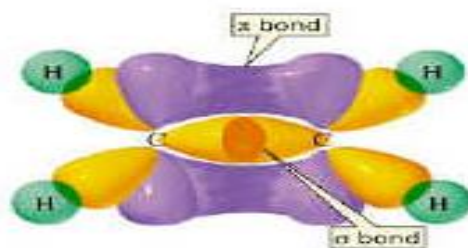
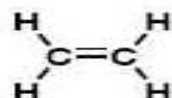


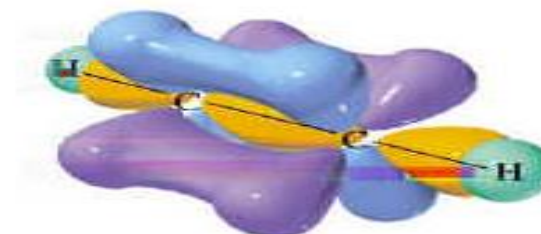
KİM0213 ORGANİK KİMYA (B)

BÖLÜM 5. ALKEN VE ALKİNLER

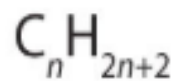
Ethylene



Acetylene

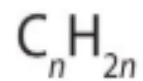


Doymuş hidrokarbon

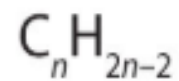


Alkan

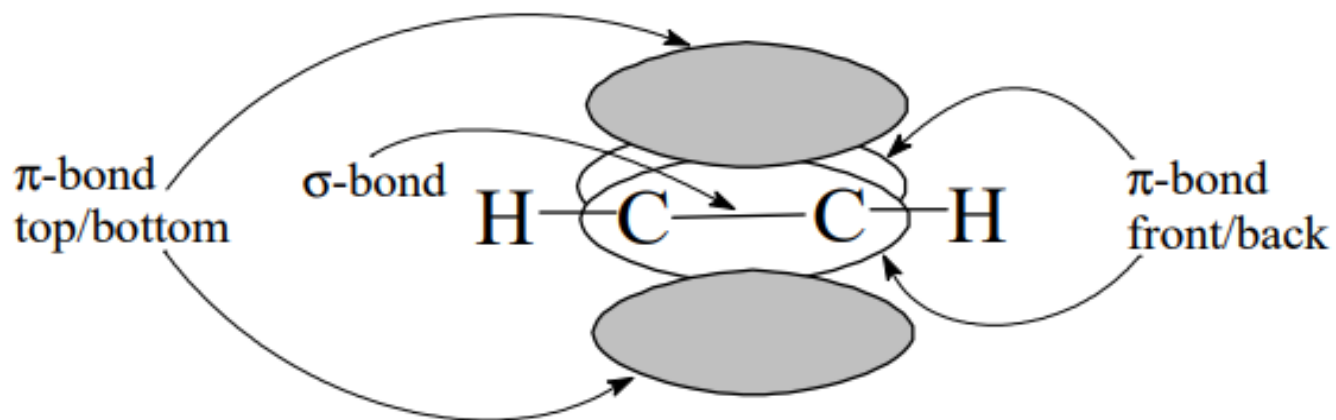
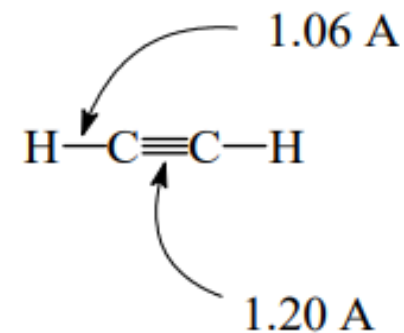
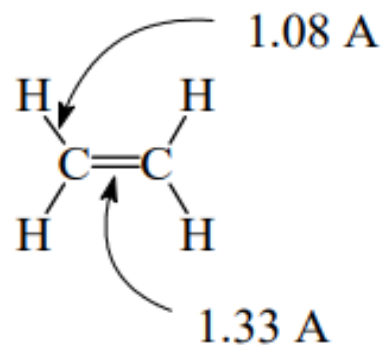
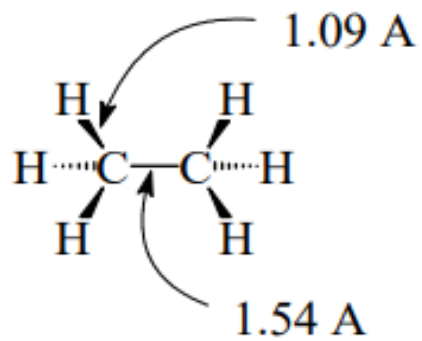
Doymamış hidrokarbonlar



Alken



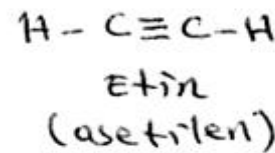
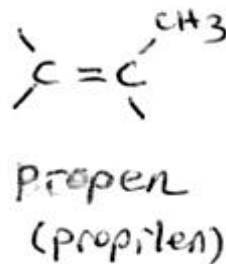
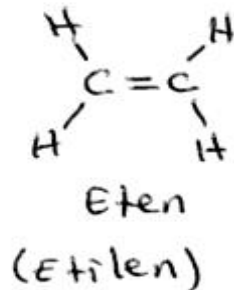
Alkin



3-1. GİRİŞ

Alkenler moleküllerinde karbon-karbon ikili bağı ($-C=C-$) içeren hidrokarbonlardır. Bu sınıf bileşikler için eskiden ad olan "olefinler" de sıklıkla kullanılmaktadır. Etilen en basit üyesidir ve olefin yapıcı (olefiant) gaz olarak adlandırılır. Olefin adının kaynağı latince, *oleum* + *facere*; yağ yapmak kelimelerinden gelir. Çünkü, eten gazı klor gazıyla etkileşerek yağimsı $C_2H_4Cl_2$ bileşimini oluşturur.

Molekül yapılarında karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlar ($-C\equiv C-$) ise "alkinler" olarak adlandırılır. Bu bileşik serisinin yaygın adı, ilk üyesi olan asetilen-den (etin) dolayı "asetilenlerdir".



Alkenlerin fiziksel özellikleri

Kaynama noktaları

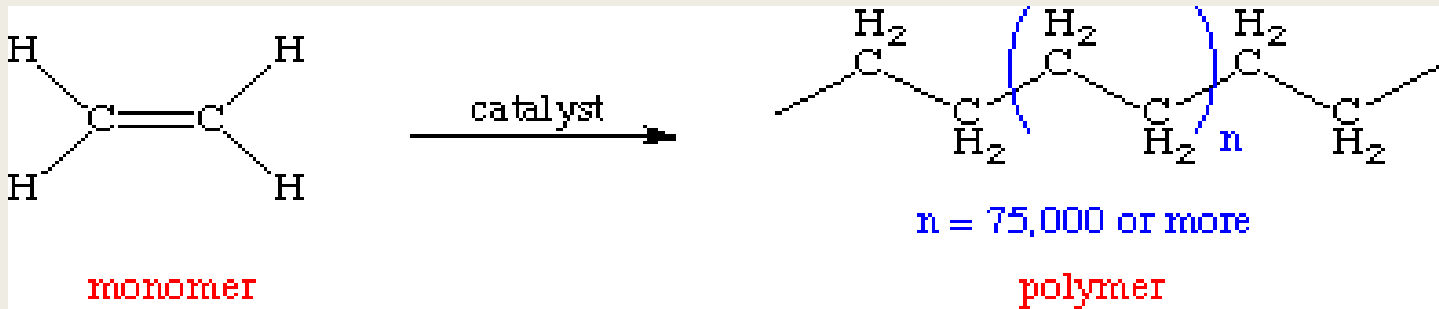
Her bir alkenin kaynama noktası, aynı sayıda karbon atomuna sahip olan alkanlara benzer. Eten, propen ve bütlenler oda sıcaklığında gazdır. 15 Karbon sayısına kadar sıvı, bunun üzerindeki karbon sayısına sahip olanlar ise katıdır (Çizelge 1)

Alkenlerin kaynama noktası, karşı gelen alkandan biraz daha düşüktür. Alkenlerin elektron sayısı, aynı sayıda karbon içeren alkandan 2, yani bir bağ kadar eksiktir, bir molekülün alkana göre hidrojen sayısının değişimi (eksilmesi) **“Hidrojen Eksikliği İndeksi” (H.E.İ)** olarak adlandırılan bir kavram ile belirtilir. Hemen hemen bütün fonksiyonlu grupların alkan türevi olarak kabul edilmesi bu kavramı önemli kılar.

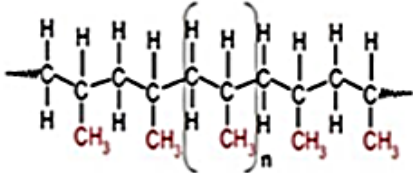
Çizelge 1. Bazı alkenlerin erime ve kaynama noktaları

IUPAC ADI	Molekül Formülü	Sıkıştırılmış Yapı Formülü	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)
ETEN	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-104
PROPEN	C_3H_6	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-185	-47
1-BÜTEN	C_4H_8	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-185	-6
1-PENTEN	C_5H_{10}	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	30
1-HEKZEN	C_6H_{12}	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-140	63
1-HEPTEN	C_7H_{14}	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	94
1-OKTEN	C_8H_{16}	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-102	121

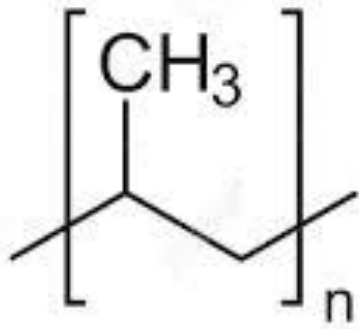
Etilen, büyük bir ticari kimyasaldır. ABD kimya endüstrisi, başta petrokimya endüstrisi olmak üzer, diğer sentetik organik kimyasallardan her yıl yaklaşık 25 milyar kilogram etilen üretiyor. Bu etilenin yarısından fazlası en tanidik plastiklerden biri olan polietilenin üretimine girer. Propilen de endüstriyel bir kimyasaldır. Polipropilen başta olmak üzere diğer polimer ve plastikler ile izopropil alkol üretiminde kullanılır.



