

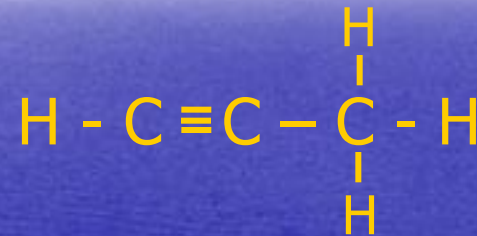


Organik Kimya Alkínler

Prof Dr Arif ALTINTAŞ

Alkinler (Asetilenler)

- Genel formülleri C_nH_{2n-2} şeklinde olan ve C atomları arasında en az bir tane 3 lü bağ bulunan bileşiklerdir.



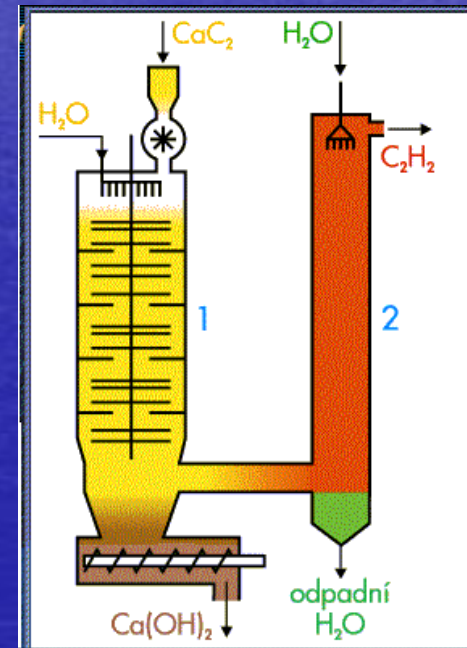
- Bu bileşiklere, moleküllerindeki üçlü bağ içermeleri ve sadece karbon ve hidrojenden oluşmalarından ötürü **doymamış hidrokarbon** da denir
- Bazı tepkimeleri alkenlerinkine benzer:
 - Katılma ve yükseltgenme
 - Bazı tepkimeler ise alkinlere özeldir.
- En küçük üyesi 2 karbonludur:
 C_2H_2 **Etin** (Asetilen)



Etin	C_2H_2
Propin	C_3H_4
Butin	C_4H_6
Pentin	C_5H_8

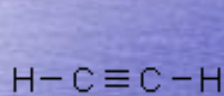
Asetilen

- Endüstride çok önemli bir maddedir.
 - Birçok önemli bileşiğin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır.
- Asetilen çok ucuz hammaddelerden elde edilebilir.
 - Kireç ve kok kömüründen elde edilebilir.
 - Metanın (doğal gaz), çok kısa bir süreyle, çok yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla da elde edilebilir.
- Asetilen oda sıcaklığında renksiz bir gaz olup; kararsızdır. Küçük bir etkiyle patlar ve element halinde karbon ve hidrojeni meydana getirir.
- Asetilen yüksek basınç altında çok kolay patlar.
- Sıvı haldeyken (kn:-84°C) çok dikkatli kullanılmalıdır.
- Asetilenin yüksek miktarlarda, 30 atm basınca kadar korunmasını sağlayan özel teknikler geliştirilmiştir.
 - Örneğin su buharı veya azotla asetilen seyreltilebilir.
- Yandığı zaman dışarıya büyük miktarda ısı çıkarır (317kcal/mol)
 - Bu özelliğinden dolayı kaynak işlerinde kullanılır.
 - Kaynakçılıkta kullanıldığında 300 atm'de silindirler içerisinde asetonda çözülmüş olarak saklanır.

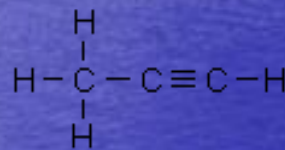


Alkinlerin Adlandırılması

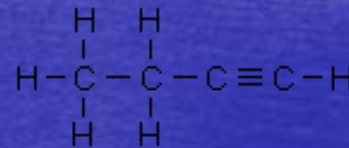
- Spesifik adının sonuna çift bağı konumuna göre **in** eklenir.
 - Üçlü bağı kapsayan en uzun zincir bulunur,
 - **-an** son eki **-in** e dönüştürülür,
 - Üçlü bağına yakın taraftan karbonlar numaralandırılır,
 - Dal ve sübstitüentlerin pozisyonları bu numaralar kullanılarak belirlenir.



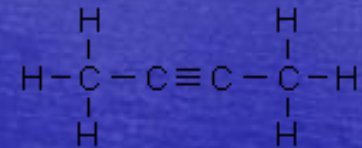
Etin



1-propin



1-butin



2-butin

- Genel olarak çok reaktif bileşiklerdir.
 - Tipik olarak reaksiyonlar H ve halojen eklenmesini kapsar.
- **Etin** - meşaleler için kaynak yakıttır, yanma ile büyük miktarda ısı üretir
 - alev ısı 3000 °C nin üzerindedir
- Alkinlerin R-C≡C-H şeklinde olanlarına **uç alkinler** denir.
- Alkinler ayrıca asetilen türevleri olarak da adlandırılabilir.

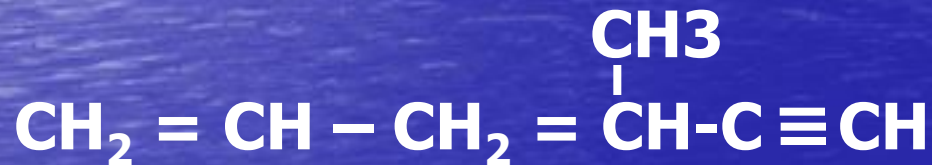
Alkinlerin Adlandırılması

$\text{H-C}\equiv\text{C-H}$	Etin	Asetilen
$\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_3$	Propin	Metilasetilen
$\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	1-Bütün	Etilasetilen
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	2-Bütün	Dimetilasetilen
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH (CH}_3)_2$	4-Metil-2-Pentin	Metilizopropilasetilen
$\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-H}$	2,3-Bütadin	Diasetilen
$\text{CH}_2\text{=CH-C}\equiv\text{C-H}$	1-Büten-3-in	Vinilasetilen
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$	Difeniletin	Difenilasetilen

Diğer Fonksiyonel Gruplar

- Eter (R-O-R) veya halojenürler dışında kalan bütün fonksiyonel gruplar alkinlere göre önceliğe sahiptir.

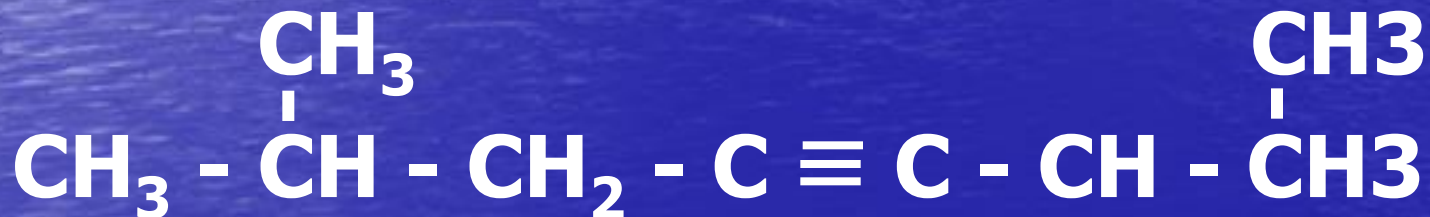
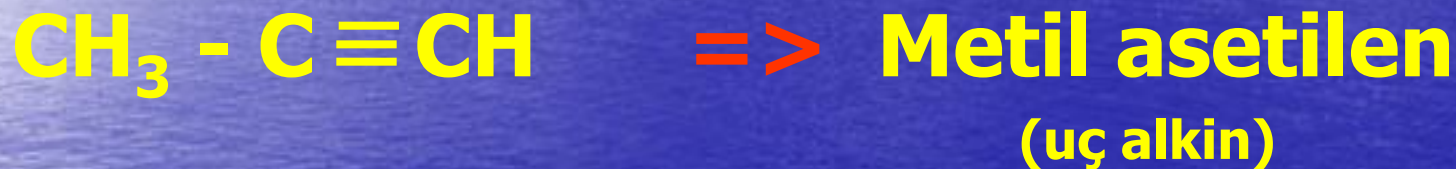
Örnek:



4-metil-1-hekzen-5-in
4-metilhekz-1-en-5-in

Yaygın adlar

- Substitüe olmuş bir asetilen gibi adlandırmak:



İzobutil-izopropil-asetilen (iç alkin)

Fiziksel Özellikler

- Apolar, suda çözünmez.
- Çoğu organik çözücüde çözünür.
- K.n. aynı büyüklükteki alkanlara yakındır.
- Yoğunluk suyunkinden az.
- 4 karbonlu alkinlerden daha küçük alkinler oda sıcaklığında gaz halindedir.

=>

Alkinlerin Asitliđi

- Uç alkinler, $R-C^{\circ}C-H$, diğer hidrokarbonlardan daha asidiktirler.
- Asetileni asetilid anyonuna dönüştürmek için baz olarak amid (NH_2^-) kullanılır. OH^- veya RO^- kullanılamaz.
- Daha fazla *s* karakteri nedeniyle anyondaki elektron çifti çekirdeğe daha çok yaklaşır. Böylelikle yüklerin ayrımı azaldığından anyon daha kararlı olur.

=>

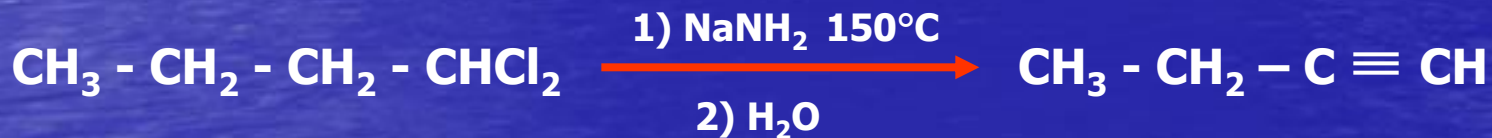
Ayrılma Tepkimesi Yoluyla Sentez

- Bir dihalojenürden 2 HX molekülü ayrılması bir alkin verir.
- İlk basamak (-HX) kolayca gerçekleşerek bir vinil halojenür oluşturur.
- İkinci basamak, vinil halojenürden HX ayrılması, çok kuvvetli baz ve yüksek sıcaklık gerektirir.

