

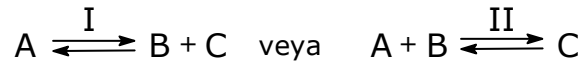
3. KİMYASAL KİNETİK VE TEPKİME MEKANİZMALARI

Kimyanın tepkime hızıyla ilgilenen alanına kimyasal kinetik adı verilir. Tepkimeyi istediğimiz gibi yönlendirmek için başlangıçtan ürüne giderken hangi basamakların olduğunu, hangi ürünlerin olabileceğini bilmemiz gerekir. Ara ürünlerin niteliğini, sayısını, oluşan ve kopan bağları bilmek gerekir. İşte tüm bunlar için, öncelikle tepkimenin olup olmayacağına bakmamız gerekir.

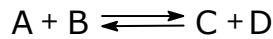
Tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki enerji ilişkisini, serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi olarak aşağıdaki şekilde verebiliriz.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Bir tepkimede ΔS 'nin etkin olabilmesi için, tepkimeye girenlerle çıkanlar arasında aşağıdaki gibi mol farkı olmalıdır.



Tepkimede çıkış maddeleri ve ürünler aşağıdaki gibi aynı mol sayıda olup, girenler ve çözücü polar değilse, ΔS çok küçük olur ve $T\Delta S$ terimi ihmal edilebilir. $\Delta G = \Delta H$ denilerek işlem yapılır.



Tepkime I ve II deki gibi ise, $T\Delta S$ de dikkate alınarak ΔG lere bakmak gerekir.

$\Delta G < 0$ ise tepkime kendiliğinden gerçekleşir. Bu şartların gerçekleşmesi için; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

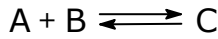
a) ΔH eksi, ΔS artı durumunda T arttıkça denge sağa kayar ve daha çok ürün meydana gelir. $\Delta H -$, $\Delta S +$ ise $T \uparrow$

b) ΔH artı, ΔS artı durumunda T arttıkça denge sağa kayar, yani yüksek sıcaklıklarda tepkime gerçekleşir. $\Delta H +$ ve $\Delta S +$ ise $T \uparrow$

c) ΔH eksi, ΔS eksi durumunda, $T\Delta S$ artı olacağından, tepkime düşük sıcaklıkta ürüne, yüksek sıcaklıkta ise geriye doğru gider. $\Delta H -$, $\Delta S -$ ise $T \downarrow$

ΔG (-) ise tepkimenin uygulamada olup olmayacağı tepkime hızına bağlıdır. Tepkimenin mekanizmasını bilirsek; tepkime hızını ve verimi artırıcı önlemler alabiliriz.

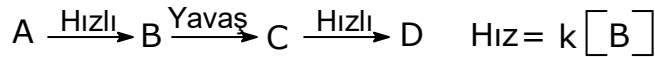
Kimyasal kinetik tepkime hızının ne olduğunu, bu hızı etkileyen etkenlerin neler ve tepkime şeklinin nasıl olduğu konuları ile uğraşır. Hangi etkenlerin tepkimeyi nasıl etkilediği bilinirse; derişim, sıcaklık, çözücü gibi değişkenler öyle seçilir ki, istenilen tepkime hâkim olur.



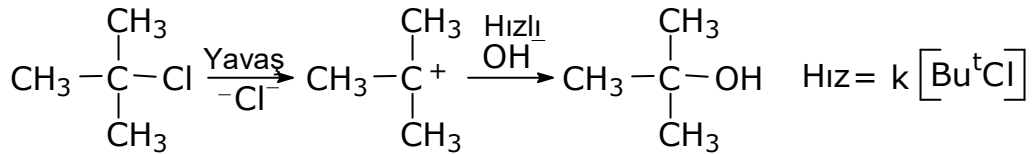
Tepkimesinin hızı,

$$\text{Hız} = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad \text{şeklinde yazılabilir.}$$

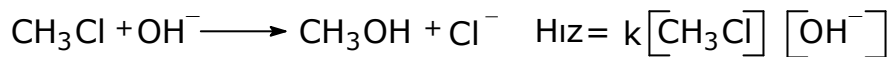
Tepkime aşağıdaki gibi iki aşamada yürüyor ise hız, aşağıdaki gibi yavaş basamağa bağlıdır.



Ter-Bütil klorürden ter-bütil alkol oluşum tepkimesi iki basamak üzerinden yürümekte olup, bazın hız üzerine etkisi yoktur. Hız üzerine sadece ter-bütil klorür derişiminin etkisi vardır.



Metil klorürün metil alkol oluşturma tepkimesi ise tek adımlı tepkime olup, bazın da hız üzerine etkisi bulunmaktadır.



3.1. Hız Sabitleri Kuramı

Hız sabiti her tepkime için özel bir değer olup, çok basamaklı tepkimede her basamak için kendine özgü hız sabiti bulunmaktadır. Hız sabitlerini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Çarpışma ve geçiş durumu kuramı.

a) Çarpışma kuramı: Gazların kinetik kuramından çıkarılmış olup, kurama göre, kimyasal tepkime yeterli enerjiye sahip moleküllerin veya iyonların uygun yönde çarpışması ile gerçekleşir. Öyleyse bir tepkimenin hız sabiti, birim zamanda etkili çarpışma sayısına bağlıdır.

$$k = p z e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

P=Yönlenme etkisi (hacim etkisi), parçacıkların geometrisine ve tepkimenin çeşidine bağlıdır. Tepkime için gerekli yönlenme ile çarpışan taneciklerin sayısının, yeterli enerjili çarpışan taneciklerin sayısına oranıdır.

z= Birim zamanda çarpışma sayısı, maddelerin sayısına yani derişim veya basıncına, büyüklüğüne ve hızına bağlıdır.

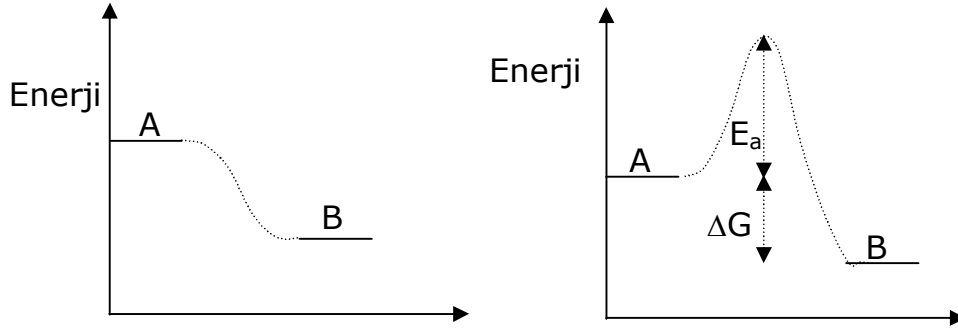
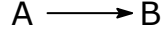
$e^{-E_a/RT}$ =Enerji etkisi, tepkime hızını belirleyen en büyük etkidir. Yeterli enerjideki çarpışma sayısının toplam çarpışmaya oranı olarak tanımlanır ve E_a 'ya bağlıdır. Üstel ifadede yer alan değişkenlerde küçük değişiklikler büyük değişmelere yol açarlar. Örneğin: $E_a=5$ kcal/mol ise hızı %50, 10 kcal/mol ise hızı %100 ve 15 kcal/mol ise hızı %150 oranında arttırır. ? 275OC da $E_a=15$ kcal/mol olduğu zaman 1 milyon çarpışmadan 10 000 taesi tepkime için yeterli enerjiye sahipken, 10 kcal/mol olduğunda ise 1 tanesi yeterli enerjiye sahiptir. Demekki aktivasyon enerjisinin 5 kcal/mol azalması hızı önemli oranda arttırmaktadır.