Çizelge 2. Bazı alken polimerlerinin kullanım alanları

monomer	polimer	polimer adı	bazı kullanım alanları
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$	polietilen	plastik torbalar, şişeler, oyuncaklar, elektrik yalıtımı
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$		polipropilen	halı, şişe, bagaj, egzersiz kıyafetleri
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\sim\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\sim$	polivinil klorür	intravenöz çözeltiler için torbalar, borular, tüpler ve yer kaplamaları
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\sim$	politetrafloroetilen	yapışmaz kaplamalar, elektrik yalıtımı





Polypropylene



polivinil klorür

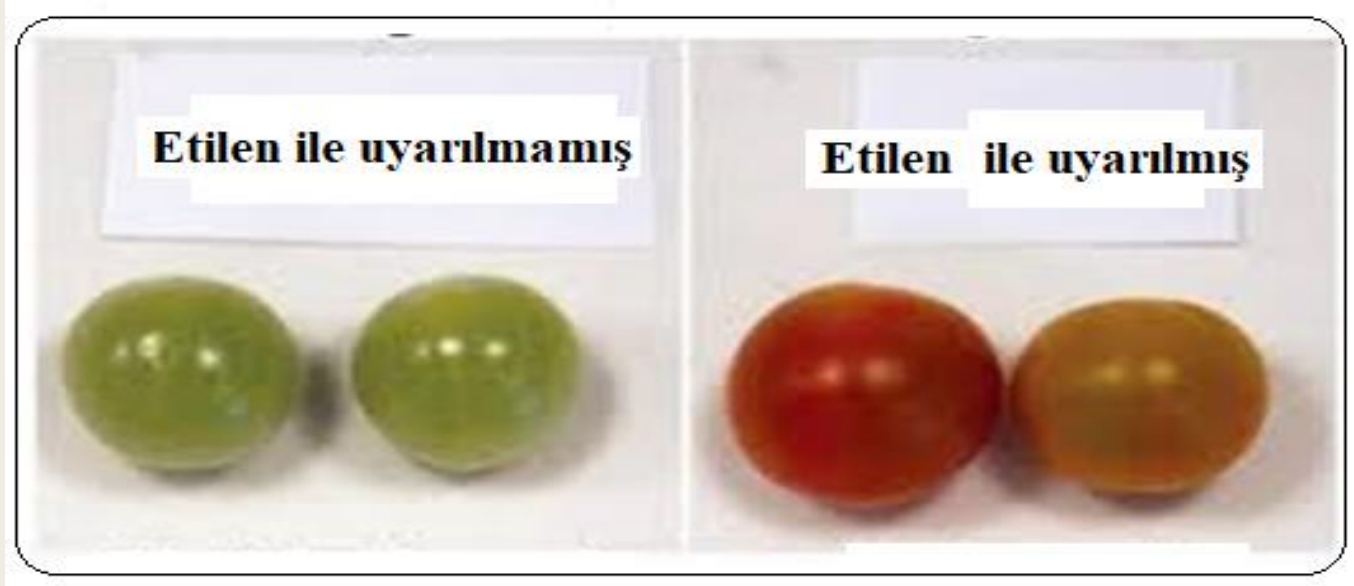


Alkenlerin Fiziksel Özellikleri

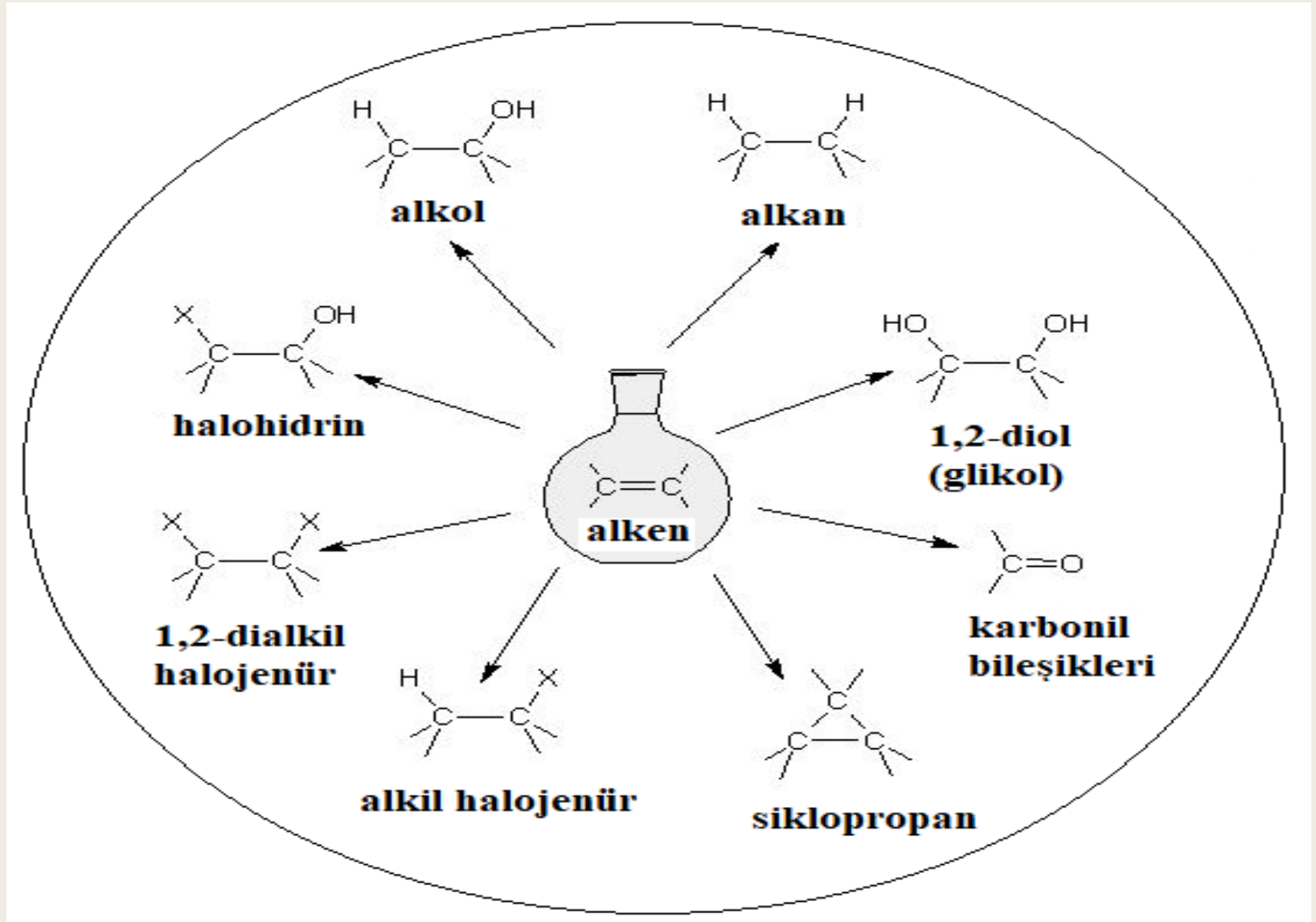
- Kaynama noktaları ve yoğunlukları
 - Alkenlerin çoğu fiziksel özellikleri alkanlara benzer.
 - Örneğin: cis-2-büten, trans-2-büten, 1-büten ve n-bütanın kaynama noktaları birbirine yakındır.
 - Alkenlerin yoğunluğu: 0,6 veya 0,7 g/cm³ civarındadır.
 - Alkenlerin kaynama noktası molekül kütlesinin artması ile düzgün bir şekilde artar.
 - Dallanmanın artması ile uçuculuk artar, kaynama noktası azalır.

Doğada alkenler

Alkenler doğada yaygın olarak bulunur. Meyve ve sebzeler olgunlaşırken, etilen salar bu salınan etilen olgunlaşmayı daha da tetikler. Meyve işlemcileri, olgunlaşma sürecini hızlandırmak için yapay olarak etileni kullanır; 24 saat boyunca 0,1 mg etilene maruz kalan 1 kg domates olgunlaşabilir. Ne yazık ki, domatesler yeşil iken toplanarak bu yöntem ile olgunlaştırılmakta bu da domatesin lezzetini değiştirmektedir.



Bir alkenden pek çok fonksiyonlu grup dönüşümü yapılabilir.

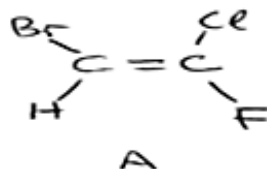


3.1.A - Alken ve Alkinlerin Fiziksel Özellikleri

Alken ve alkinlerin fiziksel özellikleri, karşı gelen alkanlara benzer. Her iki grupta da dört karbonlu üyeleri dahil (2-bütün harır) oda sıcaklığında gazdır. Polar olmadıkları için, polar olmayan veya polaritesi düşük çözücülerde çözünür. Yoğunlukları sudan daha düşüktür ve suda çok az çözünürler (alkinlerin çözünürlüğü biraz daha fazladır).

3.2. ALKEN DİASTEREOMERLERİNİN (E)-(Z) SİSTEMLİLE ADLANDIRILMASI

Daha önceki bölümde alken diastereomerlerini cis-trans terimlerini kullanarak adlandırmıştık. Bu terimler, yalnızca disüstitüe alkenlere uygulandığında anlamlıdır. Eğer alken tris- veya tetrasüstitüe ise bu terimler anlamsızdır. Bir örnek olarak aşağıdaki alkeni ele alalım :

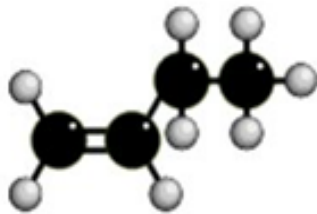


A molekülünde birbirinden farklı dört grup vardır bundan dolayı cis- veya trans- olup olmadığına karar vermek olanaksızdır.

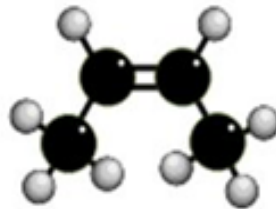
GEOMETRİK İZOMERLİK

büten

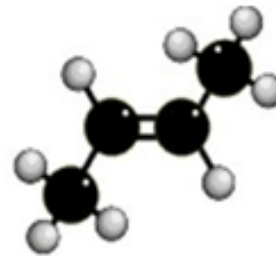
bütenin 3 tane yapısal izomeri vardır. Bunlardan yalnızca bir tanesi geometrik izomerlik gösterir:



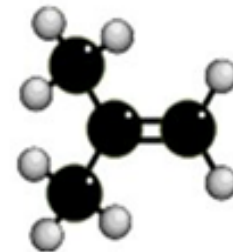
BUT-1-EN



cis BUT-2-EN

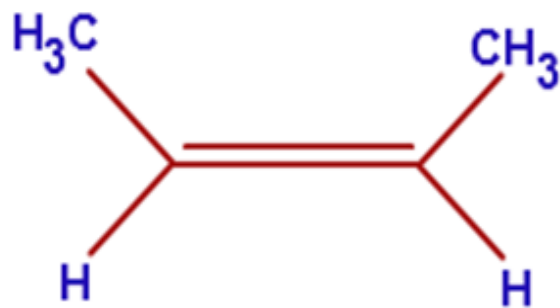


trans BUT-2-EN

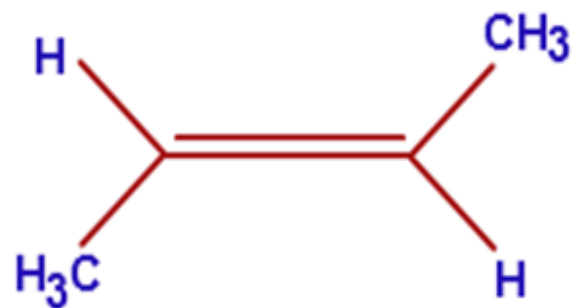


2-METİLPROPEN

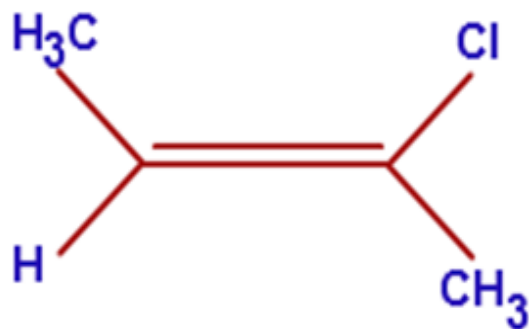
2-bütenin geometrik izomerleri



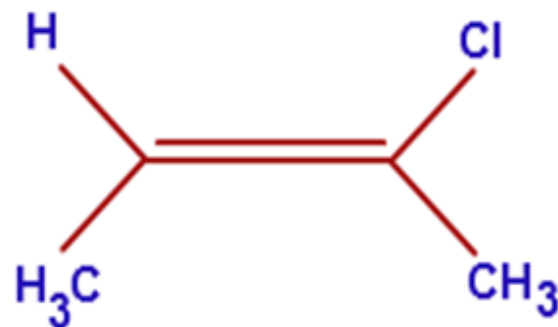
Cis



Trans



(Z)



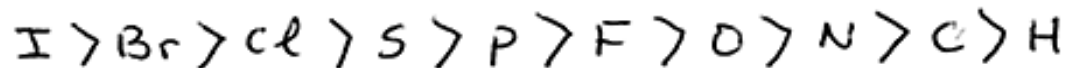
(E)

A bileşiğinde olduğu gibi, ikiye fazla substituentleri adlandırmak için "Cahn-Ingold-Prelog Sistemi" uygulanır. Bu sistemde, substituentlerin önceliği temel alınır ve buna göre sıralanır. Bu sistem (E)-(Z) sistemi olarak adlandırılır ve alken diastereomerlerinin tümüne uygulanabilir.