Sentez



- 200°C de erimis KOH veya KOH in alkol çözeltisi iç alkin verir.
- 150°C de Sodyum amid, NaNH₂, ve daha sonra su bir uç alkin verir.

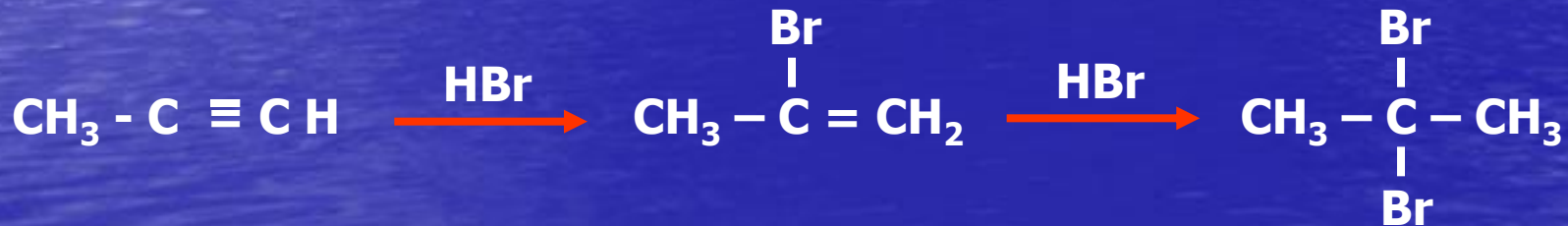


Halojen Katılması

- Cl_2 ve Br_2 alkinlere katılarak vinil dihalojenürler elde edilir, ürün **cis** ve **trans** izomerlerinin bir karışımıdır.
- Tepkimeyi dihalojenürde durdurmak zordur.

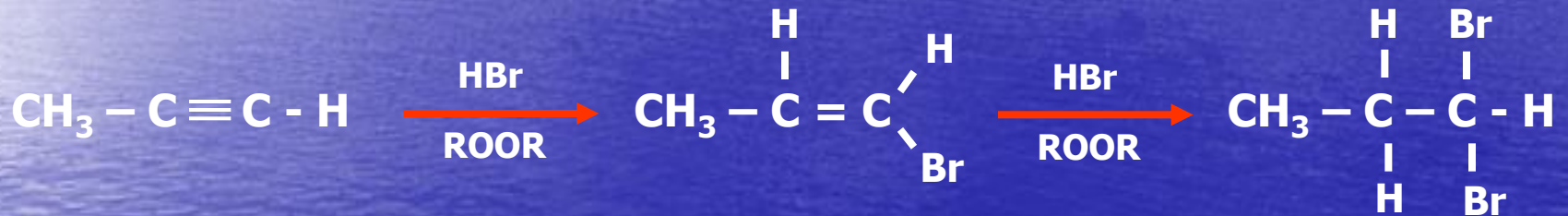
HX Katılması

- HCl, HBr, ve HI alkinlere katılarak vinil halojenürler verirler.
- Uç alkinler, Markovnikov ürünü verir.
- 2 mol HX eklendiğinde, ikiz (geminal) dihalojenür oluşur.



HBr ve Peroksitler

- Uç alkinlerle Anti-Markovnikov ürünü.

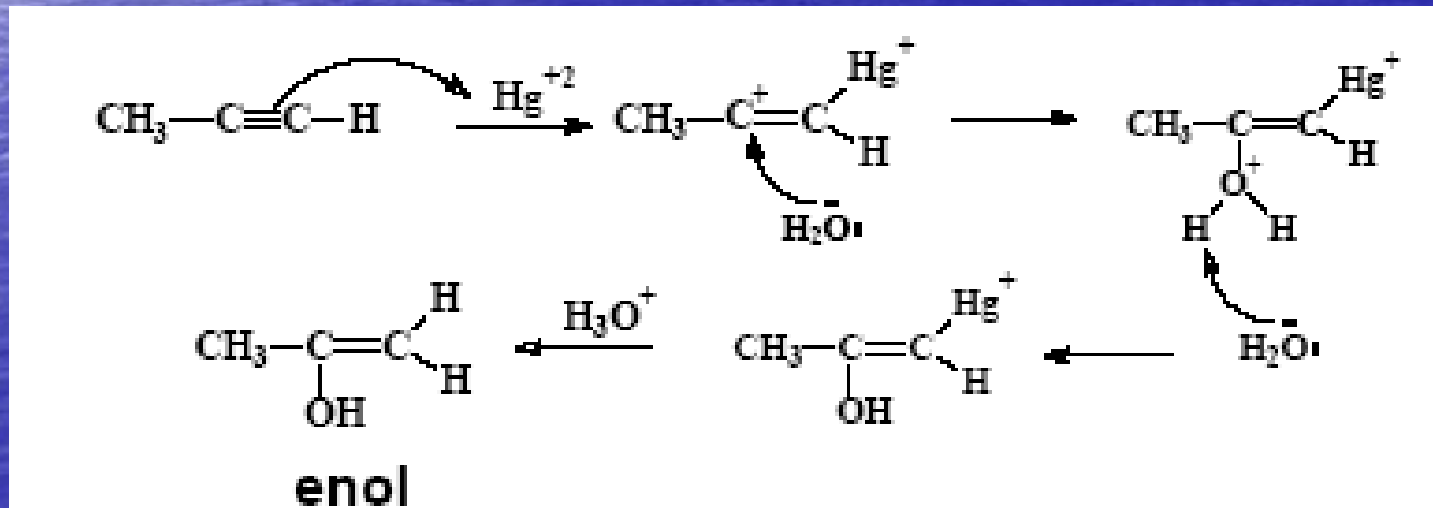


Alkinlerin Hidrasyonu

- Civa sülfat ve sulu sülfürik asit çözeltisi birlikte bir pi bağına Markovnikov oryantasyonunda H-OH katar, bir vinil alkol (enol) oluşur ve daha sonra ketona dönüşür.
- Hidroborasyon-yükseltgenmesi anti-Markovnikov oryantasyonunda H-OH katar, ve daha sonra bir aldehit oluşur.

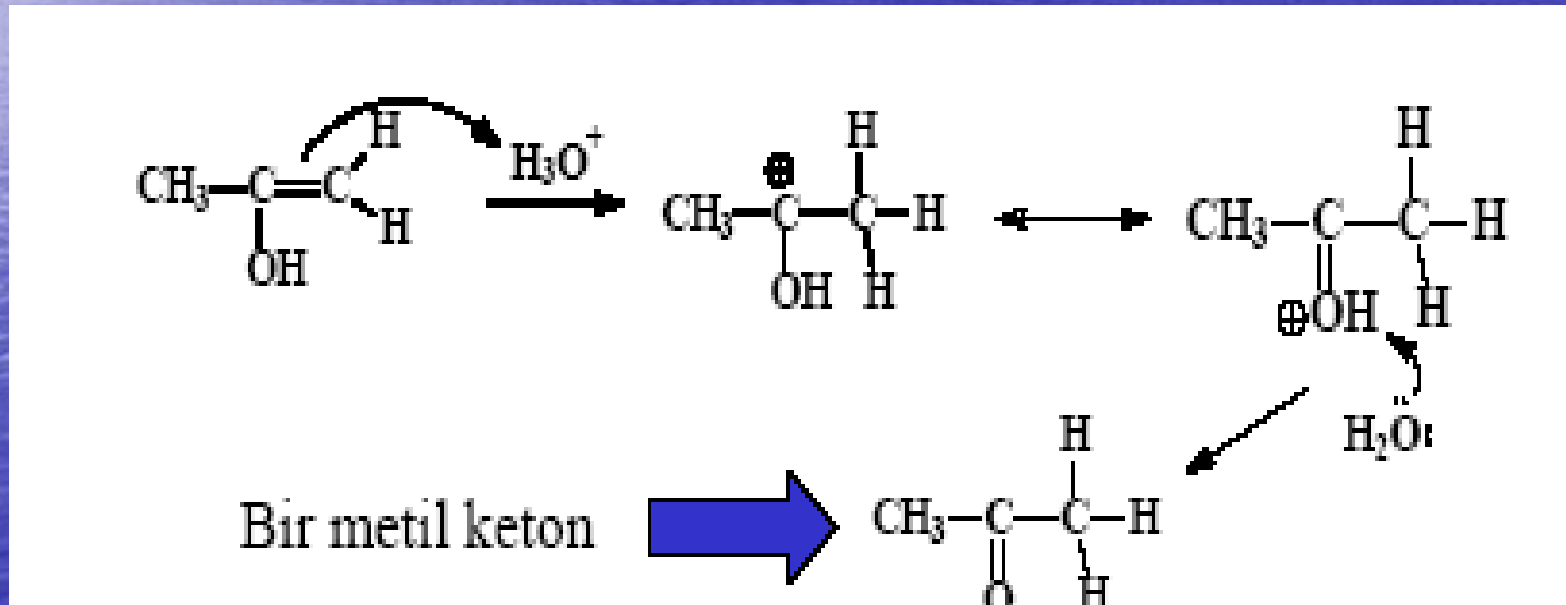
Mekanizma

- Civa (Hg^{2+}) iyonu elektrofildir.
- Vinil karbokatyonu en çok sübstitüe olmuş C üzerinde oluşur.
- Su nükleofildir.



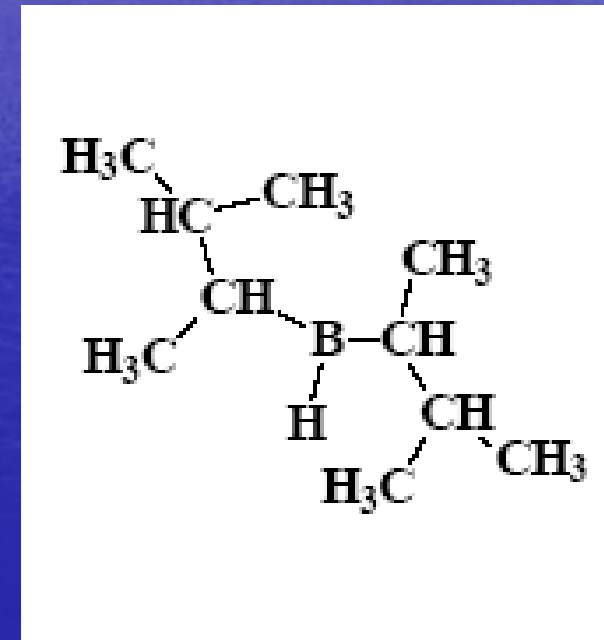
Enol - Keto Değişimi (Asit içinde)

- H⁺ iyonu C=C bağına eklenir.
- enolün OH inden H⁺ kopar.



