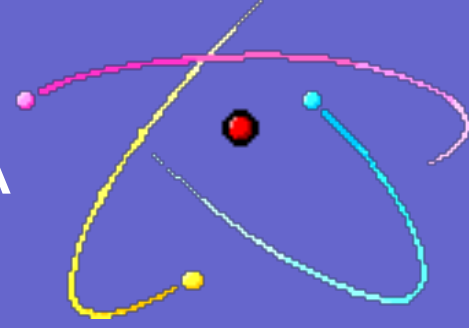


ALKİL HALOJENÜRLER;  
YERDEĞİŞTİRME VE AYRILMA  
TEPKİMELERİ



Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL  
MFBE Bölümü Kimya Eğitimi  
Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

# ORGANİK HALOJEN BİLEŞİKLERİ

- Yalnızca karbon, hidrojen ve halojen bulunduran bileşiklere “organik halojen bileşikleri” denir.
- Organik halojen bileşikleri günümüzde yaygın olarak kullanılırlar.
- Bazıları **çözücü**, bazıları **böcek öldürücü**, bazıları **anestezik madde** ve bazıları da diğer organik bileşiklerin sentezinde **ara ürün** olarak kullanılırlar.

# ORGANİK HALOJEN BİLEŞİKLERİ

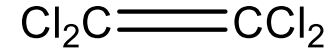
- Yaygın olarak kullanılan bazı organik halojen bileşikleri



karbontetraklorür  
(çözücü)



kloroform  
(çözücü)



tetrakloretilen  
(kuru temizleme çözücüsü)



halotan  
(anestezik madde)



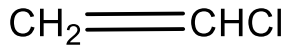
metoksifloran  
(anestezik madde)



kloretan  
(soğutarak uyusturan  
lokal anestetik)

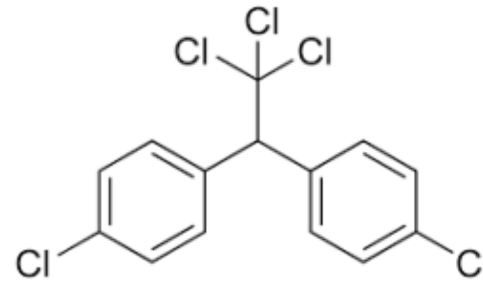
# ORGANİK HALOJEN BİLEŞİKLERİ

- Yaygın olarak kullanılan bazı organik halojen bileşikleri



kloreten (vinil klorür)

(boru, ev aletleri, çanta vb yapımında kullanılan bir plastik olan polivinil klorür (PVC)'nin başlangıç maddesi)



**DDT** (Diklor Difenil Triklor etan)  
(Böcek öldürücü)

# ORGANİK HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN TÜRLERİ

- Organik halojen bileşikleri başlıca üç grupta toplanırlar.

## 1) Alkil halojenürler (RX):



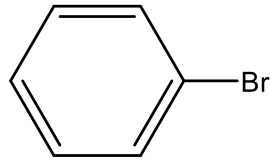
iyotmetan  
(metil iyodür)



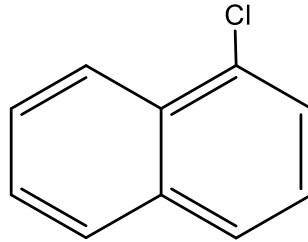
kloretan  
(etil klorür)

# ORGANİK HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN TÜRLERİ

## 2) Aril halojenürler (ArX):

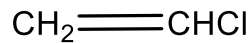


brombenzen  
(fenil bromür)

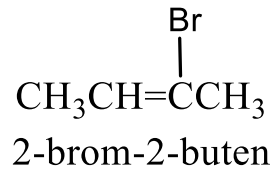


1-klornaftalin  
( $\alpha$ -naftil klorür)

## 3) Vinil halojenürler:



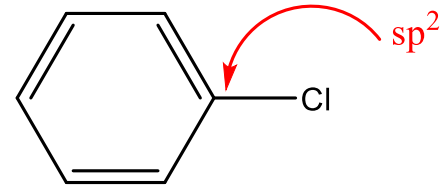
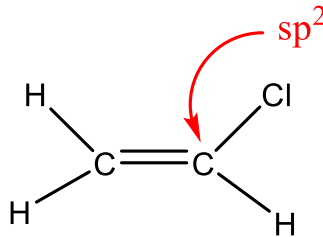
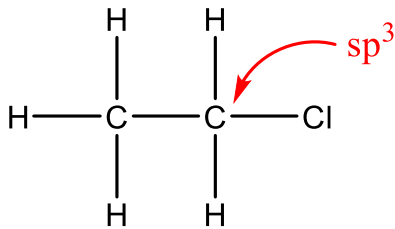
kloretan  
(vinil klorür)



2-brom-2-buten

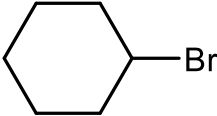
# ORGANİK HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN TÜRLERİ

- Alkil halojenürler ile aril ve vinil halojenürler arasındaki en önemli fark, halojenin bağlı olduğu karbon atomunun hibritleşme şeklidir.
- Alkil halojenürlerde karbonun hibritleşme şekli  $sp^3$  iken, aril ve vinil halojenürlerde  $sp^2$  dir.



# Alkil Halojenürlerin Adlandırılması

- Alkil halojenürler, IUPAC sisteminde aşağıdaki örneklerde olduğu gibi **halojen alkan** olarak adlandırılır. Bazı alkil halojenürlerin **yaygın (genel)** adları vardır. Yaygın adlandırmada alkil grubunun adının sonuna halojenür eki getirilir.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Cl} \end{array}$	
IUPAC:	kloretan	1-bromopropan	1-klor-2-metilpropan	bromsikloheksan
Genel:	etil klorür	<i>n</i> -propil bromür	<i>izo</i> -butil klorür	sikloheksil bromür



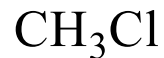
# Alkil Halojenürlerin Sınıflandırılması

- Alkil halojenürler; metil, primer ( $1^\circ$ ), sekonder ( $2^\circ$ ) ve tersiyer ( $3^\circ$ ) olmak üzere dört grup halinde sınıflandırılır.
- **Metil halojenürler ( $\text{CH}_3\text{X}$ ):**



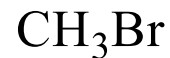
flormetan

(metil florür)



klormetan

(metil klorür)



brommetan

(metil bromür)



iyotmetan

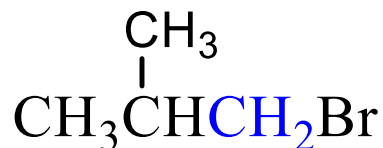
(metil iyodür)

# Alkil Halojenürlerin Sınıflandırılması

- **Birincil ( $1^\circ$ ) alkil halojenürler ( $RCH_2X$ ):**  
Halojenin bağlı olduğu karbona bir alkil grubunun bağlı olduğu alkil halojenürlerdir.



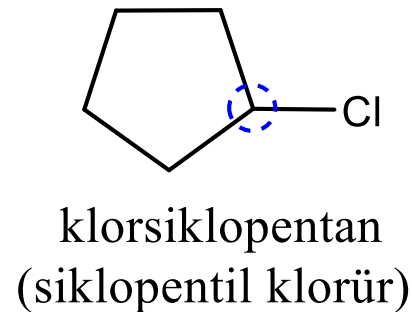
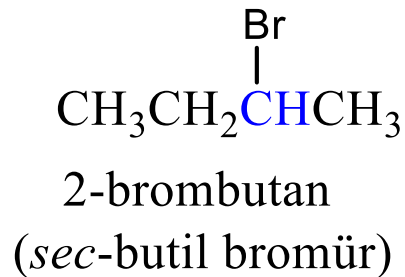
kloretan  
(etil klorür)



1-brom-2-metilpropan  
(*izo*-butil bromür)

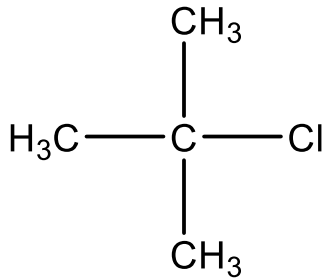
# Alkil Halojenürlerin Sınıflandırılması

- İkincil ( $2^\circ$ ) alkil halojenürler ( $R_2CHX$ ):
- Halojenin bağlı olduğu karbona iki alkil grubunun bağlı olduğu alkil halojenürlerdir.

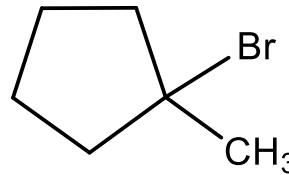


# Alkil Halojenürlerin Sınıflandırılması

- **Üçüncül ( $3^\circ$ ) alkil halojenürler ( $R_3CX$ ):**
- Halojenin bağlı olduğu karbona üç alkil grubunun bağlı olduğu ve hiç hidrojen bağlı olmayan alkil halojenürlerdir.



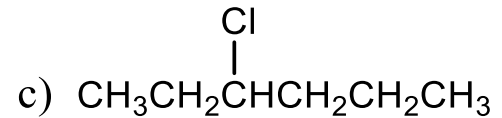
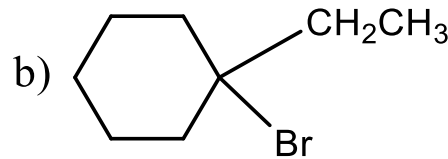
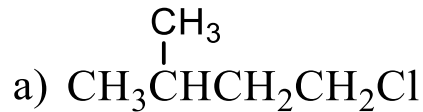
2-klor-2-metilpropan  
(*tert*-butil klorür)



1-brom-1-metilsiklopentan

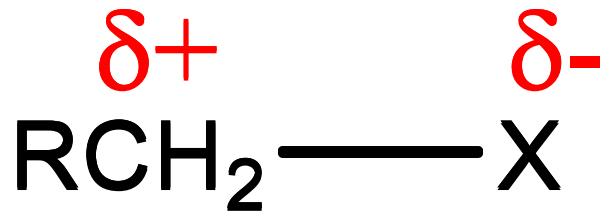
# Alkil Halojenürlerin Sınıflandırılması

- **Soru:** Aşağıdaki alkil halojenürleri IUPAC sisteminde adlandırıp  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  ve  $3^\circ$  olarak sınıflandırınız.