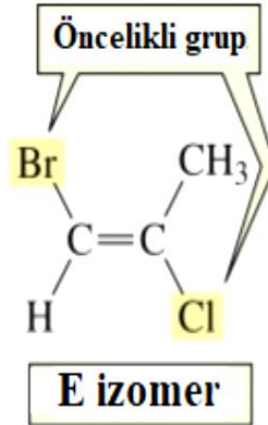
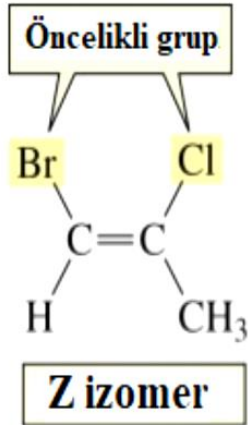
Grupların önceliği şöyle belirlenir:

Öncelikle ikili bağın karbon atomlarından birisi üzerindeki substituentlere bakılır, bu iki substituent atom numaralarına göre kıyaslanır, büyük olan grup öncelikli grup olarak belirlenir.

Organik bileşiklerde çok bulunan bazı atomların öncelik (ardışıklık sırası) sırası aşağıdaki gibidir:

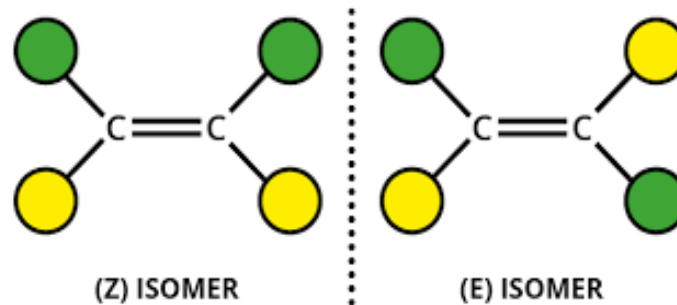


E,Z SİSTEMİ İLE ADLANDIRMA



Kural 1. Çift bağın solundaki ve sağındaki her iki grubun atom numaralarını birbirleriyle kıyaslayalım. Büyük olanı öncelikli olarak işaretleyelim.

Kural 2. İşaretlediğimiz bu grupların birbirine göre hangi durumda olduğuna bakalım; eğer aynı tarafta iseler, başlarına Z (cis-), farklı tarafta iseler, E (trans-) yazarak adlandıralım.

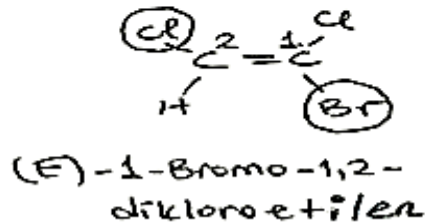
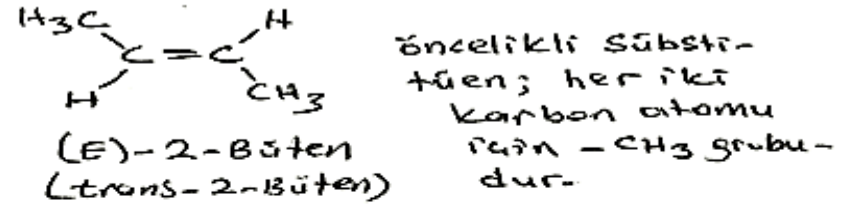
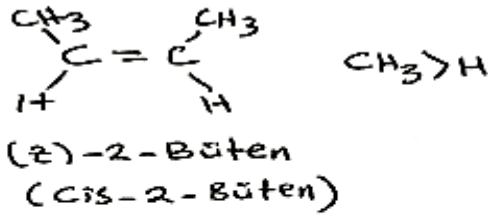


Daha sonra diğer karbon atomu üzerinde bulunan iki substituent için öncelikli olan bulunur.

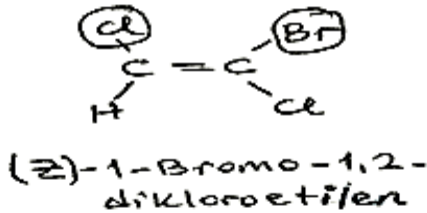
Öncelikli gruplar bulunduktan sonra, bu öncelikli grupların birbirine göre aynı tarafta veya karşıt (zıt) tarafta olup olmadığı kesinleştirilir.

Eğer öncelikli gruplar ilüli bağın aynı tarafında ise alken (Z) (Z, Almanca "birlikte" anlamında kullanılan "zusammen" kelimesinin baş harfidir), farklı taraflarda ise alken (E) (E, Almanca "zıt" anlamına gelen "Entgegen" kelimesinden gelmektedir) olarak adlandırılır.

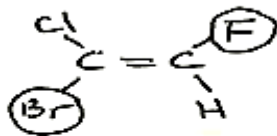
Örnekler :



2 no'lu C için öncelik sırası: $\text{Cl} > \text{H}$
ve 1 no'lu C atomu için : $\text{Br} > \text{Cl}$
öncelikli grupların pozisyonu birbirine göre 21+ taraftadır, yani (E).

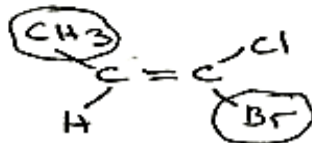


$\text{Cl} > \text{H}$ ve öncelikli gruplar aynı
 $\text{Br} > \text{Cl}$ tarafta o halde (Z).



$\text{Br} > \text{Cl}$ } öncelikli gruplar; Br ve F'dur.
 $\text{F} > \text{H}$ } Birbirine göre 21+ tarafta olduğundan (E)'dir.

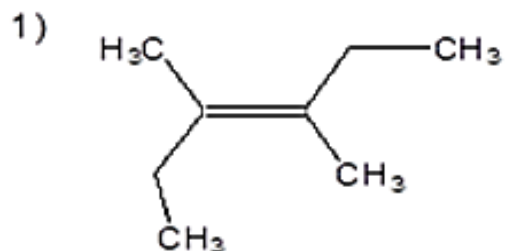
(E)-1-Bromo-2-fluoro
1-kloroetilen



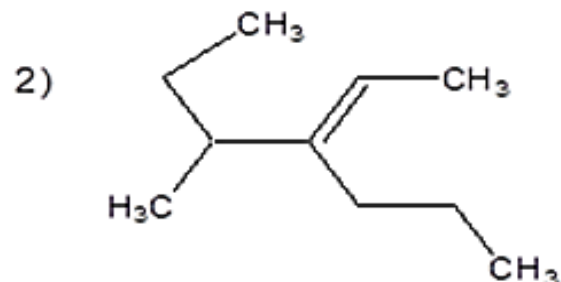
$\text{CH}_3 > \text{H}$ } öncelikli gruplar; CH_3 ve Br
 $\text{Br} > \text{Cl}$ } Birbirine göre 21+ konumda olduğundan, (E) izomer.

(E)-1-Bromo-1-kloroprop-1-en

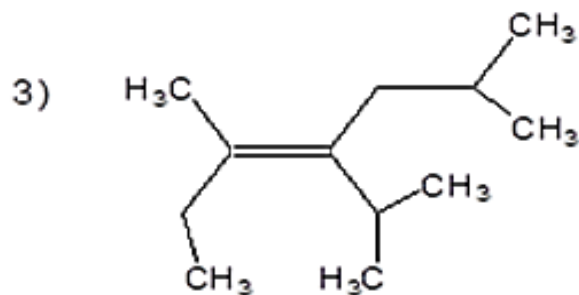
Aşağıdaki bileşikleri E ve Z (Cahn-Ingold-Prelog sistemi) sistemine göre adlandırınız:



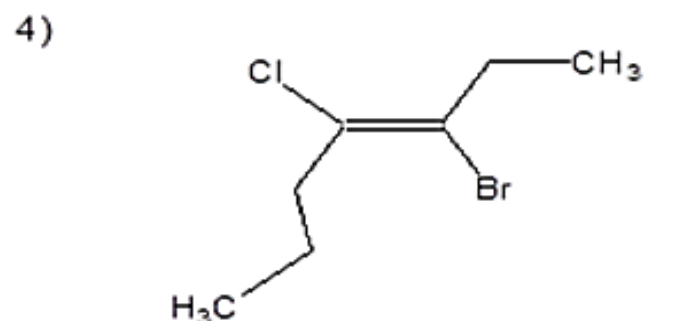
(3E)-3,4-dimethylhex-3-ene



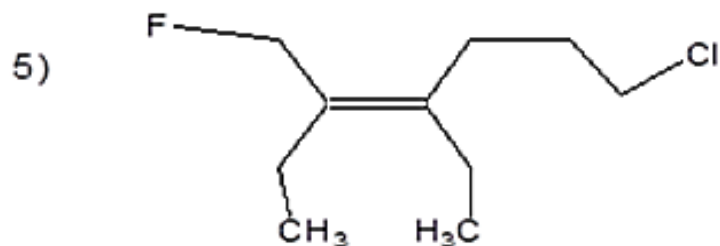
(4E)-4-ethylidene-3-methylheptane



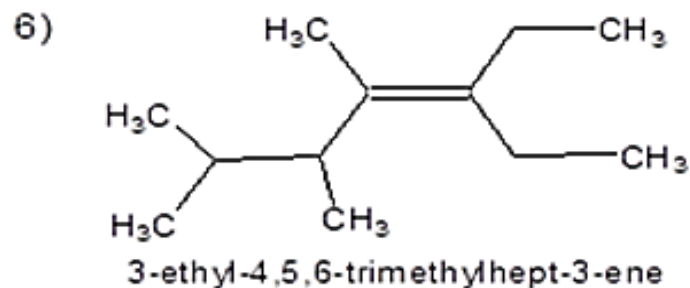
(3Z)-3,6-dimethyl-4-(propan-2-yl)hept-3-ene



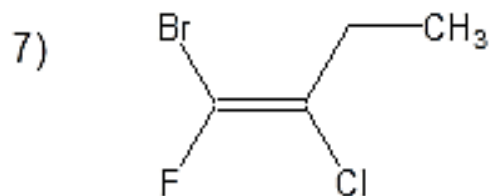
(3E)-3-bromo-4-chlorohept-3-ene



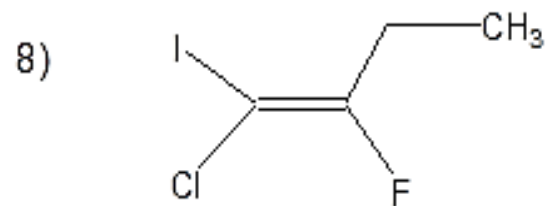
(3Z)-7-chloro-4-ethyl-3-(fluoromethyl)hept-3-ene



