

# **ORGANİK KİMYA I**

## **DERS NOTLARI**

**PROF. DR. HALİL KÜTÜK**

**OCAK 2020**

## ORGANİK KİMYA'YA GİRİŞ

Organik kimya kabaca karbon kimyası olarak bilinir. Siyanatlar, siyanürler ve karbonatlar bu tanımın dışında kalırlar ve bunlar inorganik maddelerdir.

Karbon atomunun ayrı bir kimyasının olmasının nedeni; karbon atomunun elektronik özelliğinden ve bağ yapma kabiliyetinden ileri gelir.

Karbon atomu kendisiyle düz zincir halinde, dallanmış ve halkalı kararlı bileşikler meydana getirebilir. Karbon atomu bir başka karbon atomu veya oksijen, kükürt gibi başka bir atomla tekli, ikili ve üçlü bağlar oluşturarak sağlam yapılu bileşikler oluştururlar. Bu önemli özellik başka atomlarda yoktur. İnorganik bileşikler iyonik yapılu olduklarından suda iyi çözünürler. Organik bileşikler ise kovalent yapılu olduklarından suda çözünmez. Fakat eter, benzen, karbontetraklorür gibi çözücülerde iyi çözünürler. Anorganik bileşikler yanma özelliği göstermezken, organik bileşiklerde yanma özelliği gözlenir. Anorganik bileşiklerde izomere çok az rastlanır. Organik bileşiklerde ise oldukça çok rastlanır. (Kapalı formülleri aynı açık formülleri farklı olan bileşiklere izomer bileşikler denir.) Anorganik bileşikler iyonik reaksiyonlar verirken organik bileşikler moleküler reaksiyon verirler. Organik bileşikleri karbon veya hidrojen bileşikleri veya onların türevleri olarak tanımlamak mümkündür. Gerçekten hidrojen bulundurmayan organik bileşiklerin sayısı çok azdır. Örneğin;  $CCl_4$ ,  $CBr_4$ ,  $CCl_2F_2$  bileşikleri...

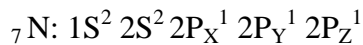
### Kimyasal Bağ ve Karbon Atomunun Özellikleri

Elektronlar çeşitli enerji seviyelerinde aşağıdaki kurallara uygun olarak bulunurlar.

**AUFBAU KURALI:** Elektronlar atomik orbitallerde artan enerji seviyelerine göre yerleşirler. En düşük enerjili (1s) orbitalinden başlayarak elektronlar orbitallere yerleştirilir. Buna aufbau kuralı denir.

**PAULİ DIŞLAMA İLKESİ:** Bir orbital en fazla iki elektron alabilir. Aynı orbitaldeki iki elektronun spinleri (dönmeleri) farklı olmalıdır. Buna da Pauli dışlama ilkesi adı verilir.

**HUND KURALI:** Eşit enerjili orbitallerden her birisi birer elektron almadıkça bu orbitaller ikinci elektronu alamazlar.



### Organik Moleküllerde Bağ

Atom ve moleküller arası çekim kuvvetleri bağ olarak nitelendiğinden molekül içi ve moleküller arası çekimlere göre daha doğrusu birimler içindeki ve birimler arasındaki çekimlere göre,

1-İyonik bağ

2-Kovalent bağ-Koordine kovalent bağ

3-Metalik bağ

4-Hidrojen bağı

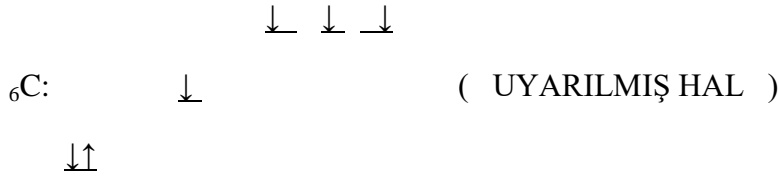
5-Van Der Waals bağı 'dır.

### **HİBRİTLEŞME :**

Bir molekülün geometrik yapısı oluşumu ve polarlığı çoğu zaman atomik orbitallerin doğrudan girişimi ile açıklanamaz. Örneğin karbon atomu,

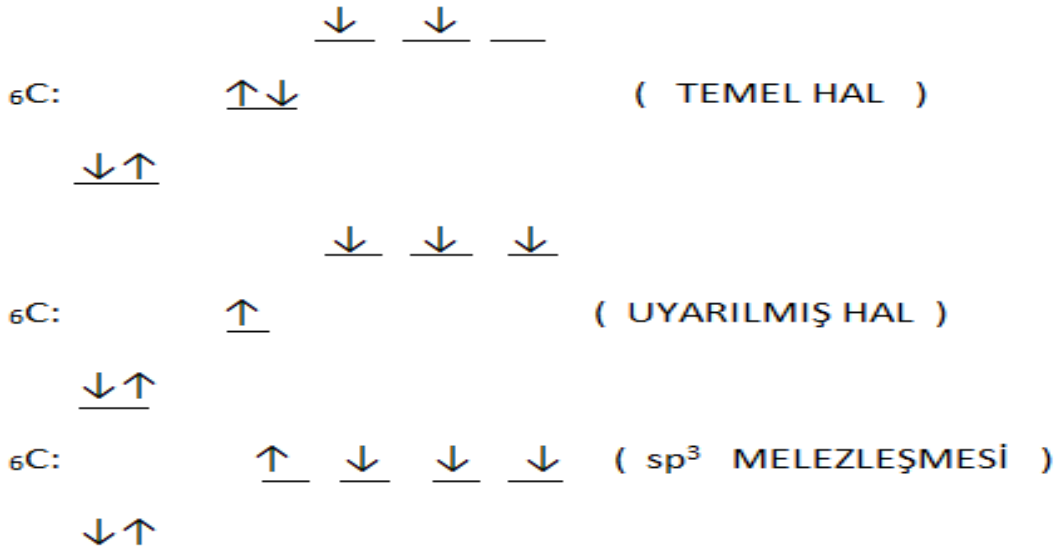
Karbon atomu metandan olduğu gibi 4 bağ yapar ve bu bağlar birbirine özdeşdir. Uyarılmış karbon atomunun yapacağı 3 bağ ( $2p_x-1s$ ,  $2p_y-1s$ ,  $2p_z-1s$ ) birbiriyle özdeşdir. Diğer dördüncü bağ ise ( $2s-1s$ ) diğer üç bağdan farklıdır.

Bu durumda özdeş 4 bağ hibritleşme ile ifade edilebilir. Bağ yaparken atomun valans (değerlik) orbitallerinin karışıp, kaynaşp yeni orbitaller meydana getirmesine melezleşme veya (hibritleşme) denir. Hibritleşme türü hibritleşmeye katılan orbitallerin türü veya sayısı ile verilir. Örneğin;

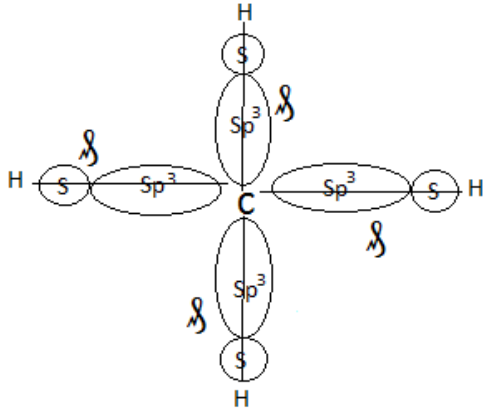


$sp^3$  hibritleşmesi (1 tane s, 3 tane p orbitali katılmış demektir.)

### ***Karbonun $sp^3$ Hibritleşmesi ve Metanın Yapısı:***



Bu durumda 4 tane  $sp^3$  orbitali bir tane s orbitali aynı doğrultuda kafa kafaya çakışması sonucu 4 tane  $\sigma$  bağı (sigma bağı) oluşur.

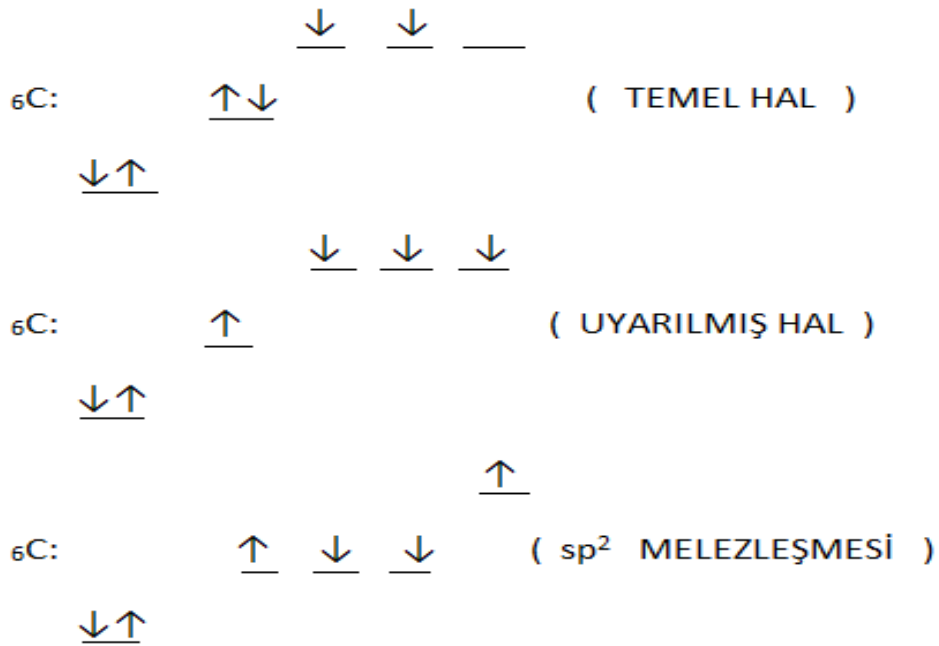


Bağ açısı: 109,5° 'dir.

Geometrik şekli: Düzgün Dört Yüzlü (Tetrahedral)

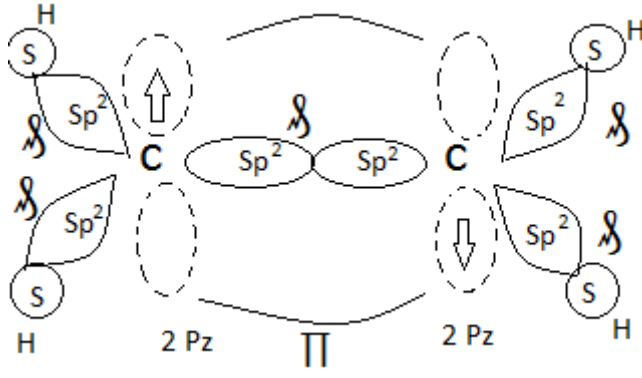
**Karbonun  $sp^2$  Hibritleşmesi ve Etilen, Benzenin yapısı:**

Karbonun  $sp^2$  hibritleşmesinde  $2P_z$  orbitali hibritleşmeye katılmaz.



Bu duruma 3 tane  $\sigma$  (sigma) bağı, 1 tane  $\pi$  (pi) bağı vardır

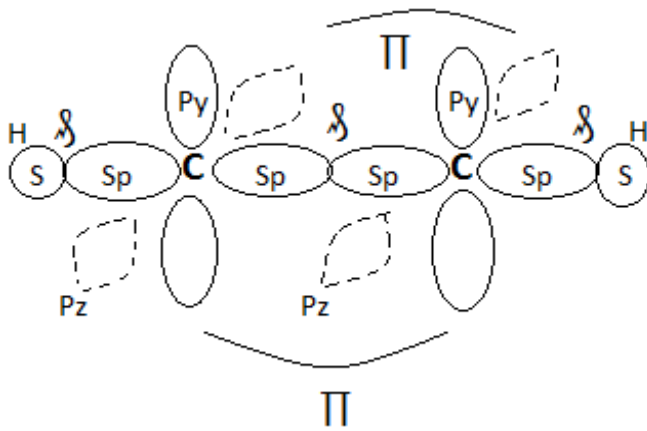
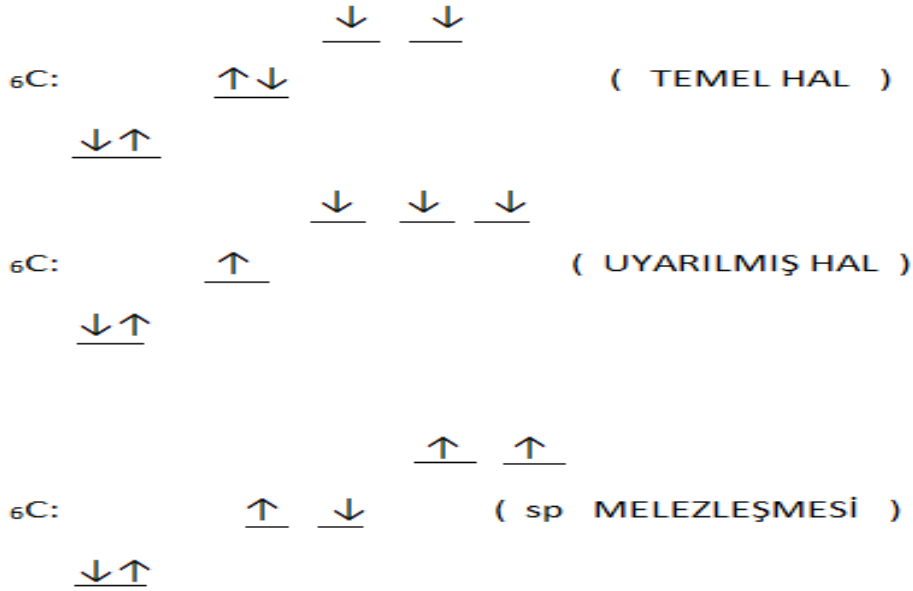
Bağ açısı: 120° 'dir.



Geometrik şekli: Düzlemsel Üçgen

### **Karbonun $sp$ Hibritleşmesi ve Asetilenin Yapısı:**

Karbonun  $sp$  hibritleşmesinde  $2p_y$  ve  $2p_z$  orbitalleri hibritleşmeye katılmaz.



Bu durumda 2 tane  $\sigma$  (sigma) bağı 2 tane  $\pi$  (pi) bağı vardır.

### Bağ Uzunluğuna Hibritleşmenin Etkisi

2s orbitali 2p orbitalinden daha düşük enerjilidir. 2s elektronları çekirdeğe 2p elektronlarından daha yakındır. Bir sp orbitalinin yapısı S yarısı P dir. Yani sp orbitali %50 s karakter ve %50 p karakterdedir. Fakat  $sp^3$  orbitalinde bu sadece  $\frac{1}{4}$  yani %25,  $sp^2$  de ise %33 dür. sp orbitali  $sp^2$  orbitalinden,  $sp^2$  orbitali de  $sp^3$  orbitalinden daha kısa ve daha kuvvetlidir. Çünkü sp orbitalinde s karakteri çekirdeğe daha yakındır.

$sp^3$ hibritleşmesi	$sp^2$ hibritleşmesi	sp hibritleşmesi
H-H <sub>2</sub> -C-C-H <sub>2</sub> -H	H <sub>2</sub> -C=C-H <sub>2</sub>	H-C ≡ C-H
ETAN	ETİLEN	ETİN (ASETİLEN)
C-C bağ uzunluğu:	C-C bağ uzunluğu:	C-C bağ uzunluğu:
1,54 Å	1,34 Å	1,20 Å
C-H bağ uzunluğu:	C-H bağ uzunluğu:	C-H bağ uzunluğu:
1,09 Å	1.08 Å	1,06 Å

Bir organik bileşikte s karakteri arttıkça o bileşiğin asitliği artar. Yani ASETİLEN ETİLEN'den, ETİLEN'de ETAN'dan daha kuvvetli bir asittir.

### ORGANİK KİMYADA REAKSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Bir organik reaksiyon bir kovalent bağın parçalanıp yeni bir kovalent bağın oluşumu ile meydana gelir.

R-X bir organik bileşik olsun.

$R\bullet - \bullet X$  bileşiği iki şekilde bölünebilir.

Homolitik Bölünme:  $R\bullet + X\bullet$  (radikaller)

Heterolitik Bölünme:  $R^+ + X^-$  veya  $R^- + X^+$  (iyonlar)

Heterolitik bölünmede bağ elektronlarını elektronegatifliği yüksek olan alır.

1.durumda her bir atom birer elektronlarını alarak ayrılırlar bu durumlar çiftleşmemiş elektronlara sahip atom ya da gruplar meydana gelir. Reaksiyon kabiliyeti çok yüksek olan bu sistemler **radikaller** olarak adlandırılır. Bu tip bölünmelere de ( radikallerin olduğu ) **homolitik bölünme** adı verilir.

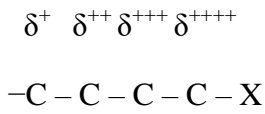
2.durumda ise bağı oluşturan atomlardan biri bağın her iki elektronunu alarak ayrılır. Bu halde (+) ve (-) iyonlar meydana gelir. Bu bölünmeye **heterolitik bölünme** denir. Bu bölünme sırasında karbon atomu üzerindeki elektron yoğunluğu azalıyorsa meydana gelen iyon daha pozitif olacaktır. Bu iyon **karbonyum (karbokatyon) iyonu** denir ve  $C^+$  veya  $C^{\delta+}$

ile gösterilir. Karbon atomu üzerindeki yük yoğunluğunun arttığı hallerde negatif yükü olan **karbanyon** meydana gelir ve  $C^-$  veya  $C^{\delta-}$  ile gösterilir.

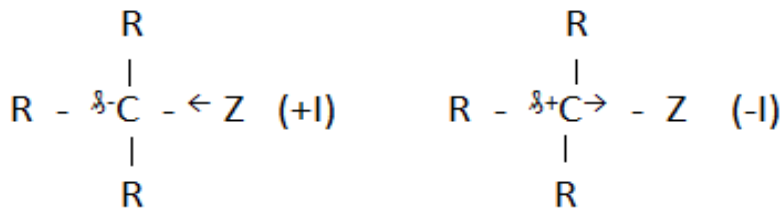
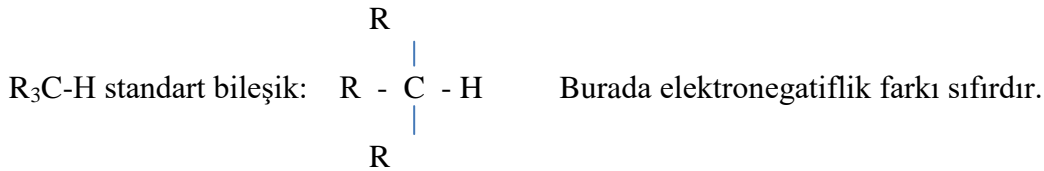
Bir kovalent bağın parçalanmasında veya yeniden oluşumun da elektron yoğunluğunun ne şekilde değiştiğini gösteren faktörler şunlardır;

### 1-İndüktif etki:

Elektronegatifliği farklı iki atom arasındaki kovalent bağda  $\delta$  (sigma) bağını oluşturan elektron çifti hiçbir zaman tam simetrik olarak yerleşmez. Elektronlar daima elektronegatif atom tarafından kuvvetle çekilir atomların farklı elektronegatifliklerinden doğan bu etkiye **indüktif etki** denir. Doymuş atomlar arasında ortaya çıkan etki kısa mesafelere iletilir.

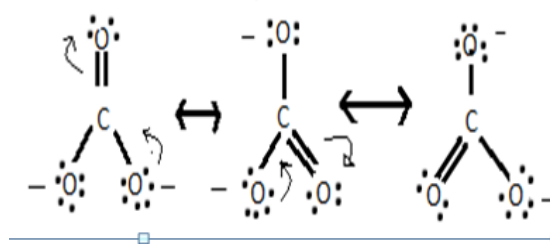


Bu etki zincir boyunca azalarak ilerler ve 4. Karbondan sonra ölçülemeyecek kadar azalır. Bağlı indüktif etkinin ölçülebilmesi için ( $R_3C-H$ ) bileşiği standart kabul edilmiştir. Bu molekülde H atomu yerine Z atom veya atom grubu bağlandığında  $R_3C$  kısmında elektron yoğunluğu  $R_3C-H$  halindekiinden azalıyorsa Z elektron çekicidir ve (-I) etkilidir. Elektron çekici gruplar F, Cl, Br, I,  $NO_2$ 'dir. Bu molekülde H atomu yerine Z atom veya atom grubu bağlandığında  $R_3C$  kısmında elektron yoğunluğu  $R_3C-H$  halindekiinden fazlaysa Z elektron vericidir ve (+I) etkilidir. Elektron verici gruplar R,  $CHR_2$ ,  $CR_3$ 'dir.

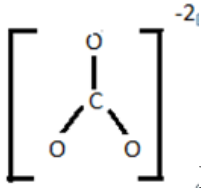


### 2-Rezonans etki veya mezomer etki:

Rezonans veya mezomer terimi doyamamış bir sistemdeki elektron kaymalarını ifade etmek için kullanılır. Rezonans sisteminde atomların yerleri daima sabittir elektronların yerleri değişir. Bir tek Lewis yapısı ile ifade edilmeyen grup ya da moleküller iki, yada daha fazla yapının bileşimi olarak ifade edilirler. Bu yapılar katılan elektron çiftlerinin toplam sayıları aynı olmalıdır. Rezonans sistemlerinde farklı elektron dizilişi yapılar arasında (  $\longleftrightarrow$  ) işareti konulur. Elektron çiftlerinin kayması ise (  $\curvearrowright$  ) ile gösterilir.



### KARBONAT İYONUNUN REZONANS YAPILARI



Karbonat için C-O bağ uzunluğu 1,31 Å olup sabittir.

Tek bağ C-O : 1,43 Å

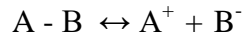
Çift bağ C=O : 1,22 Å

Rezonans veya mezomerik etki R veya M ile gösterilir. Fonksiyonel grup veya atoma göre elektron kayması gruptan moleküle doğru ise (+R) veya (+M), molekülden gruba doğruysa (-R) veya (-M) ile gösterilir.

Bu iki etki devamlı etkilerdir.

### 3-Elektromer etki:

Reaksiyona giren bileşiklerin reaksiyon sırasında bir araya gelmeleri nedeniyle elektron dağılımında geçici olarak meydana gelen değişimlerdir. Bu etki sadece reaksiyon yürüyüşünü etkiler



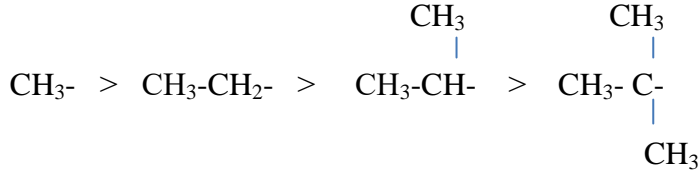
### 4-Sterik etki :

Moleküldeki grupların yerleşme düzeninden doğan etkilerdir. Bu etkiye hacim etkisi de denir. Bu faktör reaksiyonun hızlanmasına veya yavaşlamasına neden olur.

Örneğin; Aşağıdaki reaksiyonun hızı R grubunun büyüklüğüne bağlıdır.



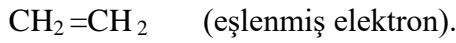
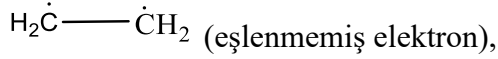




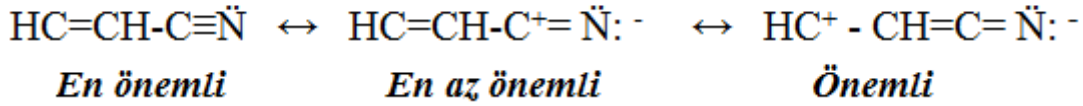
Yukarıdaki sıralamada  $\rightarrow$  yönünde reaksiyon ilerleyişi yavaşlar.

### **REZONANS KURALLARI:**

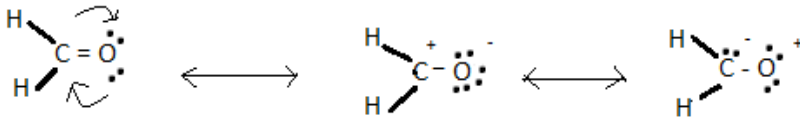
- Bütün rezonans yapılar aynı sayıda eşlenmiş  $\bar{e}$  (elektron) bulundurmaktadır.



- Rezonans yapılar çekirdek hareketi göstermez.
- Düzlemsel yapıdaki doymamış sistemlerde elektron delokalizasyonu maksimumdur. (BENZEN)
- Benzer rezonans yapılar aynı derecede önemlidir. Yani rezonans hibritine katkıları aynıdır.
- Yük ayrımı ( + ) ve ( - ) yükler arasındaki uzaklık ) arttıkça rezonans yapının rezonans hibritine katkısı artar.



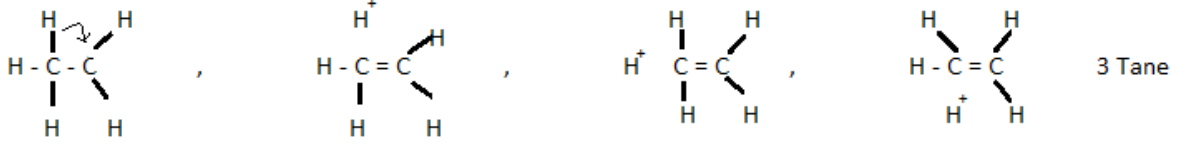
- Yük ayrımı olan rezonans yapılarda negatif yükü daha elektronegatif atom üzerinde topladığı yapıların rezonans hibritine katkısı daha fazladır.



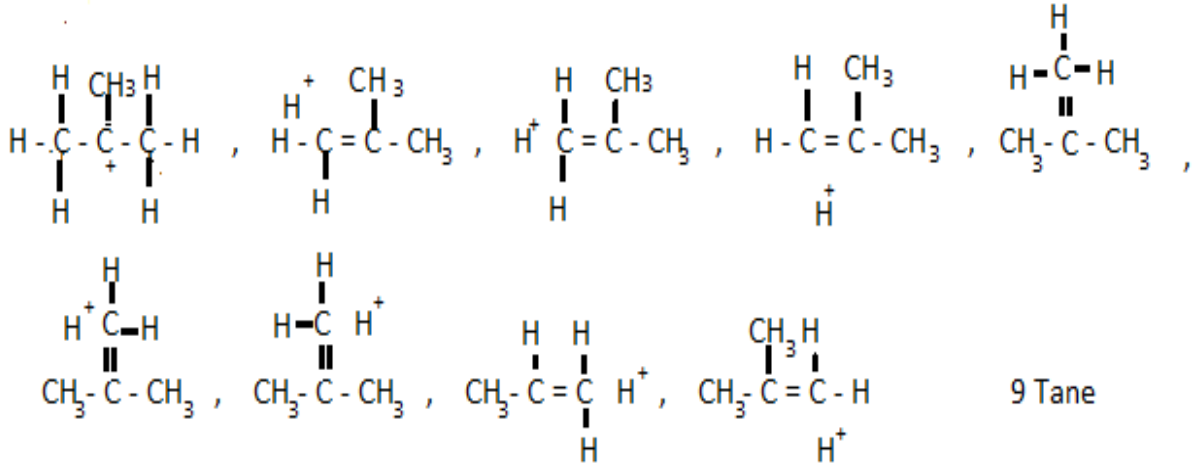
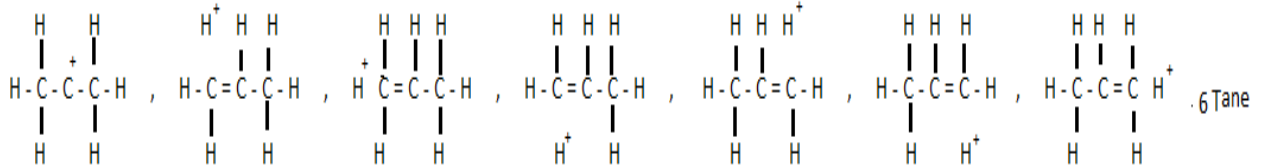
### **5-Hiperkonjuge etkisi:**

Bu tür etkiye bağımsız rezonans da denir. Bu yapılar elektron eksikliği olan karbon atomuna bitişik C-H bağında elektron kaydırarak elde edilir. Bu yolla C atomu üzerindeki pozitif yük hidrojenlere dağıtılır. Bu tür elektron bırakılmasına hiperkonjugelenme denir.

(1 yük boş bir tane p orbitali )



( Bir H bağı C – C arasında yönlendirir.)



Bir molekül için ne kadar çok hiperkonjuge yapı yazılabilirse o kadar kararlıdır.

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{CH}_3^+$  şeklinde yazılabilir. Tersiyer daha kararlıdır.

### **ASİTLİK BAZLIK KAVRAMI:**

Arrhenius'a göre; suda çözüldüklerinde  $\text{H}^+$  (proton) iyonu veren bileşikler asit,  $\text{OH}^-$  iyonu verenler ise bazdır.

Lowry-Bronsted'e göre; proton veren maddeler asit, proton alan maddeler ise bazdır.

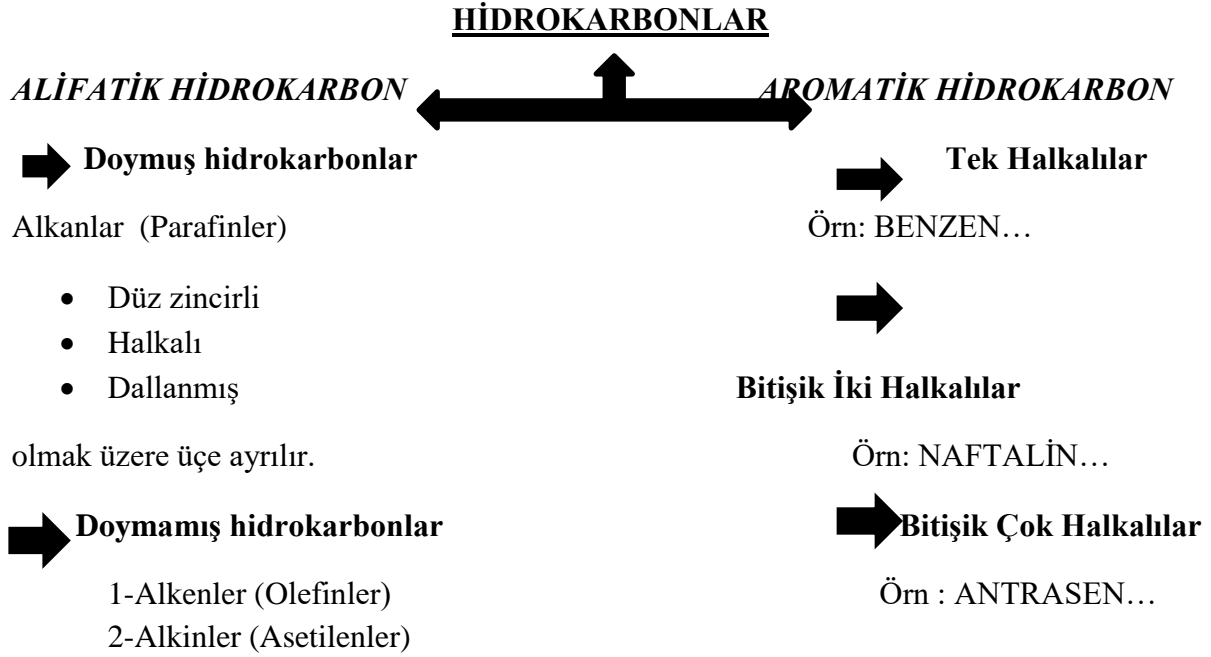
Lewis'e göre; kovalent bir bağ oluşturmak üzere bir elektron çiftini sunan maddelere baz, bu elektron çiftini kabul eden maddeler ise asittir.

Bu tanıma göre,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  gibi maddeler Lewis asididir.

Yine bu tanıma göre,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ , piridin gibi maddeler ise Lewis bazıdır.

## HİDROKARBONLAR

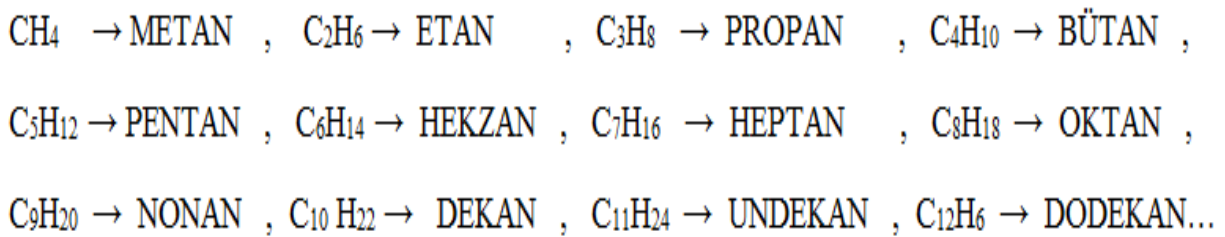
Karbonun hidrojenle oluşturduğu bileşiklere hidrokarbonlar denir. Çeşitli gruplara ayrılırlar da genelde iki grup altında toplanır.



## **ALKANLAR ( PARAFİNLER)**

Doymuş hidrokarbonlardır. En basitleri düz zincirli olanlardır. Bunların genel formülleri, "  $C_nH_{2n+2}$  " dir.

İlk dört üyenin özel adı vardır. Daha sonra gelenlerin adları C sayısının **LATİNCE** adlarının sonuna " – an " eki getirilerek yapılır. Bazı örnekler;

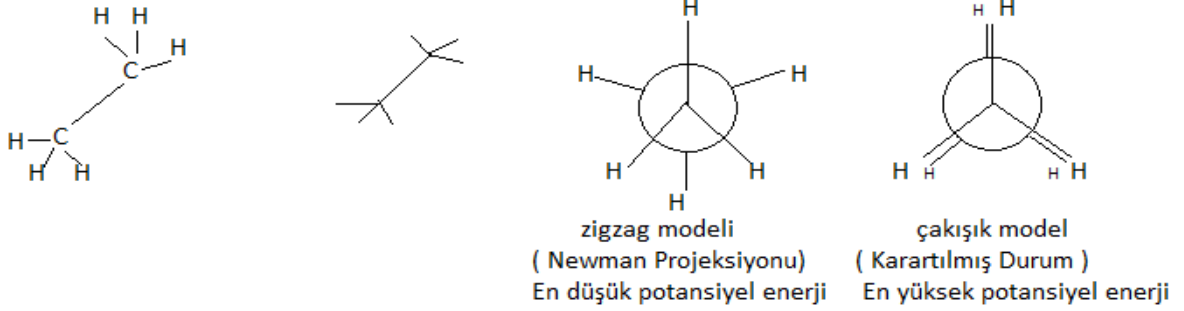


Düz zincirli doymuş hidrokarbonlarda C sayısı bir artmakta bir seri meydana getirmektedir. Düz zincirli doymuş hidrokarbonlarda 2 üye arasında " –  $CH_2$  – " farkı vardır. Buna " homolog seri " adı verilir.

### **Doymuş Hidrokarbonların Molekül Yapısı**

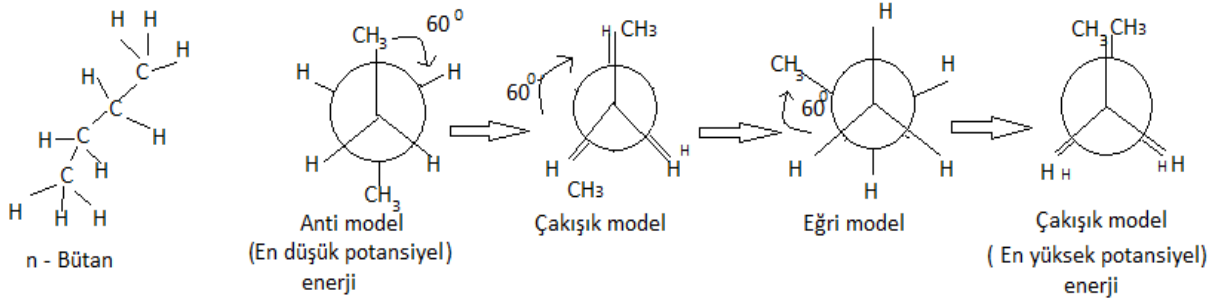
Doymuş hidrokarbonları oluşturan karbon atomları arasında  $\delta$  (sigma) bağları vardır. Karbon atomunun dört bağı düzgün dört yüzlü sistemle düzenlenmiştir. Karbon atomu merkezdedir ve bağ açıları  $109,5^\circ$  dir. Karbon, karbon arasında tek bağ olduğundan moleküller bağ etrafında rahatlıkla dönebilir ve yeni bir düzenleme meydana getirilir. Bu düzenlemeler sonucu yeni yapılar meydana gelir. Bu yapılar konformasyonlar olarak söylenir.

Meydana gelen bu konformasyonel yapılara konformasyonel izomer adı verilir. Örneğin; etan molekülü için en yüksek ve en düşük potansiyel enerjili iki konformasyon,



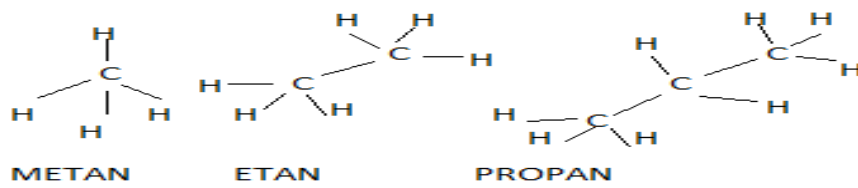
Etan molekülünün zigzag konformasyonu en düşük potansiyel enerjili konformasyondur ve çakışık konformasyona göre (3 kcal/mol) daha karardır.

n-Bütanda da etanda olduğu gibi zigzag ve çakışık konformasyon olur.

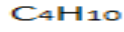
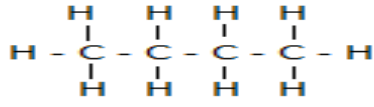


### Alkil Grupları ve İzomeri

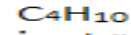
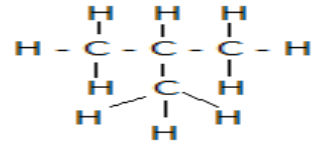
Bir, iki, üç karbonlu metan, etan, ve propanın tek yazılış şekli vardır. Bu yüzden ilk üç üyenin izomeri yoktur.



Fakat dört karbonlu bütanın iki değişik yazılış şekli vardır. (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)

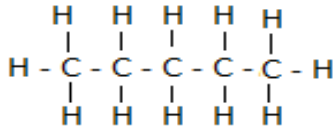


n - Bütan

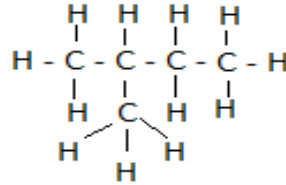


İzo bütan

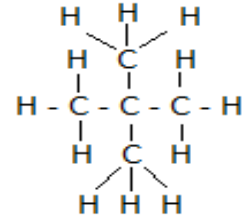
Beş karbonlu pentanın üç değişik yazılış şekli vardır. ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )



n - Pentan

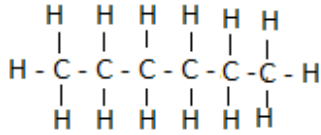


İzo pentan

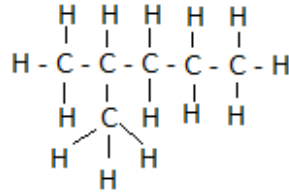


Neo pentan

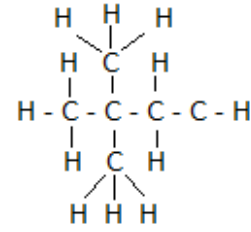
Altı karbonlu hekzanın beş izomeri vardır. ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )



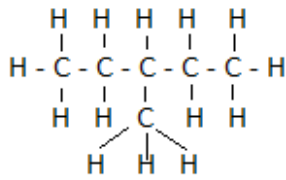
n - Hekzan



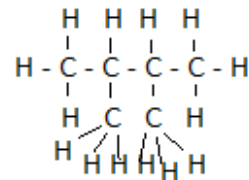
İzo hekzan ( 2-Metilpentan )



Neo hekzan ( 2,2-Dimetil-bütan )

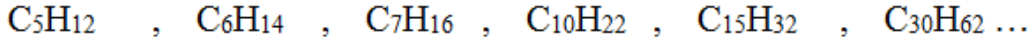


3-Metil-pentan



2,3-Dimetil-bütan

Karbon sayısı arttıkça izomeri artmaktadır. Örn:



3 izomer, 5 izomer, 8 izomer, 75 izomer, 4347 izomer,  $4,11 \cdot 10^9$  izomer...

İzomerlerde görüldüğü gibi karbon atomunun bir veya iki karbon atomuna bağlı olduğu yapılara normal hidrokarbonlar denir. Normal hidrokarbonlarda hidrokarbon adının önüne hiçbir şey yazılmayabilir veya "n-" ön eki getirilir. Üç karbona kadar olanlarda normal denilmesine gerek yoktur.

Hidrokarbon zinciri boyunca bir karbona ikiden fazla karbon bağlıysa bu hidrokarbonlara **dallanmış hidrokarbonlar** denir.

Düz zincirin ikinci karbonunda bir metil grubunun (-CH<sub>3</sub>) olduğu dallanma varsa bu dallanmaya **izo dallanması** denir. Dört karbonludan itibaren bütün hidrokarbonların bir izo dallanması vardır. Adlandırmada "izo-" ön eki kullanılır.

Düz zincirin ikinci karbonunda iki metil grubunun (-CH<sub>3</sub>) olduğu dallanma varsa bu dallanmaya **neo dallanması** denir. Beş karbonludan itibaren bütün hidrokarbonların bir neo dallanması vardır. Adlandırmada "neo-" ön eki kullanılır.

Bir alkandan bir hidrojen uzaklaşmasıyla oluşan köke **alkil** adı verilir ve "R" harfiyle gösterilir. Aynı şekilde aromatik bir halkadan bir hidrojen çıkarılmasıyla **aril** kökü türer ve "Ar" ile gösterilir.

Alkanların genel formülleri "C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>" alkilerin ise "C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>" dir.

### **Metandan türeyen kökler;**

- Metandan bir hidrojenin çıkarılmasıyla METİL kökü türer.

CH <sub>4</sub>	- CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -OH	CH <sub>3</sub> Cl
Metan	Metil	Metil alkol	Metil klorür

- Metandan iki hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke METİLEN denir.

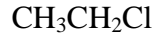
- CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Metilen	Metilen klorür

- Metandan üç hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke METİN adı verilir.

- CH -	CHCl <sub>3</sub>
Metin	Metin klorür ( kloroform )

### **Etandan türeyen kökler;**

Etandan bir hidrojen çıkarılmasıyla ETİL kökü türer. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) şeklinde gösterilir.



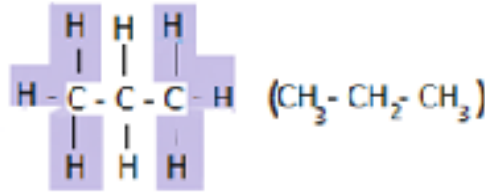
Etil alkol

Etil klorür

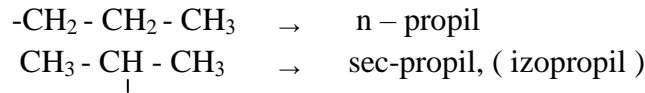
Üç ve daha fazla karbonlu hidrokarbon köklerine geçmeden önce karbonların bağlı oldukları karbonlara göre durumlarını belirtmek üzere **primer, sekonder, tersiyer** terimleri kullanılır.

Alkanda karbon atomu bir karbon atomuna bağlıysa bu karbona **primer karbon**, bu karbon üzerindeki hidrojenlere de **primer hidrojen** denir. Eğer alkanda karbon atomu iki karbon atomuna bağlıysa bu karbona **sekonder karbon**, bu karbon atomu üzerindeki hidrojenler de **sekonder hidrojen** denir. Eğer bir karbon üç karbona bağlıysa bu karbona **tersiyer karbon**, buna bağlı hidrojene de **tersiyer hidrojen** denir.

### **Propandan türeyen kökler;**

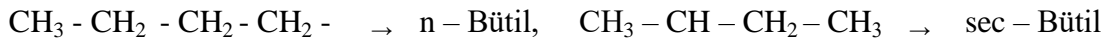


Propanda altı tane hidrojen primerdir ve bunlar birbirine özdeştir. Diğer iki hidrojen ise sekonder olup birbiriyle özdeştir. Bu durumda propandan iki farklı kök türer. Primer hidrojenlerden birinin ayrılmasıyla geriye kalan gruba " n – propil " kökü denir. Ortadaki hidrojenlerden birinin ayrılmasıyla geriye kalan gruba "sec-propil" veya özel olarak izopropil kökü denir.



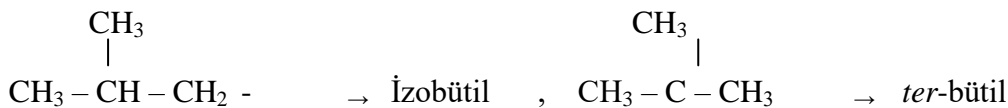
### **Bütandan türeyen kökler;**

- **n – Bütan' dan türeyen kökler, ( CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub> )**



n – Bütanda altı hidrojen primerdir ve birbirlerine eşdeğerdir. Bu hidrojenlerden birinin ayrılmasıyla n – Bütıl kökü türer. Geriye kalan dört hidrojen ise birbirlerine eşdeğer olup sekonder hidrojenlerdir. Birinin çıkarılmasıyla da sec – Bütıl türer.

- **İzobütan'den türeyen kökler,**



İzobütan da dokuz hidrojen primer olup birbirine eş değerdir. Bu hidrojenlerden herhangi birisinin ayrılmasıyla *izobütil* kökü türer. Diğer tek hidrojen ise tersiyer durumdadır. Bunun çıkmasıyla da *tersiyer* bütül kökü türer.

**Pentandan türeyen kökler;**

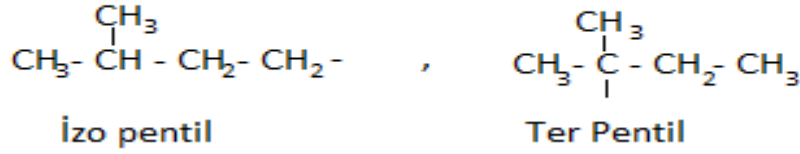
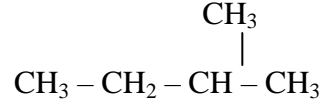
● n – Pentan’ dan türeyen kökler, (  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  )

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \rightarrow$  n – Pentil,  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow$  Sec – Pentil

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow$  1- Etil – n –propil

n-Pentanda uçlardaki altı hidrojen primerdir ve birbirlerine eşdeğerdir. Bunlardan birinin çıkmasıyla n-Pentil kökü türer. Diğer altı hidrojen sekonder olmasına rağmen dördü eşdeğer ikisi farklıdır. Bu nedenle baştan veya sondan ikinci karbondan bir hidrojen çıkmasıyla sec-Pentil kökü türer. Ortadan çıkacak hidrojenle türeyen kökün özel adı yoktur. IUPAC’ a göre 1-Etil – n – propil kökü türer.