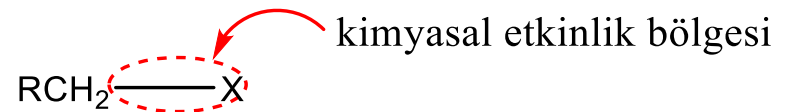
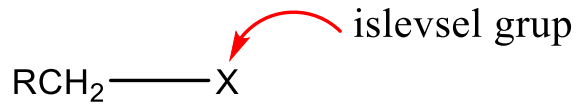
# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- Bütün alkil halojenürlerde karbon halojen bağları (C-X) polardır. Bunun sebebi, halojenlerin (F, Cl, Br) karbon atomuna göre daha elektronegatif olmalarıdır.
- Bağ elektronları halojen atomları tarafından daha fazla çekildiğinden C-X bağının polarizasyonu aşağıdaki gibidir.



# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

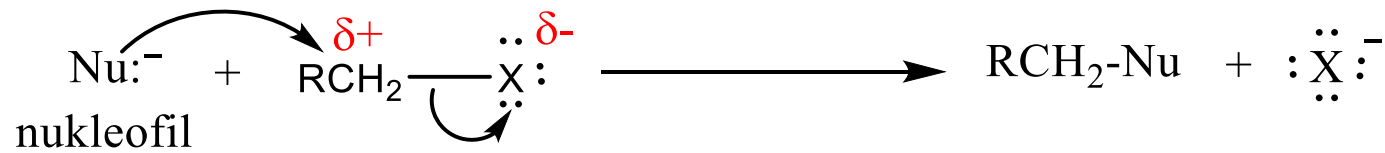
- Alkil halojenürlerde halojen atomu (X) işlevsel gruptur ve C-X bağında kimyasal etkinlik bölgesidir.



- Alkil halojenürlerin **yerdeğiştirme** ve **ayrılma (eliminasyon)** olmak üzere başlıca iki tür tepkimesi vardır.

# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- **A) Yerdeğiştirme Tepkimeleri**
- Alkil halojenürler, **nükleofil** (Nu:-) denilen taneciklerle yer değiştirme tepkimesi verirler. Nükleofil, pozitif yük merkezlerine bağlanma eğiliminde olan taneciklerdir.

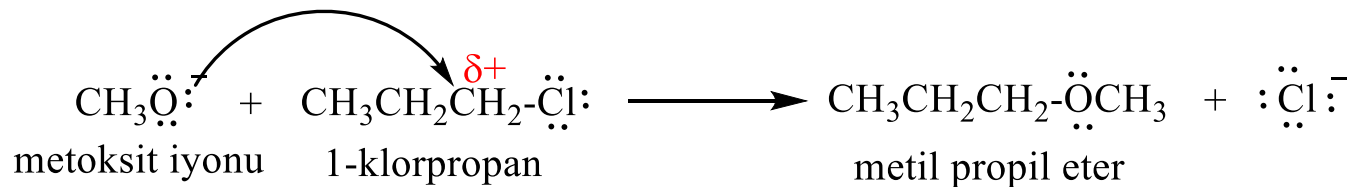
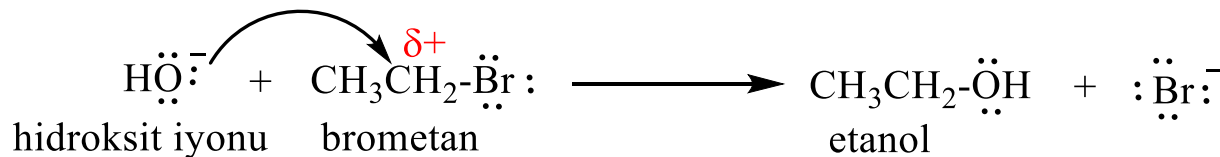


- Halojen atomunun bağlı olduğu karbon üzerinde kısmi pozitif yük olması bu tanecikleri cezbeder.



# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- Anyonlar ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{CN}^-$  vb) ve merkezi atomları üzerinde serbest elektron çifti bulunduran nötral moleküller ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  vb) yerdeğiştirme tepkimelerinde nükleofil olarak davranırlar.



# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

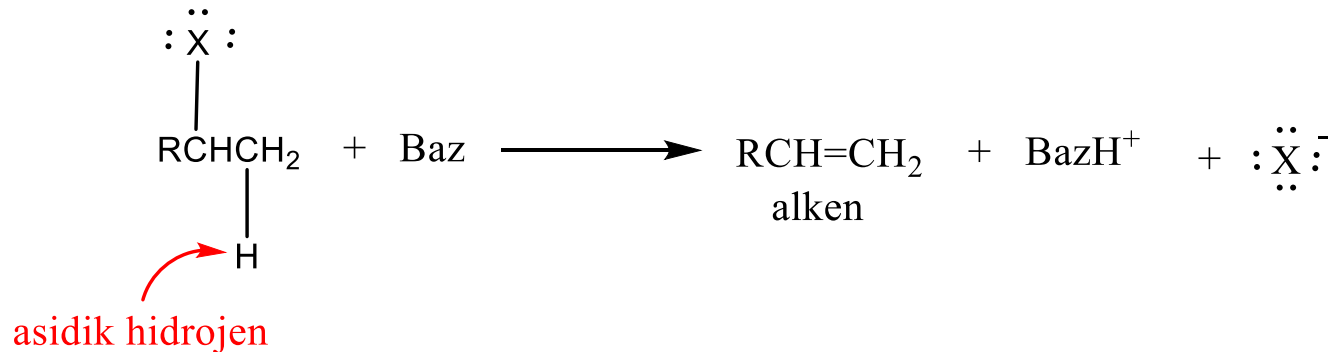
- Alkil halojenürlerin yerdeğiştirme tepkimelerinde halojene **ayrılan grup** denir ve bu terim karbon atomundan ayrılan her grup için kullanılır.
- Halojenür iyonları ( $X^-$ ), çok zayıf baz olduklarından kolay ayrılan gruplardır.
- Alkil halojenürlerin yerdeğiştirme tepkimelerinde iyod atomu en kolay ayrılan gruptur. Bunu brom ve klor atomları izler. C-F bağı diğer C-X bağlarından daha sağlam olduğundan flor en zor ayrılan atomdur.



# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

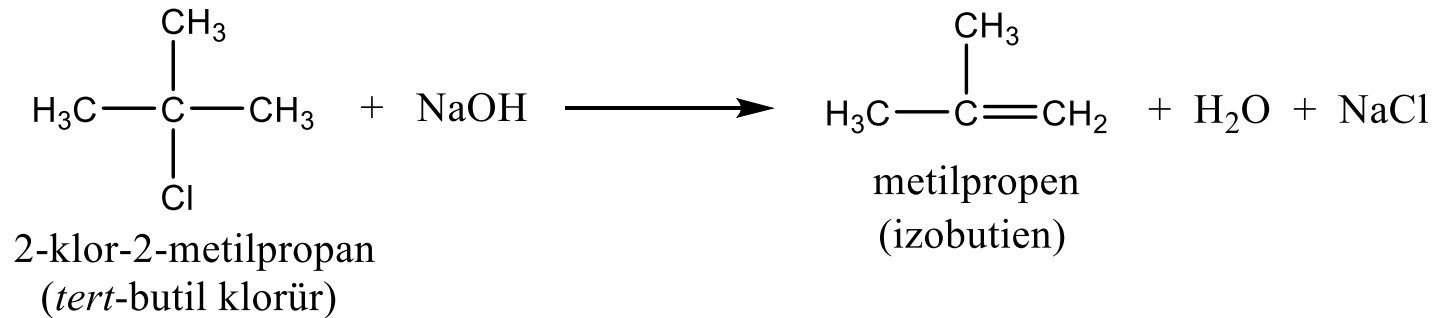
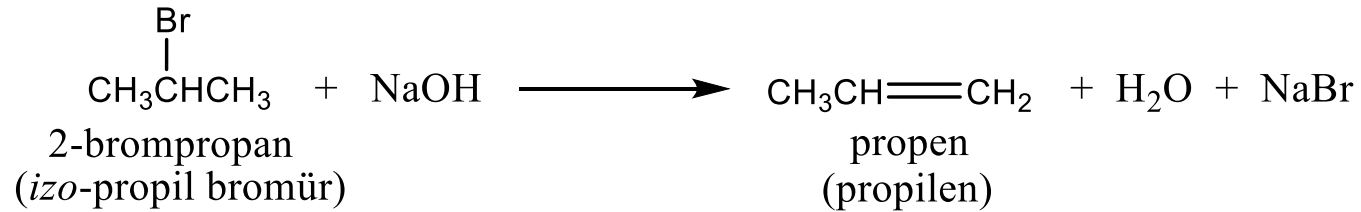
## ● B) Ayrılma (Eliminasyon) Tepkimeleri

- Alkil halojenürler, güçlü bazlarla muamele edildiklerinde **ayrılma tepkimesi** meydana gelir.
- Ayrılma tepkimesinde alkil halojenür, yapısından bir halojen ve komşu karbona bağlı asidik hidrojeni kaybeder.
- Ayrılan atomların bağlı olduğu karbonlar arasında bir C=C çifte bağı oluşur. Böylece ayrılma tepkimesinin ürünü bir alkendir.



# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- Aşağıda, ayrılma tepkimelerine ilişkin iki örnek görülmektedir.



# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- Hidroksit ( $\text{HO}^-$ ) yada alkoksit ( $\text{RO}^-$ ) iyonları, yerdeğiştirme tepkimelerinde nükleofil, ayrılma tepkimelerinde ise baz olarak davranırlar.
- Gerçekte hangi tür tepkimenin olacağı **alkil halojenürün yapısı** ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$  veya  $3^\circ$ ), **bazın gücü**, **çözücünün özelliği** (polar yada apolar olması) ve **sıcaklık** gibi parametrelere bağlıdır.

