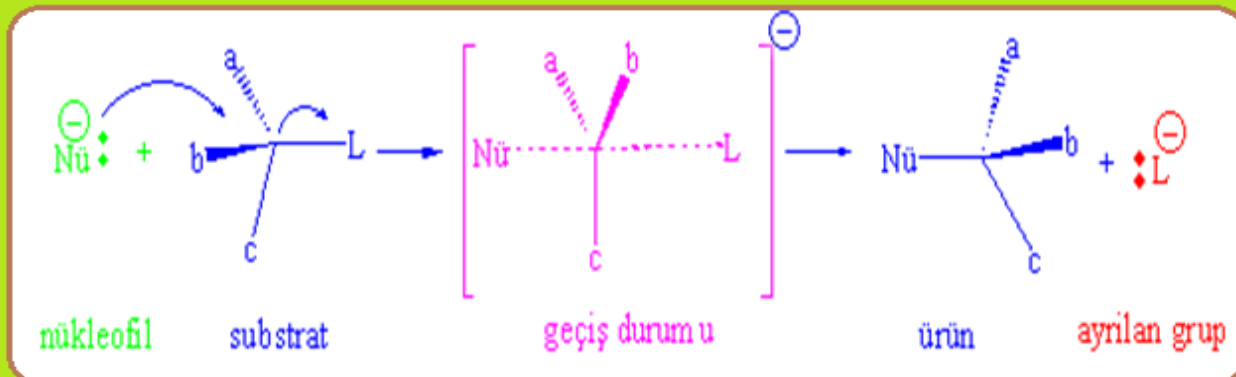
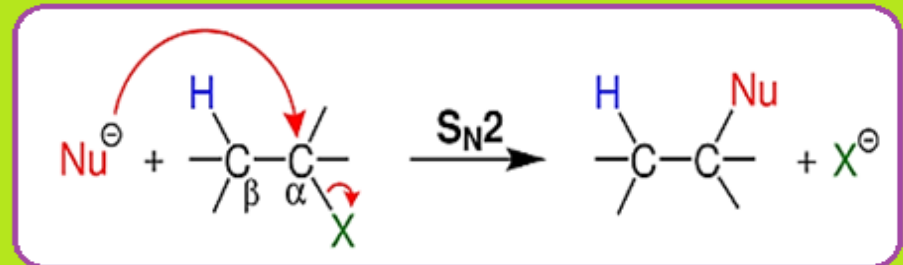
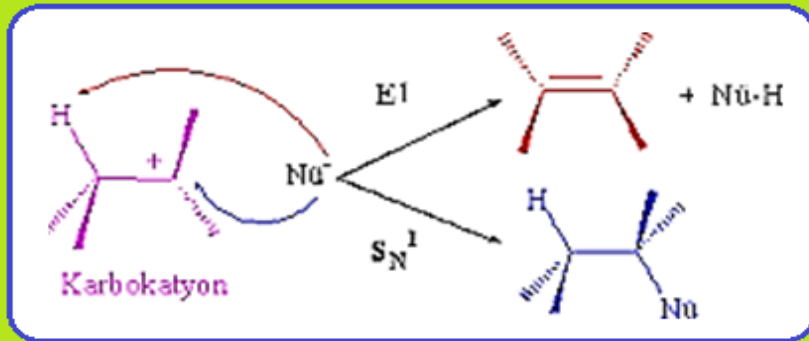


KİM0213 ORGANİK KİMYA I (B)

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



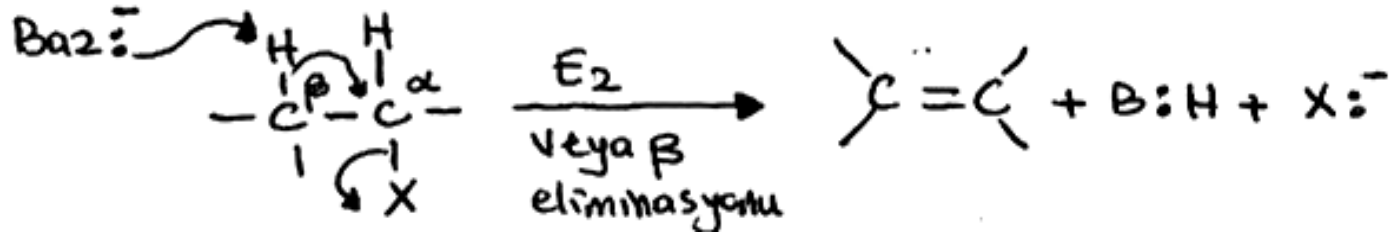


AYRILMA (ELİMİNASYON) REAKSİYONLARI (E1 VE E2)

4. Alkil halojenürlerden hidrojen halojenür çıkarılması (Dehidrohalojenleme)

Alkil halojenürlerinin dehidrohalojenlenmesiyle alken sentezi çok fazla kullanılan bir yöntemdir. Ayrılan hidrojen ve halojen bitişik iki karbon atomuna bağlıdır. Reaksiyonda baz olarak sodyum amir (NaNH₂), sodyum etoksit (C₂H₅ONa), n-bütillityum (n-C₄H₉Li), potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) kullanılır.

Reaksiyonun yürüyüşü :

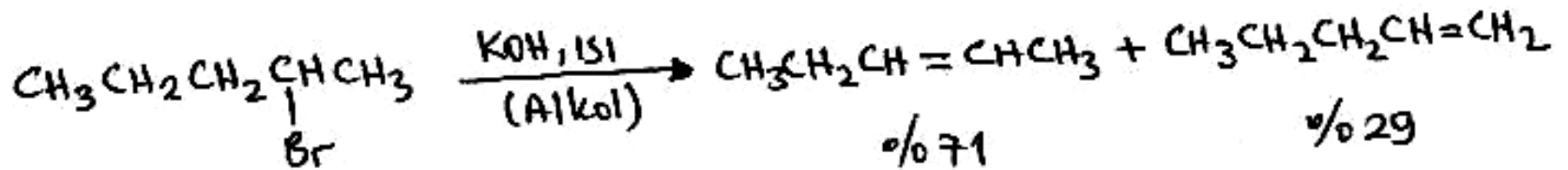
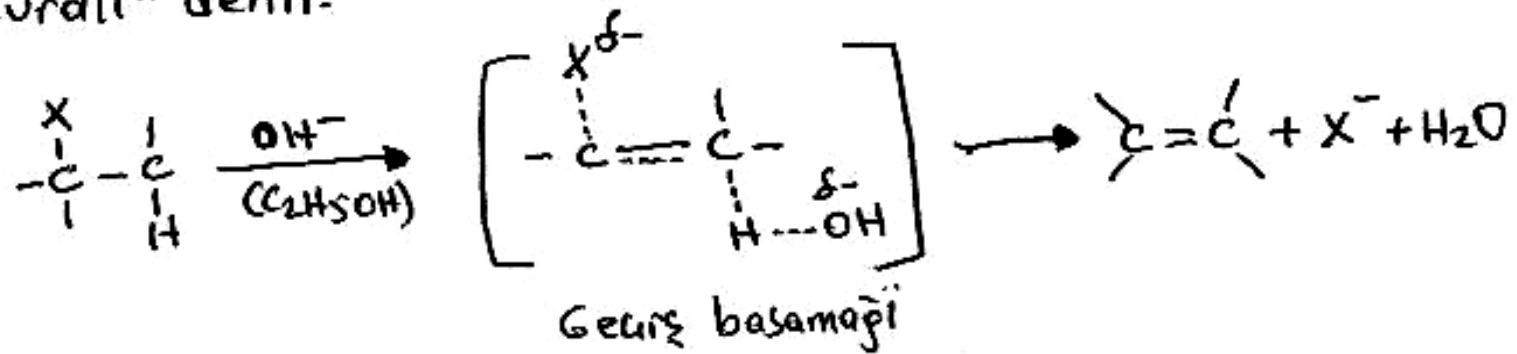


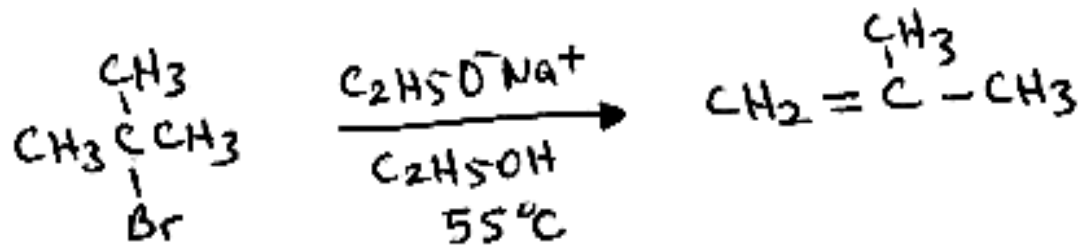
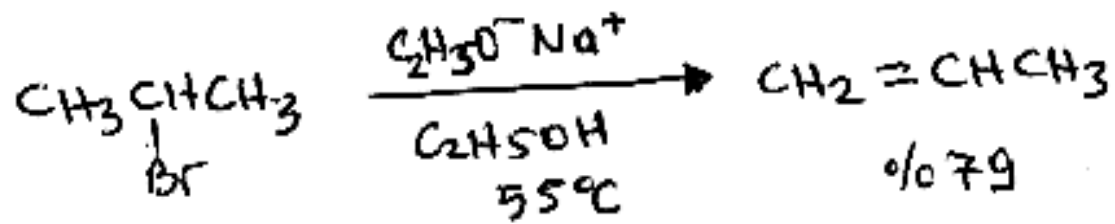
Reaksiyonda bazın kopardığı hidrojen atomu β karbon atomunda (fonksiyonlu grubun bağlı olduğu karbon " α " komşu karbon " β " olarak adlandırılır) olduğu için bu tür ayrılma (Eliminasyon) reaksiyonları " β eliminasyonu veya daha çok kullanılan adıyla" E2 Eliminasyonu" olarak tanımlanır.

E2 reaksiyonun olması için halojen ve hidrojen trans durumda olmalıdır. Halojenür olarak mümkünse ikincil (sekonder) veya üçüncül (tersiyer) halojenürler seçilmelidir. Eğer birincil (primer) alkil halojenür kullanılacaksa, baz olarak tersiyer bütoksit gibi $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ hacimli bir baz kullanılmalıdır.

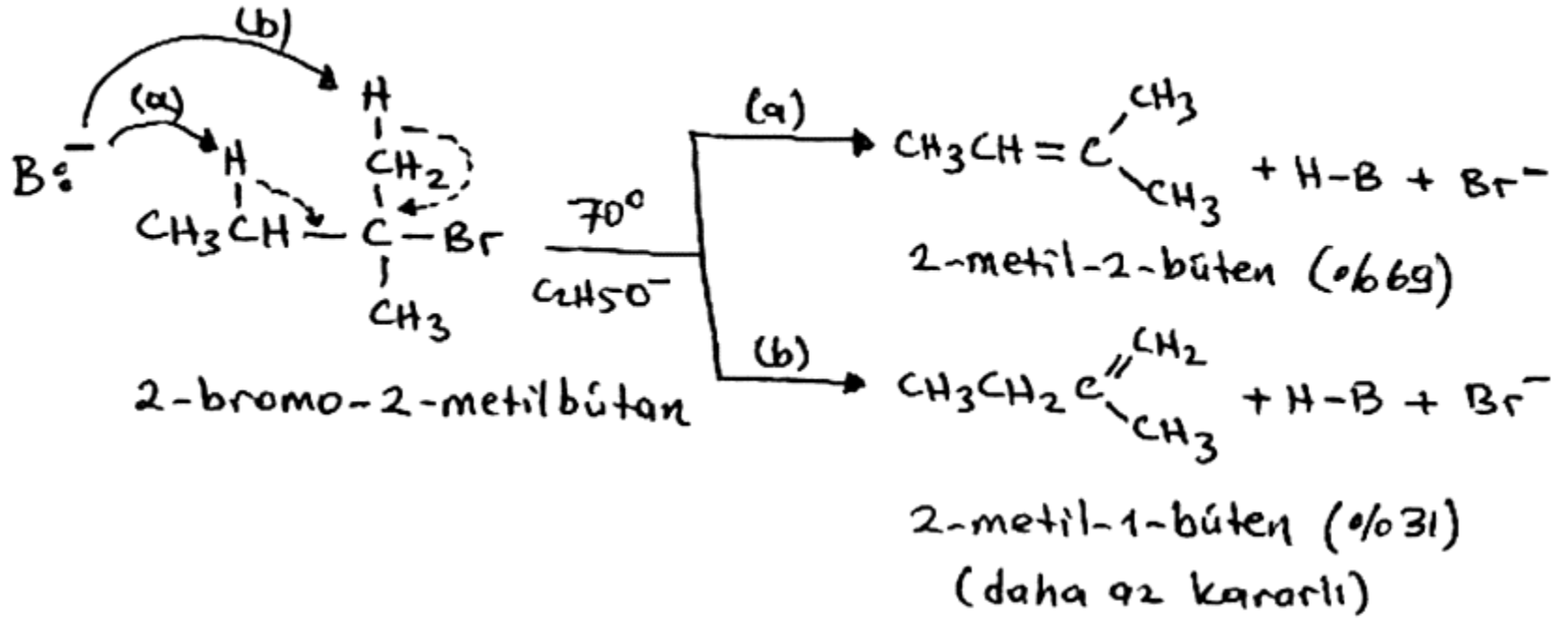
E1 reaksiyon koşullarından kaçınmak için, nispeten polarize olamayan yüksek derişimde bir baz (alkoksit gibi) ve polar olmayan bir çözücü kullanılmalıdır.

E2 eliminasyon reaksiyonlarında en kararlı alken, çift bağ karbonlarına en fazla alkil grubu süstitüe olmuş olanıdır ve en fazla oluşur; bu kurala "Zaitsev Kuralı" denir.

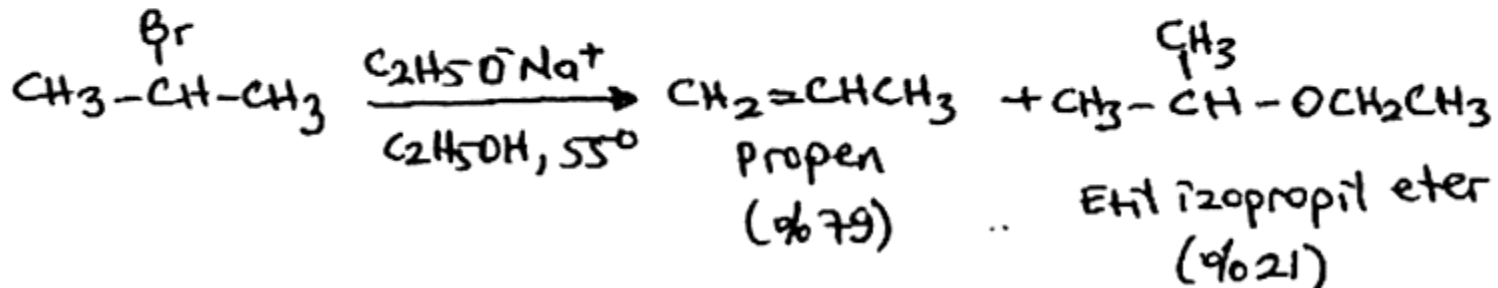




Bununla birlikte, birçok alkil halojenürlerden hidrojen halojenür çıkarılması birden fazla ürün oluşur. Örneğin, 2-bromo-2-metilbütan'dan, iki ürün oluşur: 2-metil-2-büten ve 2-metil-1-bütendir.



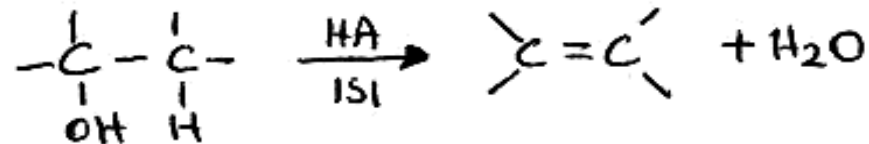
Dehidrohalojenleme reaksiyonlarında, ^{*}Substitüsyon (yer değiştirme) reaksiyonları, eliminasyon reaksiyonlarıyla rekabet halindedir.



* Sübstitüsyon ve eliminasyon reaksiyonlarının ayrıntıları daha sonraki bölümlerde (Bölüm 7 Organik halojen Bileşikler) iletilecektir.