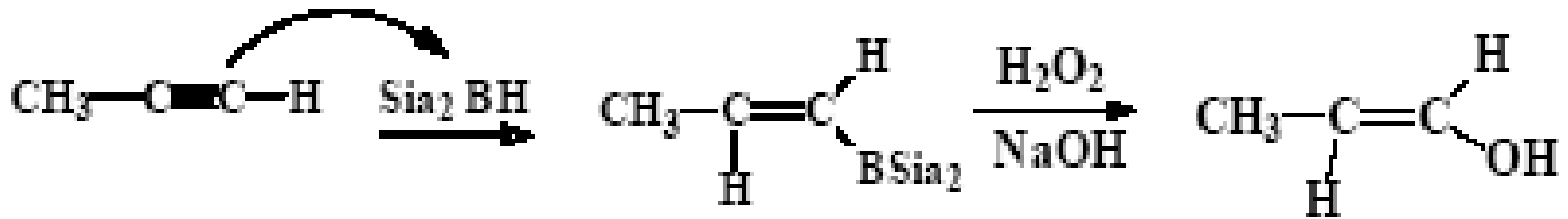
Hidroboryasyon Reaktifi

- Di(sekonder izoamil)boran = disiamil-boran.
- Büyük, dallanmış yapıya sahip reaktif en az sterik engelli karbona eklenir.
- Sadece tek bir mol eklenebilir.



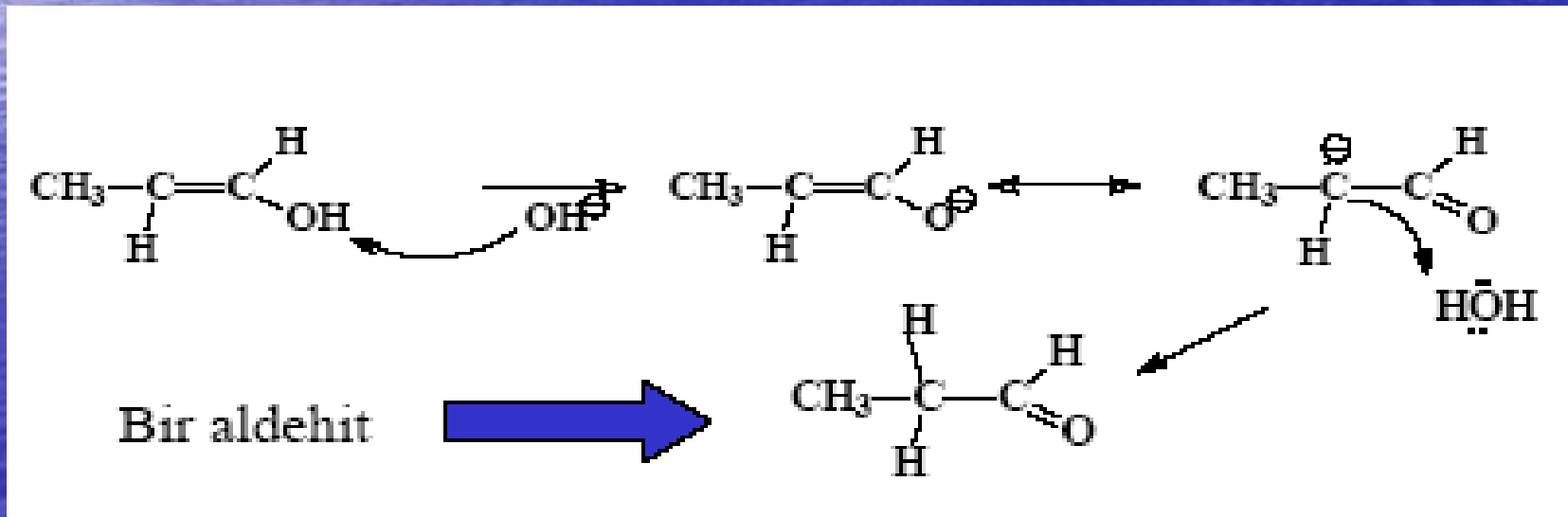
Hidroborasyon-Yükseltgenmesi

- B ve H üçlü bağa katılır.
- Bazik H₂O₂ ile tepkime enolü oluşturur.



Enol - Keto (Baz içinde)

- Enol ün OH inden H+ kopar.
- Sonra su komşu karbona H+ verir.

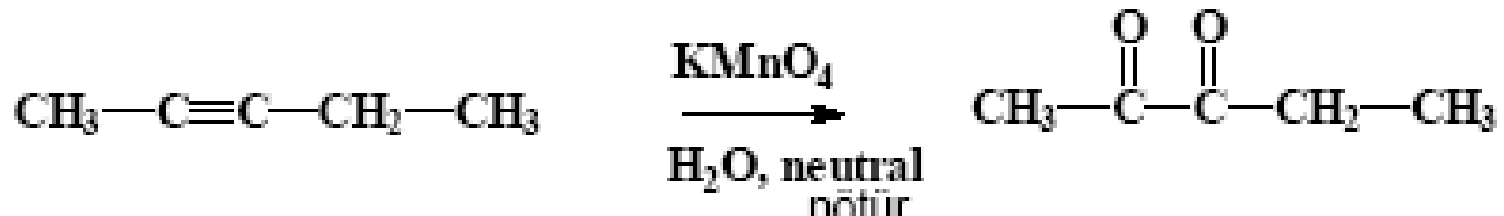


Alkinlerin Yükseltgenmesi

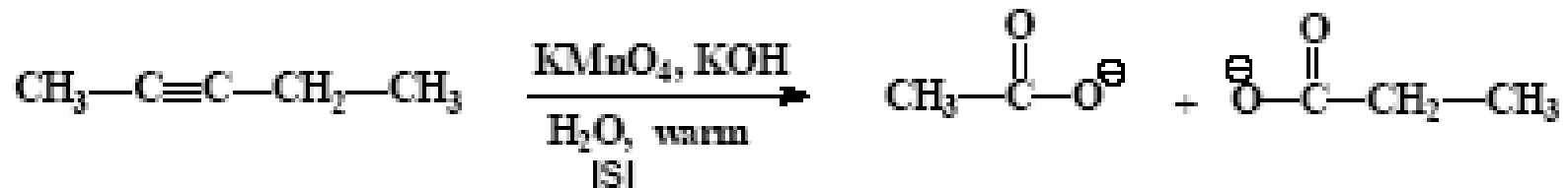
- Alkenlerin yükseltgenmesine benzer.
- Seyreltik, nötr çözeltide KMnO_4 alkinleri bir diketona yükseltger.
- Sıcak, bazik KMnO_4 üçlü bağı parçalar.
- Ozonoliz, ve takibeden hidroliz, üçlü
- bağı parçalar.

KMnO₄ ile Tepkime

- Hafif şartlarda, seyreltik, nötr çözelti

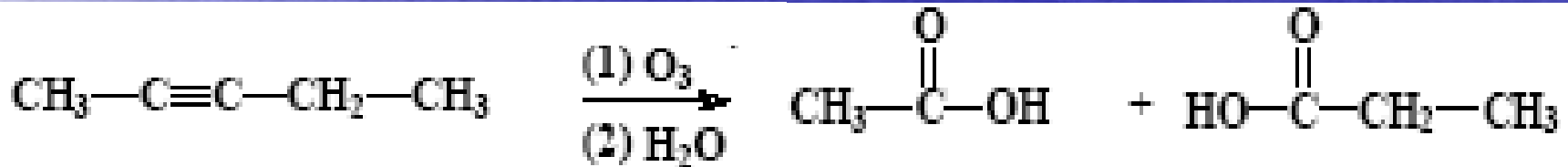


- Daha kuvvetli, sıcak, bazik

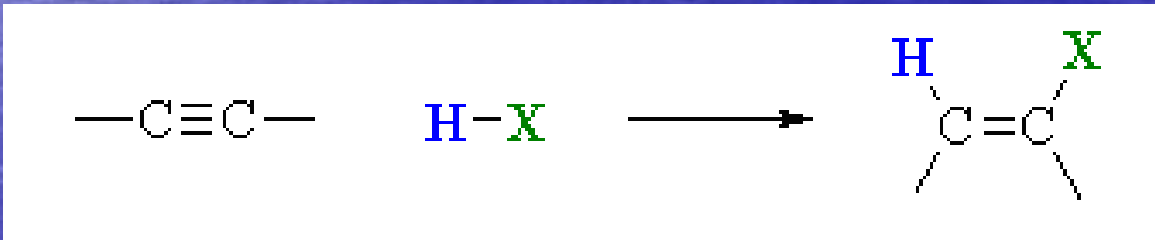
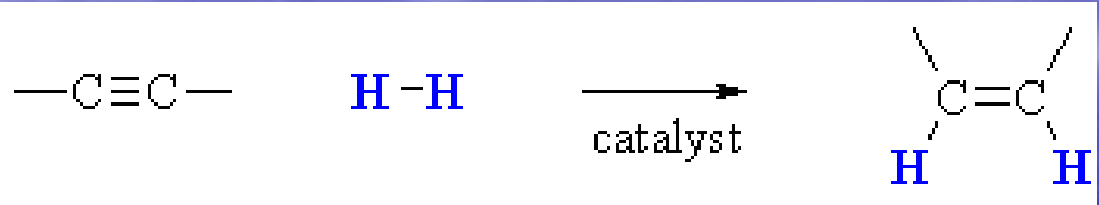


Ozonoliz

- Alkinlerin ozonolizi karboksilik asitleri oluşturur (alkenlerse aldehit ve keton verir).