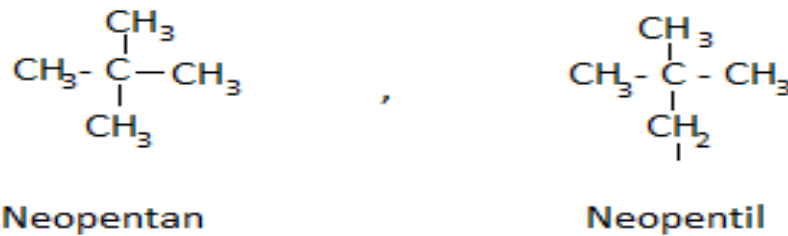
● İzopentan’ dan türeyen kökler,



İzopentanda dokuz hidrojen primer, iki hidrojen sekonder, bir hidrojen tersiyerdir.

Bunlardan dallanmanın olmadığı uçtan bir hidrojen çıkarılırsa İzopentil kökü türer. Tersiyer hidrojenin ayrılmasıyla *ter-* Pentil kökü türer. Diğerlerinin özel adı yoktur.

● Neopentan’ dan türeyen kökler,



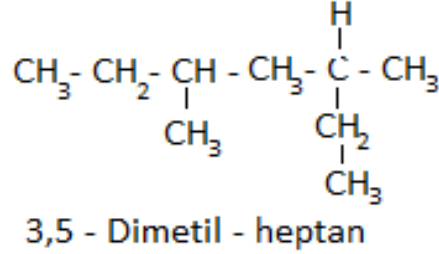
Neopentanda ise oniki tane hidrojen özdeş ve primerdir. Bu hidrojenlerden herhangi birisinin ayrılmasıyla birlikte Neopentil kökü türer.



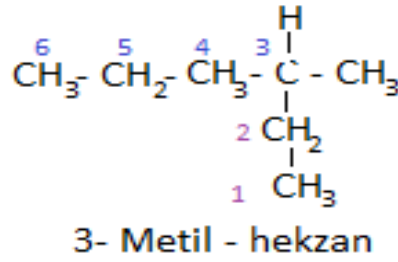
**Alkanların Adlandırma Kuralları**

IUPAC sisteminin başlıca kuralları;

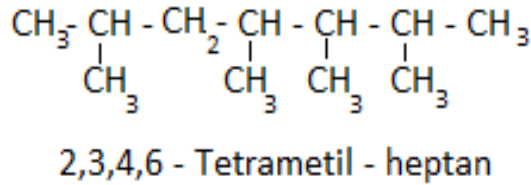
- En uzun karbon zinciri seçilir. Bu zincir alkan için ana adı ( esas adı ) belirler. Örn:



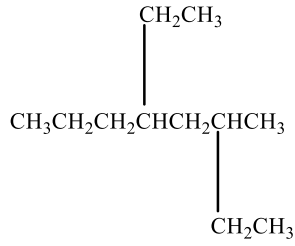
- En uzun karbon zinciri numaralandırılması alkilin bağlı olduğu karbon en küçük sayıyı alacak şekilde yapılır.



- Aynı alkil grubu yan zincir olarak birden fazla ise iki için “ – di “ , üç için “ –tri “ , dört için “ –tetra “ ön ekleriyle belirlenir. Örn:

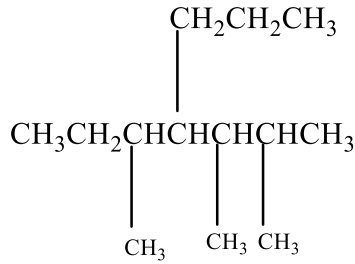


- Ana zincire birkaç değişik alkil grubu bağlanmışsa bunlar küçükten büyüğe doğru veya alfabetik sıraya göre adlandırılır. Örn:



### 3-Metil-5-etiloktan

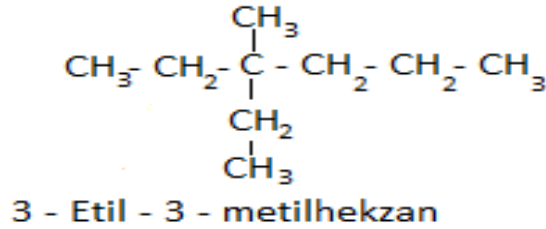
- Yapıda eşit uzunlukta iki karbon zinciri varsa üzerinde çok sayıda grup olanı seçilir. Örn:



### 2,3,5-Trimetil-4-n-propilheptan

- Aynı karbondan birden fazla dallanma varsa o karbonun numarası iki kez kullanılır.

Örn:



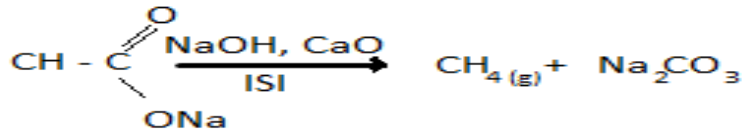
## Alkanların Elde Edilmeleri

Doğal gaz kaynama noktası ve molekül ağırlığı düşük alkanları içerir. Bunlar başlıca metan ve daha az miktarda etan, propan ve yüksek alkanlardır. Propan – Bütan karışımı (  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$  ) daha uçucu olan kısımdan sıvılaştırılmasıyla ayrılır ve basınç altında çelik tüplere doldurularak mutfak gazı olarak kullanılır.

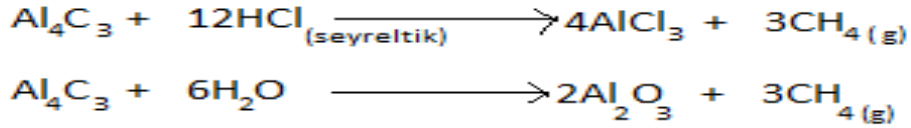
Ham petrol fraksiyonlu destilasyonla çeşitli fraksiyonlara ( bileşenlere ) ayrılır.

<b>Fraksiyon:</b>	<b>Kaynama Noktası: °C</b>	<b>Karbon Sayısı:</b>
Gaz	20°C den küçük	C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>
Petrol eter	20 - 60	C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>
Ligroin	60 - 100	C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub>
Benzin	40 - 205	C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub> ve Sikloalkanlar
Gaz Yağı	175 - 325	C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub> ve Aromatikler
Motorin	275°C ten büyük	C <sub>12</sub> ve daha yüksek karbonlu
Asfalt, Zift, Kok	—	Polisiklik yapı (çok halkalı)

Alkanların ilk üyesi olan metan bitkilerin havasız ortamda bozulmasından meydana gelir. Metan laboratuvarında susuz CH<sub>3</sub>COONa, NaOH, CaO karışımının ısıtılmasıyla elde edilir.



Alüminyum karbür su veya seyreltik asitlerle reaksiyonundan da metan sentezlenir,

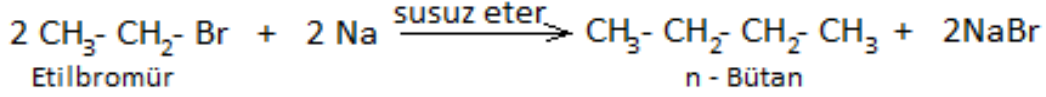
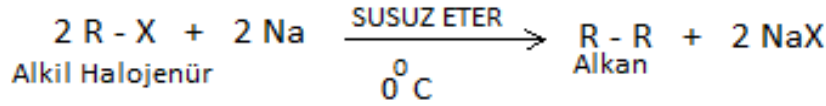


### **ALKANLARIN ELDE EDİLİŞ METODLARI:**

#### **1- Würtz Senteziyle Alkan Eldesi:**

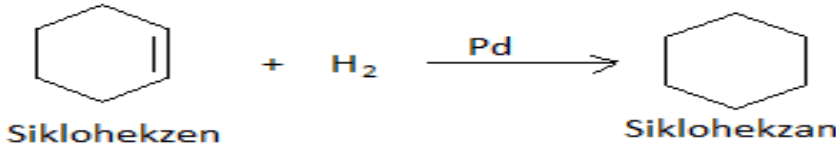
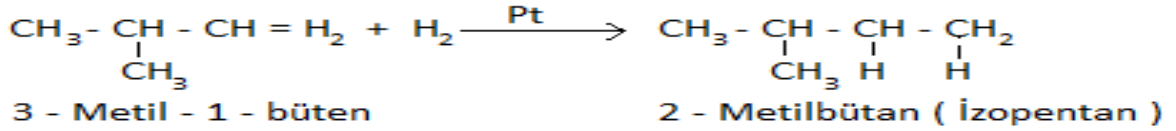
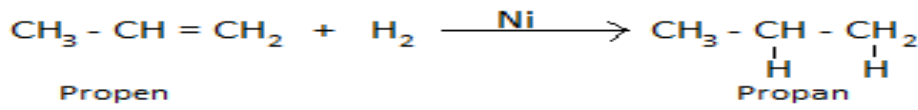
Bu reaksiyon sınırlıdır ve genellikle simetrik alkanların sentezinde kullanılır.

Alkil halojenürün metalik sodyumla susuz eter içerisinde reaksiyonu sonucu alkil kökünün iki katı karbona sahip alkan elde edilir.



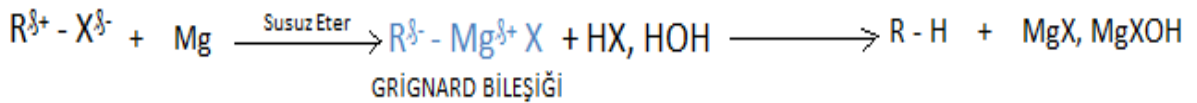
## 2- Alkenlerin ve Alkinlerin Hidrojenlenmesi:

Alkenlerin ve Alkinlerin katalitik hidrojenlenmesi alkanları verir. Katalizör olarak genellikle NİKEL, PLATİN, PALLADYUM kullanılır. Örn :



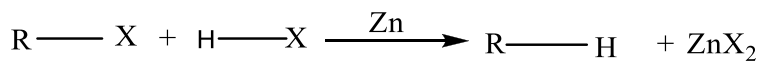
## 3- Grignard Reaktifi Yöntemiyle Alkan Eldesi:

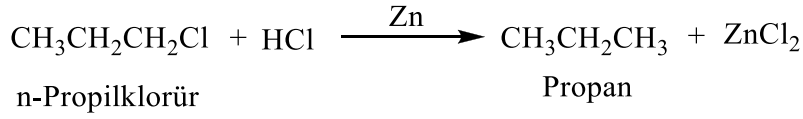
Grignard reaktifleri oldukça kuvvetli nükleofilik ( çekirdek seven ) karakter gösterir. Bu reaktifler zayıf asidik hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyona girerek hidrokarbonları oluştururlar.



## 4- Alkil Halojenürlerin İndirgenmesiyle Alkan Elde:

Alkil halojenürler seyreltik asit ve metalik çinko ile reaksiyona girerek alkanları oluşturur. Bu reaksiyonda daha elektronegatif olan elektron hidrojenle yer değiştirir.

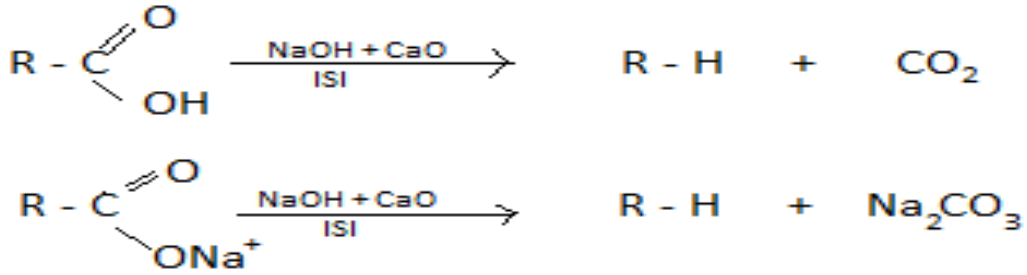




Bir organik reaksiyonda karbonun indirgenmesi veya yükseltgenmesi hesaplanırken elektron alışverişi takip edilmez. Eğer bir karbon hidrojen kazanmışsa veya oksijen kaybetmişse indirgenir. Eğer bir karbon hidrojen kaybetmişse veya oksijen kazanmışsa yükseltgenir.

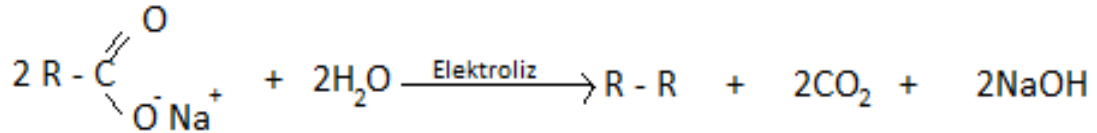
### 5- Karboksilli Asitlerin Dekarboksilasyonu İle Alkan Eldesi:

Dekarboksilasyon; Bir molekülden bir mol karbondioksit uzaklaştırmak demektir.



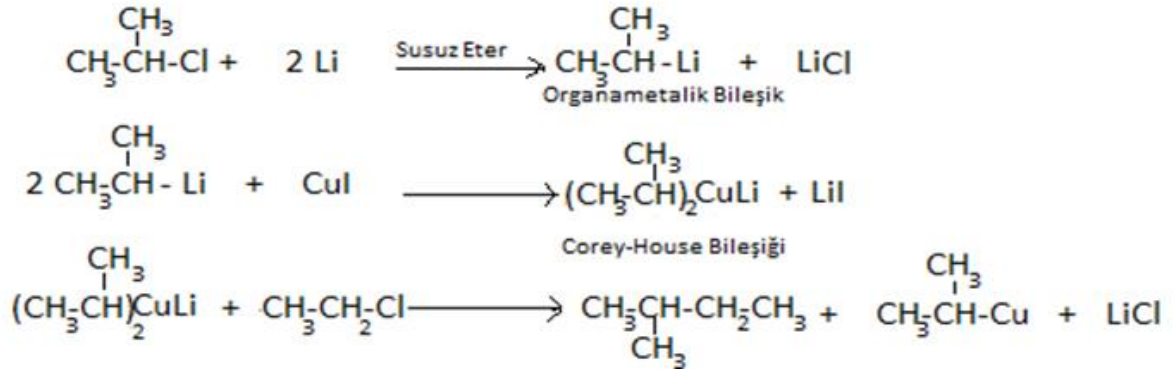
### 6- Kolbe Metoduyla Alkan Eldesi:

Organik asitlerin alkali metal tuzları sulu ortamda elektroliz edilirse alkan elde edilir.



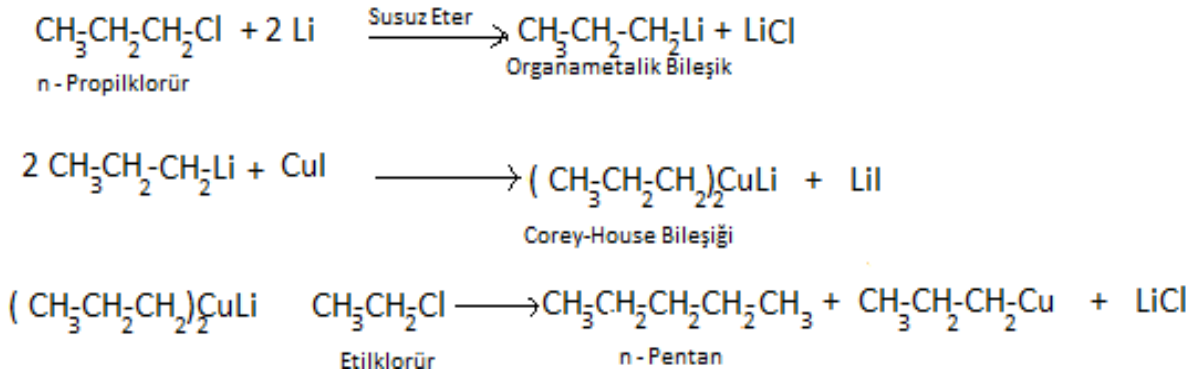
### 7- Corey-House Metoduyla Alkan Eldesi:

Çok genel bir yöntemdir.



**Not:**  $\text{R}_2\text{CuLi}$  bileşiği kuvvetli baz özelliği gösteren bir bileşiktir. Bu nedenle sekonder veya tersiyer alkil halojenürlerle reaksiyona girdiğinde karşılık gelen alkenleri verir. Bu nedenle 3. Basamakta kullanılacak olan R-X bileşiği  $1^\circ$  (primer) veya metil olmalıdır.

Örn: Etilklorür'den başlayarak n-Pentan elde ediniz.



**Alkanların Fiziksel Özellikleri:**

Bileşik Adı:	Erime Noktası:°C	Kaynama Noktası: °C	Yoğunluğu (d):g/mL	Karbon Sayısına Göre Sıralanış:	Dallanma Sayısına Göre Sıralanış:
METAN	-184	-161,4	0,415 <sup>-164</sup>	√	—
ETAN	-172	-88,3	0,546 <sup>-88</sup>	√	—
PROPAN	-188	-44,5	0,585 <sup>-44,5</sup>	√	—
BÜTAN	-135	-0,55	0,578 <sup>SIVI</sup>	√	—
PENTAN	-131,5	+36,2	0,626 <sup>SIVI</sup>	—	√
İZOPENTAN	-159	+28	0,621	—	√
NEOPENTAN	-20	+9,5	0,590	—	√

Alkanlar apolardır ve bu yüzden apolar olan organik çözücülerde iyi çözünürler. Fakat suda çözünmezler.

Alkanların ilk dört üyesi gaz halinde, beş ile on sekiz arası sıvı, on sekiz karbondan yukarı karbonlu olanlar katı halde bulunurlar.

Erime ve kaynama noktaları karbon sayısı arttıkça artar. Fakat dallanmayla azalır.

Moleküler arasında Van Der Waals etkileşimi vardır.

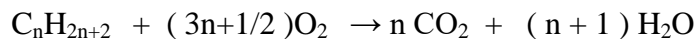
**ALKANLARIN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE REAKSİYONLARI**

Doymuş hidrokarbonlar kararlı bileşiklerdir ve genel olarak etkileşmeye yatkın değildirler. Fakat bazı şartlar halojenlerle, nitrik asitle ve oksijenle şiddetle etkileşirler.

Havasız yerde yüksek sıcaklığa kadar ısıtılırsa C–C ve C–H bağları kopar ve çeşitli parçalanma ürünleri meydana gelir.

**ALKANLARIN OKSİJENLENMESİ(YANMA)**

Bir organik bileşiğin saf oksijen içerisinde veya havada oksitlenmesiyle karbondioksit ve su vermesi yanma olarak tanımlanabilir. Yanma başladıktan sonra dışarıya devamlı ısı verilir. Yani yanma reaksiyonları egzotermiktir.



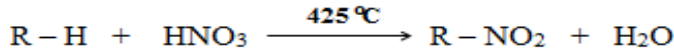
Yanma ısısı o molekülün valans elektron ( değerlik elektron ) sayısının 26,05 ile çarpılarak bulunabilir.

Örn: Etanın yanma ısı  $14 \times 26,05 = 364,7$  kcal/mol

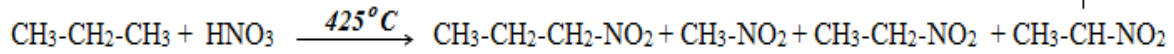
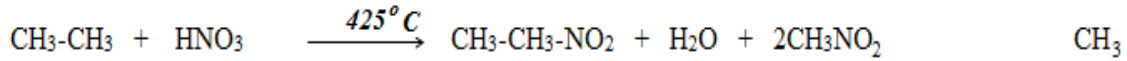
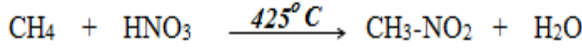
Etanın yanma ısı ise gerçekte yakılmış ve sonuç 368,4 kcal/mol bulunmuştur.

### ALKANLARIN NİTROLANMASI

Reaksiyon genellikle buhar fazında yüksek sıcaklıkta yapılır. Nitrolayıcı olarak genellikle Nitrik asit (  $\text{HNO}_3$  ) kullanılır.

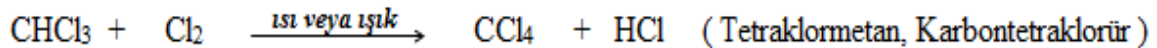
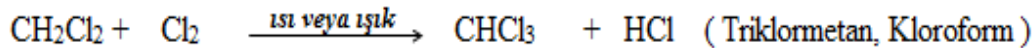
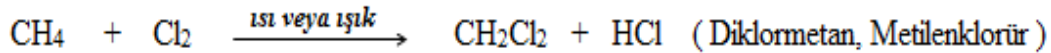
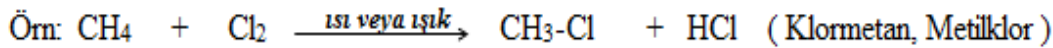
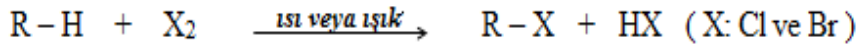


Bu reaksiyon nitrometan için çok uygun bir yöntemdir. Fakat iki karbonludan itibaren farklı ürünler ele geçer.



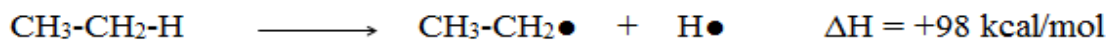
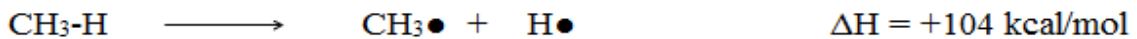
### ALKANLARIN HALOJENLENMESİ

Alkanlar  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{Br}_2$  ile ışık veya ısının etkisiyle reaksiyona girerler. Reaksiyon zincirleme devam eder ve metanda olduğu gibi mono, di, tri ve tetra klor metan gibi ürünler elde edilir.

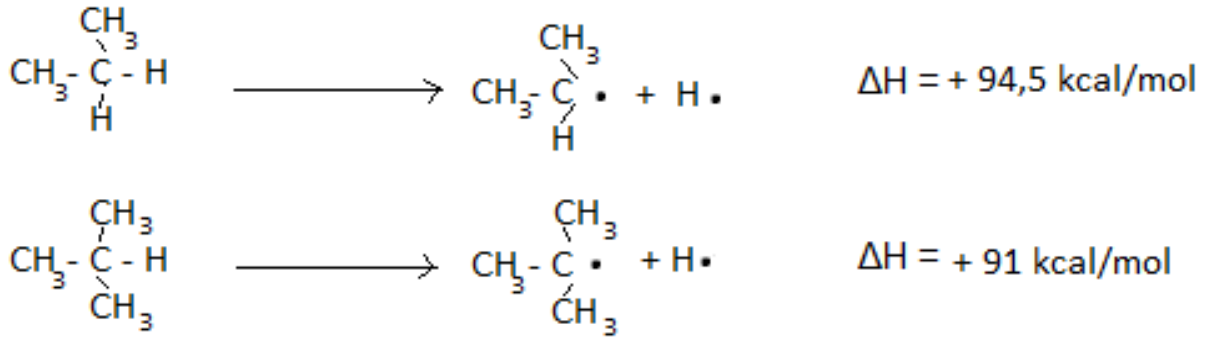


### ALKİL RADİKALLERİNİN KARARLILIĞI:

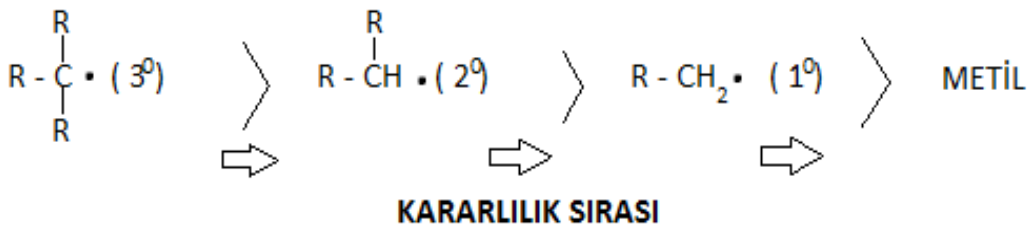
Bağ ayrışma enerjisi bir reaksiyonun entalpisini (  $\Delta\text{H}$  ) hesaplamada kullanılır. Aynı zamanda radikallerin kararlılığını tahmin etmede de faydalanılır.





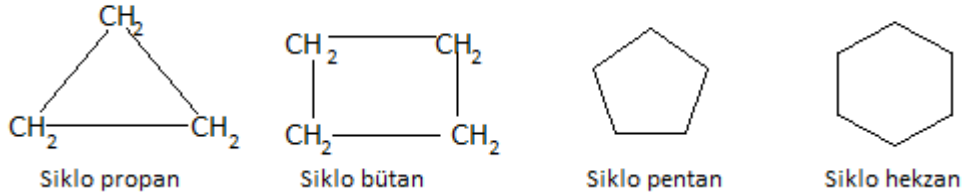


Radikalin meydana gelebilmesi için ne kadar az enerji gerekiyorsa radikal o kadar kararlıdır.

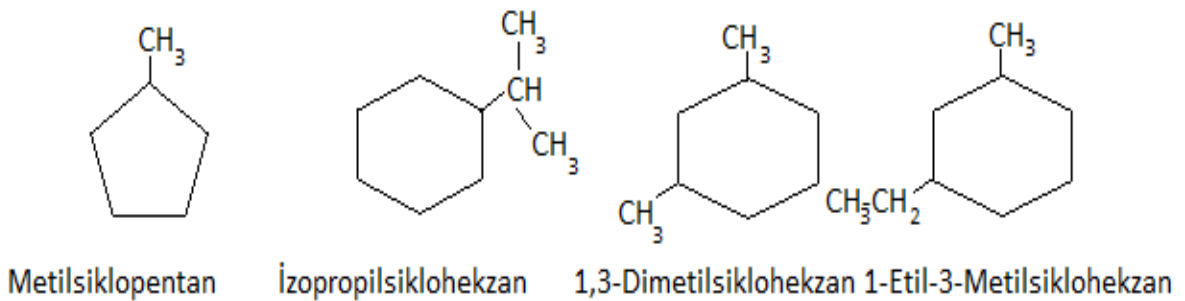


### HALKALI DOYMUŞ HİDROKARBONLAR

Tek halkalı doymuş hidrokarbonlar aynı karbon sayılı alkan adına "siklo-" ön ekinin getirilmesiyle adlandırılır. Genel formülü: "C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>" dir.

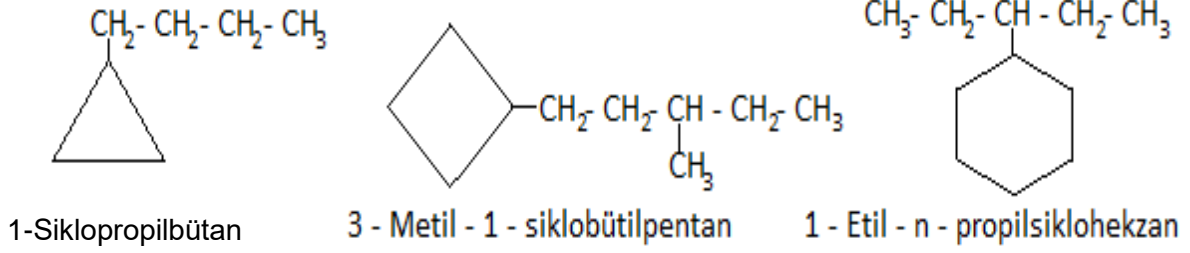


Halka üzerinde birden fazla süstitüent varsa süstitüentlerden birinden başlayarak diğer süstitüentler mümkün olan en küçük sayı gelecek şekilde halka numaralandırılır.



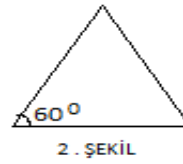
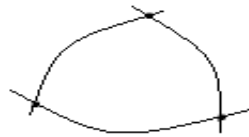
Eğer alkan zinciri halkadaki karbonlardan daha fazla sayıda karbon atomu taşıyorsa halka **süstitüent** olarak adlandırılır.

**NOT:** Sikloalkanlardan bir hidrojen çıkarılmasıyla "sikloalkil" kökü türer.



### **SİKLOALKANLARIN YAPILARI VE BAEYER'İN GERİLME TEORİSİ**

Alkanlarda karbon atomları  $sp^3$  hibritleşmesi yapmıştır ve bağ açısı  $109,5^\circ$  dir. Geometrik şekli düzgün dört yüzlüdür. Halbuki siklopropanda iç açılar  $60^\circ$  olmalıdır.

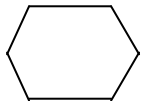
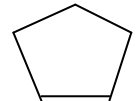


$109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$  lik bir gerilme olacaktır. Bu yüzden siklopropan kararsız bir yapıdadır ve en yüksek bağ gerilmesine sahiptir.



Siklobütanda ise iç açı  $90^\circ$  dir.  $109,5^\circ - 90^\circ = 19,5^\circ$  lik bir açı küçülmesi vardır ve bu da molekül nispeten kararsız yapar.

Siklopentanın bağ açıları  $108^\circ$  dir ve  $109,5^\circ - 108^\circ = 1,5^\circ$  lik bir açı sapması vardır.



Sikloheksanın  $120^\circ$  dir ve  $120^\circ - 109,5^\circ = 10,5^\circ$  bir açı sapması vardır.

Baeyer'e göre en ideal olan Siklopentan'dır. Onun aşağısında onun üstüde kararsızlığa doğru gider.

Günümüzde yapılan çalışmalarda ise Sikloheksan ile n – Hekzan aynı yapıdadır. Yani bağ gerilmesi söz konusu değildir.

Baeyer şu konuda yanılığa düşmüştür; Hepsini aynı düzlemde düşünmüştür.

Yanma ısıları organik bileşiklerin kararlılıkları hakkında değerli bilgiler verir.

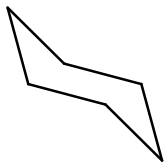
<u>YANMA ISISI ( kcal/mol )</u>	<u>CH<sub>2</sub> BAŞINA YANMA ISISI:</u>
Siklopropan → 499,83	166,6
Siklobütan → 655,86	164,0
Siklopentan → 793,52	158,7
Sikloheksan → 944,48	157,4
Sikloheptan → 1108,20	158,3
Siklooktan → 1269,20	158,6

Baeyer halkalı yapının düz olduğu görüşüyle hareket etmiştir. Yanma ısıları sonuçları aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

- Baeyer'in öngördüğü gibi en kararlı sikloalkan Siklopentan değil Sikloheksandır. Sikloheksanın yanma ısısı CH<sub>2</sub> grubu başına 157,4 kcal/mol' dür. Bu gerginliği olmayan normal alkanlarınkine ile aynıdır.
- Siklopropandaki herbir CH<sub>2</sub> grubu için yanma ısısı en büyüktür. Bu siklopropanın bütün sikloalkanlar içinde en kararsız olduğunu gösterir.
- Siklobütanın yanma ısısı gerginliği olmayan düz zincirli alkanlarınkinden belirli ölçüde sapma gösterir.
- Yedi ve daha fazla üyede halkalıların kararsız olmadıkları görülür. Bu durum Baeyer'in görüşünün tersidir.

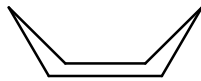
### ***SİKLOALKANLARIN KONFORMASYONLARI***

Sikloheksan için bir model yaparak açı gerginliği olmayan konformasyonları inceleyebiliriz.



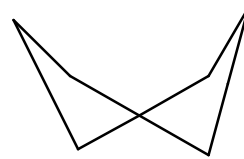
Sandalye konformasyonu

EN KARARLI



Kayık konformasyonu

EN KARARSIZ

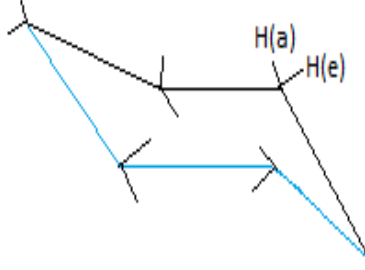


Burkulmuş kayık konformasyonu

DAHA AZ KARARLI

### ***Sikloheksan' da Aksiyel ve Ekvatoryel Hidrojenler:***

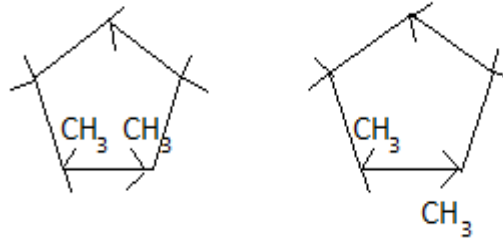
Sikloheksanın sandalye konformasyonunda bulunan karbonların bir düzlem üzerinde bulduklarını kabul edersek hidrojen atomlarının iki çeşit yer kapladıklarını görürüz. Altı hidrojen aynı düzlemde olup bunlara **ekvatoryel hidrojenler** denir. Halkanın altında ve üstünde yer alan ve halka düzlemine dik olan hidrojenler **aksiyel hidrojenler** olarak adlandırılır.



### **Disübstitüesikloalkanlar**

Bir sikloalkanda iki sübstitüent bulunması *cis*-*trans* izomerine sebep olur.

Sübstitüentler aynı yönde ise *cis*-izomer, ters yönde ise *trans*-izomer olarak adlandırılır. *Cis* ve *trans* izomerler atomların uzaydaki düzeninden farklılık gösterirler ve stereoizomerdir.



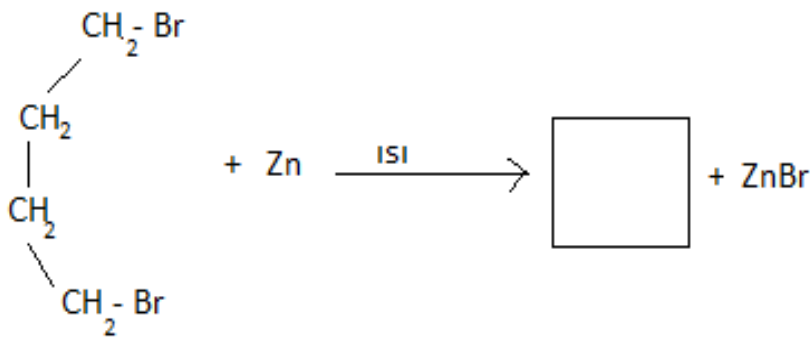
**Cis-1,2-dimetilsiklopentan    Trans-1,2-dimetilsiklopentan**

*Cis*, *trans* izomerlerinin fiziksel özellikleri farklıdır. Bunlar değişik erime ve kaynama noktalarına sahiptir.

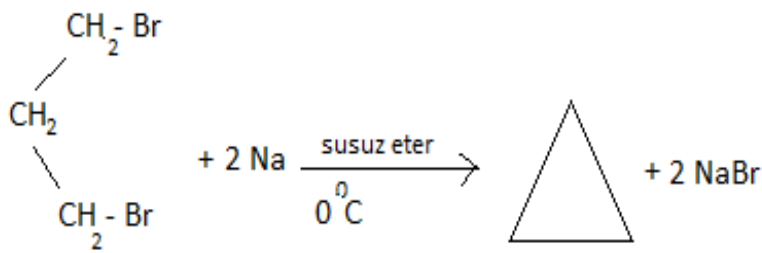
<b>BİLEŞİĞİN ADI:</b>	<b>ERİME NOKTASI:</b>	<b>KAYNAMA NOKTASI:</b>
Cis – 1,2 – Dimetilsiklopentan	-50,1	130,4
Trans – 1,2 – Dimetilsiklopentan	-89,4	123,7
Cis – 1,3 – Dimetilsiklopentan	- 85	124,9
Trans – 1,3 – Dimetilsiklopentan	- 79,4	123,5

### **SİKLOALKANLARIN SENTEZİ**

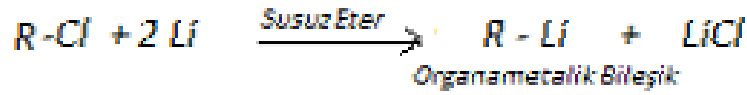
#### **1 – Dihalojenürlerin Metalik Zn İle Reaksiyonuyla Elde:**



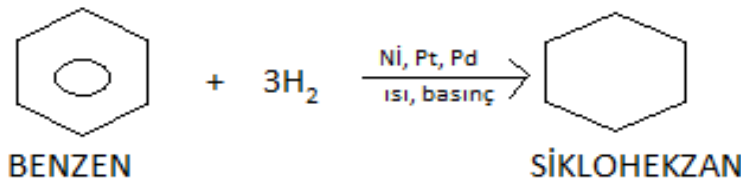
#### **2 – Würtz Senteziyle Elde:**



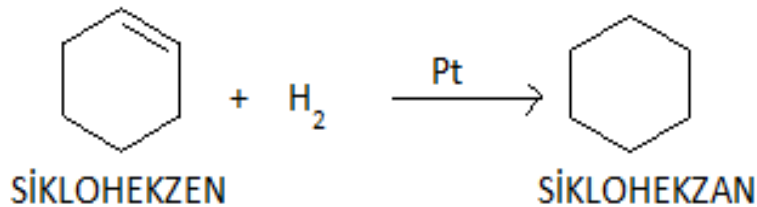
#### **3 – Corey–House Metoduyla Elde:**



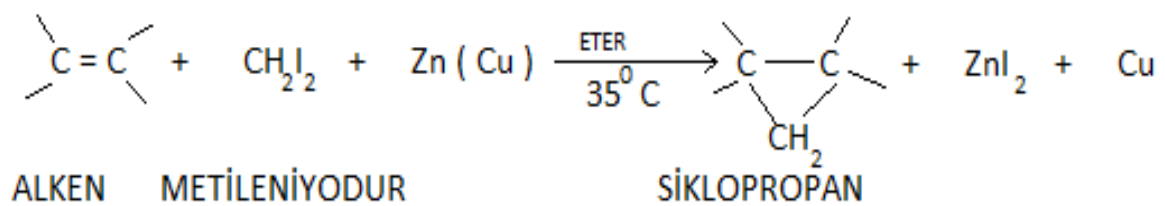
#### 4 – Aromatik Hidrokarbonların Katalitik Hidrojenlenmesiyle Elde:



#### 5 – Sikloalkenlerin Hidrojenlenmesiyle Elde:

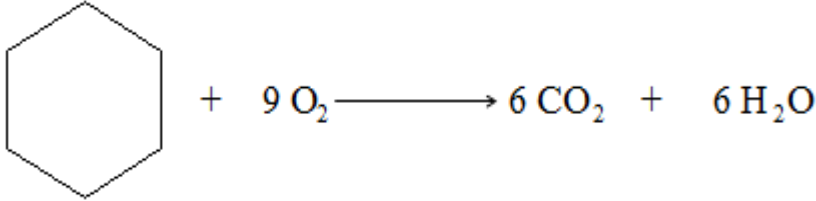
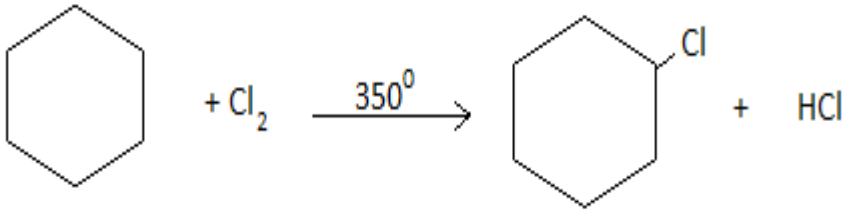
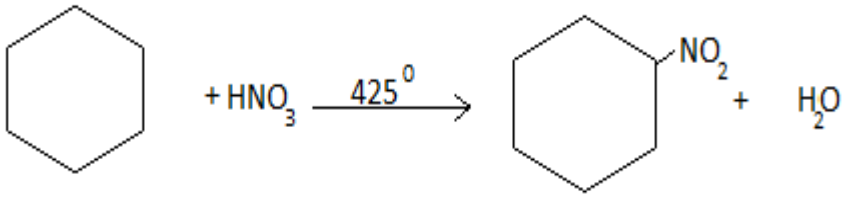


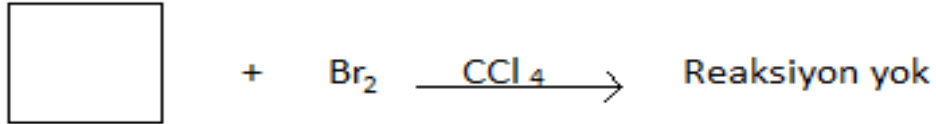
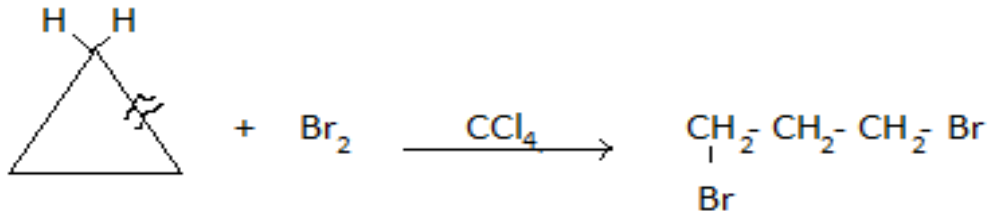
6 – Alkenlerin Metileniyodur ve Çinko – Bakır Çiftiyle Eter Çözeltisinde Reaksiyonundan da Siklopropanlar Kolayca Elde dlebilir.



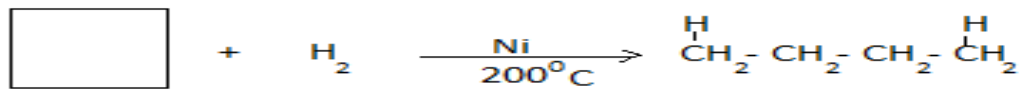
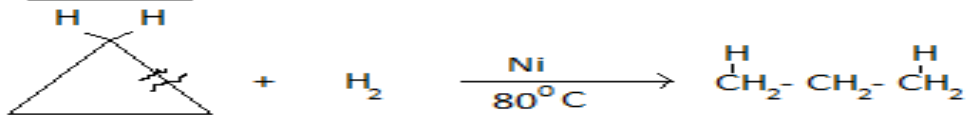
**SİKLOALKANLARIN REAKSİYONLARI**

Siklopropan ve siklobütan dışında alkanların kimyasal özelliklerine benzerler. Siklopropan ve siklobütan açı gerilimi olduğu için halka açılması reaksiyonu verirler. Diğer sikloalkanlar halka açılımı reaksiyonu vermezler.

**1 – YANMA REAKSİYONU:****2 – KLORLAMA:****3 – NİTRİK ASİTLE REAKSİYONU:****4 – BROMLA REAKSİYONU:**



Burada siklobütanın aynı şartlarda bromla reaksiyon vermemesinin nedeni; Siklobütanın daha kararlı olmasından kaynaklanır.

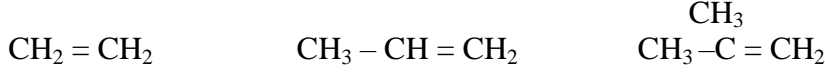




## ALKENLER ( OLEFİNLER )

Alkenler doymamış hidrokarbonlardır ve moleküllerinde C=C çift bağı vardır. Genel formülü " C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> " dir. Bazı alkenlerin sistematik olmayan adları sık kullanılır.

Örn:

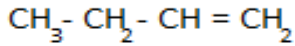


### ETİLEN ( ETEN )    PROPİLEN ( PROPEN )    İZOBÜTİLEN ( 2-METİLPROPEN )

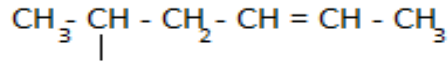
*IUPAC sistemine göre adlandırmada alkanlarınkine çok benzerler.*

●Çift bağı bulunduğ en uzun zincir seçilir. Karşılık gelen alkanın " -an " son eki yerine -en getirilerek adlandırılır.

Örn:



1 - Büten



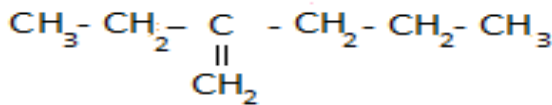
5 - Metil - 2 - hepten

●Çift bağı en yakın uçtan numaralandırma yapılır ve çift bağı küçük numarası önüne alınarak adlandırılır. Örn:



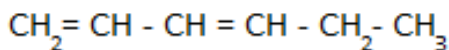
2-Hekzen

●Ana zincirdeki dallanmaya bağlı olduğu karbonun numarasıyla belirtilir.

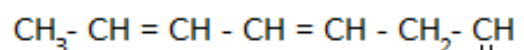


2 - Etil - 1 - penten

●İki veya daha fazla çift bağı içeren alkenlerde de temel adın sonuna " -dien, -trien, -tetraen " gibi takılar getirilir. Örn:



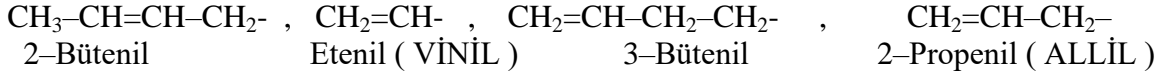
1,3 - Hekzadien



2,4,7 - Nonatrien

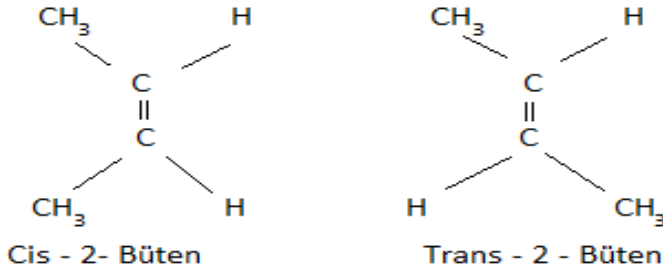
Bir alkenden bir hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke **ALKENİL** adı verilir. Numaralama

hidrojenin çıkarıldığı karbondan başlatılır.



