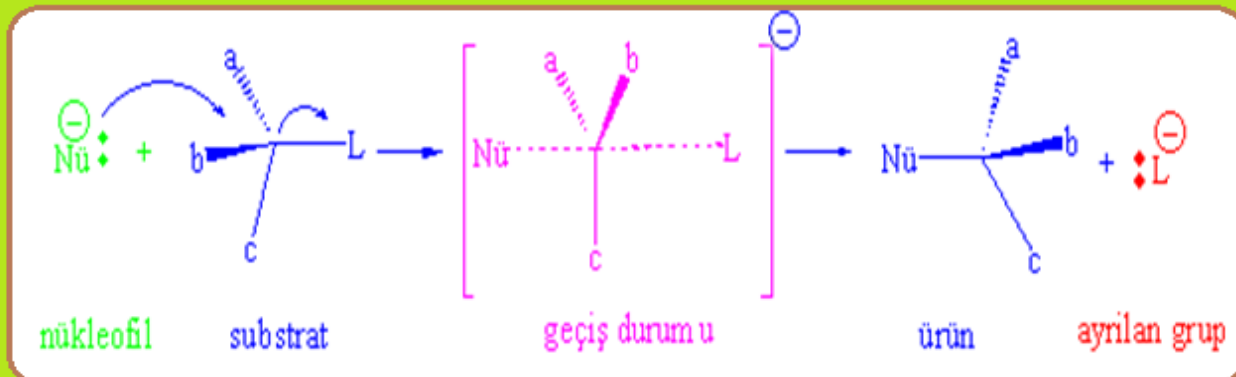
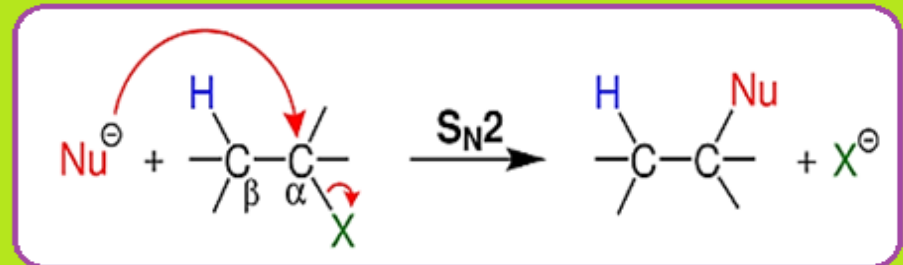
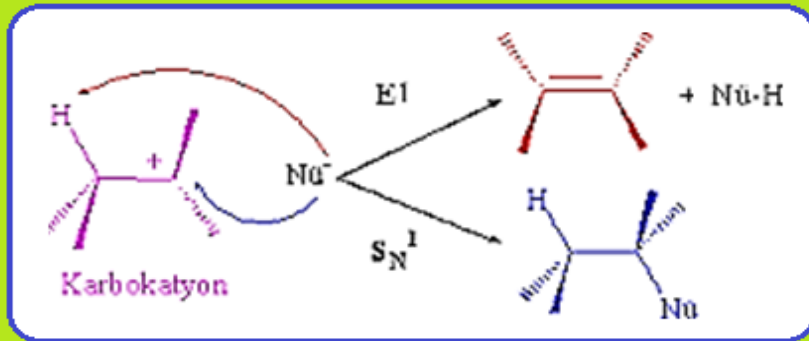


KİM0213 ORGANİK KİMYA I (B)

BÖLÜM 4: ALKİL HALOJENÜRLER VE NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME (SÜBSTİTÜSYON) –AYRILMA (ELİMİNASYON) REAKSİYONLARI



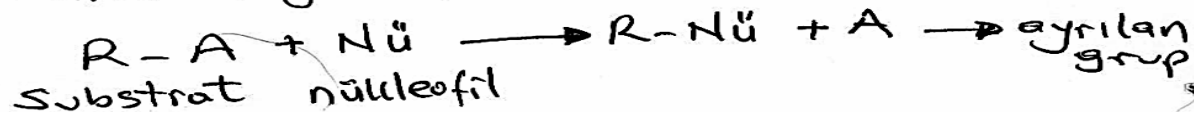
BÖLÜM 4.1. ORGANİK REAKSİYONLARIN SINIFLANDIRILMASI

2.1. Konu ve Kapsam

Genel olarak yer değiştirme reaksiyonlarında, substrattan bir atomun veya bir grubun ayrılması ve yerine başka bir atom veya grubun girmesiyle yeni bileşiklerin oluşmasıdır. Substrattan ayrılan gruplar genellikle fonksiyonlu gruptur ve "ayrılan grup" adını alır. Substratın karbonlu grubu alifatik yani doymuş bir karbon ise (sp^3 melezleşmesi vardır) buna "Alifatik Nükleofilik Yerdeęiřtirme Reaksiyonu" denir ve " S_N " simgesiyle gösterilir.