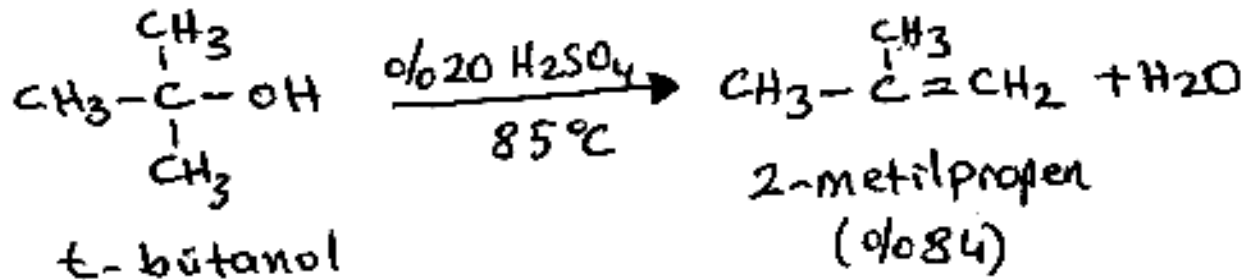
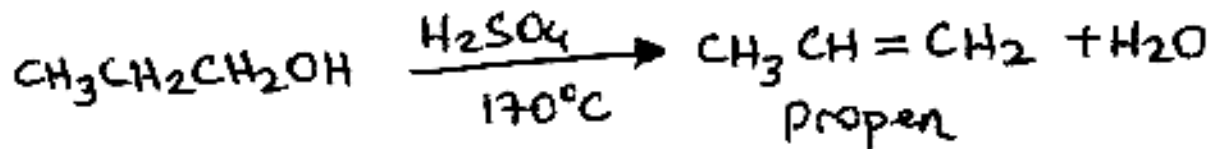
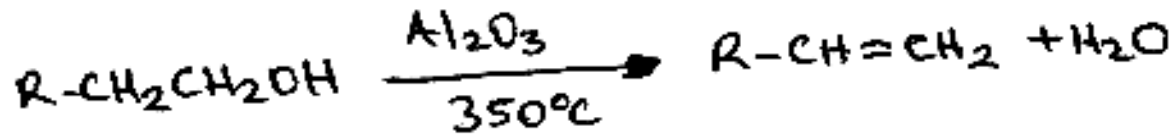
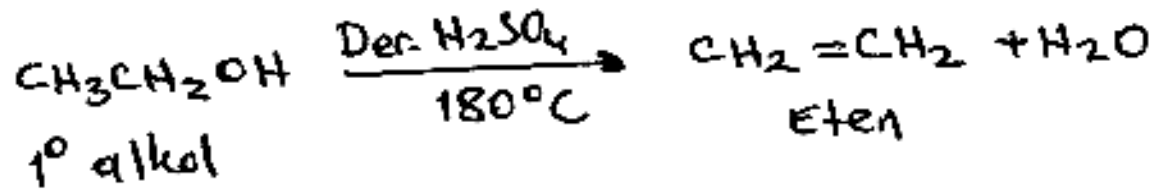
D. Alkollerden su çıkarılması (Dehidratasyon = dehidrasyon) ile alken sentezi.

Bir çok alkolün kuvvetli bir asitle ısıtılması sonucunda yapıdan su ayrılması sonucunda alken oluşur. En çok kullanılan asitler, Sülfürik asit, fosforik asit veya Al_2O_3 (alüminyum oksit) gibi Lewis asitleridir.

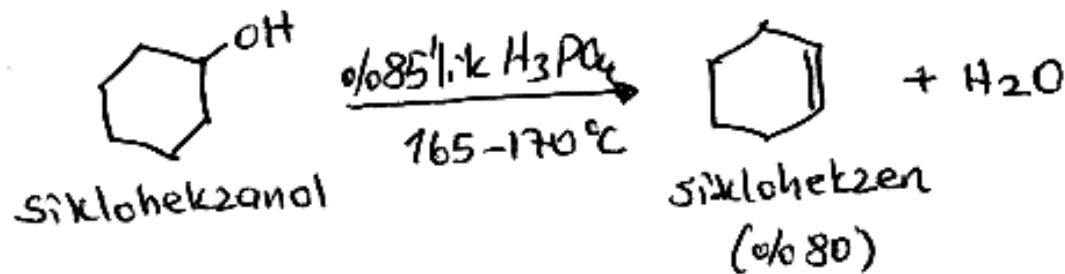


Bu reaksiyon bir ayrılma reaksiyonudur ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir.

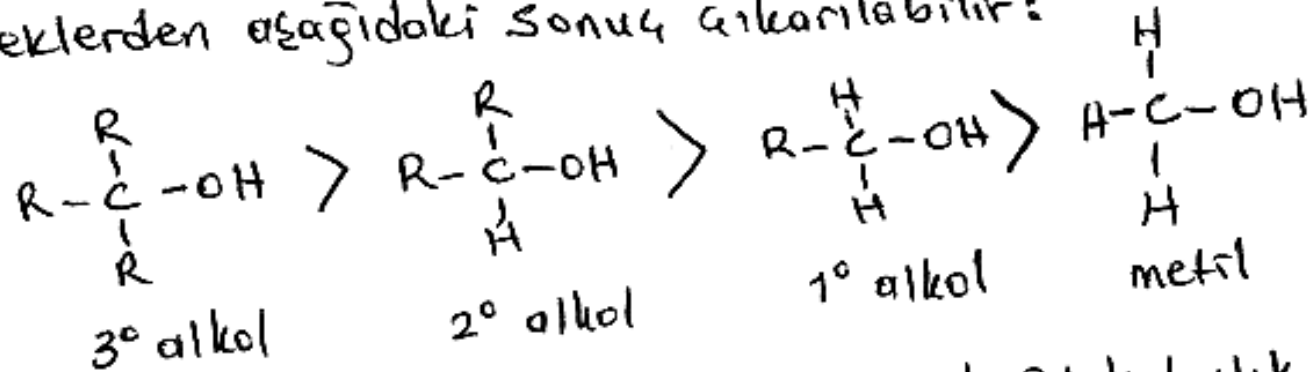
Dehidrasyon reaksiyonunda, asit ve yüksek sıcaklığın gerekliliği yanında kullanılan alkolün yapısı da önemlidir. Primer alkoller en zor, tersiyer alkoller en kolay dehidrasyona uğrar.



ikincil (sekonder) alkollerden su çıkarılması genellikle daha ılıman koşullarda gerçekleşir. Örneğin, sikloheksanol'den su çıkarılması, %85'lik fosforik asit içinde 165-170 °C'de meydana gelir.

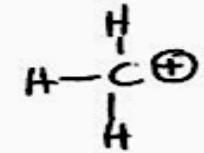


Bu örneklerden aşağıdaki sonuç çıkarılabilir:

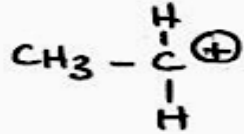


alkollerden su çıkarılması reaksiyonunda bağlı kolaylık $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ sırasında artmaktadır.

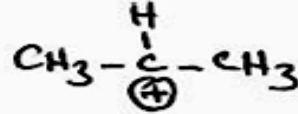
Bu sıranın bu şekilde olmasının sebebi, su ayrıldıktan sonra oluşan karbokatyonların kararlılığı ile ilgilidir.



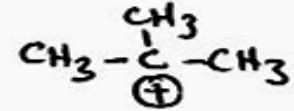
metil kationu
(1°)



etil kationu
(1°)



izopropil kationu
(2°)

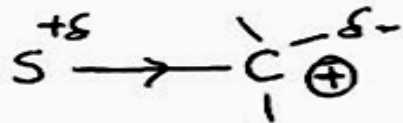


ter-Bütıl kationu
(3°)

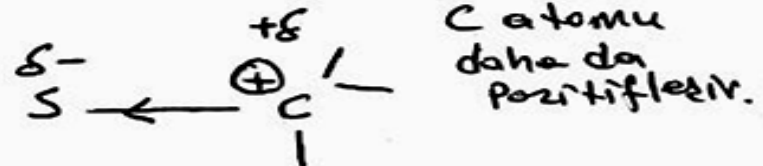
Niçin ter- karbokatyon (veya karbonyum iyonu) en kararlıdır?

Bunu elektrostatik yasalara göre açıklayarak yanıtlayalım:

Yüklü sistemlerin kararlılıkları, bu yüklerin düzgün ve homojen dağılımıyla artar. Bunu daha iyi anlayabilmek için elektronca eksiklik gösteren karbon atomuna bağlı bir substitüent alalım:



S elektron verici grup
(kationu kararlı yapar)

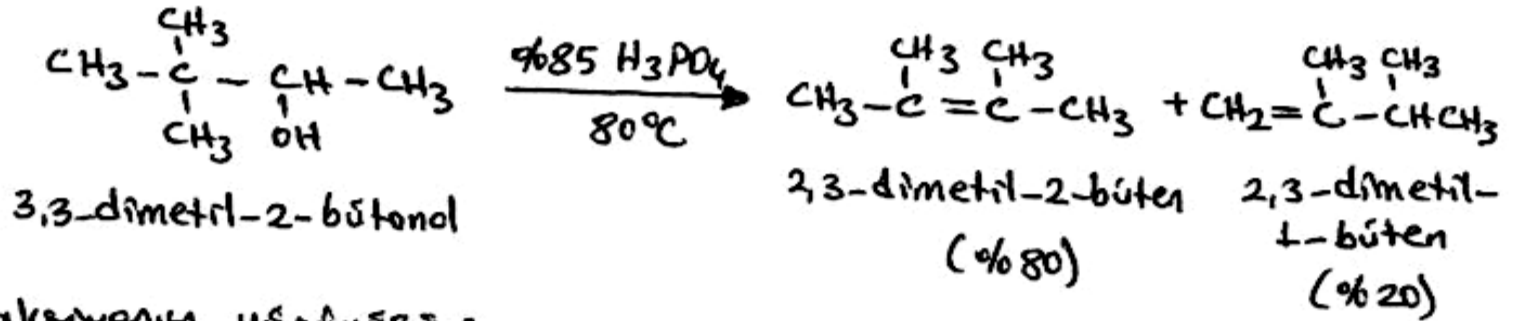


S elektron çekici grup
(kationu kararsız yapar)

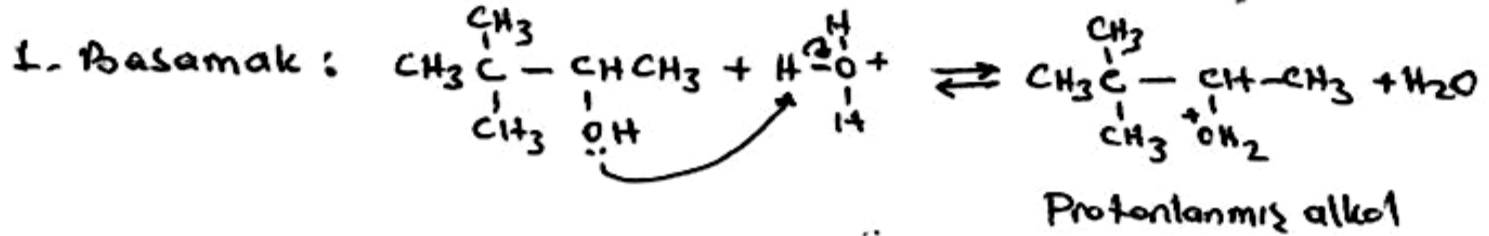
C atomu
daha da
pozitifleşir.

İlk örnekte S substitüenti verdiği elektronlarla karbonyum iyonunun yükünü azaltırken kendisi bir miktar pozitifleşir. Bu şekildeki yük dağılımıyla karbonyum iyonu kararlı olur. Elektron salıcı gruplar arttıkça bu kararlılık da artar. Pozitif yük daha fazla atomüzeme dağıtılarak kararlılık sağlanacaktır. R (alkil) grupları da elektron salıcı gruplar olduğundan karbonyum iyonunu kararlı kılar. Bu R gruplarının sayısı en fazla ter-karbokatyonda olduğundan ter-karbokasyon en kararlısı olur (2° ve 1° karbokotya göre).

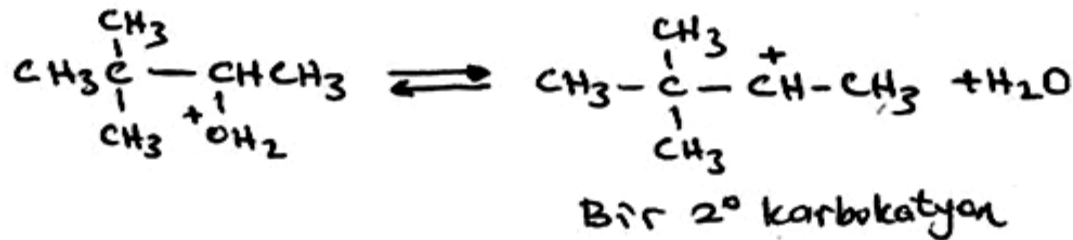
D.1. Bazı birincil ve ikincil alkollerden su ayrılması sırasında karbon iskeletinde çevrilmeler de olur.



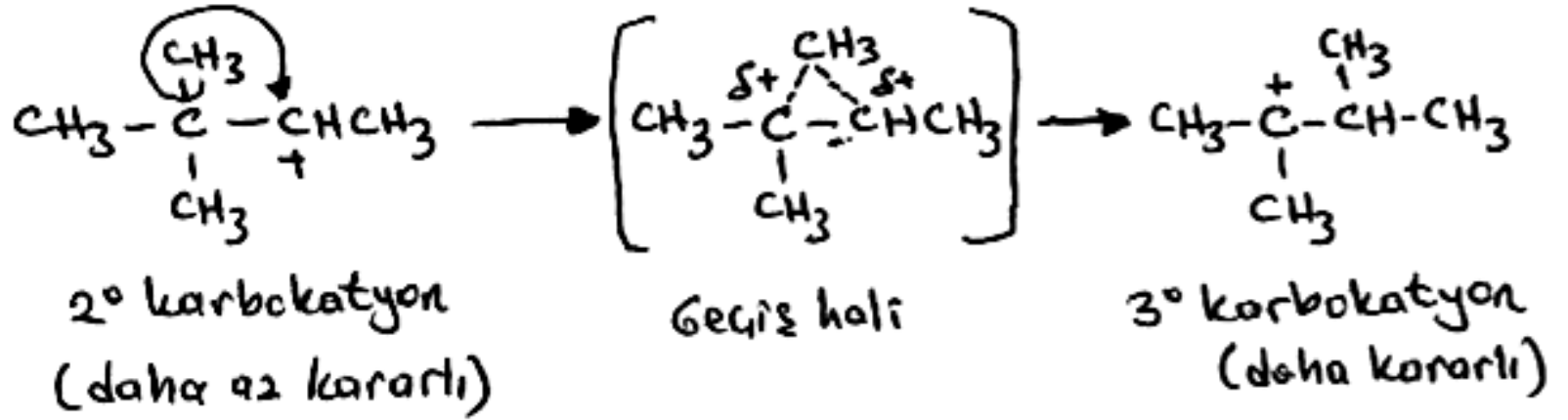
Reaksiyonun yardığıcı :



2. Basamak : protonlanmış alkol su kaybeder ve ikincil karbokatyon oluşur.

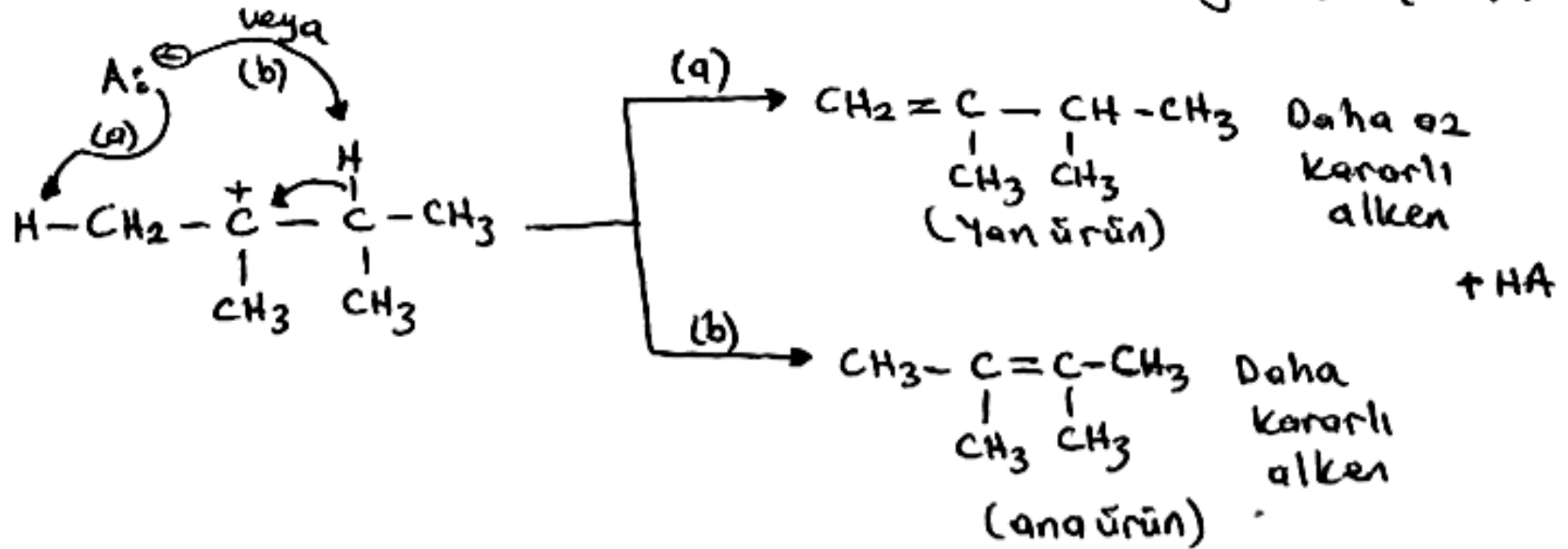


3. Basamak : Daha az kararlı olan 2° karbokatyon çevrilmeye uğrayarak 3° karbokatyona dönüşür.



Burada, metil grubu elektronları ile pozitif C atomu üzerine göçer, bu olay yan-yanaya iki C atomu arasında olduğundan "1,2 göçmesi" olarak adlandırılır.