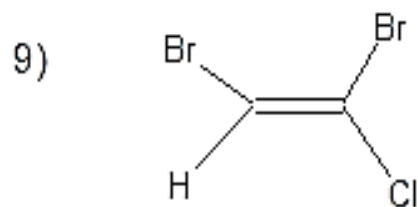
3-ethyl-4,5,6-trimethylhept-3-ene



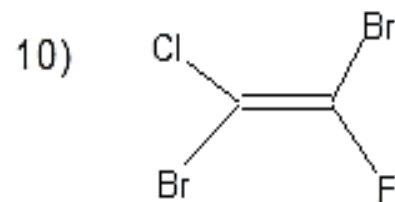
(1E)-1-bromo-2-chloro-1-fluorobut-1-ene



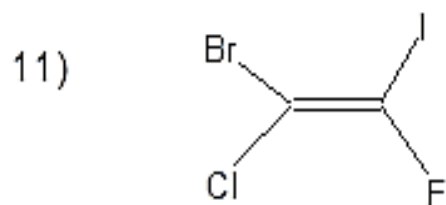
(1E)-1-chloro-2-fluoro-1-iodobut-1-ene



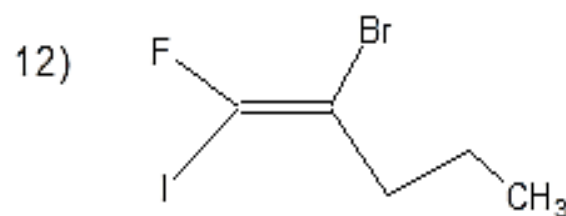
(Z)-1,2-dibromo-1-chloroethene



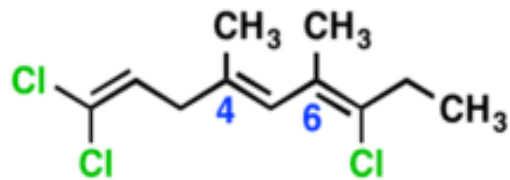
(E)-1,2-dibromo-1-chloro-2-fluoroethene



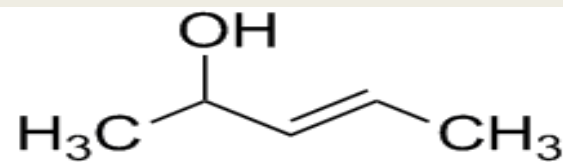
(Z)-1-bromo-1-chloro-2-fluoro-2-iodoethene



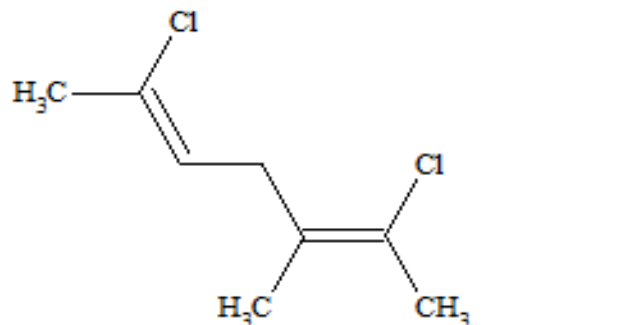
(1E)-2-bromo-1-fluoro-1-iodopent-1-ene



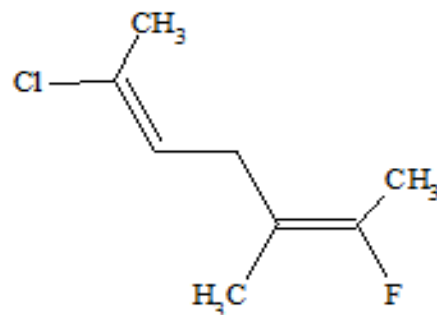
(4E,6Z)-1,1,7-Trikloro-4,6-dimetil-1,4,6-nonatrien



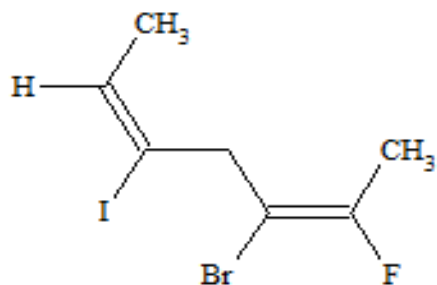
(3E)-pent-3-en-2-ol



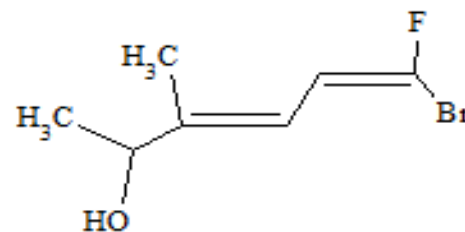
(2Z,5Z)-2,6-dikloro-3-metilhepta-2,5-dien



(2E,5E)-2-floro-6-kloro-3-metilhepta-2,5-dien

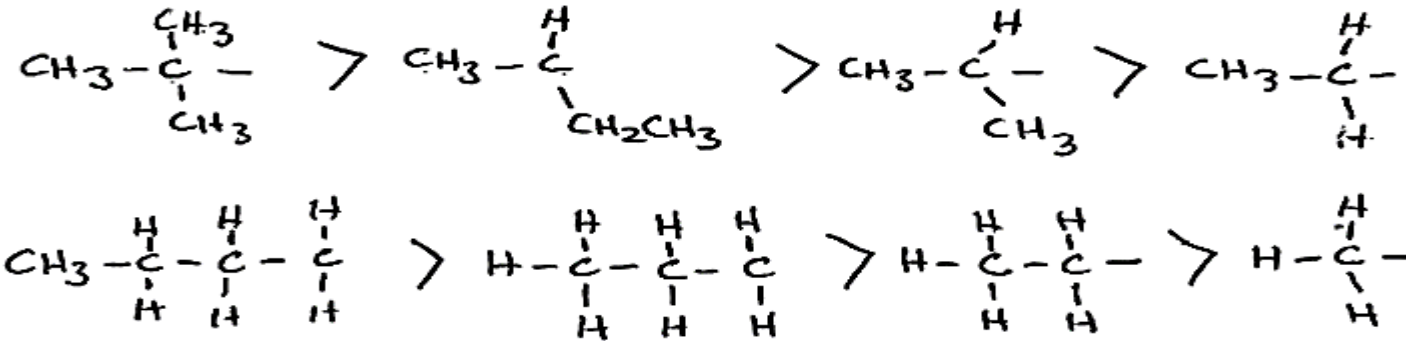


2Z,5E)-3-bromo-2-floro-5-iyodohepta-2,5-dien

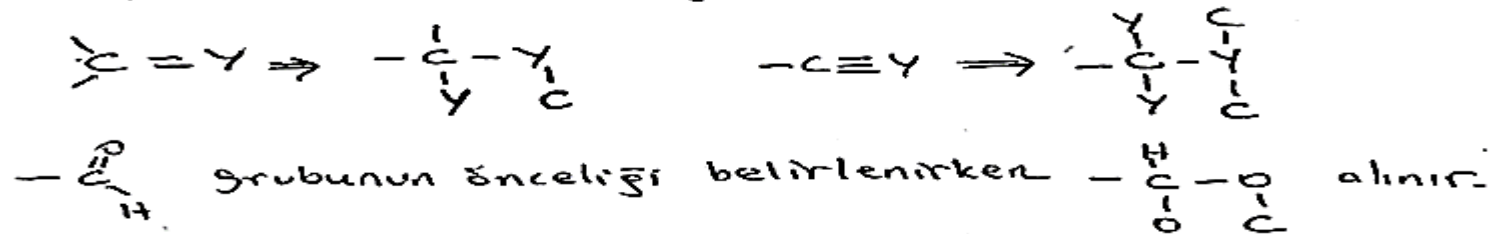


(3E,5Z)-6-bromo-6-floro-3-metilheksa-3,5-dien-2-ol

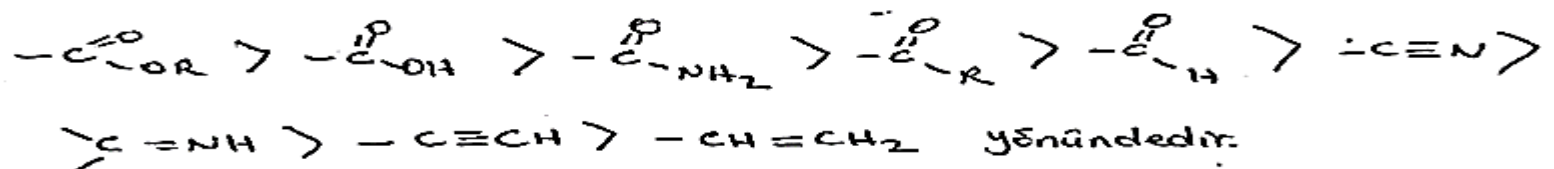
İkili bağda bulunan alkil gruplarının önceliği nasıl belirlenecektir? bunun için öncelik bulununcaya kadar diğer atom veya gruplara gidilir. Öncelik sırası aşağıdaki gibidir:



Birden fazla bağ içeren bazı grupların öncelik sırasında her iki atom çift bağlarda bir defa veya üçlü bağlarda iki defa tekrarlanır. Örneğin;



Buna göre öncelik sırası:

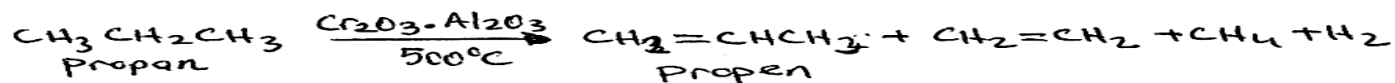


3.2. ALKENLERİN SENTEZİ

Alkenler endüstride alkanların katalitik pirolizinden elde edilir. Daha önce de belirtildiği gibi (Bölüm 2) yüksek molekül kütleli alkanlar bir katalizör ortamında yüksek sıcaklıklarda parçalanarak küçük molekül kütleli hidrokarbonları oluşturur.

3.2.1. Alkenlerin Laboratuvarında Sentezlenme Yöntemleri

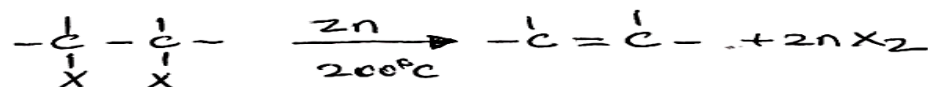
A. Katalitik Dehidrojenleme Reaksiyonu ile;



B. Asetat pirolizi

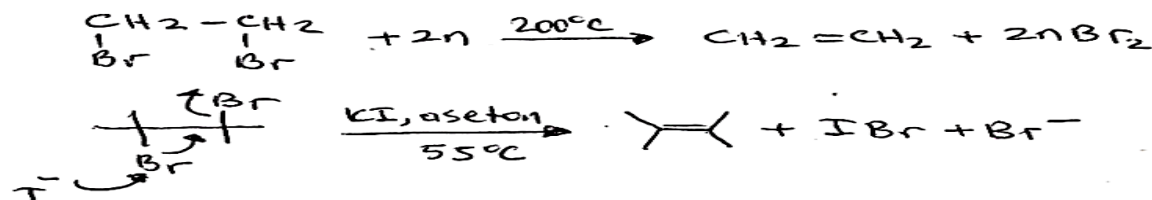


C. Komşu dihalojenürlerin (visinal halojenürler) dehalojenleme (halojenlerin ayrılması) reaksiyonları



Katalizör olarak, çinko, magnezyum veya KI kullanılabilir.

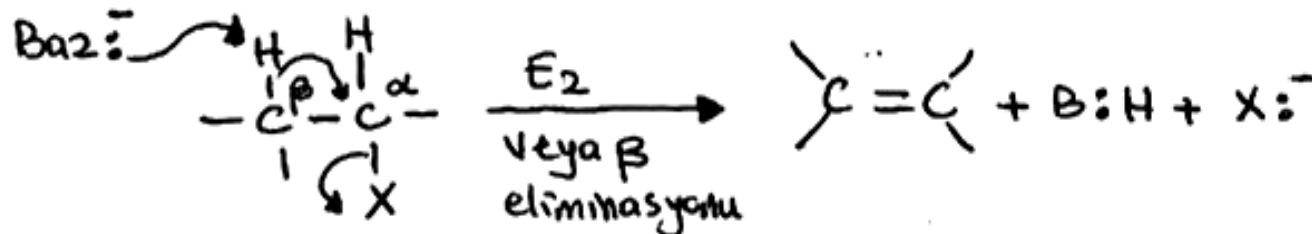
Örnek:



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 amit (NaNH_2), sodyum etoksit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), n-bütillityum ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$), potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) kullanılır.