Aşağıdaki tabloda E_a ve T ye bağlı olarak enerji etkisinin ve hız sabitinin artışı veya azalışı görülmektedir.

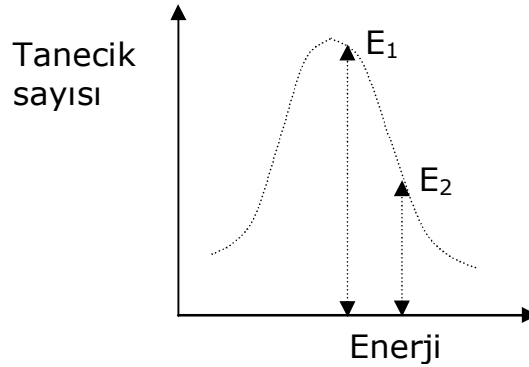
$$\begin{array}{l} E_a \uparrow \quad e^{-E_a/RT} \downarrow \quad k \downarrow \\ E_a \downarrow \quad e^{-E_a/RT} \uparrow \quad k \uparrow \\ T \uparrow \quad e^{-E_a/RT} \uparrow \quad k \uparrow \end{array}$$

Aşağıdaki tek basamaklı tepkimenin yürüyüşü **a)** A enerji almadan doğrudan B ye dönüşür, **b)** enerji alarak yüksek enerjili etkin

kompleks denilen ara hal üzerinden ürüne gider. Her iki durumun enerji tepkime yürüyüşü grafikleri aşağıda görülmekte olup, ikinci grafik ısı veren bir tepkimeye ait enerji grafiğidir.



Molekülerin enerjileri farklı olup, E_1 enerjisi tepkime için yeterli ise E_1 ve daha üstü enerji seviyesinde bulunan moleküller tepkimeye girebilir. E_2 yeterli ise en az bu miktar enerjiye sahip moleküller tepkimeye girebilir.



Çarpışma kuramı gaz halindeki atom ve moleküllere büyük bir doğrulukla uygulanabilir. Organik tepkimelerin çoğu çözelti içinde gerçekleştiği için yeni bir kurama ihtiyaç duyulmuştur.

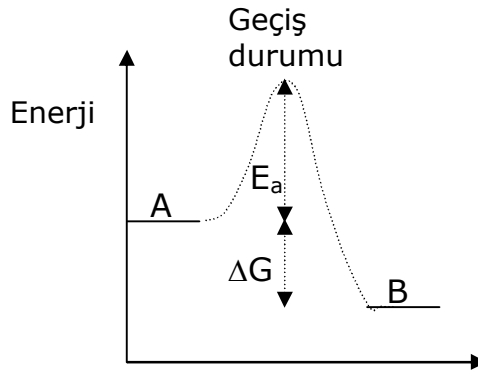
b) Geçiş durumu kuramı: Organik tepkimelere çok uygulanan ve çözeltilerdeki kimyasal tepkime hızlarını araştıran bir kuramdır. Çarpışma kuramı gibi, çıkış maddelerinden ürüne giderken enerjisi yüksek bir noktadan geçmesi gerektiğini kabul eder. Çarpışma kuramı

çarpışma sayısını ve yönlenmesini temel alırken, geçiş durumu kuramı tepkimenin geçiş durumundan ürüne doğru akışıyla ilgilenir.

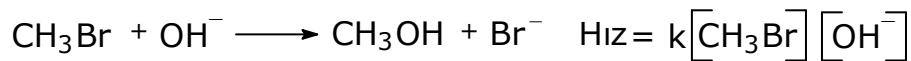
Geçiş durumu kuramına göre hız sabiti aşağıdaki gibi verilir. k_B Boltzman sabitini, h Hinsberg sabitini ifade eder.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

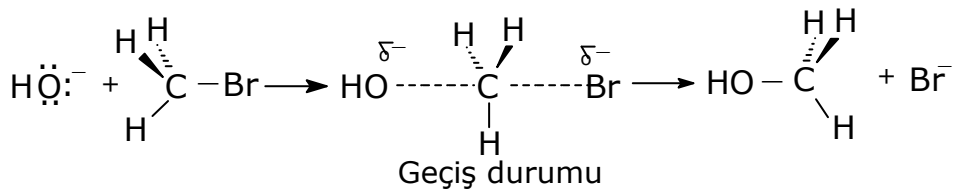
Aşağıda enerji eksenine karşı tepkimenin yürüyüş şekli görülmekte olup, tepkimenin tepe noktası geçiş durumunu ifade eder. Burada çıkış maddesi ile geçiş durumu arasında bir dengenin kurulup, oradan ürünlere gitmesi gerekir.



Örnek olarak metil klorürün metil alkol oluşturma tepkimesi verilebilir. Hız ifadesinden görüldüğü üzere ikinci dereceden bir tepkimedir.



Tepkime mekanizması S_N2 yoluyla gerçekleşmekte olup, geçiş durumu da aşağıda görülmektedir.



Yukarıda genel olarak verilen enerji tepkime yürüyüşü grafiği bu tepkime için uygundur. Burada A metil klorür ve hidroksil grubunu, B ile gösterilen ise metil alkol ile brom anyonunu, geçiş durumunda ise ara basamakta oluşmuş olan etkin kompleksi ifade etmektedir.

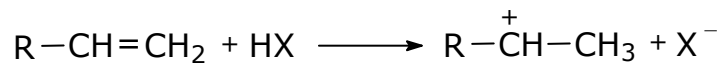
Grafikten de anlaşıldığı üzere ΔG eksi olup, tepkime kendiliğinden olur. Ancak olabilmesi için etkinlik enerjisini aşması gerekmektedir. Geçiş durumuna kadar ilerleyen tepkime ya geri dönüp çıkış maddelerine yada ürünlere dönüşecektir. Çıkış maddelerinden geçiş durumundaki etkin komplekslerle denge halindedir. Yine etkin kompleksle ürünler arasında da denge vardır. Termodinamik yasalara göre etkin kompleks ürünlere dönüşecektir. Zira ürünler burada daha kararlı, yani daha düşük enerjilidir. Ancak özel şartlar altında tepkime geriye döner.

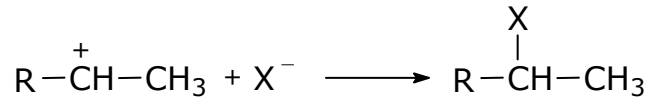
Biz yine ürünlerin çıkış maddelerine döndüğünü düşünürsek, bu durumda, geriye dönüş için olan etkinlik enerjisi ürün oluşum etkinlik enerjisi olan E_a dan çok daha yüksektir. Dolayısıyla kinetik açıdan geriye dönüş mümkün olmaz ve ileriye gider.

Bu tepkime polar olan çözücülerde yavaş gerçekleşir, çünkü çıkış ve ürünlerde eksi yüklü anyonlar vardır. Bu anyonlar polar çözücülerle iyi bir şekilde sarılarak enerji seviyeleri düşer. Dolayısıyla etkinlik enerjisi artarak, tepkimenin gerçekleşmesi zorlaşır ve hız azalır.

Polar olmayan çözücülerde ise sarılma ve enerji seviyesi düşmeyecektir. Böylece etkinlik enerjisi artmayacak, sonuç olarak tepkime çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşecektir.