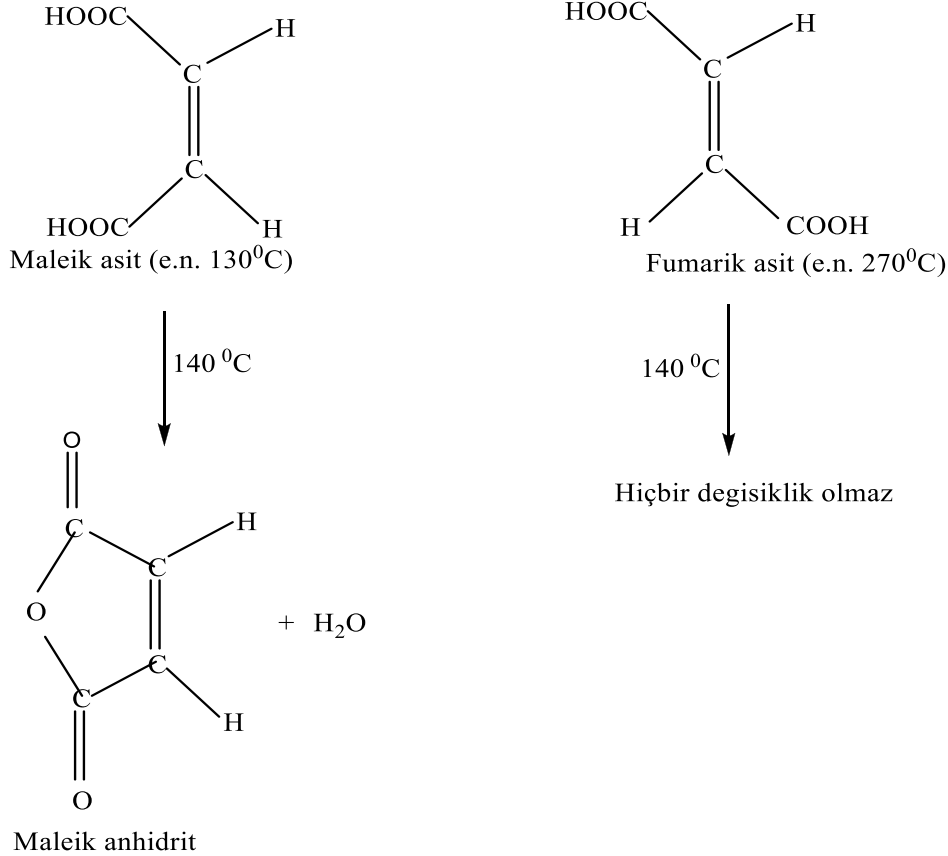
### FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Genel olarak alkanların fiziksel özelliklerine benzerler, suda çözünmezler. Fakat benzen, eter, kloroform gibi organik çözücülerde iyi çözünürler. Yoğunlukları sudan azdır. Alkanlar polar olmadıkları halde bazı alkenler çift bağın özel geometrisi nedeniyle zayıfça polardırlar. Propilen ve 1-Büten küçük dipol momente sahiptir.



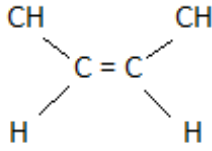
Basit alkenlerin *trans* izomerleri genellikle karşılık olan *cis* izomerinden daha kararludur.

*Cis*-2-Büten, metil grupları arasındaki itme nedeniyle *trans*-2-Büten den daha az kararludur. *Cis*, *Trans* izomerine diğer bir örnek fumarik ve maleik asittir.

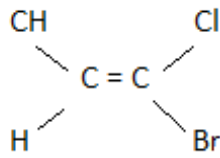


**E-Z sistemi:**

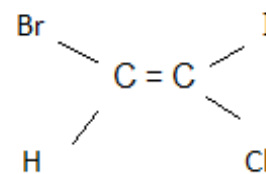
Eğer bir alkende dört farklı grup varsa geometrik izomerleri *cis-*, *trans-* şeklinde belirlenemez. Bu durumda alken izomerlerini belirtmek için CHAN, INGOLD ve PRELOG **E-Z Sistemini** önermiştir. ( E: entgegen ), ( Z: zusammen ) C = C çift bağının üzerinde bulunan en büyük grup temel alınır. Çift bağın diğer karbonu üzerindeki büyük kısım karşılaştırılır. Büyük gruplar aynı yanda ise " Z-İzomeri " , farklı yanda ( zıt ) ise " E-İzomer " dir.



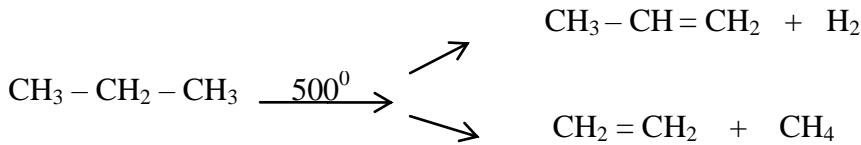
( Z ) - 2 - Bütan



( E ) - 1 - Brom - 1 - klor - 1 - propen



( Z ) - 1 - İyot - 1 - klor - 2 - brometilen

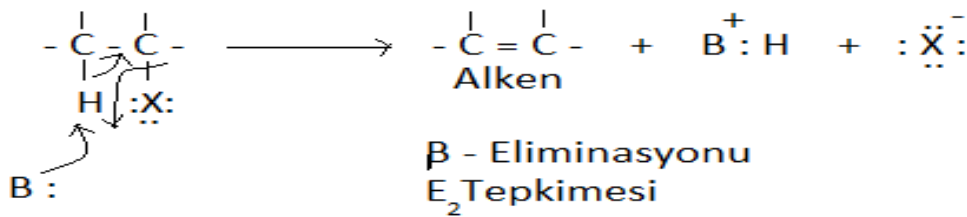
**ALKENLERİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ**

Laboratuvarında alkenlerin eldesi şu şekildedir.

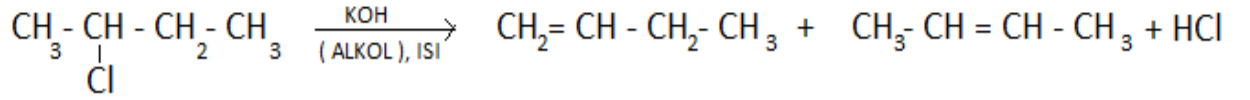
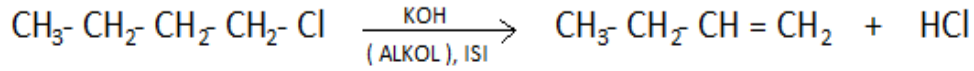
**1 – Alkil Halojenürlerin Dehidrohalojenlenmesinden Alken Eldesi:**

Bir alkil halojenürden hidrojen halojenür ayrılması alkenlerin sentezinde çok kullanılan bir yöntemdir.

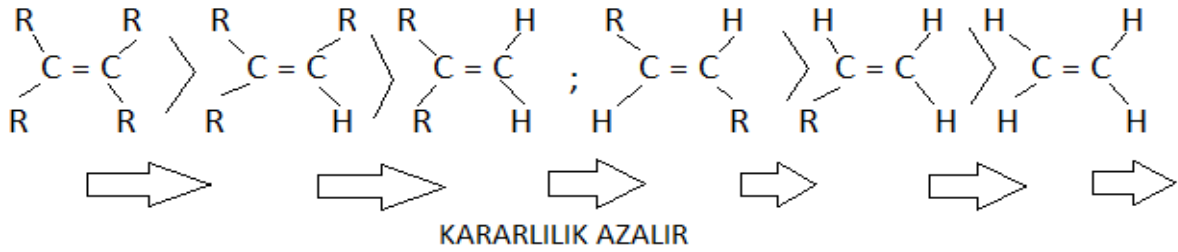
Alkil halojenürlerin alkollü KOH ile ısıtılmasında alkenler kolayca elde edilirler.



Örn :



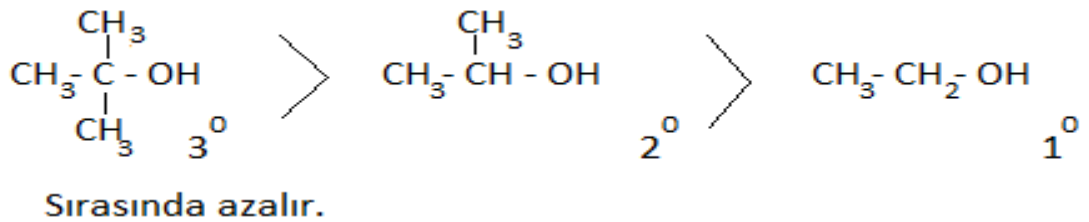
Dehidrohalojenlenmede daha kararlı olan alken daha kolay meydana gelir. Alkil halojenürlerin dehidrohalojenleme kolaylığı  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  sırasını izler. Alkenlerin meydana gelme kolaylığı ve kararlılık sırası şu şekildedir.



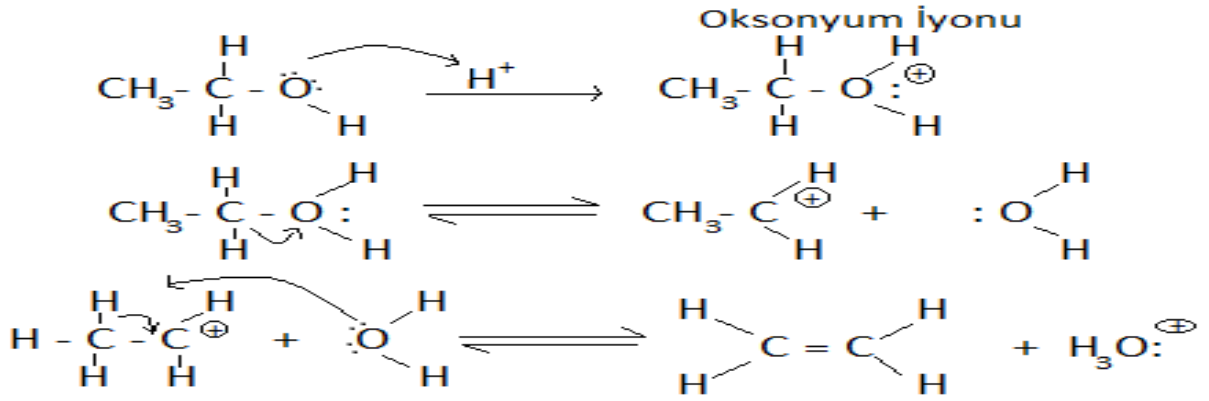
Bu kurala **SAYTZEFF KURALI** adı verilir.

## **2 - Alkollerden Su Çekilmesiyle Alken Eldesi:**

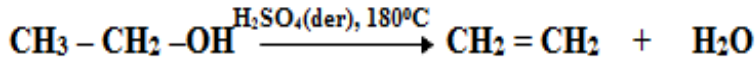
Alkollerin kuvvetli asit varlığında ısıtılması sonucu 1 mol su ayrılmasıyla alken elde edilir. En çok kullanılan asit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ' tür. Bunu yanı sıra  $\text{H}_3\text{PO}_4$  veya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi Lewis asidi kullanılabilir. Alkollerden su çıkarılması kolaylığı,



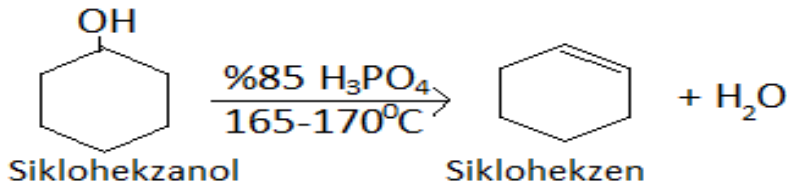
Mekanizma:



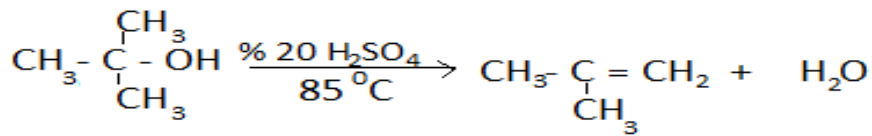
Etil alkolden suyun çıkarılması derişik asitli ortamda 180°C yapılır.



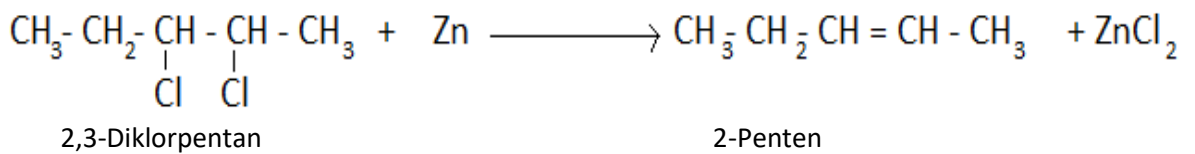
Sekonder bir alkol olan siklohekzanol 165 - 170°C de % 85 lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile siklohekzeni verir.

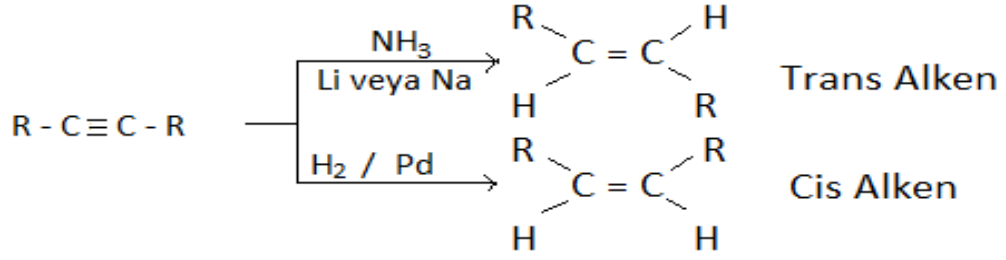


*ter*-Bütüilalkolden su çıkarılması % 20 lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında 85°C de gerçekleşir.

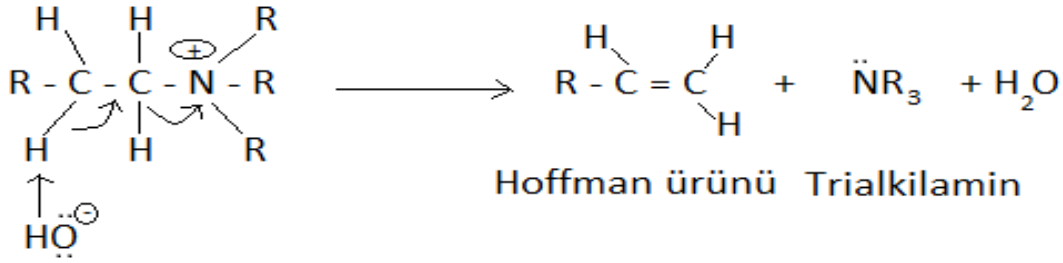
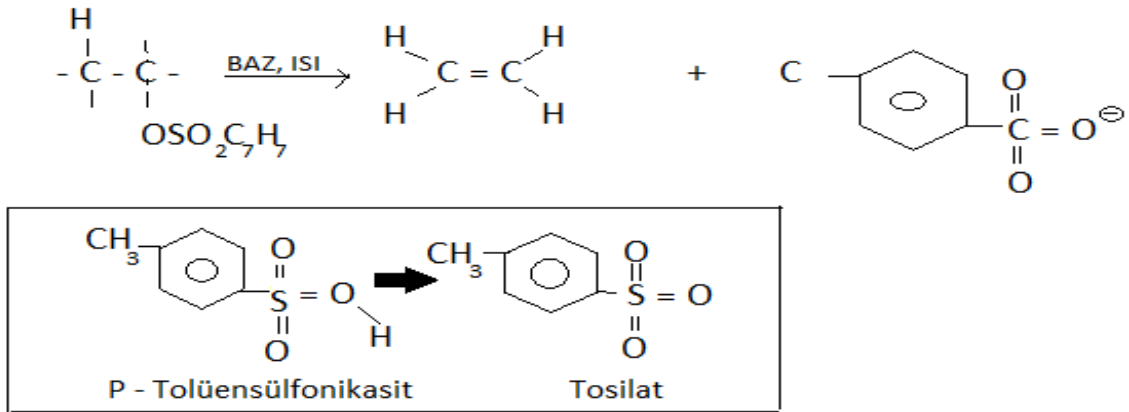
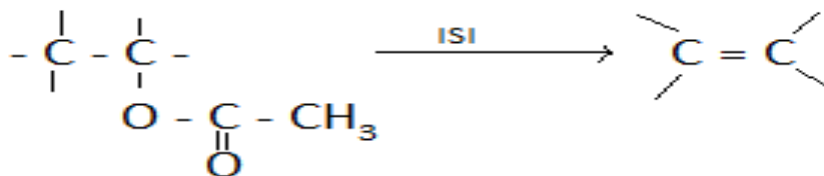


### 3 – Komsu Dihalojenürlerin Dehalojenlenmesiyle Alken Eldesi:



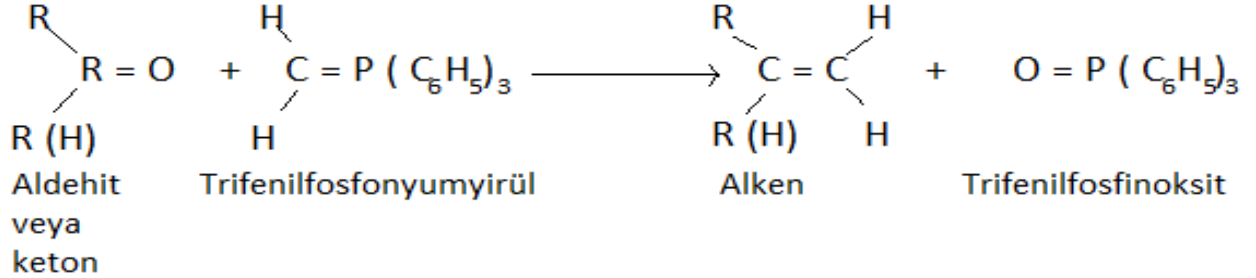
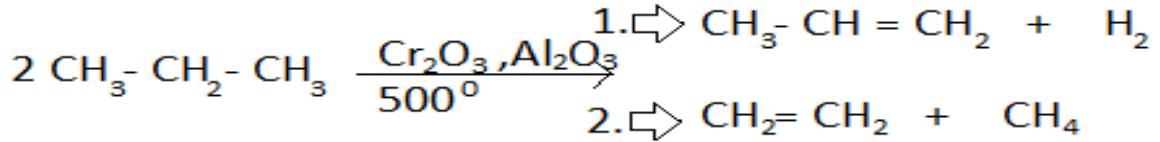
**4 – Alkinlerin İndirgenmesiyle Alken Eldesi:****5 – Hoffman Eliminasyonuyla Alken Eldesi:**

Yüklü grupların eliminasyonu sonucu en az alkil grubu süstitüe edilmiş alkenleri verir. Bu kurala **Hoffman kuralı** denir. Bu reaksiyon 2 moleküllü (bimoleküller) eliminasyon (E<sub>2</sub>)'dur.

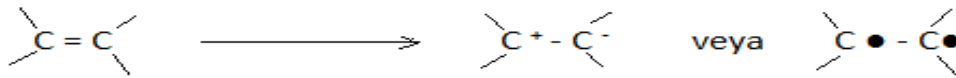
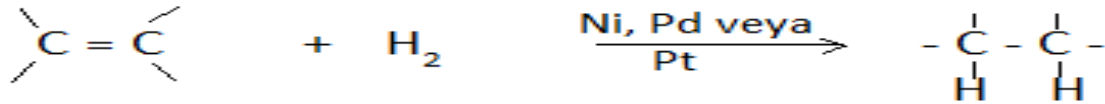
**6– Tosilat Eliminasyonuyla Alken Eldesi:****7 – Asetat Piroliziyle Alken Eldesi:**

**8 – Wittig Reaksiyonuyla Alken Eldesi:**

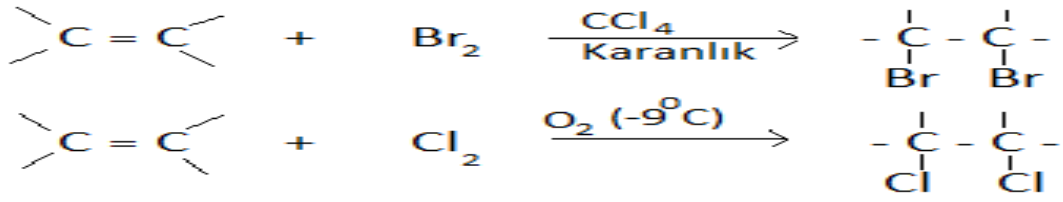
Aldehit veya ketondan trifenilfosfonyumiyülür ile reaksiyona girerek karşılık gelen alkenleri verir.

**9 – Katalitik Dehidrojenlenmeyle Alken Eldesi:*****ALKENLERİN REAKSİYONLARI***

C=C çift bağı kuvvetli  $\sigma$  ve zayıf  $\pi$  bağı içerir.  $\pi$  bağları daha kolay polarize edilebilirler. Bu tür bileşiklere katılmalar iyonik veya radikal mekanizmayla olur.

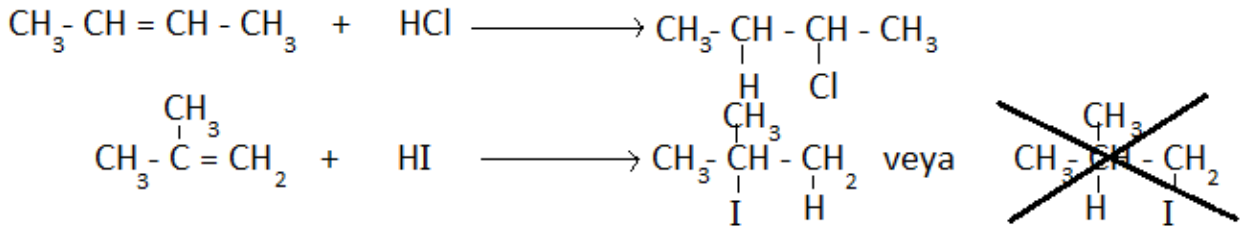
**1 - H<sub>2</sub> KATILMASI:****2 – HALOJEN KATILMASI :**

Alkenler Br<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> ile çok hızlı katılma reaksiyonu verirler. Alkenlerin Br<sub>2</sub> ile vermiş olduğu tepkime tanınma tepkimesi ( Baeyer Testi ) olarak bilinir. Doymamış hidrokarbonlar bromla reaksiyona girerek bromun kırmızı rengi kaybolur.

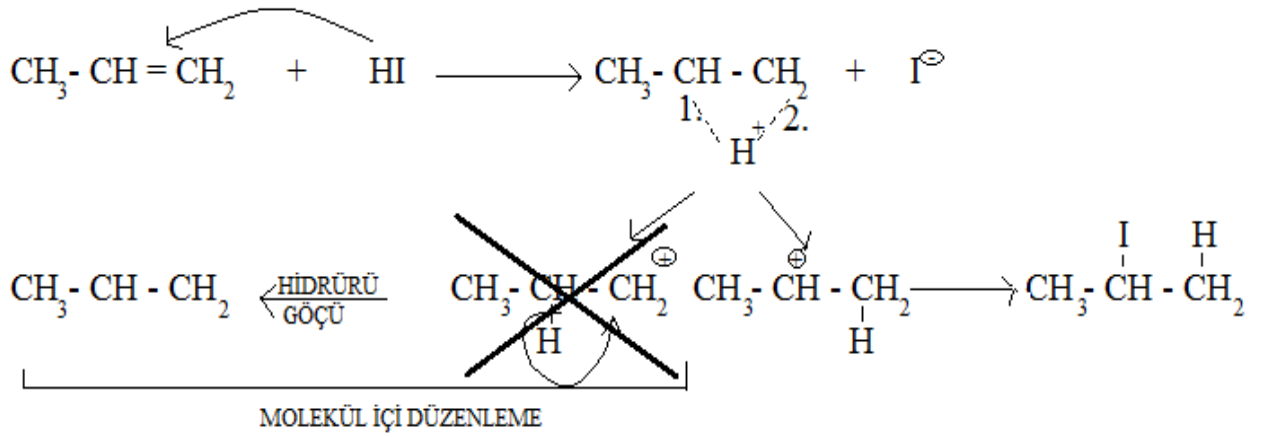
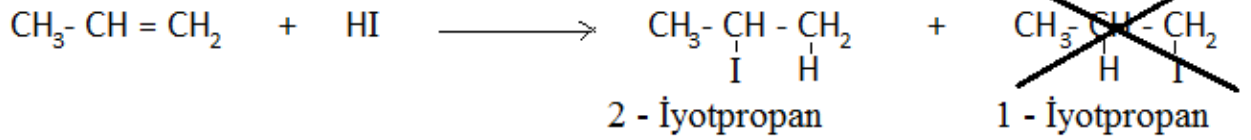


### 3 – HİDROJEN HALOJENÜR KATILMASI:

HCl, HBr ve HI alkenlerin çift bağına kolayca katılır.



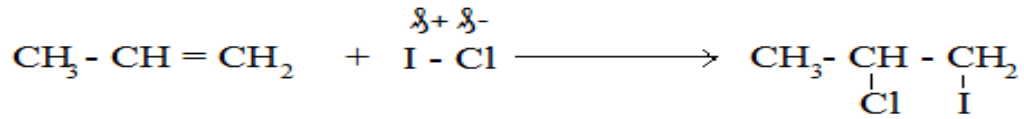
Simetrik olmayan alkenlere HX katılması iki şekilde olabilir.



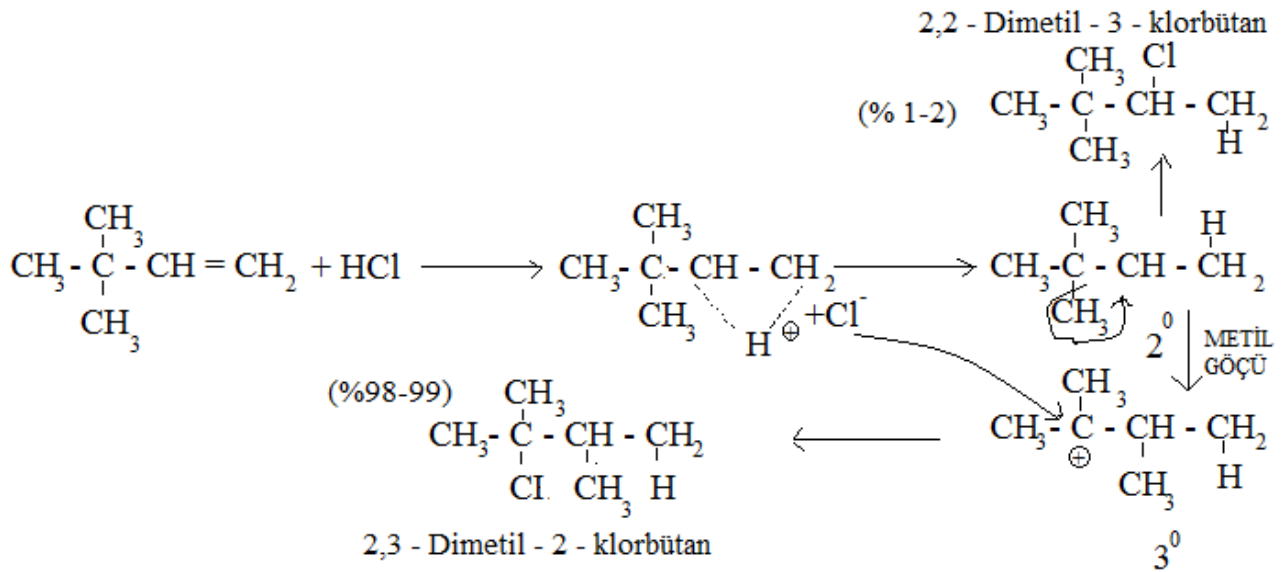
Reaksiyonun kararlı karbokasyon üzerinden ilerlemesinden dolayı iyot ikinci karbona bağlanır.

Buna çift bağı simetrik olmayan bileşiklerin katılmasında katılan bileşiğin pozitif (+) kısmı daha kararlı karbokasyon (karbonyum iyonu) verecek şekilde çift bağın bir karbonuna bağlanır. Negatif kısım bu karbonyuma bağlanır. Bu kural sadece hidrojenli bileşikler için değil diğer bileşikler için de kullanılabilir hale getirilmiştir.



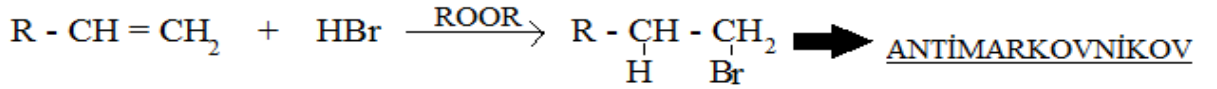
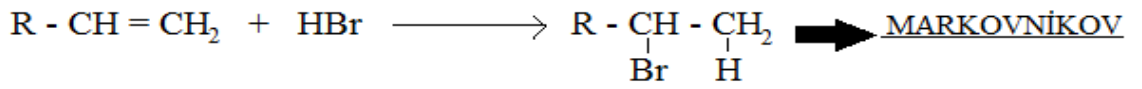
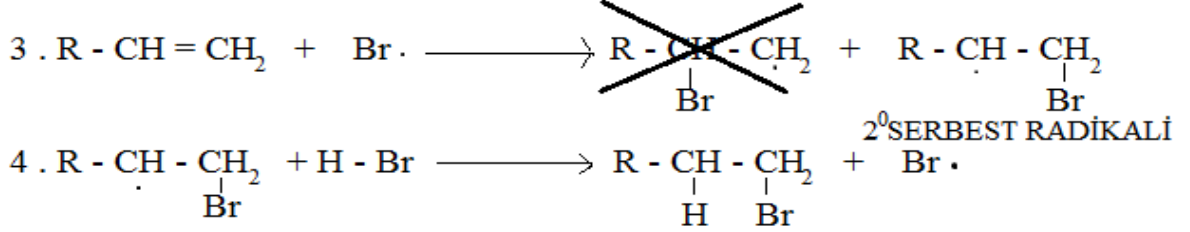
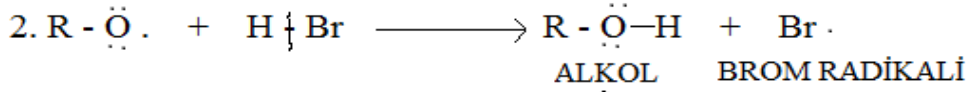
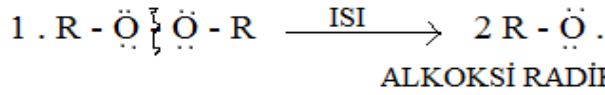


Elektrofilik katılmada karbonyum iyonu bir ara hal olduğuna göre çevrilmeleri de bekleyebiliriz.

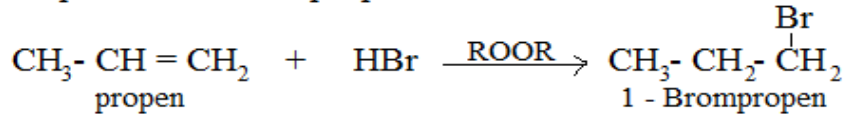


#### 4 – HBr KATILMASI ( AntiMarkovnikov Kuralı ):

Alkenlere HBr katılmasında katılma bazen Markovnikov kuralına uyar bazen uymaz. Atmosferdeki oksijenin etkisiyle alkenlerden organik peroksitler meydana gelmektedir. Bu maddeler HBr katılmasının bu kural dışında olmasını sağlamaktadır. Peroksit bulunduğunda reaksiyon iyonik katılma şeklinde değil serbest radikaller üzerinde yürüyen bir reaksiyondur.



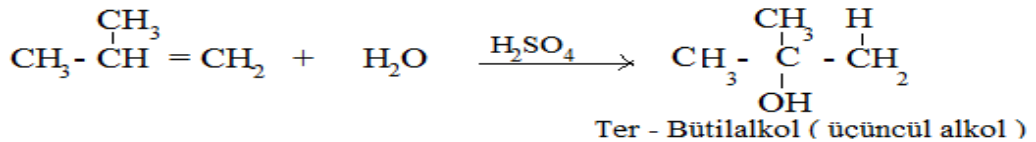
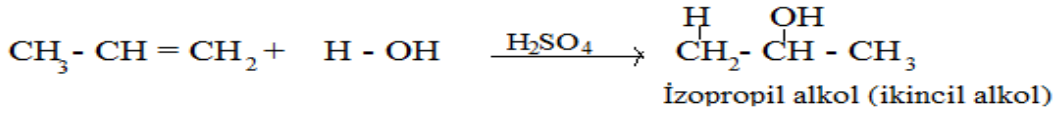
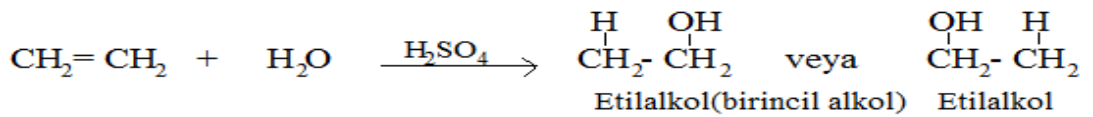
ÖRN: Propenden 1 - Brompropen elde ediniz.



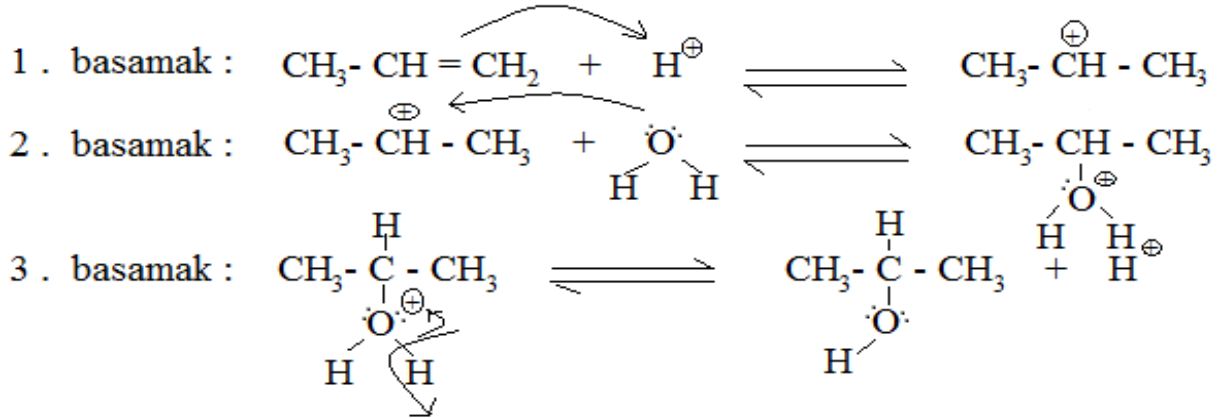
### 5 – SU KATILMASI :

Alkenlerin çift bağına asit katalizli su katılmasıyla tersiyer veya sekonder alkol elde edilir. Sadece etilene su katılmasıyla primer alkol elde edilir.

**NOT:** Alkenlere su katılması Markovnikov kuralına göre gerçekleşir.

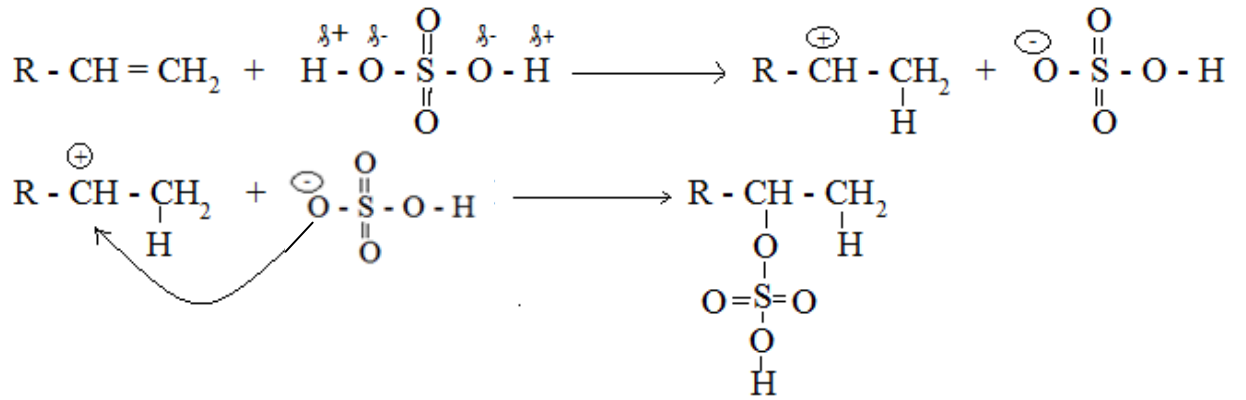


mekanizma :

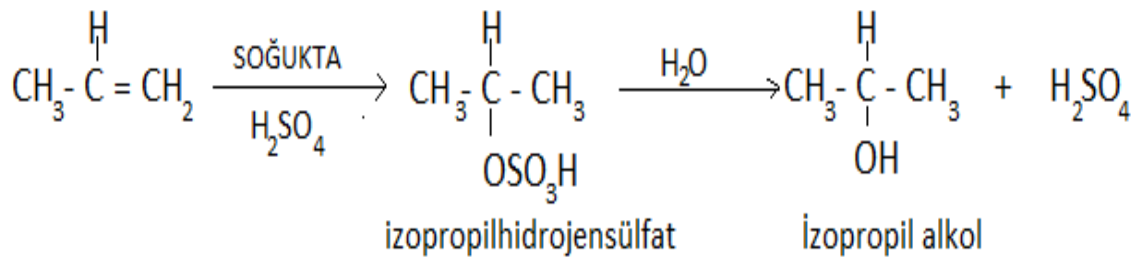


### 6-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> KATILMASI:

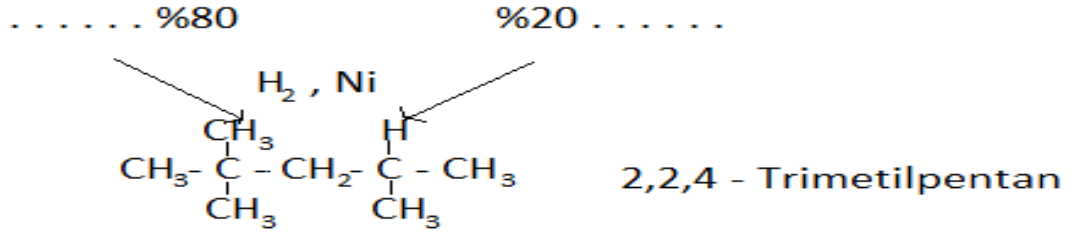
Alkenlerin derişik sülfürik asitle soğukta etkileşmesi katılma yaparak alkilhidrojensülfatları verir.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Markovnikov kuralına uygun olarak katılır. Alkilhidrojen sülfatlar, alkollere hidroliz edilebilir.



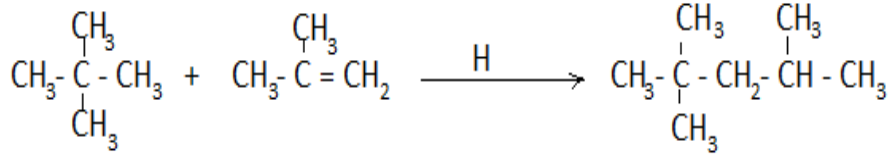




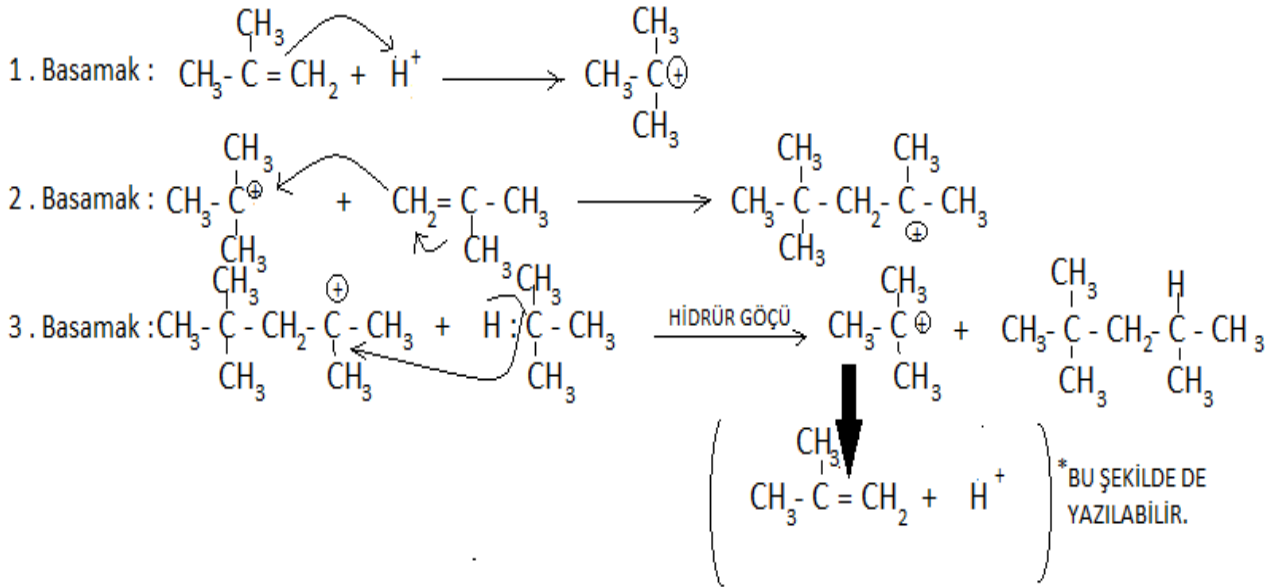
İzooktanın derecesi 100 ve n – Heptanın derecesi 0 ‘dır. 0 ile 100 arasındaki oktan derecesi için standart olarak İzooktan ve n-Heptan karışımları kullanılır. Örneğin; Bir benzin %90 oktan ve %10 n-Heptan karışımının aynı özelliklerine sahipse 90 oktanlı benzin olarak derecelenir.

### 9-ALKANLARIN KATILMASI:

2,2,4-Trimetilpentan günümüzde Dimerleşme reaksiyonuyla değil HNO<sub>3</sub> veya susuz HF katalizörlüğünde izobütanın izobütilene katılmasıyla elde edilir.



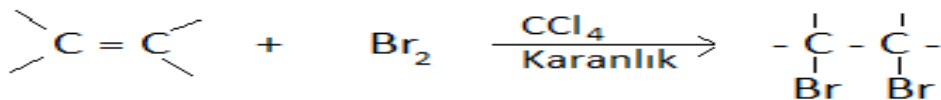
MEKANİZMA :



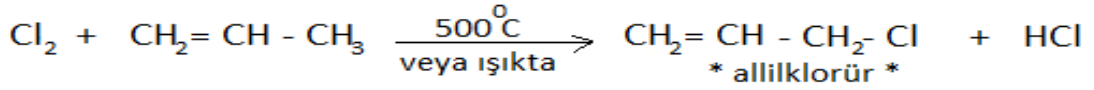
### 10-HALOJENLE YERDEĞİŞTİRME:

Halojenler alkenlerin C = C çift bağına düşük sıcaklıkta ve karanlıkta iyonik olarak katılırlar.

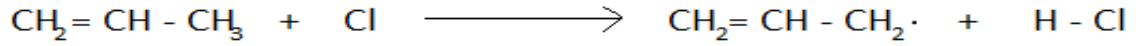
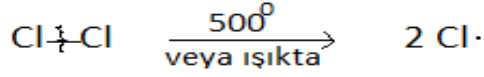
Örn:



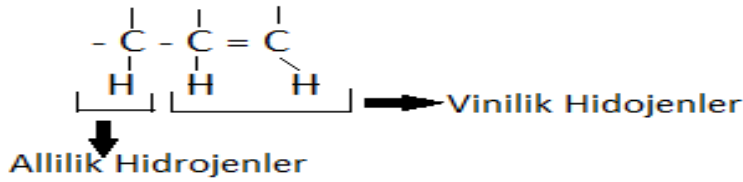
Buna karşılık halojen konsantrasyonunun çok düşük olması konumunda ya da yüksek sıcaklıkta propilenin  $\text{Cl}_2$  veya  $\text{Br}_2$  ile reaksiyonu bir yer değiştirme reaksiyonudur.



Mekanizma :



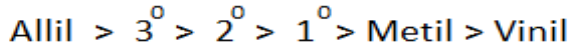
Çift bağa komşu karbondaki hidrojenler ALLİLİK HİDROJENLER, çift bağ bulunan karbonlara bağlanmış hidrojenler VİNİLİK HİDROJENLER olarak bilinir.



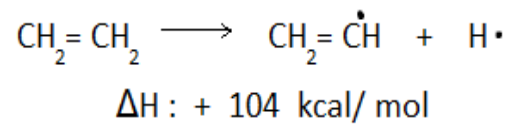
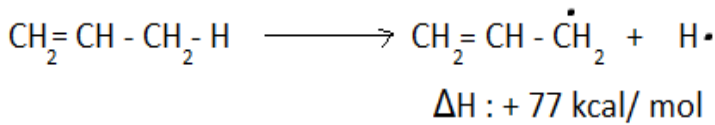
Hidrojen Atomunun Çıkarılma Kolaylığı

ve

Radikallerin Oluşma Kararlılığı :



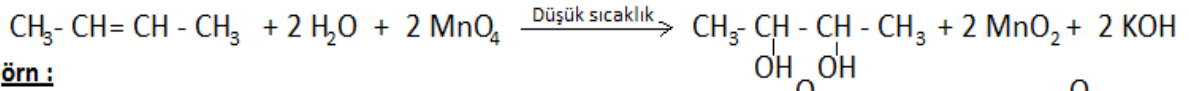
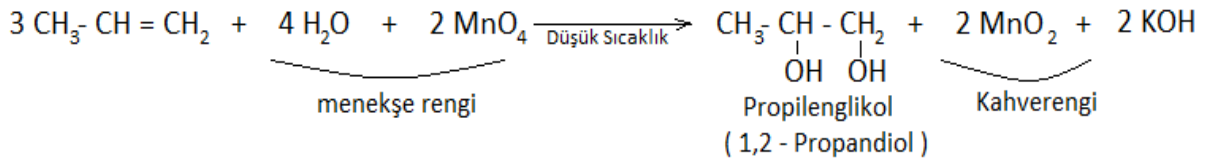
Allil için :



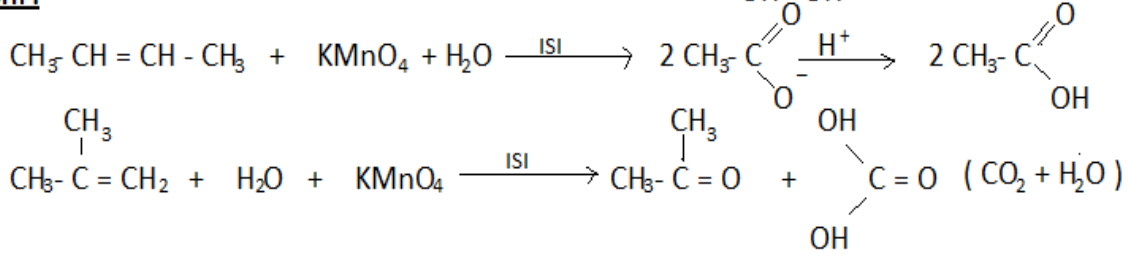
11-KMnO<sub>4</sub> İLE REAKSİYONU :

Doymamış bağların tanınma reaksiyonu olduğu için çok önemlidir. Doymamış hidrokarbonlar  $\text{KMnO}_4$  ile oksitlendiğinde  $\text{MnO}_4^-$  in menekşe rengi kaybolur. Kahverengi renkte bir çökelek oluşur. Bu test "BAEYER DOYMAMIŞLIK TESTİ" olarak bilinir.