Reaksiyonun yürüyüşü :

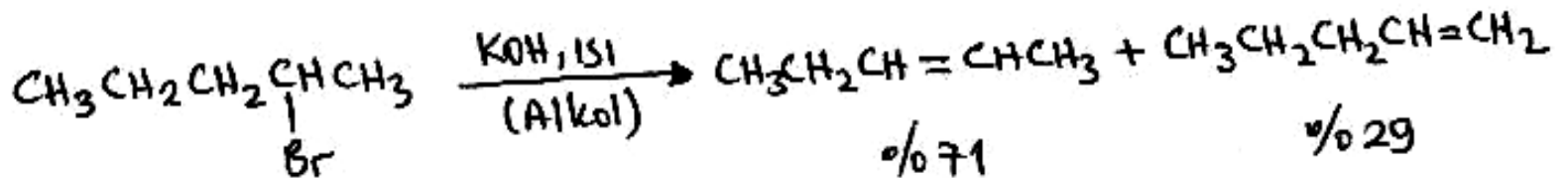
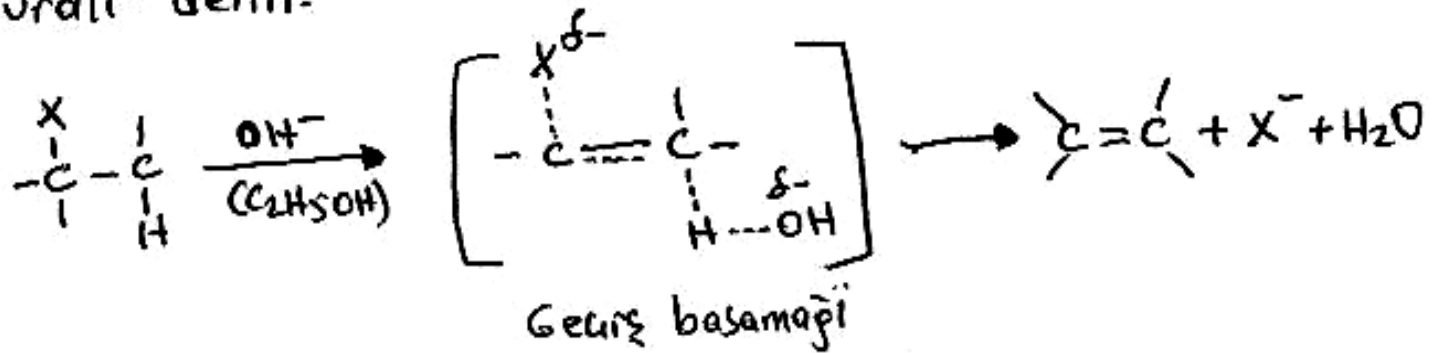


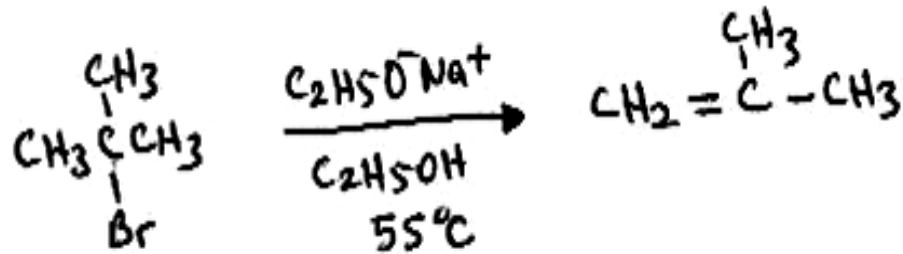
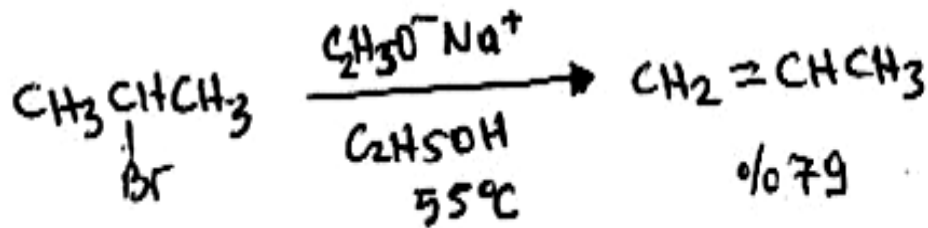
Reaksiyonda bazın kopardığı hidrojen atomu β karbon atomunda (fonksiyonlu grubun bağlı olduğu karbon " α " komşu karbon " β " olarak adlandırılır) olduğu için bu tür ayrılma (Eliminasyon) reaksiyonları " β eliminasyonu veya daha çok kullanılan adıyla" E2 Eliminasyonu" olarak tanımlanır.

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.

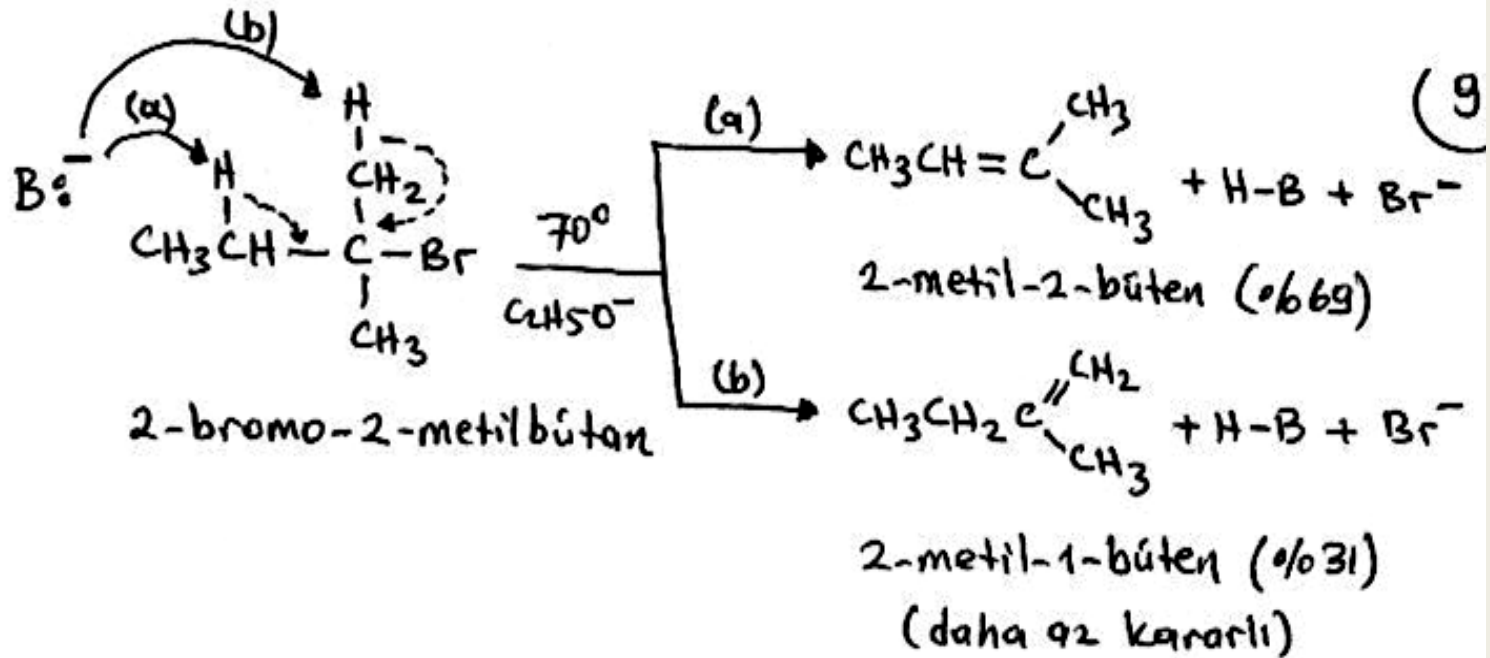
E1 reaksiyon koşullarından kaçınmak için, nispeten polarize olamayan yüksek derişimde bir baz (alkoksit gibi) ve polar olmayan bir çözücü kullanılmalıdır.

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.

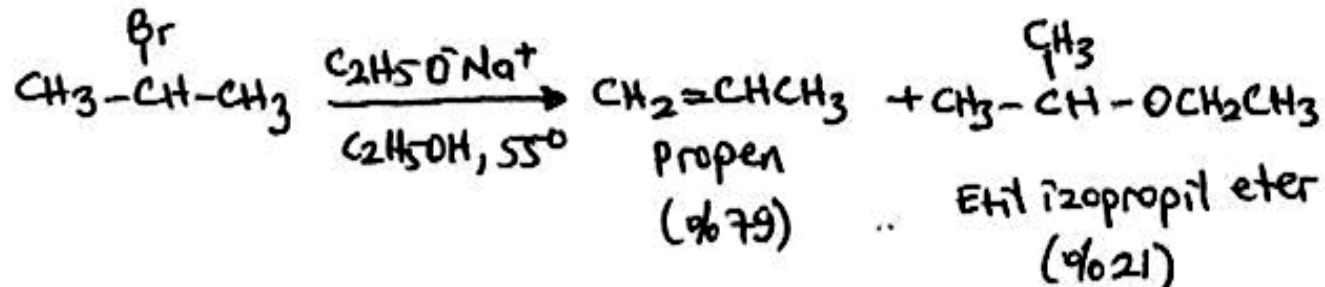




Bununla birlikte, birçok alkil halojenürlerden hidrojen halojenür çıkarılması birden fazla ürün oluşur. Örneğin, 2-bromo-2-metilbütan'dan, iki ürün oluşur: 2-metil-2-büten ve 2-metil-1-bütendir.



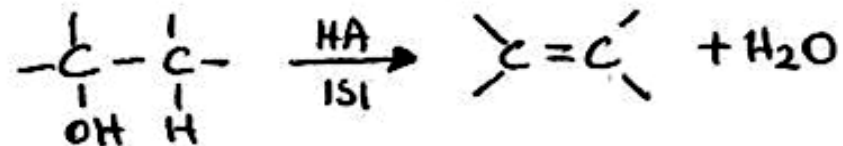
Dehidrohalojenleme reaksiyonlarında, ^{*}Sübstitüsyon (yer değiştirme) reaksiyonları, eliminyasyon reaksiyonlarıyla rekabet halindedir.



* Sübstitüsyon ve eliminasyon reaksiyonlarının ayrıntıları daha sonraki bölümlerde (Bölüm 7 organik halojen bileşikler) incelenecektir.