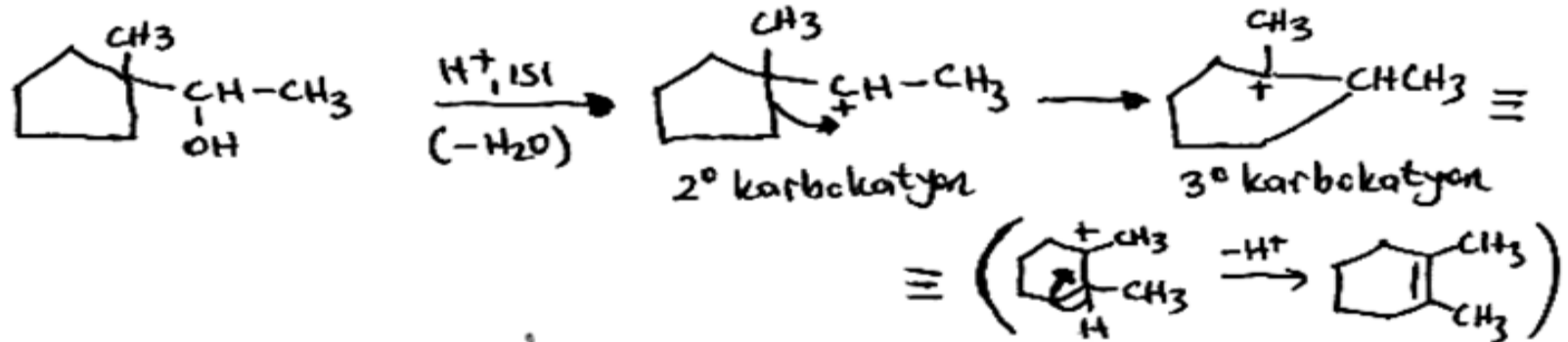
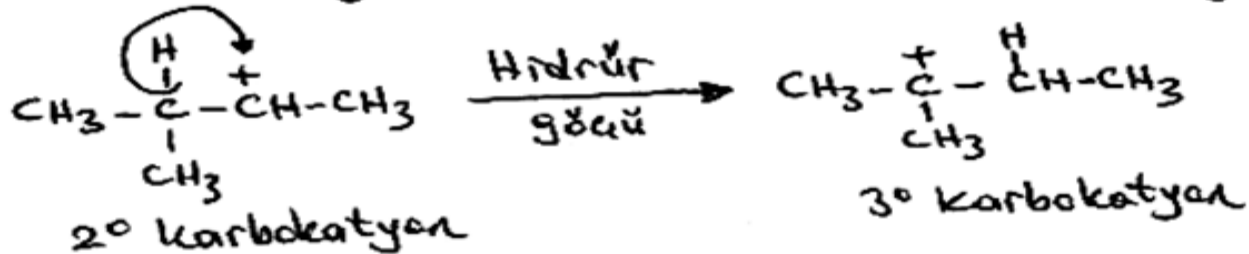
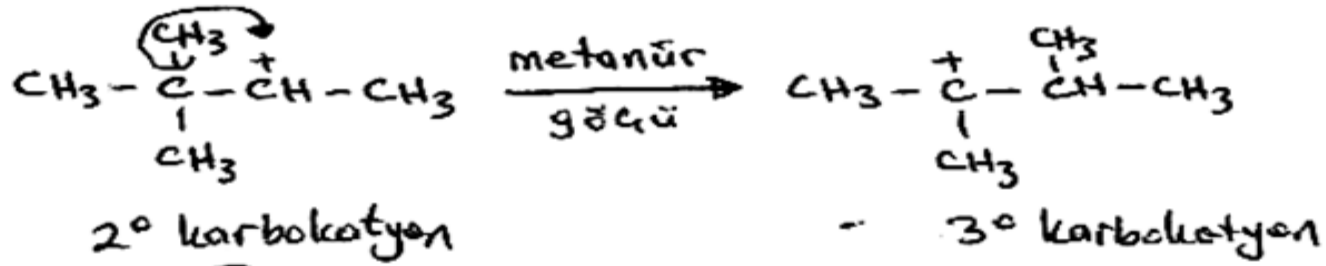
4. Basamak : Yeni karbokatyondan bir proton uzaklaştırılarak alken oluşur. Bu basamak iki yolla olmaktadır.



ürünlerden (b) tetra sübstitüe alkeni ve (a) disübstitüe alkendir. Dolayısıyla (b) daha karardıdır. Alkollerin asit katalizli su çıkarması reaksiyonlarında, daha karardı bir alkenin oluşması genel bir kuraldır (Zaitsev Kuralı).

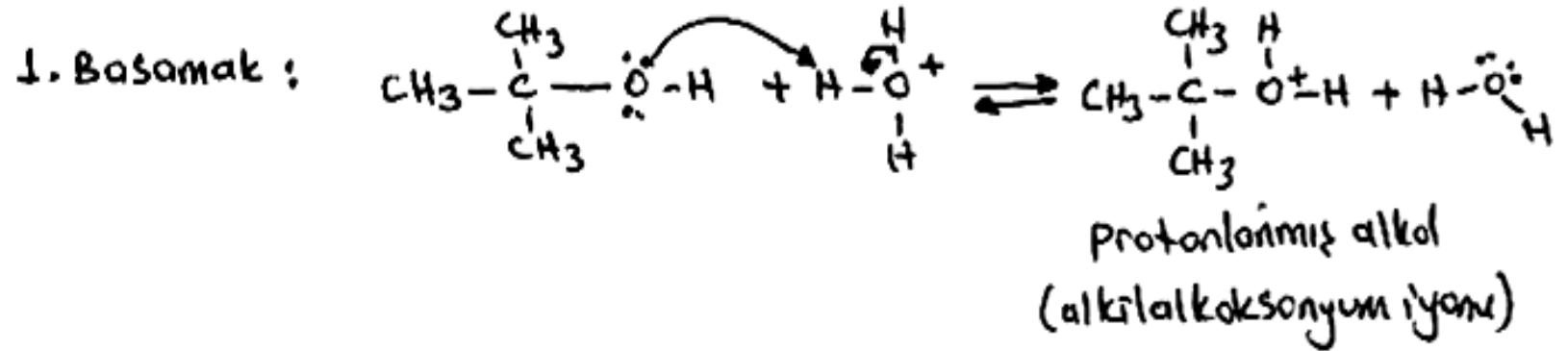
Bu tür çevrilmeler, bir alkanür veya hidrür iyonu göçünün daha kararlı bir karbokatyon oluşturduğu durumlarda gerçekleşir.

Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:



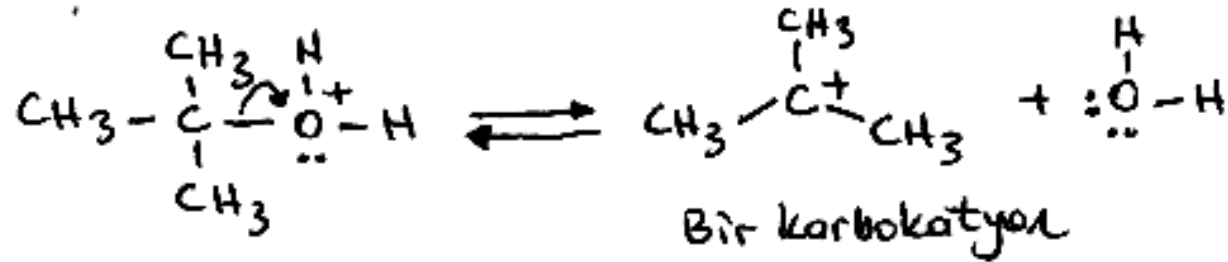
D.2. İkincil ve üçüncül alkollerden su çıkarılması reaksiyonu : E1 Reaksiyonu

Bu tip reaksiyonun gözlemleriyle ilgili açıklamalar F. Whitmore (Pennsylvania State University, ABD) tarafından yapılmış ve basamaklı mekanizma önerilmiştir.

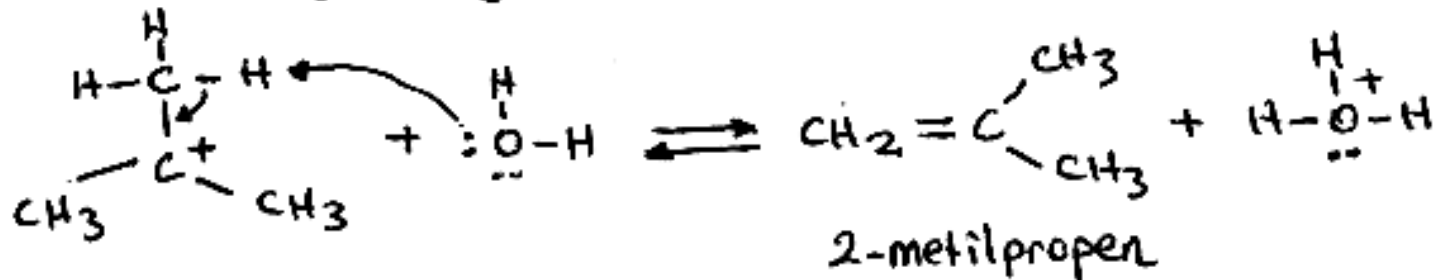


Bu basamak asit-baz reaksiyonudur. Bir proton hızlı bir şekilde asit molekülünden alkol molekülünün ortaklaşmamış elektron çiftlerinden birine aktarılır.

2. Basamak : protonlanmış alkol molekülünün oksijeni üzerindeki pozitif yük, karbon-oksijen bağıni zayıflatarak kırılmasına sebep olur. Ayrılan grup bir su molekülüdür.



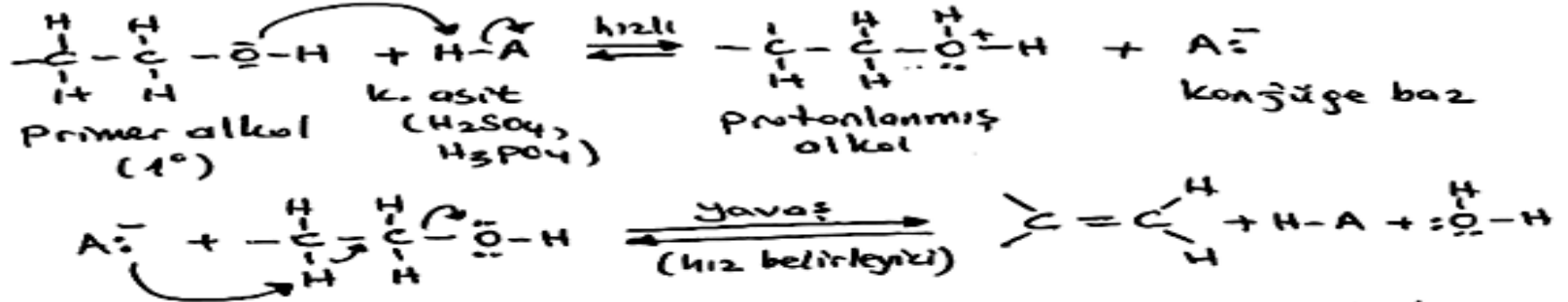
3. Basamak : Karbokatyondan bir su molekülüne proton aktarılır. Sonuç olarak, bir alken ve hidranyum iyonu oluşur.



D.3. Birincil alkollerden su çıkarılması reaksiyonu : E2 Mekanizması

E2 reaksiyonunda da ilk basamak alkolün protonlanmasıdır. E1 reaksiyonunda suyun ayrılması sonucunda bir karbokatyon oluşuyordu halbuki E2 reaksiyonunda karbokatyon oluşmaz, bazın protonu almasıyla ikili bağın oluşması ve suyun ayrılması aynı anda olur.

E2 mekanizması :

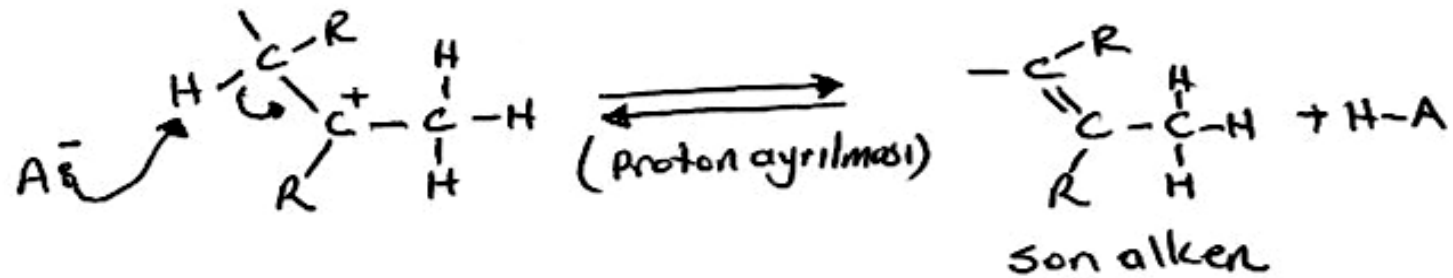


(Bir baz β -karbon atomundan bir hidrojeni uzaklaştırarak ikili bağ oluşurken, protonlanmış hidroksil grubu ayrılır)

E2 reaksiyonunda oluşan alkenlerde de, daha kararlı alken oluşturmak için ilk oluşan alkenin π elektronları proton bağlamak için kullanılır :

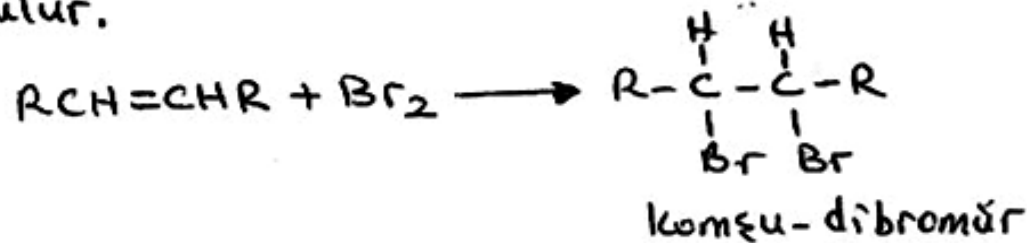


Daha sonra, başlangıçtaki alken yerine daha fazla sübstitüe alken oluşturmak üzere, β -hidrojeni ayrılabilir.