Bu reaksiyon düşük sıcaklıkta yapılmadıkça ilk basamakta durdurmak zordur. Reaksiyon daha ileri basamaklara oksitlenir ( Yükseltgenir ) ve karboksilli asit veya keton meydana gelir.

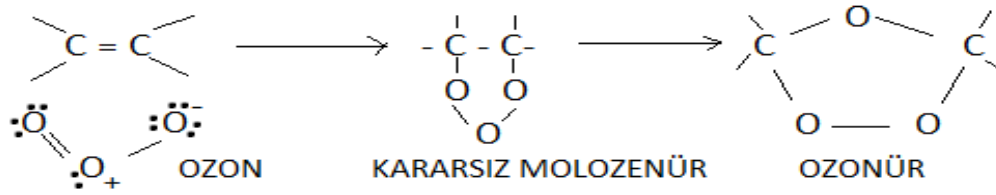


**örn :**

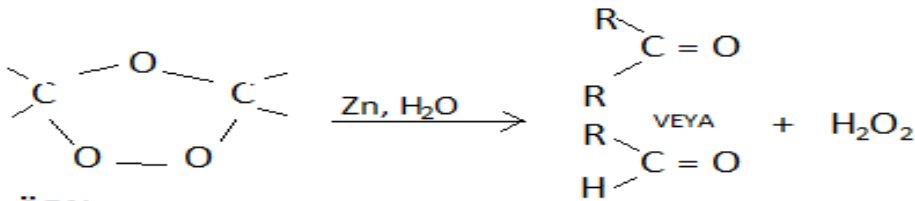


### 12-OZON İLE REAKSİYONU:

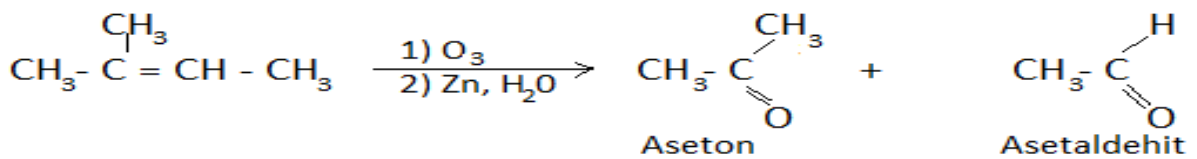
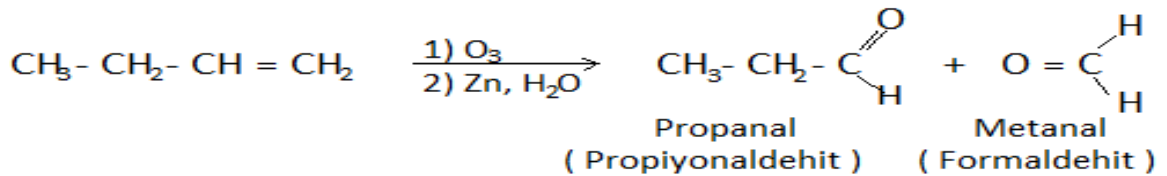
C=C çift bağının yerini belirlemek için alkenlerin ozon ile reaksiyonundan yararlanılır. Ozonun alkenlere etkisiyle önce kararsız molozenür ve daha sonrada ozonüre dönüşür.



Ozonürler Zn ve H<sub>2</sub>O nun etkisiyle indirgenirler. İndirgenme ürünleri aldehit veya ketonlar olup ele geçen karbonil bileşiklerinde C = C çift bağının yeri belirlenir.

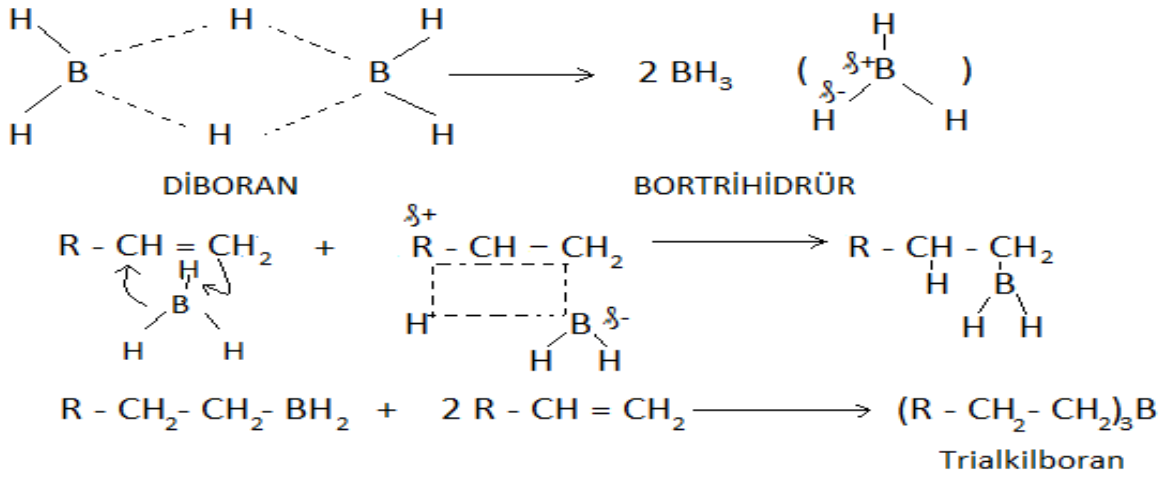


**ÖRN:**

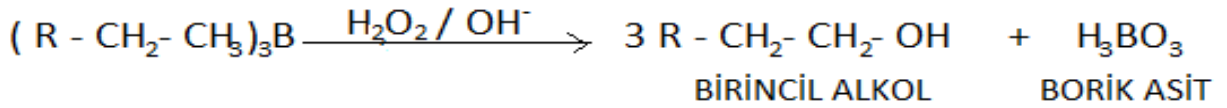


13-HİDROBORASYON OKSİTLENMESİ:

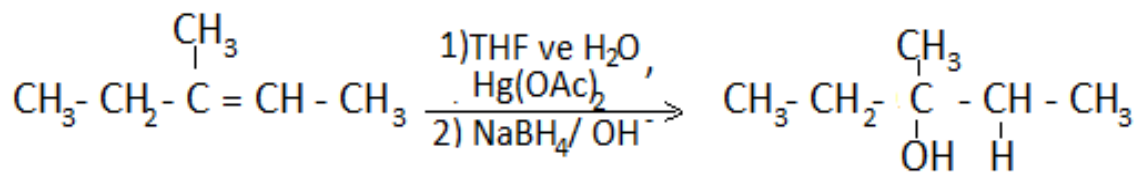
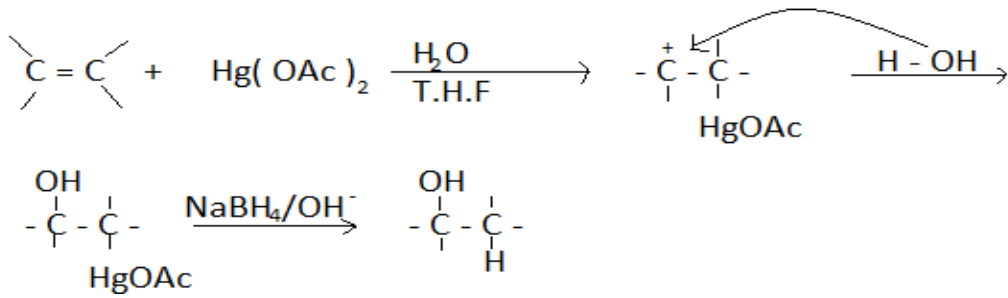
Çift bağa diboran kullanılarak suyun katılması AntiMarkovnikov kuralına göre olur.



Oluşan Trialkilboran bazik ortamda  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyona sokulduğunda  $1^\circ$  ( Birincil ) alkol elde edilir.

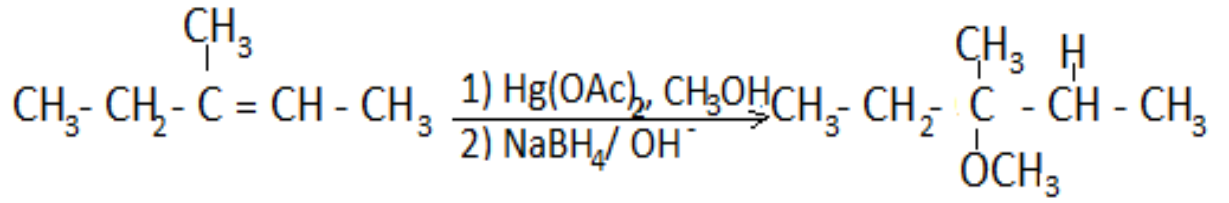
14-CİVA OKSİTLENMESİ:

Alkenler  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  (Civa(II)asetat) ile sulu ortamda reaksiyona girerler. Oluşan ürün indirgenerek alkol verir. Reaksiyon oldukça hızlı olup verim %90 in üzerindedir.



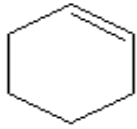


Reaksiyon THF – H<sub>2</sub>O ortamında değil de alkol ortamında yapıldığında alkol yerine eter meydana gelir.

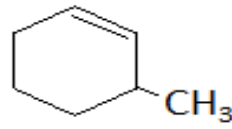


### **SİKLOALKENLER**

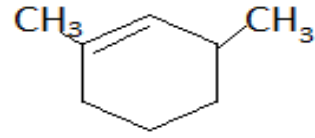
Genel formülleri “C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>” dir. Alkenlerin adlandırılmasında kullanılan genel kurallar sikloalkenlerin adlandırılmasında da geçerlidir. Süstitüe sikloalkenler adlandırılırken çift bağ karbonlarına 1 ve 2 numaraları verilir. Ancak numaralandırmalardan sonra yön tespit edilirken süstitüent en küçük rakamı alacak şekilde yapılır.



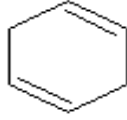
Siklohekzen



: 3 - Metil - 1 - siklohekzen



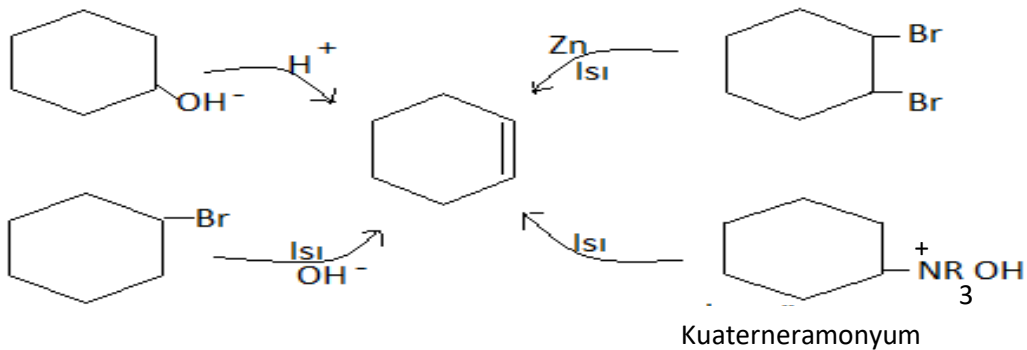
: 1,3 - Dimetil - 1 - siklohekzen

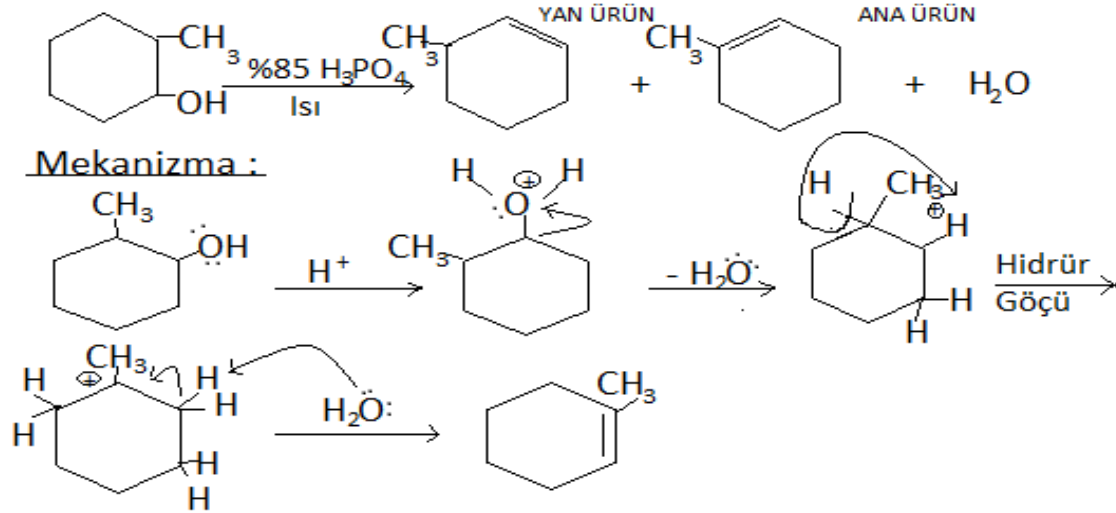


1,4 - Sikloheksadien

### **SİKLOALKENLERİN ELDESİ :**

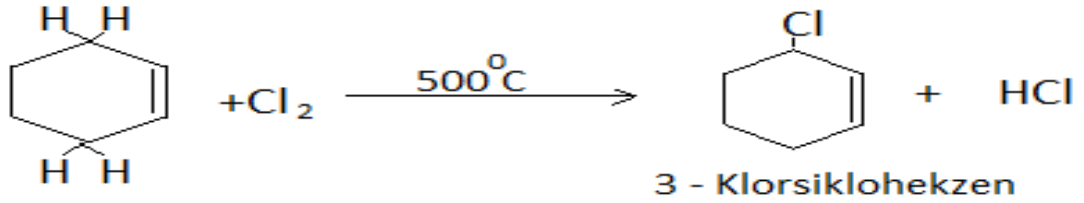
Alkenlerin elde edilme metotları sikloalkenlerin elde edilme metotlarında da kullanılabilir.





### **SİKLOALKENLERİN REAKSİYONLARI :**

Sikloalkenler alkenlerin katılma, süstitüsyon ( Allilik yerinde ), oksitlenme, indirgenme vb. reaksiyonları verirler.



### **HALKALI BİLEŞİKLERİN TANINMASI :**

- 1 – Siklopropen derişik  $H_2SO_4$  içerisinde çözünür.  $CCl_4$  içerisindeki brom çözeltisinin rengini giderir.
- 2 – Beş karbonludan daha fazla karbonlu sikloalkenler derişik  $H_2SO_4$  içerisinde çözünmezler.  $CCl_4$  içerisindeki bromla ve seyreltik  $KMnO_4$  ile reaksiyona girmez.
- 3 – Sikloalkenler derişik  $H_2SO_4$  içerisinde çözünürler. Bromlu  $CCl_4$  çözeltisinin rengini giderirler.


## ALKİNLER (ASETİLENLER)

Komşu iki karbon arasında üçlü bağ taşıyan bileşiklere **alkinler (asetilenler)** denir. Bir tek üçlü bağ içeren bir alkinin genel formülü " $C_nH_{2n-2}$ " dir.

Genel formülden de anlaşılacağı gibi alkenlerden daha fazla doymamış yapıda olan hidrokarbonlardır.

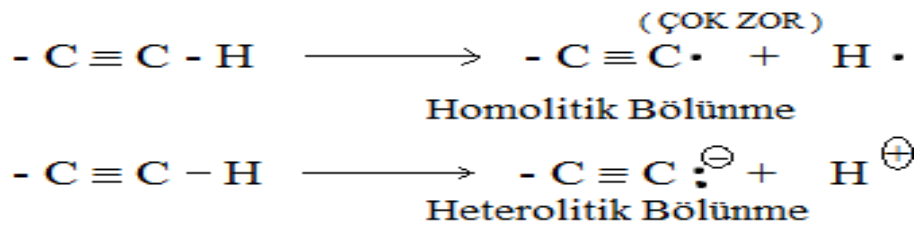
### Alkinlerin Adlandırılması:

Alkinlerin IUPAC sistemine göre adlandırılması aynı alkenlerdeki gibidir. Sadece " - en " son eki yerine " -in " son eki getirilir. Üçlü bağ içeren en uzun zincir seçilerek üçlü bağa mümkün olan en küçük numara verilerek numaralandırılır. Diğer bir adlandırma şekliyse asetilen türevi olarak adlandırılmaz.

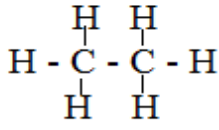
<u>Bileşiğin formülü:</u>	<u>IUPAC adlandırma:</u>	<u>Asetilen türevli adlandırma:</u>
$CH - C \equiv C - H$	Propin	Metilasetilen
$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - H$	1 - Bütün	Etilasetilen
$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	2 - Bütün	Dimetilasetilen
$CH_3 - C \equiv C - C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ - H \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	4 - Metil - 2 - pentin	İzopropilmetilasetilen
$H - C \equiv C - C \equiv C - H$	1,3 - Bütadien	Diasetilen
$CH_2 = CH - C \equiv C - H$	1 - Bütün - 3 - in	Vinilasetilen
 $-C \equiv C - H$	Feniletin	Fenilasetilen

### ALKİNLERİN ASİTLİĞİ:

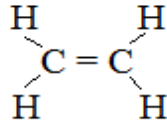
Alkinlerdeki üçlü bağ bir sigma ve iki pi bağından meydana gelir ve açı  $180^\circ$  dir. Asetilenin karbon-hidrojen bağını alken ve alkanlardaki karbon-hidrojen bağının homojen olarak kırılmasında çok zor heterojen olarak kırılması ise daha kolaydır. Üçlü bağ ikili bağdan, ikili bağ da tekli bağdan daha kısadır ve dolayısıyla daha kararlıdır.



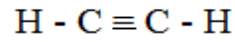
## ASİTLİK SIRASI ;



$$K_a = 10^{-42}$$



$$K_a = 10^{-36}$$

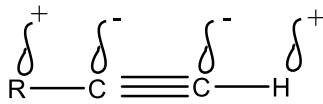


$$K_a = 10^{-26} \text{ (yaklaşık değerlerdir)}$$

Bir bileşiğin asitliği o bileşiğin hidrojen verme yatkınlığı ile ölçülebilir. H atomunun bağlı olduğu atomun elektronegatiflik derecesi o bileşiğin asitliğinin bir ölçüsüdür.



H bağının polarlığı arttıkça hidrojenin pozitif iyon olarak ayrılması kolaylaşır. Bir üçlü bağda karbon *sp* hibritleşmesi yapmıştır ve s karakteri % 50 ' dir. S karakteri arttıkça C–H bağı kısalır ve elektronlar karbona doğru daha çok çekilirler. Bu yüzden hidrojenin bağlı olduğu C atomu daha elektronegatif olur. (Eğer alken ve alkanlarla karşılaştırılırsa )



Buradaki H 'en proton şeklinde uzaklaştırılırsa geriye kalan anyon **alkinür** olarak tanımlanır.

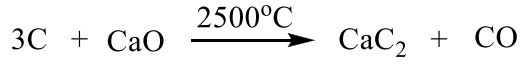
**ALKİNLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ:**

Alkinler de suda çözünmezler. Eter, benzen, CCl<sub>4</sub> gibi çözücülerde çözünürler, yoğunlukları sudan azdır. Kaynama noktaları karbon sayısı arttıkça artar, dallanmayla azalır.

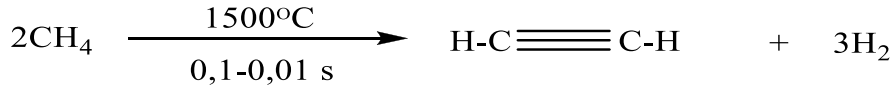
<b>Bileşik formülü:</b>	<b>K.N<sup>0</sup>C</b>
Asetilen	-75
Propilen	-23
1 - Bütün	9
1 - Pentin	2,0
1 - Hekzin	7,2

### ASETİLEN

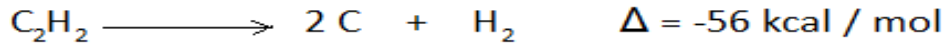
Endüstride çok önemli bir maddedir. Çok ucuz ham maddeden elde edilebilir. Kireç ve kök kömüründen elde edilir.



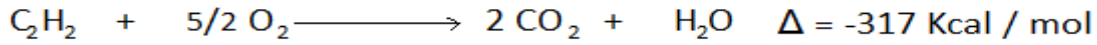
Metanın çok kısa süreyle çok yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla da elde edilebilir.



Asetilen oda sıcaklığında renksiz bir gaz olup kararsızdır. Küçük etkiyle patlar ve elementel C ve H meydana getirir.



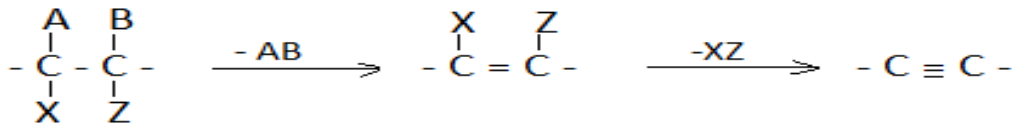
Asetilen yandığı zaman dışarıya büyük miktarda ısı açığa çıkar.



#### ALKİNLERİN GENEL ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ:

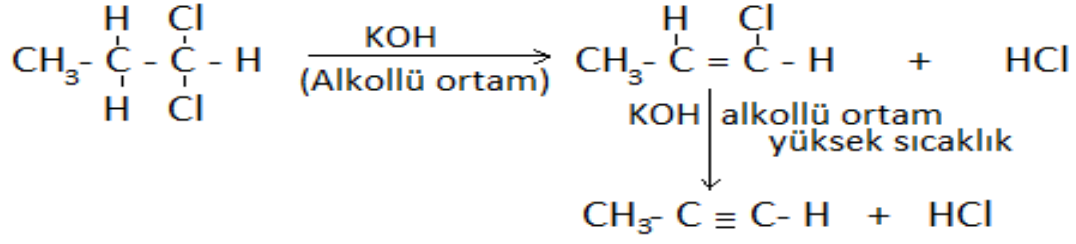
**Eliminasyon reaksiyonuyla,**

Bitişik karbon atomları ve grupların eliminasyonuyla elde edilirler.

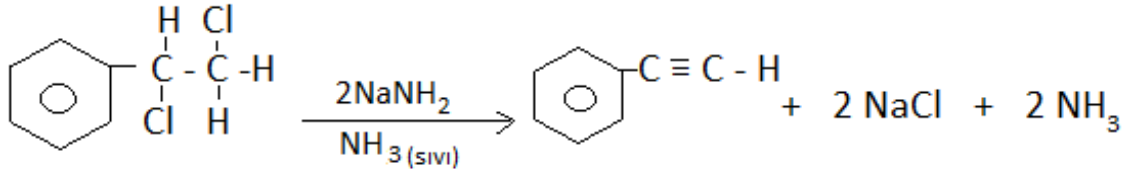


**1-Komşu dihalojenürlerin alkollü ortamda bazlarla eliminasyon reaksiyonu sonucu alkinler elde edilir.**

Baz olarak KOH kullanılır. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta yapılmadıkça bir defa dehidrohalojenleme meydana gelir.

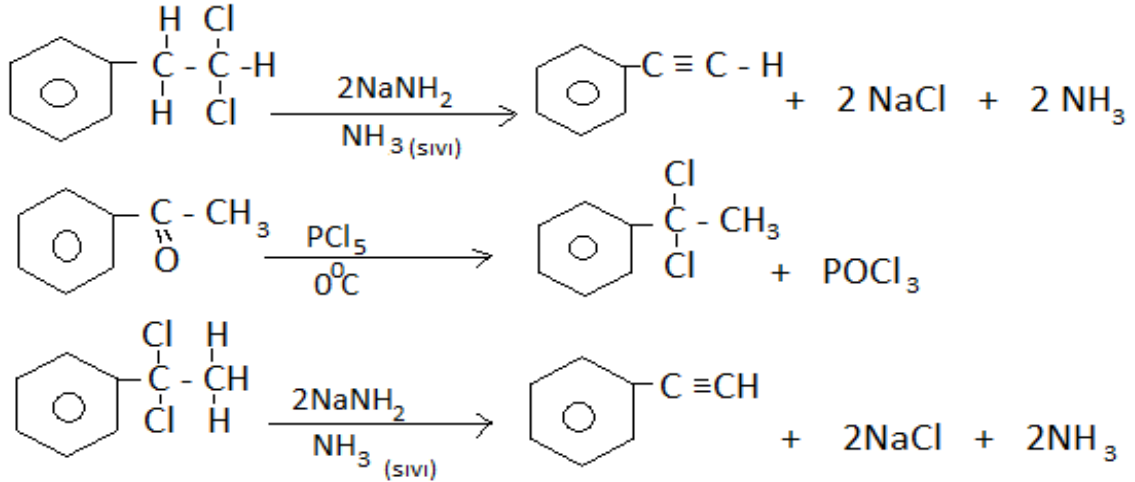


Daha kuvvetli baz olan  $\text{NaNH}_2$  (sodyumamit) ise aynı reaksiyon karışımında iki defa dehidrohalojenlemeyi sağlar.

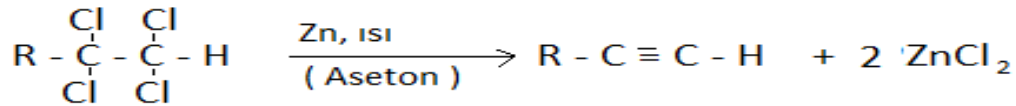


### 2-Geminal dihalojenürden de baz kullanarak alkinler elde edilir.

Aynı karbona bağlı iki halojene **geminal**, farklı karbona iki halojen bağlıysa **disinal halojenür** denir.

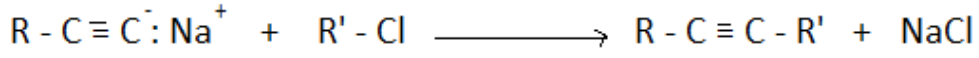
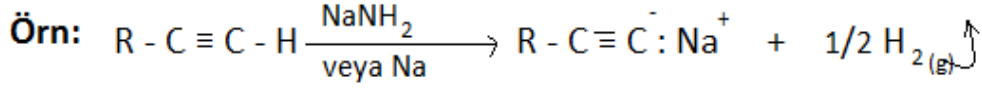


### 3-Tetrahalojenürlerden alkin eldesi,

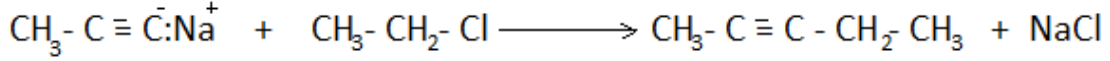
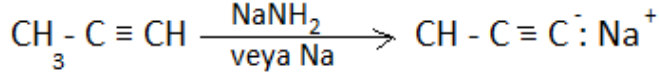


### 4-Uç Alkinlerin daha büyük molekülü alkin eldesi ,

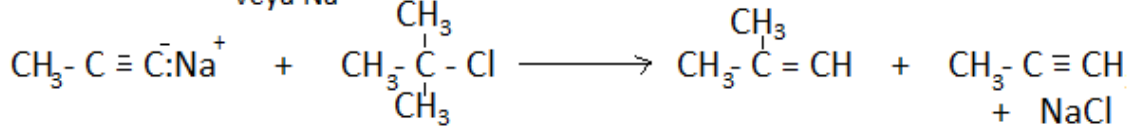
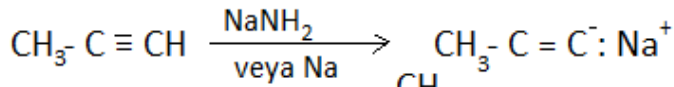
Alkin önce alkinüre dönüştürülür ve sonra metil ya da primer alkil halojenürlerle etkileştirilir, *sec* ve *ter* halojenürler ise yan reaksiyonlar verirler.



**Örn:**



**Örn:**



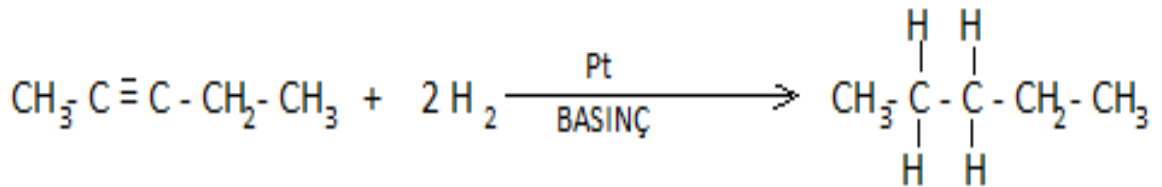
### ALKİNLERİN KİMYASAL REAKSİYONLARI

Alkinlerde alkenler gibi elektrofilik katılma verir. Ancak C-C üçlü bağının elektrofillerle reaksiyon yeteneği çift bağdan daha azdır. Buna karşılık alkinlerin nükleofilik katılma yeteneği alkenlerden daha fazladır. Uç alkinler asidik hidrojen yeteneğiyle katılma reaksiyonlarından başka reaksiyonlarda verirler.

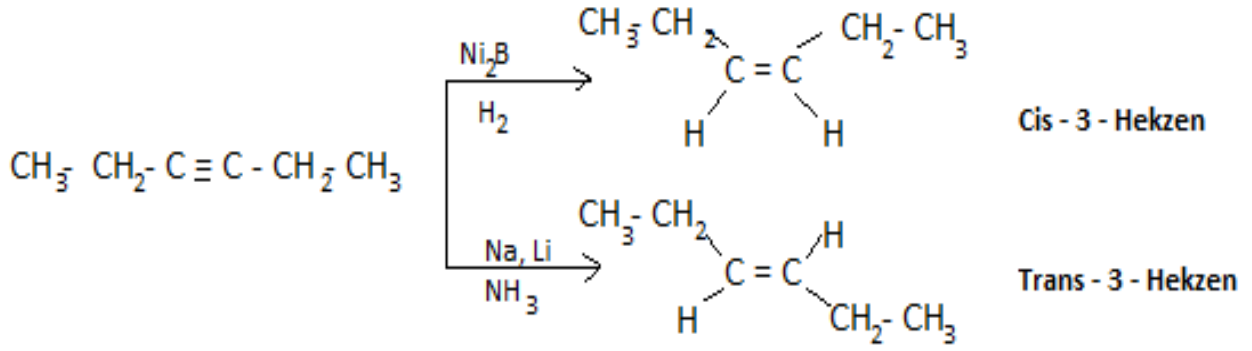
A-KATILMA REAKSİYONLARI:

#### 1-H<sub>2</sub> Katılması:

Reaksiyon şartlarını ve kullanılan katalizöre bağlı olarak C-C üçlü bağına bir mol ya da iki mol hidrojen katılabilir. Platin (Pt) kullanıldığında 2 mol H katılır ve doğrudan alkan elde edilir.



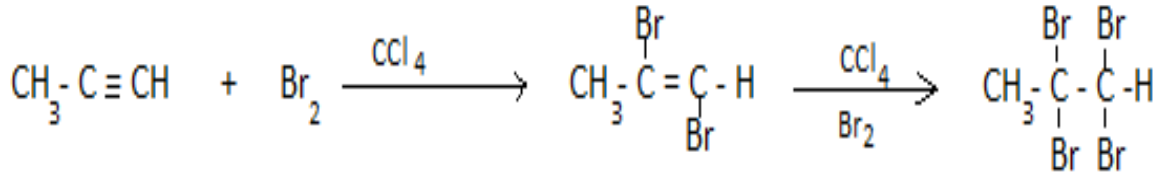
Buna karşılık NH<sub>3</sub> lı ortamda Li ve Na yanında bir mol hidrojen katılır. Oluşan yapı – *trans* yapıdadır. P-Z katalizörü olarak bilinen Ni<sub>2</sub>B (Nikelborür) alkinin alkene hidrojenlenmesini sağlar ve oluşan yapı –*cis* yapıdadır.



### 2-Halojen Katılması :

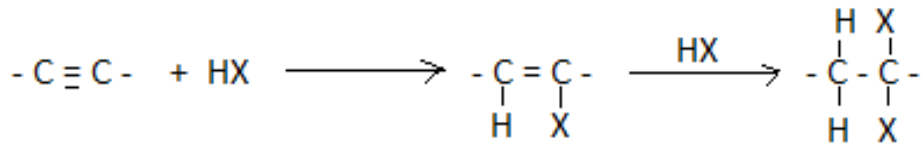
Alkinlere  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{Br}_2$  katılması alkenlerdeki gibidir. Ancak katılma 2 defa olabilir.

Örn;

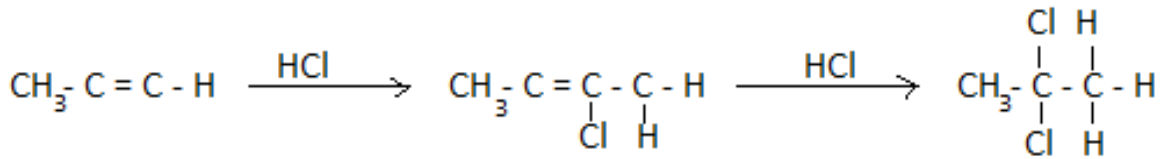


### 3-HX Katılması :

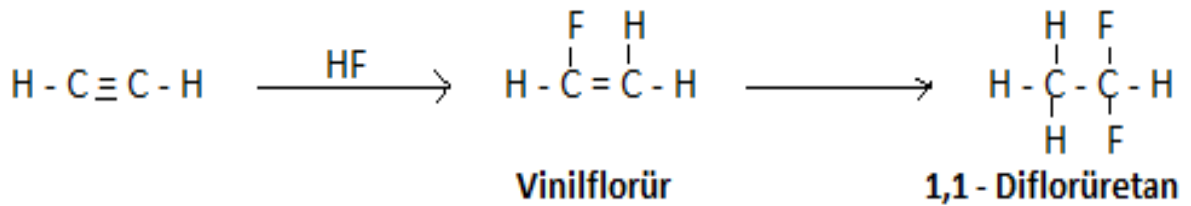
H-X lerin alkinlere katılması Markovnikov kuralına göre gerçekleşir. Yalnız HBr katılmasıyla ortamda peroksit varsa Anti Markovnikov katılması olur.



ÖRN :



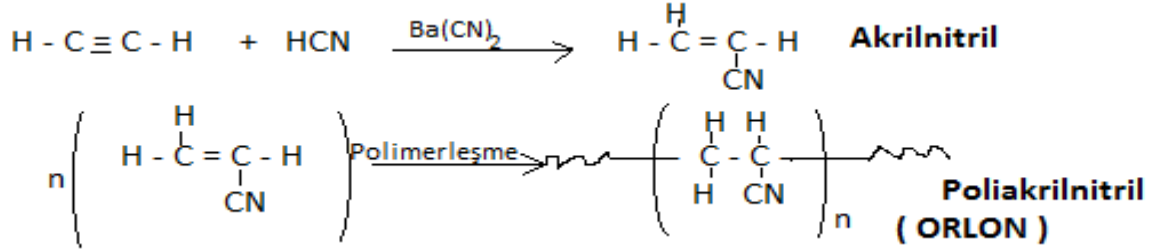
Asetilenin üçlü bağına susuz HF katılmasıyla önce vinilflorür ve sonuçta 1,1-Difloreten verir.



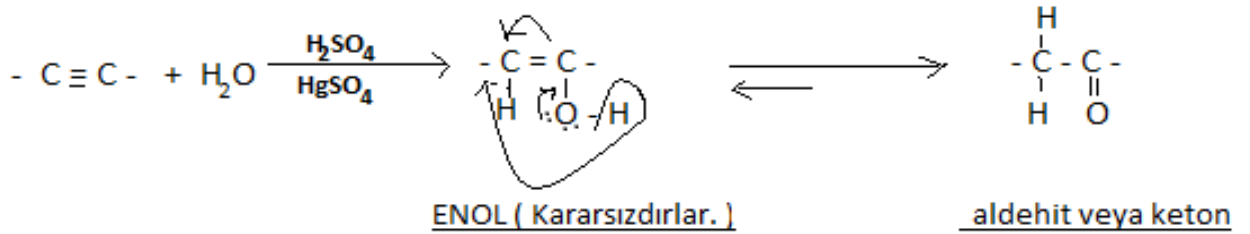


**4-H<sub>2</sub>O ve HCN Katılması :**

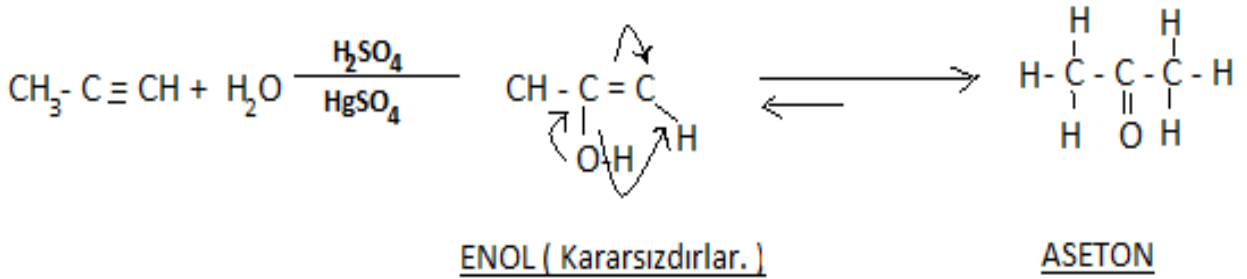
Alkenlerle alkinlerin en büyük farklarından birisi alkinlerin HCN ile katılma reaksiyonu vermeleridir.



Katalizör olarak kuvvetli asitler ve Hg<sup>2+</sup> iyonları kullanılırsa alkinlere su kolayca katılır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HgSO<sub>4</sub> bu amaçla çok kullanılır.

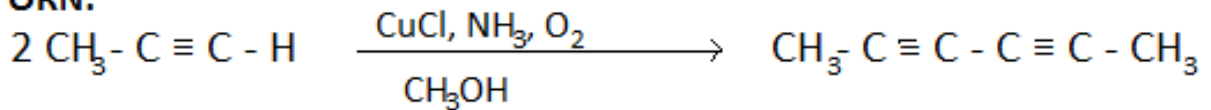


Bu çevrilmeye **enol-keto tautomerleşmesi** adı verilir. Atomlar dizilişi bakımından yapıları değişik olan ancak denge halinde bulunan izomere **tautomer maddeler** denir.

**B-ALKİNLERİN DİMERLEŞMESİ**

Terminal alkinler CuCl, NH<sub>3</sub> ve O<sub>2</sub> ile dimerleşebilir. Propinin bu şekilde dimerleşmesinden 2,4-Hekzadiin elde edilir.

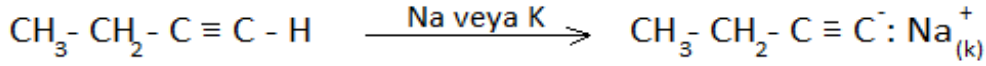
**ÖRN:**



## C-ASETİLENİK HİDROJENİN YER DEĞİŞTİRMESİ

### C.1: Alkali Metal Asetilenürler;

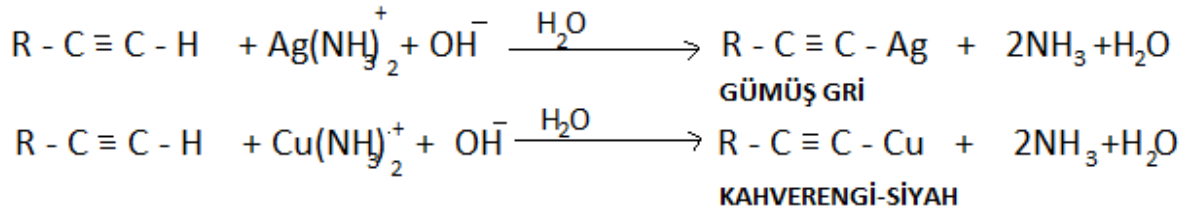
Na, K gibi alkali metaller asetilenik hidrojenle yer değiştirirler. Böylece alkinürler meydana gelir. Bu maddeler diğer alkinlerin sentezinde önemlidir.



*sec* veya *ter* halojenürlere sodyum asetilenürlerin etkisi nükleofil olmaktan çok baz şeklindedir. Sonuç; Bir eliminasyon reaksiyonudur. Alkil halojenürlerin süstitüsyon (yer değiştirme) reaksiyonun etkinlik sırası  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  şeklindedir. Buna karşın eliminasyon reaksiyon sırasıysa  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  şeklindedir.

### C.2: Diğer Metal Asetilenürler;

Asetilen ve uç alkinler;  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cu}^+$  iyonlarıyla metal asetilenürleri verirler.

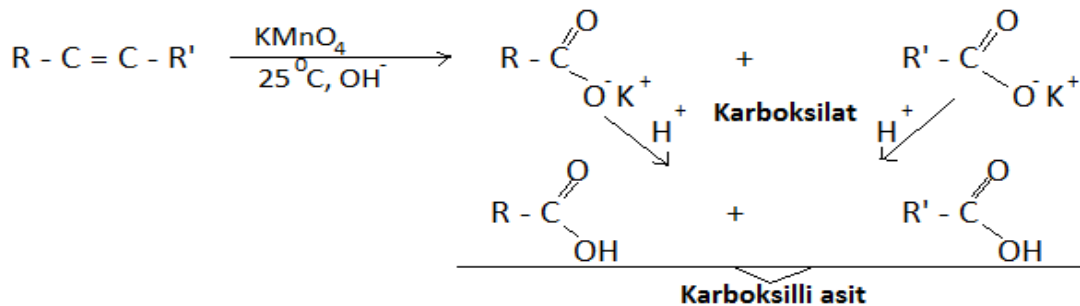


Gümüş ve bakır alkinürler metal-karbon bağı sodyum asetilenür su ile reaksiyon verdiği halde Ag ve Cu alkinürleri  $\text{H}_2\text{O}$  da çözünmezler.

Bu özellik uç alkinlerin tanınmasında ve diğer alkinlerden ayrılmasında kullanılır.

## D-ALKİNLERİN OKSİTLENMESİ

Alkinler potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) çözeltisiyle bazik ortamda reaksiyona girerek yükseltgenirler.

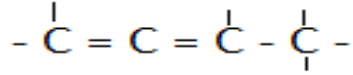


## DİENLER ve POLİMERLEŞME

Yapısında 2 adet çift bağ bulunduran bileşiklere **dienler** denir. Çift bağın düzenine göre dienler üç gruba ayrılır.

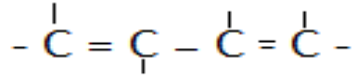
### 1-Kümüledienler:

Çift bağlar arasında hiç tekli bağ yoksa bu tür dienlere denir.



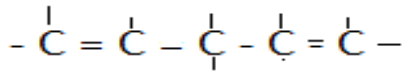
### 2-Konjugedienler:

Çift bağlar arasında bir tekli bağ varsa bu tür dienlere denir.



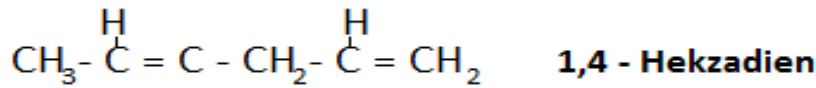
### 3-İzole dienler:

Çift bağ arasında birden fazla tekli bağ varsa bu tür dienlere denir.



## DİENLERİN ADLANDIRILMASI

Dienler sistematik adlandırılmada alkenlerle aynı şekilde adlandırılır. Sadece sonuna ‘-dien’ getirilir.



Zincir şeklindeki dienlerin yanı sıra halkalı dienler de vardır. Bunların adlandırılması ise şu şekildedir.



**1,3 - Sikloheksadien**



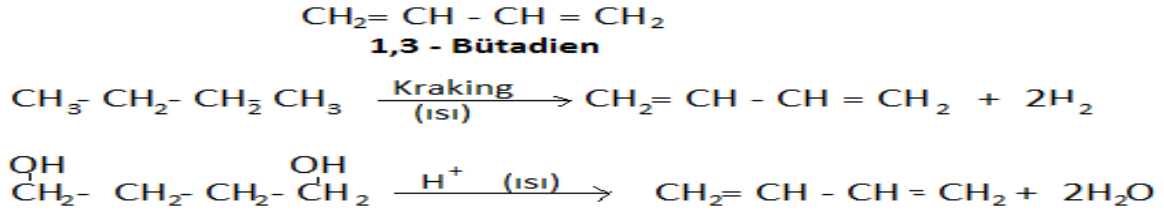
**1,4 - Sikloheksadien**

## DİENLERİN ELDE EDİLİŞİ

Dienler basit alkenlerin elde edilmişlerine benzer şekilde elde edilir.

En önemli dien **1,3-Bütadien** dir.

1,3-Bütadien kraking yöntemiyle ve alkolün dehidrolanmasıyla elde edilir.