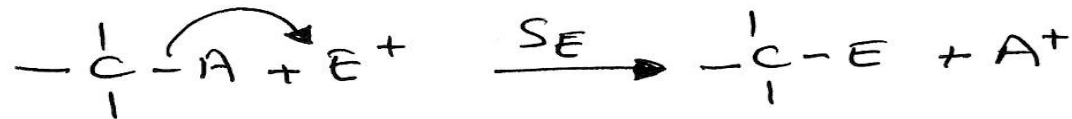
Diğer tür nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında ayrılan grup, aromatik bir halkaya veya alken ya da alkin gibi doymamış bir gruba ya da ağırl grubuna bağlı olabilir.

Alifatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları
genel olarak şöyle ifade edilir :



Alifatik elektrofilik yerdeğistirme reaksiyonları, ayrılan grubun karbon üzerinde elektron çifti bırakarak ayrıldığı ve yeni gelen grubun bu elektron çiftine bağlandığı reaksiyonlardır. Ayrılan. grup ve yeni gelen grup H^+ , M^+ (metal katyonu), halojen, oksijen, kükürt, CO_2 , CS_2 gibi elektrofillerdir; substratta ayrılan grubun metal katyonu ve proton olduğu durum en yaygın olandır.

Alifatik elektrofilik Sübstütüsyon reaksiyonlarının simgesi " S_E " dir. Reaksiyonun genel yürüyüşü aşağıda gösterilmiştir :



A : Ayrılan grup $\rightarrow H^+$ veya M^+ (metal katyonu)

E^+ : Elektrofıl : H^+ , M^+ , X (halojen), O_2 , S, CO_2 , CS_2 vb.

Burada yer gelmişken E^+ (elektrofıl) ve Nü (nükleofil) tanımlarını yaparak, örnek verelim :

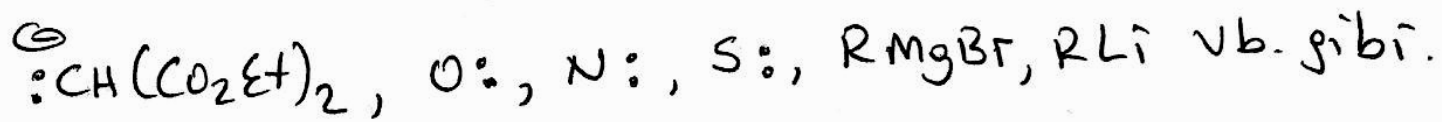
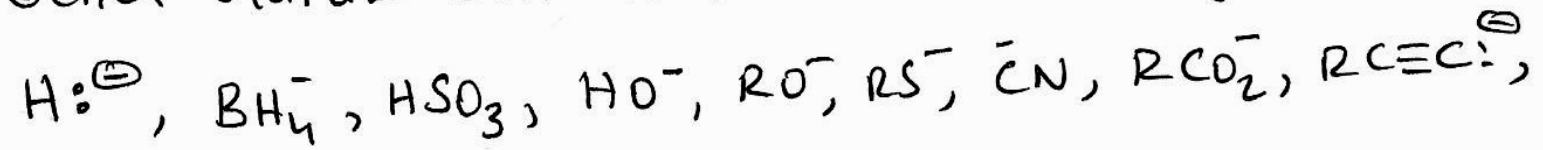
Elektrofil : Kelime anlamı "elektron seven" dir. Elektrofiller, elektron eksrği olan yüklü veya yüksüz (oktet boşluğu) Lewis asitleridir. Başka bir tanım olarak elektrofili; bir elektron çifti alan moleküller veya iyonlardır. Bir elektrofilin herhangi bir reaksiyonu da nükleofili gerektirir.

En çok kullanılan elektrofiller aşağıda gösterilmiştir. ~

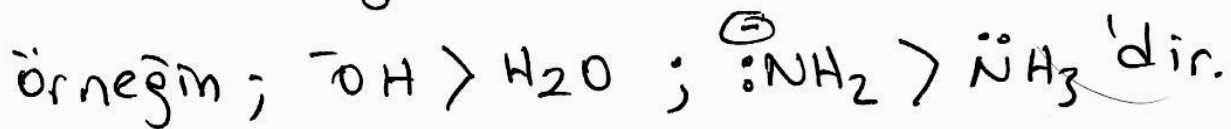
H^+ , H_3O^+ , $\overset{+}{N}O_2$, $\overset{+}{N}O$, PhN_2^+ , R_3C^+ , SO_3 , CO_2 , $AlCl_3$, ICl , Br_2 , O_3 gibi.