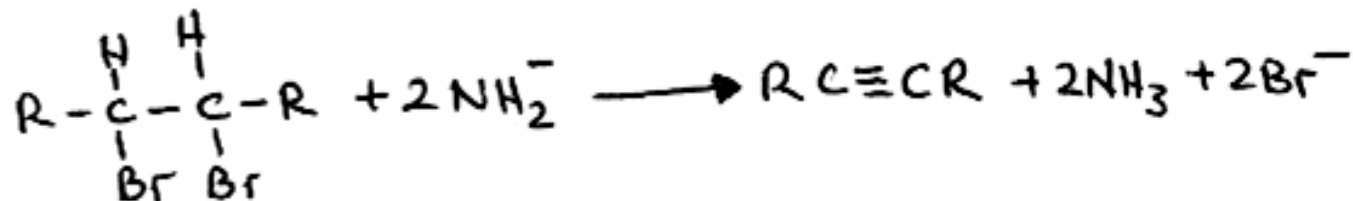
3.3. AYRILMA REAKSİYONLARIYLA ALKİNLERİN SENTEZİ

A. Alkinler, alkenlerden de sentezlenebilir. Bu yöntemde, bir alken önce bromla etkileştirilerek komşu-dibromo bileşiği oluşturulur.



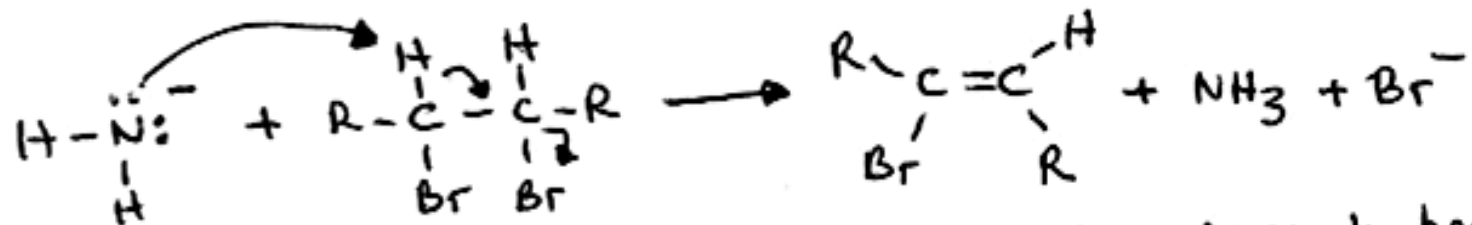
Daha sonra, komşu-dibromür, kuvvetli bir bazla etkileştirilerek molekülden hidrojen halojenür çıkarılır.

Reaksiyon:



Mekanizma:

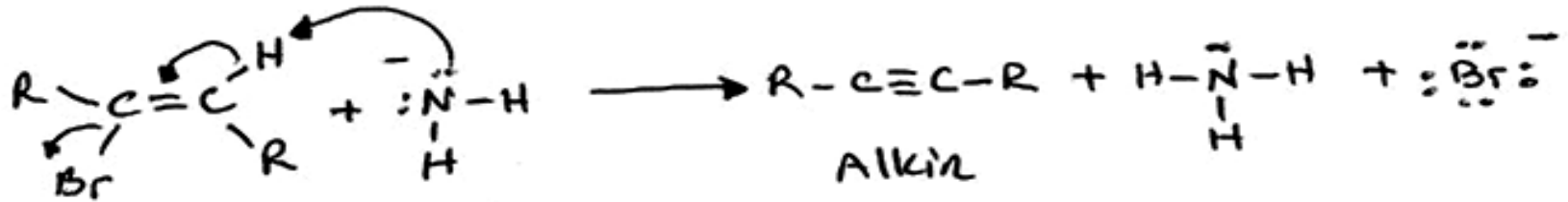
1. Basamak:



Amit iyonu komşu dibromür
(Kuvvetli bazik amit iyonu, bir
E2 reaksiyonuna sebep olur)

Bromoalken Amonyak bromür
 iyonu

2. Basamak :

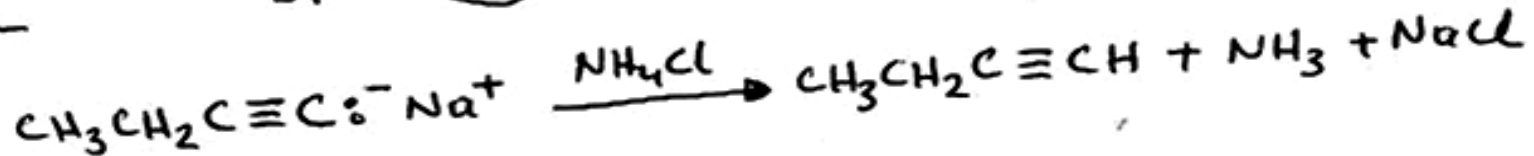
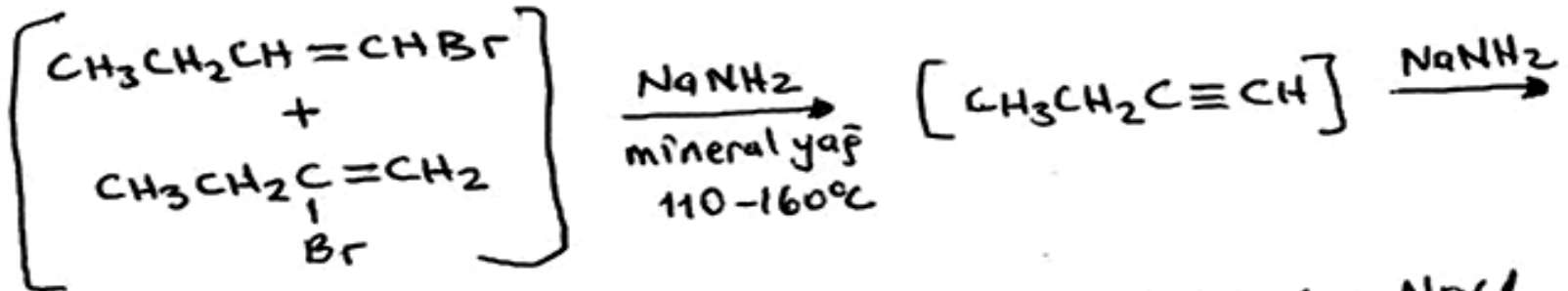
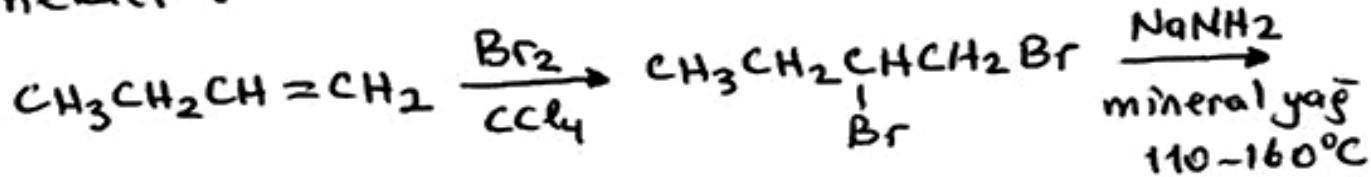


Bromoalken

Amitiyonu

(İkinci bir E2 reaksiyonu alkini oluşturur)

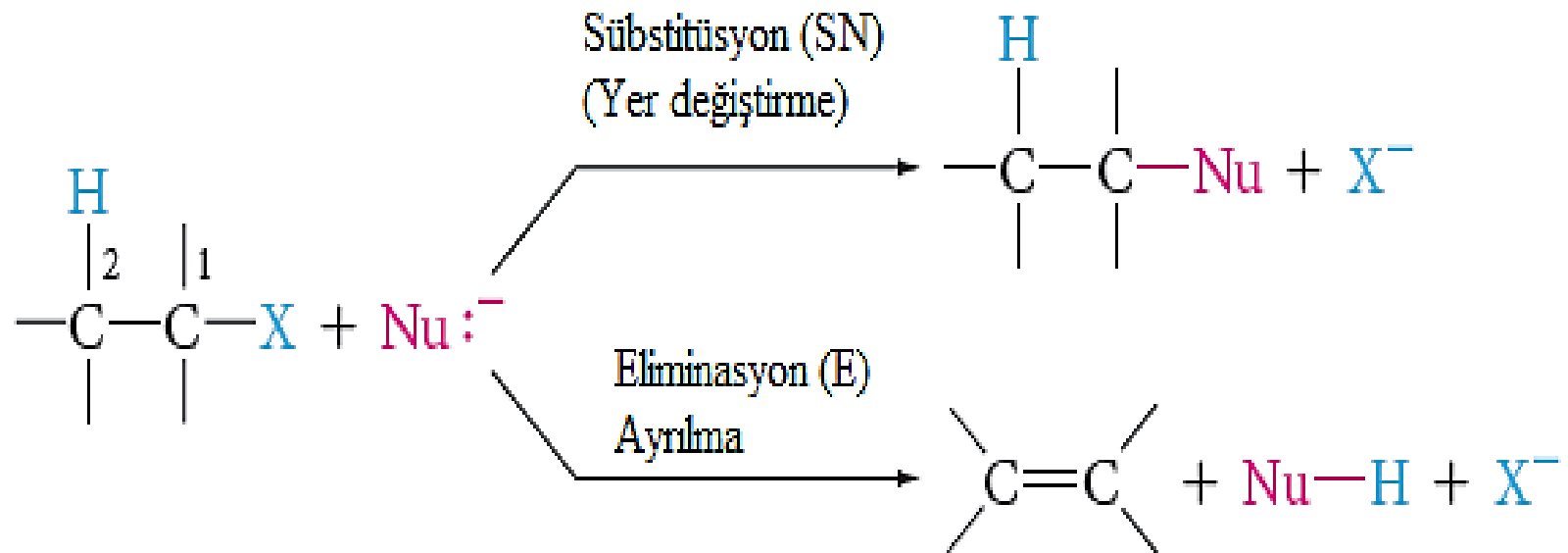
Örnekler :



***E1, E2,
REAKSİYONLARI
ÖZET***

***BİRBİRLERİYLE VE
SN1 - SN2
REAKSİYONLARIYLA
KIYASLANMALARI***

Halojenin bağlı olduğu karbonda hidrojen içeren alkil halojenürlerin nükleofillerle olan reaksiyonlarında, birbiriyle yarışan iki farklı reaksiyon gerçekleşebilir: Yer değiştirme ve Eliminasyon.



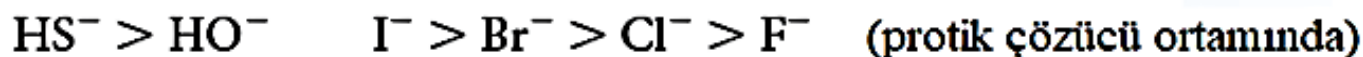
Çözücünün polaritesi reaksiyonun yürüyüşünü etkiler. Su ve alkoller **polar protik** çözücülerdir. Çünkü, proton verip alabilecek grupları vardır. S_N1 reaksiyonlarında ilk basamakta iyonlar vardır. **Polar çözücü** bu iyonları sararak kararlı kılar, **polar çözücü**, S_N1 reaksiyonlarını hızlandırır. Başka bir deyişle iyonların **polar çözücü** molekülleri tarafından sarılması **nükleofilik gücünü azaltır**. Bundan dolayı S_N2 reaksiyonları polar çözücü ortamında zor yürür. Polar fakat **aprotik çözücüler** (aseton, dimetilsülfoksit $(CH_3)_2S=O$ veya dimetilformamit $(CH_3)_2NCHO$, tercihli olarak **katyonları sarar**, bu çözücüler S_N2 reaksiyon hızını artırır. Katyonları sardığı için, bu çözücüler içinde **anyonlar serbest** kalır, yani nükleofilik güç artar.

S_N2 reaksiyonlarının hızı nükleofile bağlı olarak değişmektedir (S_N1 reaksiyonunda nükleofilin gücü önemli değildir). Buna göre nükleofilin diğerine göre veya güçlü mü zayıf mı olduğunu nasıl bileceğiz?

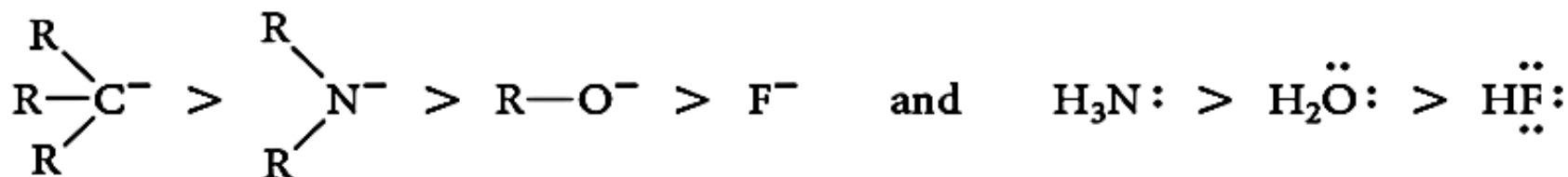
1. Negatif iyonlar, karşı gelen nötral moleküllerine göre daha iyi nükleofildir (daha iyi elektron kaynağı).



2. Periyodik çizelgede gruplarda yukarıdan aşağı doğru nükleofilik güç artar



3. Periyodik çizelgede periyot boyunca soldan sağa doğru elektronegatiflik artarken (elektronlar daha sıkı tutulur), nükleofilik güç azalır.

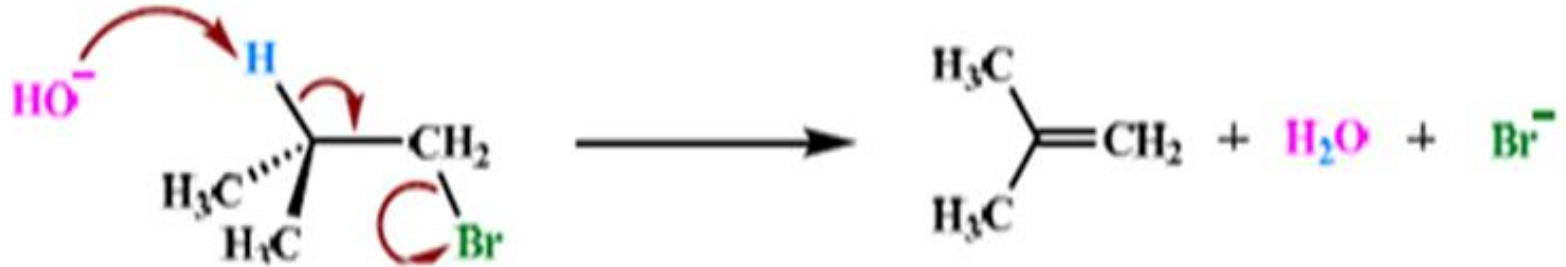


Elektronegatiflik artar



Nükleofilik güç azalır

E2 REAKSİYONUNUN YÜRÜYÜŞÜ

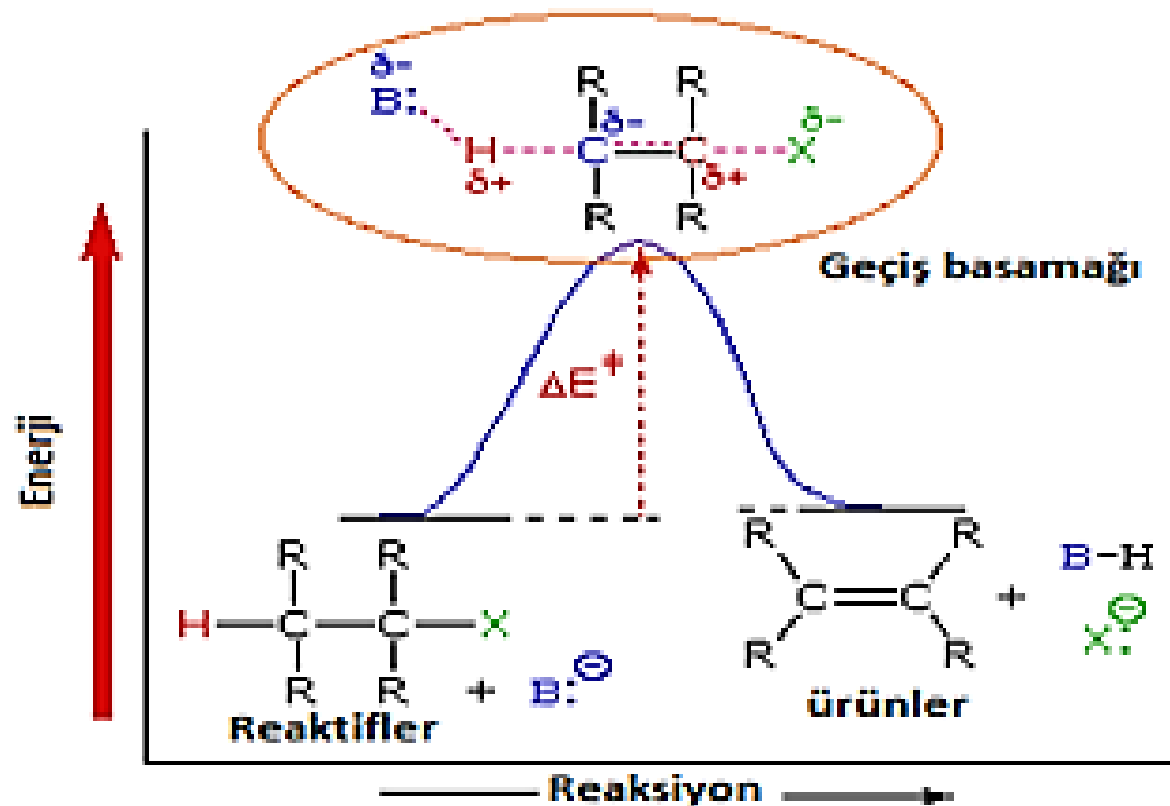


Dehidrohalojenasyon (H-X ayrılması) reaksiyonları için en genel mekanizma E2 üzerinden yürüyendir. Bu reaksiyon 2. derecede kinetiğine uyar. Yani, alkil halojenür ve baz hız belirleyen basamakta yer alır.