## DİENLERİN ÖZELLİKLER

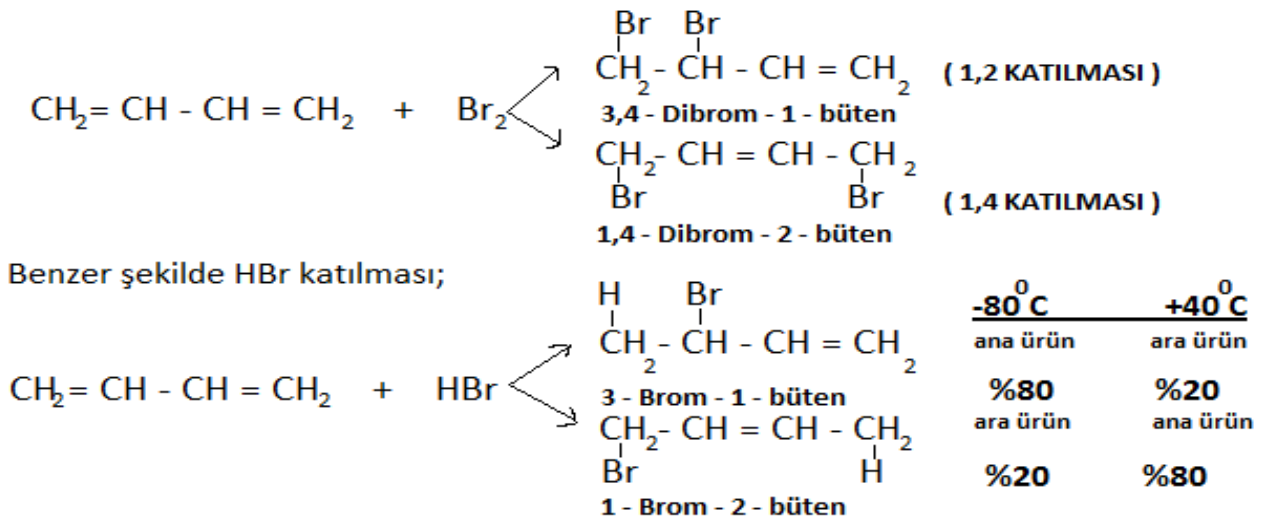
Dienlerin özellikleri çift bağın düzenine bağlıdır. İzole çift bağ molekülde sadece bir çift bağ varmış gibi davranır veya reaksiyona girer.

Konjugedienler alkenlerden oldukça farklılık gösterirler bu farklılıklar;

- Çok daha kararlıdır.
- 1,4-Katılma reaksiyonu verirler.
- Serbest radikal katılma reaksiyonlarında çok daha etkindirler. Konjugedienlerin kararlılıkları  $\Pi$  elektronlarının rezonansı ile açıklanır. Rezonans yapılar molekülün kararlılığını artırır.

## KONJUGEDİENLERE ELEKTROFİLİK KATILMA:

Konjugedienler 1,2 ve 1,4 katılma reaksiyonu verirler. Örn: 1,3-Bütadien'e Br<sub>2</sub> katılması, 3,4-Dibrom-1-büten ve 1,4-Dibrom-2-büten verir.



1,3-Bütadien'e HBr katılması sıcaklığa oldukça bağlıdır.  $-80^{\circ}\text{C}$  'de 1,2-katılma ürünü ana ürün,  $+40^{\circ}\text{C}$  de ise 1,4-katılma ürünü ana üründür.

Kinetik kontrollü reaksiyonun hızını etkiler, sıcaklıkla ilgilidir.

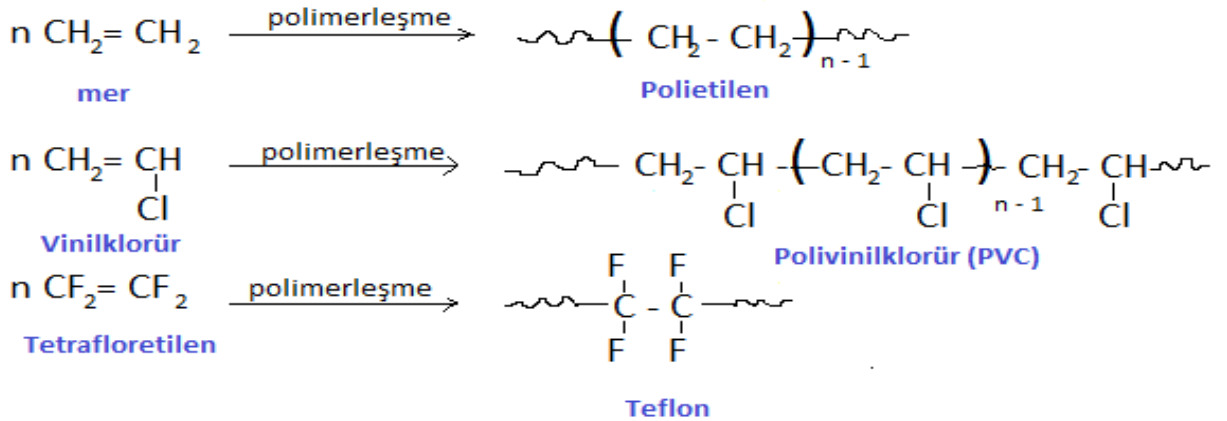
### DİELS-ALDERS REAKSİYONU:

Alkenler ve asetilenler konjugedienlerle reaksiyona girdiğinde bir veya iki çift bağı olan altı üyeli halkalı yapı elde edilir. Reaksiyon ürününe **Diels-Alder ürünü**, alken veya asetilene **dienofil** denir. Dien de bulunan elektron verici sübstitüentler elektron hızını artırırken elektron çeken gruplar reaksiyon hızını azaltırlar. Dienofilde ise bunun tam tersi olur ve dienofil elektron çeken sübstitüentlerle aktiflendirilir.



### POLİMERLEŞME VE POLİMERLER

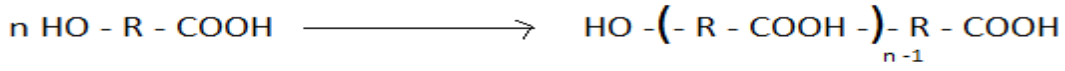
Doğal veya sentetik olarak aynı birimlerin düzenli bir şekilde bağlanmasıyla meydana gelen çok büyük moleküllere **polimer**, bu olaya **polimerleşme** denir. Her bir birim diğerine kovalent bağlarla bağlıdır. Sentetik polimerlere örnek olarak polietilen, teflon ve polivinilklorür örnek olarak verilir.



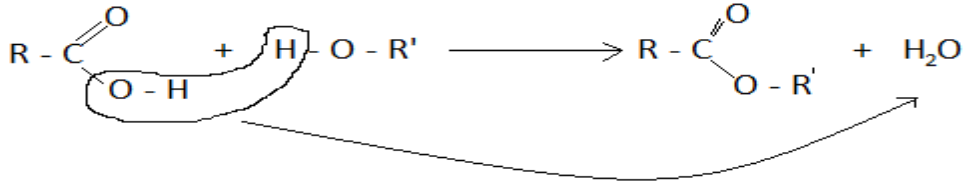
Doğal polimerlere de örnek olarak polisakkaritler, nişasta, selüloz, proteinler ve nükleik asitler verilebilirler. Polimerler oluşum reaksiyonlarına göre 2'ye ayrılırlar.

#### 1-Kondenzasyon Polimerleri:

Bu polimerler iki veya daha fazla fonksiyonel grup taşıyan monomerlerden oluşur. Polimer gerçekleşirken mutlaka iki mer arasından küçük bir grup ayrılır. ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  gibi ... )

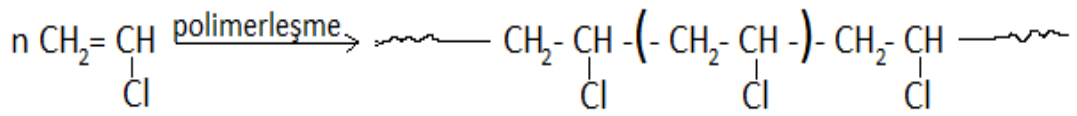


ÖRN : Poliester



### 2-Katılma Polimerleri:

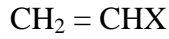
Bu polimerlerde doymamış monomerlerden meydana gelen polimerlerdir.



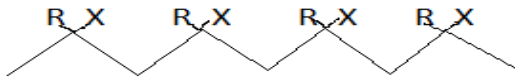
**katılma polimeri**

### STEREO ÖZGÜ POLİMERLEŞME:

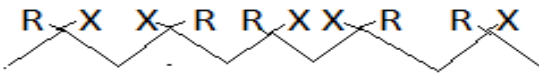
Uygun katalizör seçmekle bazı reaksiyonlarda istenilen konfüğürasyonlarda stereo izomer elde etmek mümkündür. Çift bağı içermeyen polimerlerde stereokimya bakımından düzenlilik gösterebilirler. Örneğin;  $\text{CH}_2 = \text{CHX}$  monomerinin polimerleşmesinde üç farklı polimer oluşur.



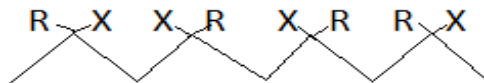
1-X'in bağlı bulunduğu karbon atomunun aynı konfüğürasyona sahip olduğu polimerler. Bu polimerlere **izotaktik polimerler** denir.



2-X'in bağlı olduğu karbon atomunun konfüğürasyonunun farklı olduğu polimerler. Bu tür polimerlere **sindiyotaktik polimerler** denir.



3-Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca rastgele dağıldığı polimerler. Bu tür polimerlere **ataktik polimerler** denir.



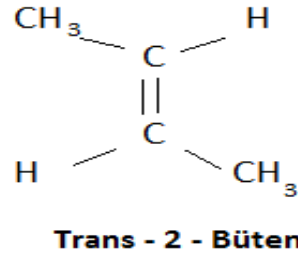
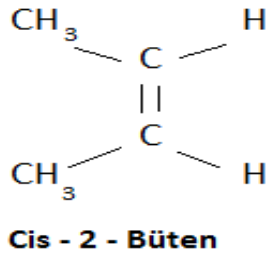
## STEREOKİMYA

Moleküllerin üç boyutlu yapısıyla uğraşan bilim dalına **stereokimya** denir. Yapı izomerleri, atomların bağlantı düzeninde değişiklik gösterenlerdir.

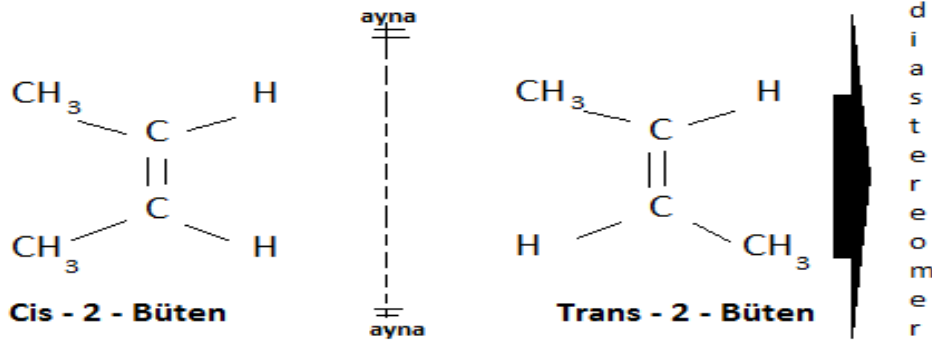
$C_4H_{10}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ <b>n-Bütan</b> K.N: $0^{\circ}C$	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H}{ }}{C}-CH_3$ <b>izobütan</b> K.N: $-12^{\circ}C$
$C_2H_6O$	$CH_3-CH_2-OH$ <b>Etil alkol</b> K.N: $78^{\circ}C$	$CH_3-O-CH_3$ <b>Dimetileter</b> K.N: $-24^{\circ}C$

Atomların uzaydaki düzeni bakımından değişiklik gösteren yapılara **stereoizomeri** denir.

**Örn:** 2-Bütenin *cis* ve *trans* izomerleri stereoizomerdir.



Stereoizomerler enantiyomer ve diastereomerler olmak üzere iki genel sınıfa ayrılabilirler. **Enantiyomerler** birbirinin ayna görüntüsü olan fakat birbiriyle üst üste getirildiğinde ayna görüntüsüyle çakışmayan, **diastereomer** birbirinin ayna görüntüsü olmayan stereoizomerlerdir. Örn:

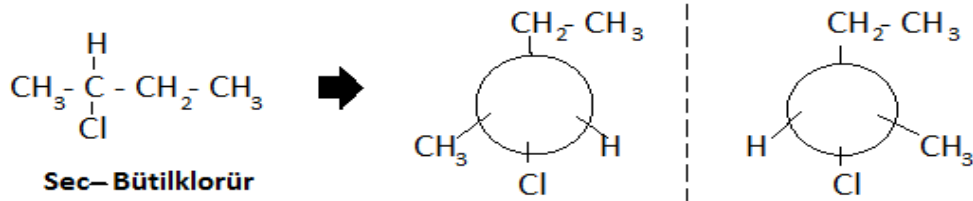


*cis*-2-Büten ve *trans*-2-Büten birbirinin diastereomerleridir. Çünkü bunlar birbirinin ayna görüntüsü olmayan izomeridir. Diastereomerlerin özel bir çeşidi çift bağ çevresinde dönmenin engellenmesi sonucu ortaya çıkar ve geometrik izomeri olarak bilinir.

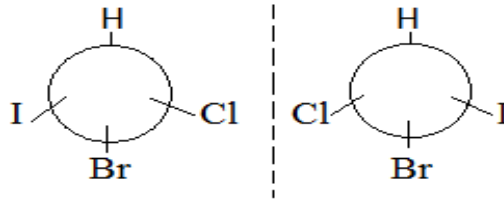
### ***Enantiyomerler, Asimetrik Molekül ve Asimetrik Karbon Atomu***

Enantiyomerler sadece sağ ile sol elin birbirinin ayna görüntüsü oluşuna benzeyen moleküllerde ortaya çıkar ve bunlar birbirine benzediği halde üst üste getirildiklerinde çakışmadığını görürüz.

Cisimler gibi moleküllerinde ayna görüntüleri vardır. Örn: *sec*-Bütiklorür bir örnektir ve iki değişik *sec*-Bütiklorür vardır. Bunlar birbirinin enantiyomerleridir.

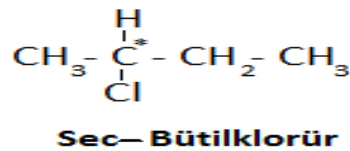


Brom-klor-iyotmetanı incelersek kendi ayna görüntüsüyle çakışmayan iki değişik yapıda olduğunu görürüz.



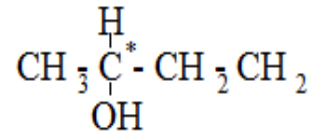
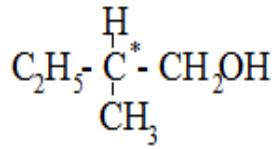
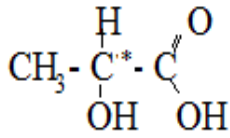
Bir molekül birbirinin ayna görüntüsü olan ancak çakıştırılmayan iki değişik şekilde bulunabiliyorsa buna **asimetrik molekül** denir.

Molekülde dört değişik atom ya da grubun bağlı olduğu bir karbon atomunun bulunuşu, bir çift enantiyomerin meydana gelişine neden olur. Örn: *sec*-Bütiklorür'deki 2. Karbon atomunda hidrojen, klor, metil ve etil bağlıdır ve bu karbona asimetrik karbon atomu denir. Asimetrik karbon atomu üzerine (\*) işareti konur.

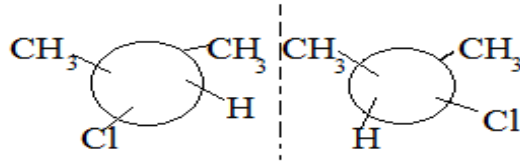
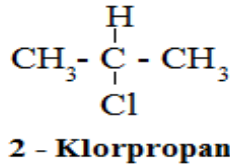




Asimetrik karbon atomlarına örnekler:



Düzgün dört yüzlü yapıdaki bir atoma iki veya daha fazla aynı grup bağlanmışsa molekülün görüntüsü çakışır.

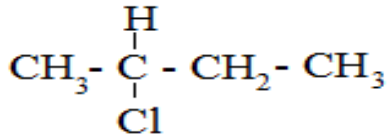


*Bir genelleme yaparsak,*

$\text{CH}_3\text{X}$  için bir bileşik,  $\text{CH}_2\text{XY}$  veya  $\text{CH}_2\text{X}_2$  için sadece bir bileşik,  $\text{CHXYZ}$  için iki enantiyomer bileşik olduğunu söyleyebiliriz.

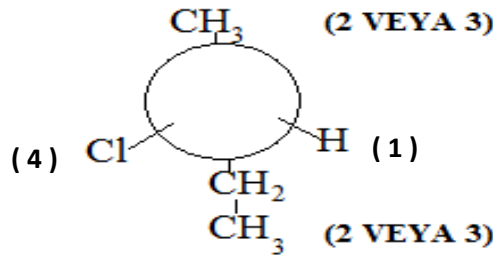
### ENANTİYOMERLERİN ADLANDIRILMASI

*sec*-Bütilklorürün iki enantiyomeri vardır ve bunu IUPAC sistemine göre adlandırırsak, her ikisi de aynı adlandırma olur.

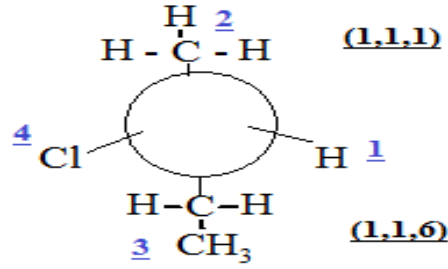


Bunun için. CHAN, INGOLD ve PRELOG bir adlandırma sistemi geliştirmiştir. Bu sisteme göre; IUPAC adının önüne " R- " veya " S- " takısını alır. Burada " R- " latince sağ ve " S- " ise Latince sol anlamındaki sözcüklerin ilk harfleridir. R, S tanımı şu şekilde yapılır.

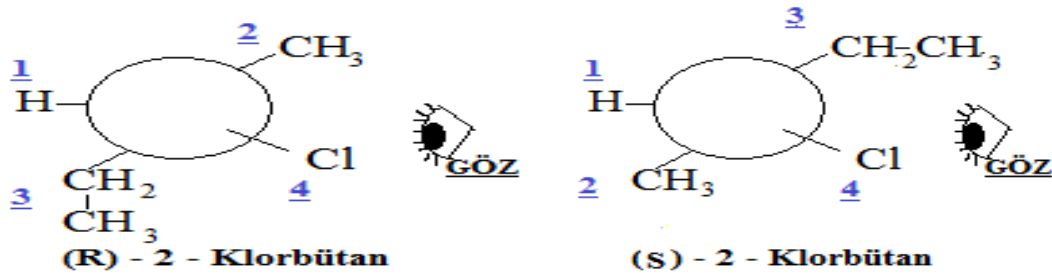
●C atomuna bağlanmış her bir grup öncelik sırasına göre 1 den 4 e kadar numaralanır. Bir grubun alacağı sayıyı asimetrik karbon atomuna doğrudan bağlı atomun atom numarası belirler. Atom sayısı en küçük olan grup en küçük sayıyı alır. Atom numarası bundan sonra gelen grup 2 sayısını alır ve böylece devam edilir.



●Asimetrik karbon atomuna doğrudan bağlı atomları atom numaralarına göre bir öncelik olmadığı durumda grubun bu atoma bağlanmış diğer atomları göz önüne alınır.

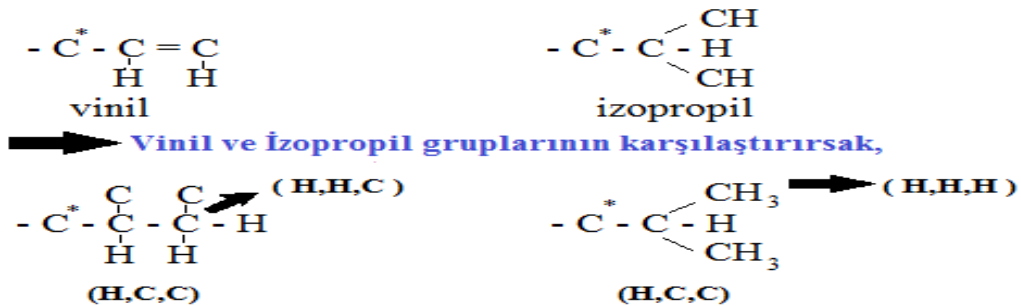
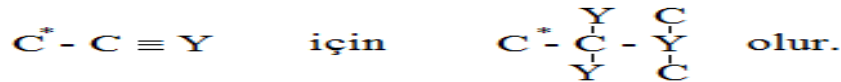
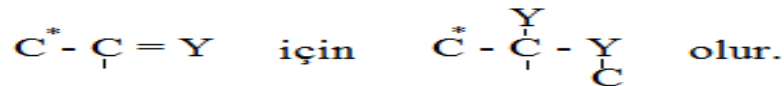


• En küçük sayıyı alan grup bizden en uzak olacak şekilde modeli döndürürüz. 4 sayısından başlamak üzere 3, 2 sırasında bir yay çizdiğimizde parmağın yönü saat ibresinin dönüş yönündeyse enantiyomerin konfigürasyonu (R) ile belirtilir. Parmağın gidiş yönü saat yönünün tersiyse enantiyomerin konfigürasyonu (S) ile belirtilir.



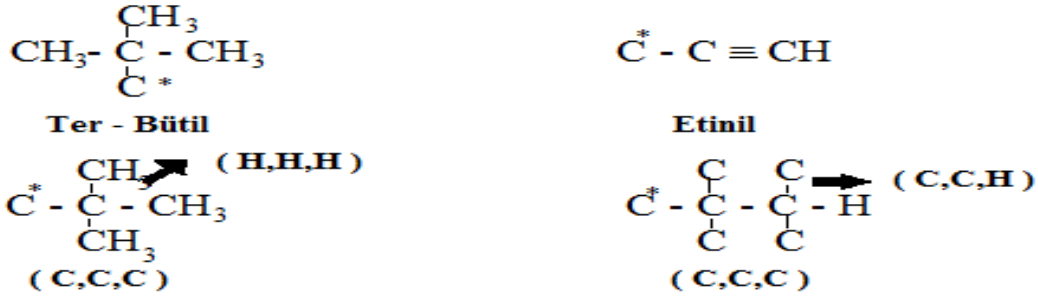
Burada verilen 3 kural sadece tek bağlı bileşiklerin (R) ve (S) tanımını sağlar. Çok katlı bağlara sahip bileşikler için bir başka kurala ihtiyaç vardır.

• Çift ya da üçlü bağlara sahip grupların her iki atomu arasında çift ya da üçlü bağ oluşuna göre öncelikleri belirlenir. Örn:



Bu halde izopropil, vinilden önceliklidir. Yani küçük numara alır.

Benzer şekilde *ter*-Bütıl grubuyla, etinil grubunu karşılaştırabiliriz.



Bu halde *ter*-Bütıl, etinilden önceliklidir. Yani küçük numarayı alacaktır.

### Enantiyomerlerin Özellikleri ve Optikçe Aktiflik

Enantiyomerlerin ayna görüntüleri üst üste çakışmadıkları için bunların değişik bileşikler olduğunu gördük. Enantiyomerler yapı izomerleri ve diastreomerler gibi değişik erime ve kaynama noktası göstermezler. Bununla birlikte kırılma indisleri, yoğunlukları, çözünürlükleri, infrared ( IR ) spektrumları ve reaksiyon hızları aynıdır.

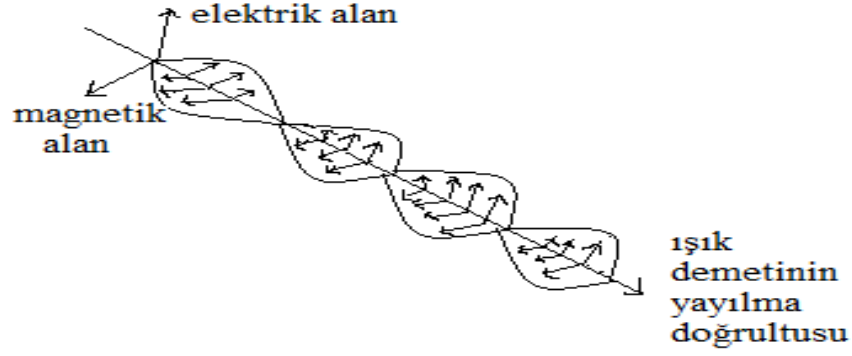
<b>ÖRN:</b>	<u>( R ) - 2 - Bütanol</u>	<u>( S ) - 2 - Bütanol</u>
Fiziksel Özellikleri:	↓	↓
Kaynama noktası :	⇒ 99,5 <sup>0</sup> C	⇒ 99,5 <sup>0</sup> C
Yoğunluk :	⇒ 0,808	⇒ 0,808
Kırılma İndisi :	⇒ 1,397	⇒ 1,397

Enantiyomerlerin fiziksel özellikleri aynı olmasına rağmen, asimetric karbonlu bileşiklerle etkileşmelerinde ve polarize ışığa karşı değişiklik gösterirler. Polarize ışık bir enantiyomerden geçirilirse polarize ışığın düzlemi değişir. Ayrılmış enantiyomerler polarize ışık düzlemini eşit miktarda fakat ters yönde çevirirler.

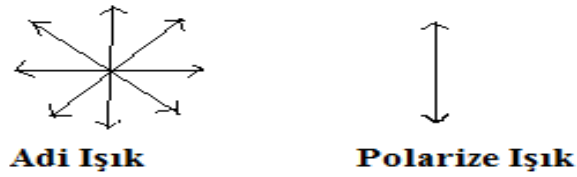
Polarize ışık düzleminin çevrilmeleri nedeniyle birbirinden ayrılmış enantiyomerler optikçe aktif bileşiklerdir.

### Düzlem Polarize Işık:

Bir ışık demeti birbirine dik olarak titreşen elektrik ve manyetik alanlarından oluşur. Elektrik ve manyetik titreşimler meydana geldiği düzlemler ışık demetinin doğrultusuna da diktir.

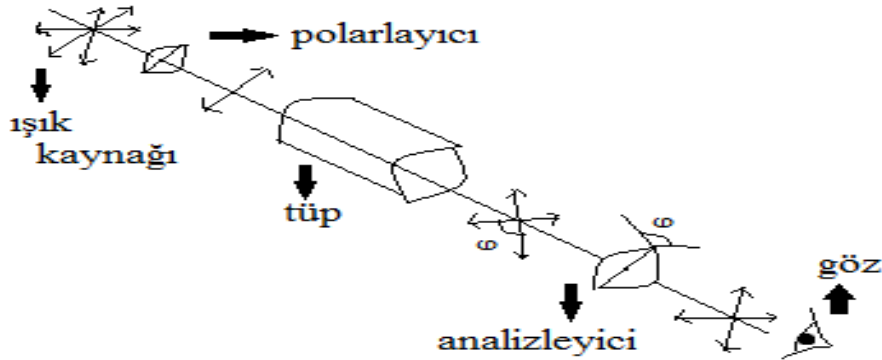


Düzlem polarize ışık tek bir düzlemde titreşim yapan ışıktır. Adi ışık bir polaroidden veya  $\text{CaCO}_3$  (Kalsit) kristalinden geçirilirse düzlem polarize ışık elde edilir.



### Polarimetre:

Düzlem polarize ışığın çevrilmesiyle optikçe aktifliğin belirlenmesi için kullanılan düzenek bir polarimetredir.



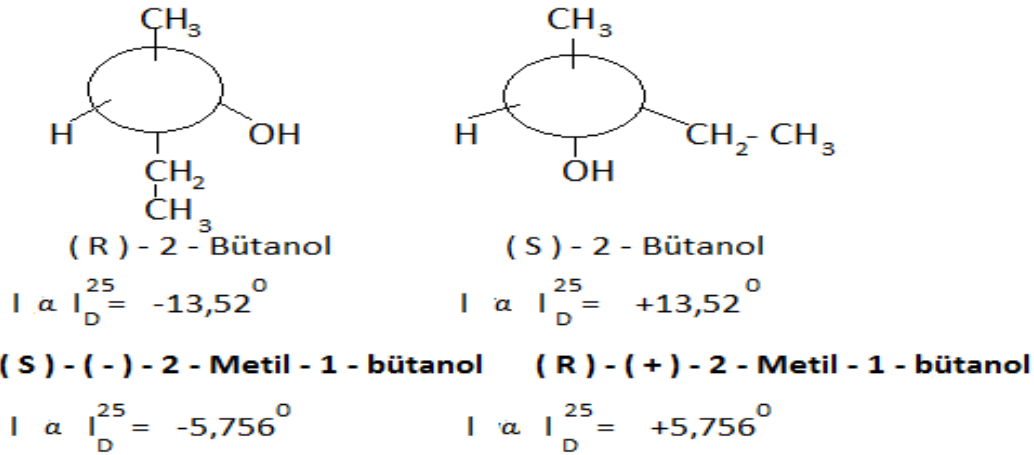
Eğer tüp boş veya optikçe aktif olmayan herhangi bir madde varsa maksimum ışık geçmektedir. Buna karşılık tüpte optikçe aktif bir madde varsa polarlanmış ışık düzleminin tüpten geçerken döndürüldüğü görülür. Işığın maksimum parlaklığını ortaya çıkarmak için analizleyicinin eksenini saat ibresinin dönme yönünde döndürülürse dönme (+), saat yönünün ters yönünde döndürülürse dönme (-) olarak belirlenir. (+) ve (-) işaretler sırasıyla sağa ve sola çevrilmeleri gösterir. Polarize ışık düzlemini saat ibresinin dönme yönünde döndüren maddelere **dekstrorotatöri**, tersine çeviren maddelere ise **levorotatöri** denir. Örneğin; süt asidi polarize ışık düzlemini sağa çevirir ve bu nedenle dekstrorotatöri süt asidi ya da (+)-süt asidi denir. 2-Metil-1-Bütanol polarize ışığı sola çevirir ve bu levorotatöri 2-Metil-1-Bütanol ya da (-)-2-Metil-1-Bütanol olarak adlandırılır.

### Özgül Çevirme:

Polarize ışığın çevrilmesi tüpten geçerken karşılaştığı asimetrik karbonun molekül sayısına bağlıdır. Molekül sayısıya tüpün uzunluğuna ve optikçe aktif bileşiğin derişimine bağlıdır. Ölçülen çevirmeleri bir standarda bağlamak için özgül çevirme olarak bilinen bir hesaplama yapılır.

$$\begin{array}{c} \text{Özgül Çevirme} \quad \text{sıcaklık} \quad \text{Gözlenen Çevirme ( derece )} \\ | \alpha |_D^x = \frac{\alpha}{L \cdot d} \quad \text{Yoğunluk ( saf sıvının )} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{veya} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Çözeltinin Konsantrasyonu} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Tüpün Uzunluğu} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{( dm )} \\ \\ \text{2 - Metil - 1 - bütanol} \\ | \alpha |_D^{20} = -5,756^{\circ} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{ölçümde kullanılan ışığın} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{dalga boyu} \end{array}$$

Sıcaklık arttıkça özgül çevirme düşer.



### Rasem Şekli:

Enantiyomerlerin eşit miktarlarının karışımı rasemik şekil olarak bilinir. Rasemik şekil optikçe aktif olmadığı için polarize ışık düzlemini çevirmez. Çünkü enantiyomerlerden birinin çevirmesini diğeri zıt yönde çevirerek yok eder. Örn: (R)-2-Bütanol ve (S)-2-Bütanol (R)-(-)-2-Bütanol ve (S)-(+)-2-Bütanol'ün rasemik karışımı ( $\pm$ )-2-Bütanol veya ( $\pm$ )  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$  şeklinde gösterilir.

Enantiyomerlerin fiziksel özellikleri aynı olduğundan basit yöntemlerle ayıramazlar. Rasemik şeklin enantiyomerlerine ayrılmaları ancak özel şartlarda yapılabilir. Buna **rasemik şeklin yarılması** denir.

**Rasemik şeklin yarılmaması:**

Enantiyomerlerin fiziksel özellikleri aynı olduğundan genel ayırma teknikleriyle ayıramazlar. Ancak aşağıdaki işlemlerle ayırmak mümkün olur.

**A – MEKANİK AYIRMA:**

Eğer iki enantiyomerin kristal yapıları farklıysa ve gözle ya da mikroskop altında seçilebilir büyüklükte kristaller oluşturuyorsa bunlar mikroskop altında ayrılabilirler. Örn: d ve l sodyum amonyum tartarat Pasteur tarafından ayrılmıştır.

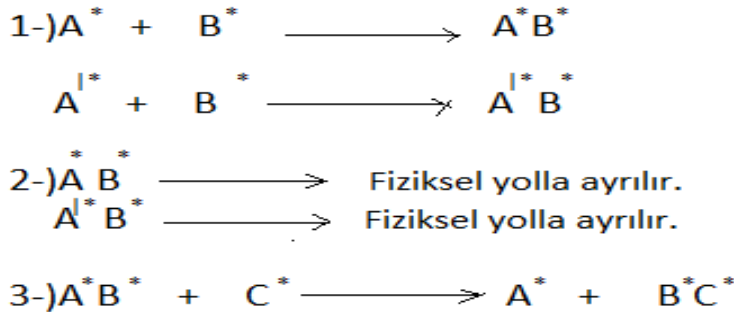
**B – BAKTERİ ETKİSİYLE:**

Bazı bakteriler enantiyomer bileşiklerde sadece birine etkiyerek yok ederler. Böylece diğer enantiyomer yapı izole edilmiş olur.

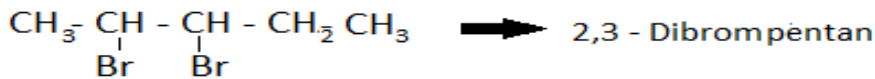
**C – KİMYASAL YÖNTEMLER:**

Bu yöntem şu basamakları içerir.

- ① Rasem karışım optikçe aktif bir maddeyle reaksiyona sokulur ve iki diastereomer ürün elde edilir.
- ② Bu iki diastereomer yapı fiziksel özelliklerinin farklılığıyla ayrılırlar. (K.N. , D.N. , E.N. , d ... vb )
- ③ Her bir diastereomerden uygun bir reaksiyonla tekrar enantiyomer haline çevrilir.

**Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler:**

İki asimetrik karbonu olan 2,3–Dibrompentan'ı inceleyelim.

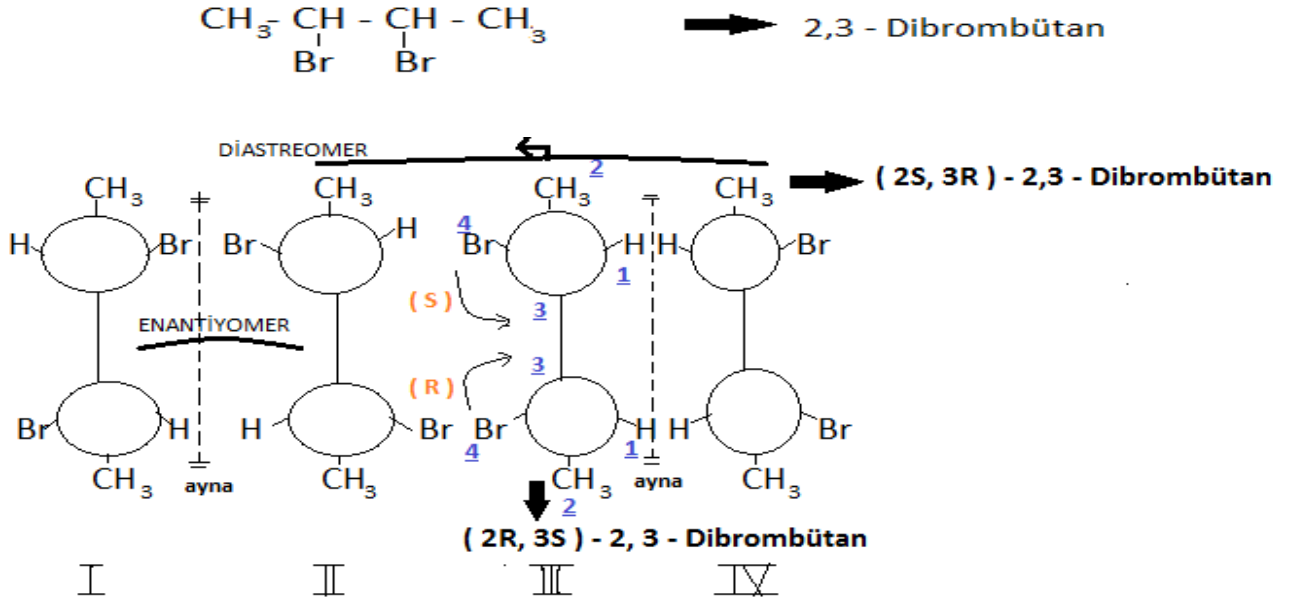


Bu bileşikte kaç tane stereomer olduğunu hesaplamak için bir kural vardır. Söyle ki, “ n ” asimetrik merkeze karşılık stereomerlerin sayısı “ 2<sup>n</sup> ” den daha fazla olamaz.

2,3–Dibrompentan için, stereomer sayısı ; 2<sup>n</sup> = 2<sup>2</sup> = 4'tür.

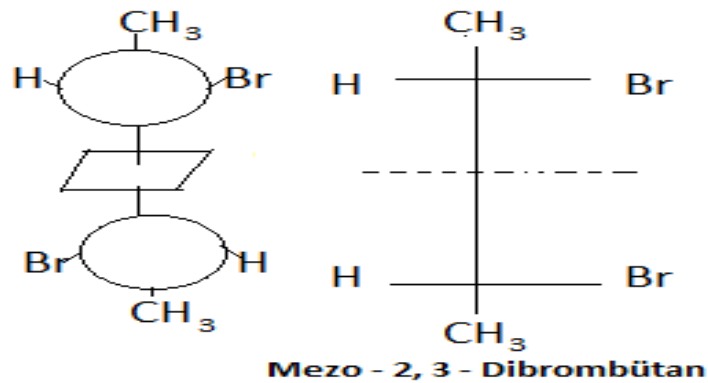
I ve II yapıları stereoizomerdirler ve birbirinin ayna görüntüsü olduklarından enantiyomerdirler. III ve IV yapıları I ve II yapılarından değildir. III ve IV yapıları birbirinin ayna görüntüsüdür ve bir diğer enantiyomer çifti gösterirler.

I, II, III ve IV yapılarının hepsi değildir. 2,3-Dibrompentanın toplam 4 stereoizomeri vardır. Buradaki bileşiklerin hepsi optikçe aktiftir. I ve III, II ve IV yapıları birbirinin ayna görüntüsü olmadığından diastreomerdirler. Diğer bir örnek yine iki asimetrik karbonu olan 2,3-Dibrombütanı ele alalım.



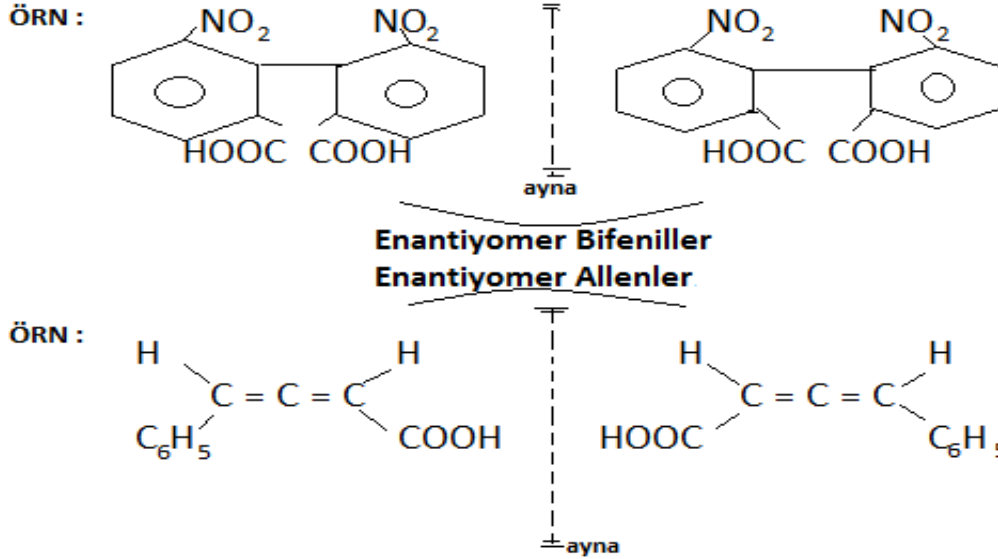
I ve II yapıları üst üste gelmeyen ayna görüntüleri olup enantiyomerdirler.

III yapısı I ve II yapısından değildir. IV yapısı III yapısının ayna görüntüsüdür ve IV yapısı bir uçtan çevrilirse III yapısı yine çakışır. III yapısıyla gösterilen molekül asimetrik karbonlar olduğu halde asimetrik değildir. Asimetrik merkezleri olduğu halde asimetrik olmayan bileşiklere **mezo bileşikler** denir. Mezo bileşikler, optikçe aktiflik göstermezler. Çünkü molekül içindeki bir asimetrik karbon atomu polarize ışığı ne kadar sağa çevirirse diğeri aynı miktar sola çevirir.



### Asimetrik Karbonu Olmadığı Halde Asimetrik Olan Moleküller:

Birçok organik molekül asimetrik karbon atomu içermemesine rağmen bir bütün olarak asimetriktirler ve ayna görüntüleriyle çakışmazlar. Bu nedenle optikçe aktiflik gösterirler.



Burada  $C_6H_5$  ve  $COOH$  grupları aynı olsaydı, molekül simetrik olurdu.

### Optikçe Safılık:

Tek bir enantiyomerden oluşan optikçe aktif maddeye **optikçe saftır** denir. (S)-(+)-2-Bütanol'ün optikçe aktif saf örneği,  $+13,52^\circ$  lik bir özgül çevirme gösterir. Ancak eşit miktardan daha az (R)-(-)-2-Bütanol içeren (S)-(+)-2-Bütanol  $+13,52^\circ$ 'den daha küçük  $0^\circ$ 'dan büyük bir özgül çevirme gösterir.

( S ) – ( + ) – 2 – Bütanol ( $+13,52^\circ$ )	Fazla	}	$13,52^\circ > X > 0$
( R ) – ( - ) – 2 – Bütanol ( $-13,52^\circ$ )	Az		

Böyle bir maddenin optikçe % saflığı şöyle hesaplanır;

$$\text{Optikçe saflık} = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$



**ÖRN:** (R)-(-)-2-Bütanol ve (S)-(+)-2-Bütanol karışımı içeren bir örnek polarimetrede ölçülüyor. Gözlenen özgül çevirme  $+6,76^\circ$  olarak ölçülüyor. Buna göre, optikçe saflık nedir? (S)-(+)-2-Bütanol'ün özgül çevirmesi  $+13,52^\circ$  dir.

**ÇÖZÜM:**

$$\text{Optikçe saflık} = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$



$$=(6,76^\circ/13,52^\circ).100$$

=**%50** (Kabın içinde bulunan (S)-(+)-2-Bütanol'ün fazlasıdır. Biri diğerinden bu kadar fazla demektir.

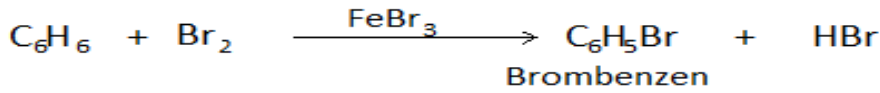
Yani geriye kalan % 50'nin % 25'i (R)-(-)-2-Bütanol ve % 25'i (S)-(+)-2-Bütanol demektir. Kabın içerisinde toplamda **%75 (S)-(+)-2-Bütanol** ve **% 25 (R)-(-)-2-Bütanol** olmalıdır.

## AROMATİK HİDROKARBONLAR

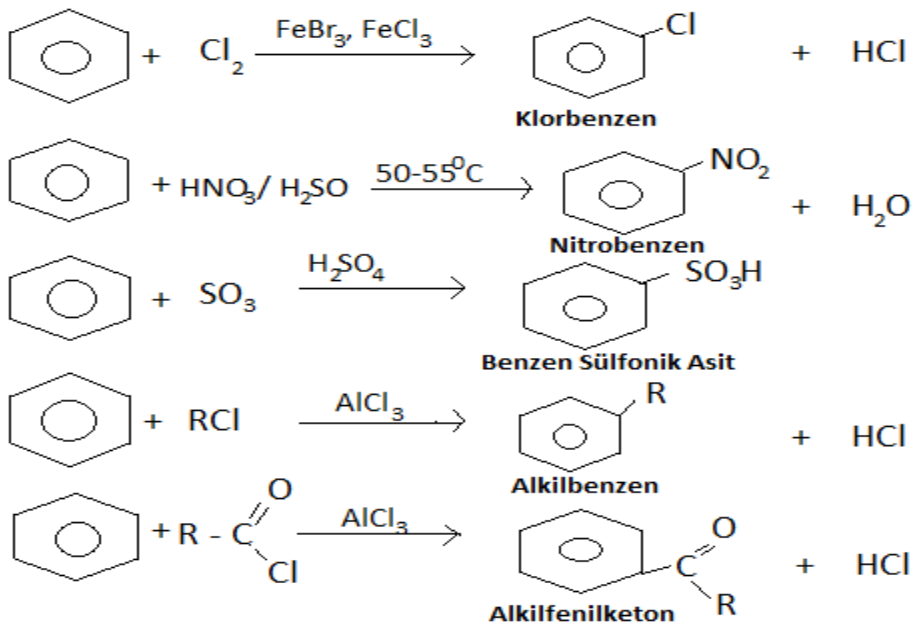
Aromatik hidrokarbonlar benzenden türeyen halkalı bileşiklerdir. En basit üyesi  $C_6H_6$  formülüne sahip benzendir. Benzen yüksek derecede doymamışlık gösterir. Doymamış hidrokarbonlar katılma tepkimesi verirler. Ancak benzen pek katılma tepkimesi vermez. Bunun yerine doymuş hidrokarbonlar gibi süstitüsyon reaksiyonu verirler. Sadece  $H_2$  katılması, yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta yavaş olarak meydana gelir. Siklohekzen ve benzenin bazı reaksiyonlarını karşılaştırırsak,

	<b>Siklohekzen</b> (  )	<b>Benzen</b> (  )
$Br_2/CCl_4$ (karanlıkta):	<i>Çabuk Katılma</i>	<i>Rxn Vermez</i>
$KMnO_4/H_2O$ (soğukta):	<i>Çabuk Oksitlenme</i>	<i>Rxn Vermez</i>
$H_2/Ni, Pt, Pd$ :	<i>Çabuk Katılma</i>	<i>Yüksek Sıcaklık ve Yüksek Basınçta Yavaş Katılma</i>

Katalizör olarak  $FeBr_3$  kullanılırsa benzen  $Br_2$  ile reaksiyon verir. Fakat bu reaksiyon katılma reaksiyonu olmayıp yer değiştirme reaksiyonudur.

