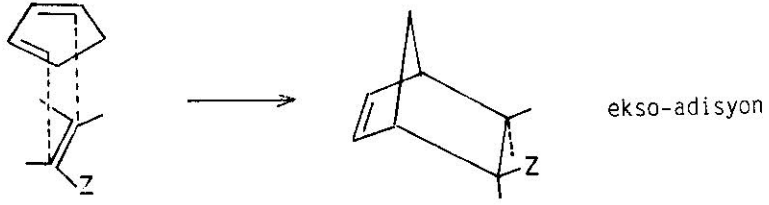


b) Stereo-izomerlik 1,3-dien ile de yakından ilgilidir.



c) Dien siklik bir dien, dienfil de asimetrik substitue olmuş ise, dienofilin Z substituenti 1,3-Sikloalkadien π bağının altında (endo - adisyon) veya üstünde (ekso-adisyon) bulunabilir:



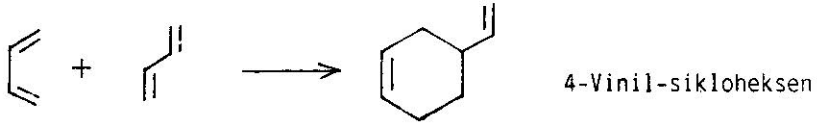


Çoğu kez endo- ve ekso-ürün karışık halde izole edilirse de, esas ürün daha ziyade endodur.

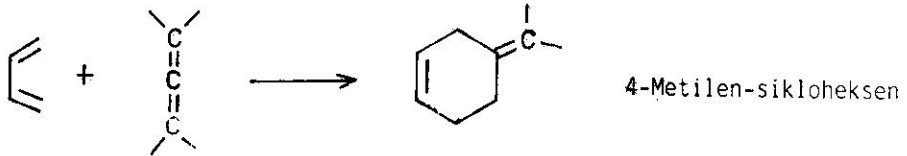
Örnekler

2.4.3- Dienofil olarak iki veya üçlü C-C bağları.

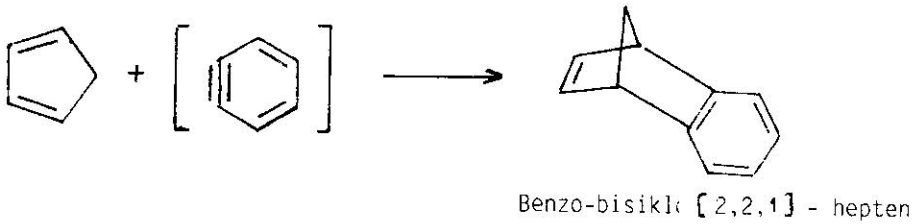
a) Dienofil, 1,3-dien olduğunda:



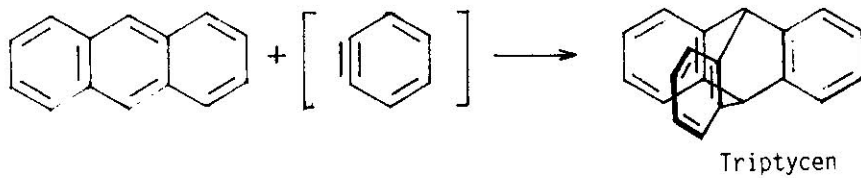
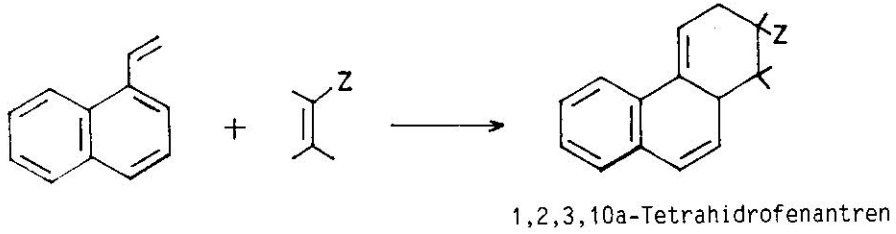
b) Dienofil, allenler olduğunda:



c) Dienofil, dehidrobenzen olduğunda:



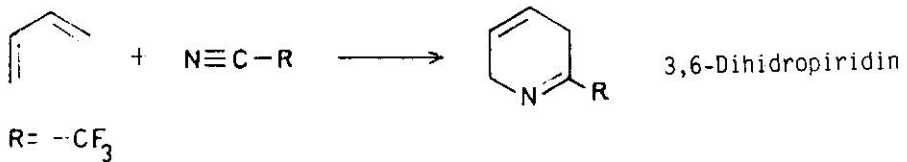
d) Aromatların dien-reaktifliği:



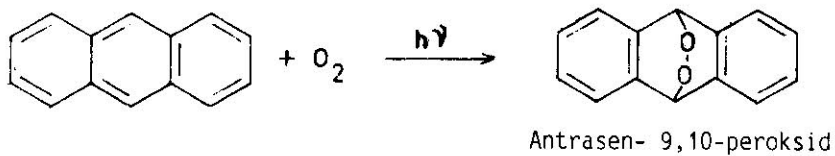
Buna karşılık saf benzoid aromatlar, sikloadisyon göstermezler.

2.4.4- Dienofil olarak iki veya üçlü bağlı CX ve XX tipi bileşikler.

a) Dienofil olarak nitriller:



b) Dienofil olarak oksijen (fotooksidasyon):



3- SONUÇ

Sikloadisyon reaksiyonları, çeşitli karbosiklik veya heterosiklik bileşiklerin elde edilmesi yönünden, organik kimyada önem taşır. Görüldüğü gibi, bu reaksiyonlardan 2+1 sikloadisyonlarda, karbon atomunun (singulett veya triplett) durumu etkin bir rol oynamasına rağmen, 2+2-sikloadisyonlarda böyle bir durum yoktur. 2+2-Sikloadisyonlar, daha ziyade siklodimerizasyon reaksiyonlarıdır. 2+3-sikloadisyonlar için, 1,3-dipollere ihtiyaç olduğu görülmektedir. 2+4-sikloadisyonlarda, dien ve dienofilin durumu önemlidir. Dienofilin aktif gruplar ihtiva etmesi halinde, reaksiyonlar daha iyi bir şekilde yürürler. Günümüzde ise yedili halka sistemlerinin sentezlerini hedef alan sikloadisyonlar, önem kazanmaktadır.

KAYNAKLAR

- 1- Graham Solomons T.W., Organic Chemistry, S.362 (1980)
- 2- Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 181,360 (1981)
- 3- Bethell, in Mc Manus, Organic Reaktive Intermediates, pp.101-103, Academic Press, Inc., New York (1973)
- 4- March J.,Advanced Organic Chemistry, S.777-788 (1977).
- 5- Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S.700 (1981).
- 6- Huisgen R.,1,3-Dipolare Cycloadditionen, Angew.Chem. 75,604 (1962).
- 7- Huisgen R.,Helv.chim.Acta, 50, 2421 (1967).
- 8- March J.,Advanced Organic Chemistry, S.758-760 (1977).
- 9- Fieser L.F.,Fieser M.,Lehrbuch der organischen Chemie,S.322-324 (1954).
- 10- Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, S.299-302 (1973).
- 11- Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S.315-319 (1981).
- 12- March J.,Advanced Organic Chemistry, S.761-777 (1977).
- 13- Akçamur Y., İst.Üniv.Fen Fak. Doçentlik Tezi, (1979).
- 14- Kollenz G. und Akçamur Y.,İst.Üniv.Fen Fak.Mec.Seri C,46,59-74 (1981).
- 15- Kollenz G.,Igel H und Ziegler E,Monatsh-Chemie, 103, 450-459 (1972).