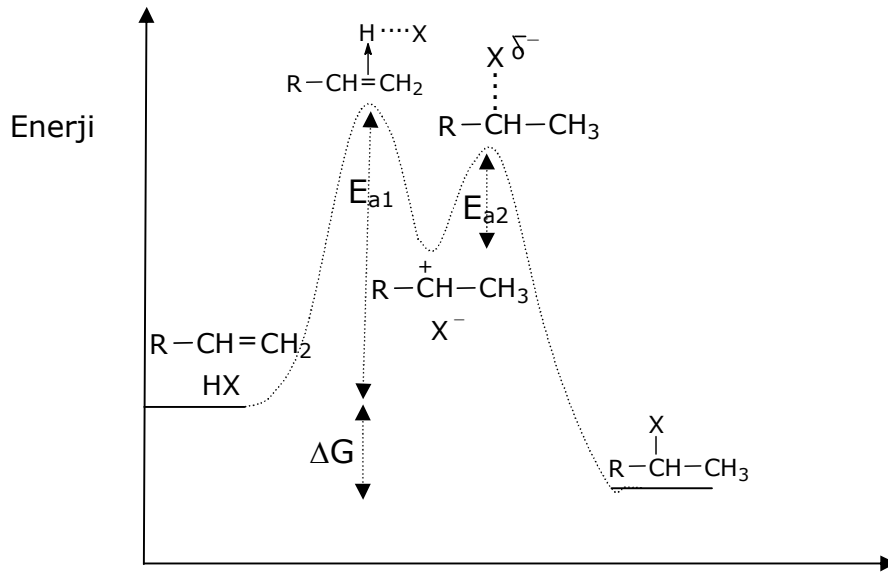
Örnek olarak iki basamaklı tepkime olarak, alkene halojenür asiti katılması verilebilir. Hız ifadesinden görüldüğü üzere ikinci dereceden bir tepkimedir.





$$\text{Hız} = k [\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2] [\text{HX}]$$

Tepkime mekanizması iki adımda gerçekleşmekte olup, geçiş durumları aşağıda görülmektedir. Kinetik hangi basamağın yavaş basamak olduğunu söyler. Birinci basamakta katyon oluşumu için enerjiye (E_a) ihtiyaç olması (H-X bağı hem de π bağı kopacak), ikinci basamak ise daha az enerji isteyen basamak olması, tepkimenin hızını belirleyen basamağın birinci basamak olduğunu ifade eder.



Grafikten görüldüğü gibi gerekli E_a sağlandığı zaman geçiş durumundan geçerek ara ürün olur (enerji miktarı π bağı ve H-X bağı kırma için gerekenden düşüktür. Zira aynı anda oluşan C-X bağı enerji verir). Tepkime burada kalmaz, E_{a2} ile gösterilen yeni bir enerji seviyesinden geçerek alkil halojenür oluşturur. İki geçiş durumu arasında olan tanecikler ara ürün olan karbokatyondur.

Bu tür tepkimelerde oluşan ara ürün polar çözücüler tarafından sarıldığı ve enerji seviyesi düştüğü için polar çözücülerde E_a sı daha

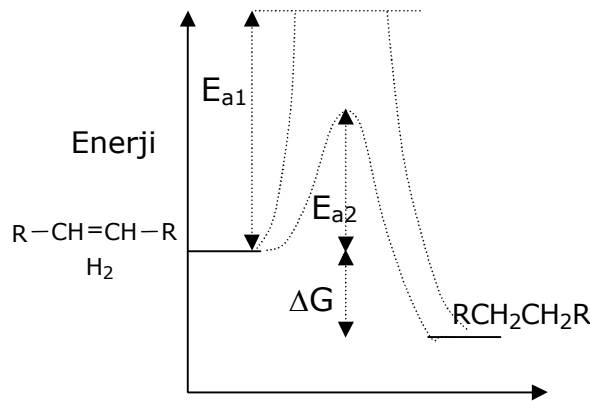
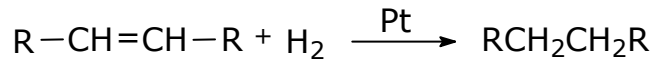
düşük ve tepkimesi hızlı gerçekleşir. Polar olmayan çözücünde ise E_a polar çözücüye göre yüksek olduğu için hızı düşük olur.

3.2. Başlatıcı (Katalizör) ve Tepkime Hızı

Katalizör, tepkimenin etkinlik enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandıran tepkime sonucunda değişmeden çıkan maddelerdir. Etkinlik enerjisini tepkime mekanizmasını değiştirerek düşürür. Başlatıcıları Heterojen ve homojen başlatıcılar olarak ikiye ayırabiliriz.

a) Heterojen (Fiziksel) Başlatıcılar: Pt, Ni, Pd gibi başlatıcılarla yapılan katılma tepkimeleri iki fazlı olduğu için heterojen başlatıcılar adı verilir.

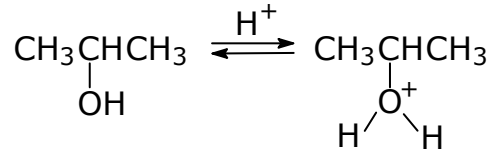
Örnek olarak alken ile hidrojen gazı tepkimesi verilebilir. Bu tepkime termodinamik açıdan olması gerekmekle birlikte, uygulamada çok uzun zamanda gerçekleşmektedir. Nedeni etkinlik enerjisinin çok yüksek olmasıdır. Başlatıcı ise bu E_a ile gösterilen enerji seviyesini önemli oranda düşürdüğü için tepkime gerçekleşir. Aşağıda tepkime örneği ve enerji tepkime grafiği görülmektedir.



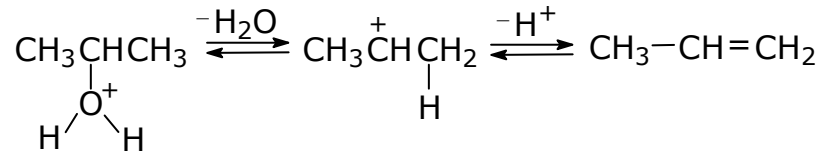
b) Homojen (Kimyasal) Başlatıcılar: Asit ve baz gibi başlatıcılar homojen başlatıcılardır.

Örnek olarak izopropil alkolün asitle verdiği propen oluşum tepkimesi verilebilir. Tepkimede önce alkol protonlanarak bir oksonyum iyonu meydana gelir. Ardından ya karbokatyon oluşup,

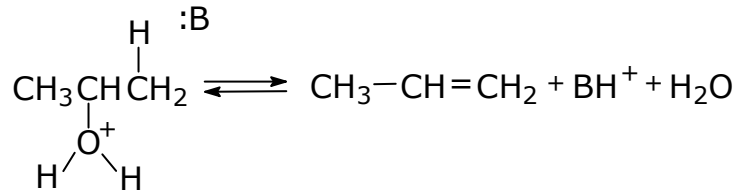
hidrojen iyonu kaybederek propen olur yada bir anyonun etkisiyle oksonyumdan hidrojen iyonu ve su çıkarak meydana gelir.



Ya karbokatyon oluşup, hidrojen iyonu kaybederek olur.



Yada bir anyonun etkisiyle oksonyumdan hidrojen iyonu ve su çıkarak olur.



Meydana gelen ürün iki mekanizma ile de olabilir. Bu tepkime hidrojen iyonu olmasaydı, gerçekleşmezdi.

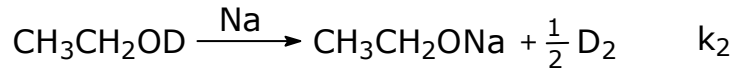
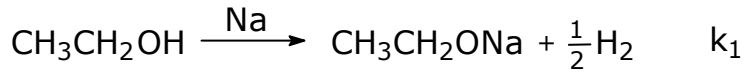
3.3. İzotop ve Tepkime Hızı

Moleküldeki özellikle tepkimeye giren grubun yada atomun izotopu takıldığında bileşiğin kimyasal özelliği değişmediği halde, tepkimelerin hızları az yada çok değişir. Hızı etkilemesi veya etkilememesinden yararlanarak tepkime hızını belirleyen basamağın belirlenmesinde kullanılır. Özellikle birincil kinetik izotop etkisi; hızı etkileyen basamağın bulunmasında faydalı olur. İzotopun girmesiyle tepkime hızını önemli oranda etkiliyorsa önem taşır. Birincil, ikincil ve çözücü izotop etkisi olmak üzere üçe ayrılırlar. En önemlisi birincil izotop etkisidir.