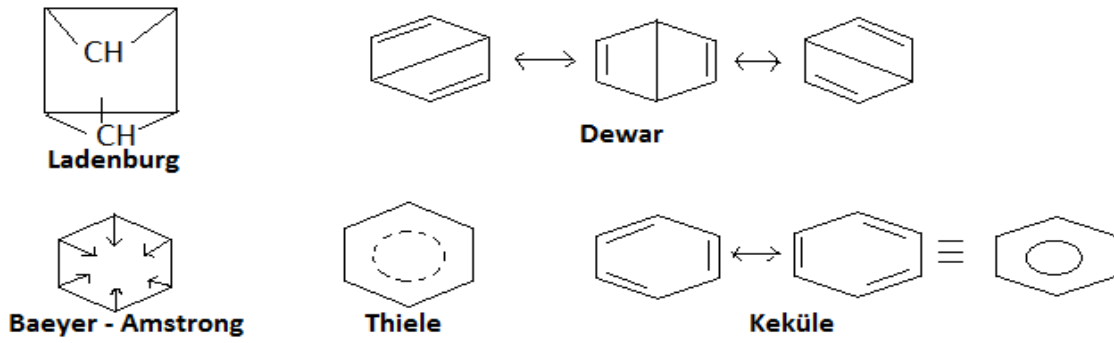


Benzer yer değiştirme reaksiyonlarıyla benzen, klorlanabilir, sülfolanabilir, nitrolanabilir, Friedel-Crafts reaksiyonuyla alkilenebilir ve açillenebilir.



## BENZENİN YAPISI

Benzenin yapısı için önerilmiş olan bazı formüller şunlardır.

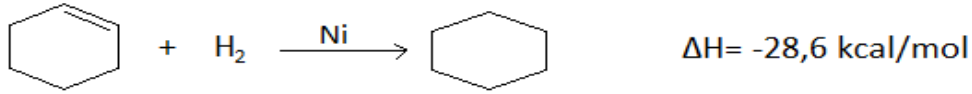


Keküle yapısına göre, benzenin karbon atomları altılı bir yapıda yer alır ve bunlar birbirlerine tek ve çift bağlarla bağlanmışlardır. Her bir karbona bir hidrojen bağlıdır ve bütün karbonlar dört bağ yapmışlardır.

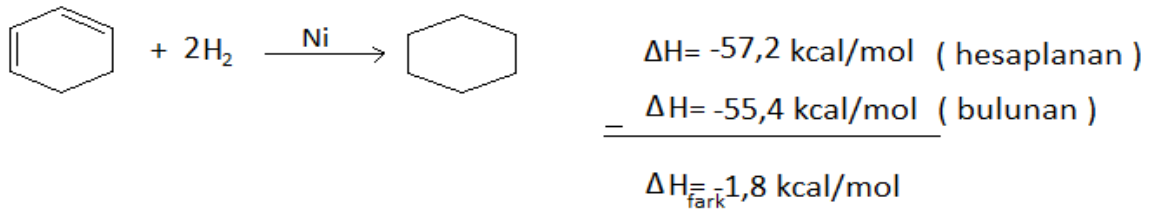
### Benzenin Kararlılığı;

Benzenin kararlılığını açıklayabilmek için Siklohekzen ile benzeni karşılaştıralım.

Siklohekzen hidrojenlendiği zaman katılma tepkimesi verecektir ve Sikloheksan elde edilir.

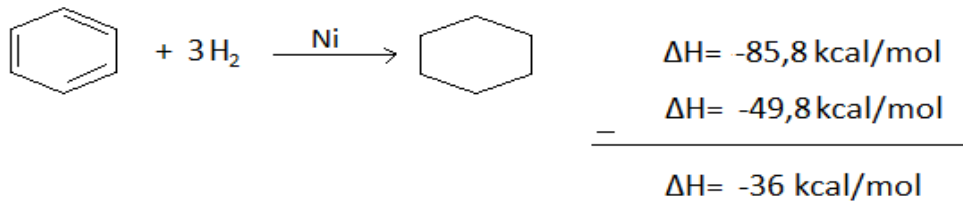


1,3-Sikloheksadien hidrojenlendiği zaman,



Hesaplanan  $\Delta H$  değeriyle, bulunan  $\Delta H$  değeri arasındaki fark, konjuge çift bağlı dienlerin daha kararlı oluşuyla açıklanır.

Benzeni basit olarak 1,3,5-Sikloheksatrien olarak düşünersek,

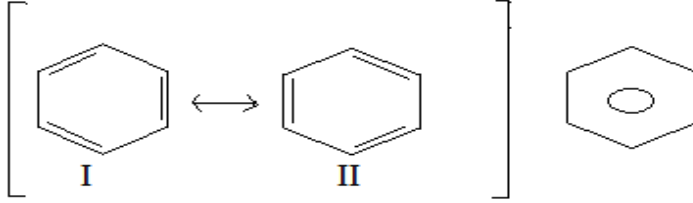


Bu sonuçtan da anlaşılacağı gibi benzen 1,3,5-Sikloheksatrien yapısından 36 kcal/mol daha kararlıdır. Bu fark benzenin rezonans enerjisi olarak bilinir.

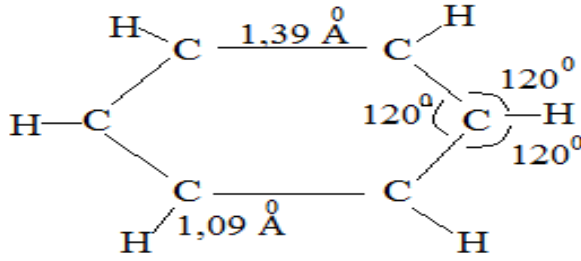
**Benzenin Rezonans Yapısı:**

Bir molekül için sadece elektronların yerlerinde farklılık gösteren iki ya da daha fazla yapı yazılabilir ki buna rezonans veya mezomeri denir.

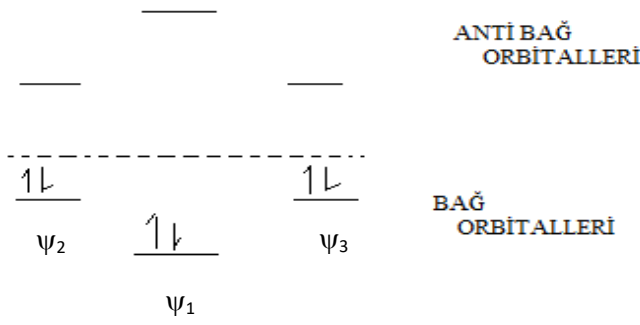
Molekülün yapısı bütün bu yapıların bir hibritidir ve herhangi birisiyle yeterince gösterilemezler. Rezonans hibriti rezonans yapılarının herhangi birinden daha sağlamdır.



X-ışını kırınımı ve spektroskopik ölçümler benzenin yassı bir molekül olduğunu gösterir.



Karbon-karbon arasındaki tekli, bağ uzunluğu 1,54 Å ve karbon-karbon arasındaki çift bağ uzunluğu 1,34 Å dır. Benzendeki karbon-karbon arasındaki bağ uzunluğu ise 1,39 Å dır. Benzenin karbon atomları  $sp^2$  hibritlidir.  $sp^2$  hibrit orbitalleri bir düzlem üzerinde yer alır ve aralarındaki açı  $120^\circ$  dir. Molekül orbital teorisine göre,



dir.

**HÜCKEL KURALI ve AROMATİKLİK**

Konjuge monosiklik polienler 2,6,10,14  $\pi$  elektronları içerebilirler. Hückel'e göre  $(4n+2)\pi e$  içeren konjuge monosiklik bileşikler aromatikdir. Fakat 4,8,12,16 gibi  $\pi$  elektronu içerenler aromatikdir değildirler. Buradaki  $n= 0,1,2,3$  gibi tam sayılardır.

Aromatik bileşikler ayrıca aşağıdaki özellikleri gösterirler.

1-Yer değiştirme reaksiyonu verirler.

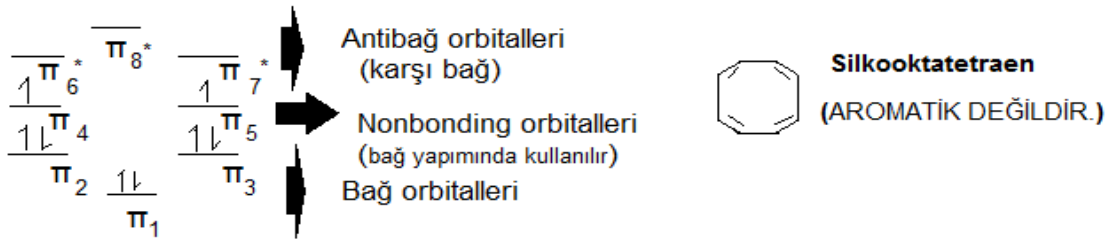
2-Yüksek delokalizasyon enerjisi (rezonans) içerirler.

3-Halka boyunca diamanyetik akım içerirler.

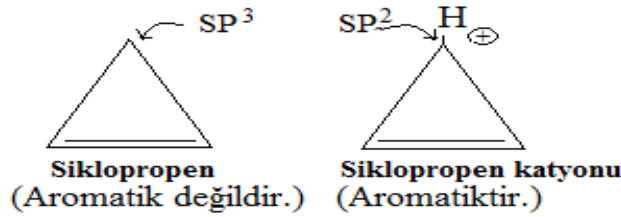
Aromatik bileşiklerin hidrojenlenme ısıları ve yanma ısıları düşüktür.

6 ve 10  $\pi e$  içeren tek halkalı bileşikler aromatik özellik gösterirken, 8  $\pi e$  içeren monosiklik bileşikler aromatik özellik göstermezler. Bir molekülün aromatik olabilmesi için o moleküldeki  $\pi e$  'nın hepsi çiftleşmeli ve bütün bağ orbitallerini doldurmalıdır. Böyle sistem aromatik kararlılık için maksimum üst üste çakışmayı sağlar. Eğer çiftleşmemiş  $\pi e$  varsa üst üste çakışma maksimum olmaz ve molekül aromatik özellik göstermez.

Benzende 6 tane p elektronu vardır ve üç tane  $\pi$  orbitali vardır.  $\pi$  orbitallerinin hepsi çiftleşmiş p elektronlarıyla doludur ve benzen aromatiktir. Eğer siklooktatetraen'in  $\pi$  moleküler orbitallerine bakarsak bu bileşik halka üzerinde sekiz tane  $\pi$  orbitaline sahiptir.

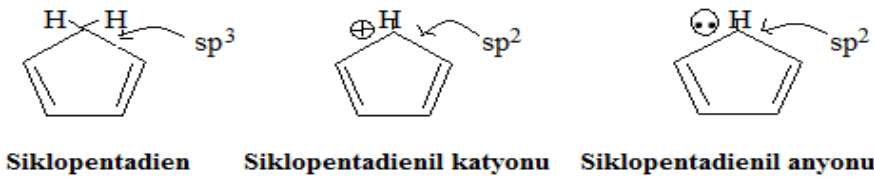


Örn:

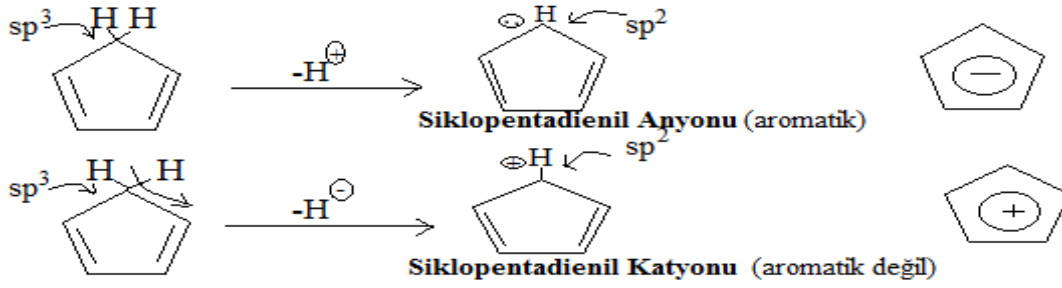


### Siklopentadien'in iyonlarının aromatiklik incelemesi,

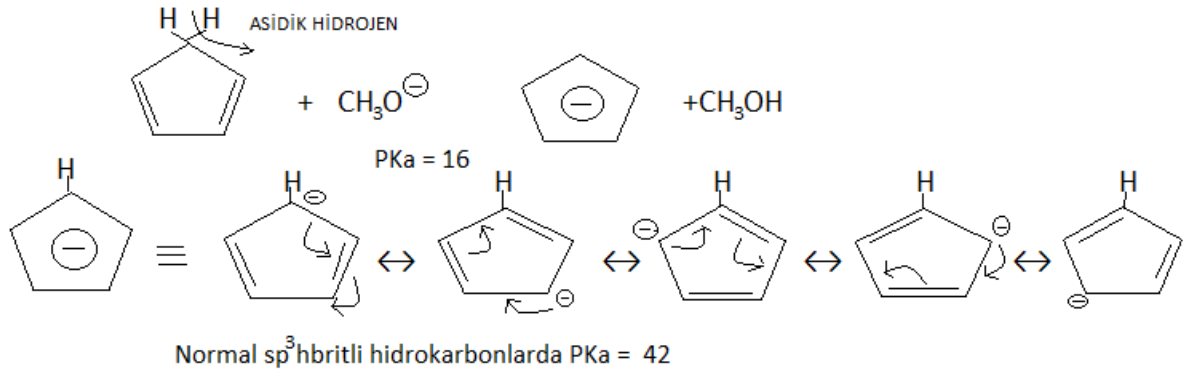
Siklopentadien konjuge diendir ve aromatik değildir. Bunun nedeni karbon atomlarından birinin  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış olmasıdır. Bu karbondan bir hidrojenin çıkarılmasıyla hibritleşme  $sp^2$  ye dönüşür. Şimdi bu karbonun p orbitalinde bir çift elektron vardır ve  $4n+2$  kuralına uyar.



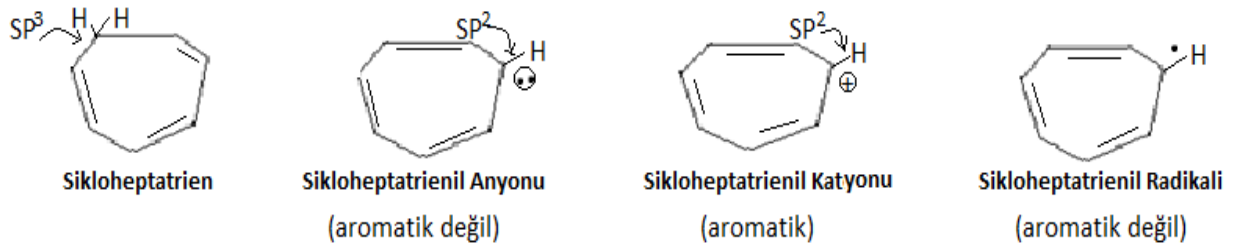
Siklopentadienil katyonu ( $4n+2$ ) kuralına uymaz. Bu yüzden aromatik değildir.



Siklopentadien diğer hidrokarbonların çoğundan daha asidiktir. Çünkü onun anyonu aromattır. Böylece rezonansla daha kararlı yapı oluşturur.

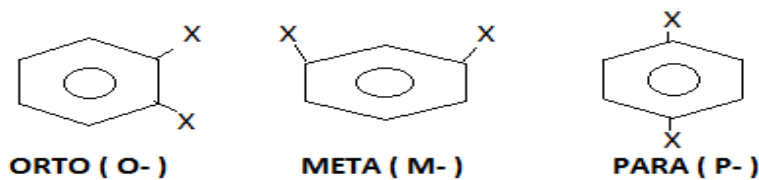


Benzer şekilde Sikloheptatrienil katyonu aromatik özellik gösterir. Fakat radikali ve anyonu aromatik değildir.

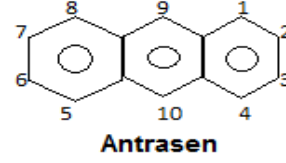
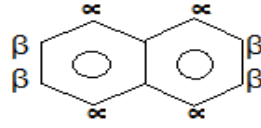
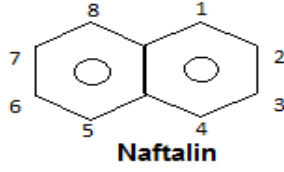


### ADLANDIRMA:

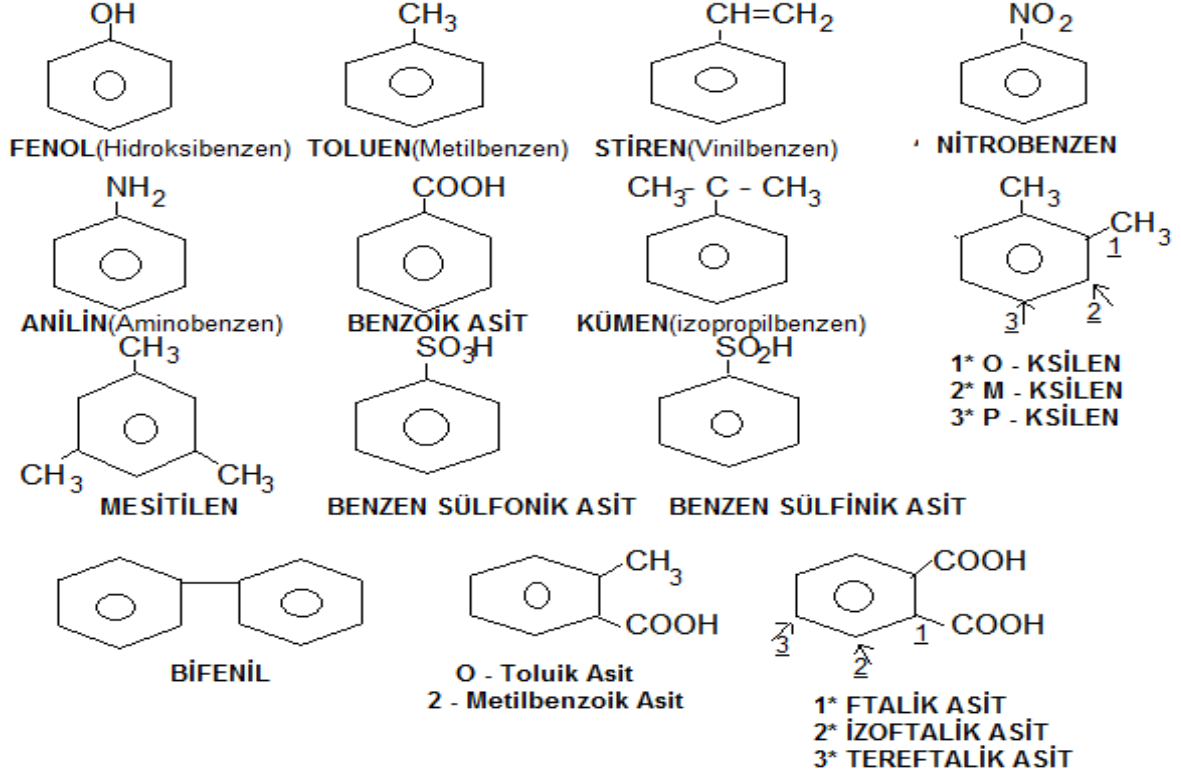
Disüstitüe benzenlerde süstitüentlerin yerleri, eğer iki süstitüent bitişik karbonlara bağlıysa **orto (o-)**, eğer bir karbonla ayrılmışlarsa **meta (m-)**, eğer ters köşelerdeyse **para (p-)** ön takılarıyla belirtilir.



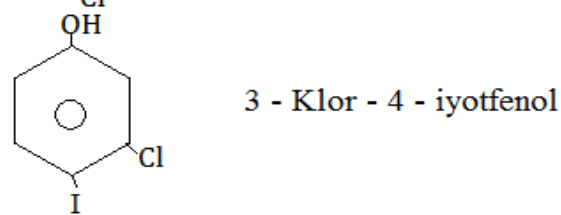
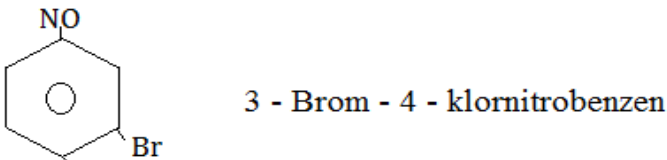
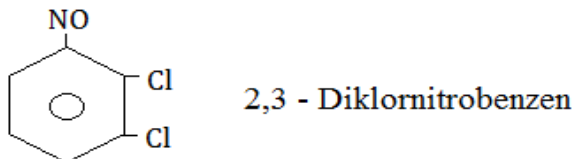
Monosüstitüenaftalinde ise " $\alpha$ -, $\beta$ - " ön takılarıyla süstitüent yerleri belirtilir.



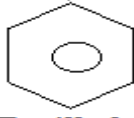
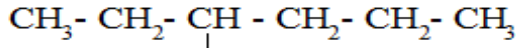
### Özel İsimler:



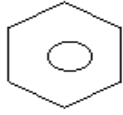
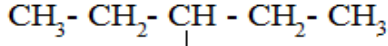
Süstitüentler mümkün olan en küçük sayıyı alacak şekilde halka numaralanır. İki den fazla süstitüent varsa ve süstitüentler farklıysa alfabetik sıraya göre adlandırma yapılır.



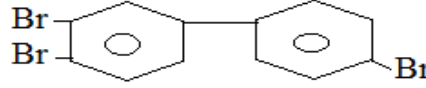
Benzen halkası bir süstitüent ise fenil grubu olarak adlandırılır.



3 - Fenilhekzan

**Örn:**

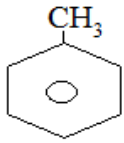
1 - Etil - n - pentilbenzen



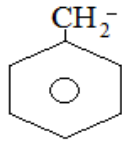
4,4',5' - Tribrombifenil

**Toluen'den Türeyen Kökler:**

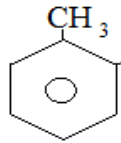
Toluendeki metil grubundaki hidrojenlerden birinin ayrılmasıyla geriye kalan köke **benzil** denir. Halka üzerindeki hidrojenlerden birinin ayrılmasıyla türeyen köke **tolil** denir.



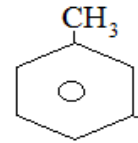
TOLÜEN



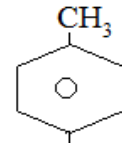
BENZİL



O - TOLÜEN

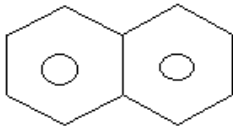


M - TOLÜEN

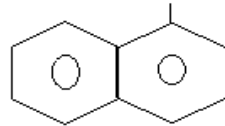
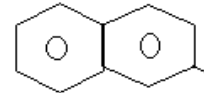


P - TOLÜEN

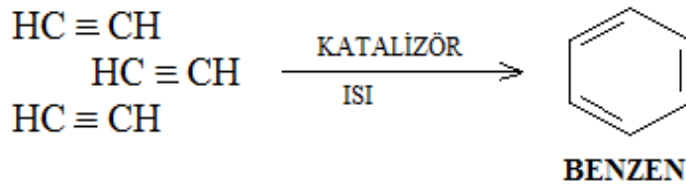
Naftalinden bir hidrojen ayrılmasıyla türeyen köke **naftil** denir.  $\alpha$  köşesinden ayrılırsa  **$\alpha$ -naftil**,  $\beta$  köşesinden ayrılırsa  **$\beta$ -naftil** denir.



NAFTALİN

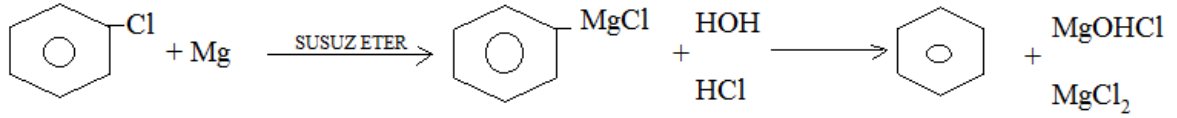
 $\alpha$  - NAFTALİN $\beta$  - NAFTALİN**Benzen ve Toluenin Laboratuarda Eldesi:**

1)Asetilen uygun bir katalizör eşliğinde sıcak bir tüpten geçirilirse benzen elde edilir.

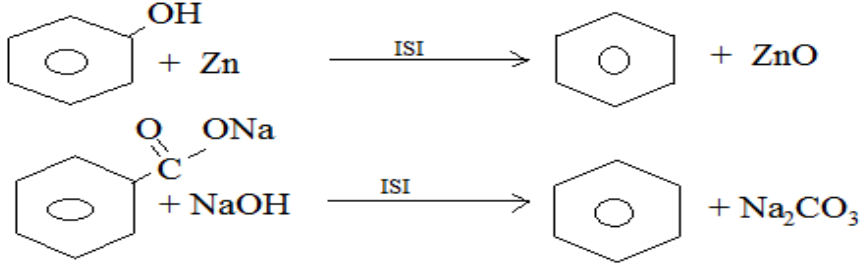


2)Fenil halojenürden Grignard reaksiyonuyla benzen elde edilir.

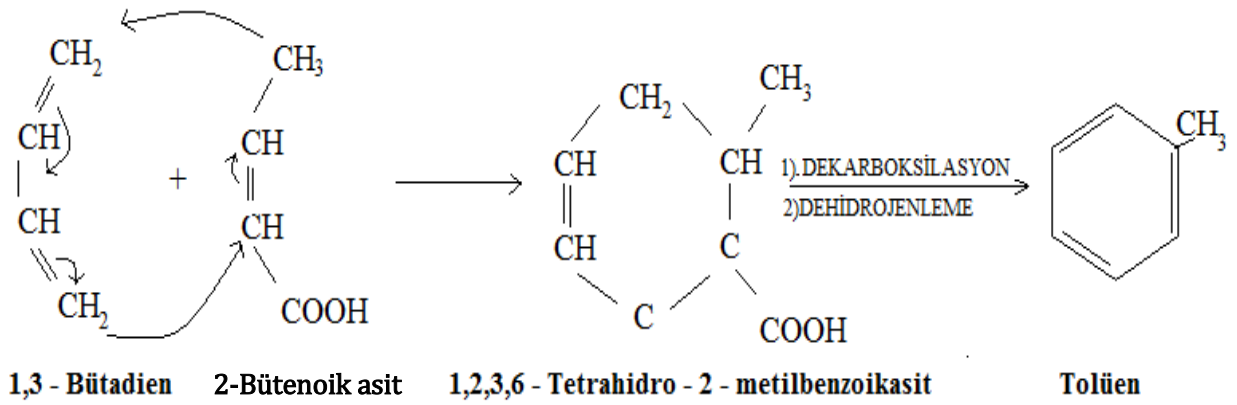




3) Fenolün indirgenmesinden veya sodyumbenzoatın dekarboksile edilmesinden benzen elde edilir.



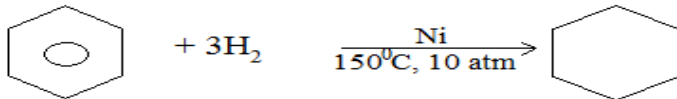
4) Toluen Diels-Alder reaksiyonuyla elde edilir.



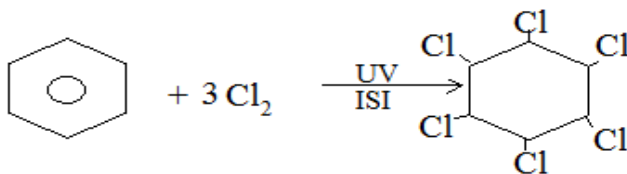
## BENZENİN REAKSİYONLARI

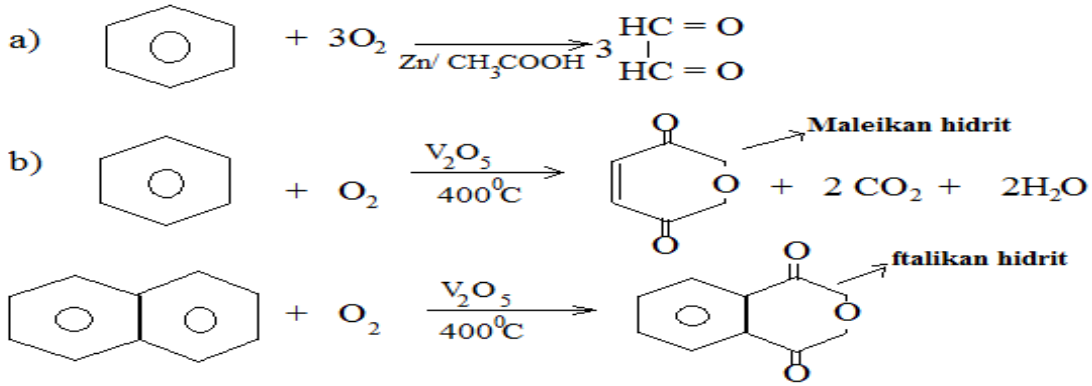
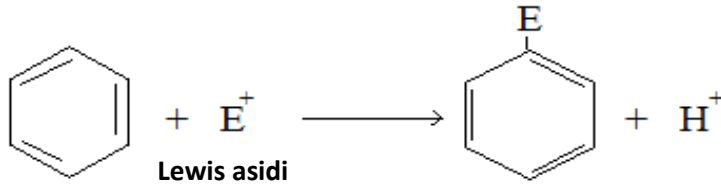
### 1-KATILMA REAKSİYONLARI:

#### a) Hidrojenleme;



#### b) Halojenleme;



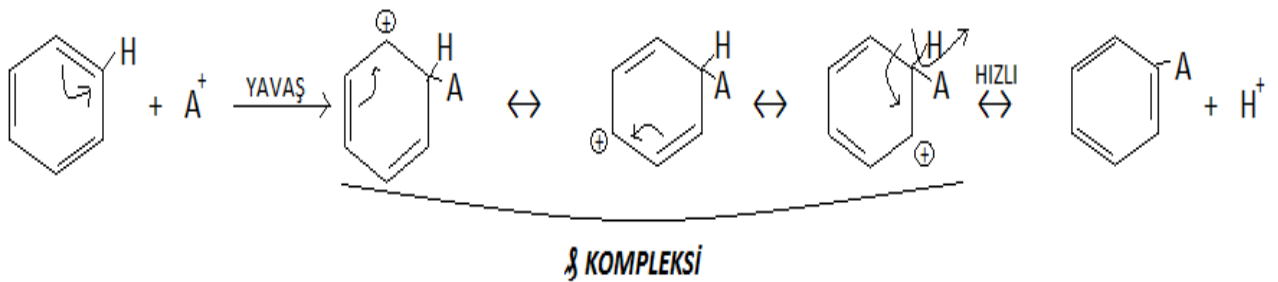
**2-OKSİTLENME (YÜKSELTGENME) REAKSİYONLAR:****3-ELEKTROFİLİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI:****Elektrofilik Aromatik Sübstütüsyon (E<sub>a</sub>S)**

Benzen ve diğer aromatik hidrokarbonların en karakteristik reaksiyonları elektrofillerle vermiş oldukları sübstütüsyon reaksiyonlarıdır.

Benzen halkasının altında ve üstünde yer alan πe ları gevşektir ve herhangi bir elektrofile verebilir. Elektrofiller genellikle (+) yüklü olup bir e (elektron) çiftine ihtiyaç gösterirler. Yani Lewis asididirler.

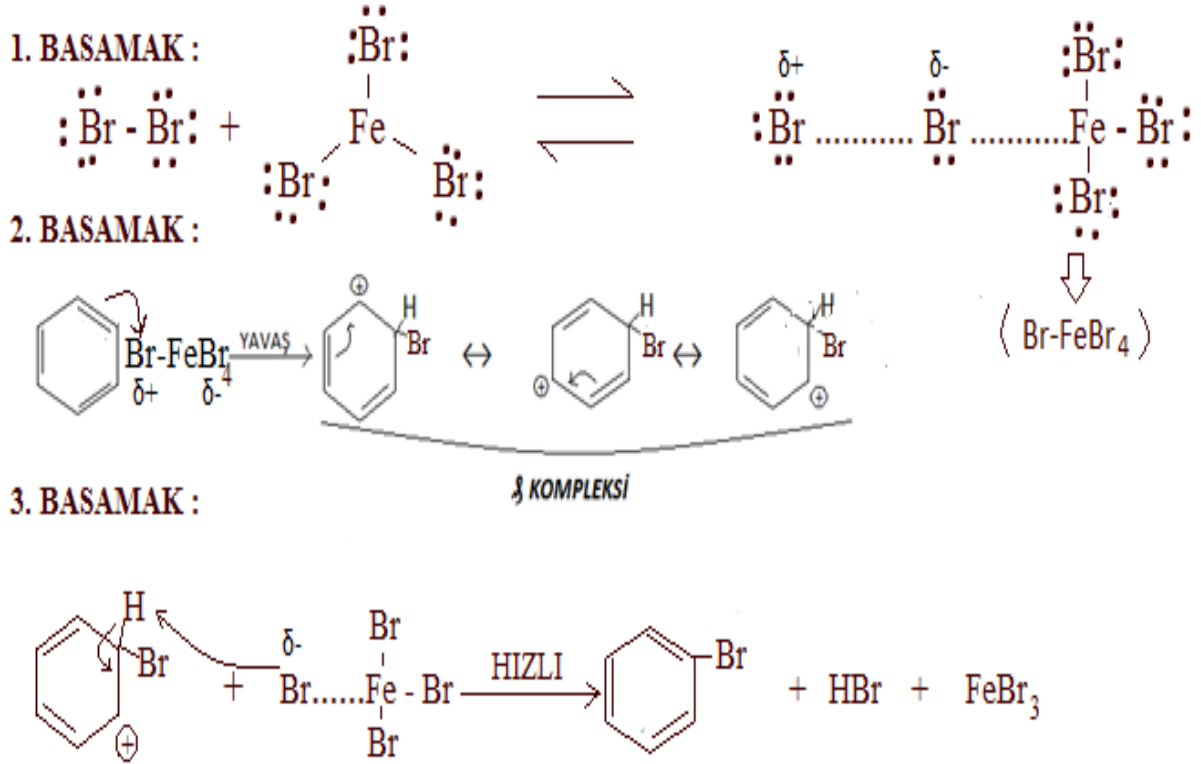


**Lewis Asidi Örnekleri**  
 (BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>)

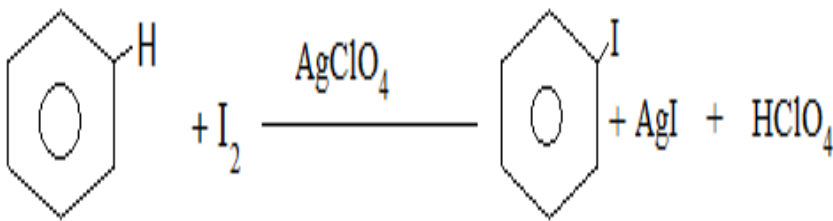
**Mekanizma:**

**1-Benzenin Halojenlenmesi:**

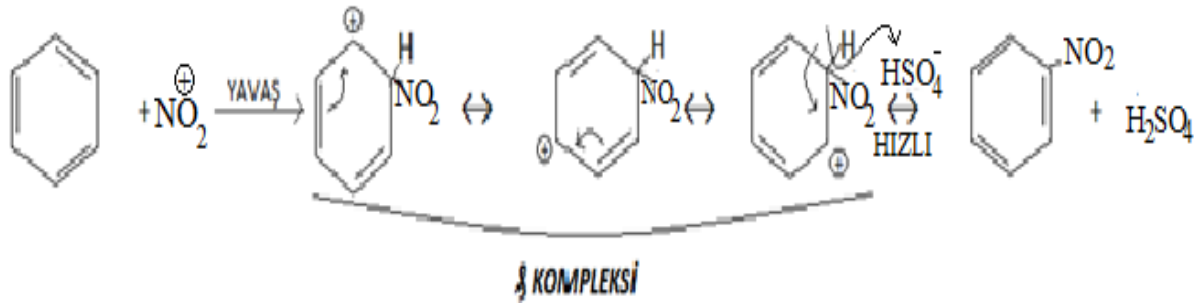
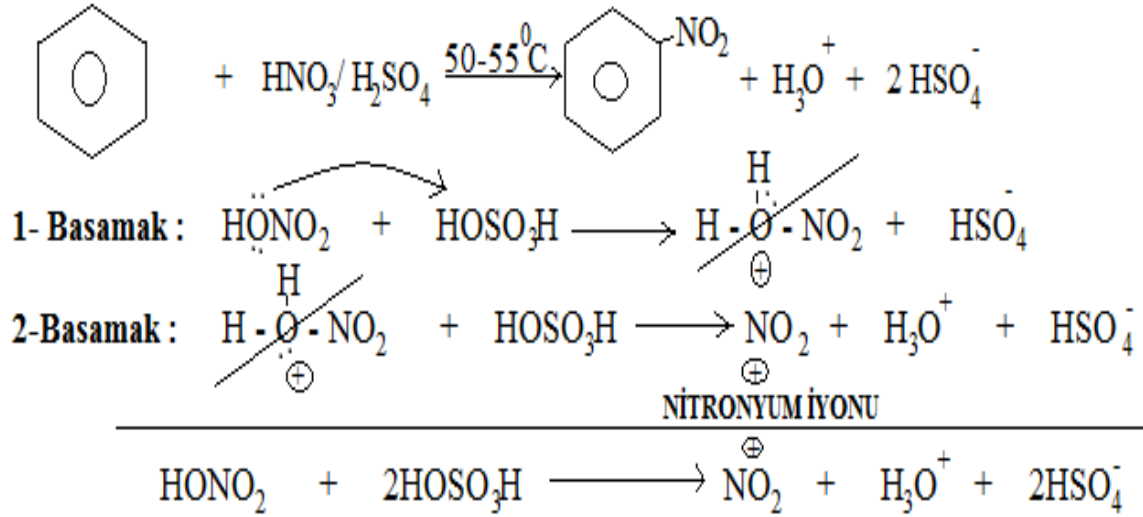
Örneğin; Benzeni brom ile reaksiyona sokmak istediğimizde bromun elektrofil hale getirilmesi gerekir. Reaksiyon karışımında bir Lewis asidi yoksa benzen klor ve bromla reaksiyon vermez.



Flor benzenle çok şiddetli bir reaksiyon verirken iyot oldukça isteksizdir. Ancak reaksiyon karışımına  $\text{AgClO}_4$  ilave edilerek iyot benzen elde edilir.

**2-Benzenin Nitrolanması:**

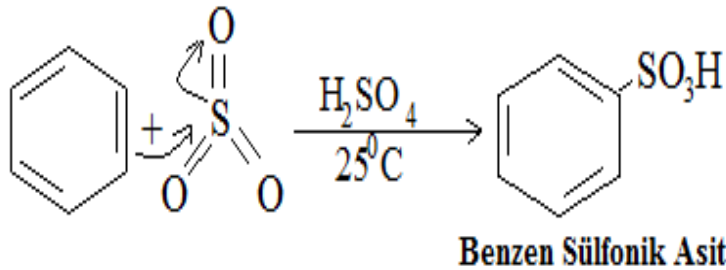
Nitrolama reaksiyonu genellikle der.  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımıyla yapılır. Reaksiyon çok hızlı olur ve tersinir değildir. Tersinir olmamasının sebebi sülfürik asit ortamda meydana gelen suyu absorblamasıdır.



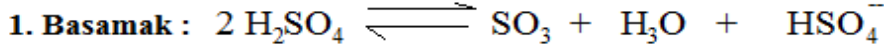
### 3-Benzenin Sülfolanması:

Benzen oda sıcaklığında dumanlı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile reaksiyon vererek benzen sülfonik asidi verir. Dumanlı sülfürik asit serbest halde  $\text{SO}_3$  içerir.

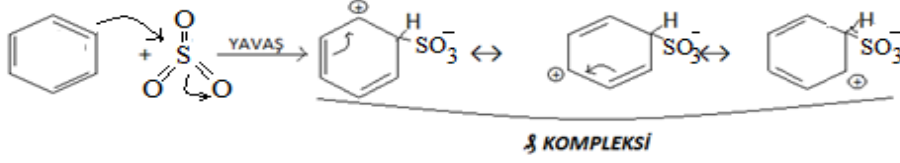
Sülfolama derişik sülfürik asit ile de yapılabilir. Fakat reaksiyon yavaş yürür.  $\text{SO}_3$  güçlü bir elektrofil olarak hareket eder.



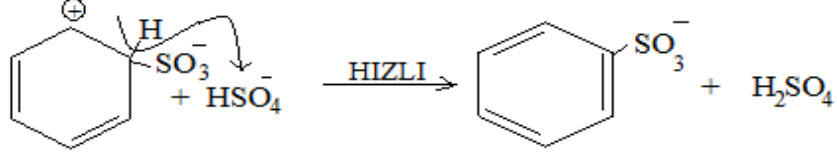
Derişik sülfürik asitten  $\text{SO}_3$  aşağıdaki denkleme göre oluşur. Eğer dumanlı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılırsa bu basamak gereksizdir. Çünkü ortamda zaten  $\text{SO}_3$  serbest durumda vardır.



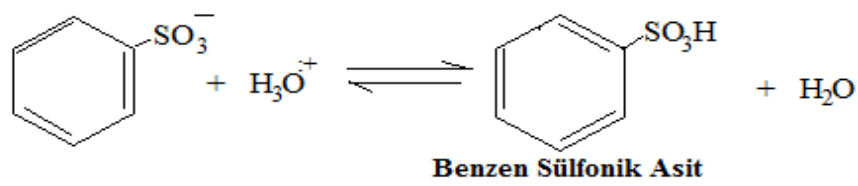
**2. Basamak :**



**3. Basamak :**



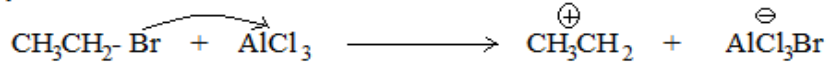
**4. Basamak :**



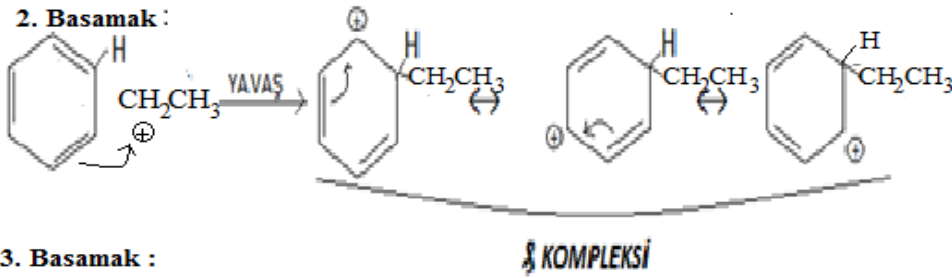
#### 4-Benzenin Alkilenmesi:

Basit alkil benzenler örneğin, toluenler ve ksilenler petrol ürünlerinden ve kok kömüründen elde edilmekle beraber her alkil benzeni bu şekilde elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle; benzen susuz  $\text{AlCl}_3$  katalizöründe alkil halojenürlerle reaksiyona girer.

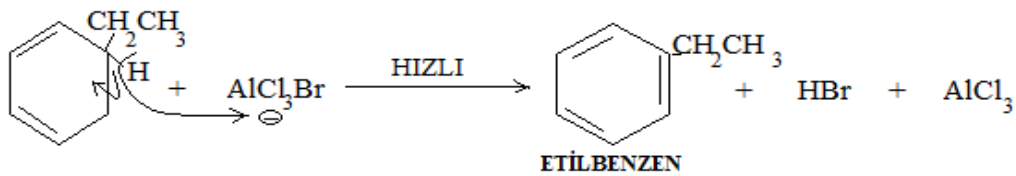
**1. Basamak :**



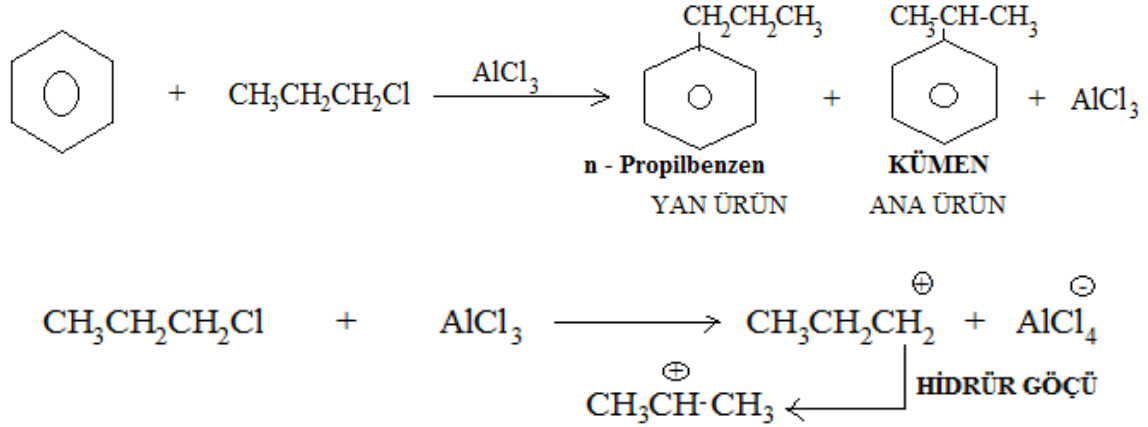
**2. Basamak :**



**3. Basamak :**

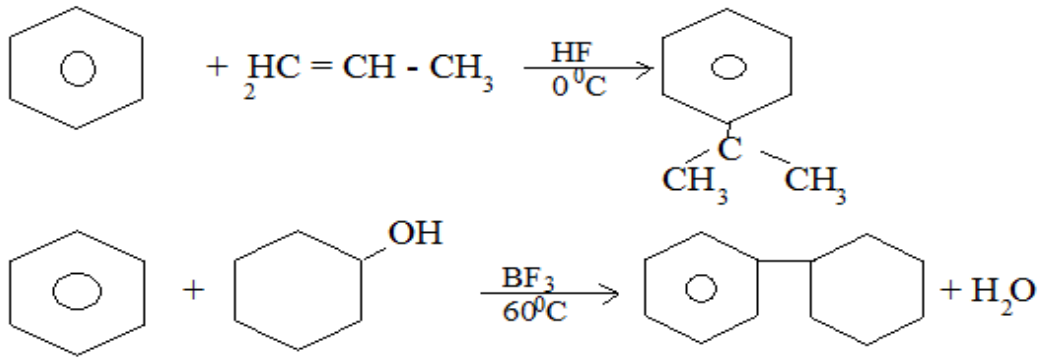


Friedel–Crafts etkileşimi kullanışlı olmakla birlikte etil grubundan büyük alkil grubuyla iyi sonuç vermez. Büyük alkil grupları “hem birkaç yerden bağlanmakta hem de bağlanırken değişime uğramaktadır”.