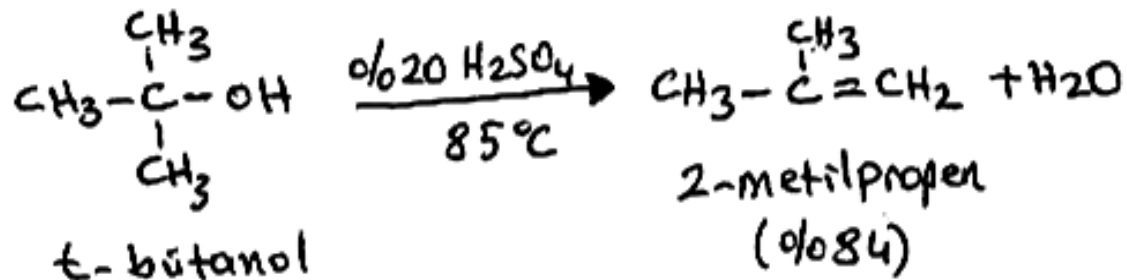
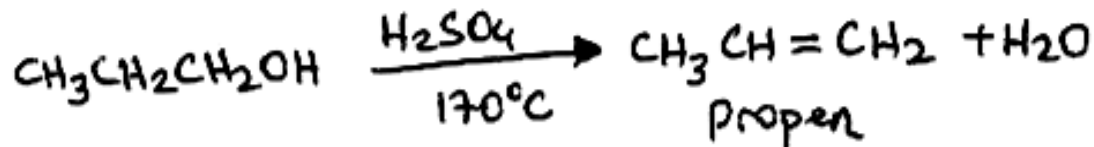
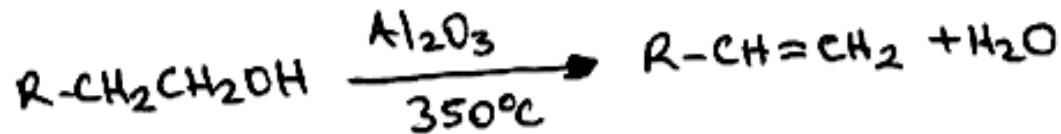
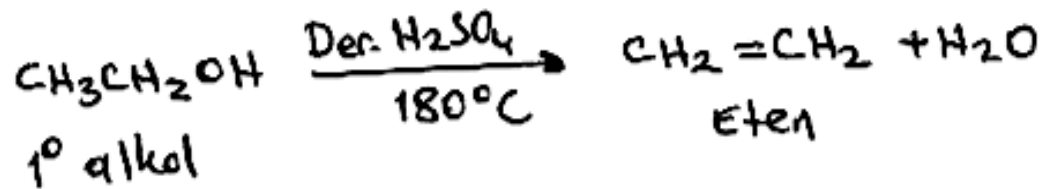
D. Alkollerden su çıkarılması (Dehidratasyon = dehidrasyon) ile alken sentezi.

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.

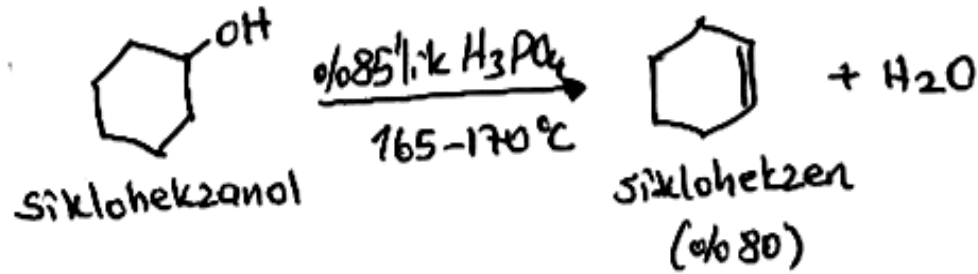


Bu reaksiyon bir ayrılma reaksiyonudur ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir.

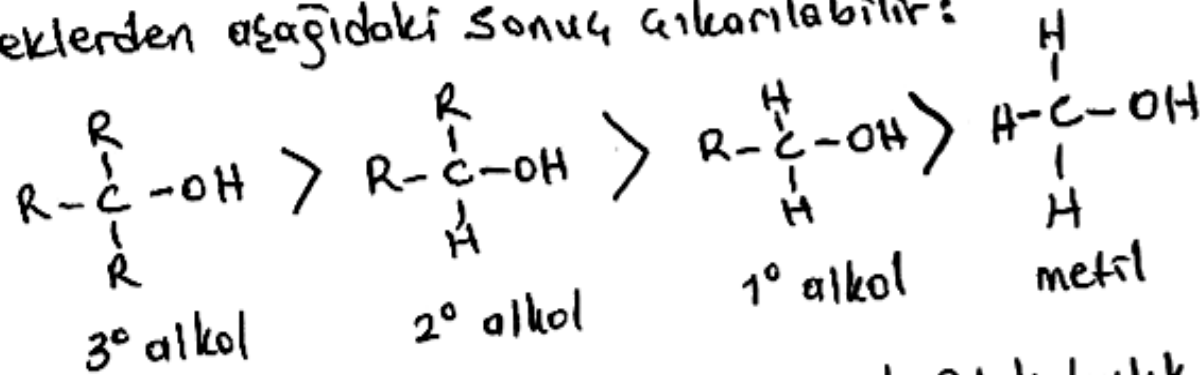
Dehidrasyon reaksiyonunda, asit ve yüksek sıcaklığın gerekliliği yanında kullanılan alkolün yapısı da önemlidir. Primer alkoller en zor, tersiyer alkoller en kolay dehidrasyona uğrar.



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

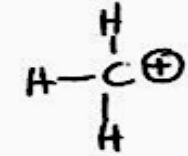


Bu örneklerden aşağıdaki sonuç çıkarılabilir:

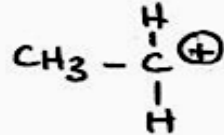


alkollerden su çıkarılması reaksiyonunda bağıl kolaylık $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ sırasında artmaktadır.

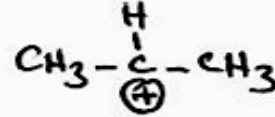
Bu sıranın bu şekilde olmasının sebebi, su ayrıldıktan sonra oluşan karbokatyonların kararlılığı ile ilgilidir.



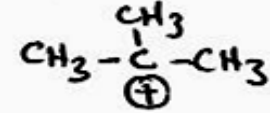
metil kasyonu
(1°)



etil kasyonu
(1°)



izopropil kasyonu
(2°)



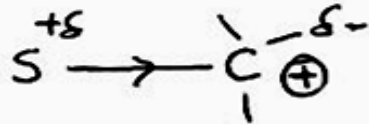
ter-Bütıl kasyonu
(3°)

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

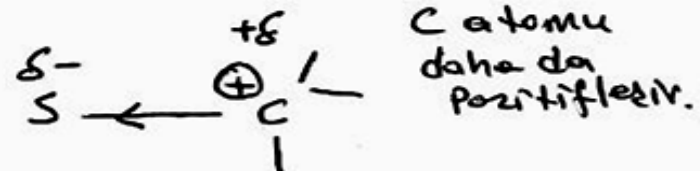
Bunu elektrostatik yasalara göre aıklayarak yanıtlayalım:

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

substituent alalım:



S elektron verici grup
(kasyonu kararlı yapar)

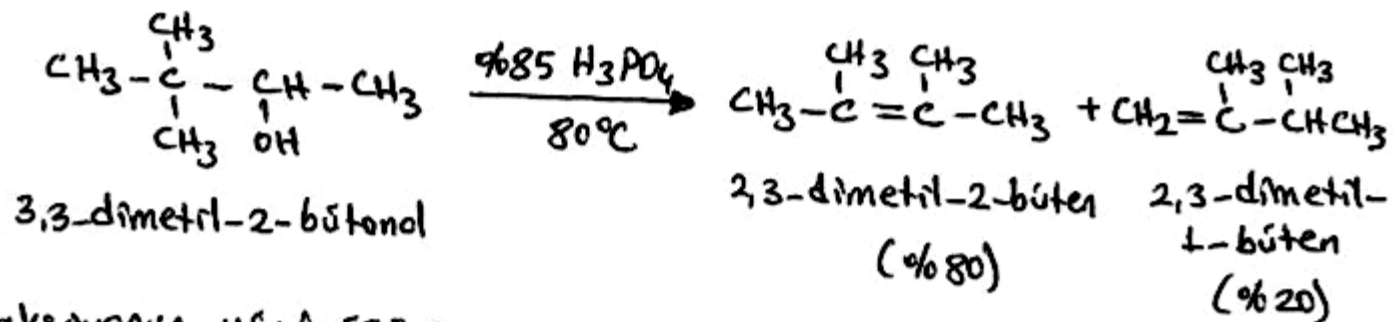


S elektron çekici grup
(kasyonu kararsız yapar)

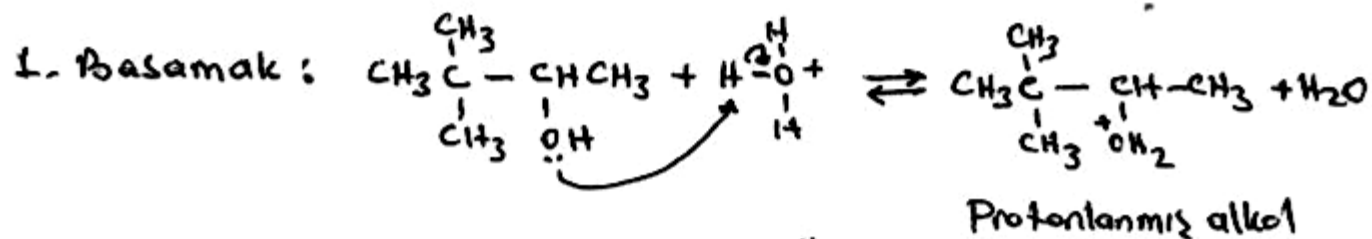
C atomu
daha da
pozitiflerir.

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

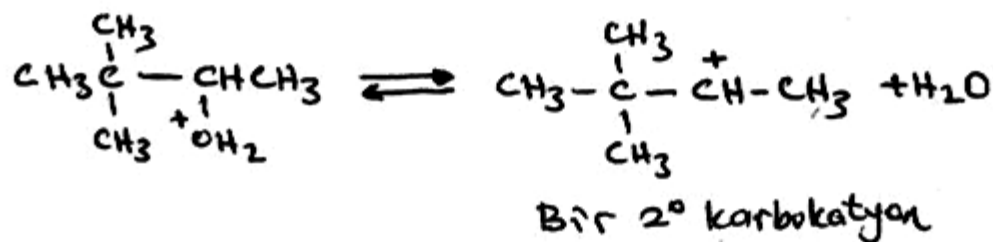
D.1. Bazı birincil ve ikincil alkollerden su ayrılması sırasında karbon iskeletinde çevrilmeler de olur.