Nükleofil : Nükleon (çekirdek) seven anlamına gelir. üzerinde ortaklaşmamış bir çift elektron bulunduran yüklü veya yüksüz türlerdir. Nükleofiller, substratta kırılan grubun yerini alan türlerdir.

Genel olarak kullanılan nükleofiller aşağıda gösterilmiştir.



Nötral bir nükleofilin eşlenik bazı kendisinden (yaklaşık bir milyon kat) daha güçlü bir nükleofildir.



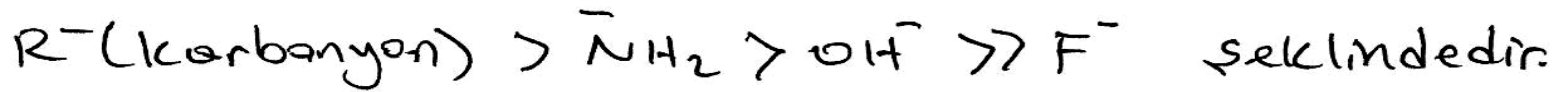
Güçlü bir baz, kendisinden daha zayıf bir bazdan daha güçlü nükleofildir.

periyodik çizelgenin 2. periyot elementleri, Li, Be, B, C, N, O, F'dur. Bunlardan ilk üçü, Li, Be ve B elektrofilik elementlerdir; kalan 4'ünde nükleofiller oluşturmada sıralama:

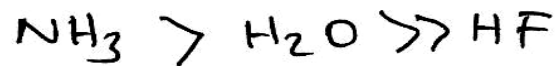


şeklindedir.

Yüksek nükleofillerde nükleofilik güç:



Yüksüz nükleofillerde:



yine aynı sırayı izler.

Periyodik çizelgede, nükleofilik güç periyot boyunca bazlık ile paralel değişir. Yani, periyodik çizelgede sağdan sola doğru baziklik ve nükleofilik güç artar.. Başka bir ifade ile, soldan sağa doğru bazlık azalacağı için nükleofiliklik de azalır. Ancak, 7A grubunda, yani halojenler arasında bu ilişki yoktur. Bir sütunda yukarı ve aşağı hareket etme durumunda, nükleofilik özellik her zaman bazikliği takip etmez, bu çözücüye bağlı olarak değişir. Örneğin, polar protik çözücülerde yukarıdan aşağıya nükleofilik güç artarken, baziklik azalır. Polar aprotik çözücü ortamda tam tersi olur, yani yukarıdan aşağıya nükleofilik güç azalır.

Bütün nükleofiller, bir atomla bağ oluşturmak için bir çift elektron kullanır. Bu elektron çifti hidrojen atomuyla bağ yapmak için veriliyorsa, elektron veren türe **baz** denir. Eğer hidrojen dışında farklı bir atom ile paylaşıyorsa (genellikle C atomu) bu türler o zaman **nükleofil** olarak tanımlanır.

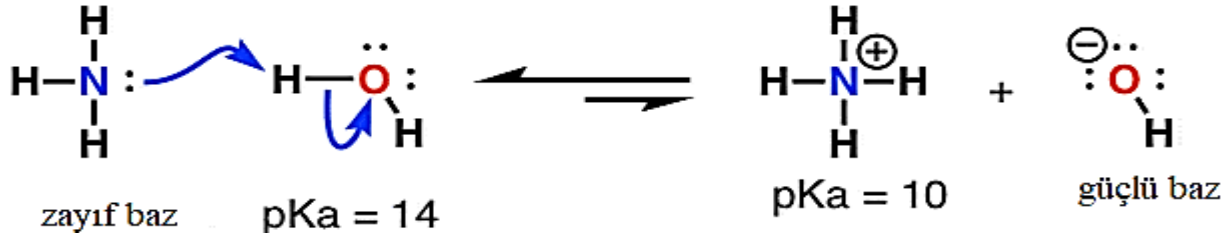
Nükleofiliklik ve Baziklik: Baz Nedir?