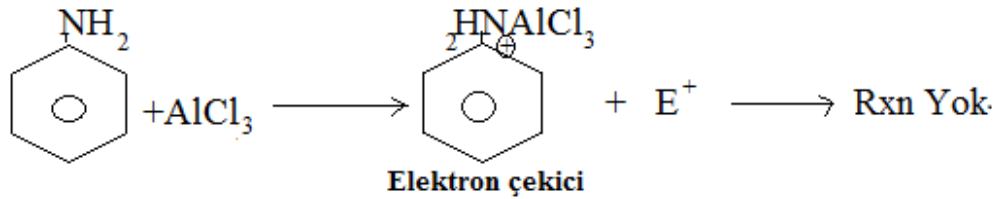


Burada %90 kümen oluşur. Bu da reaksiyonun kararlı karbokatyon üzerinden yürümesinden kaynaklanır.

Friedel-Crafts alkilendirmesi alkil halojenürler ve  $\text{AlCl}_3$  ile sınırlı değildir. Bir alken veya alkolle de alkilendirme yapılabilir.

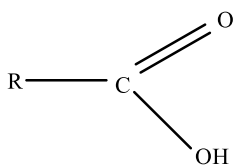


Aromatik halkada elektron çekici gruplar varsa halkayı elektronca zayıflatacağı için karbonyum iyonunun elektrofilik süstitüsyonuna imkân vermez.

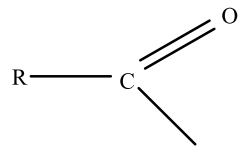


### 5-Benzenin Açillendirilmesi:

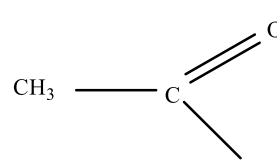
Açıl grubu karboksilli asidin OH grubu uzaklaşırsa geriye kalan köke denir.



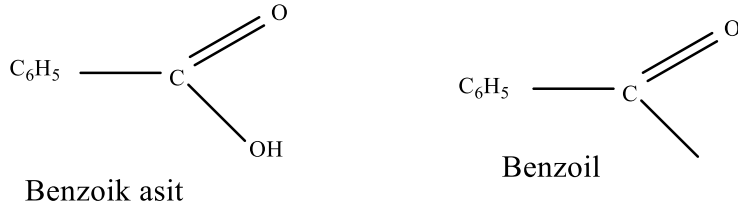
Karboksilli asit



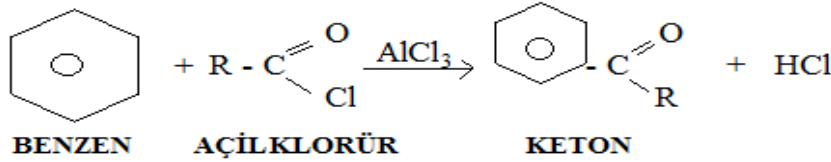
Açıl grubu



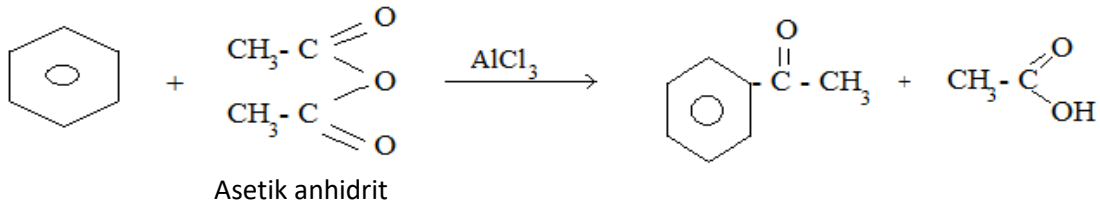
Asetil



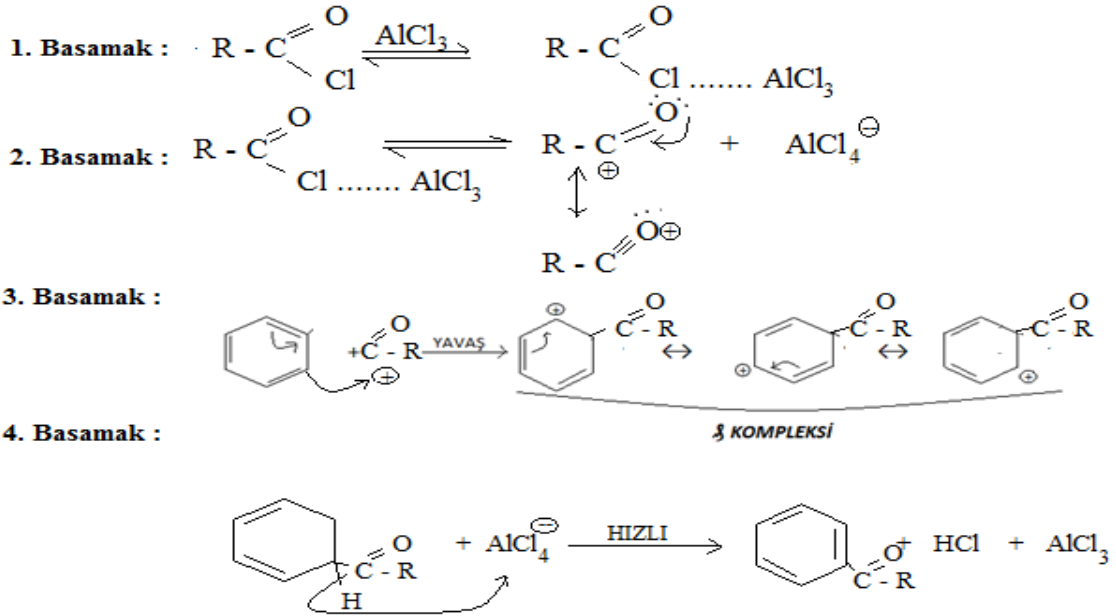
Friedel–Crafts açillendirme reaksiyonu bir açıl ya da aroil grubunun aromatik halkaya bağlanmasıdır. Bu reaksiyon için genellikle açıl ya da aroil halojenürler kullanılır.



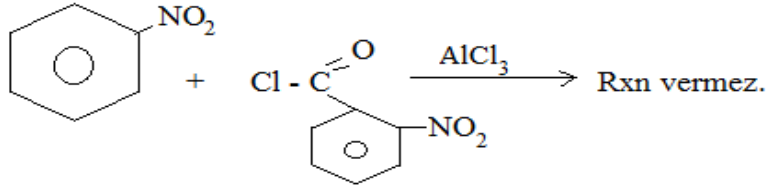
Açillenme reaksiyonu sonucu her zaman bir keton oluşur. Asit anhidritleri kullanılarak da Friedel–Crafts açillendirmesi yapılabilir.



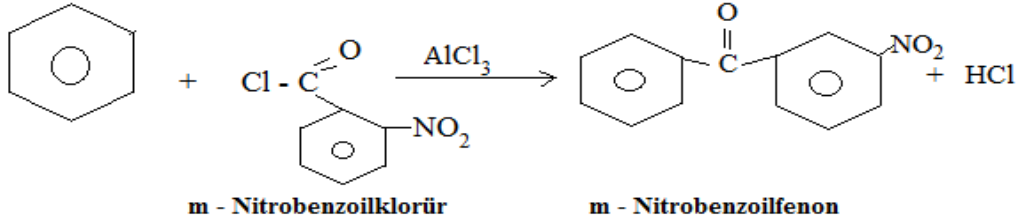
#### MEKANİZMA:



Friedel–Crafts reaksiyonuyla diaril ketonlar elde etmek mümkündür. Fakat başlangıç maddelerinin seçimi çok önemlidir.

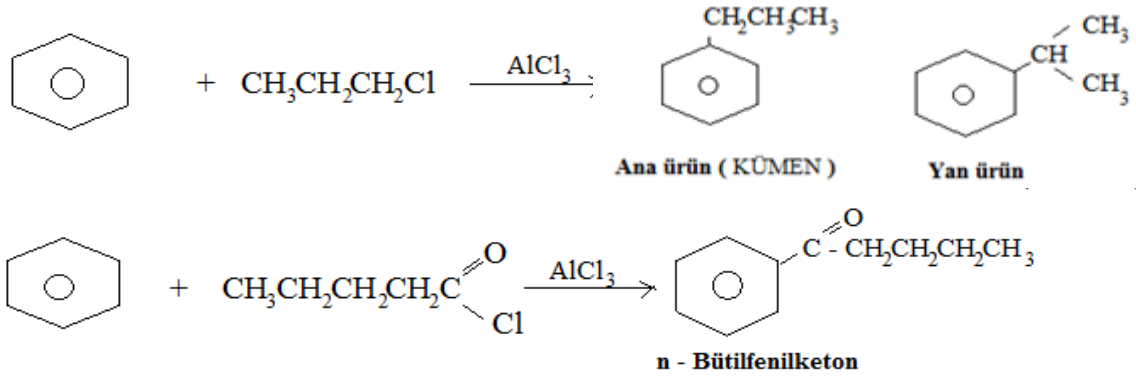


Burada nitro grubu elektron çekici bir gruptur. Elektronları çekerek halkayı pasifleştirir ve reaksiyona girme isteğini azaltır.

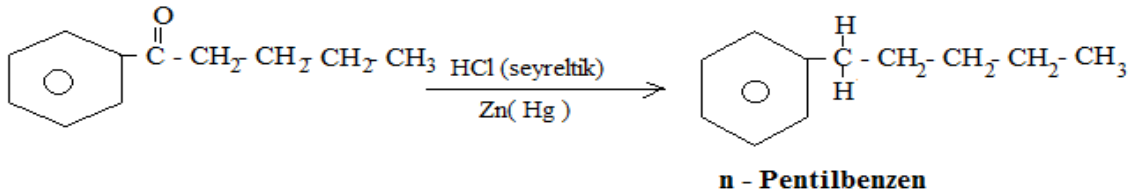


### Friedel–Craft Açillendirmesinin Uygulaması:

Friedel–Crafts açillendirmesinde karbon üzerinde bir çevrilme meydana gelmez.



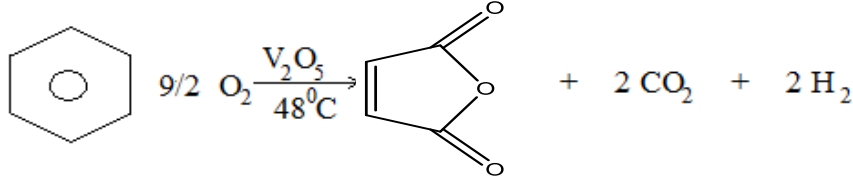
Oluşan keton seyreltik asit varlığında çinko–cıva amalgamıyla indirgenerek alkilbenzen elde edilir.



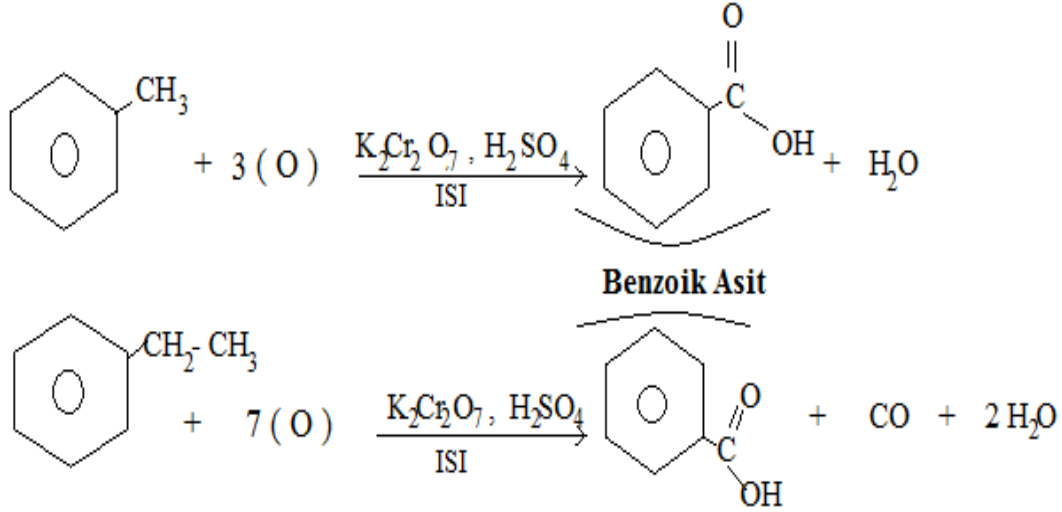
### 4-AROMATİK HİDROKARBONLARIN YÜKSELTGENMESİ:

Benzen ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gibi yükseltgenlere karşı ilgisizdirler. Fakat oksijen ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Vanadyumpentaoksit) katalizörlüğünde ve yüksek sıcaklıkta benzen halkasını parçalayarak yükseltgenirler.





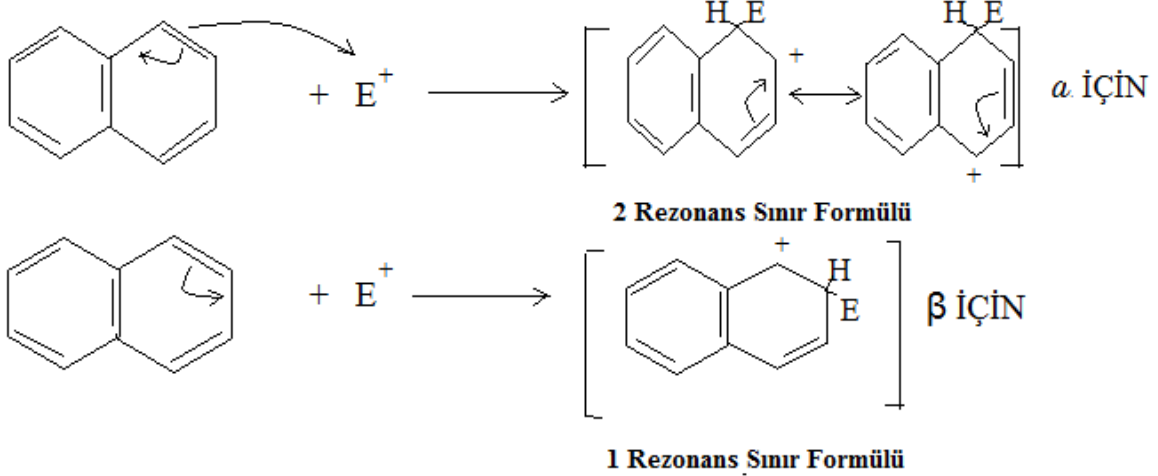
Alkil benzenlerin yükseltgenmesinde alkil benzenler yalın halde ki benzene göre çok daha çabuk yükseltgenirler. Yükseltgenme alkil grubuyla olur.

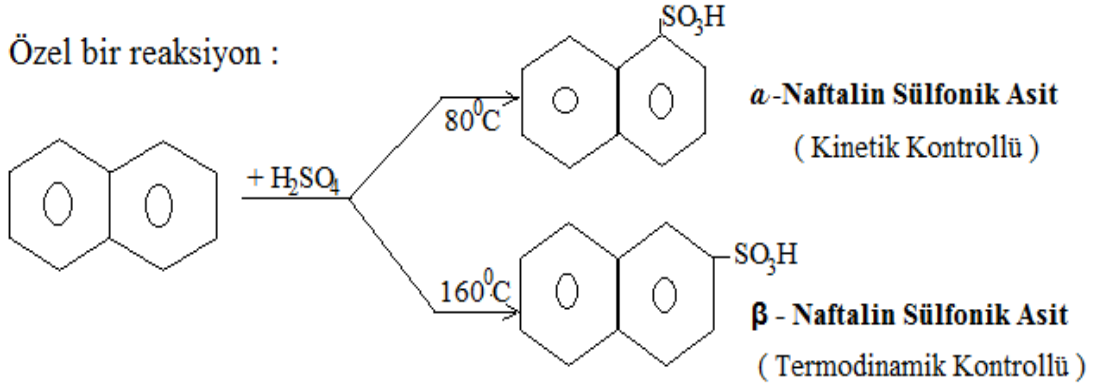


Alkil ne olursa olsun halkaya bağlı karbon karboksil grubuna yükseltgenir.

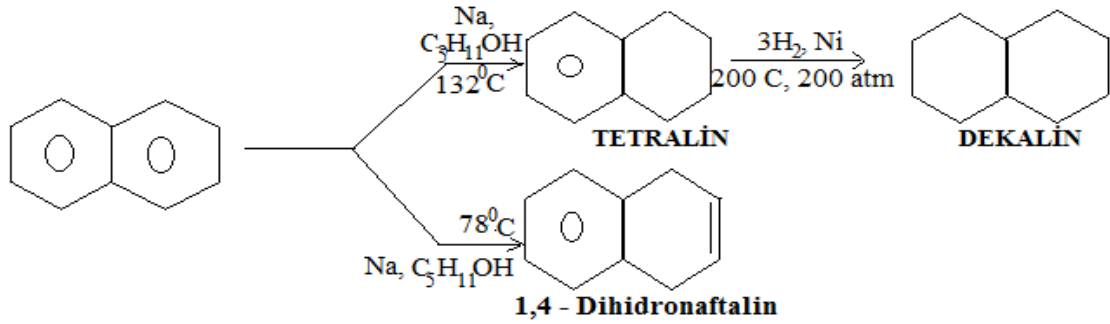
### NAFTALİNİN REAKSİYONLARI

Naftalinin rezonans enerjisi 71 kcal/mol'dür. Naftalin ve türevlerinin elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları ( $E_{AS}$ ) genellikle  $\alpha$  yerinde olur.

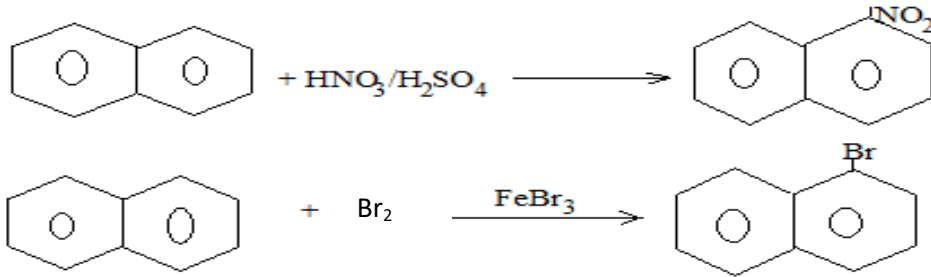




### Naftalinin İndirgenme Reaksiyonu:

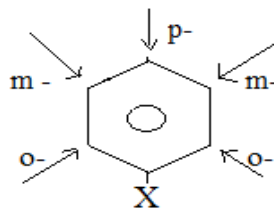


### Süstitüsyon Reaksiyonu:



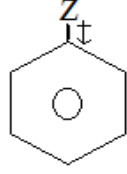
### *Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonunda*

Monosüstitüe benzene elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu uygulandığında yeni girecek grup orto, meta veya para yerine yönlendirilir. Yer değiştirme reaksiyonu benzene göre hızlı veya yavaş olabilir. Buradaki yönlendirme ve reaksiyon hızı benzene bağlı olan birinci gruba bağlıdır.

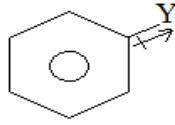


Süstitüentler reaksiyon hızını nasıl etkilediklerine göre iki sınıfa ayrılırlar.

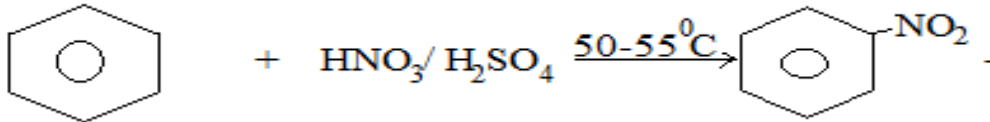
1-) Benzen halkasını elektrofilik etkiye göre benzenden daha aktif hale getiren gruplara **aktifleştiren** veya **aktive eden gruplar** denir.

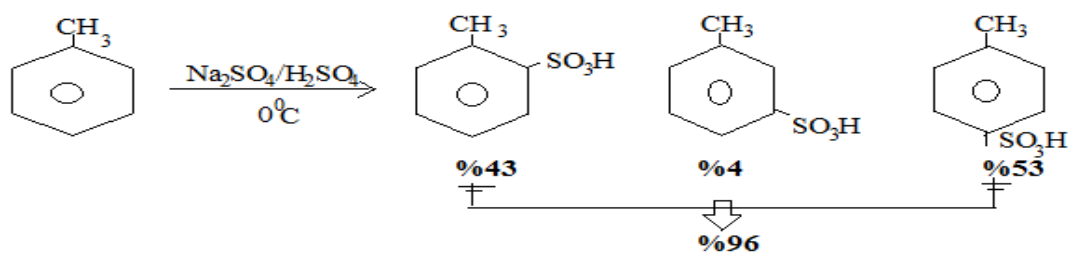
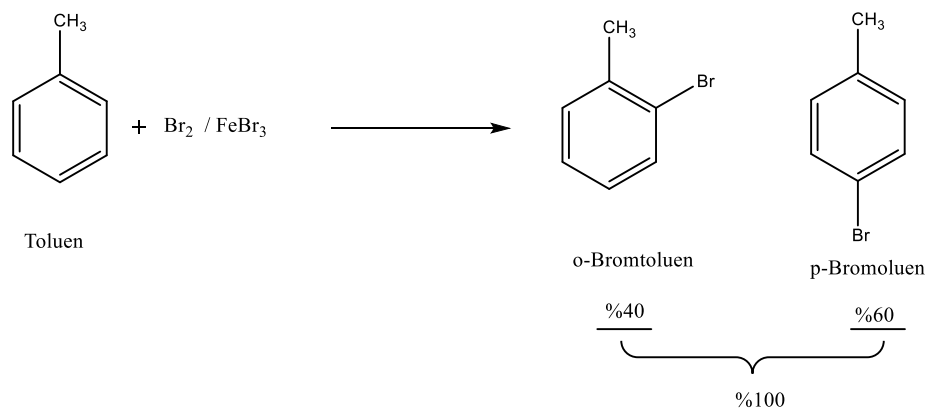
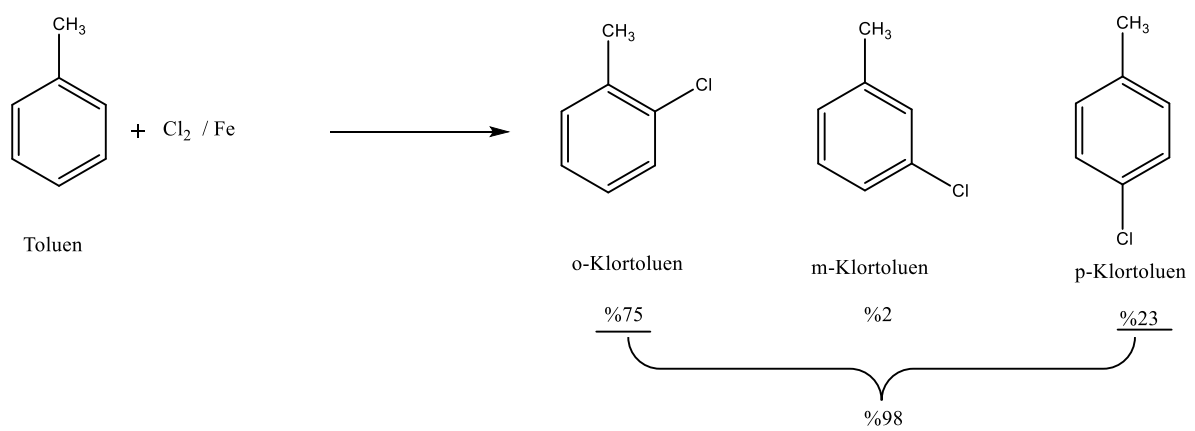
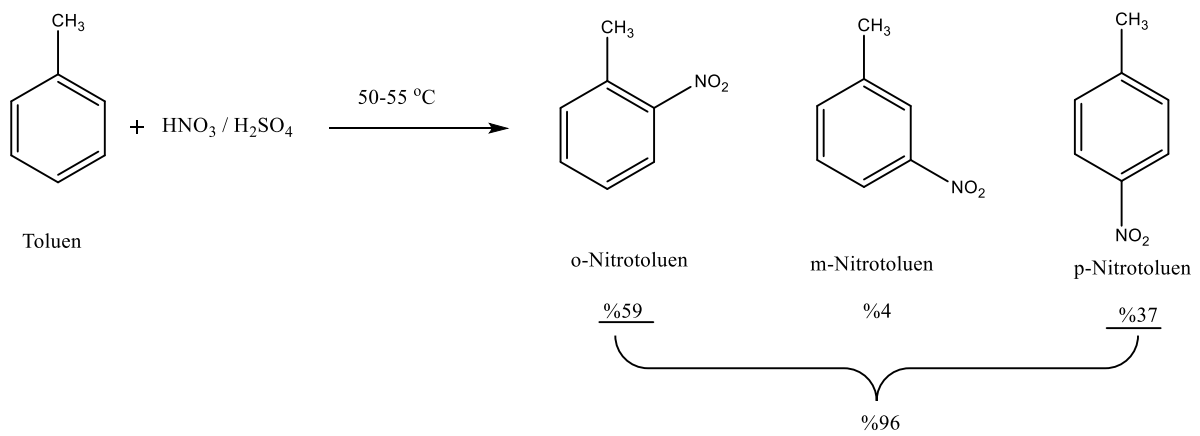


2-) Benzen halkasını elektrofilik etkiye göre benzenden daha az etkin hale getiren gruplara ise **pasifleştiren** veya **deaktive eden gruplar** denir.

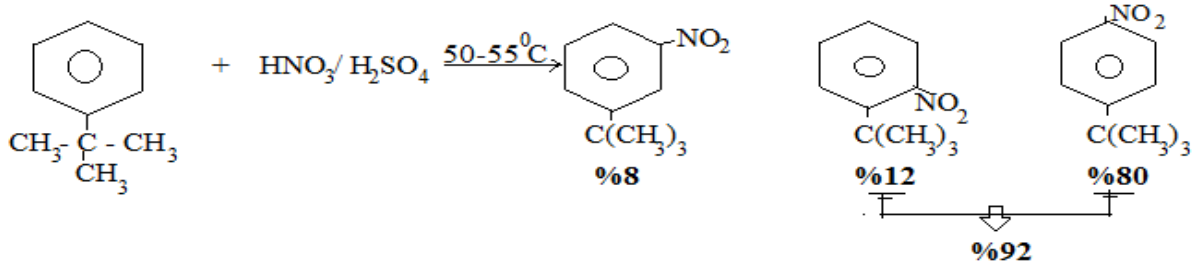


Bu sınıflandırma süstitüentlerin giren elektrofilini nereye yönlendireceğine göre yapılır. Elektrofilik süstitüsyonu orto ve para yerlerine yönlendiren gruplara **orto–para yönlendiriciler** denir. Halkaya girecek elektrofilini meta yerine yönlendiren süstitüentlere **meta yönlendiriciler** denir. Genel olarak halkayı aktive eden gruplar orto–para yönlendiricidir. Pasifleştiren gruplarsa meta yönlendiricileridirler. Örn: Metil grubu aktifleştirici gruptur ve orto–para yönlendiricidir. Toluenin nitrolanması benzene göre 25 kat daha hızlıdır.

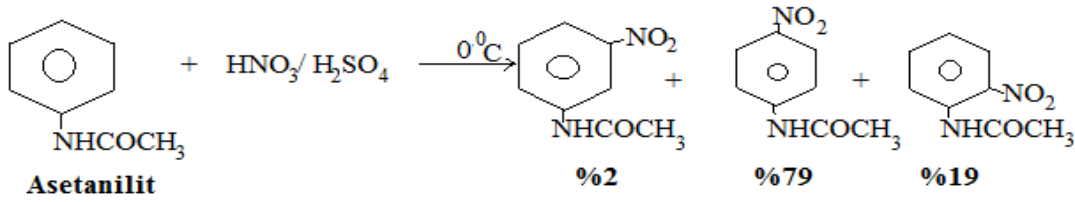
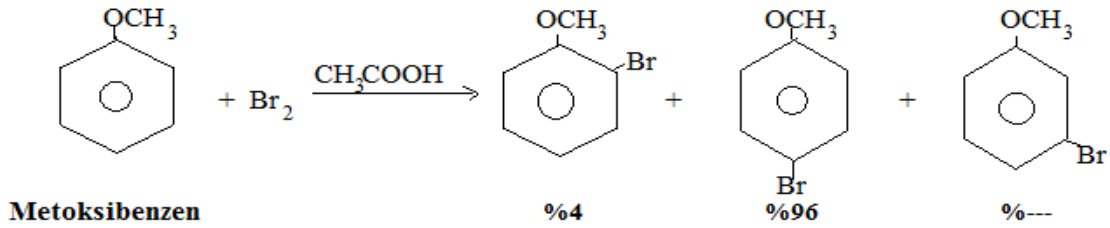




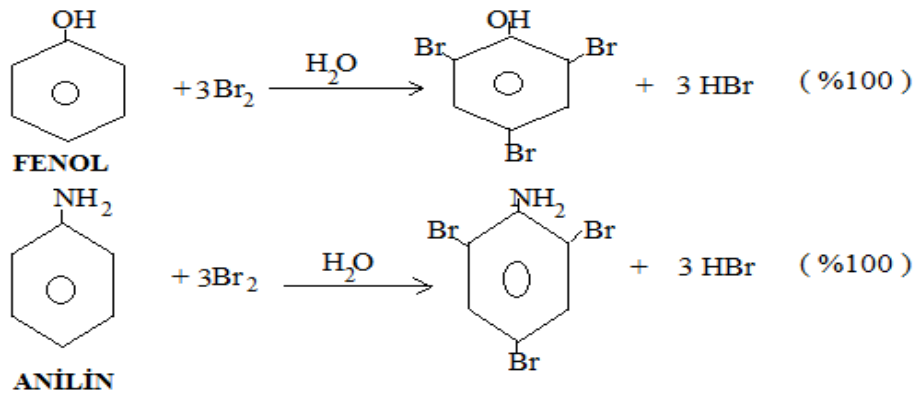
Alkil grupları, aktifleştiren ve orto–para yönlendiricilerdir. *ters*-Bütilbenzen normal benzene göre 16 kat daha hızlı nitrolanır.



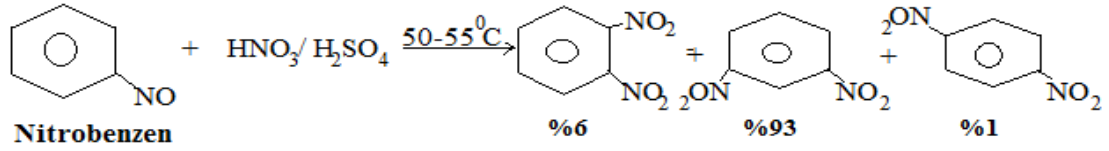
Metoksi ve asetamido grupları kuvvetli aktifleştiren gruplardır ve her ikisi de orto–para yönlendiricilerdir.



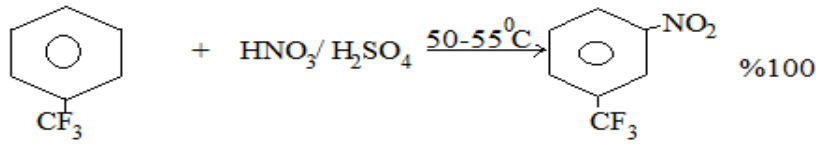
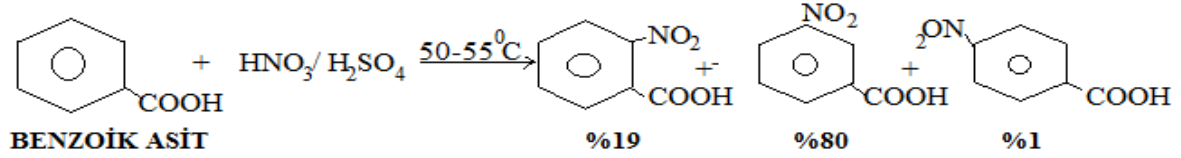
Hidroksil ve amino grupları çok kuvvetli aktifleştiren ve orto–para yönlendiricilerdir. Bunlar bromla reaksiyona girdiğinde katalizöre gerek yoktur.



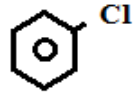
Nitro grubu pasifleştiren bir gruptur ve benzene göre nitrolama reaksiyonu  $10^4$  kat daha yavaş nitrolama reaksiyonu verir. Nitrobenzen nitrolandığında süstitüsyonun % 93' ü meta yerindedir.



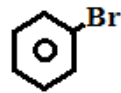
Karboksil grubu ve triflormetil grubu kuvvetli pasifleştiren gruplardır ve meta yönlendiricilerdir.



Klor ve brom orta derecede pasifleştiren gruplardır. Benzene göre 33 kat daha yavaş nitrolanırlar. Klor ve brom pasifleştiren grup olmalarına rağmen orto-para yönlendiricilerdir.



Reaksiyon :	% ORTO	% PARA	% META
Klorlama :	39	55	6
Bromlama :	11	87	2
Nitrolama :	30	70	---
Sülfolama :	---	100	---



Reaksiyon :	% ORTO	% PARA	% META
Klorlama :	45	53	2
Bromlama :	13	85	2
Nitrolama :	38	62	---
Sülfolama :	---	100	---

**SÜBSTİTÜENTLERİN SINIFLANDIRILMASI:**

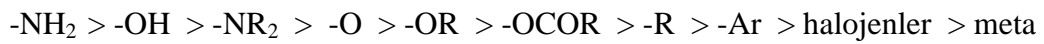
Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında gruplar iki sınıfa ayrılırlar.

1)Aktifleştirici (orto-para yönlendiriciler )

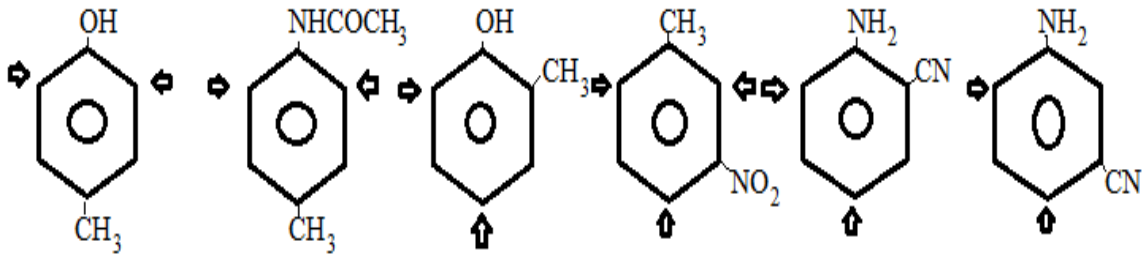
2)Pasifleştirici ( meta yönlendiriciler )

<b>ORTO-PARA YÖNLENDİRİCİ GRUPLAR :</b>	<b>Kuvvetli :</b> $\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \ddot{\text{N}}\text{HR}, \ddot{\text{N}}\text{R}_2, \ddot{\text{O}}\text{H}, \ddot{\text{O}}:$
	<b>Orta :</b> $-\text{NHCOCH}_3, \ddot{\text{N}}\text{HCOR}, \ddot{\text{O}}\text{CH}_3, \ddot{\text{O}}\text{R}, \ddot{\text{O}}\text{COR}$
	<b>Zayıf :</b> $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{R}, -\text{Ar}, \ddot{\text{F}}:, \ddot{\text{C}}:, \ddot{\text{Br}}:, \ddot{\text{I}}:$
<b>META YÖNLENDİRİCİ GRUPLAR :</b>	<b>Kuvvetli :</b> $-\text{NR}_3^+, -\text{SR}_2, -\text{CF}_3, -\text{CCl}_2, -\text{NO}_2$
	<b>Orta :</b> $-\text{SO}_3\text{H}, -\text{CN}$
	<b>Zayıf :</b> $-\text{COH}, -\text{COR}, -\text{COOH}, -\text{COOR}$

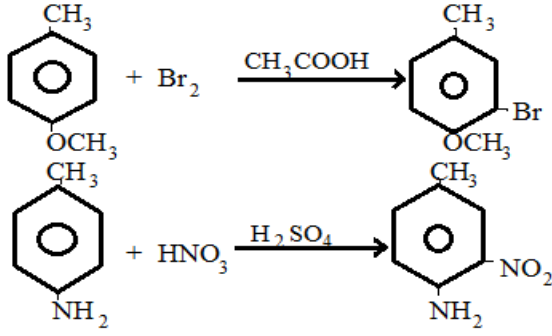
Benzen halkasında iki süstitüent varsa üçüncü süstitüentin yönlendirilmesi karmaşıklık gösterir. Kuvvetli aktifleştiren grup zayıf bir grupla halka üzerinde bulunduğunda kuvvetli aktifleştiren grup reaksiyonu kontrol eder. Bu amaçla grupların yönlendirme etkilerine göre sıralanmaları,



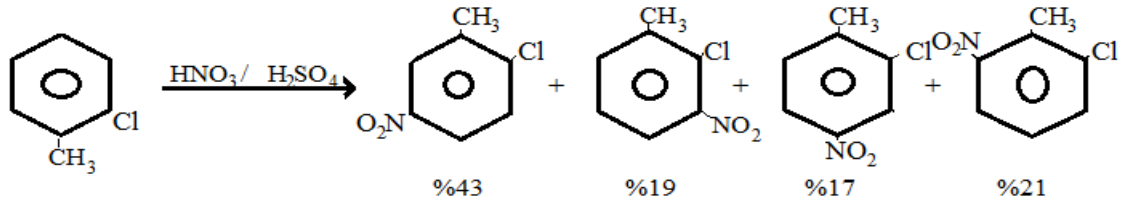
yönlendirici gruplar şeklindedir.



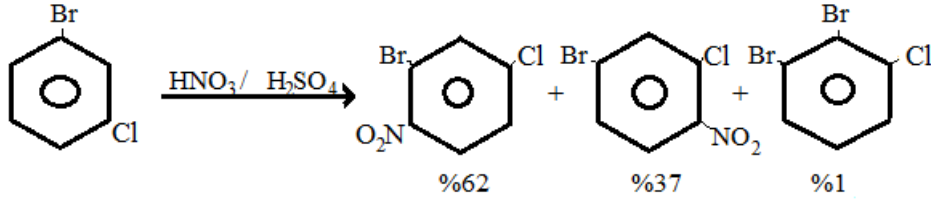
Örn:



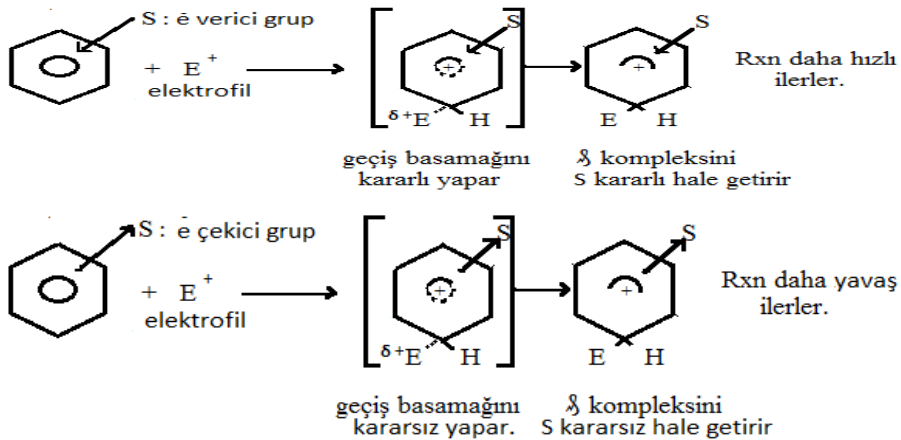
Eğer iki grubun yönlendirme etkileri aynıysa sonuç açık değildir.



Bütün diğer şartlar eşitse 3. Grup meta durumundaki iki grup arasında giremez veya çok az girebilir.



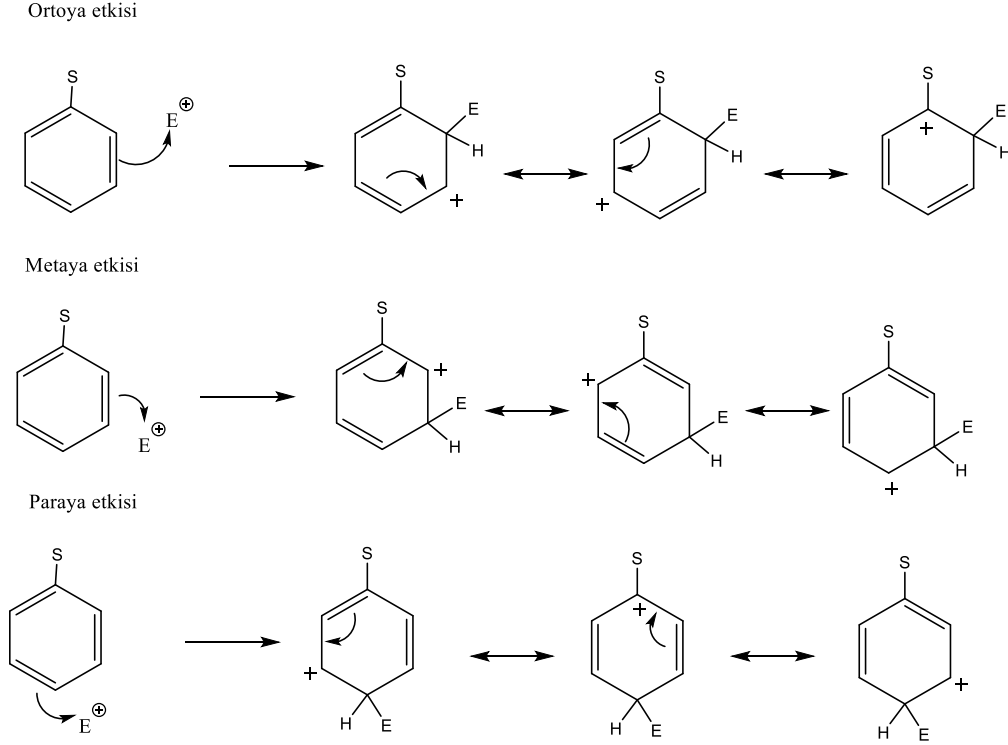
Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında hız belirleyen basamak  $\sigma$ -kompleksinin meydana geldiği basamaktır. Buna göre aktifleştirici gruplar reaksiyonun hızını arttırırken pasifleştirici gruplar reaksiyonun hızını azaltırlar. Yani elektron veren gruplar geçiş durumunu daha kararlı yaparken elektron çekici gruplar daha kararsız yaparlar.





## İndüktif ve Rezonans Etkiler (YÖNLENDİRME TEORİSİ)

Grupların yönlendirme ve etkinlikleri, indüktif ve rezonans etkinliklerinin bileşiklerin kararlılığı üzerine etkileriyle açıklanabilir.

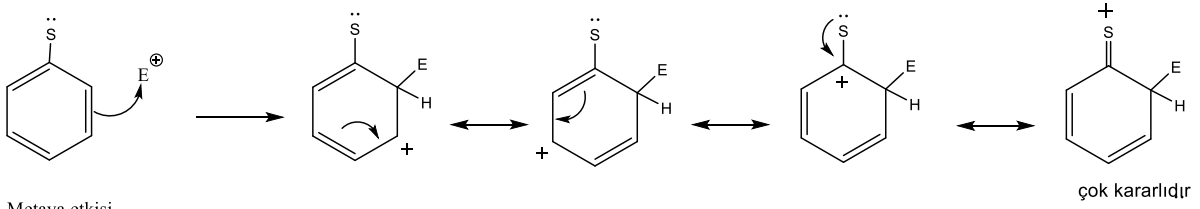


Aromatik halka görüldüğü gibi pozitif yüklüdür. S grubu indüktif etkiyle elektron verirse  $\sigma$ -kompleksleri daha kararlı olur. İndüktif etkiyle elektron çekerse  $\sigma$ -kompleksleri daha az kararlıdır.

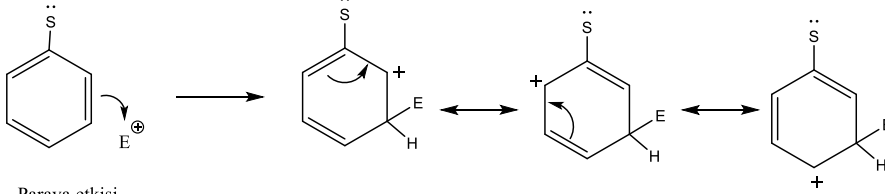
Görüldüğü gibi orto ve para için yazılan rezonans yapılarından birinde S grubunun bağlı olduğu karbon üzerinde pozitif yük vardır. Meta komplekslerinin rezonans yapılarının hiç birinde böyle bir yapı şekli yoktur. Bu nedenle elektron veren indüktif etki (+I) her üç yapıyı da kararlı kılar. Fakat orto-para yapıları daha kararlıdır. Elektron çeken indüktif etki (-I) ise elektron yoğunluğunu azalttığı için her üç kompleksin özellikle de orto ve para komplekslerinin kararlılığını azaltır.

Bir çok durumlar da sübstitüent ile halka arasında rezonans vardır. Bu da kararlılığa etki eder. Rezonans etki bazı durumlarda indüktif etkiyle aynı bazı durumlarda da ters yöndedir. Rezonansla aromatik halkaya elektron sağlıyorsa (+R), halkadan elektron çekiyorsa (-R) etkileri olarak ifade edilir.