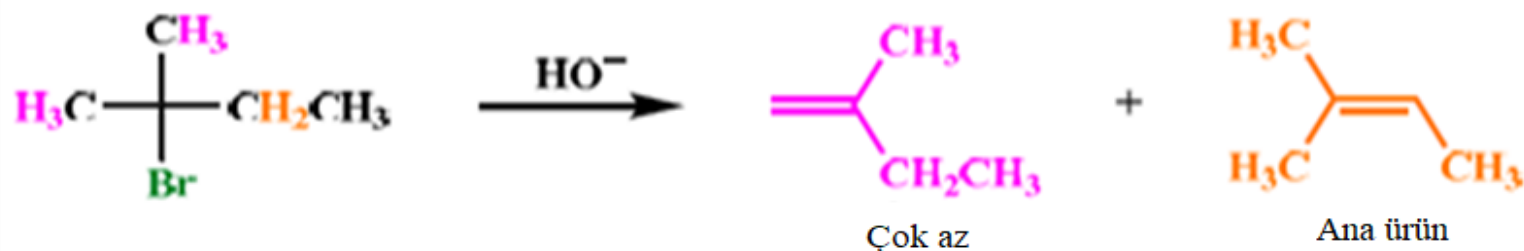
$$\text{hız} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{HO}^-]$$

Reaksiyon: Reaksiyonda bütün bağların kırılması ve oluşması bir basamakta olur.

E2 reaksiyonun yürüşü geçiş kompleksi üzerinden tek basamakta gerçekleşir. Ara ürün oluşmaz!



E2 reaksiyonları regioselektiftir yani Zaitsev ürünleri ana ürün olacak şekilde yürür.



E2 Reaksiyonu Hızına Etki Eden Etkenler

E2 ve $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonları arasında, baz, ayrılan grup ve çözücü etkisi bakımından paralellik vardır.

Baz, hız belirleyen basamakta etkindir dolayısıyla E2 reaksiyonlarının hızı bazın gücü ile doğru orantılı olarak artar.

E2 Reaksiyonları genellikle, OH^- , RO^- gibi güçlü bazlarla vürür.

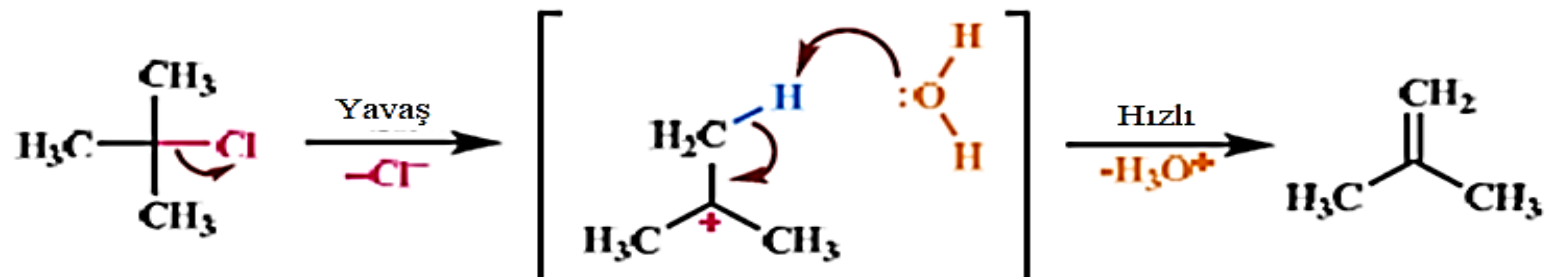
Reaksiyon hızı aşağıdaki sırada artar,



Polar aprotik çözeltiler E2 reaksiyonlarının hızını artırır.

E1 Reaksiyonlarının Mekanizması

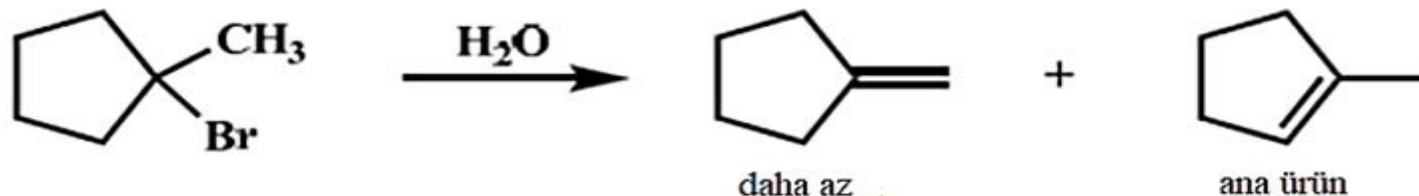
E1 reaksiyonları iki basamaktan oluşur: Önce ayrılan grubun bağlı olduğu C ile olan bağ kırılır ve karbokatyon oluşur. Hız belirleyen bu yavaş basamak, yalnızca alkil halojenürü içerir.



Reaksiyon kinetiği birinci dereceye uyar;

$$\text{Reaksiyon Hızı} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

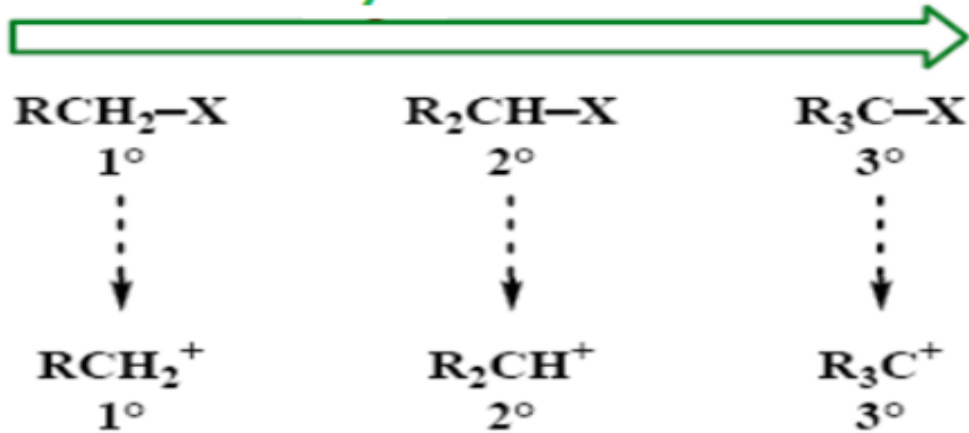
E1 reaksiyonları da E2 gibi rejyoselektiftir ve Zaitsev kuralına uyar (çift bağ etrafında daha çok alkil grubu içeren alken daha çok oluşur).



E1 Reaksiyonlarına Etki Eden Etkenler

E1 Reaksiyonlarında, ayrılan grubun olduğu C atomuna bağlı R gruplarının sayısı ile reaksiyon hızı artar.

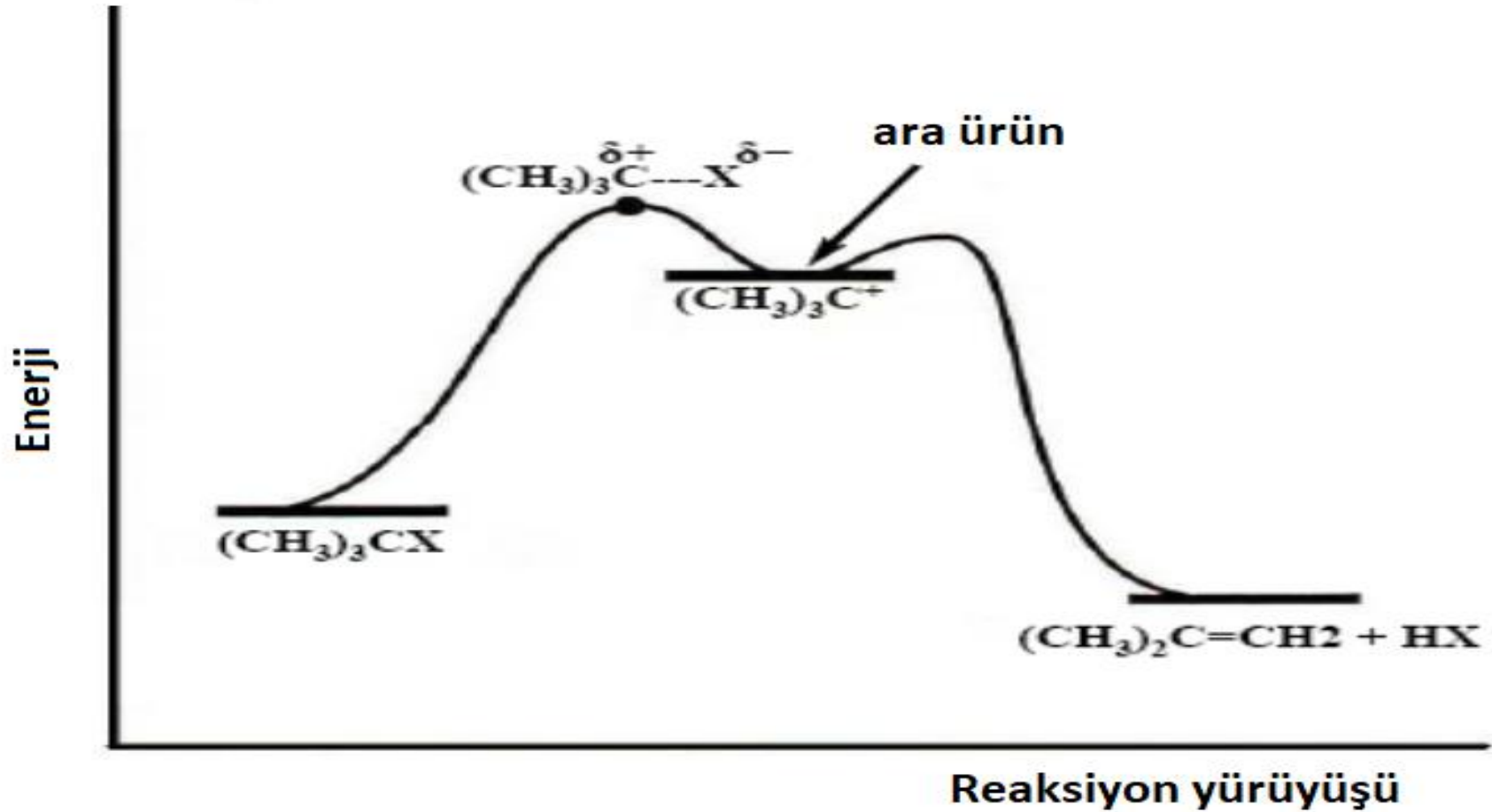
E1 reaksiyonunun hızı artar



Karbokatyonların kararlılığı artar

Bazın gücü genellikle reaksiyonun E1 mi E2 mi mekanizması üzerinden yürüyeceğini belirler. OH- ve RO- gibi güçlü bazlar E2, H₂O ve ROH gibi zayıf bazlar E1 mekanizmasını tercih eder.

E1 REAKSİYONLARINDA ENERJİ DEĞİŞİMİ

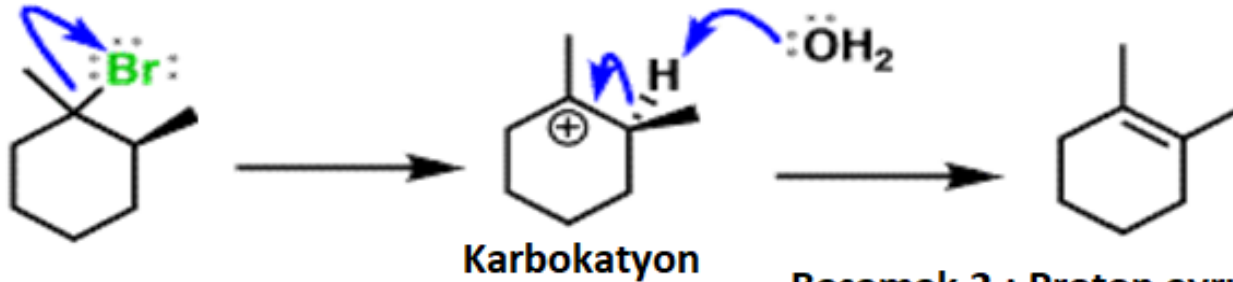


E1 REAKSİYONUNUN ÖZELLİĞİ

- Kinetik** : 1. derece
- Reaksiyon mekanizması** : iki basamaklı
- Bazın gücü** : H_2O ve ROH gibi zayıf bazlar tercih edilir.
- Ayrılan grup** : İyi ayrılan gruplar reaksiyon hızını artırır.
 $\text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X}$
- R gruplarına göre tanımlama** : Halojenür C atomunda R grupları reaksiyon hızını artırır.
- Çözücünün cinsi** : İyonik ara ürünü kararlı hale getirdiği için polar protik çözücüler tercih edilir.

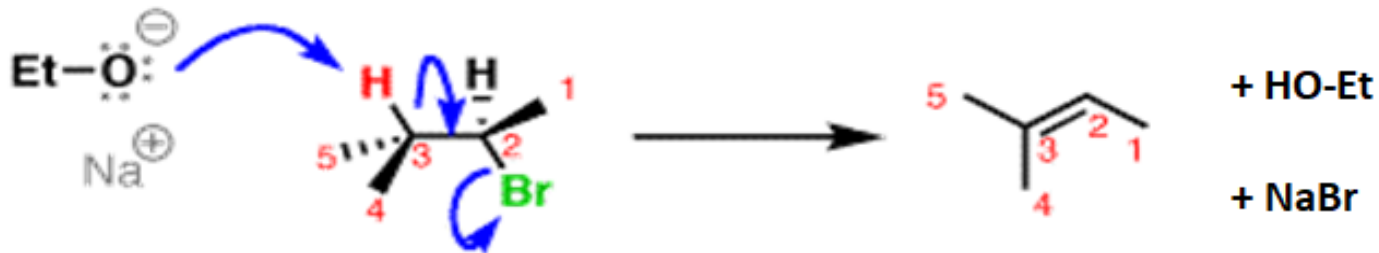
E1 Mekanizması

Basamak 1 : Sübstitüentin ayrılması



Basamak 2 : Proton ayrılması (Deprotonasyon)

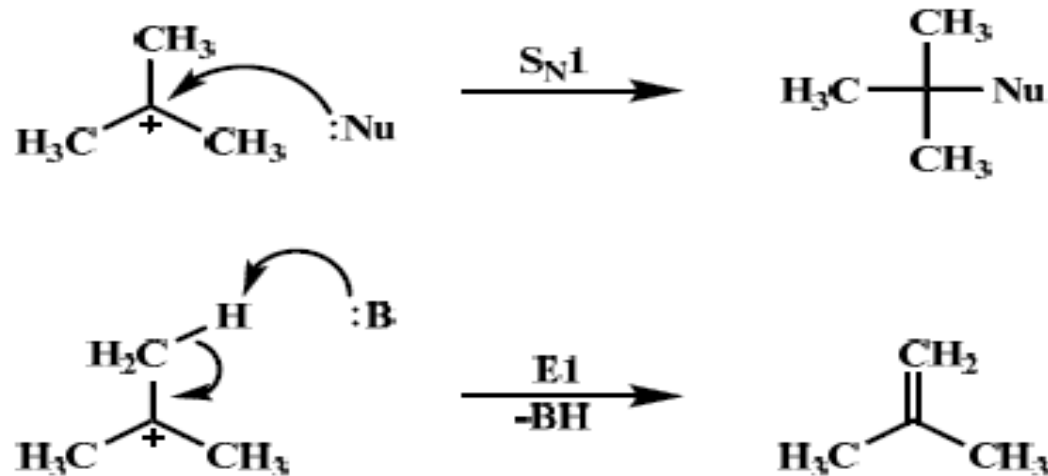
E2 Mekanizması



Tek basamak! Ayrılan hidrojenin, ayrılan gruba göre "anti" durumda bulunması (dihedral açı 180°)

SN1 ve E1 Reaksiyonları

SN1 ve E1 reaksiyonları ilk basamakları bakımından- karbokatyon oluşumu- özdeştir. İkinci basamakları, yani bu karbokatyonun düzenlenmesi ile sonuçta oluşan ürünler bakımından farklıdır.