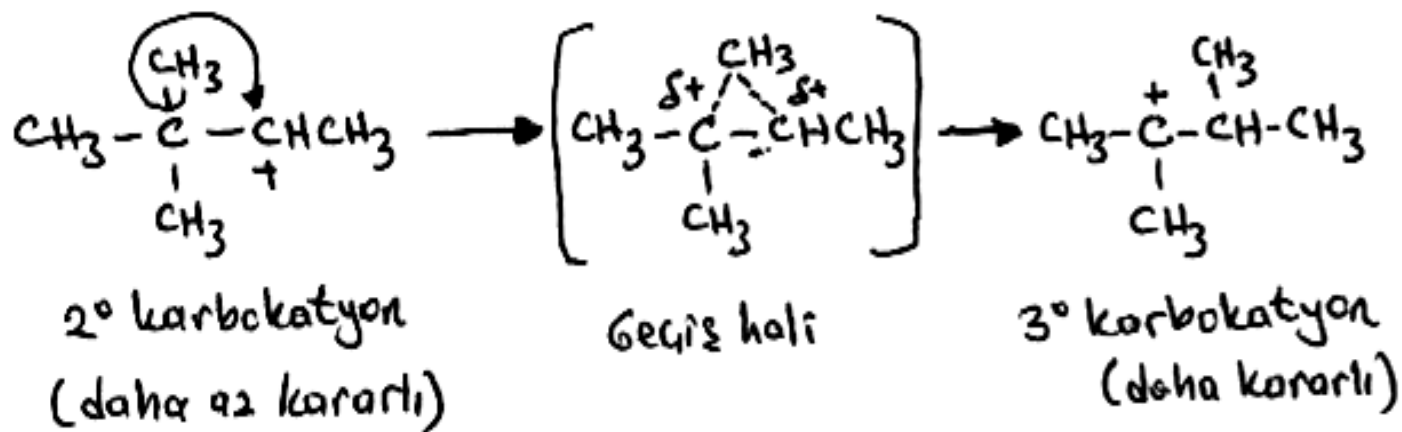
Reaksiyonun yardımı:



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

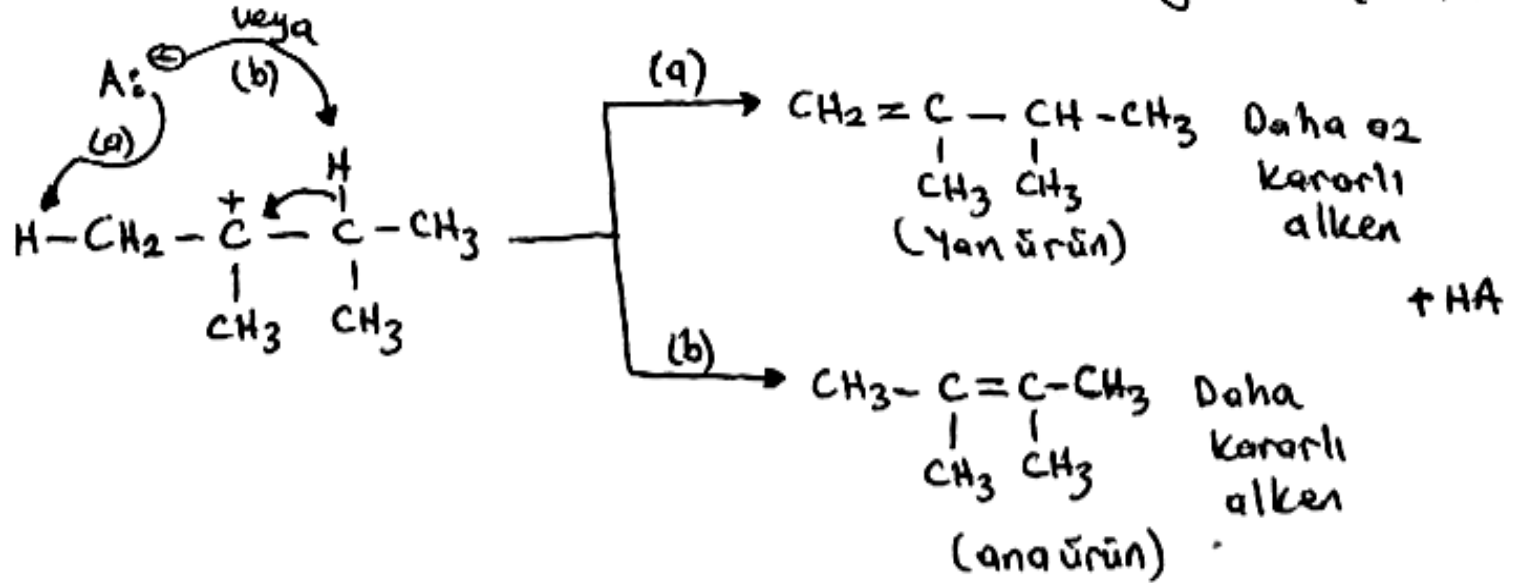


3. Basamak : Daha az kararlı olan 2° karbokatyon çevrilmeye uğrayarak 3° karbokatyona dönüşür.



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

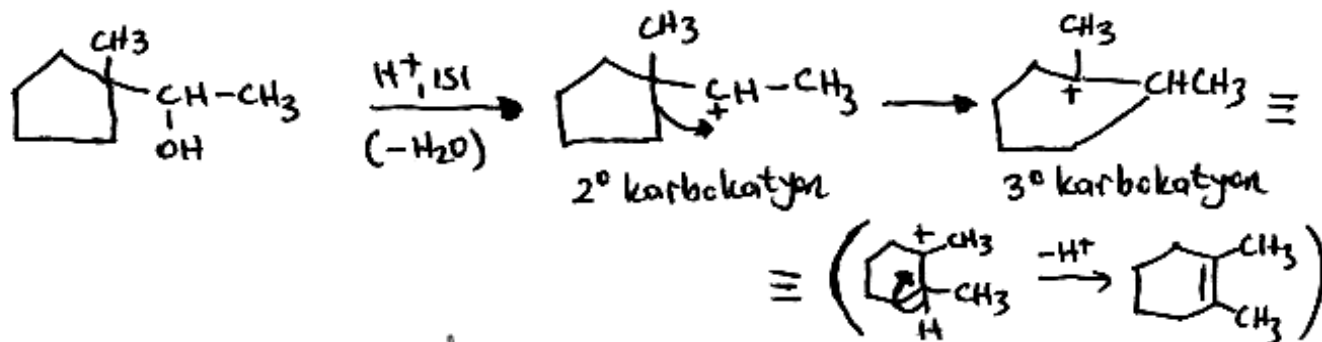
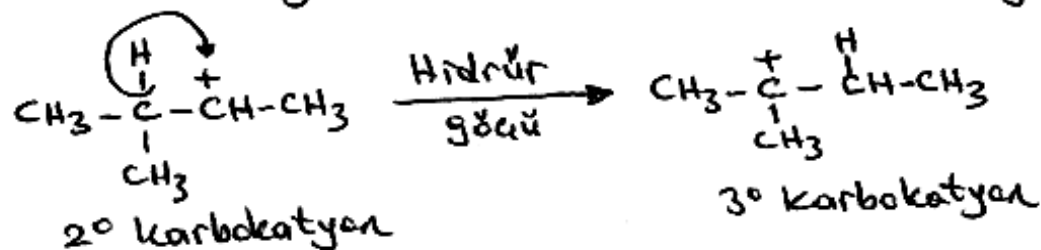
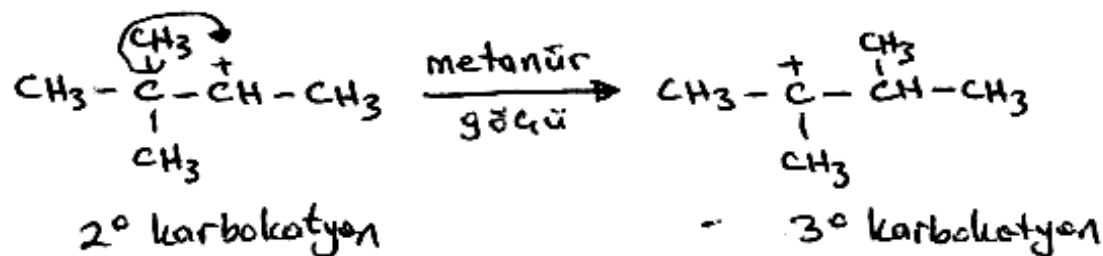
4. Basamak : Yeni karbokortyondan bir proton uzaklaştırılarak alken oluşur. Bu basamak iki yolla olgabilir.



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

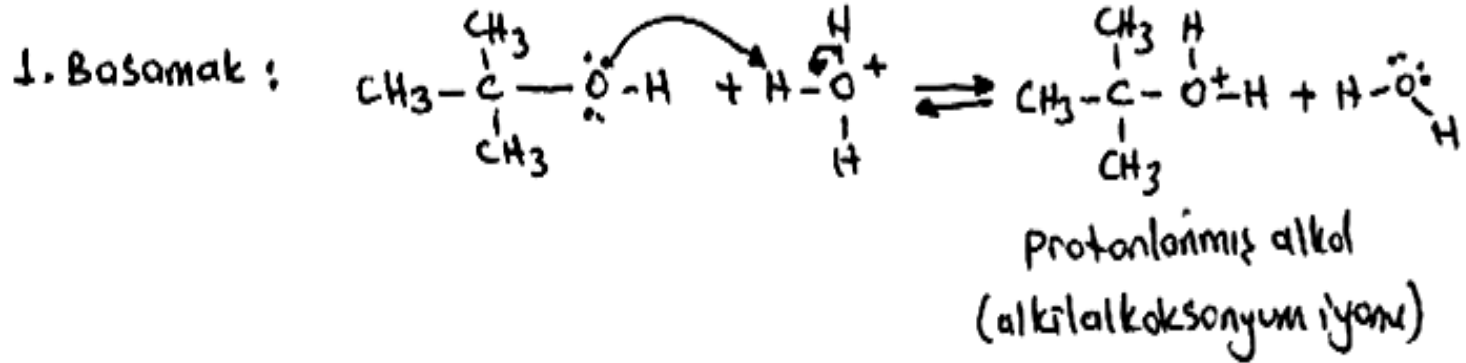
Bu tür çevrilmeler, bir alkanür veya hidrür iyonu göçünün daha kararlı bir karbokatyon oluşturduğu durumlarda gerçekleşir.

Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:



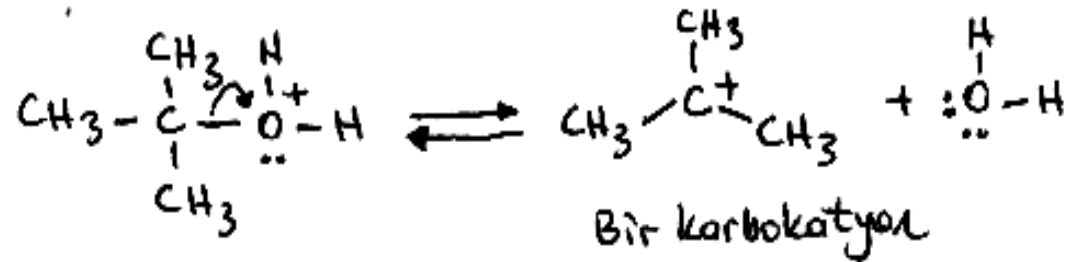
D.2. İkincil ve üçüncül alkollerden su çıkarılması reaksiyonu: E1 Reaksiyonu

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

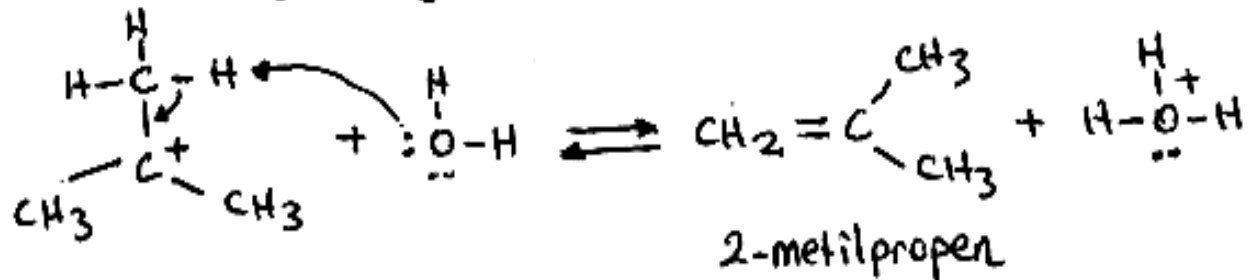


Bu basamak asit-baz reaksiyonudur. Bir proton hızlı bir şekilde asit molekülünden alkol molekülünün ortaklaşmamış elektron çiftlerinden birine aktarılır.