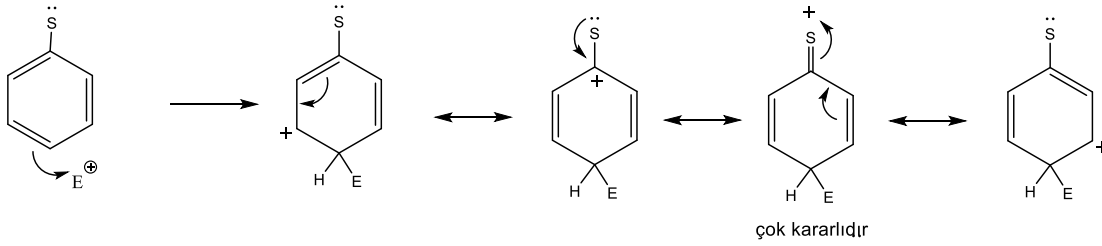
Ortoya etkisi



Metaya etkisi



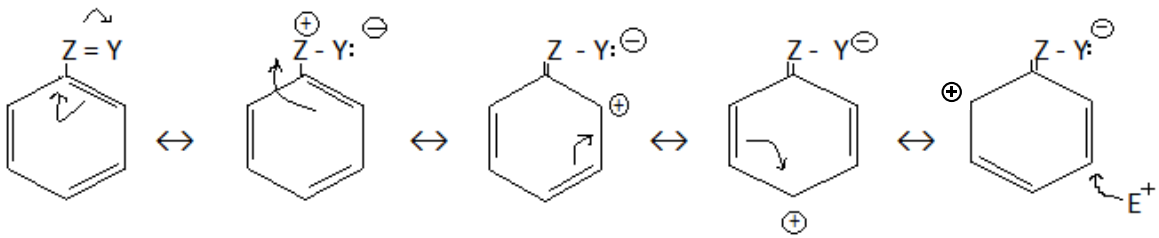
Paraya etkisi



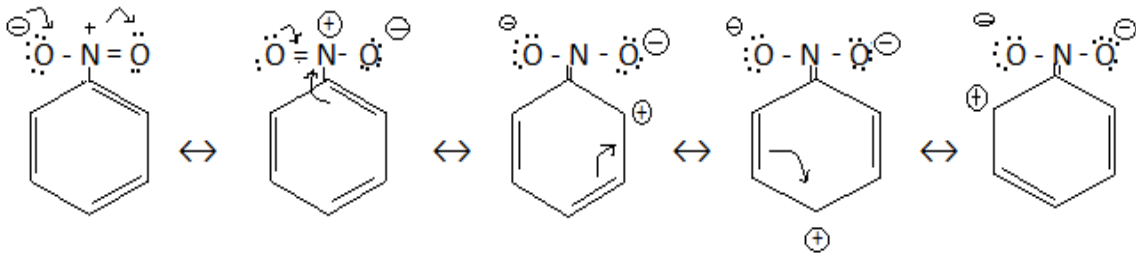
Orto ve para için dört rezonans formülü yazılabilirken, meta için üç rezonans formülü yazılabilir. Bu da orto ve para komplekslerinin kararlılığını arttırmıştır.

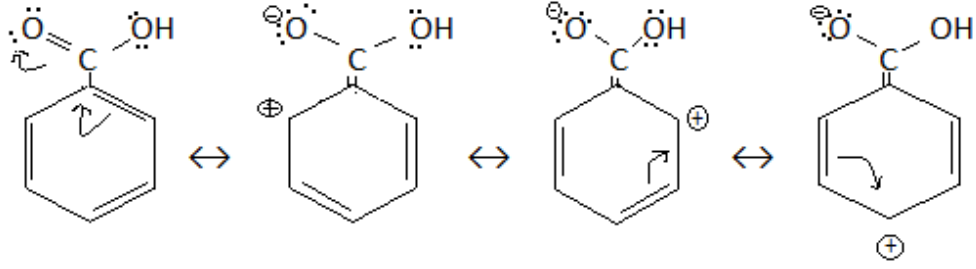
### Meta yönlendirici gruplar:

Bütün meta yönlendiricileri pasifleştiren gruplardır. Bütün bu gruplar halkaya bağlı olan grubun pozitif yük taşımasıyla veya çoklu bağ sistemi içermesi ile karakterize edilebilir.



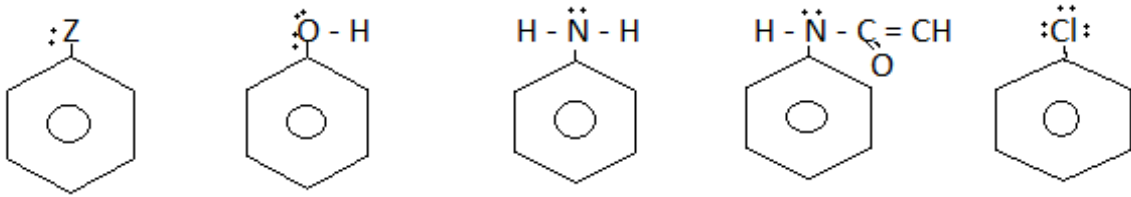
Bu bileşiklerde rezonans etkiyle halkadan elektron çekilir ve halka elektrofilik sübstitüsyona karşı pasifleşir. Özellikle bu etki orto ve para yerlerinde etkindir.



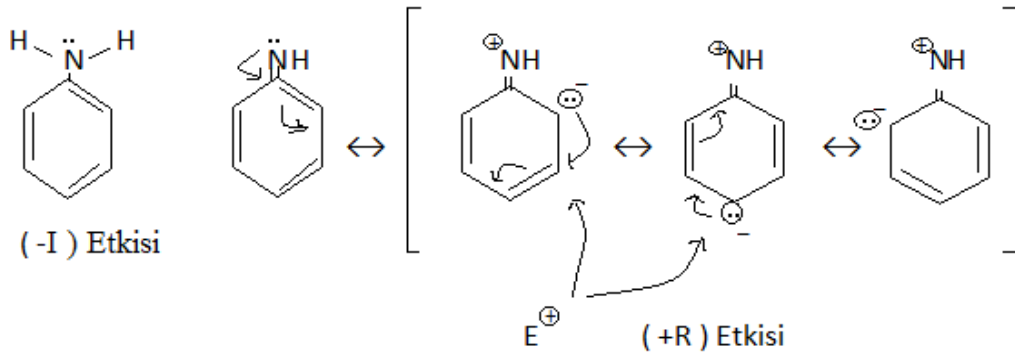


### Orto ve para yönlendirici gruplar:

Halkaya doğrudan bağlı atomları ortaklanmamış elektron içeren gruplar orto para yönlendirici gruplardır. Bütün gruplarda rezonans etki indüktif etkiden daha önemlidir. (+R>-I)

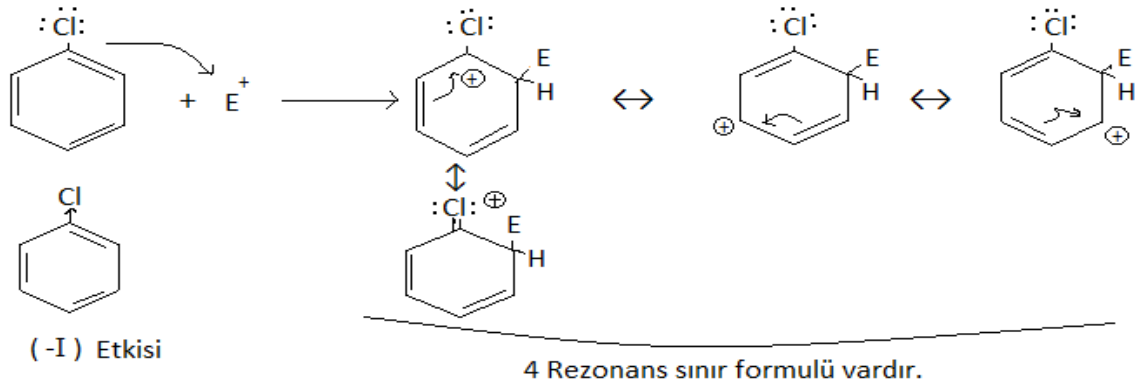


Halojenler dışında bu grupların yönlendirme etkisi temelde rezonans etkidir. Anilin orto para yönlendiricidir.

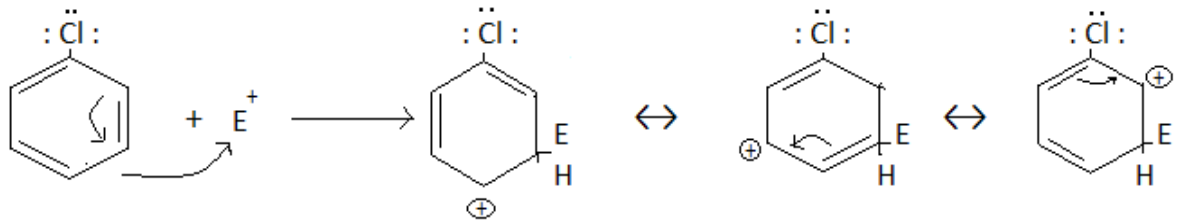


Halojenler orto-para yönlendirici olmalarına karşın pasifleştiren gruplardır. Halojenlerin bu farklı davranışları indüktif etkinin reaksiyon hızına, rezonans etkinin ise yönlenmeyi etkilediği kabul edilerek açıklanabilir.

Orto ve para'ya etkisi,



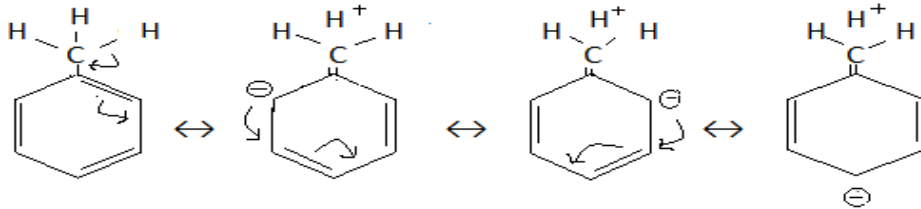
Meta'ya etkisi,



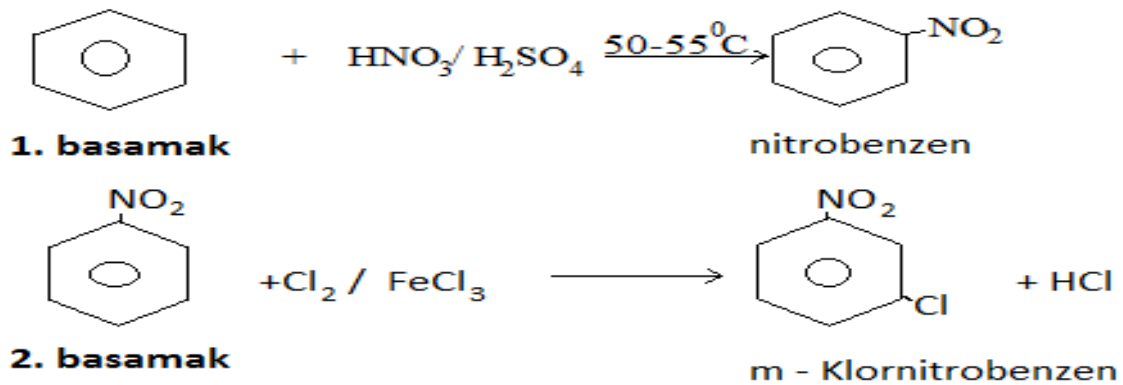
Orto ve para için dört tane, meta için üç tane rezonans sınır formülü yazılabildiği için halojenler orto-para yönlendiricidir.

### Alkil Benzenlerin Etkinliği ve Yönlendirilmeleri

Alkil gruplarında halkaya bağlı atom üzerinde ortaklanmamış elektron yoktur. Fakat bu gruplar orto ve para yönlendiricidirler. Alkil grupları +I ve +R etkileriyle elektron halkaya doğru itilir ve elektron yoğunluğu artar.

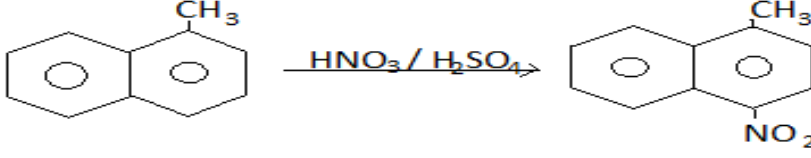


**SORU:** Benzenden başlayarak **m-Klornitrobenzen** sentezleyiniz.

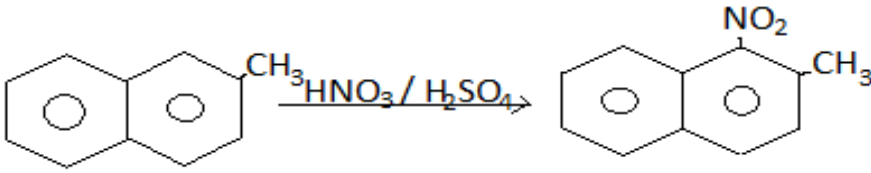


### Monosübstitüe Naftalinin Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyonları

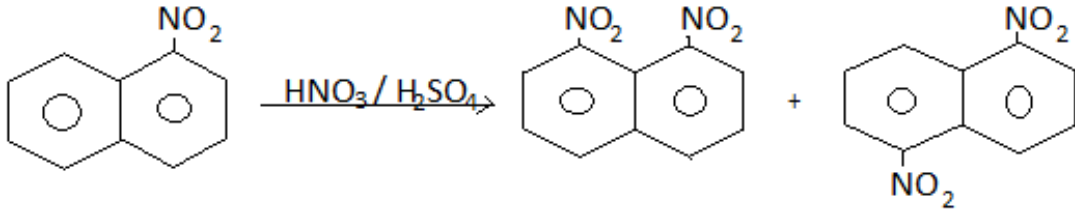
Naftalin  $\alpha$  yerinde aktifleştiren bir grup bulunduğunda girecek grup çoğunlukla 4 yerine girecektir.



Eğer  $\beta$  yerinde aktifleştiren bir grup varsa girecek grup 1. Yerine bağlanır.

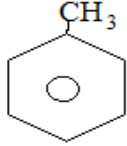


Eğer  $\alpha$  yerinde pasifleştiren bir grup varsa girecek grup diğer halkadaki  $\alpha$  yerlerinden birine girecektir.

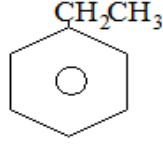


## ARENLER

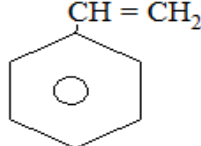
Bazı bileşikler alifatik ve aromatik kısımların her ikisini bir arada bulundurabilirler. Böyle her iki grubu bir arada bulandıran hidrokarbonlara *arenler* denir.



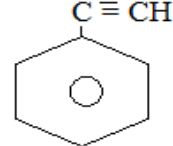
Tolüen



Etilbenzen

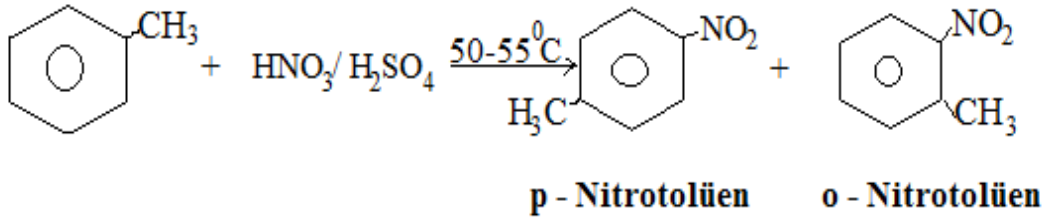


Stiren

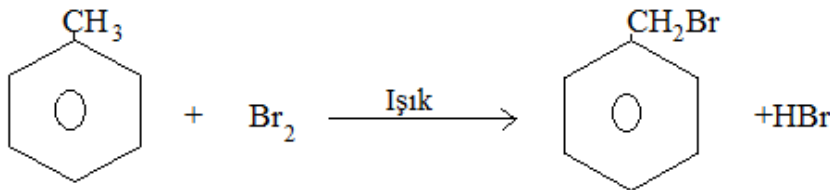


Fenilasetilen

Aromatik ve alifatik kısımlara sahip bu bileşiklerden her iki grubunda özelliklerini bekleriz. Örneğin; Toluende benzen halkası aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını ve yan zincir olan metil grubu metana özgü olan serbest radikal süstitüsyonunu verir. Fakat bu gruplar birbirini etkileyerek bir kısım özellikleri değişikliğe uğrar. Toluenin nitrik asit ve sülfürik asit ile reaksiyonu halkaya bir nitro grubunun bağlanmasıyla sonuçlanır.



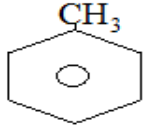
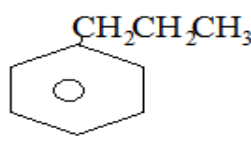
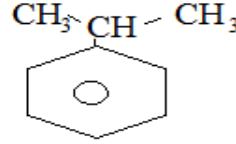
Metil grubunun etkisiyle reaksiyon daha kolay olur ve başlıca orto ve para yerlerinde meydana gelir. Işıktaki brom ile toluenin reaksiyonu brom atomunun yan zincirine bağlanmasıyla sonuçlanır. Halkanın etkisiyle bromlama metanda olduğundan çok daha kolay gerçekleşir.



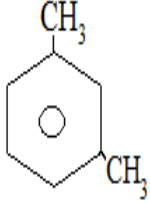
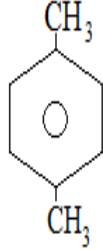
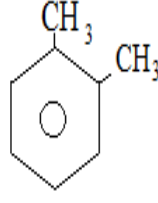
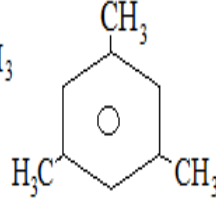
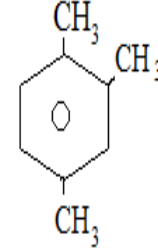
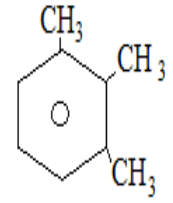
Bununla birlikte yan gruplar alken ve alkin de olabilir. Aromatik ve alkan kısımları olan bir bileşiği **alkilbenzen**, aromatik alken bileşiklerini **alkenilbenzenler**, aromatik alkin bileşiklerini **alkinilbenzenler** olarak adlandırılır.

### Adlandırılması:

Halka üzerinde bir alkil grubu varsa alkinin adı benzenden önce söylenerek adlandırma yapılır.

**Tolüen****n - Propilbenzen****Kümen**

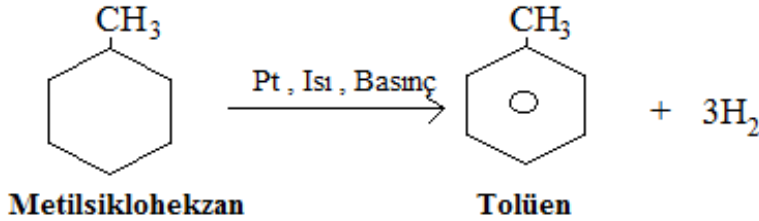
Dimetil benzenler ise ksilenler olarak bilinir orto, meta ve para olmak üzere üç çeşittir.

**m - Ksilen****p - Ksilen****o - Ksilen****Mesitilen****Pseudokümen****Hemelitol**

### Alkil Benzenlerin Elde Edilmesi:

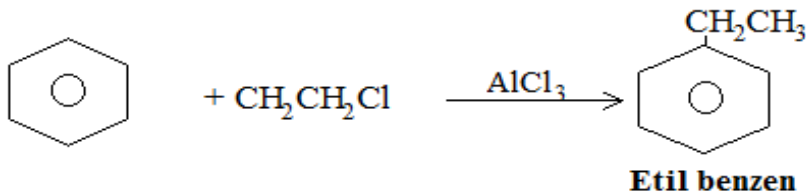
Aromatik bileşiklerin en önemli kaynakları petrol ve kömürdür. Taş kömürü katranında elde edilen bileşiklerin başlıcaları, benzen, ksilen, toluen, fenol ve naftalin'dir.

Örneğin; petrolden elde edilen metilsikloheksanın dehidrojenlenmesiyle toluen elde edilir.



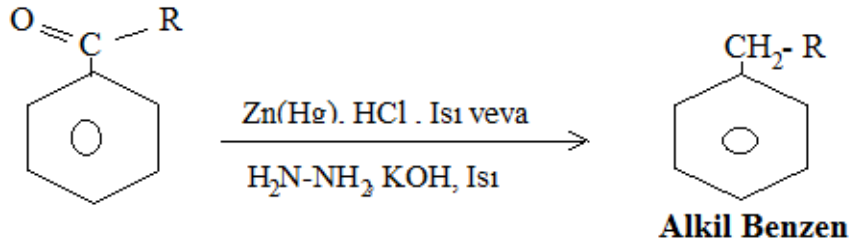
Karmaşık alkil benzenler aşağıdaki yollarla elde edilirler.

#### A) Friedel-Crafts Alkile Edilmesiyle Eldesi:

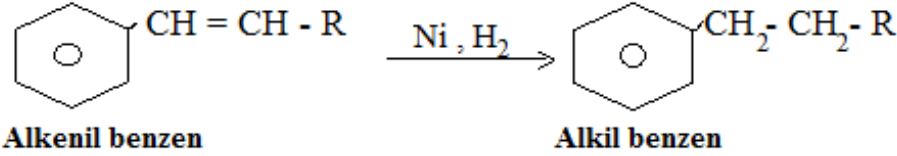


#### B) Yanzincirin Alkile dönüştürülmesiyle Eldesi:

Karbonil grubunun metilene dönüştürülmesiyle Clemmensen [Zn(Hg) amalgamı ve HCl] ve Wolf-Kischner indirgenmesiyle [H<sub>2</sub>N – NH<sub>2</sub> ve KOH] kullanılır.



C) Alkenil Benzenlerin Hidrojenle Doyurulmasıyla Eldesi:

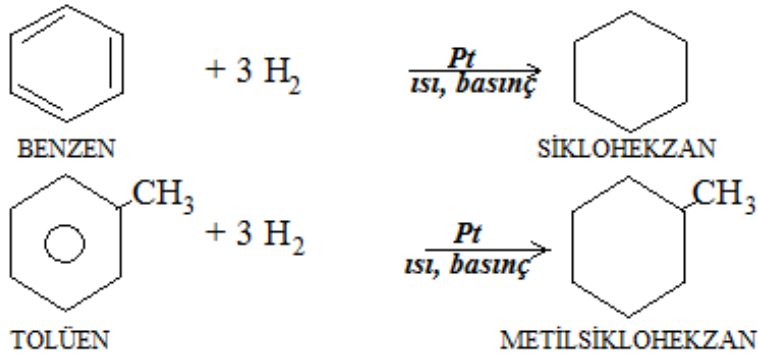


**Alkil Benzenlerin Reaksiyonları:**

Hidrojenleme ve oksitlenmesi dışında alkil benzenlerin reaksiyonları hem aromatik halkada elektrofilik aromatik süstitüsyonu hem de yan zincirde serbest radikalik süstitüsyonu kapsar.

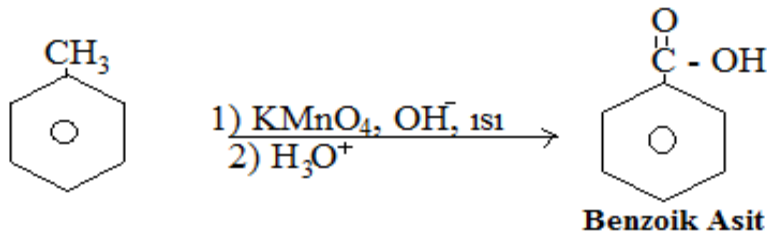
a) **HİDROJENLEME:**

Katalizör varlığında benzenin hidrojenlenmesi sonucu sikloheksan elde edilir.



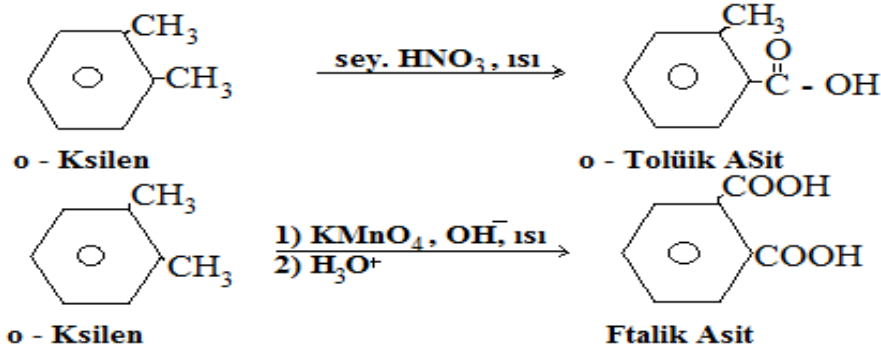
b) **YAN ZİNCİRİN OKSİTLENMESİYLE:**

Benzen ve alkanlar  $\text{KMnO}_4$  ve kromik asit gibi oksitleyicilere karşı dayanıklıdır.

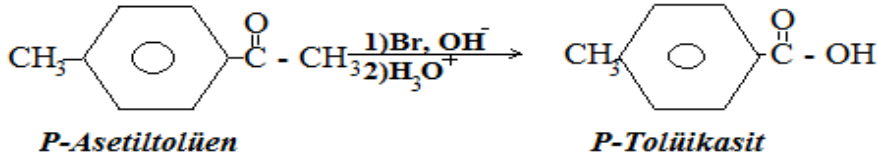


o-Ksilene seyreltik sıcak  $\text{HNO}_3$  in etkisiyle o-Toluik asit elde edilir. Yine o-Ksilene  $\text{KMnO}_4$  in etkisiyle ftalik asit elde edilir.



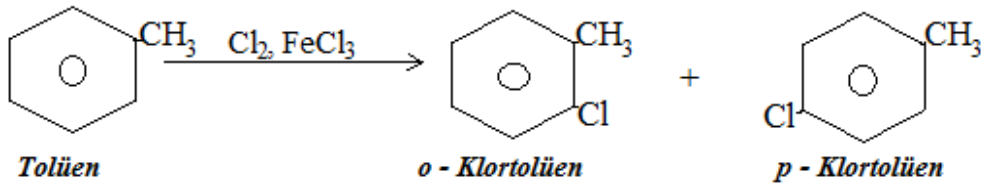


Bromun NaOH'taki çözeltisi asetil gruplarını karboksilli aside yükseltir. Fakat halkadaki doğrudan bağlı bulunan alkil grubuna etki etmez.

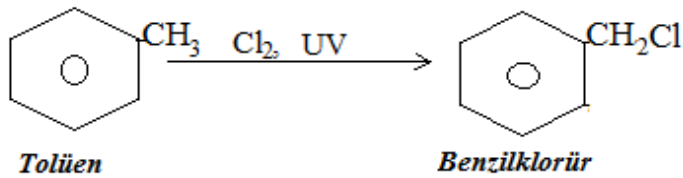


### c) ALKİL BENZENLERİN HALOJENLENMESİ:

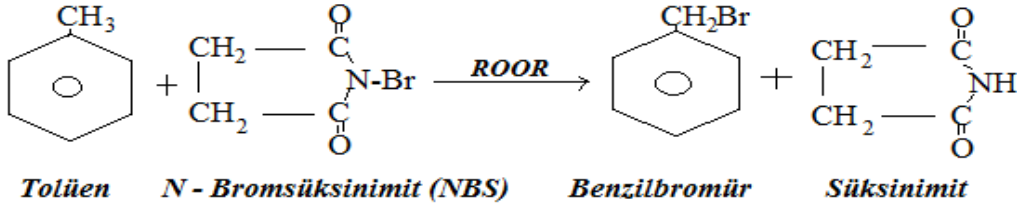
Halojenler doğrudan halkaya ve yan zincire bağlanabilirler. Reaksiyon şartlarına göre bağlanmanın yerini denetleyebiliriz.



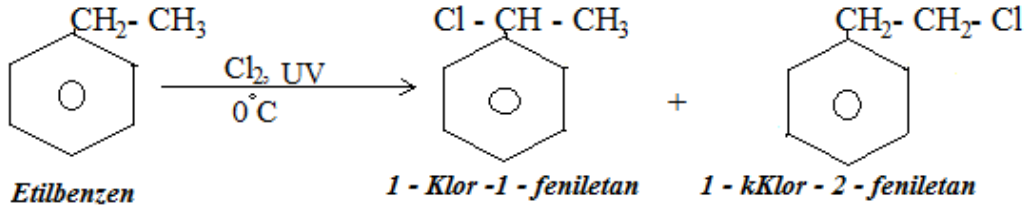
Eğer ortamda bir Lewis asidi varsa Cl<sub>2</sub> benzen halkasındaki bir hidrojenle yer değiştirir ve metil grubu orto ve para köşesine yönlendirilir. Eğer ortamda Lewis asidi yoksa yan zincir süstitüsyon reaksiyonu verir.



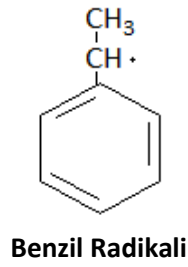
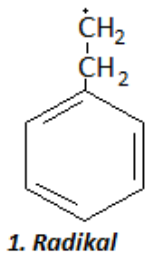
Peroksit beraberinde N-Brom süksinimit (NBS) toluen ile reaksiyonu sonucu ana ürün olarak benzilbromür elde edilir.



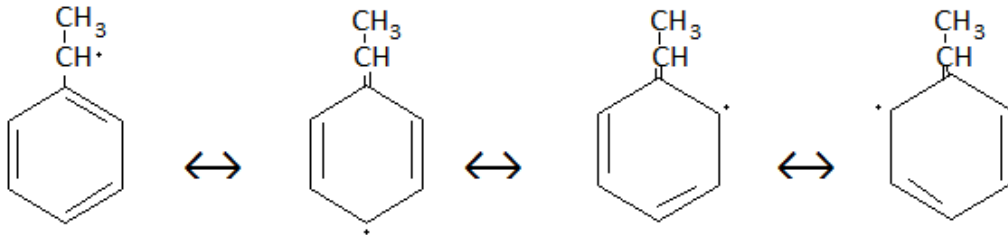
Etilbenzenin UV. ışıktta Cl<sub>2</sub> ile reaksiyonu başlıca 1-Klor-1-feniletan'ı verir.



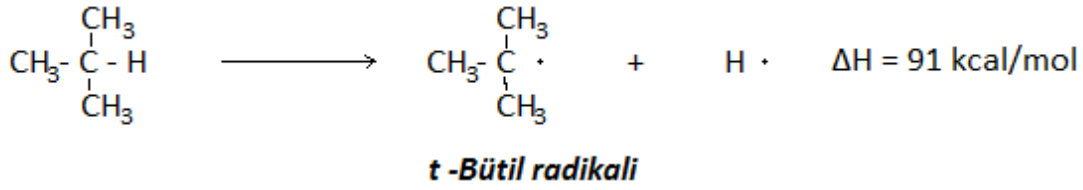
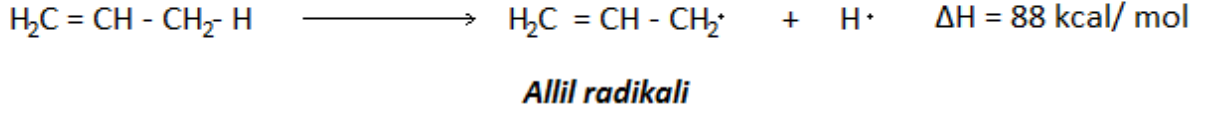
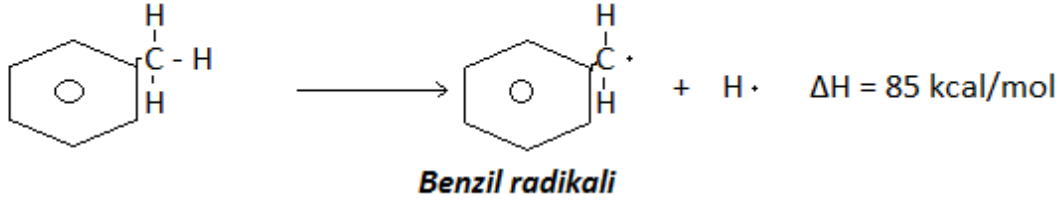
Etilbenzenin 0°C de UV ışıktta klorlanması sonucu elde edilen ürünlerden 1-Klor-1-feniletan %91 verimle elde edilirken 1-Klor-2-feniletan %9 verimle elde edilir.



Not: Benzil radikali  
1° radikalden daha kararlıdır.

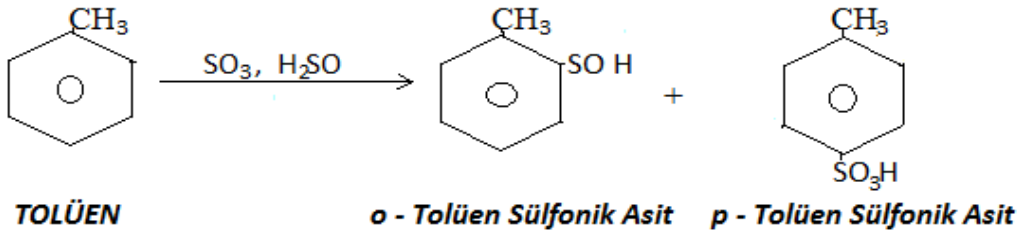
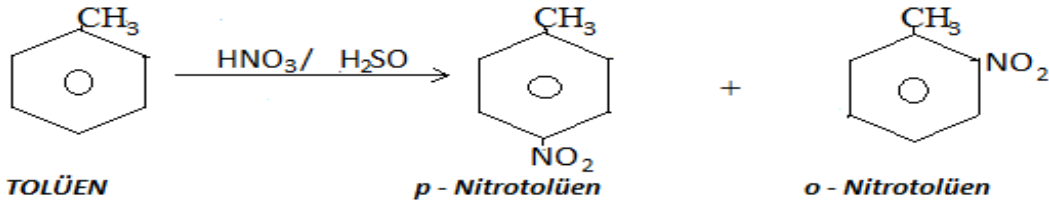


**Önemli:** Benzilik halojenlendirme, allilik halojenlendirmeye benzer. Bunlar oldukça kararlıdır. Serbest radikaller oluştururlar.



**d) ALKİL BENZENLERİN NİTROLANMASI VE SÜLFOLANMASI:**

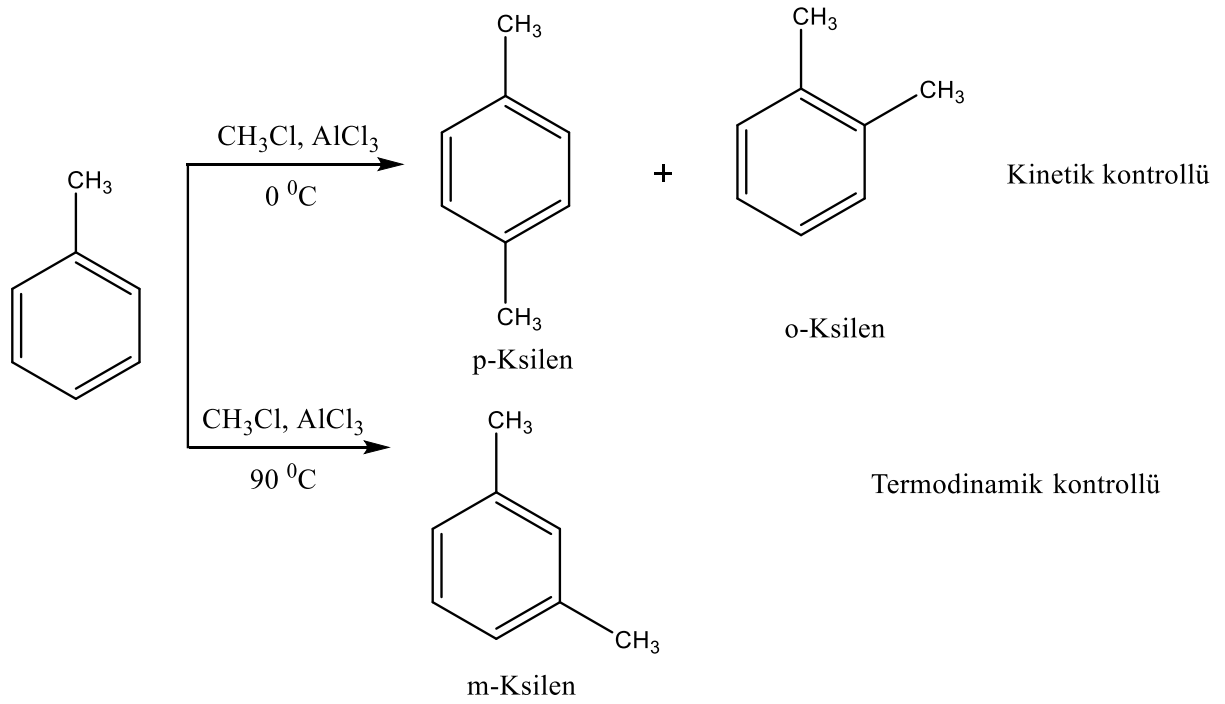
Alkil benzenler alkil grubunun elektron verici etkisi nedeniyle nitrolandığında ve sülfolandığında başlıca orto ve para izomerleri ele geçer.



**e) ALKİL BENZENLERİN ALKİLLENDİRİLMESİ:**

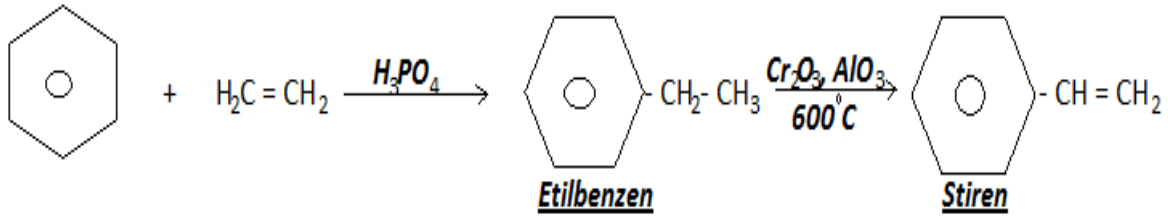
Mono alkil benzenlerin Friedel–Crafts reaksiyonlarıyla alkilendirilmesi sonucu **Dialkilbenzenler** elde edilir.

Toluen susuz  $\text{AlCl}_3$  yanında  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ile  $0^\circ\text{C}$  deki reaksiyonunda orto ve para ksilenler elde edilir. Aynı reaksiyon yüksek sıcaklıkta yapılırsa ana ürün meta ksilen dir.

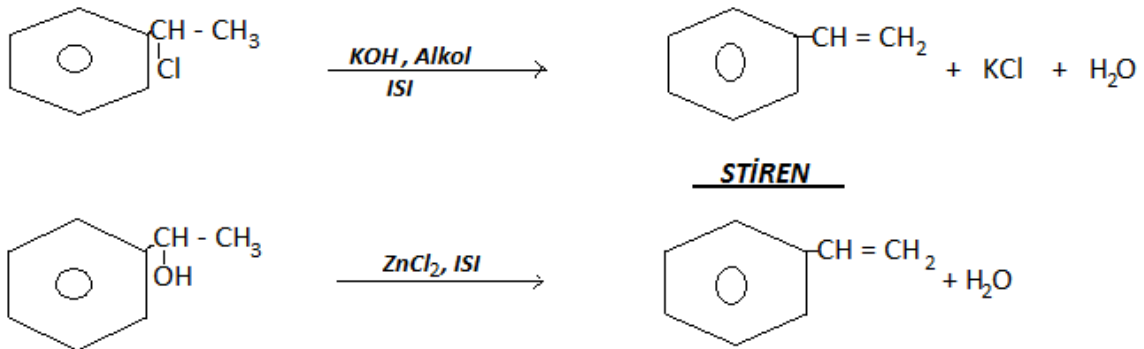


### Alkenil Benzenlerin Elde Edilişi:

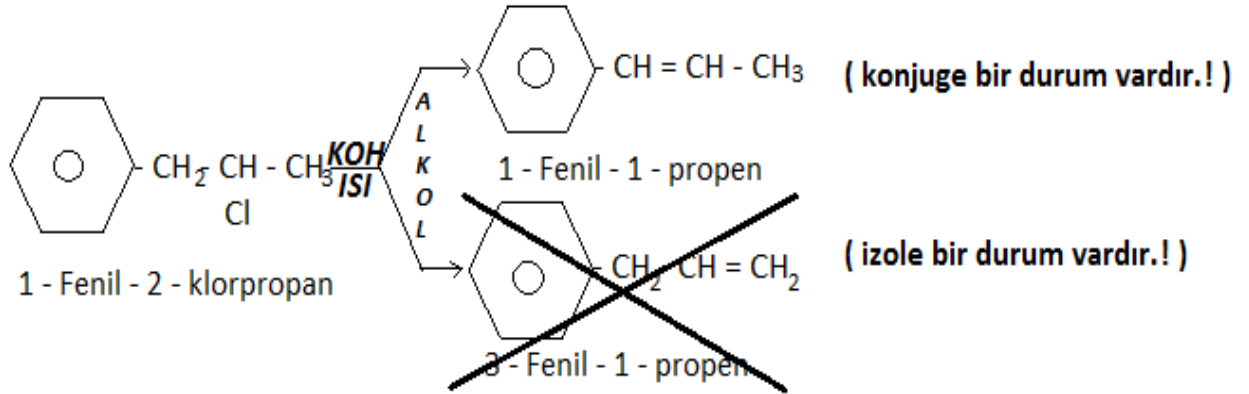
Alkenil benzenler yan zincirde komşu iki karbonda bulunan atom ya da grupların uzaklaştırılmasıyla elde edilir.



Laboratuvarda stiren dehidrohalojenlenme veya dehidrolama reaksiyonlarıyla elde edilir.



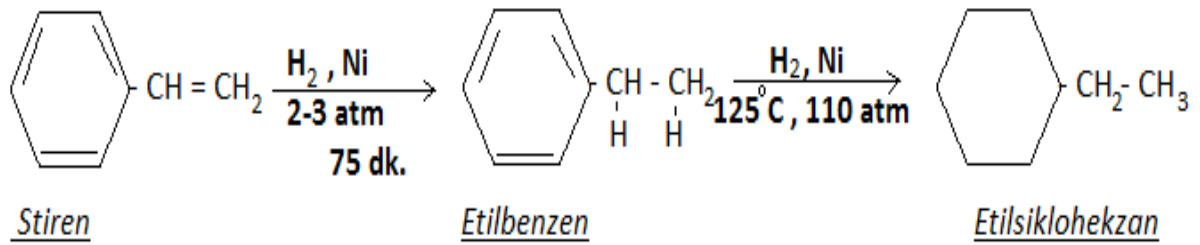
1-Fenil-2-klorpropan'ın dehidrohalojenlenme reaksiyonundan oluşması beklenebilir. Ama gerçekte sadece 1-Fenilpropen oluşur.



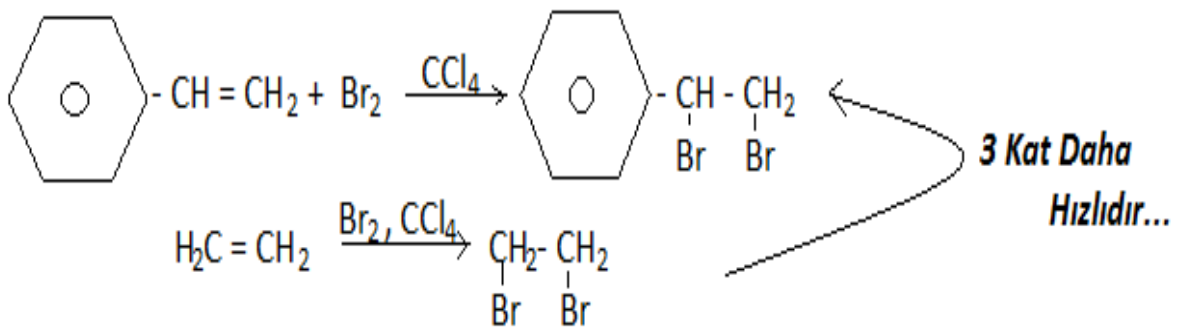
Bunun nedeni daha kararlı olan alken daha kolay oluşur. 1-Fenil-1-propen izomeri olan 3-Fenil-1-propen'den çok daha karardır. Bir C=C çift bağı benzen halkasına konjuge durumdaysa bu durum molekülde büyük kararlılığa neden olur.

#### Alkenil Benzenlerin Reaksiyonları:

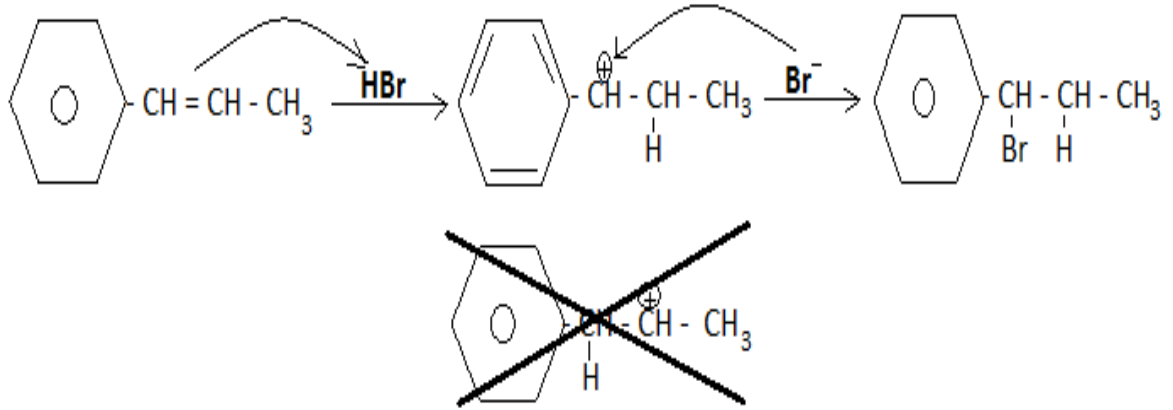
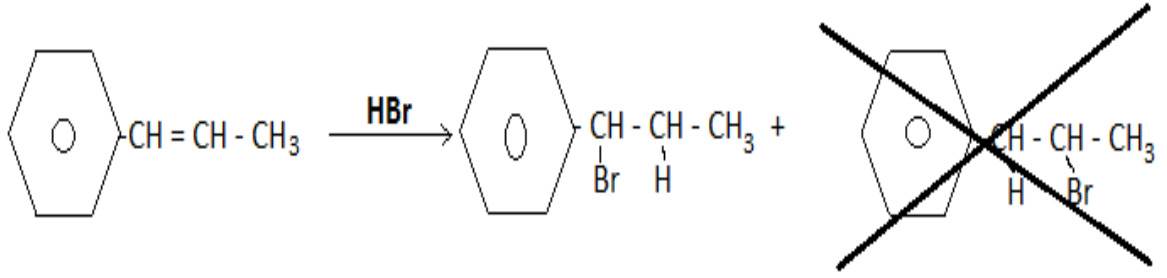
Alkenil benzenler halkada süstitüsyon ve yan zincirde çift bağı katılma olmak üzere iki çeşit reaksiyon verirler.



Aromatik halka yan zincirdeki C=C çift bağına reaksiyonlarını ve yönlendirmeyi etkiler. Örneğin, Brom, stirene etilendekine göre 3 kat daha hızlı katılır.



1-Fenilpropen'e HBr katılması iyonik mekanizma üzerinden yürür ve 1-Fenil-1-brompropan elde edilir.



Ortamda peroksit bulunursa, HBr 1-Fenilpropen'in çift bağına başlıca 1-Fenil-2-brompropan'ı vermek üzere katılır.