E1 ve SN1 reaksiyonları birbiriyle yarışan reaksiyonlardır. Reaksiyon koşullarına göre ürün dağılımı değişebilir.

S_N2 ve $E2$ mekanizmaları R gruplarının reaksiyon hızına olan etkileri bakımından farklılık gösterir.

Ayrılan grubun bulunduğu karbon atomu üzerindeki R gruplarının sayısının artması, $E2$ reaksiyonunun hızını artırır.



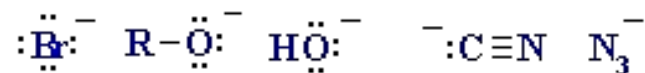
	S_N1	$E1$	S_N2	$E2$
Reaksiyon mekanizması	2 basamaklı / karbokatyon	2 basamaklı / karbokatyon	Tek basamaklı/ aktifleşmiş kompl.	Tek basamaklı/ aktifleşmiş kompl.
Nükleofilin gücü	bazık olmayan kötü nükleofil	bazık olmayan kötü nükleofil	bazık olmayan, güçlü küçük nükleofil	bazık olmayan, güçlü küçük nükleofil
Ayrılan grubun yeteneği	iyi ayrılan grup olmalı	iyi ayrılan grup olmalı	orta dereceli	orta dereceli
çözücü	polar protik	polar protik	polar aprotik	polar aprotik
Birincil substrat	reaksiyon vermez	reaksiyon vermez	oldukça tercih edilir	sadece güçlü baz ile tercih edilir.
ikincil substrat	sadece bazık olmayan nükl. veya rezonans kararlı karbokatyon	Eğer karbokatyon rezonans kararlı ise	bazık olmayan güçlü nükleofil aksi halde $E2$ ile yanışma olur	güçlü baz ile tercih edilir
üçüncül substrat	bazık olmayan nükleofil ile	$SN1$ ile yanışır	reaksiyon vermez	sadece güçlü baz ile yürür
Stereokimya:	rasemik ürün karışımı olur	hacimli gruplarlar zıt tarafi tercih eder	Walden inversiyonu	"H" ayrılan grup ile zıt durumda olmalı

Nükleofiller nedir?

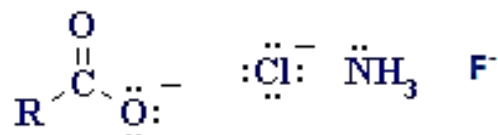
Çok iyi Nü.:



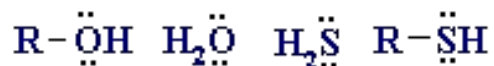
İyi Nü.:



orta dereceli Nü.:



Zayıf Nü.:



Çok Zayıf Nü.:



Ayrılan grup nedir?

İyi ayrılan Gruplar: I^- , Br^- , OTs^- , OCF_3^- ,
 OMs^- , ve H_2O

Orta dereceli : F^- , CH_3COO^- , NH_3

Kötü : OH^- , OCH_3^- , NH_2^-

Çözücü nedir?

Polar Protik: CH_3COOH , H_2O , ROH , NH_3 .

Polar Aprotik: DMF, nitrometan, aseton,
asetonitril, DMSO, etil asetat

Polar olmayan: Alkanlar toluen,
benzen, eter.

Bazlar nedir?

Çok güçlü: NH_2^- , H^- , $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$

Güçlü: OH^- , OR^-

Orta: RNH_2 , Na_2CO_3

Zayıf: NaHCO_3 , Cl^- , Br^- , I^- , RCOO^- , NH_3 , CN^-

S_N1 , S_N2 , E1 ve E2 Reaksiyonlarının Karşılaştırılması

3° Alkil Halojenürler

Kuvvetli bazlar ile: E2 ayrılma (eliminasyon) reaksiyonu olur.

Zayıf nükleofiller veya bazlar ile : S_N1 ve E1 Reaksiyon ürünleri karışımı olur.

1° Alkil Halojenürler

Kuvvetli nükleofiller ile: S_N2 reaksiyonu olur.

Kuvvetli sterik engelli bazlar ile : E2 reaksiyonu olur.

2° Alkil Halojenürler

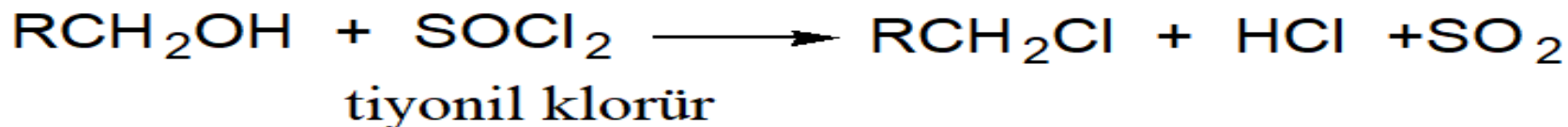
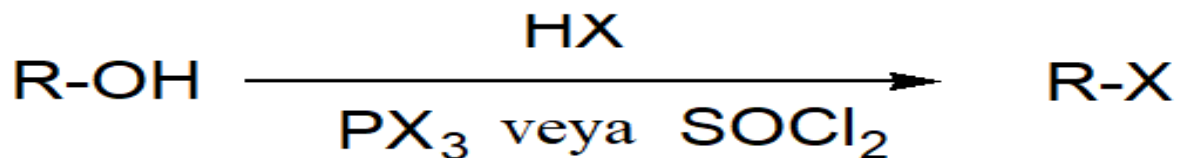
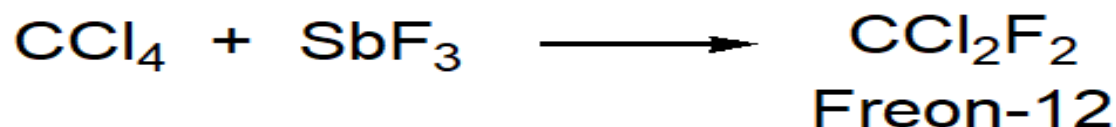
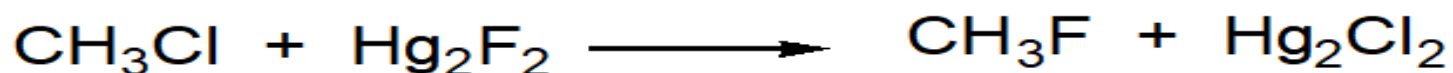
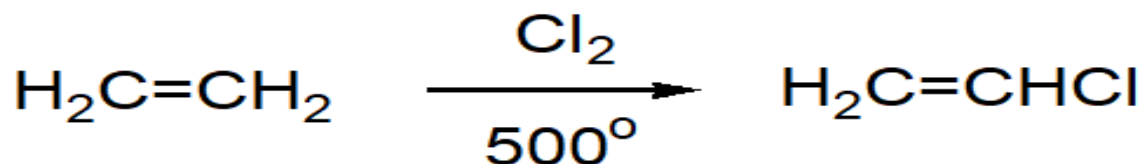
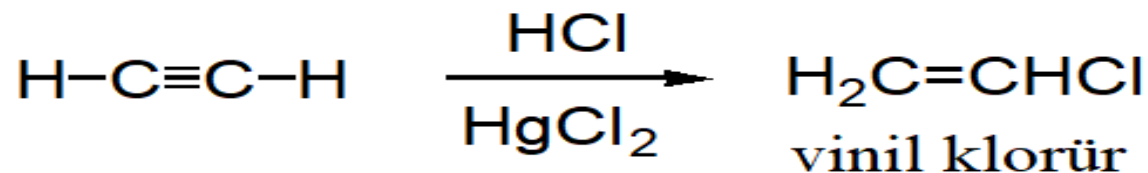
Kuvvetli bazlar ve nükleofillerle : S_N2 ve E2 reaksiyon ürünleri karışımı olur.

Kuvvetli sterik engelli bazlar ile : E2 reaksiyonu olur.

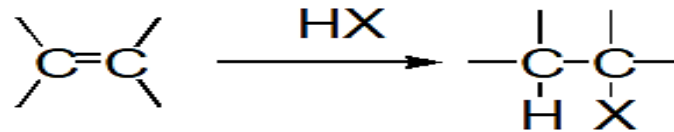
Zayıf nükleofiller veya bazlar ile : S_N1 ve E1 Reaksiyon ürünleri karışımı olur.

ALKİL HALOJENÜRLER (HALOALKANLAR)

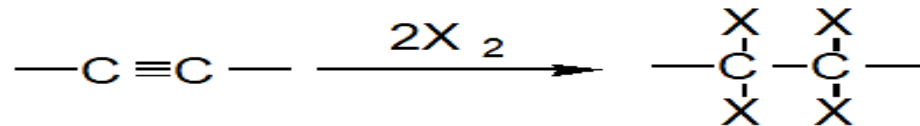
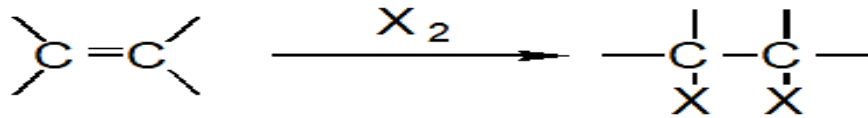
Alkil Halojenürlerin Endüstriyel olarak Eldesi



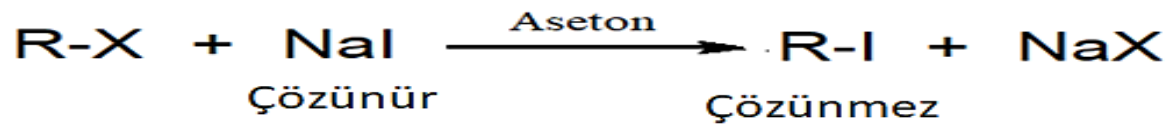
Alkenlere hidrojen halojenür katılmasıyla



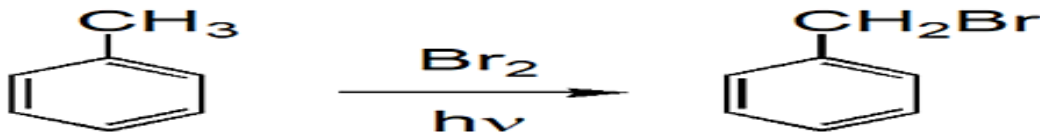
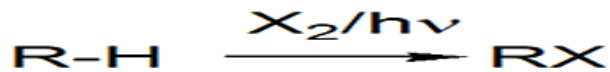
Alken ve alkinlere halojen katılmasıyla eldesi



Finkelstein reaksiyonu ile eldesi



Hidrokarbonların halojenlenmesiyle eldesi

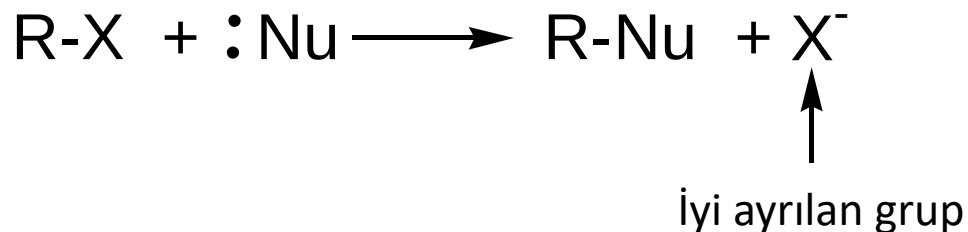


Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu

Halojenür iyonu kuvvetli asidin konjüge bazıdır. Bundan dolayı zayıf bazdır ve elektronlarını paylaşmaya istekli değildir.

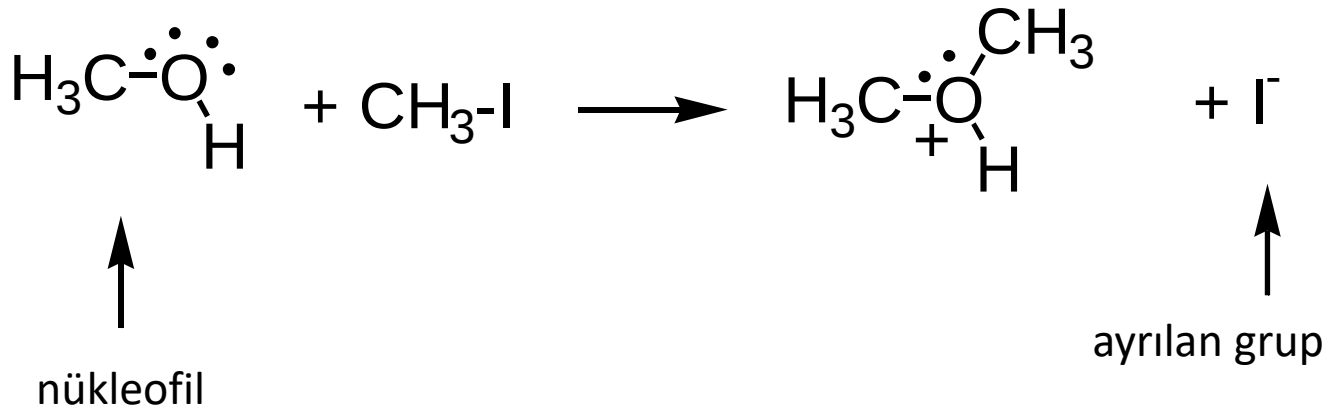
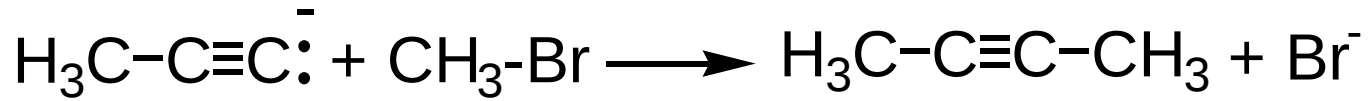
Karbona bağlı olduğunda halojen, kuvvetli nükleofiller tarafından halojenür iyonu olarak kolaylıkla yer değiştirebilir. Halojenür iyonu iyi bir ayrılan gruptur.