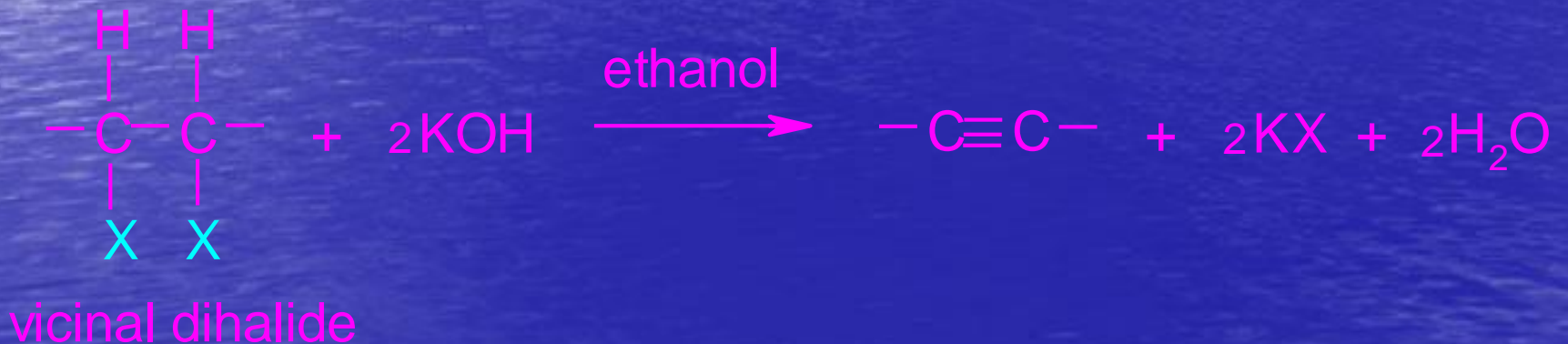
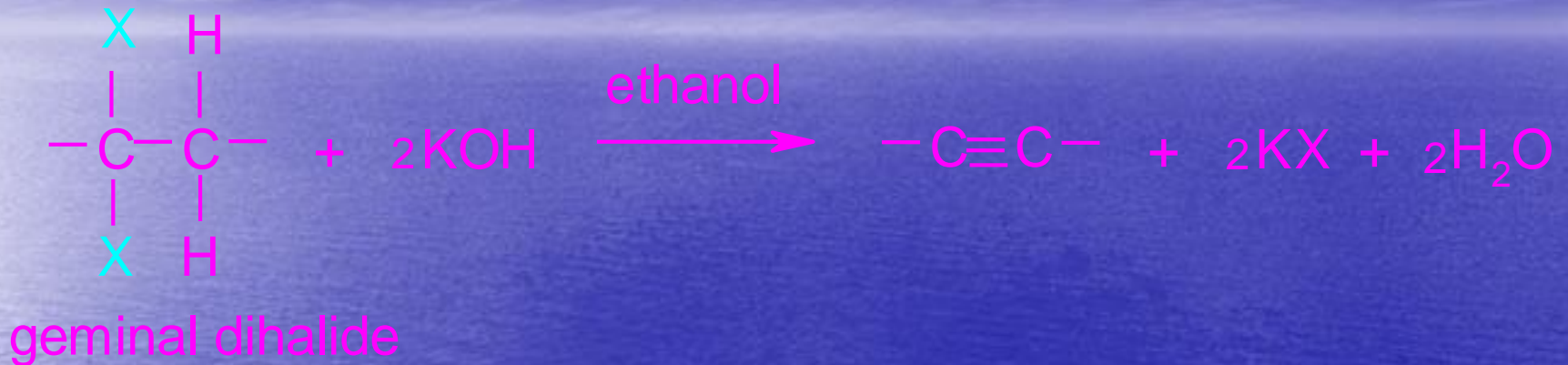
- Üçlü bağı bir moleküldeki pozisyonunun belirlenmesinde kullanılır..



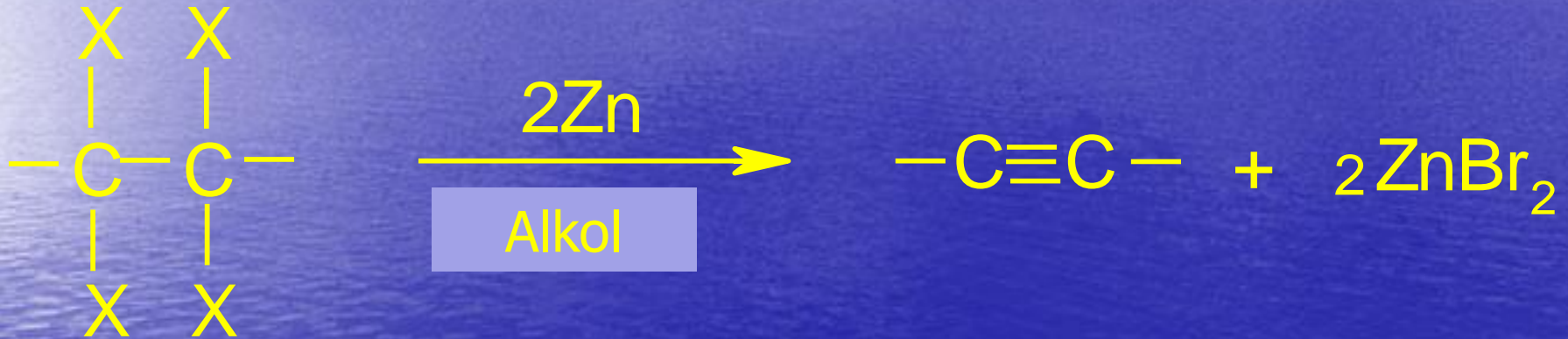
Alkinlerin hazırlanması

1. Alkil dihalidlerin dehidrohalojenasyonu
2. Tetrahalidlerin Dehalojenasyonu
3. Metal asetilidlerin alkil halidlerle Reaksiyonu

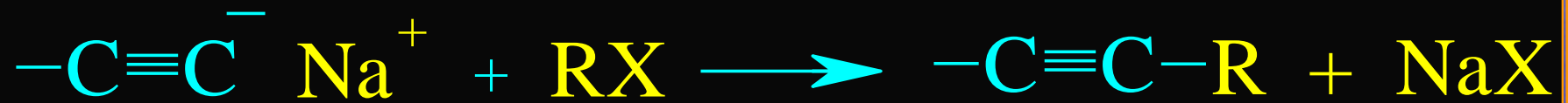
Alkil dihalidlerin Dehidrohalojenasyonu



Tetrahalidlerin Dehalojenasyonu



Metal asetilidlerin alkil halidler ile Reaksiyonu



1. 1-pentyne

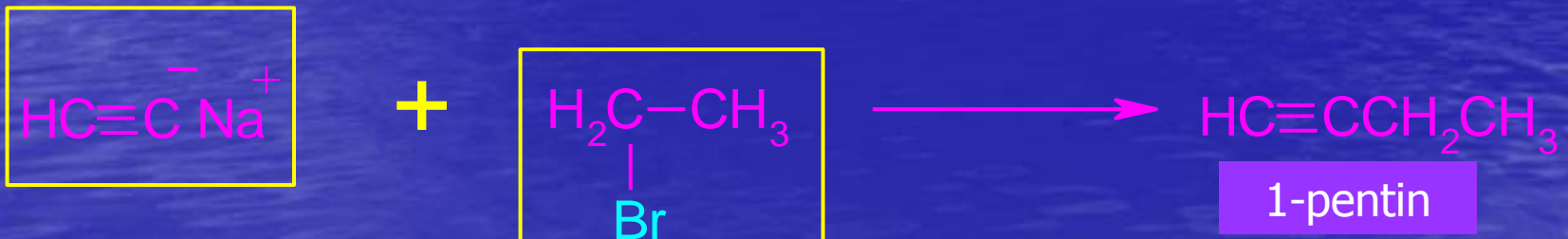
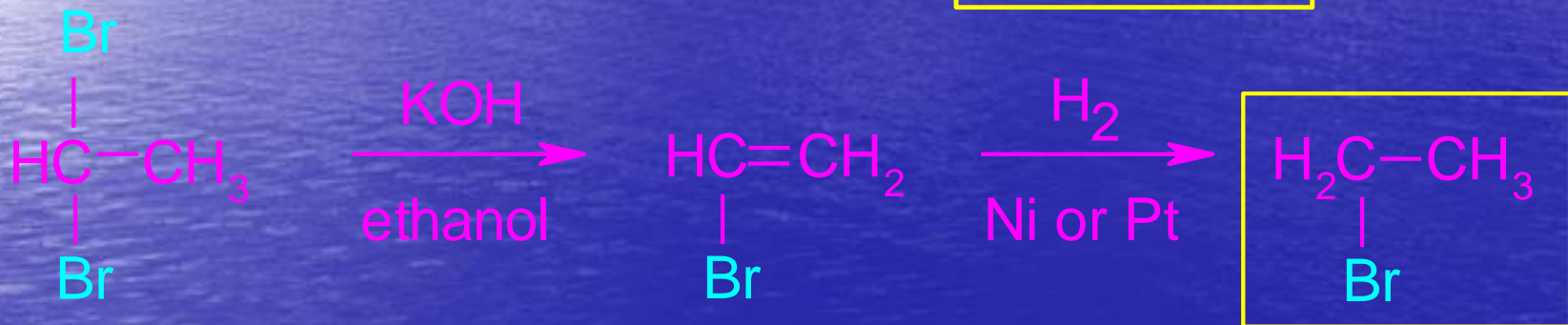
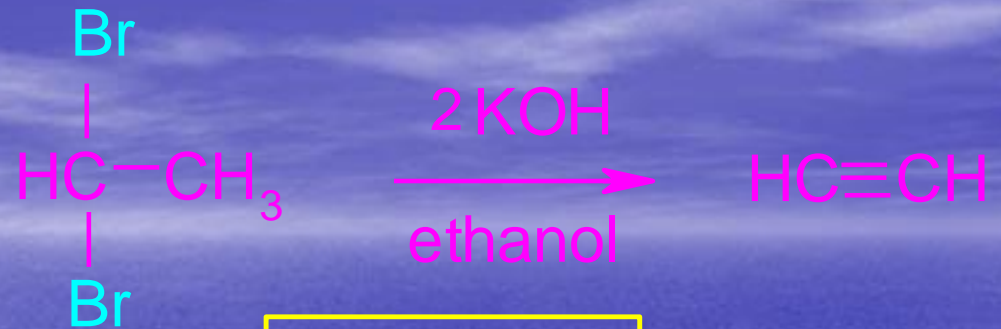
- 1-bromopropane
- 1,1-dibromopentane