Nükleofil ve baz tanımları aynı olduğuna göre (Elektron çifti taşıyan türler) ki, aslında bütün nükleofillerin Lewis bazı olduğunu söylemek yanlış olmaz. O halde, aralarındaki temel fark, görevleridir: Bir elektron çiftini H atomu ile bağ yapmak üzere kullanan türlere **baz**, hidrojenin dışındaki her hangi bir atomla (C, N, S, vb.) bağ yapmak üzere kullanan türlere ise **nükleofil** diyoruz. Peki bu elektron çiftinin verilmesindeki bu farkı, yani bazlığı ve nükleofilliği nasıl tespit edeceğiz? Bir bileşikte bulunun hidrojen(ler)in asidik özellik taşıyıp taşımadığını, pKa olarak bilinen bir ölçüyle ölçebiliriz; bu, bir asit ile onun eşlenik bazı arasındaki denge konumunun bir yansımasıdır.

Baz nedir?

Baz, bir çift elektronunu protona verir.

Örnek:

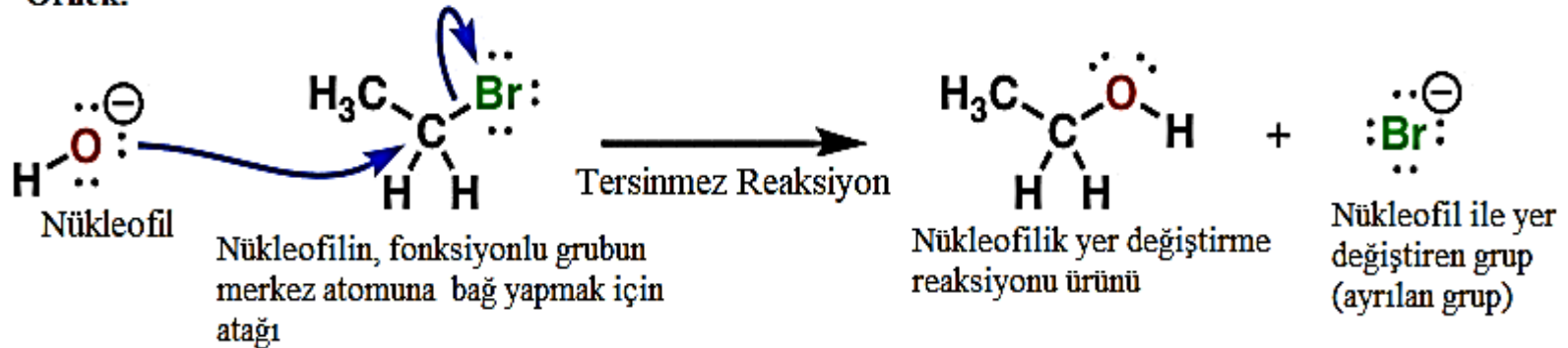


asit-baz reaksiyonları genellikle denge reaksiyonlarıdır. Denge pKa değerinin büyük olduğu tarafa kayar: Bu reaksiyonda: pKa 14 > pKa 10 olduğu için denge sol tarafa kayacaktır.

Nükleofil ve Nükleofiliklik nedir? Nasıl belirlenir?

Nükleofilin, bir elektron çiftini hidrojen dışındaki atomlarla (Fonksiyonlu grup merkez atomu) bağ yapmak üzere kullanan tür olduğunu daha önce belirtmiştik.

Örnek:



Nükleofiliklik, baziklikten nasıl farklıdır? Nükleofiliklik, hidrojenle bir bağ oluşturmakla sınırlı olmadığından, bazı ekstra sorunlara yol açar. Önce ölçüm probleminden bahsedelim. Nükleofilik birçok reaksiyonu tersinmezdir. Bir bağ oluşur, bir bağ kopar ve bu reaksiyonun sonudur. Ölçüm açısından bununla ilgili sorun, genellikle bir reaksiyon için bir denge sabiti belirleyemememizdir. Bu durumda, dengeye dayalı bir reaktiflik ölçeği geliştiremeyiz. Dengeyi ölçemiyorsak, o zaman ne yaparız? Reaksiyon hızlarını ölçeriz. Reaksiyon hızlarıyla ilgili hatırlanması gereken önemli bir şey var bu, her zaman genel kararlılığı yansıtmaz. Burada rol oynayan birkaç değişken daha vardır. Bunların en önemlileri:

- i. **Sterik engel:** Genellikle karbonun elektrofil olduğu reaksiyonlar, protonun elektrofil olduğu reaksiyonlara göre, karbon üzerindeki boş yörüngelere ulaşmak daha güç olduğundan, daha zor yürür.
- ii. **Çözücü ortamı:** Bir reaksiyonun gerçekleştiği ortam (çözücü), bir reaksiyonun hızını büyük ölçüde etkileyebilir. Özellikle, çözücü, hidrojen bağı yoluyla bazı Lewis bazlarının nükleofilik özelliğini büyük ölçüde zayıflatabilir (azaltabilir).