Bir alkil halojenürün yer değiştirme reaksiyonu basitçe aşağıda gibi gösterilebilir:



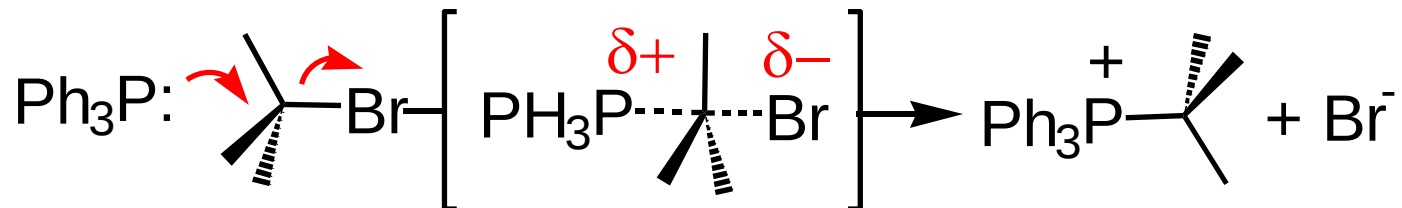
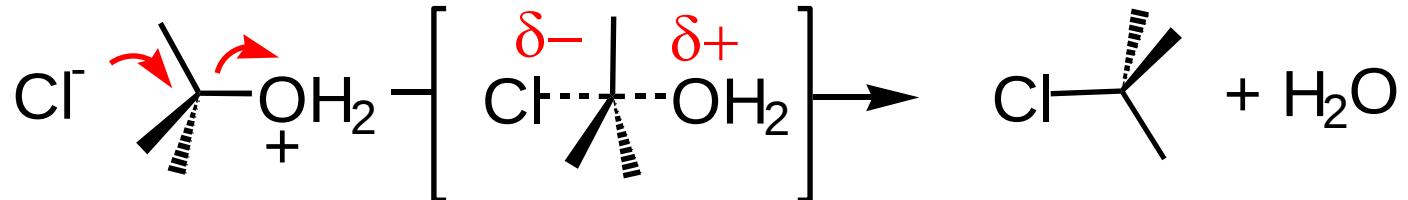
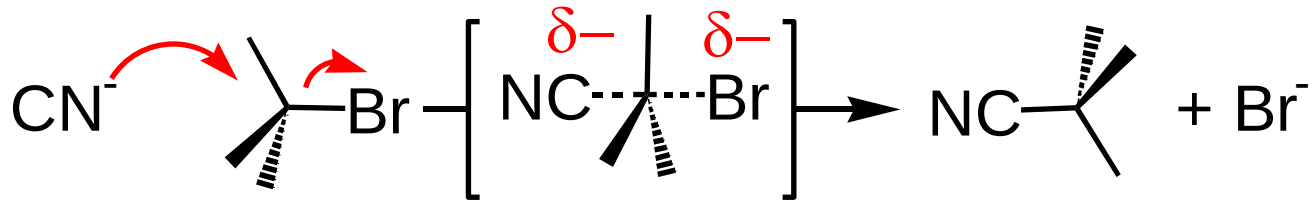
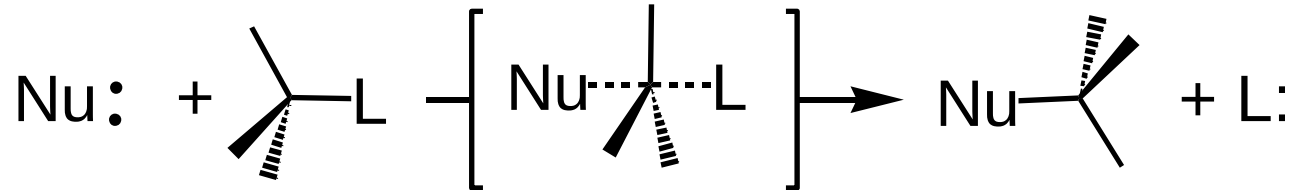
Nükleofiller

- elektron eksikliği olan merkeze katılan reaktiflerdir.
- negatif iyonlar veya üzerinde bir çift paylaşılmamış elektrona sahip nötral moleküllerdir.



Ayrılan gruplar

- zayıf bazik molekül veya iyonlar şeklinde ayrılan süstitüentlerdir.



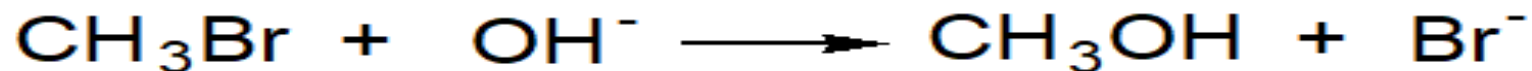
Nükleofilik yer değiştirme



Reaksiyon hızlarının reaktif derişimiyle nasıl değiştiiğinin bilinmesi, reaksiyon mekanizması açısından çok önemlidir.

Buna göre, bu reaksiyonlar hakkında ne söyleyebiliriz?

S_N2 reaksiyon kinetiği:



$[\text{CH}_3\text{Br}]_i$	$[\text{OH}^-]_i$	hız
0.001 M	1.0 M	$3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
0.002 M	1.0 M	$6 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
0.002 M	2.0 M	$1.2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$$R.\text{Hızı} \propto [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

$$R.\text{hızı} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

S_N1 reaksiyon kinetiği:



$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]_i$

0.001 M

0.002 M

0.002 M

$[\text{OH}^-]_i$

1.0 M

1.0 M

2.0 M

hız

$4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

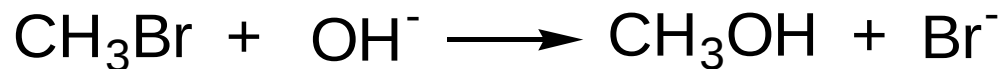
$8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

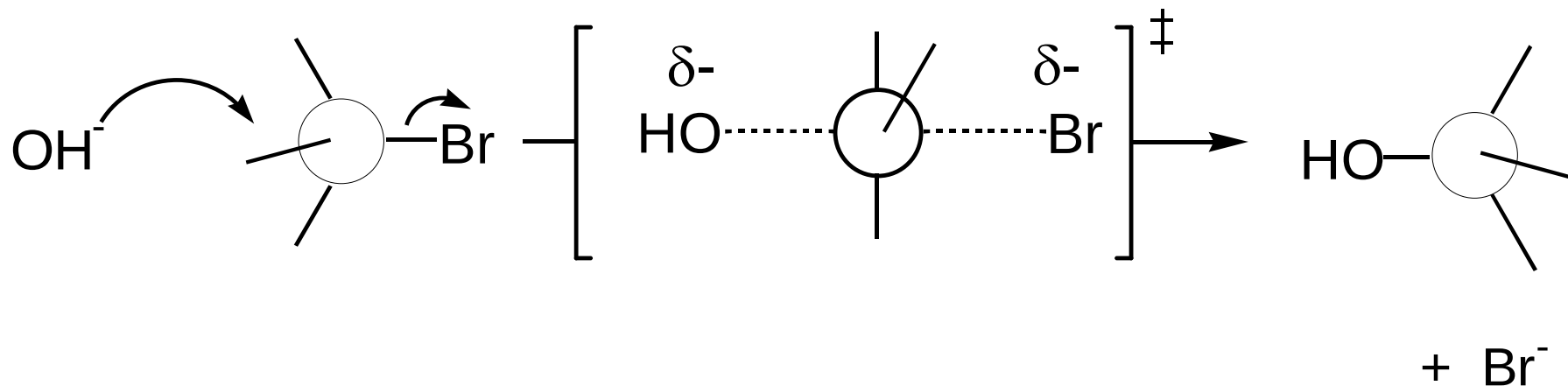
$R.\text{hızı} \propto [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] [\text{OH}^-]^0$

$R.\text{Hızı} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$

S_N2 mekanizması



$$\text{hız} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

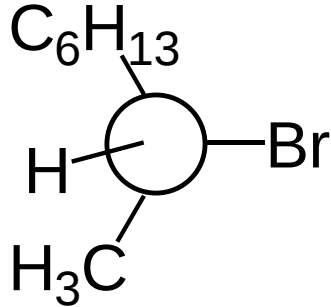
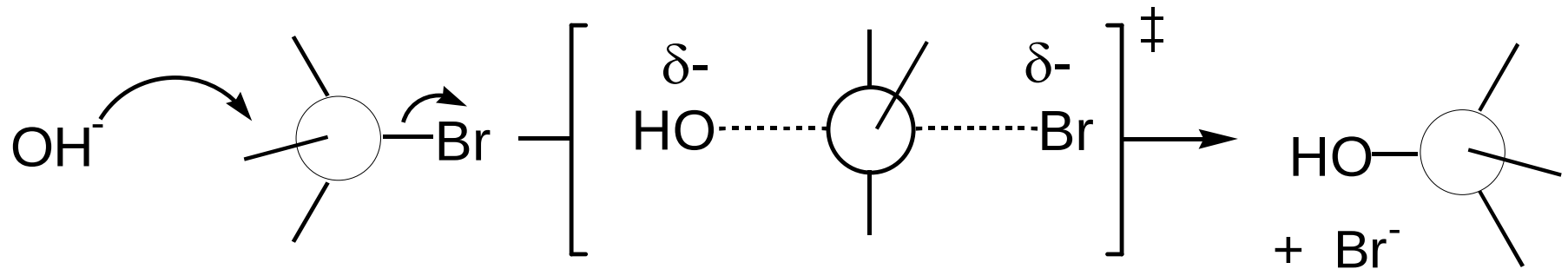


ilgili kaynaklar:

E.D. Hughes, C.K. Ingold, and C.S. Patel, *J. Chem. Soc.*, 526 (1933)

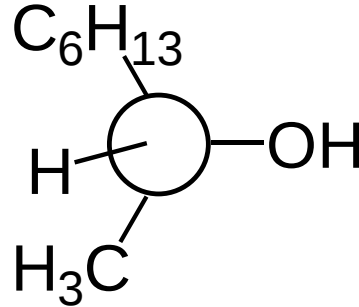
J.L. Gleave, E.D. Hughes and C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 236 (1935)

S_N2 reaksiyonunun stereokimyası



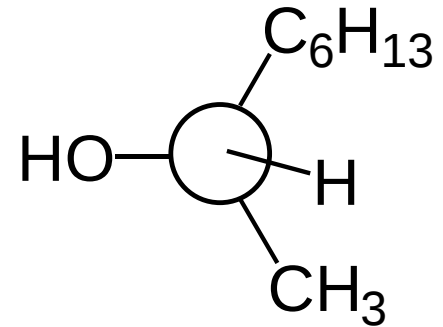
(-)-2-bromooctane

$$[\alpha] = -34.6^\circ$$



(-)-2-octanol

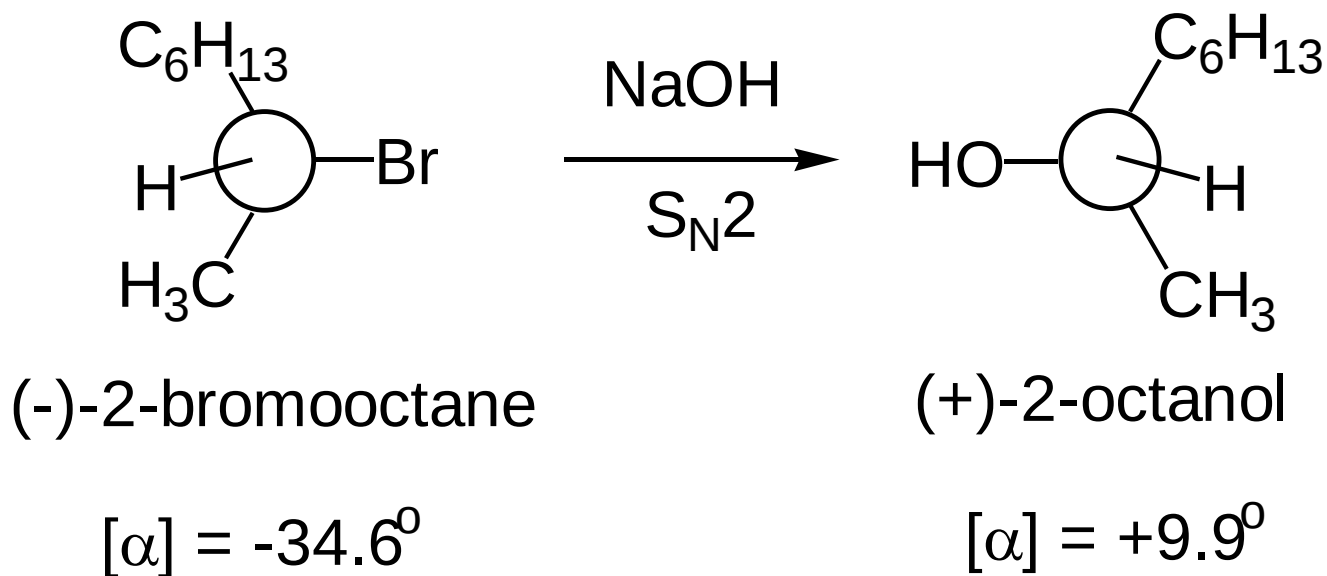
$$[\alpha] = -9.9^\circ$$



(+)-2-octanol

$$[\alpha] = +9.9^\circ$$

S_N2 REAKSİYONUNUN STEREOKİMYASI

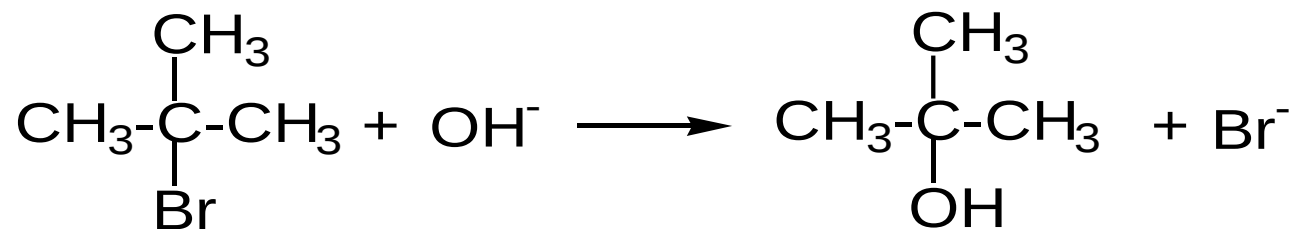


optical purity = 100%

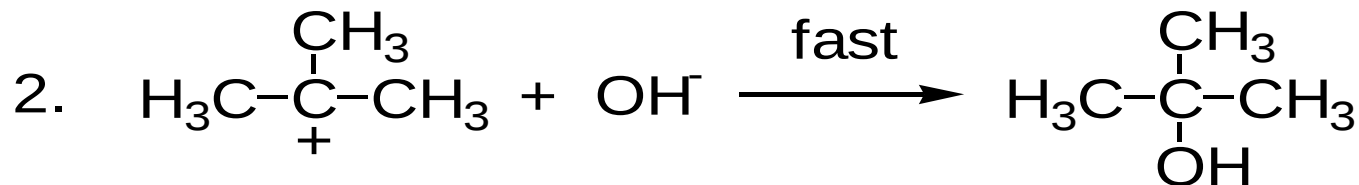
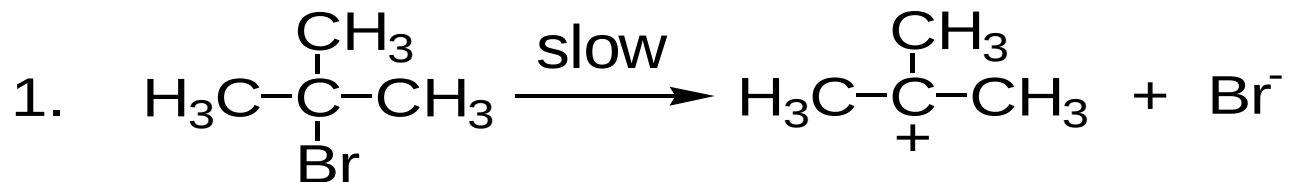
A **Walden** inversion.