2. 2-hekzin tetrahalide

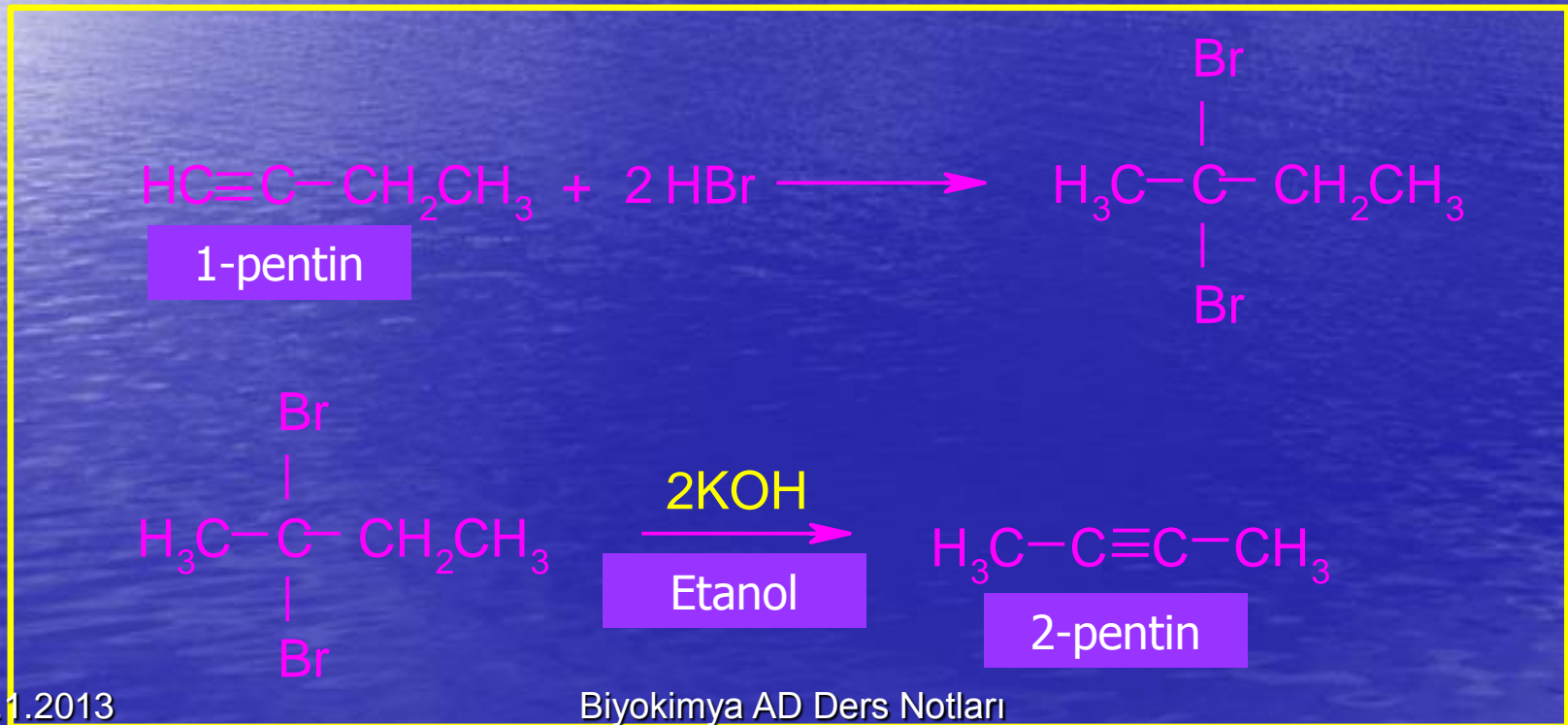
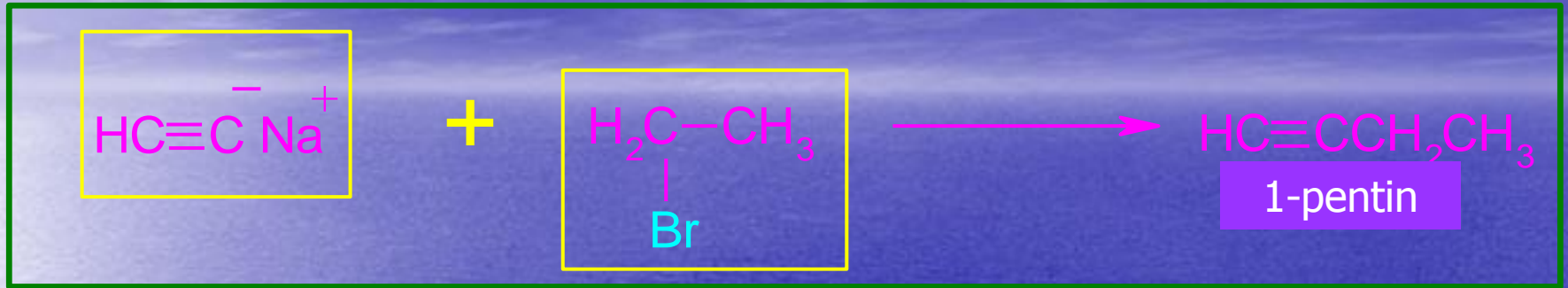
3. Etil dibromid

- 1-butin
- 2-butin

3. Etil dibromid



3. 2-butin etil dibromid

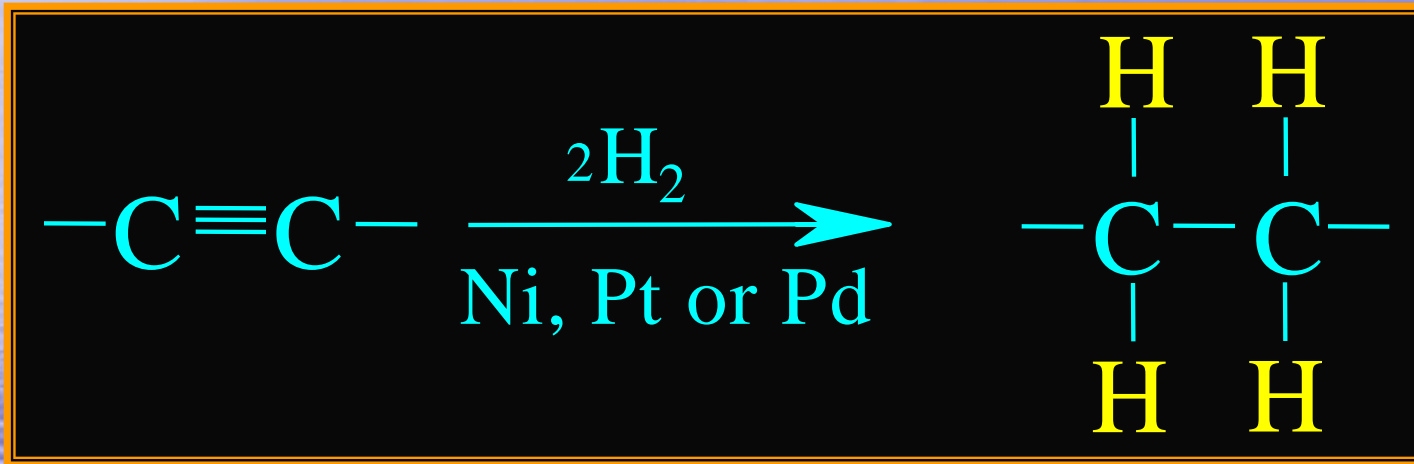


Alkinlerin Reaksiyonlari

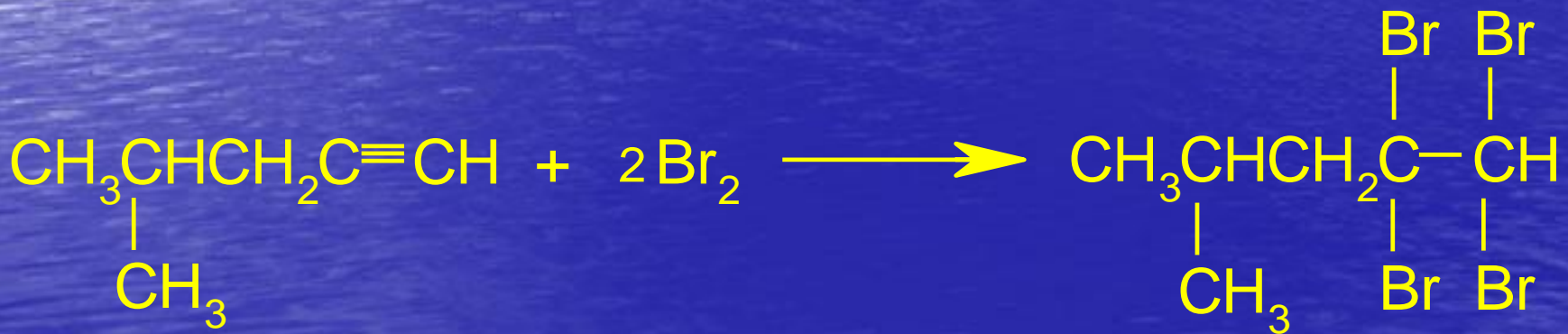
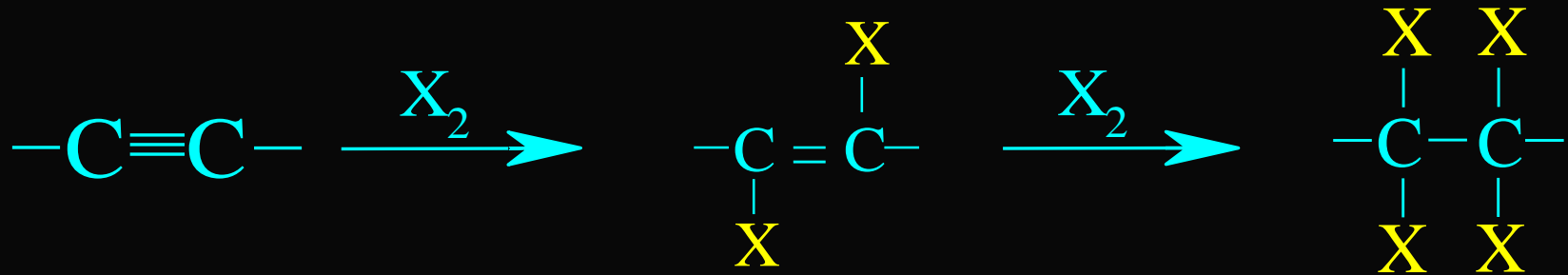
1. Alkin'in ek reaksiyonlari