Bunlar ve diğer etkiler, ilerleyen yansılarda daha ayrıntılı açıklanacaktır.

Kuvvetli baz/kuvvetli nükleofil

Genellikle iyi bir baz iyi bir nükleofildir. Güçlü bazlar ve nükleofiller, negatif yüklü O, N ve C atomlarını içerir. Örneğin;

RO^- , OH^- , RLi , $\text{RC}\equiv\text{C:}^-$ ve NH_2^- .

Güçlü baz/zayıf nükleofil

Bazı güçlü bazlar, sterik etkilerden dolayı zayıf nükleofilik özellik gösterir. Örneğin; $t\text{-BuO}^-$, $t\text{-BuLi}$, ve $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ (lityumdiizopropil amit)

Zayıf baz /güçlü nükleofil

I^- zayıf bir bazdır, ancak çok güçlü bir nükleofildir. Çünkü, atom çapı çok büyük olduğu için elektron çifti oldukça bağımsızdır.

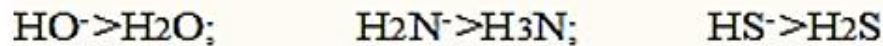
Nükleofilik güç için bilinmesi gereken değişkenler nelerdir?

Yük, elektronegatiflik, sterik etki ve çözücünün doğası başlıca etkenlerdir.

Yük

Nükleofiliklik, yük yoğunluğu arttıkça artar, bir anyon her zaman nötral bir molekülden daha iyi nükleofildir. Yani nötral molekülün eşlenik bazı, her zaman kendisinden daha iyi nükleofildir.

Örneğin;

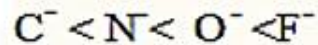


Elektronegatiflik

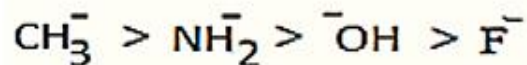
Elektronegatifliği fazla olan atomlar, elektronlarını paylaşmaya karşı isteksizdir bu yüzden zayıf nükleofildirler.

Elektronegatiflik arttıkça nükleofilik güç azalır:

Elektronegatiflik artış sırası:



Olduğundan nükleofilik güç ;



şeklinde elektronegatifliğin tam tersi yönde artmaktadır.

Sterik Engel

Hacimli bir nükleofilin substrata bağ yapmak üzere yaklaşmasının zorlaşması onu zayıf nükleofil yapar.

Örneğin aşağıdaki bileşiklerde dallanma arttıkça nükleofilik güç azalmaktadır:



Çözücü Etkisi

Su ve metanol gibi polar protik çözücüler nükleofil ile hidrojen bağı yapabilir. Yani çözücü molekülleri nükleofili bu şekilde sarak etrafında bir tabaka oluştur. Bu da nükleofilin substrata etki etmesini kısıtlar/engeller, bunun sonucunda nükleofilik güç azalmış olur.

Polar aprotik çözücüler ise (aseton, DMF, DMSO vb. gibi, elektronegatif atomlarına bağlı bir hidrojen içermeyen yani anyonlar ile hidrojen bağı yapamayan bileşikler) terciqli olarak kanyonları sardıkları için nükleofil çıplak kalır yani nükleofil tür, çözücü molekülleri tarafından sarılmadığı için nükleofilik gücü artmış olur (güçlü nükleofil).

İyi bir nükleofil, bazik olmayan ve sterik olarak engellenmemiş olmalıdır.

Güçlü bir baz (H^- , hidrür,) termodinamik olarak büyük bir kararsızlık gösterir ve bundan dolayı protik bir hidrojen çıkararak H_2 oluşturur

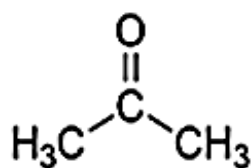
Polar protik, polar aprotik çözücü kavramları

Bir aprotik çözücü, O-H ve/veya N-H bağlarına sahip olmayan çözücüdür. aprotik kelimesindeki “protik” kelimesi protonları veya hidrojen atomlarını gösterir “a ”olumsuzluk eki verir, yani hidrojen ve protona sahip olmayan çözücü demektir. Yani, **aprotik** bir çözücü molekülünde, O veya N atomları üzerinde H atomları bulunmaz. Bunun anlamı, bu moleküller kendi molekülleri ile hidrojen bağı oluşturamaz, ancak diğer moleküller *ile hidrojen bağı yapabilirler*.