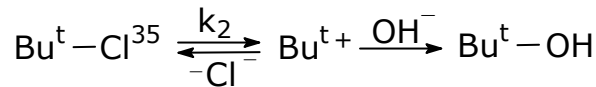
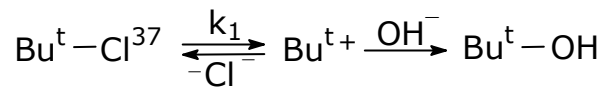
a) Birincil İzotop Etkisi: İzotopuyla değiştirilen atom hız belirleyen basamakta kopan ya da oluşan bağa doğrudan bağlı ise

birincil kinetik izotop etkisi denir. En önemli izotop etkisi birincil izotop etkisidir.

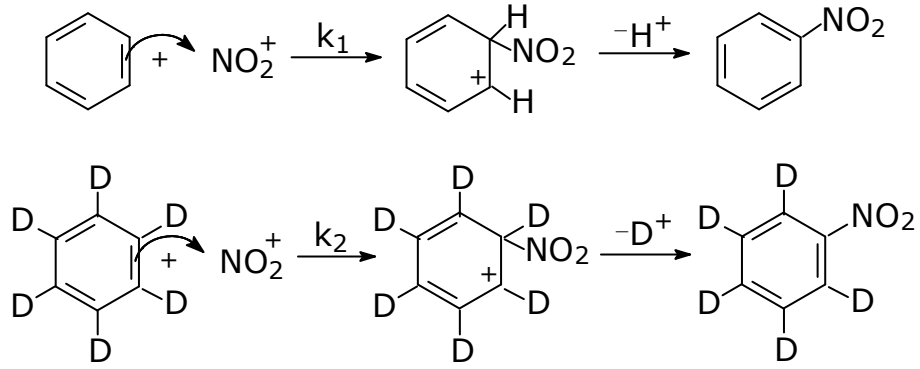
Aşağıda etil alkol ve hidroksil hidrojeni döteryumla değiştirilmiş olan türevinin sodyum metali ile olan tepkimelerinin hızı incelendiğinde, hidrojenli bileşiğinki çok daha hızlıdır ($k_1 > k_2$). Daima $k_{\text{hafif atom}}/k_{\text{ağır atom}}$ oranı 1 den büyüktür. Ağır izotop daha yavaş tepkimeye girer. k_H/k_D oranı genelde 3-8 arasında değere sahiptir.



Ter-bütil klorürden ter-bütil alkol oluşum tepkimesinde önce ter-bütil katyonu, ardından hidroksil grubu ile tepkime olmak üzere iki aşamalı bir tepkimedir. Tepkime hızını 1. basamak etkiliyorsa, izotoplarda her iki tepkimenin hızları farklı olmalı, ikinci basamak etkiliyorsa hızın değişmemesi gerekir. Cl^{35} ve Cl^{37} izotopunun bulunduğu tepkimelerde, Cl^{35} izotopunun ki çok daha hızlıdır ($k_2 > k_1$). O halde hızı belirleyen adımda klor atomu önem taşımaktadır ve hızı belirleyen basamak birinci basamaktır.



Benzenin nitrolama ve sülfolama tepkimeleri de örnek olarak verilebilir. Benzenin nitrolama basamağı olan ilk basamak, yavaş basamaktır. Zira dötörobenzenin tepkime hızı pek değişmez. O halde birinci basamak hızı belirleyen yavaş tepkimedir. Hız dötörobenzenin tepkimesinde değişmiş olsa, tepkime basamağı ikinci basamak olurdu.



Her iki tepkimede de yaklaşık hızlar aynıdır. O halde D nin olması anlam ifade etmediğine göre, birinci basamak yavaş basamaktır.

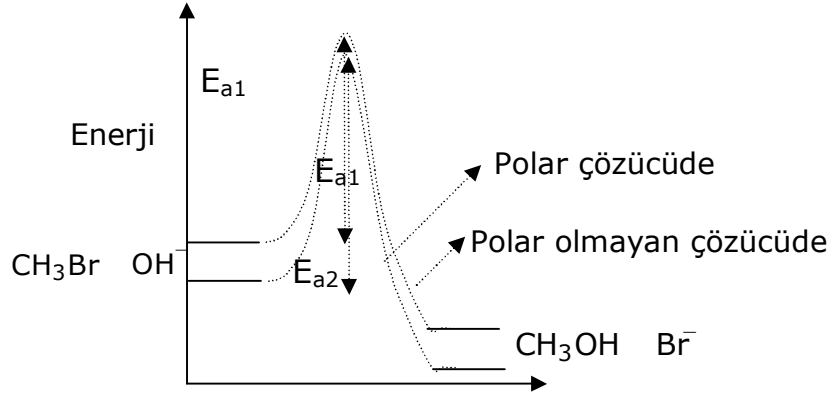
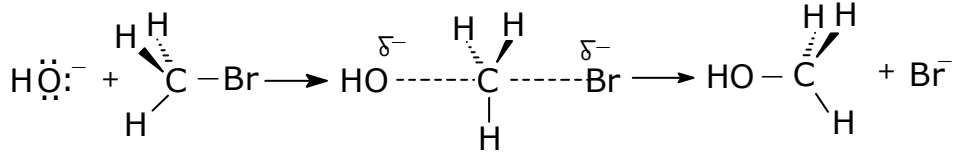
b) İkincil İzotop Etkisi: İzotopuyla yer değiştiren atom tepkimede doğrudan rol oynamaz. Tepkiyen bağa yakın olduğu için kopan ya da oluşan bağın durumunu etkiler.

c) Çözücü İzotop Etkisi: Çözücü olarak CHCl_3 yerine CDCl_3 , benzen yerine dötörobenzen kullanılarak hız üzerine etkileri incelenir.

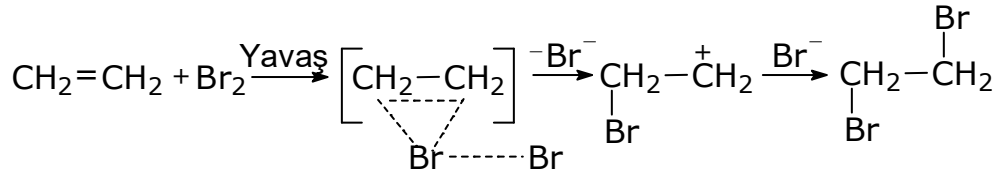
3.4. Çözücü ve Tepkime Hızı

Çözücü etkisi; tepkime hızı üzerine çözücülerin büyük etkisi vardır. Bu sebeple çözücü niteliğini iyi bilmek gerekir. Polar çözücüler iyonların bulunduğu tepkimeleri yavaşlatırlar, çünkü anyonları sarıp enerji seviyelerini düşürürken etkinlik enerjisini arttırırlar. Polar olmayan çözücüler iyonları sarmadıkları için etkinlik enerjisini düşürmezler ve iyonların bulunduğu tepkimelerin daha kolay olmasını sağlarlar.