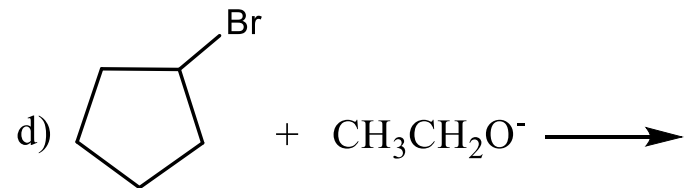
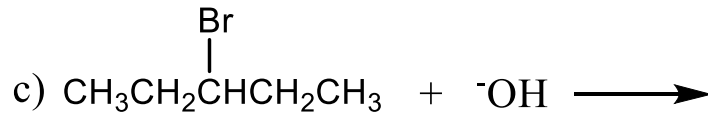
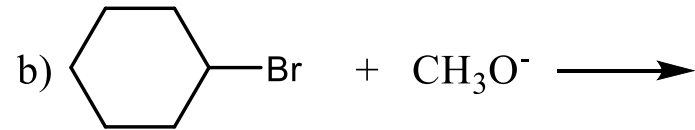
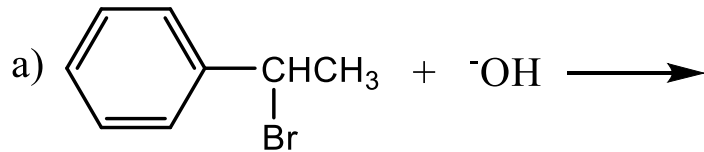


# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- Bir alkil halojenürle bir nükleofil veya baz arasında birden çok tepkime olabildiği için (iki tür), yerdeğiştirme ve ayrılma tepkimelerini birbiriyle **yarışan tepkimeler** olarak tanımlayabiliriz.
- Yarıışı kimin kazanacağı, daha öncede belirtildiği gibi alkil halojenürün yapısına, bazın ve nükleofilin gücüne, çözücünün özelliğine ve sıcaklığa bağlıdır.

# Alkil Halojenürlerin Reaksiyonları

- **Soru:** Aşağıdaki tepkimelerde oluşması muhtemel yerdeğiştirme ve ayrılma ürünlerini ve tepkime denklemini yazınız.



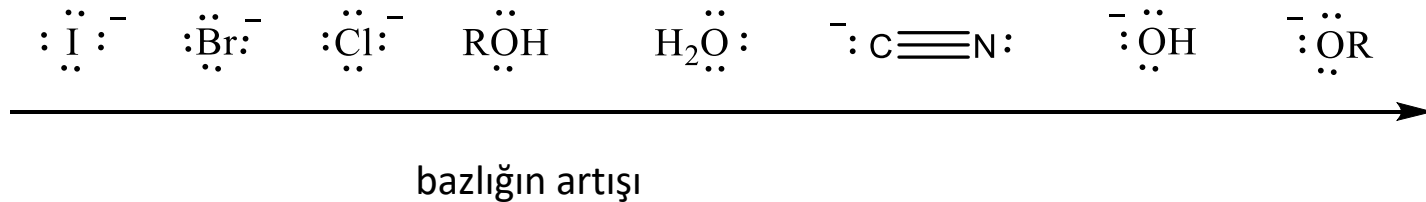


# Bazlığa Karşı Nükleofilik

- Bazlar ve nükleofiller arasındaki benzerlik ve farklılıklar nelerdir?
- Uygun şartlarda, bütün bazlar nükleofil olarak davranabilirler.
- Bunun tersi nükleofiller için de geçerlidir ve onlar da baz olarak davranabilirler.
- Her iki durumda da etkime elektron çiftiyle olur ve bir sigma bağı oluşur.

# Bazlığa Karşı Nükleofillik

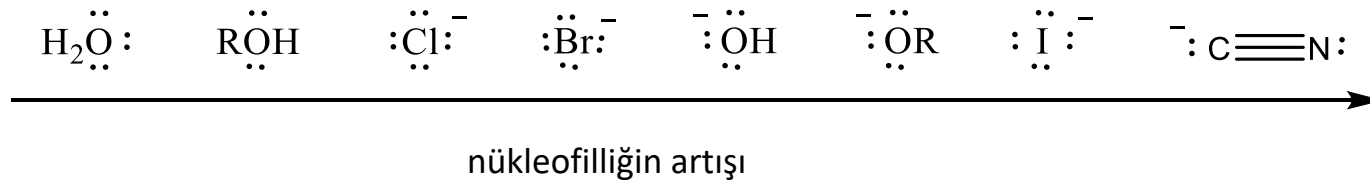
- **Bazlık**, bir asit-baz tepkimesinde reaktifin proton bağlama yeteneğinin bir ölçüsüdür. Örneğin, bir seri reaktifin göreceli bazlık güçleri aşağıda sıralanmıştır.



- Bazlığın aksine **nükleofillik**, yerdeğiştirme tepkimesi verme yeteneğinin bir ölçüsüdür.

# Bazlığa Karşı Nükleofillik

- Yukarda bazlık güçleri sıralanan reaktiflerin, nükleofillik sırası aynı değildir.



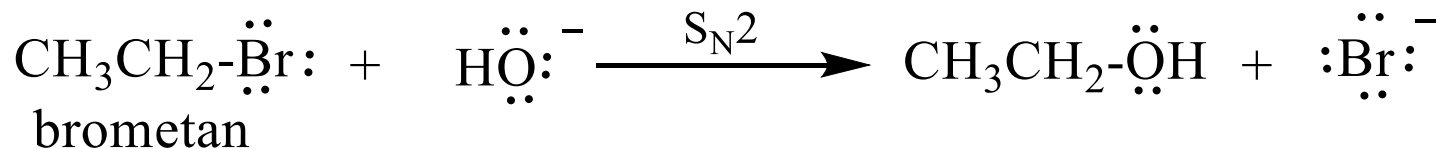
- Genellikle güçlü bir baz, zayıf bir bazdan daha iyi bir nükleofildir. Örneğin, OH<sup>-</sup> iyonu (güçlü baz) Cl<sup>-</sup> veya H<sub>2</sub>O (zayıf baz)'dan daha iyi bir nükleofildir.

# Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimeleri

- Nükleofillerle yapılan yerdeğiştirme tepkimelerine **nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi** denir.
- Başlıca iki tür nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi vardır. Bunlar:
  - a)  $S_N2$  Tepkimesi
  - b)  $S_N1$  Tepkimesi

# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

- S<sub>N</sub>2 ‘bimoleküler nükleofilik yerdeğiştirme’ demektir.
- Burada; **2** rakamı bimolekülerliği, **N** nükleofilik, **S** (ingilizcede Substitution yerdeğiştirme anlamına gelir) ise yerdeğiştirme’yi ifade eder.
- Brometan’ın hidroksit iyonu ile olan tepkimesi, tipik bir S<sub>N</sub>2 tepkimesidir.

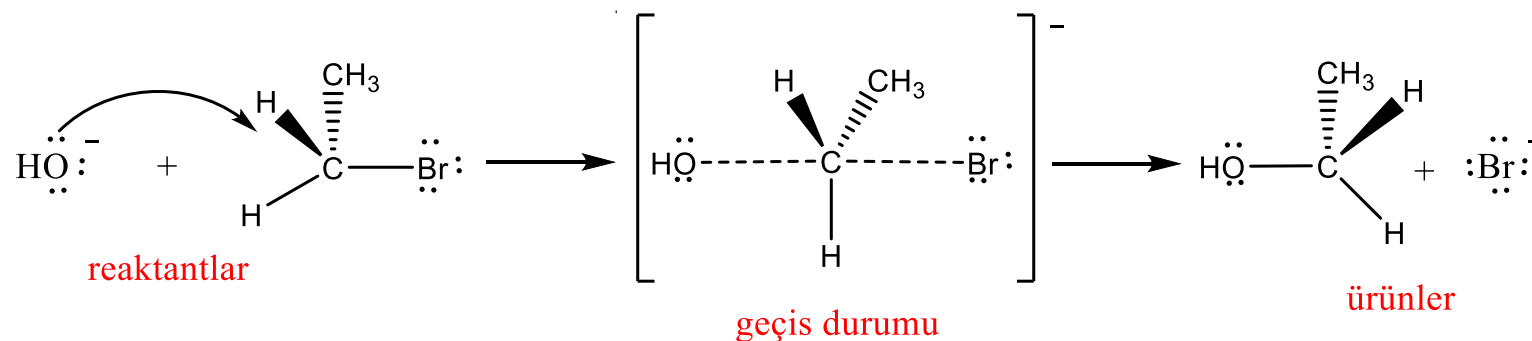


# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

- **Tepkime Mekanizması**
- Bir tepkimenin nasıl meydana geldiğinin ayrıntılı olarak tanımlanmasına **tepkime mekanizması** denir. Tepkime mekanizması, çoğu kez deneysel sonuçlarla desteklenir.
- Brometan ve hidroksit iyonu arasındaki S<sub>N</sub>2 tepkimesinde aşağıda gösterildiği gibi; nükleofil (**HO<sup>-</sup> iyonu**) ayrılan gruba (**Br atomu**) zıt yönden (180 °C lik açı ile) saldırır (atak yapar) ve önce bir **geçiş durumu** oluşur.

# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

- Daha sonra brom atomu molekülden ayrılır ve yerini hidroksit iyonuna bırakır.



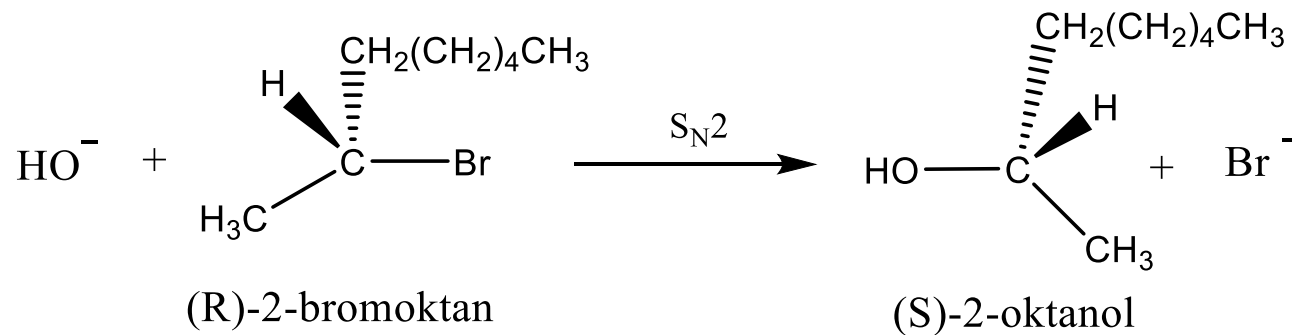
# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

- S<sub>N</sub>2 tepkimesinde molekülün konfigürasyonunda çevrilme (devrilme) olur.
- Bu olaya **Walden çevrilmesi** de denir.
- Bu durum, rüzgarlı bir havada şemsiyenin tersine çevrilmesine benzetilir.
- Sonuçta, örneğin (R) konfigürasyonuna sahip kiral bir alkil halojenür, (S) konfigürasyonlu bir ürüne dönüşür.



# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

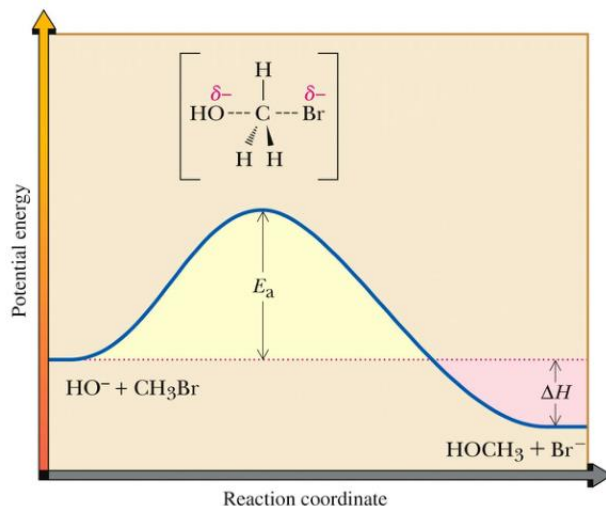
- S<sub>N</sub>2 tepkimesi için öngörülen mekanizmayı destekleyen deneysel deliller vardır.
- Örneğin, (R)-2-bromoktanın HO<sup>-</sup> iyonu ile S<sub>N</sub>2 şartlarında olan tepkimesinde, tamamen (S)-2-oktanol oluşur.



# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

## ● S<sub>N</sub>2 Tepkimesinde Enerji

The Energy Diagram for the S<sub>N</sub>2 Reaction



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

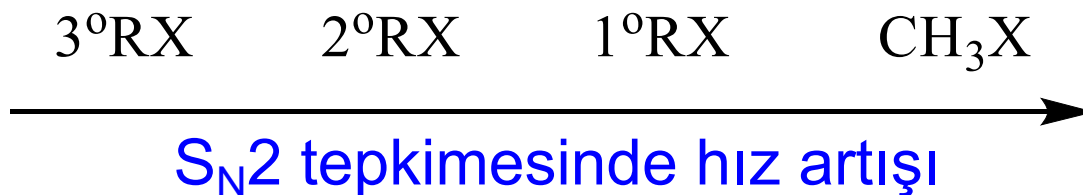
- Note the transition state has a carbon with 5 bonds (high energy, indeed!).
- No intermediate is formed.

# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

- **S<sub>N</sub>2 Tepkimesinin Hızı**
- S<sub>N</sub>2 tepkimesinin hızı, hem alkil halojenür (RX) hem de nükleofilin (Nu:-) derişimi ile doğru orantılıdır. Bu nedenle tepkime hızına ait denklem:  
$$S_N2 \text{ hızı} = k[RX][Nu:-]$$
 şeklindedir.
- Tepkime hızı, her iki taneciğın de (RX ve Nu:-) derişimine bağılı olduğundan, S<sub>N</sub>2 tepkime hızı **ikinci dereceden**'dir.
- Ayrıca, S<sub>N</sub>2 tepkimesinde geçiş durumu (kompleksi) iki tanecik (RX ve Nu:-) tarafından oluşturduğu için, tepkime aynı zamanda **bimoleküler** bir tepkimedir.

# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

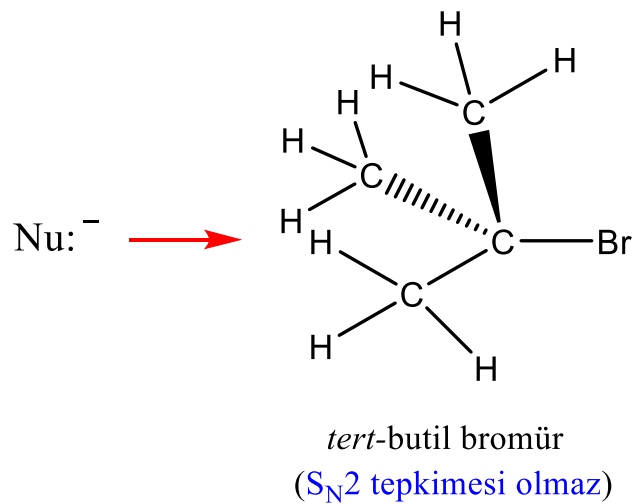
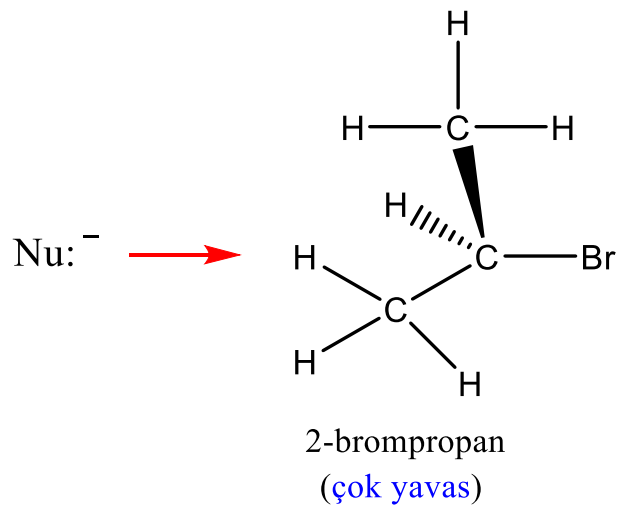
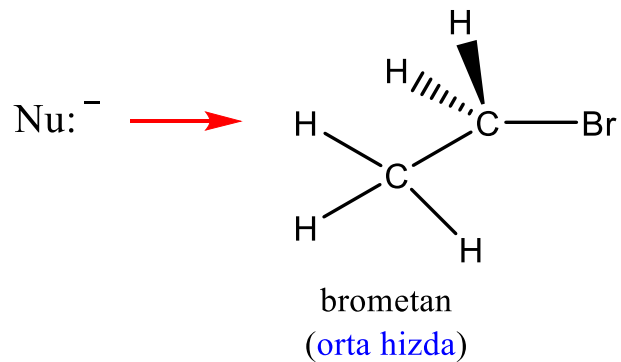
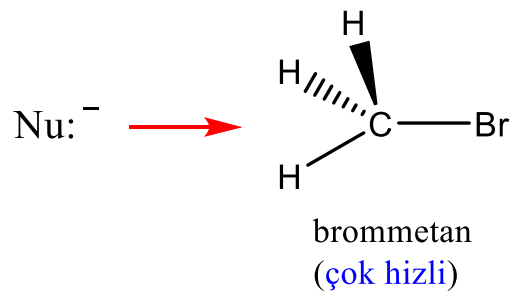
- **S<sub>N</sub>2 Tepkimesinde Sterik Engel**
- Kinetik incelemeler, S<sub>N</sub>2 tepkimesini en hızlı veren alkil halojenürlerin metil halojenürler (CH<sub>3</sub>X) olduğunu ve bunu 1° alkil halojenürler ve 2° alkil halojenürlerin izlediğini ortaya koymaktadır.
- 3° alkil halojenürler ise S<sub>N</sub>2 tepkimesi vermezler.



# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

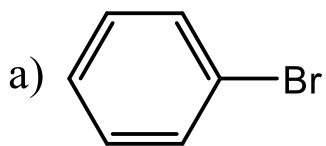
- Yapının her yönde kalabalıklaşması, **sterik engel** (hacimsel kalabalıklık) olarak adlandırılır.
- Halojenin bağlı olduğu karbon çevresinde, hacimsel kalabalıklık yani sterik engel, metil halojenürlerde en az 3° alkil halojenürlerde ise en fazladır.
- 3° alkil halojenürlerde halojenin bağlı olduğu karbon çevresinde sterik engel fazla olduğundan nükleofilin bu karbona atak yapması zordur.
- Ayrıca geçiş durumunda hacimli gruplar arasındaki itmeler maksimum olacağından geçiş durumunu enerjisi yüksek olur.

# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

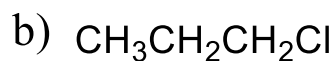
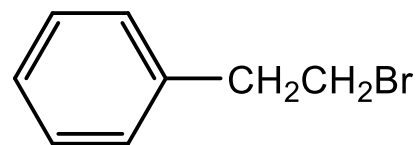


# S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

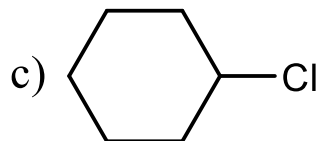
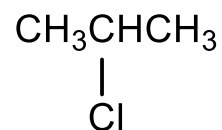
- **Soru:** Aşağıdaki bileşik çiftlerinden hangisi bir nükleofil ile daha hızlı S<sub>N</sub>2 tepkimesi verir?



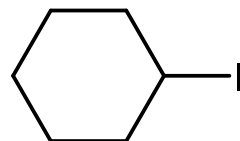
ve



ve

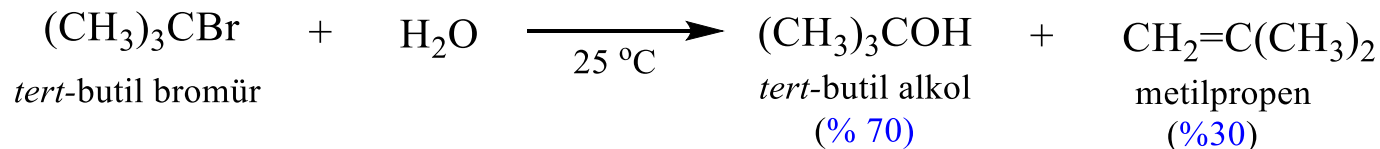


ve



# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- S<sub>N</sub>1 'monomoleküler nükleofilik yerdeğiştirme' demektir.
- Burada; 1 rakamı monomolekülerliği, N nükleofilik, S (ingilizcede Substitution yerdeğiştirme anlamına gelir) ise yerdeğiştirme'yi ifade eder.
- Metil ve 1° alkil halojenürler S<sub>N</sub>1 tepkimesi vermezler. 2° ve 3° alkil halojenürler bu tepkimeyi verir. 3° alkil halojenürler daha hızlı S<sub>N</sub>1 tepkimesi verir.
- *tert*-Butil bromürün su ile olan tepkimesi tipik bir S<sub>N</sub>1 tepkimesidir.