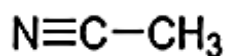
Örneğin; aseton,- OH grubuna sahip değildir kendi molekülleri arasında hidrojen bağı yapamaz (aprotik çözücü) ancak, C=O grubunun O atomu üzerinden başka moleküller ile hidrojen bağı yapabilir. C=O grubundan dolayı polardır. Özetlersek, aseton, aprotik polar çözücüdür.

Aprotik polar çözücü örnekleri aşağıda verilmiştir:

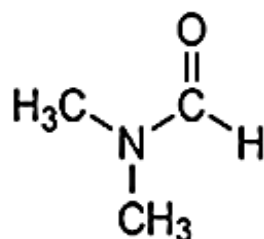
Aprotik Polar Çözücüler



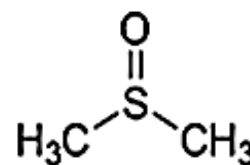
aseton (dimetilketon)
(proanon)



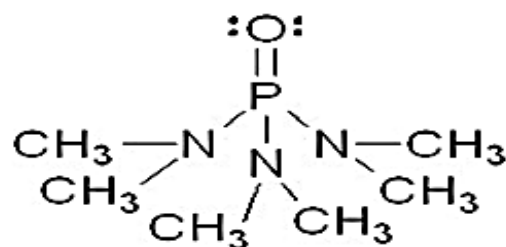
asetonitril
(etannitril)



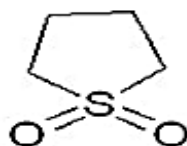
dimetilformamit (DMF)
(N,N-dimetilmetanamit)



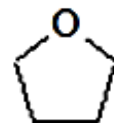
dimetilsülfoksit (DMSO)
(metiltiyometan)



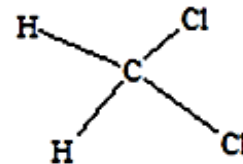
hekzametilfosforamit (HMPA)



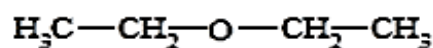
sülfolan



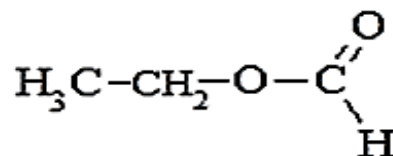
tetrahidrofuran
(THF)
(oksolan)



diklorometan
(metilen klorür)



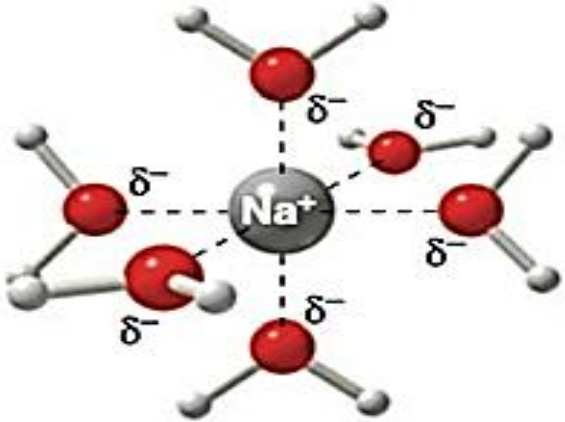
dietileter
(etoksietan)



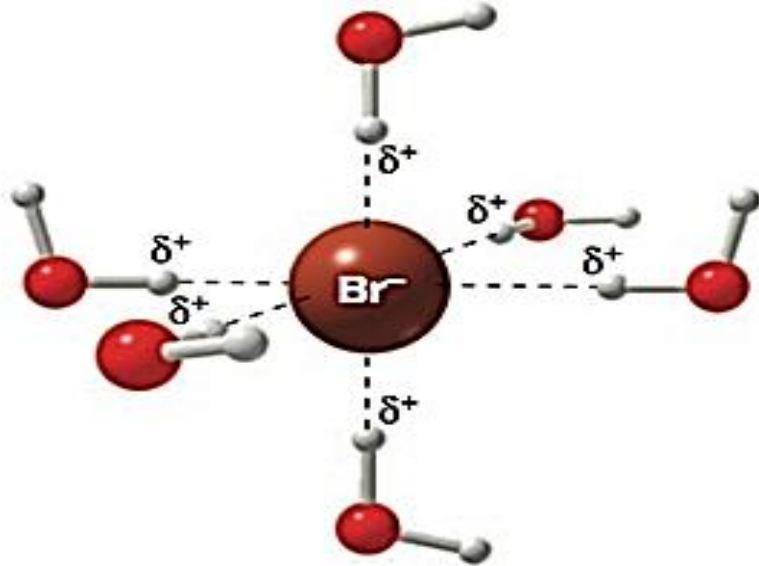
etil format
(etil metanoat)

Polar protik çözücü anyonları ve katyonları nasıl kararlı kılar?