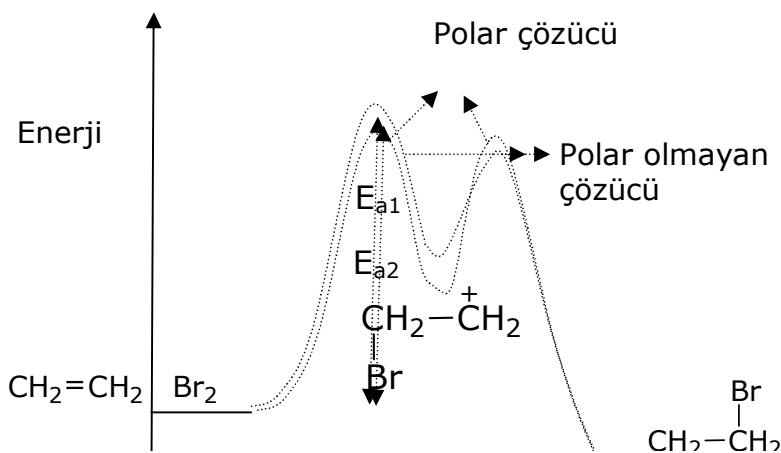
Örnek olarak metil bromürün bazla olan tepkimesinde hem hidroksit hem de tepkime sonucunda oluşan brom anyonu polar çözücülerde iyice sarılır ve yukarıda belirtildiği gibi etkinlik enerjisini artırarak tepkimenin yavaş gerçekleşmesini sağlar. Polar olmayan çözücülerde ise sarılamaz ve enerji seviyesi pek değişmez. Bu durum aşağıdaki grafikte görülmektedir.



İkinci örnek olarak etilenin bromla olan iki adımlı tepkimesi örnek olarak verilebilir. İlk adımda ara basamak üzerinden 2-brometil katyonu ve ikinci basamakta ise 1,2-dibrometan olur.



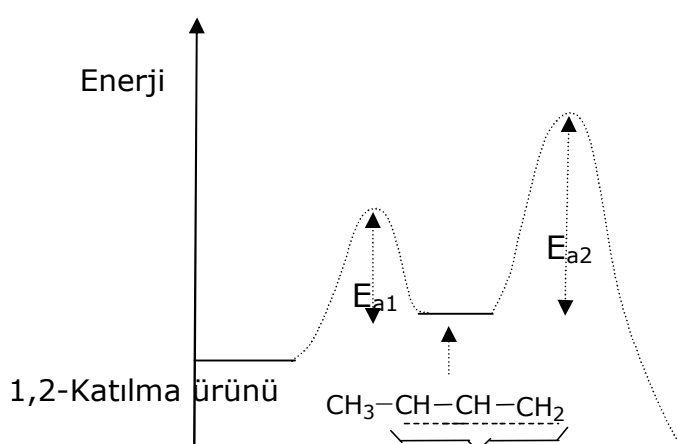
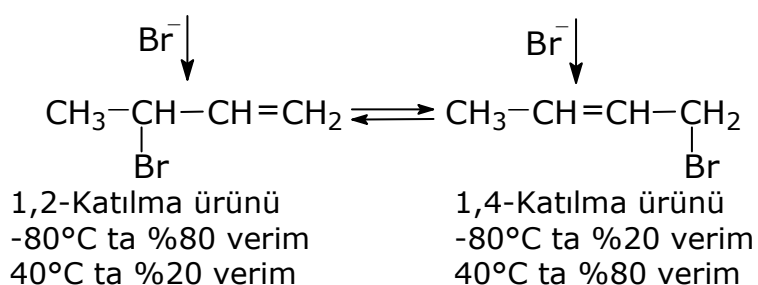
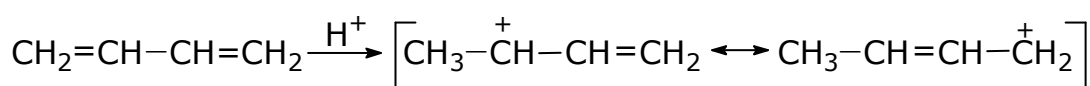
Çıkış maddeleri ve ürün yük taşımadığı için polar çözücü kuvvetlice sarmaz, enerji seviyesi düşmez. Tepkimede olan ara ürün ise katyonik olduğundan polar çözücü tarafından sarılır ve enerji seviyesi düşer, hız artar. İkinci basamağın enerjisi artmakla birlikte hızı belirleyen basamakta rol oynamadığı için önemi yoktur.



3.5. Yarışan Tepkimeler

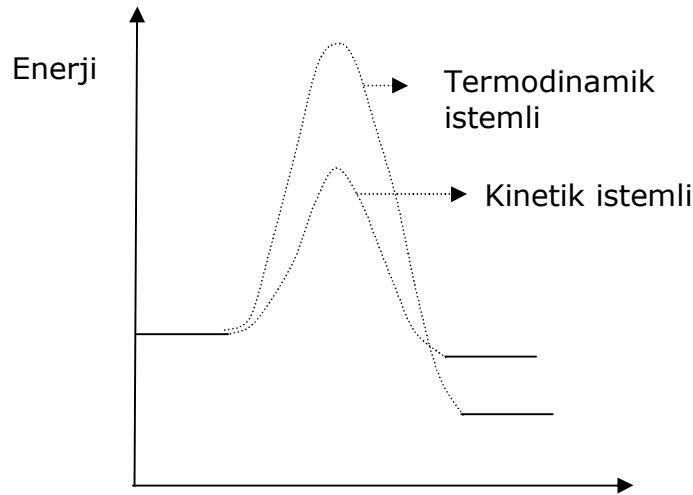
Organik tepkimelerin çoğu birden fazla ürün vermekte olup, bunlardan birinin verimi yüksek, diğerininki ise düşük olur. Tepkime sonunda hangi ürün yada ürünlerin oluşacağı tepkime şartlarına bağlıdır. Örneğin 1,3-bütadienin bromlanması, naftalinin sülfolanması, fenolün nitrolanması yarışan tepkimelere örnek olarak verilebilir.

1,3-Bütadiene HBr, Br₂ veya Cl₂ katılması, 1,4- ve 1,2-katılma ürünü şeklinde gerçekleşir. HBr katılmasını incelersek önce H katyonu katılarak rezonans yapısı olan karbokatyon türevleri oluşur. Bu yapılara brom anyonu ya 1,2-ürünü olacak şekilde veya 1,4-ürünü oluşacak şekilde tepkime gerçekleşir. Oluşmuş olan 3-brom-1-büten ve 1-brom-2-büten denge halinde olup, sıcaklık değişimi ile birbirlerine dönüşürler.

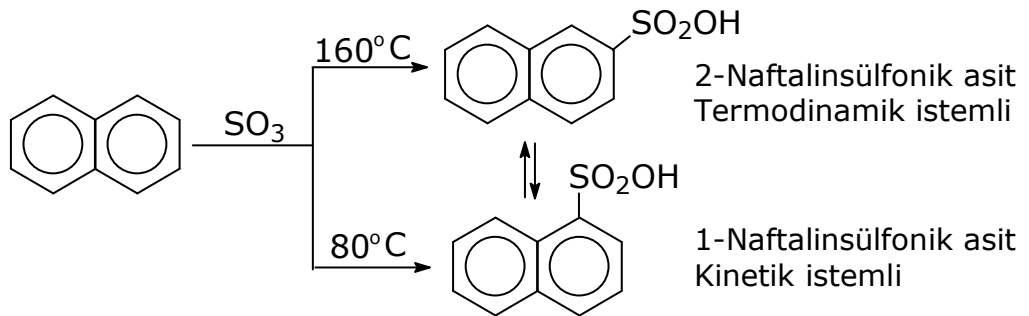


1,2-katılması düşük E_{a1} sebebiyle düşük sıcaklıkta daha çok olur yani kinetik istemlidir. Yüksek sıcaklıkta E_{a2} kolaylıkla geçilerek termodinamik istemli olan, ΔG si daha düşük olan ürüne gider. Yüksek sıcaklıkta 1,2-katılma ürünü geriye doğru olan E_{a1} yı kolaylıkla geçer ve E_{a2} değerini de geçerek 1,4-ürününe dönüşür. Sonuç itibarıyla aralarında sıcaklığa bağlı olarak bir denge vardır.