- Bu tepkimede yerdeğiştirme ve ayrılma ürünleri birlikte meydana gelir.



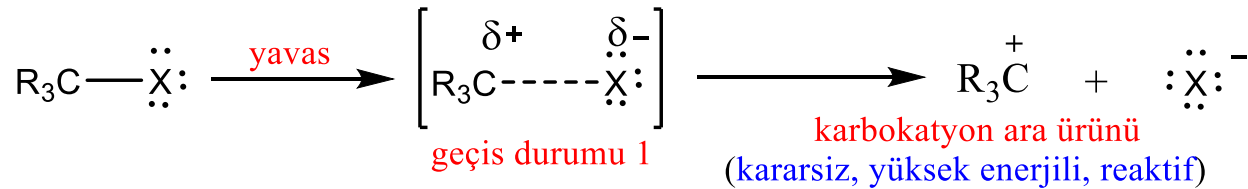
# $S_N1$ Tepkimesi

- **$S_N1$  Tepkime Mekanizması**
- $S_N1$  tepkimesinde nükleofil derişiminin tepkime hızı üzerinde çok az etkili olması ve kiral C-X merkezi karbon atomu bulunduran bir alkil halojenürün saf bir enantiomerinin  $S_N1$  tepkimesinin **rasemik** yerdeğıştirme ürünlerinin oluşumu ile sonuçlanması, tepkime mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğunu düşündürmektedir.

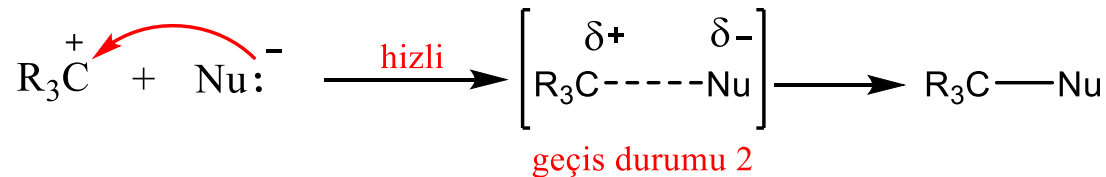
# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- S<sub>N</sub>1 tepkimesi **iyonik** ve aynı zamanda **basamaklı bir tepkimedir**. Birinci basamak, alkil halojenürün bir iyon çiftine dönüşmesidir. Bu iyonlar; karbon atomunun pozitif yük taşıdığı **karbokatyon** ve **halojenür iyonudur**.

Basamak 1:



Basamak 2:

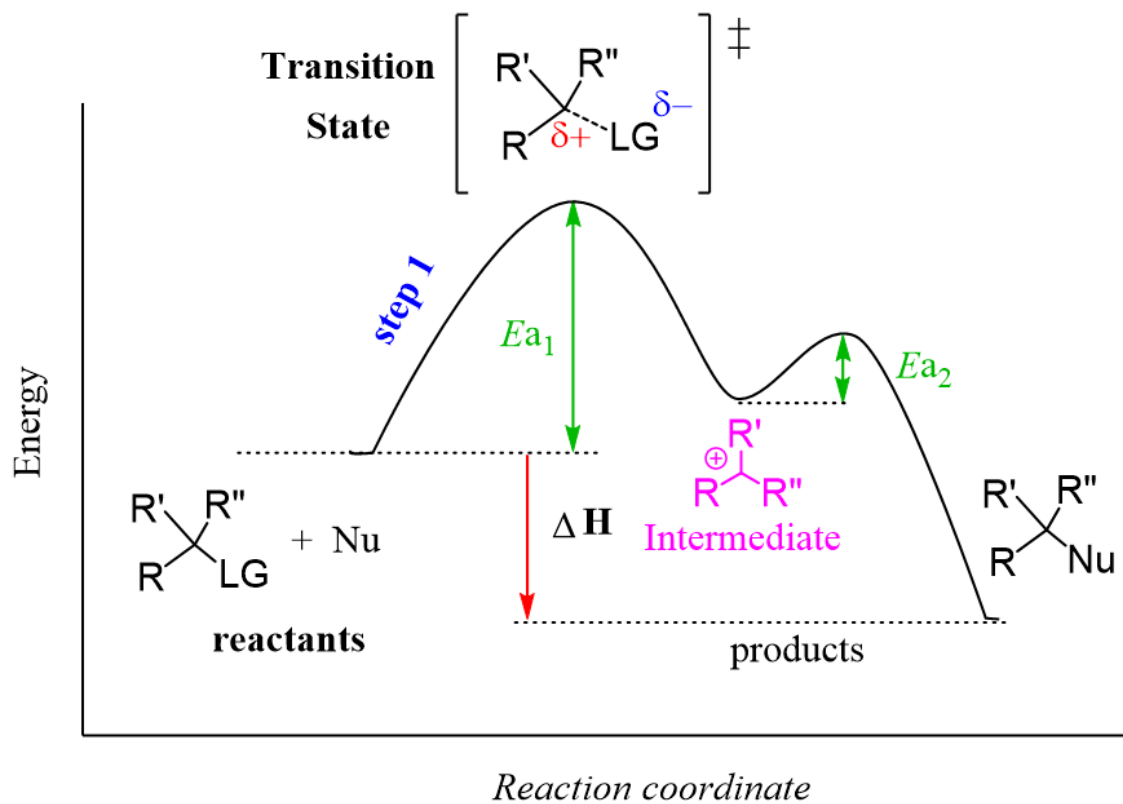


# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **S<sub>N</sub>1 Tepkimesinde Enerji**
- S<sub>N</sub>1 tepkimesinin enerji diyagramı incelendiğinde, birinci basamağın yüksek aktivasyon enerjisi gerektirdiği ve bu yüzden toplam tepkime içinde en **yavaş basamak** olduğu anlaşılır.
- Karbokatyon bu tepkimedeki **araürün** olarak oluşur ve sonra tekrar etkileşerek ürünlere dönüşür.
- Araürün bir geçiş hali değildir. Araürünün sınırlı ömrü vardır, oysa geçiş halinin yoktur.
- S<sub>N</sub>1 tepkimesinde araürün olarak oluşan karbokatyon yüksek potansiyel enerjili, kararsız, kısa ömürlü ve etkin (reaktif) taneciklerdir.

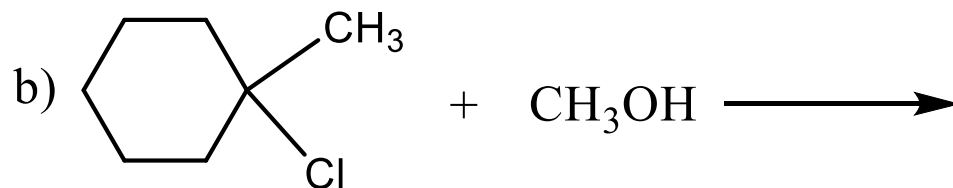
# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

The energy diagram of the S<sub>N</sub>1 nucleophilic substitution reaction



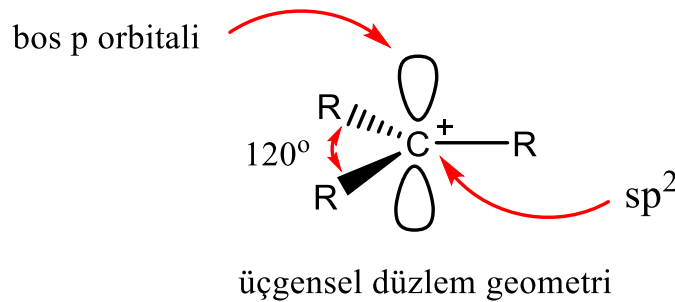
# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **Soru:** Aşağıdaki tepkime denklemlerini tamamlayınız (solvoliz ürünlerini gösteriniz).



# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **S<sub>N</sub>1 Tepkimesinin Stereokimyası**
- Karbokatyonlarda, pozitif yükü taşıyan karbon atomunun hibritleşme şekli sp<sup>2</sup> olup bu karbona bağlı üç grup aynı düzlem içinde bulunurlar.
- Pozitif yüklü karbon çevresinde 120° lik açı olup, bu iyon üçgensel düzlem geometrik yapıya sahiptir.
- Ayrıca, pozitif yüklü karbon üzerinde boş bir p-orbitali vardır.

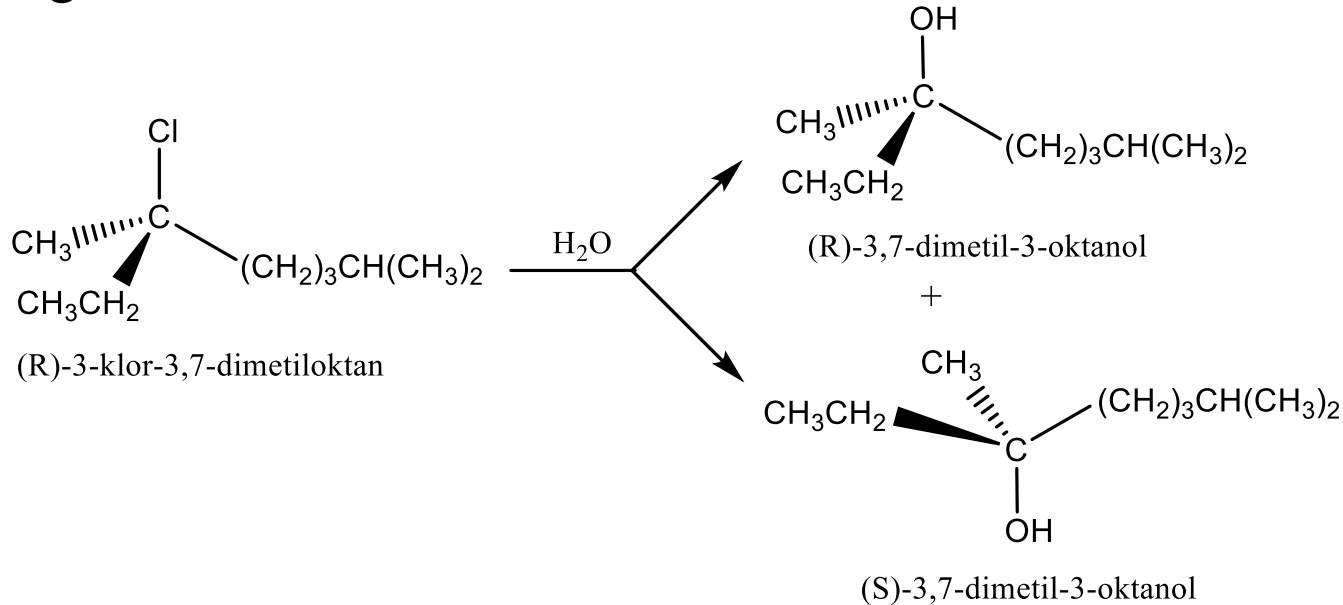


# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- Kiral bir alkil halojenürün saf bir enantiomeri S<sub>N</sub>1 tepkimesine uğratıldığında, **rasemik karışımın** oluşumu ile sonuçlanır.
- Bu durum mekanizmanın önerildiği şekilde olduğunu ve S<sub>N</sub>1 tepkimesinde karbokatyon araürününün oluştuğunu doğrulamaktadır.
- Örneğin, (R)-3-klor-3,7dimetiloktan (bir 3° alkil halojenür) hidroliz edildiğinde (R)- ve (S)-enantiomer alkoller, eşit miktarda oluşur.
- Yani, rasemleşme olur.

# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- Bunun sebebi, araürün olarak oluşan karbokatyonda pozitif yüklü karbon üzerindeki **boş p-orbitaline** nükleofilin (H<sub>2</sub>O) hem alttan hem de üstten bağlanmasıdır.





# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **S<sub>N</sub>1 Tepkime Hızı**
- Daha önce de ifade edildiği gibi S<sub>N</sub>1 tepkimesinde hız, nükleofilin derişimine bağı olmayıp sadece alkil halojenürün (RX) derişimine bağıdır. Bundan dolayı tepkime hızına ait denklem:

**S<sub>N</sub>1 hızı = k[RX]** şeklindedir.

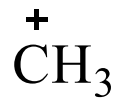
- S<sub>N</sub>1 tepkimesinde hız sadece reaktantlardan birinin (RX) derişimine bağı olduğundan, hız **birinci derecedendir**.
- S<sub>N</sub>1 tepkimesi aynı zamanda bir **monomoleküler** tepkimedir, çünkü hız belirleyici basamakta (Basamak 1, yavaş basamak) sadece bir tanecik (RX) geçiş halini oluşturur.

# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **S<sub>N</sub>1 Tepkimelerinde Göreceli Etkinlikler**
- S<sub>N</sub>1 tepkimesini en hızlı 3° ve sonra 2° alkil halojenürler verir. 1° alkil halojenürler ve metil halojenürler ise S<sub>N</sub>1 tepkimesi vermezler.
- Bu durum, S<sub>N</sub>1 tepkimesinin birinci basamağında oluşan **karbokatyon kararlılığı** ile ilişkilidir.
- 3° alkil halojenürler; metil, 1° ve 2° alkil halojenürlerden daha kararlı karbokatyon oluştururlar.
- Bundan dolayı, 3° alkil halojenürlerin S<sub>N</sub>1 tepkimesi en hızlıdır.

# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

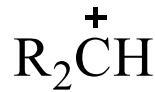
- **Karbokatyonların Kararlılığı**
- Karbokatyonlar, yüksek enerjili, kararsız, kısa ömürlü ve etkin tanecikler olup kimyasal tepkimelerde araürün olarak oluşurlar.
- Bununla birlikte, kendi aralarında göreceli kararlılıkları vardır.
- Alkil karbokatyonlarda, pozitif yüklü karbona bağlı alkil grubu sayısı arttıkça, karbokatyon kararlılığı artar.
- Bunun nedeni, pozitif yükün  $\sigma$ -bağları aracılığı ile (**indüktif etki**) daha fazla sayıda atom üzerine dağılmasındandır.



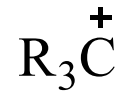
metil



1°



2°

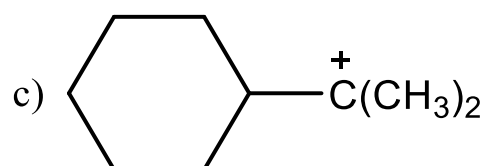
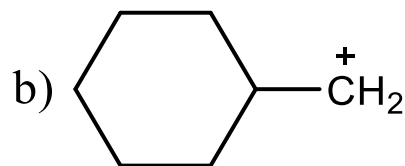
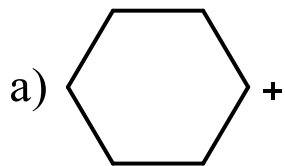


3°

artan karbokatyon kararlılığı

# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **Soru:** Aşağıdaki karbokatyonları artan kararlılıklarına göre sıralayınız.



# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **Karbokasyon Düzenlenmesi**
- Karbokasyonların önemli bir özelliği de **iskelet düzenlenmesine** (**çevrilme**) uğramalarıdır.
- Karbokasyon düzenlenmesinde pozitif yüklü karbona, komşu karbondan bazen bir alkil veya aril grubu yada bir hidrojen atomu bağ elektronları ile birlikte kayar (göç eder).
- Böylece yeni ve daha kararlı bir karbokasyon oluşmuş olur.

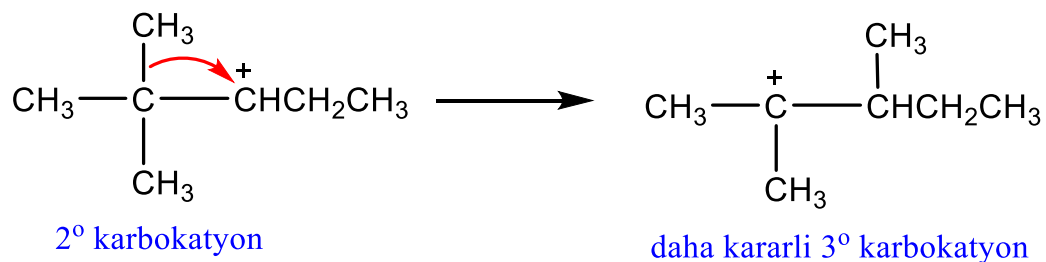
# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- **Karbokasyon Düzenlenmesi**
- İskelet düzenlenmesinde itici güç, daha az kararlı (yüksek enerjili) bir karbokasyonun daha kararlı (düşük enerjili) bir karbokatyona dönüşmesidir.
- Bu gibi durumlarda düzenlenme, kaçınılmaz olarak gerçekleşir.
- Komşu karbondan bir atom yada grubun kayması **1,2-kayması** olarak adlandırılır.
- Metil grubunun 1,2-kaymasına **metil kayması**, hidrojen atomunun kaymasına da **hidrür kayması** denir.

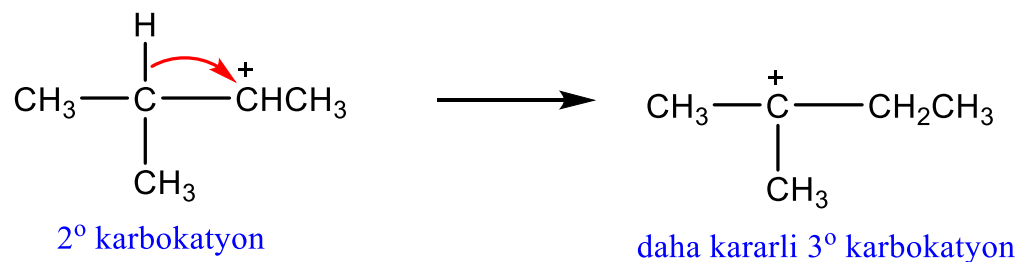
# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- Aşağıdaki düzenlenmeler, 1,2-kaymasına ve daha kararlı karbokatyon oluşmasına örnektir.