Polar protik çözücüler, O-H veya N-H bağları içerdikleri için moleküller arası H-bağı yapabilir. En genel polar protik çözücüler su ve alkollerdir. Aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi polar çözücüler hem katyonları hem de anyonları sarar.



Na⁺ su tarafından iyon-dipol etkileşimleri ile sarılır.



Br⁻ su tarafından su ile hidrojen bağı yaparak sarılır

Polar protik çözücüler nükleofilik gücü nasıl etkiler?

Anyonların polar çözücü molekülleri tarafından sarılması onların nükleofilik gücünü azaltır.

Polar protik çözücülerin nükleofilik gücü, gruplarda yukarıdan aşağı doğru anyonun çapına paralel olarak artar, anyonun çapı büyür, bu özellik bazlık ile zıttır. F^- gibi küçük elektronegatif anyonlar hidrojen bağları ile sıkıca sarıldığı için reaksiyon vermesi engellenir. I^- gibi hacimli ancak daha az elektronegatif anyonlar çözücü molekülleri tarafından zor sarıldığı için nükleofil olarak elektronlarını reaksiyonlarda kullanmak üzere kolayca verebilir. Yani, periyodik çizelgede yukarıdan aşağı doğru baziklik azalırken, nükleofilik güç artar.

**Periyodik Çizelgede Grupta
yukarıdan aşağı doğru**

F^-

Cl^-

Br^-

I^-

**Polar protik çözücülerde
nükleofilik gücün artması**

İyi Ayrılan Grup Kavramı

Aşağıdaki nükleofilik reaksiyonu düşünelim:

iyi ayrılan gruplar



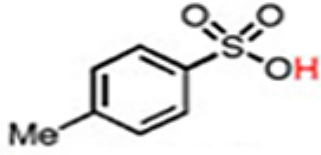
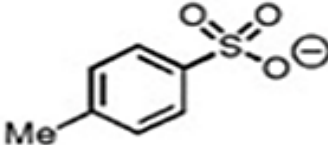
L = ayrılan grup
Nu = nükleofil

**L ne kadar çok kararlı ise,
R-L o kadar reaktif
olacaktır.**

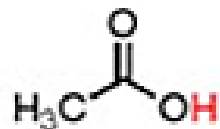
İyi ayrılan gruplar zayıf baz özelliği gösterir.

Zayıf bazların eşlenik asitleri, kuvvetli asit, kuvvetli asitlerin eşlenik bazları zayıf bazdır.

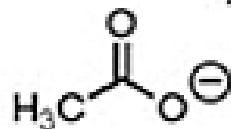
Aşağıdaki çizelgede kuvvetli asitler ve eşlenik bazları görülmektedir

Fonksiyonlu grup/Örnek	pKa	Konjüge baz	
Hidroiyodik asit HI	-10	I^-	En iyi ayrılan gruplar (oldukça zayıf bazlar)
Hidrobromik asit HBr	-9	Br^-	
Hidroklorik asit HCl	-8	Cl^-	
Sülfürik asit H₂SO₄	-3	HSO_4^-	
Sülfonik asitler 	-3		
Hidronyum iyonu H₃O⁺	-1.7	H_2O	Hariç: F^- tipik olarak zayıf bir ayrılan gruptur (kuvvetli bağlar oluşturur)
Hidroflorik asit H-F	3.2	F^-	

Karboksilik
asitler



4



Orta kuvvette ayrılan
gruplar (zayıf bazlar)

Protonlanmış
aminler



9-11



Su



16

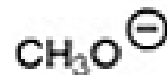


Zayıf ayrılan gruplar
(kuvvetli bazlar)

Alkoller



16-18



Amin



~35



Hidrojen



42



Oldukça zayıf ayrılan
gruplar
(çok kuvvetli bazlar)

Alkan

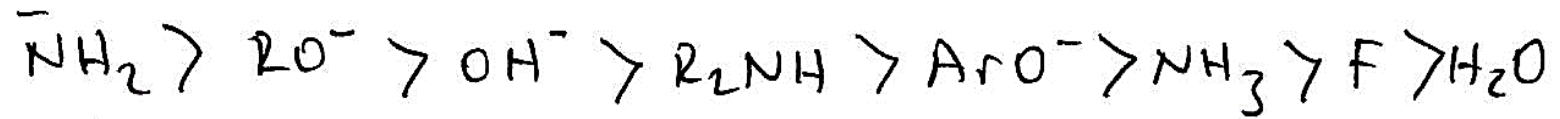


~50



Burada atomların elektronegatiflikleri, arttıkça elektron verme eğilimleri azalır (elektronlar atoma daha sıkı bağlanır).