P. Walden, *Über die vermeintliche optische Activität der Chlorumarsäure und über optisch active Halogen-bernsteinsäure*, Ber., 26, 210 (1893)

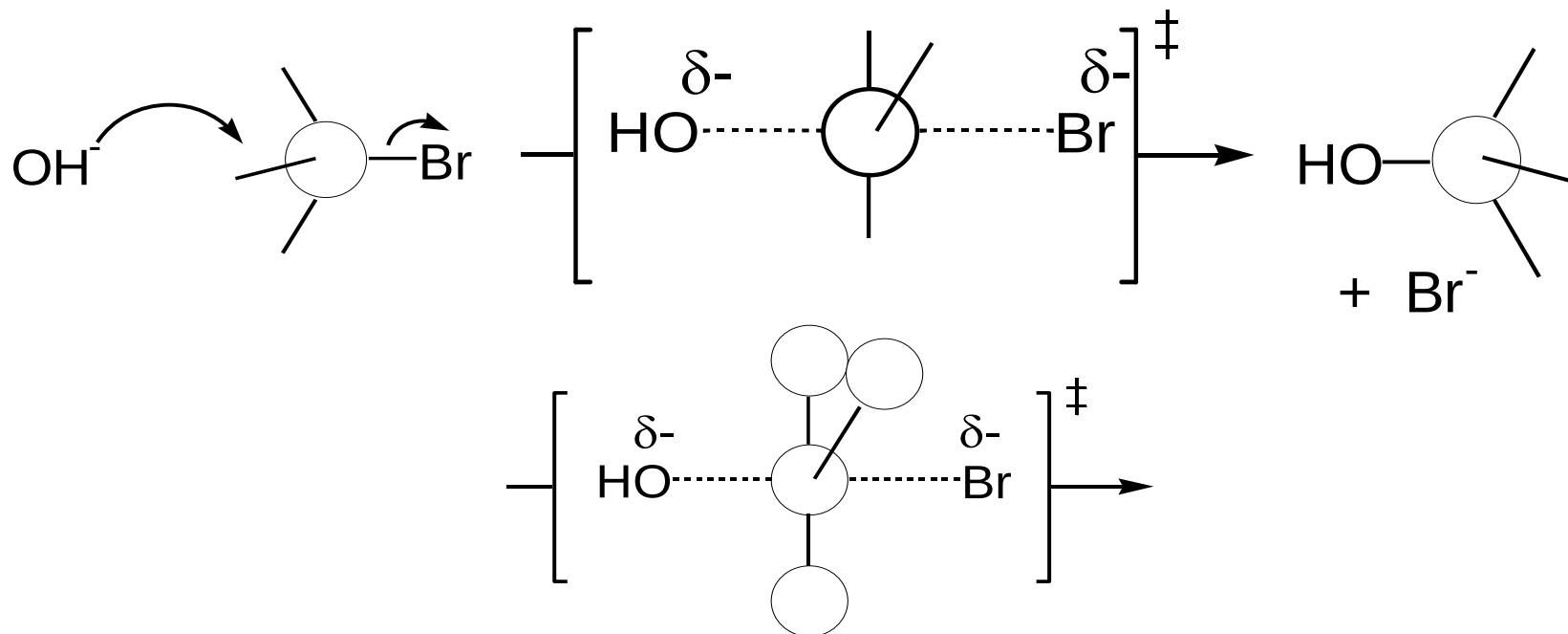
S_N1 reaksiyon mekanizması



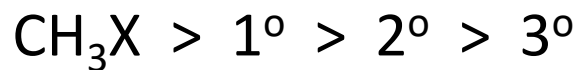
$$\text{rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

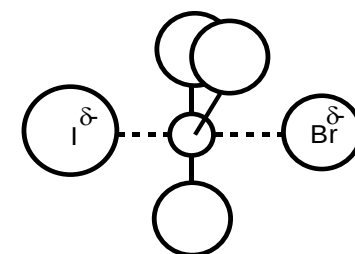
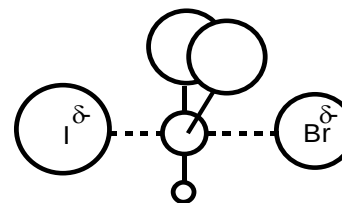
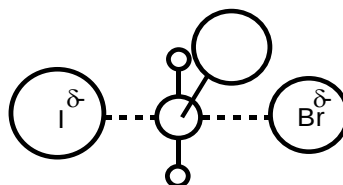
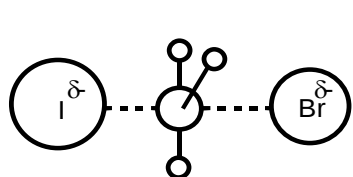
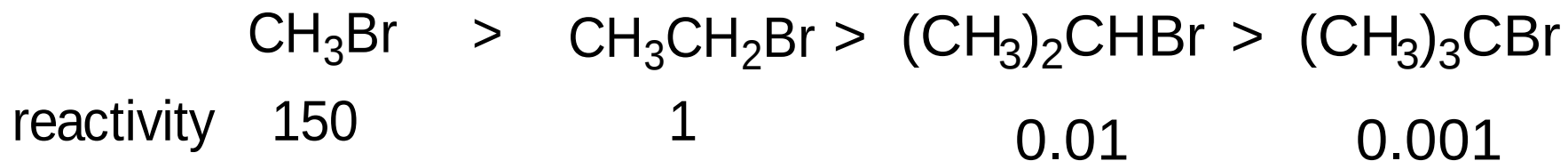
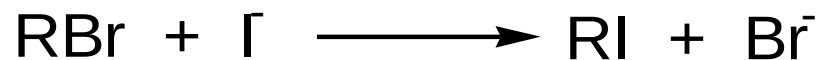


S_N2 reaksiyonunda sterik etkiler

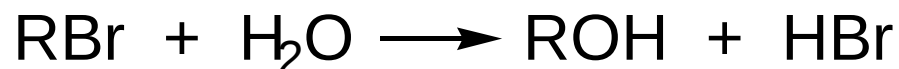
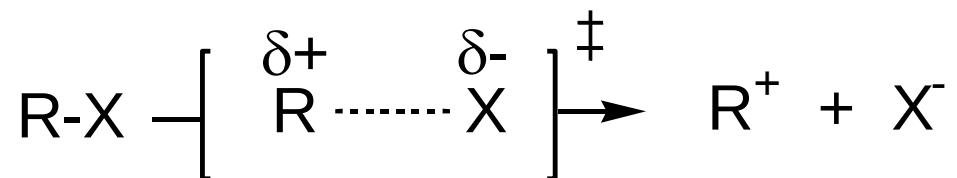
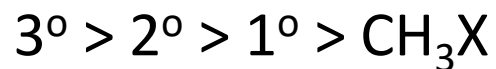


S_N2 reaksiyonlarında alkil halojenürlerin etkinlik sırası





S_N1 reaksiyonlarında yapısal etkiler



100,000,000

45

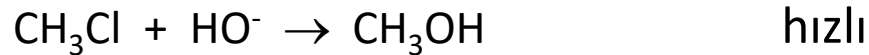
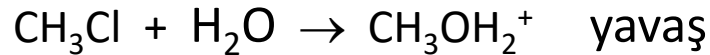
1.7

1

Nükleofilik güç

S_N2 reaksiyonlarının hızı, nükleofilin derişimine ve gücüne bağlıdır.

Bir baz, konjüge asidinden daha güçlü nükleofildir:

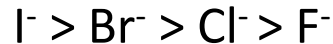


Aynı nükleofilik atoma sahip olan nükleofillerin nükleofilik güçleri bazlık güçleri ile paraleldir:



Nükleofilik atomları farklı olduğunda, nükleofilik güç ile baziklik her zaman paralellik göstermez

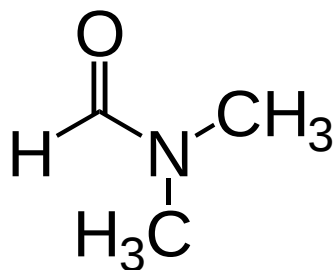
Protik çözücülerde, daha büyük nükleofilik atoma sahip olan atomlar iyi nükleofildir.



Protik bir çözücünde anyon ne kadar küçük ise hidrojen bağından dolayı solvatize olur. Bu şekilde çözücü moleküllerinin oluşturduğu tabaka bu iyonların etkisini azaltır.

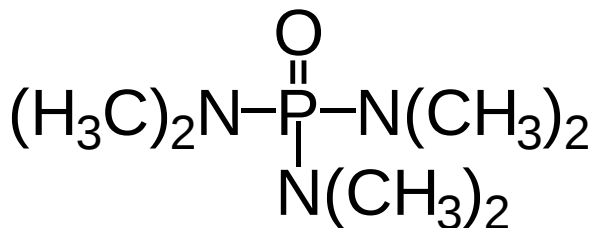
Aprotik çözücü anyonları değil katyonları sarmaya meyillidir. Böylece çözücü molekülleri ile sarılmamış anyonun nükleofilik gücü artar.

Polar aprotik çözücüler



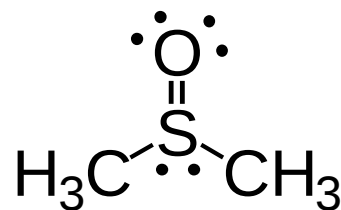
N,N-dimethylformamide

DMF



hexamethylphosphoramide

HMPA

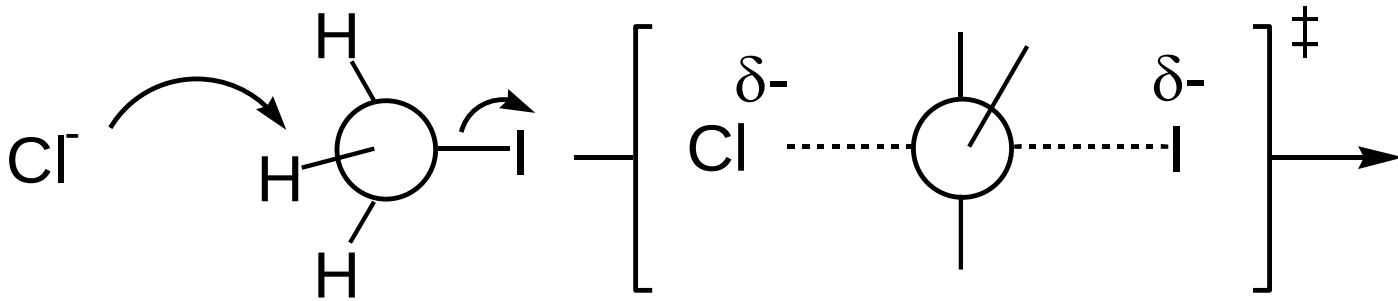


dimethyl sulfoxide

DMSO

Bu çözücüler iyonik bileşikleri
çözer.

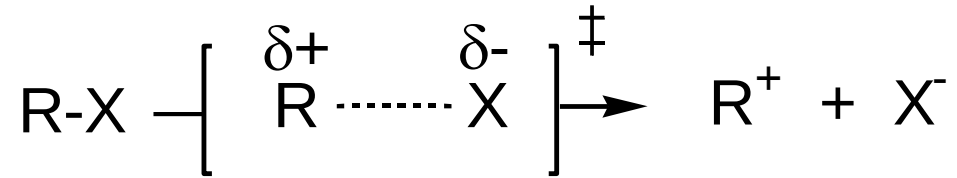
Çözücü polaritesi



Daha polar

Geçiş basamağı reaktife göre daha az solvatizedir

Protik çözücü bu reaksiyonun hızını azaltır bu reaksiyon DMF içinde metanole göre 1,200,000 kat daha hızlı olur.



Daha az polar daha polar

Çözücü molekülleri kararlılığı artırır.

Geçiş basamağı oldukça polarizedir.

Bundan dolayı bu reaksiyonun hızı çözücü polaritesi ile artar.

Protik çözücü özellikle ayrılan grup ile hidrojen bağı oluşturarak geçiş basamağını karırlı kılar.

Ayrılan grubun etkisi

Zayıf bazlar iyi ayrılan gruptur.

Bunlar negatif yüklerini üzerinde taşımaya meyilli oldukları için geçiş basamağını kararlı kılar.

Buna göre I^- , Br^- 'dan daha iyi ayrılan bir gruptur.



S_N1 ve S_N2

S_N1

S_N2

Kinetik : 1. derece

2. derece

Etkinlik : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{X}$

$\text{CH}_3\text{X} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

Çevrilme olur

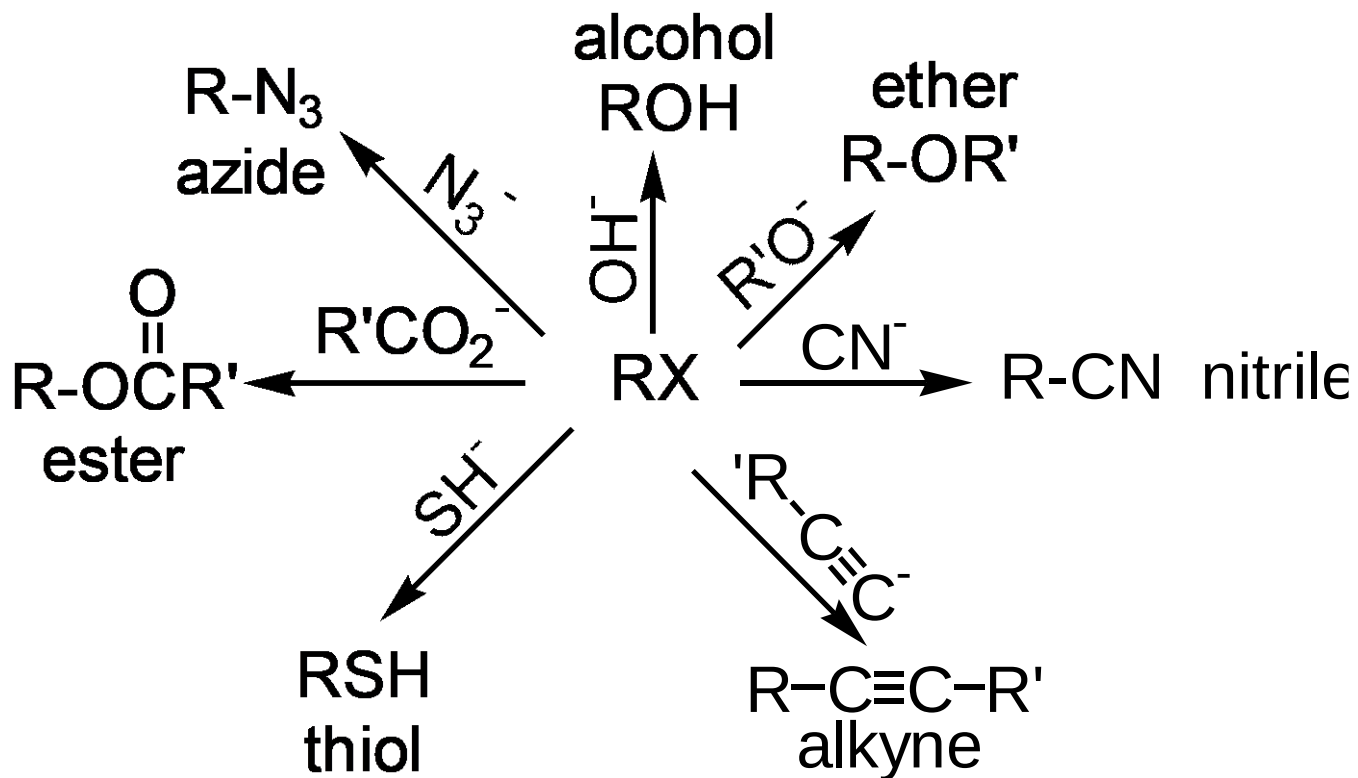
çevrilme olmaz

kısmi inversiyon

konfigürasyonun inversiyonu

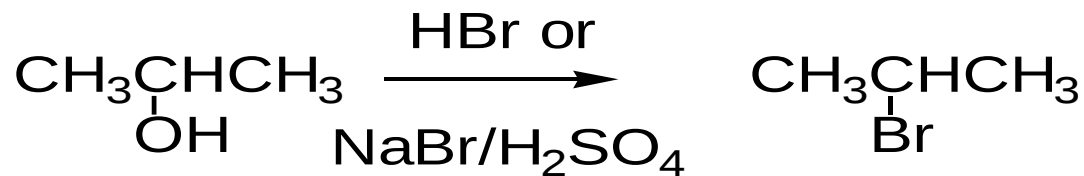
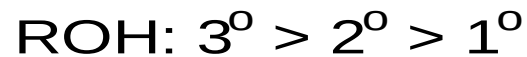
Eliminasyonlar olabilir

S_N2 reaksiyonları ile fonksiyonlu grup dönüşümleri



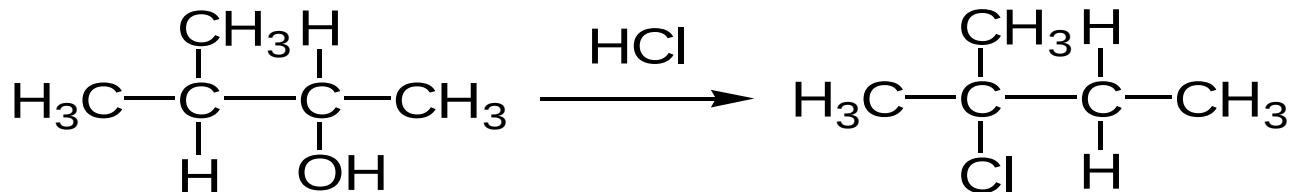
$R = \text{Me}, 1^\circ, \text{ or } 2^\circ$

ROH + HX - Bir S_N reaksiyonu



Deneysel örnek

1. Reaksiyon asit katalizlidir.
2. Çevrilmeler mümkündür.



3. Alkolün reaktivliği: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ < \text{CH}_3\text{OH}$

BÖLÜM SONU