*Metil kayması:*

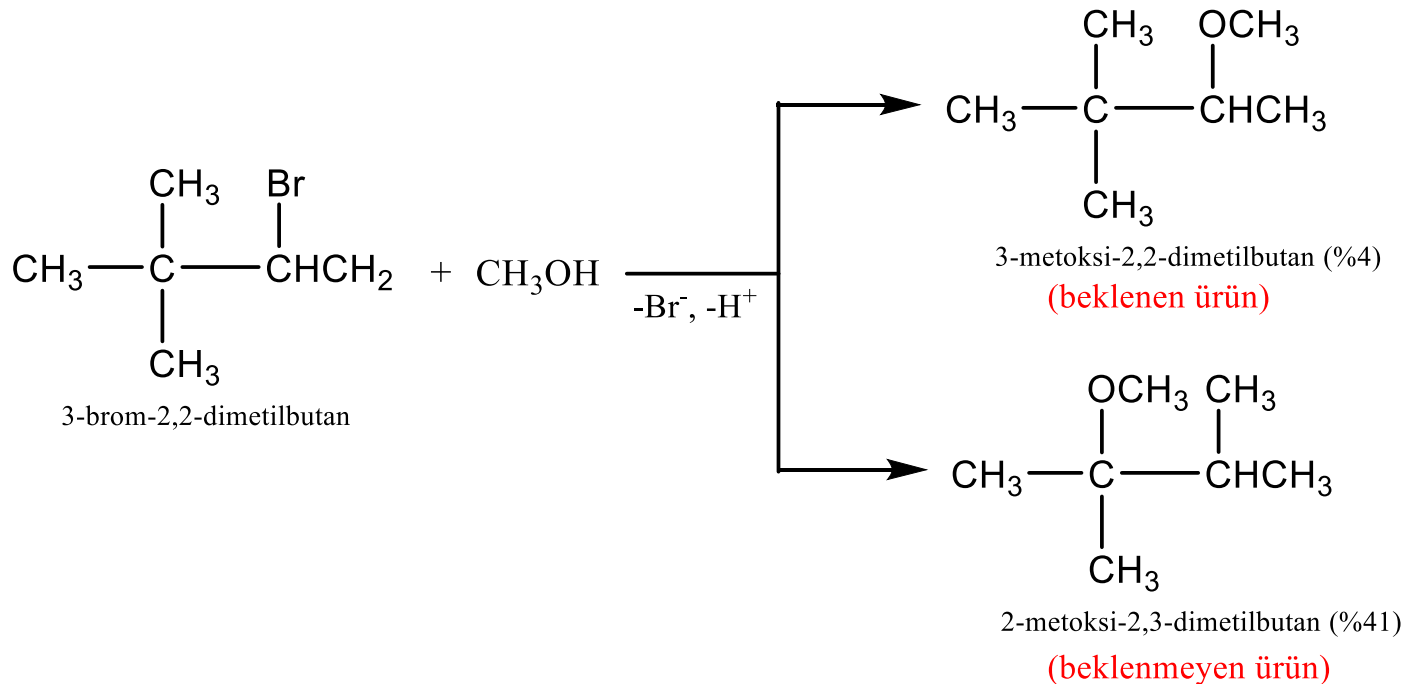


*Hidrür (H<sup>-</sup>) kayması:*



# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

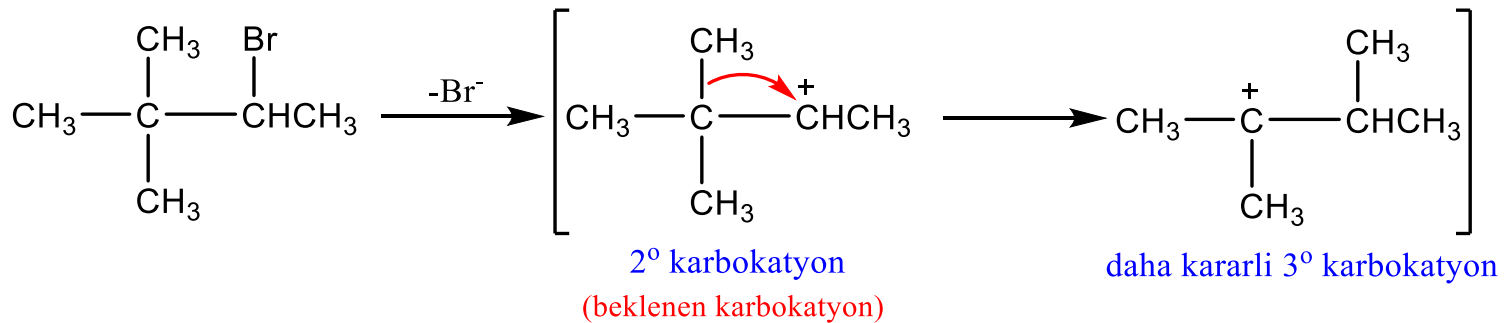
- Düzenlenmenin olduğu tepkimelere örnek olarak, 3-brom-2,2-dimetilbutan'ın metanol ile solvoliz tepkimesi verilebilir.





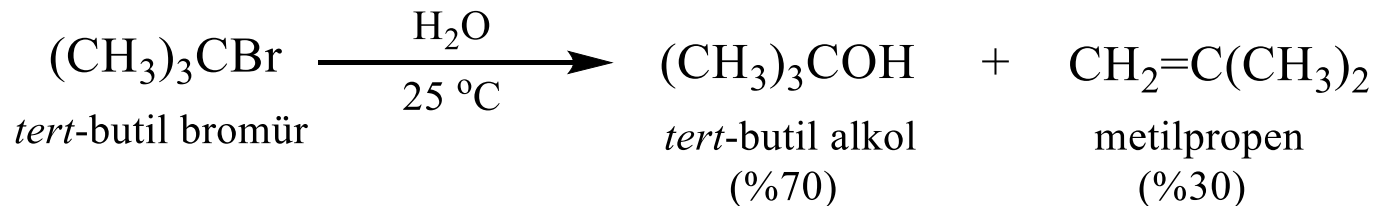
# S<sub>N</sub>1 Tepkimesi

- Bu tepkimede beklenen yerdeğiştirme ürünü %4, düzenlenmiş yapıdaki ürün (**beklenmeyen ürün**) ise daha büyük oranda (%41) oluşmuştur.
- Bunun nedeni, düzenlenme sonucu oluşan karbokatyonun (3°) daha kararlı olması ve tepkime ortamında daha büyük oranda bulunmasındandır.



# Ayrılma Tepkimeleri

- Alkil halojenürlerin önemli bir tepkimesi de **ayrılma (eliminasyon)** tepkimesidir. Daha önce de ifade edildiği gibi, yerdeğiştirme ve ayrılma tepkimeleri yarışan tepkimelerdir.
- Ayrılma tepkimesinin ürünü bir alkendir.
- *tert*-Butil bromürün su ile hidrolizinde metilpropen **ayrılma ürünü olarak** %30 oranında oluşmaktadır.



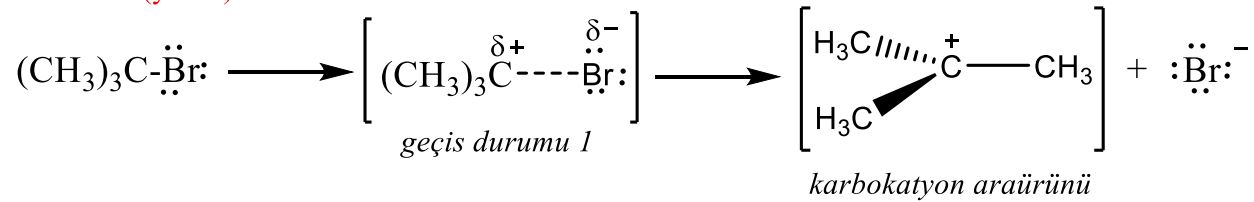
# E1 Tepkimesi

- Başlıca iki tür ayrılma tepkimesi vardır.
- Bunlar:
  - a) E1 Tepkimesi
  - b) E2 Tepkimesi
- E1 monomoleküler eliminasyon demektir.
- E1 tepkime mekanizması  $S_N1$  tepkime mekanizmasına oldukça benzemektedir. Her iki tepkimede de birinci adımda, karbon-halojen bağının heterolizi ile karbokatyon araürünü oluşmaktadır.
- Yüksek enerjili, kararsız ve etkin bir araürün olan karbokatyon, sonraki adımda ya nükleofil ile birleşir ( $S_N1$  Tepkimesi) yada bir baza asidik proton vererek ayrılma tepkimesine uğrar (E1 Tepkimesi).

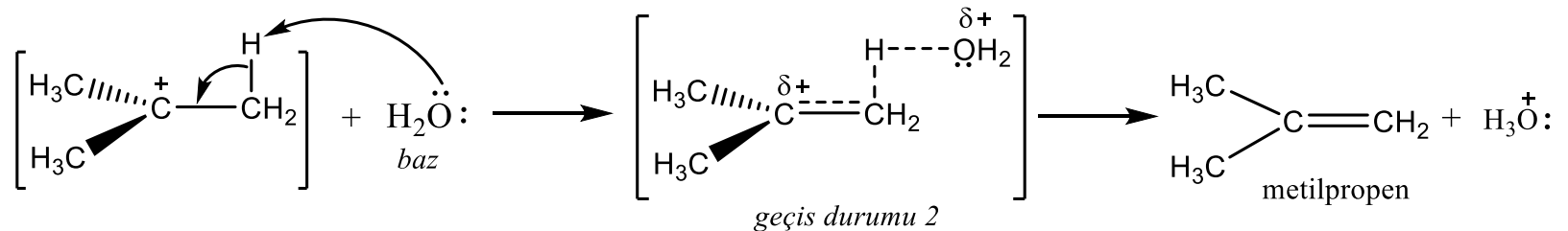
# E1 Tepkimesi

## ● E1 tepkime mekanizması:

Basamak 1 (yavaş):



Basamak 2 (hızlı):



# E1 Tepkimesi

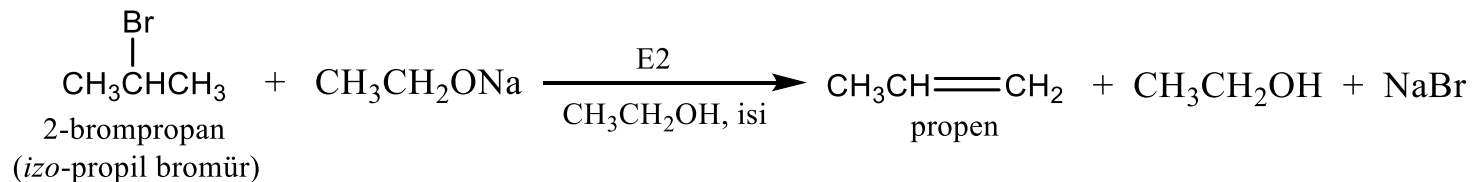
- $S_N1$  tepkimesine benzer şekilde, E1 tepkimesinde de tepkime hızı sadece alkil halojenürün derişimine bağlıdır ve **birince derece kinetiğe** sahiptir.
- Hız belirleyici basamakta oluşan geçiş durumu (**geçiş durumu 1**) sadece bir tanecik tarafından olduğundan E1 tepkimesi de  $S_N1$ 'de olduğu gibi, **monomoleküler** bir tepkimedir.

# E1 Tepkimesi

- E1 tepkimesi karbokasyon araürünü üzerinden yürüdüğünden 3° alkil halojenürler bu tepkimeyi **en hızlı** ve 2° alkil halojenürler daha yavaş verir.
- 1° alkil halojenürler ve metil halojenürler kararlı karbokasyon oluşturmamadıklarından E1 tepkimesi vermezler.
- Alkil halojenürlerin E1 tepkimeleri, S<sub>N</sub>1 tepkimeleriyle aynı şartlarda (**polar çözücü, zayıf baz, düşük sıcaklık vb**) meydana gelir.