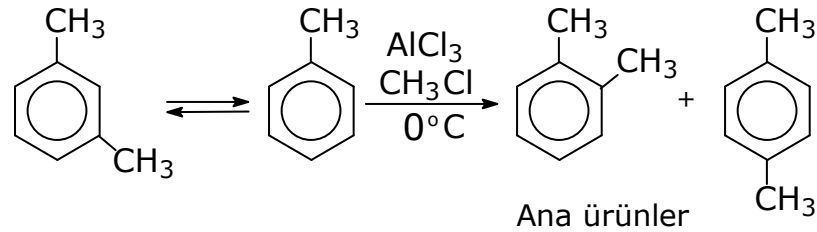
Genel olarak yarışan tepkimelere ait enerji grafiğini biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi gösterebilir.



Yarışan tepkimelere örnek olarak naftalinin sülfolanma tepkimesini verebiliriz. Burada düşük sıcaklıkta kinetik olarak istemli olan 1-ürünü, yüksek sıcaklıkta ise termodinamik istemli olan 2-ürünü ağırlıklı olmakla birlikte, denge halindedirler.

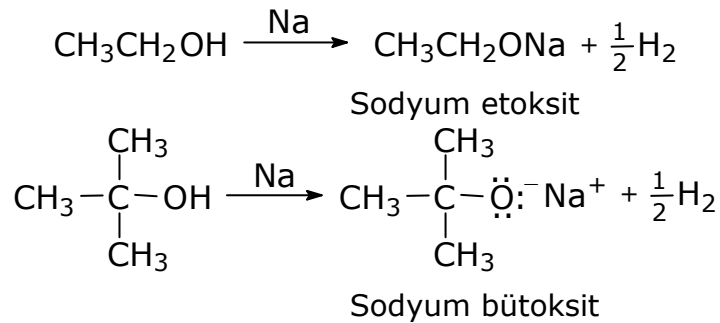


Diğer bir örnek olarak toluenden ksilen eldesi olup, *o*- ve *p*-ksilen oluşumu termodinamik istemli, *m*-ksilen oluşumu kinetik ise istemlidir.

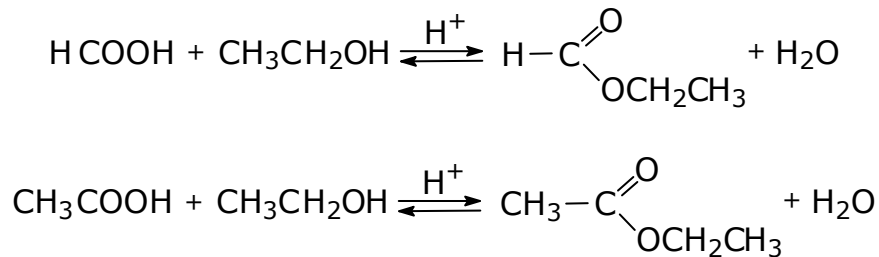


3.6. Yapı Etkisi ve Tepkime Hızı

İşlevsel gruba bağlı olan yan grupların tepkime üzerine az veya çok etkisi bulunabilir. Örneğin birincil alkoller Na ile kolaylıkla, üçüncül alkoller ise güç tepkime verirler. Örnek olarak etil alkol ve ter-bütül alkolün verdiği tepkimelere bakarsak, ter-bütül alkolün verdiği tepkime zor ve çok daha yavaş gerçekleşir.



Aşağıdaki ester oluşum tepkimelerinde oluşan ürünlerin verimleri farklı olur. Formik asitten olan etil formatın verimi, asetik asitten olan etil asetatdan daha yüksektir.



İşlevsel grup içeren bileşiğe bağlı R ya da Ar grubu ile gösterilebilen yan grup, tepkimeyi tümüyle önleyebileceği gibi,

tepkimenin varacağı noktayı da değiştirebilir. Aynı işlevsel grupta iki bileşik aynı tepkimeyi verse bile, çoğunlukla hızları ya da denge konumları yahut her ikisi de farklı olabilir.

Tepkime üzerine yapı etkisini; indüktif, rezonans ve hacim (sterik) etki olmak üzere üç ana grupta toplamak mümkündür. Çoğu durumda bu etkilerden ikisi veya üçü az çok tepkime üzerine etkilidir.

a) İndüktif Etki: Bağlı grup, bağ elektronlarını indüktif olarak çekiyorsa -I indüktif etki, tam tersi olarak bağlı grup elektron itiyorsa +I indüktif etki vardır. Eksi yük taşıyanlar ve alkil grupları, indüktif olarak elektron verici davranırlar. Artı yük taşıyanlar ise en güçlü elektron çekici gruplardır. Aşağıdaki tabloda elektron veren ve çeken gruplar verilmiştir.

+I (veren)	-I (Çeken)
-O ⁻	- ⁺ NR ₃ , -COOH, -COR,
-COO ⁻	-SR ⁺ ₂ , -F, -Cl, -Br, -I,
-CR ₃	- ⁺ NH ₃ , -NO ₂ , -SO ₂ R,
-CHR ₂	-COOR, -OR -SH -SR
-CH ₃	-OH, -C≡C-R, -Ar,
-D	-CH=CH ₂

b) Rezonans Etkisi: Ortaklanmamış elektron çifti taşıyan pek çok grup doymamış yapıya bağlı ise, rezonans sebebiyle grup üzerindeki elektron yoğunluğu beklenenden az, doymamış yapılardaki elektron yoğunluğu beklenenden çok olur. Bunun nedeni, ortaklanmamış elektron çifti elektronlarının doymamış yapıya doğru rezonans yoluyla kaymasıdır. Rezonansla elektron sağlayan gruplara +R grupları, elektron çeken gruplara -R grupları denir. Aşağıdaki tabloda elektron veren ve çeken gruplar verilmiştir.

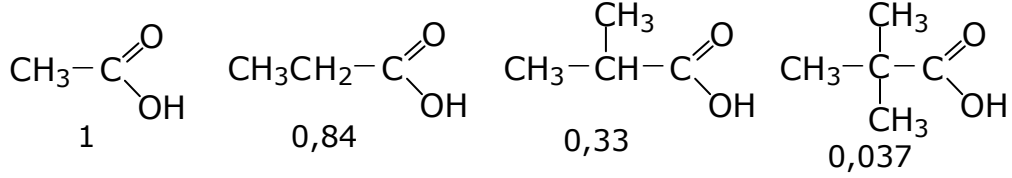
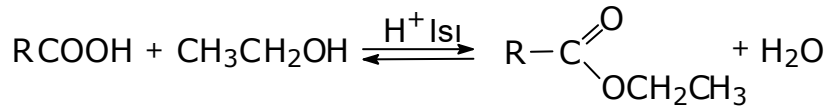
+R grupları		-R grupları	
-O ⁻	-SR	-NO ₂	-CHO
-S ⁻	-SH	-CN	-COR
-NR ₂	-X	-COOH	-SO ₂ R
-NH ₂	-R	-COOR	-SO ₂ OR
-OH	-NO	-CONH ₂	-SO ₂ OH
-OCOR	-Ar	-CONR ₂	-Ar

Moleküldeki indüktif ve rezonans etkiler ile tepkime anındaki etkileri farklı olabilir. Örneğin; fenoldeki hidroksil bazik ortamda, anilindeki amino grubu asidik ortamda farklı etkiler gösterirler.

Anilin nötral ortamda +R gösterirken (aynı zamanda orto-, para-yönlendirici), asidik ortamda amino grubu amonyum grubuna dönüştüğü için sadece -I (meta yönlendirici) etkisi gösterir.