- Hidrojenasyon reaksiyonu
- Halojenasyon reaksiyonu
- Hidrohalojenasyon reaksiyonu
- Hidrasyon reaksiyonu

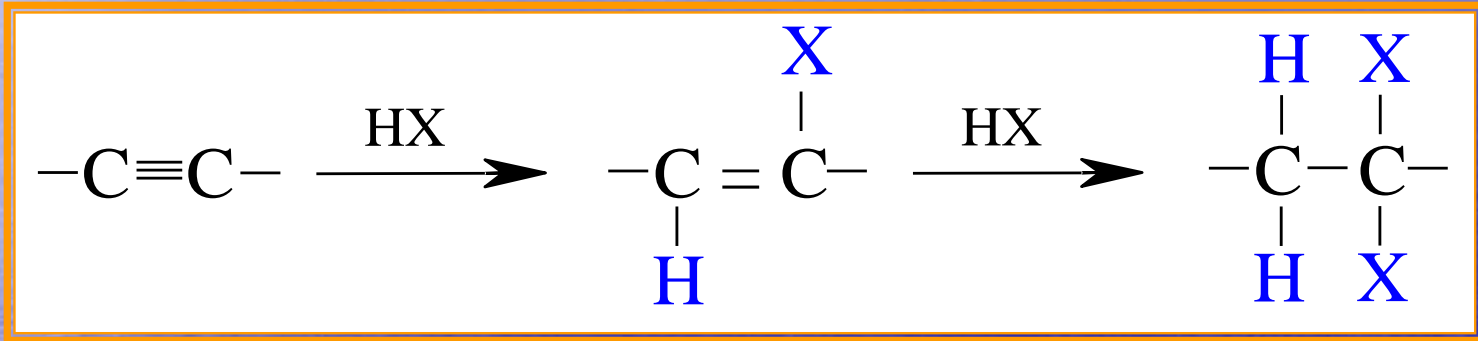
Hidrojenasyon reaksiyonu



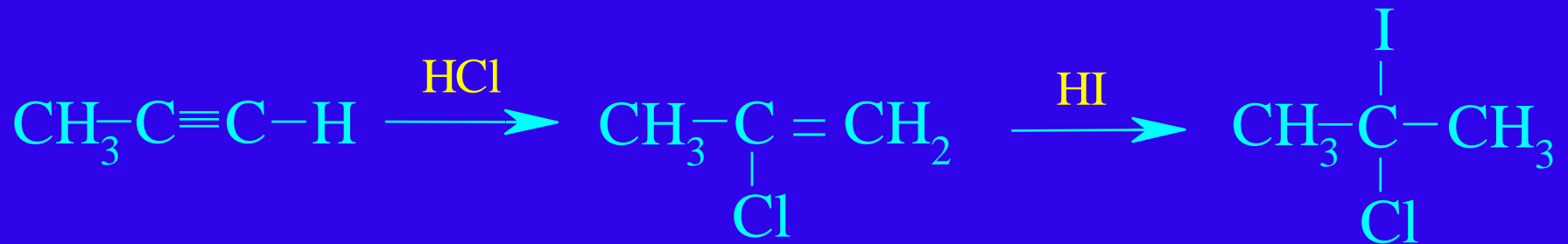
Halojenasyon reaksiyonu



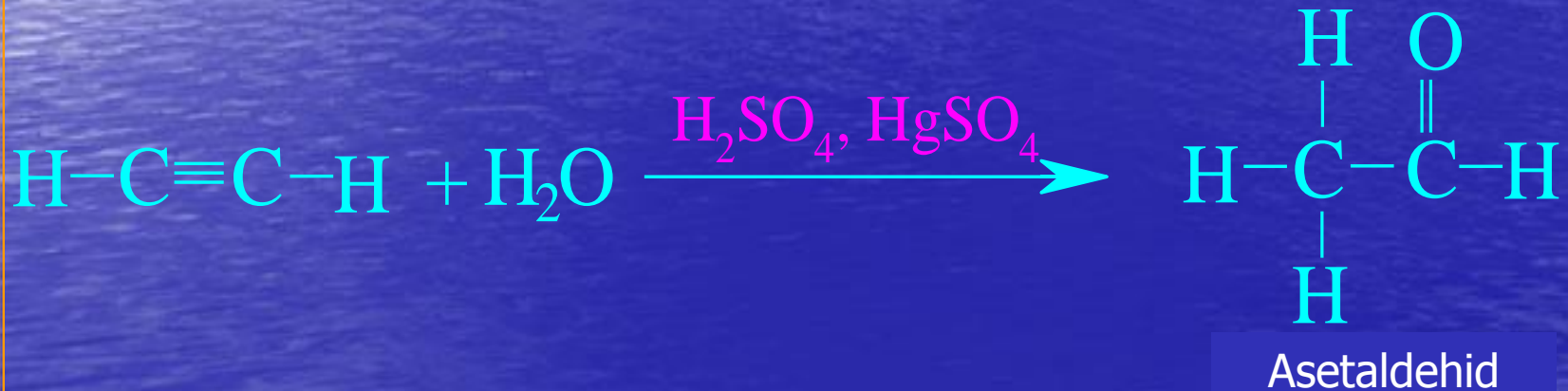
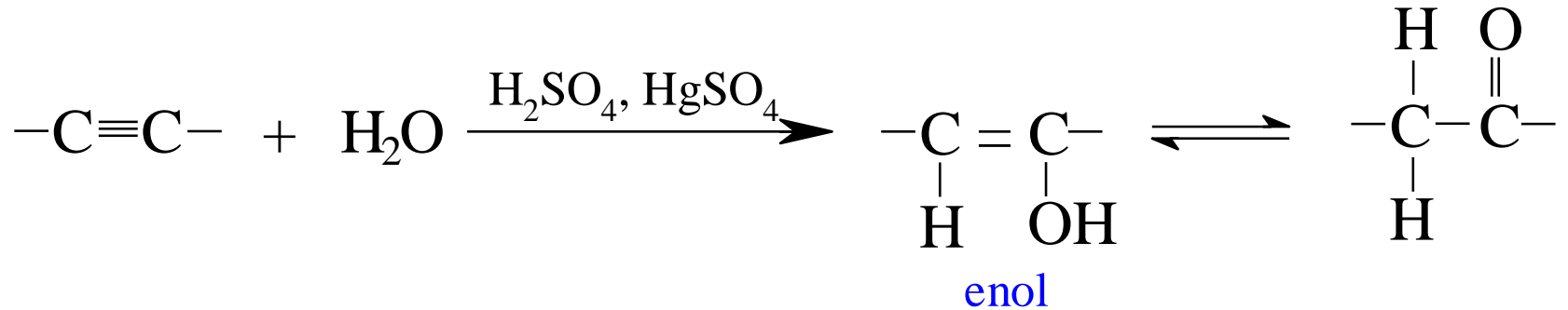
Hidrohalojenasyon reaksiyonu



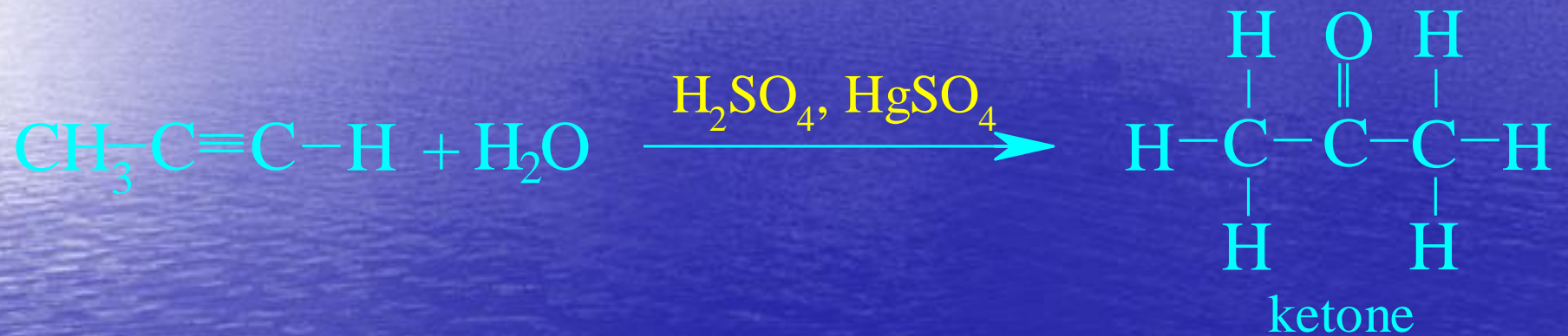
HX = HCl, HBr, HI



Hidrasyon reaksiyonu

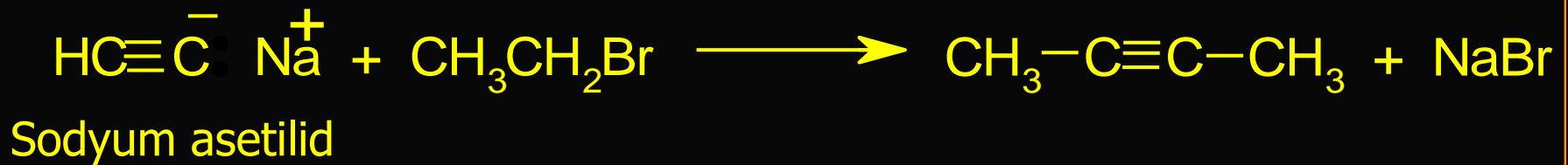
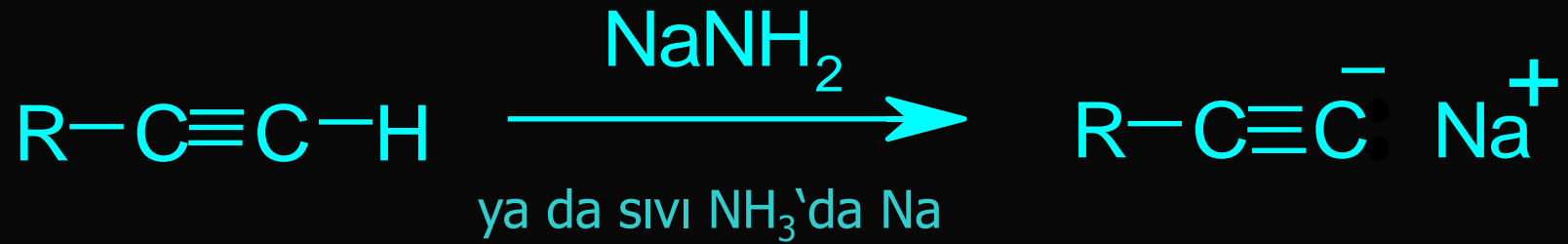