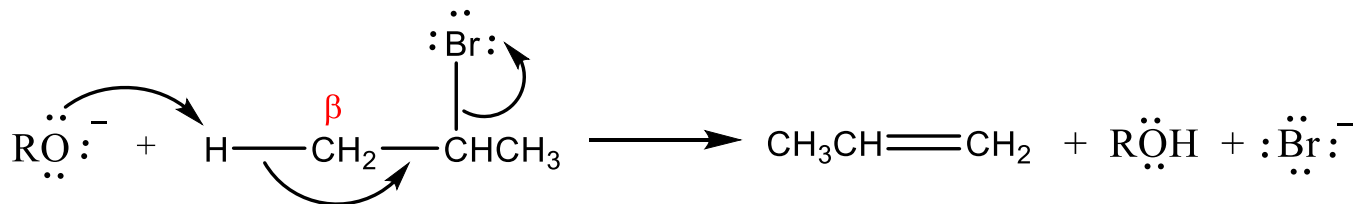
# E2 Tepkimesi

- Alkil halojenürlerin en gözde ayrılma tepkimesi E2 tepkimesidir.
- E2 tepkimesi E1 tepkimesinden farklı olarak **güçlü bazlar** ( $\text{OH}^-$  ve  $\text{OR}^-$  gibi) varlığında ve **yüksek sıcaklıkta** meydana gelir.
- 2-Brompropanın etanol içinde sodyum etoksit ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ ) ile olan tepkimesi tipik bir E2 tepkimesidir.



# E2 Tepkimesi

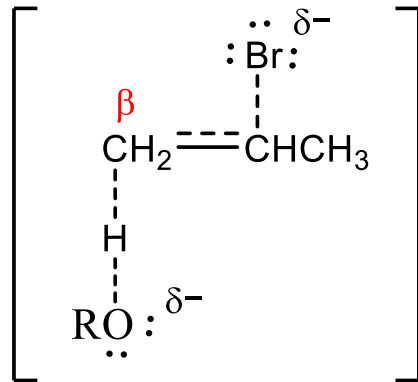
- E2 tepkimesi, S<sub>N</sub>2 tepkimesinde olduğu gibi bir basamakta ve bir geçiş hali üzerinden meydana gelir.
- Baz, asidik β-hidrojenine atak yapar ve halojenle birlikte molekülden ayrılarak eliminasyon ürünü alken oluşur.





# E2 Tepkimesi

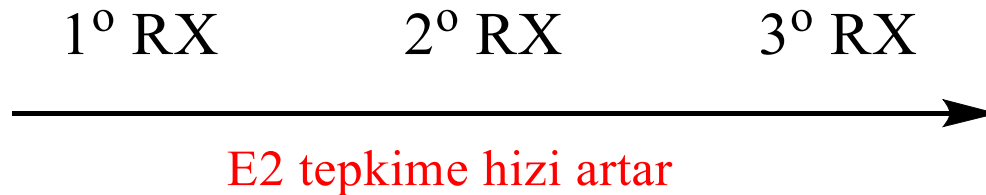
- Tek basamakta yürüyen E2 tepkimesinde oluşan **geçiş durumu** aşağıda gösterilmiştir.



*E2 geçiş hali*

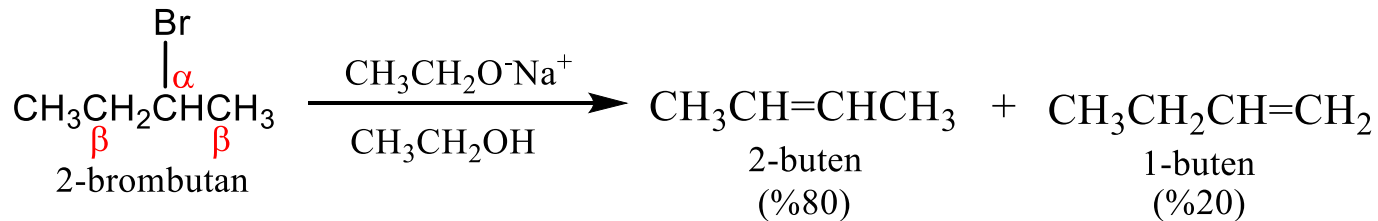
# E2 Tepkimesi

- E2 tepkimesinde, E1 tepkimesinde olduğu gibi 3° alkil halojenürler en hızlı, 1° alkil halojenürler ise en yavaş tepkime verir.



# E2 Tepkimesi

- Genellikle E1 ve E2 tepkimeleri **beta( $\beta$ ) eliminasyonları** olarak bilinirler. Bu terim, tepkimedeki asidik bir  $\beta$ -hidrojeni kaybedildiğini belirtir.
- Birden fazla farklı  $\beta$ -hidrojeni bulunduran bir alkil halojenürün ayrılma tepkimesinde birden çok alken ürünü oluşabilir.
- Örneğin 2-brombutanın E2 şartlarındaki tepkimesinde, iki alken ürünü oluşur.



# E2 Tepkimesi

- 1875 yılında Rus kimyacı Alexander Saytzeff: **ayrılma tepkimelerinde, en çok dallanmış alken daha fazla oluşur** kuralını ortaya koydu (Saytzeff Kuralı).
- Buna göre, çift bağ karbonlarında daha fazla sübstitüent (hidrojen yerine geçen atom yada grup) bulunduran alkenler, daha az sayıda sübstitüent bulunduran alkenlere göre daha fazla oluşur.
- Bundan dolayı, 2-brombutanın ayrılma tepkimesinde 2-buten daha fazla oranda (%80) oluşmaktadır.

# E2 Tepkimesi

- Daha fazla sübstitüe alkenlerin daha az sübstitüe olanlara göre daha kararlı oldukları, deneysel çalışmalarla da ortaya konulmuştur.
- Bu yüzden ayrılma tepkimeleri, daha kararlı alkeni verir.

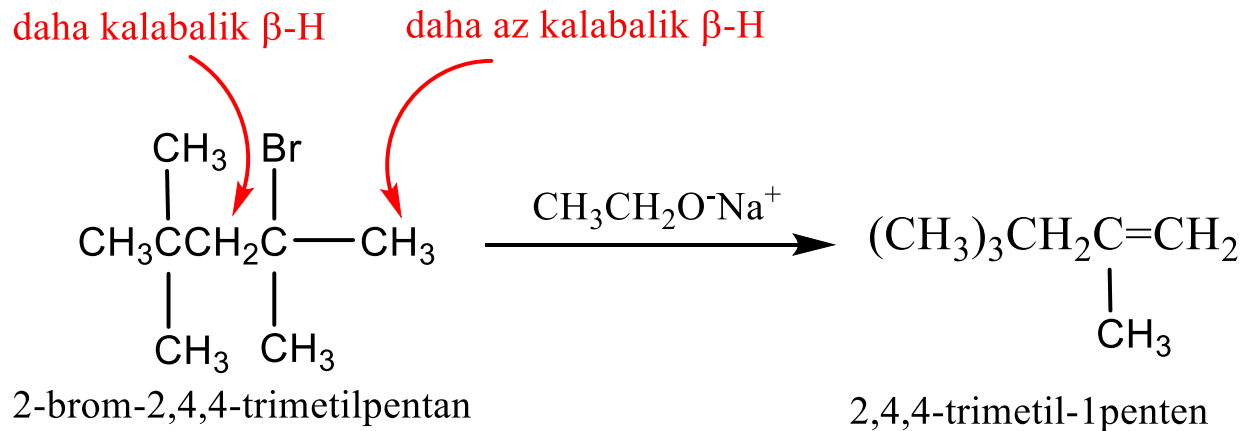


# E2 Tepkimesi

- Alkil halojenürlerin ayrılma tepkimeleri, çoğu zaman Saytzeff kuralına uyar. Ancak bazı durumlarda daha az dallanmış yani daha az kararlı alken ana ürün (daha baskın ürün) olarak oluşabilir.
- Bu ürüne **Hofmann Ürünü** (Alman kimyacı August W. von Hofmann'ın anısına) denir.
- Hofmann ürünü, hacimli bir baz kullanıldığında, ayrılan grubu çevreleyen gruplar hacimce büyük olduğunda yada ayrılan grubun kendisi büyük ve hacimli olduğunda öncelikli olarak oluşur.

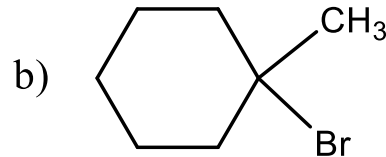
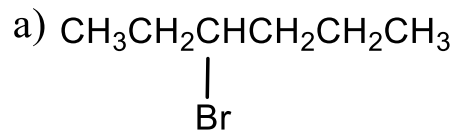
# E2 Tepkimesi

- Örneğin, 2-brom-2,4,4-trimetilpentan'ın E2 tepkimesi, daha az kararlı alkenin (2,4,4-trimetil-1-penten) oluşumu ile sonuçlanır.

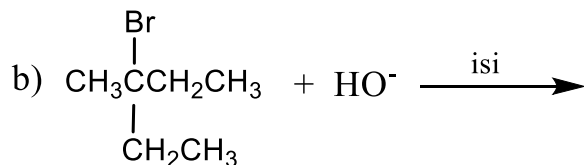
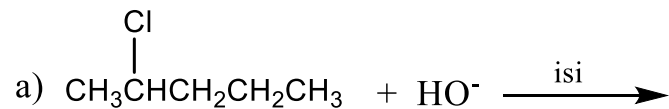


# E2 Tepkimesi

- **Soru:** aşağıdaki moleküllerde  $\beta$ -karbonlarını ve hidrojenlerini daire içine alarak gösteriniz. Ayrıca, her bir yapıda kaç tür  $\beta$ -hidrojeni olduğunu belirtiniz.



- **Soru:** Aşağıdaki ayrılma tepkimelerinde, olası tüm alken ürünlerinin formüllerini gösteriniz.





# Yerdeğiştirme ve Ayrılma Tepkimelerini Etkileyen Faktörler

- Bu ünitenin başında yerdeğiştirme ve ayrılma tepkimelerinin **yarışan tepkimeler** olduğu ifade edilmişti.
- Bir alkil halojenür aynı tepkime kabında **yerdeğiştirme**, **ayrılma** ve **düzenlenme** tepkimelerinin hepsini birden verebilir ve bu durumda çok sayıda ürünün bir karışımı oluşabilir.
- Buna karşılık kimyacı, belli bir yere kadar, reaktifleri ve tepkime koşullarını uygun seğerek tepkime ürünlerini kontrol altında tutabilir.

# Yerdeğiştirme ve Ayrılma Tepkimelerini Etkileyen Faktörler

- Yerdeğiştirme ve ayrılma tepkimelerini etkileyen faktörler şunlardır:
  1. Alkil halojenürün yapısı
  2. Nükleofil ve bazın niteliđi
  3. Çözücünün niteliđi
  4. Nükleofil ve bazın derişimi
  5. Sıcaklık