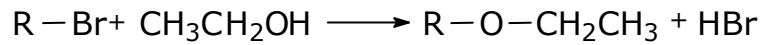
C₆H₅-CH₂-Y bileşiğinin *p*-yerinde X grubu geçerse CH₂ üzerindeki elektron yoğunluğu X'in indüktif ve rezonans etkilerine bağlı olarak değişir. Bileşiğin C-Y bağının tepkimeye girdiğini düşünürsek, tepkimenin niteliğine bağlı olarak geçiş durumunda; karbokatyon, karbanyon ya da radikal olabilir. X grubu bir tepkimede elektron sağlayıcı olabileceği gibi, başka bir tepkimede de elektron çekici de olabilir. Bu sebeple indüktif ve rezonans etkilerin yön ve büyüklüğü ile ilgili yargıya varırken tepkime türünü ve geçiş durumunu göz önüne almak gerekir.

c) Hacim (Sterik) etkisi: Doymuş alifatik asitlerin Fischer esterleşme hızları ile taşıdıkları alkil gruplarının boyut ve yapıları arasında, hız açısından bir ilişki görülmüştür. Asitlikleri arasında küçük farklar olmasına rağmen esterleşme hız ve oranlarında büyük farklar vardır. Bu etki elektronik etki dışında bir etki olup, hacim etkisidir. Örneğin: karboksilik asitin α-karbonunda dallanma arttıkça hız azalmaktadır. Aşağıda asetik asitin hızını 1 alınırsa, bağlı olarak propanoik asit, 2-metilpropanoik asit ve 2,2-dimetilpropanoik asitin hızları verilmiştir.



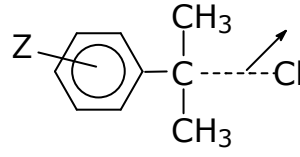
İşlevsel grup civarında hacimli grupların bulunması işlevsel grubu etkiyecek bileşiklerin yaklaşmasını zorlaştırır. Öyleyse hacim etkisi yapının büyüklüğü sebebiyle olan engelleme olayıdır.

β-karbonundaki hacim etkisi de tepkime hızını azalabilir. Örneğin alkil halojenürlerin etil alkolle olan eter oluşturma tepkimesi hızları aşağıdaki çizelgede verilmiştir. S_N2 tepkimesinde, hacim etkisi çekirdek sevenin molekülün arka tarafından yaklaşmasını güçleştirir ve tepkime hızını düşürür. Etil bromürün etil alkolle olan tepkime hızı 1 kabul edildiğinde, benzer şartlardaki diğer halojenür türevleriyle oluşturdukları eter oluşum hızları verilmiştir.

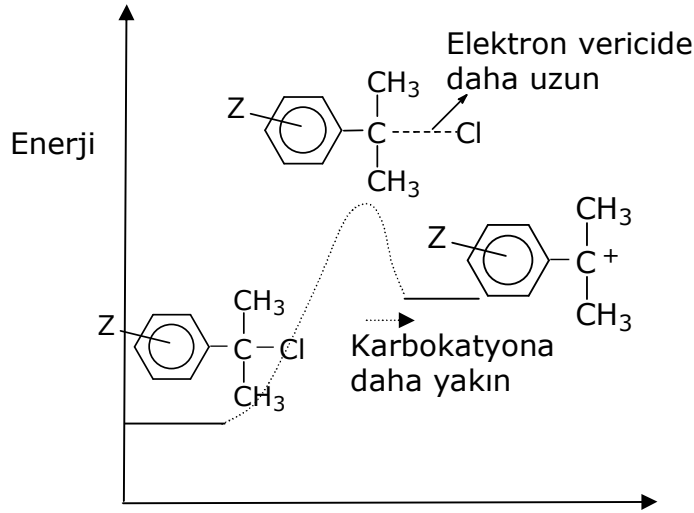


Bileşik	Hız
CH ₃ Br	17,6
CH ₃ CH ₂ Br	1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	0,28
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Br	0,030
(CH ₃) ₃ CCH ₂ Br	4,2x10 ⁻⁶

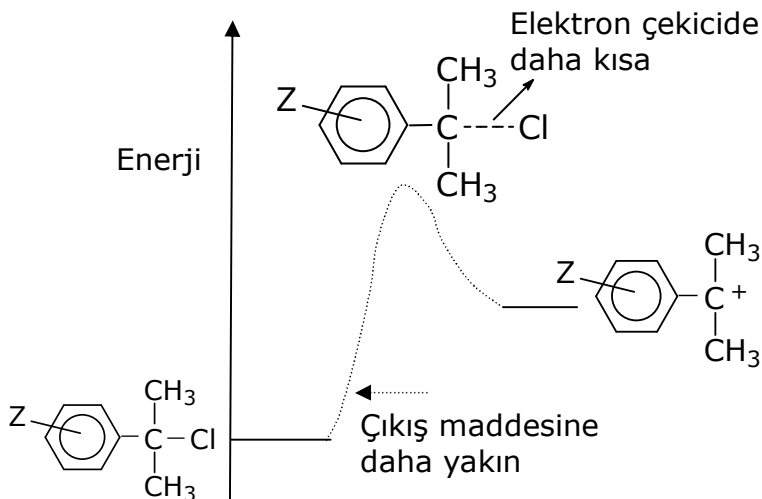
d)Tepkiyen Bağ Kuralı: Bağlı gruplar tepkimedeki etkinlik enerjisini etkileyeceği için ara basamakta oluşacak bağlar önem taşır. Bu sebeple tepkime yerinin uzağında bulunan işlevsel grubun geçiş durumu geometrisinde neden olduğu değişimleri öngörmeye yarayan kurala tepkiyen bağ kuralı denir. Tepkiyen bağ



Yukarıda verilen kumil klorürün S_N1 'e göre çözücü ile tepkimesi düşünülürse, yapıdaki Z elektron sağlayıcı grup ise, geçiş durumunda $C\cdots\cdots Cl$ bağı daha uzun olur. Böylece geçiş durumu çıkış maddesinden çok karbokatyona daha yakın olacak ve de ürün daha çok meydana gelecektir. Aşağıda elektron sağlayıcı grup için olan enerji zaman grafiği görülmektedir. Kurala göre, elektron sağlayan bağlı gruba en yakın tepkiyen bağı, bağlı grup olmadığı zaman ortaya çıkacak tepkiyen bağdan daha uzun, oluşan bağ daha kısa olacaktır.



Z elektron çekici ise, geçiş durumunda $C\cdots\cdots Cl$ bağı, bağlı grup olmadığı zaman ortaya çıkacak tepkiyen bağdan daha kısa, oluşan bağ ise daha uzun olur. Böylece geçiş durumu çıkış maddesine daha yakın ve de ürün daha az meydana gelecektir.



Z yerinde hidrojen atomu var ise geçiş durumu ne çıkış maddesine ne de ürünlere yakın olacak, diğerk bir değişle ortada olacaktır. Tepkiyen bağ ve oluşan bağ uzunlukları benzer olacaktır. Sonuç olarak tepkiyen bağ elektron sağlayıcılarda en uzun, hidrojen varsa daha kısa ve son olarak elektron çekicilerde en kısa olmaktadır. Oluşan bağ sıralaması ise sağlayıcılarda en kısa, hidrojenlide orta derecede ve elektron çekicilerde ise en uzun olmaktadır.

e) Yapı Etkisinin Nicelliği: Bazı tepkimelerin hızı üzerine, tepkime yerine uzak grupların etkilerini nicel olarak bulmaya yarayan sayısal değerler bulma girişimleri yapılmış ve deneysel sonuçlara az çok uygun eşitlikler belirlenmiştir. Bu konuda ilk sayısal değerleri Hammett elde etmiştir.