Kimi nükleofillerde güç sırası aşağıdaki gibidir:



Halojenürlerde güç sırası: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

periyodik çizelgede, yukarıdan aşağı doğru inildikçe nükleofilik güç artar (atom yarı çapı büyüdükçe için valens elektronları daha gevşek bir durumda bulunur).

Bütün yukarıda söylediklerimiz, Substrat olarak alkil halojenürler ve çözücü olarak su/alkol karışımları yani protik çözücüler kullanılarak saptanmıştır. Ama, DMF (Dimetilformamit) aprotik çözücü ortamında yapılan deneylerde tamamen zıt bir nükleofilik güç sırası elde edilmiştir.

Örneğin halojenürler için; $Cl^- > Br^- > I^-$ sırası gözlenmiştir. Bunun sebebi, protik çözücüler nükleofillerle hidrojen bağı yaparak, elektronlarını gevşetirler yani verilebilirliklerini ve bağ yapma özelliği artırılmış olur. Oysa aprotik ortamda nükleofillerin elektronları özgün durumlarını korur.

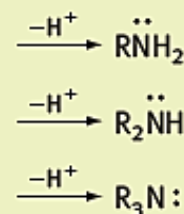
Genel Nükleofiller

Nu		R—Nu		
Formül	isim	formül	isim	yorum
oksijen nükleofiller				
1. $\text{H}\ddot{\text{O}}:^-$	hidroksit	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	alkol	Bu iyonlar bir proton kavbederek alkol ve eterleri oluşturur. $\xrightarrow{-\text{H}^+} \text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$ (alkol) $\xrightarrow{-\text{H}^+} \text{R}\ddot{\text{O}}\text{R}$ (eter)
2. $\text{R}\ddot{\text{O}}:^-$	alkoksit	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}$	eter	
3. $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$	su	$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	alkiloxonyum iyon	
4. $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$	alkol	$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix}$	dialkiloksonyum iyon	
5. $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\ddot{\text{O}}:^-$	karboksilat	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	ester	

Azot Nükleofiller

6. $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	Amonyak	$\text{R}-\text{NH}_3^+$	alkilamonyum iyonu
7. RNH_2	primer amin	$\text{R}-\text{NH}_2^+\text{R}$	dialkilamonyum iyonu
8. $\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$	sekonder amin	$\text{R}-\text{NHR}_2^+$	trialkilamonyum iyonu
9. $\text{R}_3\ddot{\text{N}}$	tersiyer amin	$\text{R}-\text{NR}_3^+$	tetraalkilamonyum iyonu

Bu iyonlar, baz ile kolaylıkla proton kaybederek aminleri verir.



Kükürt Nükleofiller

10. $\ddot{\text{H}}\ddot{\text{S}}:^-$	hidrosülfür	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$	tiyol
11. $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{S}}:^-$	merkaptit (alkiltiyolat)	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}$	tiyoeter (sülfür)
12. $\text{R}_2\ddot{\text{S}}:$	tiyoeter	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}_2^+$	trialkilsülfonyum iyonu

Halojen Nükleofiller

13. $:\ddot{\text{I}}:^-$	İyodür	$\text{R}-\ddot{\text{I}}:$	alkil iyodür
---------------------------	--------	-----------------------------	--------------

genel çözücü olarak aseton kullanılır. Sodyum iyodür asetonda çözünür. Ancak sodyum bromür ve sodyum klorür çözünmez.

Karbon Nükleofiller

14. $^-:\text{C}\equiv\text{N}:$	siyanür	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}:$	alkil siyanür (nitril)
15. $^-:\text{C}\equiv\text{CR}$	asetilenür	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CR}$	alkin

Bazen izonitril oluşur $\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{C}^-:$

Aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları, aromatik bileşiklerin en yaygın reaksiyonlarıdır. "S_EAr" simgesi ile gösterilir. Bu reaksiyonlarda, hemen hemen her zaman ayrılan grup "H⁺"dır (Elektrofil), genel mekanizması :



Şeklinde dir. En önemli olanları, nıtrolama, sülfolama, halojenleme ve Friedel-Crafts reaksiyonlarıdır.

Aromatik nükleofilik sübstıtüsyon reaksiyonlarında ise, aromatik halkaya bağlı olan ayrılan grup elektron çiftleriyle birlikte ayrılır, yerine nükleofil bağlanır. Reaksiyonun simgesi "S_NAr" 'dır. Yürüyüşü için genel reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.