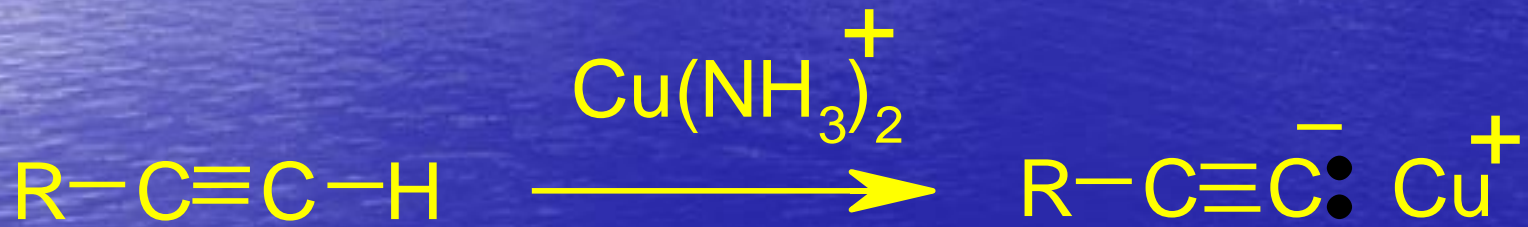
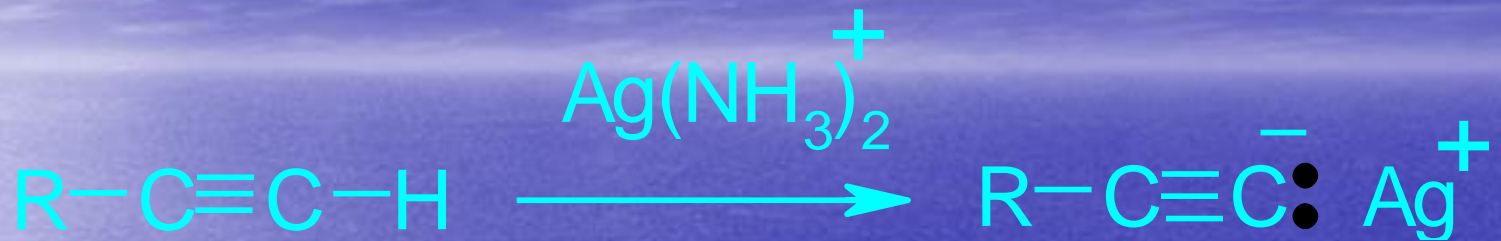
Hidrasyon reaksiyonu

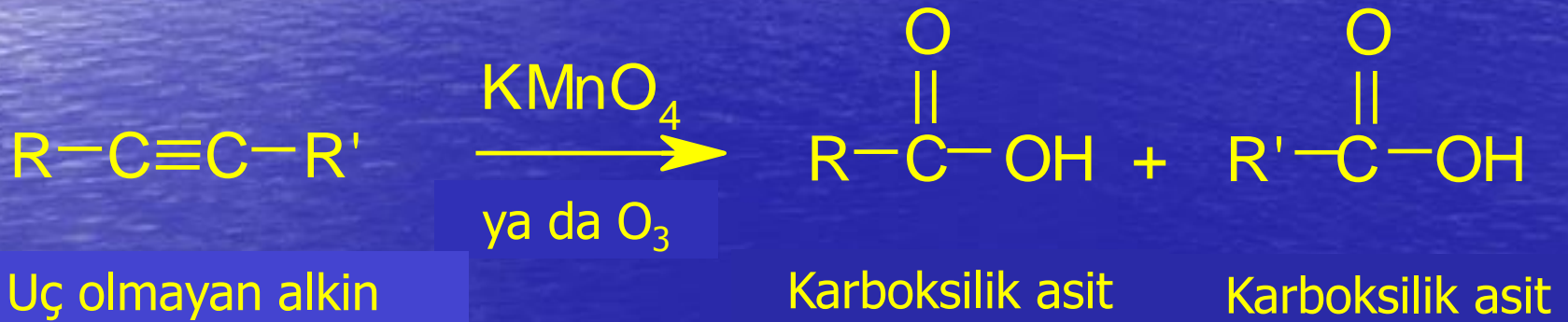
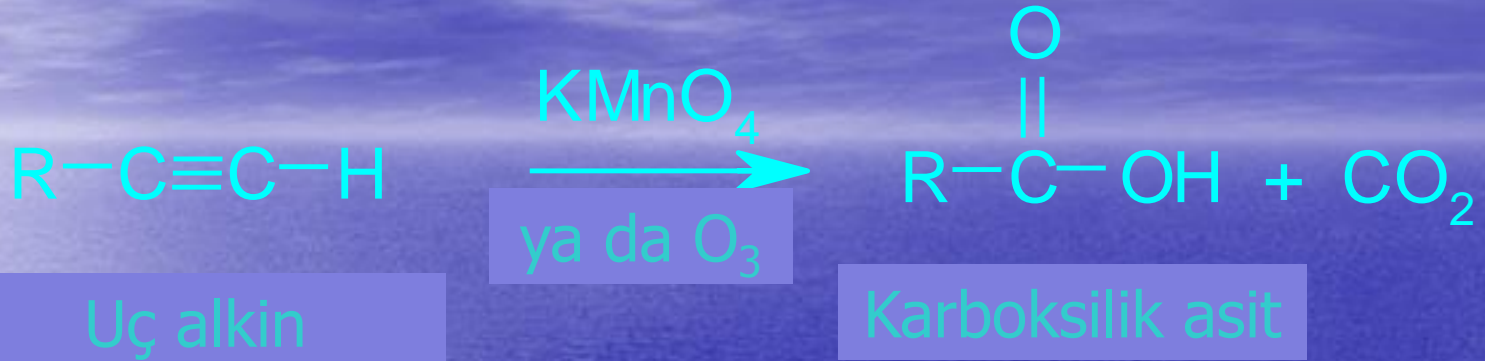


Alkinlerin Reaksiyonu

2. Alkinlerin substitusyon reaksiyonu



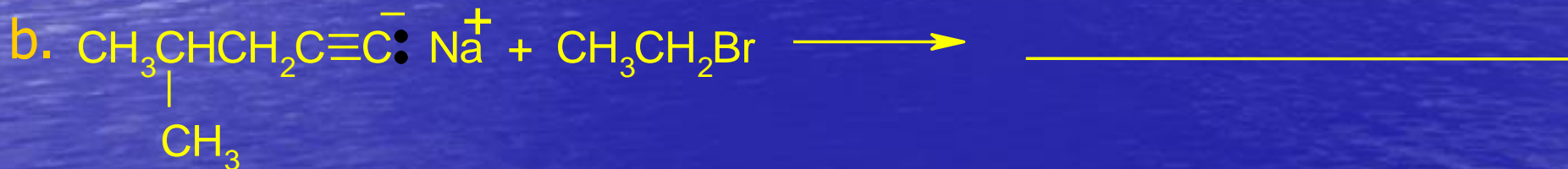


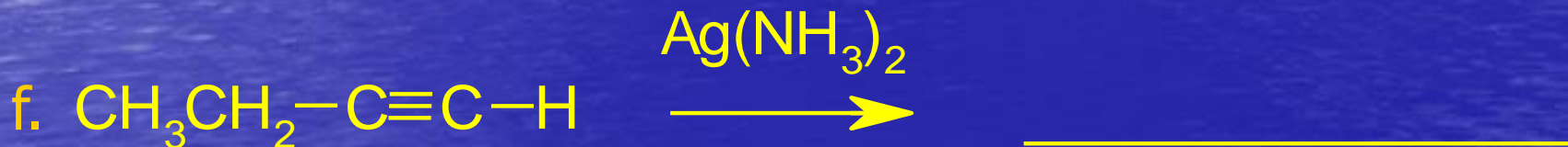
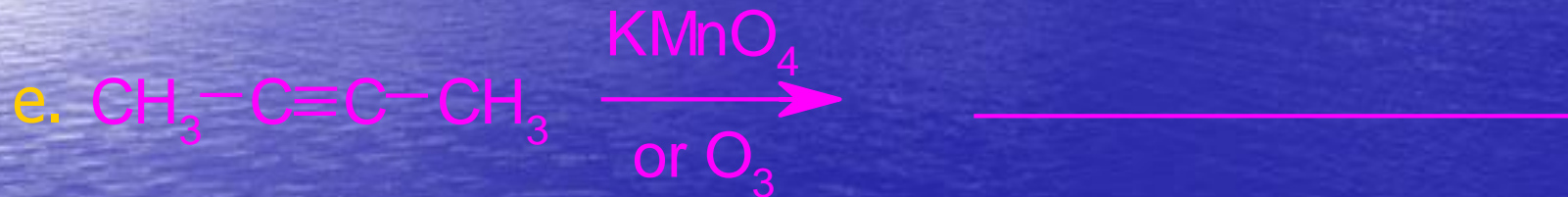
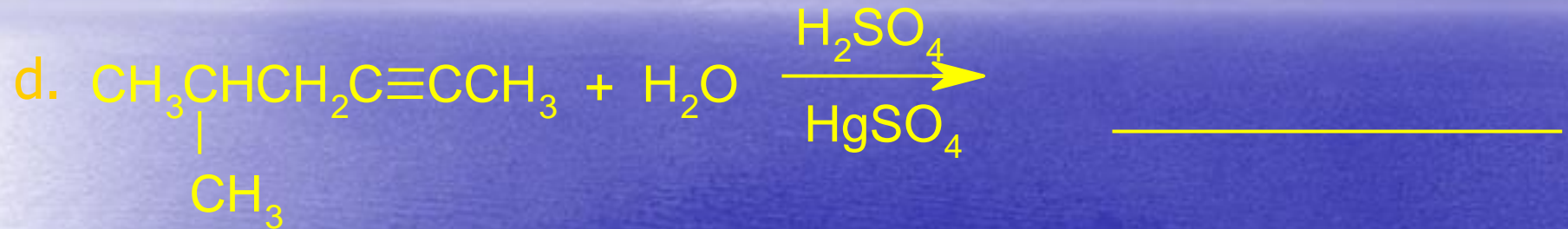
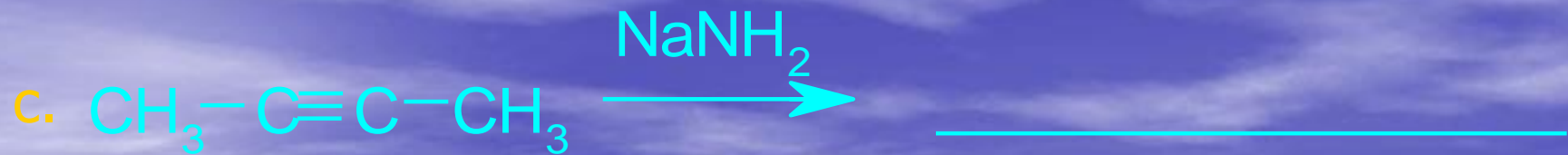


1.