Yukarıda verilen yapıdaki bileşiklerin *p*- ve *m*-türevinin tepkime hızları Hammett tarafından incelendi. Y işlevsel grubu tepkimelerine X grubunun etkisi ile ilgili olarak bir ilişki kurarak Hammett eşitliğini türetmiştir. Eşitliği aşağıdaki şekilde verebiliriz:

$$\text{Log}(k/k_0) = \sigma \rho$$

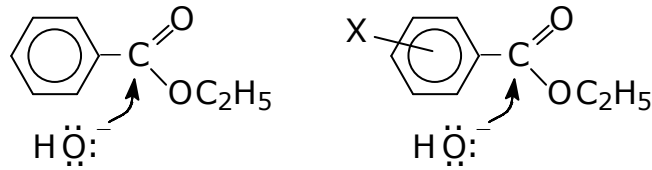
Eşitikteki σ , X grubuna bağlı bir sabit (Tepkimenin türünden bağımsızdır), ρ (ro) X grubundan bağımsız olan ve belirli tepkime koşullarında belirli bir tepkime için sabit sayı (eğim, Tepkimenin elektriksel etkilere duyarlılığının bir ölçüsüdür), k_0 X=H olduğundaki hız veya denge sabiti, k X≠H olduğunda bulunan denge sabiti yada hız sabitini ifade etmektedir.

Bilinen σ ve ρ 'dan faydalanılarak gerçekleştirilmemiş tepkimenin k değeri bulunur.

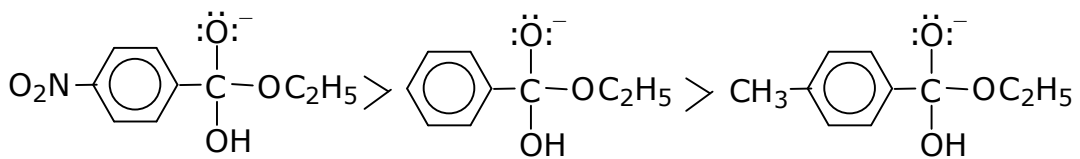
Eşitlik pek çok tepkime için geçerlidir. Özellikle elektronseven, çekirdekseven ve radikalik tepkimelere başarıyla uygulanır. Ancak aranan şart; tepkime mekanizmasının değişmemesidir.

Tepkimenin doğrudan halka üzerinde olduğu ve X grubunun tepkiyen bölge ile doğrudan etkileşmeye girdiği durumlarda Hammett eşitliğini olduğu gibi kullanılamaz. Bu durumlarda, elektron çekici grup, geçiş durumlarında ortaya çıkmakta olan artı yük ile etkileşmeye giriyorsa σ^+ , elektron verici grup aynı şekilde geçiş durumlarında ortaya çıkmakta olan eksi yük ile etkileşiyorsa σ^- olur.

Etil benzoat ve *p*-bağlı gruplu bazı türevlerinin bazik ortamda su ile olan tepkimesi ele alındığında, ara basamakta olan ürünlerin oluşumu görülmektedir.



Bileşiğin *p*-yerinde elektron çekici grup bulunursa, karbonil karbonunu daha da artı hale getirecek ve böylece ara ürünün kararlılığı ve tepkimenin hızı artacaktır. Metil grubu gibi elektron pompalayıcı gruplar ise karbonil karbonunun artı yükünü azaltarak, hidroksil grubunun saldırısını güçleştirirler ve ara ürünün oluşumu ve de tepkimenin hızını azaltır. Elektron çekici gruplar hız sabitini arttırdığından Hammett eşitliğindeki k/k_0 oranını ve tepkime hızını da arttırırlar. Tam tersi olarak elektron verici gruplar hız sabitini ve tepkime hızını azaltırlar.



← Kararlılık ve tepkime hızı artar

Aşağıdaki tabloda bazı grupların k/k_0 oranları ile σ değerleri verilmiştir.

Yeri	X	k/k_0	σ
	H	1	0
<i>m</i> -	CH ₃	0,71	-0,07
<i>p</i> -	CH ₃	0,47	-0,17
<i>m</i> -	NH ₂	0,41	-0,16
<i>p</i> -	NH ₂	0,023	-0,66
<i>p</i> -	OCH ₃	0,21	-0,27
<i>m</i> -	NO ₂	63	0,71
<i>p</i> -	NO ₂	104	0,78
<i>m</i> -	Br	81	0,39
<i>p</i> -	Br	4,9	0,23

Hammett eşitliği doğrusal serbest enerji eşitliğinden aşağıdaki gibi türetilebilir.

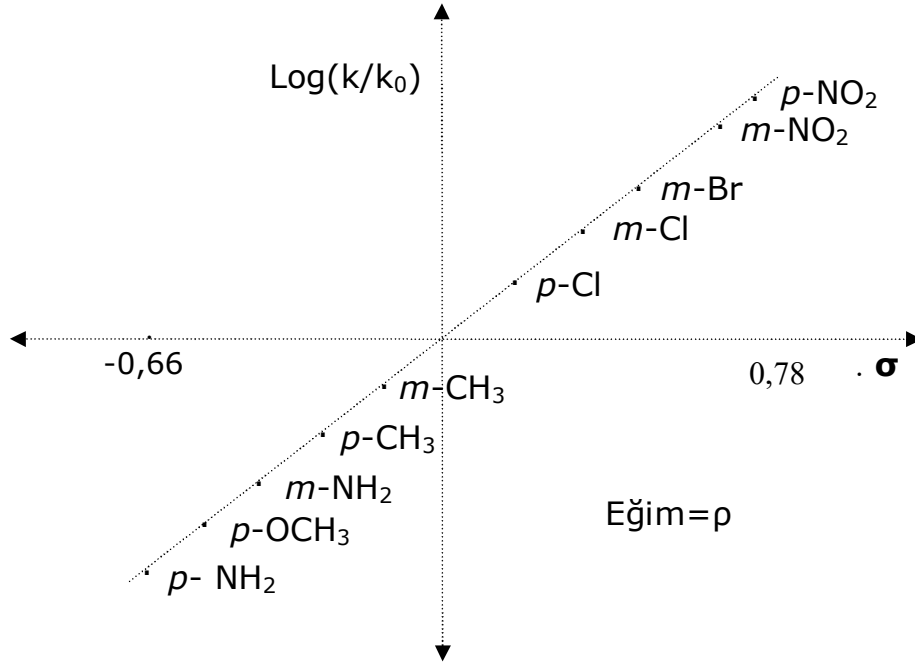
$$\text{Log}k = -\Delta G^\circ / 2,3RT$$

$$\text{Log}k = \text{Log}(k_B T/h) - \Delta G^\circ / 2,3RT$$

Buradan aşağıdaki şekilde türetilebilir.

$$\text{Log}(k_x/k_0) = \text{Log}k_x - \text{Log}k_0 = \Delta G_x / 2,3RT = \rho \sigma_x$$

Aşağıda $\text{Log}(k/k_0)$ 'a karşı σ grafiği görülmektedir.



Log(k/k_0)'a karşı σ grafiğinden ρ değerinin artı olması, elektron çekici grubun tepkimenin hızını artırdığını ve geçiş halinde artı yükün bir merkez üzerinde toplandığını belirtir. Eğer $0 < \rho < 1$ ise elektron çekici gruplar, tepkime hızının artmasına sebep olur, ancak iyonlaşma benzoik asidin iyonlaşmasından daha küçüktür. Diğer bir deyişle, tepkime bağlı grup değişimine çok duyarlı değildir. ρ 'nın eksi değerler alması tepkimenin katyonik olarak ilerlediğini ve geçiş halinde yük dağılımı olduğu tepkimelerin gerçekleştiğini ifade eder. ρ nun büyüklüğü tepkimenin bağlı grup değişimine gösterdiği duyarlılığın bir ölçüsüdür.

Sonuç olarak ρ 'nın + olması tepkimenin hızlandığını ve dengenin iyonlaşma lehine olduğunu gösterir. ρ 'nın - olması ise tam tersi tepkimenin yavaşladığını ve girenler lehine olduğunu gösterir.