- 2-butin'in Hidrasyonu
- 4-metil-2-pentin'in bir mol hidrojen ile Hidrojenasyonu
- 2,5-dimetil-3-hekzin'in iki mol hidrojen bromid ile birleşmesi

2.





Alkinlerin Fiziksel Özellikleri

- Alkinler polaritelere son derece az olan bileşiklerdir.
- Suda çözünmezler. Polaritesi az olan organik çözücülerde örneğin eter, benzen, karbon tetraklorür içerisinde çözünürler.
- Yoğunlukları sudan azdır.
- Kaynama noktaları karbon sayısı ile artar, dallanmayla azalır.

Alkinlerin Fiziksel Özellikleri

Adı	Formülü	En °C	Kn °C	Yoğunluk (20°C)
Asetilen	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	-84	-75	
Propin	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101.5	-23	
1-Bütin	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-122	9	
1-Pentin	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-98	40	0.695
1-Heksin	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-124	72	0.719

Alkinlerin Reaksiyonları

- Alkinlerin reaksiyonları iki grupta toplanabilir.
 1. Elektrofilik katılma
 2. Uç alkinlerin verdiği katılma dışındaki reaksiyonlar (yer değiştirme).

1. Elektrofilik Katılma

- Alkinlerin genel reaksiyonu alkenlerde olduğu gibi elektrofilik katılmadır.
 - C=C bağına katılma reaksiyonlarında ilk basamak hız belirleyicidir.
 - Gerçekten eğer ilk basamak hız belirleyen basamak ise çoklu bağda elektron zenginliği arttıkça reaksiyon hızı artar. Diğer bir deyişle çoklu bağdaki elektron veren gruplar reaksiyon hızını arttırırken, elektron çeken gruplar reaksiyon hızını yavaşlatırlar.
- Alkinler alkenlerle karşılaştırıldığında elektrofilik katılmada daha az etkindirler. Bunun sebebi henüz tam olarak bilinmemekte ise de şu şekilde açıklama yapılmaktadır:
 - Alkenlerde çift bağ karbonları sp² hibrit yapıdadır. Halbuki asetilen üçlü bağ karbonu sp hibritleşmesi gösterir ve elektronlar çekirdeğe daha yakındır. Dolayısıyla verilebilmeleri daha zordur. Daha zayıf nükleofildirler.
- Diğer bir etken de asetilen ve alken elektrofilik katılma reaksiyonu verdiğinde, hız belirleyen ilk basamakta aşağıdaki katyonlar oluşur.
- Bu iki katyonun bağıl kararlılıkları çok açık olmamasına karşın üç koordinatlı yapının iki koordinatlı yapıya göre oluşumunun daha kolay olduğu bilinmektedir.

A. Hidrojen Katılması

- Reaksiyon şartlarına ve kullanılan katalizöre bağılı olarak, üçlü karbon-karbon bağına bir veya iki mol hidrojen katılabilir.
- Platik katalizörü kullanıldığında alkin genellikle iki mol hidrojenle reaksiyona girer. Katılma sin-katılma şeklinde olur.
- Alkinlerin indirgenmesi özel katalizörler veya reaktifler kullanılarak da yapılabilir. Bu özel yöntemler cis veya trans alkenlerin, disüstitüe asetilenden elde edilmesini sağlar.
- Trans alkenler, alkinlerin lityum metali ile amonyaklı ortamda veya etilaminle düşük sıcaklıktaki reaksiyonu sonucu elde edilirler.

B. Halojen Katılması

- Alkinler klor ve bromla alkenler gibi reaksiyona girerek katılma reaksiyonu verirler.
- Alkinlerle katılma iki defa olabilir.
- İlk katılma sonucu dihalo-alkenler meydana gelir.
- Meydana gelen dihaloalken ileri reaksiyon için alkine göre daha az etkindir.

C. Hidrojen Halojenür Katılması

- Ortamda peroksit varken HBr katılması anti-Markovnikov katılması şeklinde olur.

D. HCN ve H₂O Katılması

- Asetilen ucuz başlangıç maddelerinden elde edilebildiği için, bu katılma ürünleri endüstride önemli kimyasal ara ürünlerdir.
- Alkinler kuvvetli asit ve civa (Hg⁺⁺) iyonlarının bulunduğu ortamda suyla katılma reaksiyonu verirler.
 - Civa iyonları üçlü bağın n elektronlarıyla kompleks meydana getirir ve katılmayı kolaylaştırır.
- Yukarıdaki genel reaksiyon denkleminde, meydana gelen vinil alkol kararsızdır. Çevrilmeyle hemen aldehit veya keton verir.
 - Bu çevrilme reaksiyonu, hidrojenin bitişik karbon atomuna kaymasını içerir.
- Vinil alkoller enoller olarak bilinir. Bu çevrilme ürünü genellikle ketondur. Bu tür çevrilmeye keto-enol tautomerisi denir.
- Hidrürler de alkinlerden ketonları elde etmede kullanılabilir.
 - Reaksiyon alkenlerin hibroborasyon-oksitlenmesiyle aynıdır.
- Meydana gelen vinil borür, sulu sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit ile enol meydana getirmek üzere reaksiyona girer.
- Uç alkinler genellikle iki mol diborür ile, diborür türevleri meydana getirmek üzere reaksiyona girer.
 - Uç alkinleri disialilborür (Si₂BH) kullanılarak vinil borürlere dönüştürülebilir

2 Uç alkinlerinin verdiği katılma dışındaki reaksiyonlar (yer değiştirme)

A. Asetilenik Hidrojenin Yer Deęiřtirmesi-Alkali Metal Asetilenürleri

- Alkali metaller (Na, K) asetilenlerin hidrojeniyle yer deęiřtirir.
 - Bu reaksiyon halojen iyonayla asetilenür iyonunun yer deęiřtirmesini ięerir ve asetilenür iyonunun karbon üzerine etkisiyle olur.
- Sodyum asetilenür oldukça zayıf bir asidin tuzu olduğu için, asetilenür iyonu oldukça kuvvetli bazdır.
- Hidroksit iyonundan daha kuvvetli baz olan asetilenür iyonu, komşu C'daki H üzerine baz etkisi yapabilir. Bu durumda ayrılma reaksiyonu meydana gelir.
- Yukarıda görüldüęü gibi asetilenür iyonu iki türlü etki yapabilir.
 - Ya sübtitüsyon reaksiyonu vermek üzere karbon üzerine etkir
 - veya ayrılma reaksiyonu vermek üzere hidrojen üzerine etkir.
- Alkil halojenürlerinin yer değiştirme reaksiyonlarında etkinlik sırası: $1o > 2o > 3o$ yönündedir.
- Ayrılma reaksiyonlarında etkinlik sırası ise bunun tam tersidir.
- Primer halojenürler sodyum alkinür ile yer değiştirme reaksiyonu verirken, sekonder ve tersiyer halojenürler ayrılma reaksiyonu verirler.
- Sekonder halojenürlerde 1, tersiyer alkil halojenürlerinde 2 alkil grubunun daha oluşu halojen taşıyan karbona etkiyi önler.
- Alkinür iyonu β hidrojenini etkiler

B. Diğer Metal Asetilenürleri

- Asetilen ve uç alkinleri gümüş ve bakır iyonlarıyla da metal türevlerini meydana getirirler.
- Gümüş ve bakır alkinürleri sodyum alkinürden çeşitli farklılıklar gösterir.
- Gümüş ve bakır alkinürlerin metal-karbon bağı oldukça kovalent karakterdedir. Bunun sonucu olarak gümüş ve bakır alkinürleri zayıf baz ve nükleofildirler.
- Gümüş ve bakır alkinürleri sulu ortamda hazırlanabilirler. Eğer kurutulursa bu metal asetilenürleri patlayabilir.
- Sodyum alkinür reaksiyon verir.

- Gümüş ve bakır alkinürleri su içerisinde çözünmezler ve elde edildiklerinde çökelerler. Bu sonuç bize uç alkinlerinin tanınmasında ve diğer alkinlerin uç alkinlerinden ayrılmasında bir yöntem verir.

Asetilenlerin Dimerleşmesi

- Asetilen kendisine katılarak doymamış bileşikler meydana getirebilir. Reaksiyon dimerleşme basamağında durdurulabilir
- Vinilasetilenlerin üçlü bağına HCl katılması kloropren verir.
 - Kloropren, doğal kauçuğa en yakın sentetik kauçuk olan neoprenin monomeridir. Neopren doğal kauçuktan daha pahalıdır.
- Uç alkinleri aşağıdaki şaşırtıcı dimerleşme reaksiyonu da gösterirler.
 - Bakır (1) klorür, amonyak ve oksijen kullanıldığında;

Alkinlerin Oksitlenmesi

- Alkinler potasyum permanganat ile bazik ortamda reaksiyona girdiklerinde alkenler gibi oksitlenme reaksiyonu verirler.



Teşekkürler