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



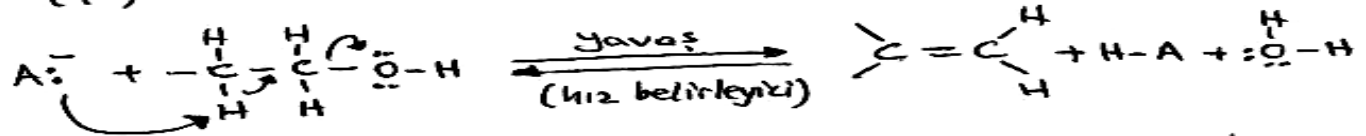
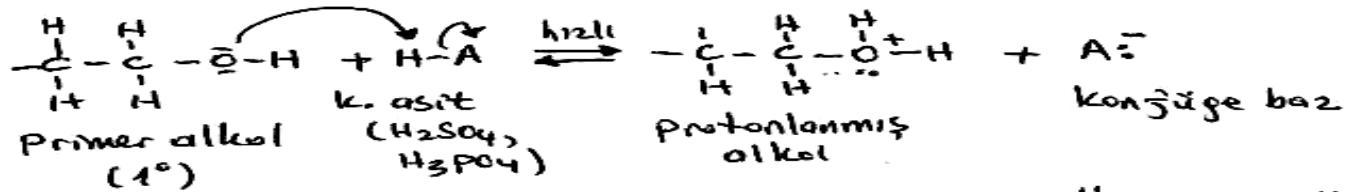
3. Basamak : Karbokatyondan bir su molekülüne proton aktarılır. Sonuç olarak, bir alken ve hidronyum iyonu oluşur.



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

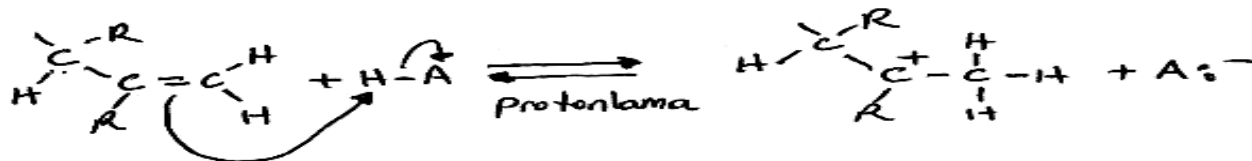
E2 reaksiyonunda da ilk basamak alkolün protonlanmasıdır. E1 reaksiyonunda suyun ayrılması sonucunda bir karbokatyon oluşuyordu halbuki E2 reaksiyonunda karbokatyon oluşmaz, bazın protonu almasıyla ikili bağın oluşması ve suyun ayrılması aynı anda olur.

E2 mekanizması:

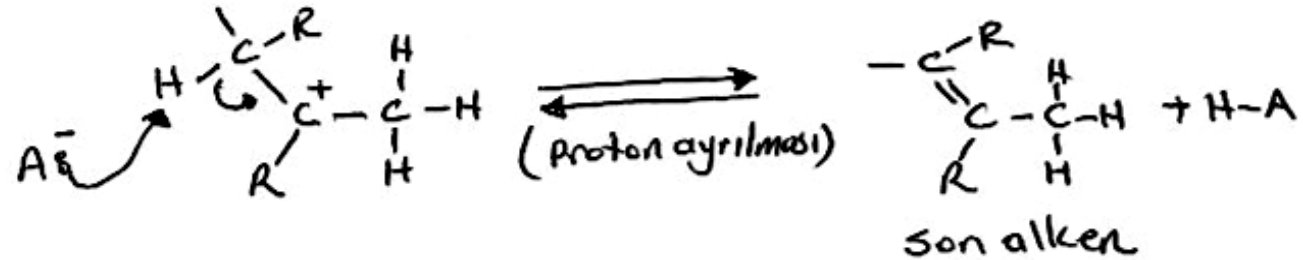


(Bir baz β-karbon atomundan bir hidrojeni uzaklaştırarak ikili bağ oluşurken, protonlanmış hidroksil grubu ayrılır)

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

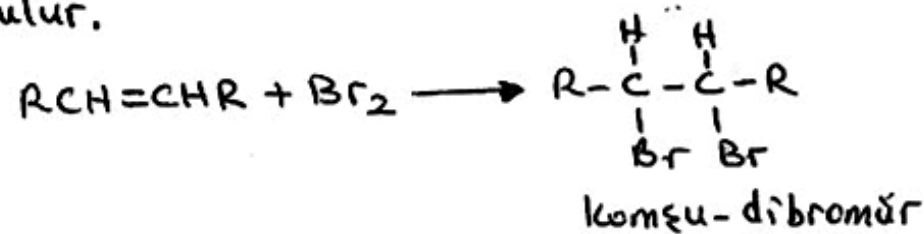


Daha sonra, başlangıçtaki alken yerine daha fazla sübstitüe alken oluşturmak üzere, β -hidrojeni ayrılabilir.



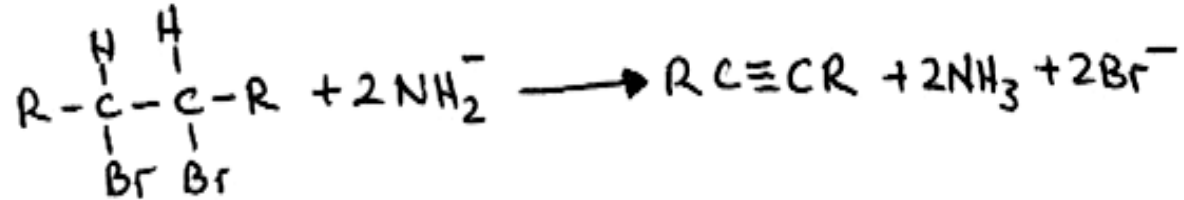
3.3. AYRILMA REAKSİYONLARIYLA ALKİNLERİN SENTEZİ

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



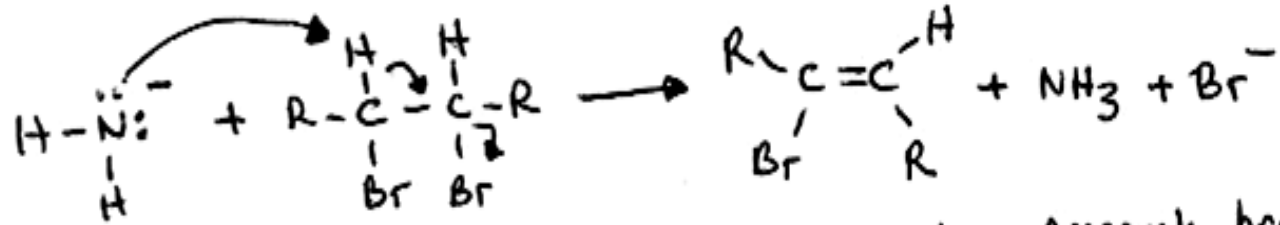
Daha sonra, komşu-dibromür, kuvvetli bir bazla etkileştirilerek molekülden hidrojen halojenür çıkarılır.

Reaksiyon:



Mekanizma:

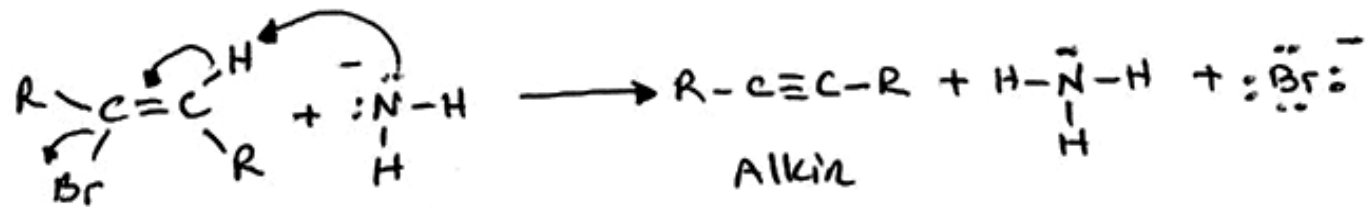
1. Basamak:



Amid iyonu kompleks dibromür
(Kuvvetli bazik amid iyonu, bir
E2 reaksiyonuna sebep olur)

Bromoalken Amonyak bromür
 iyonu

2. Basamak:

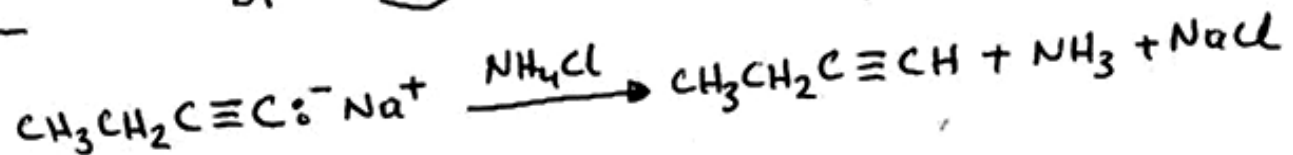
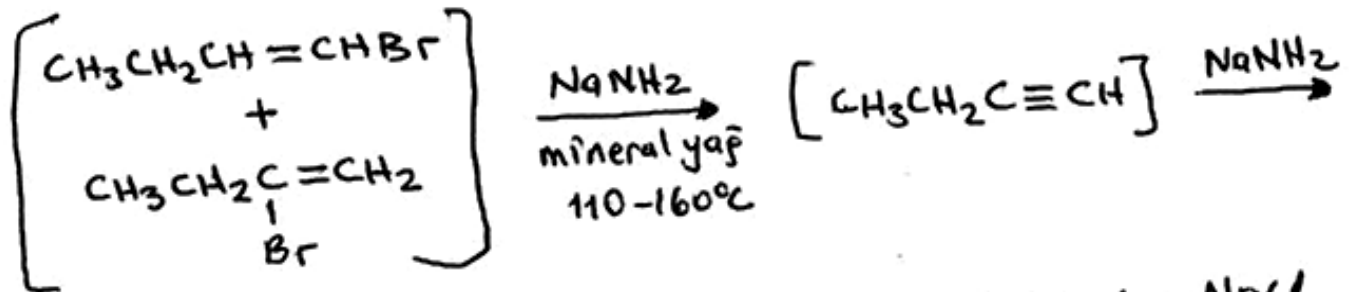
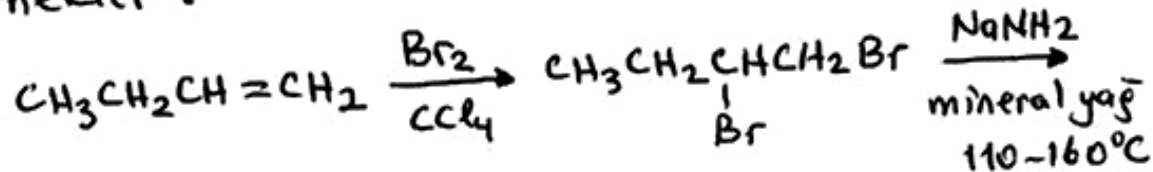


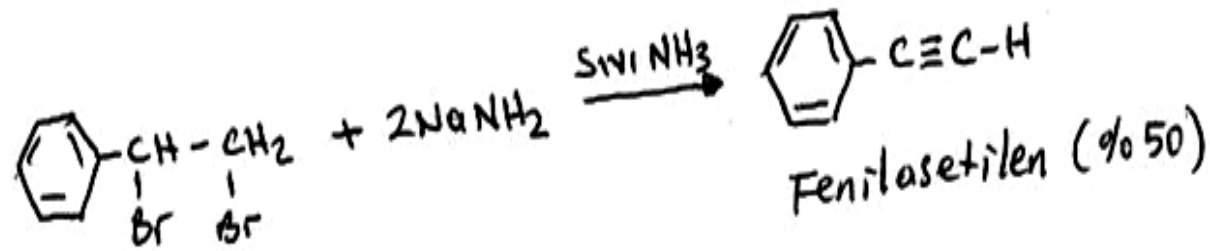
Bromoalken

Amitiyonu

(ikinci bir E2 reaksiyonu alkini oluşturur)

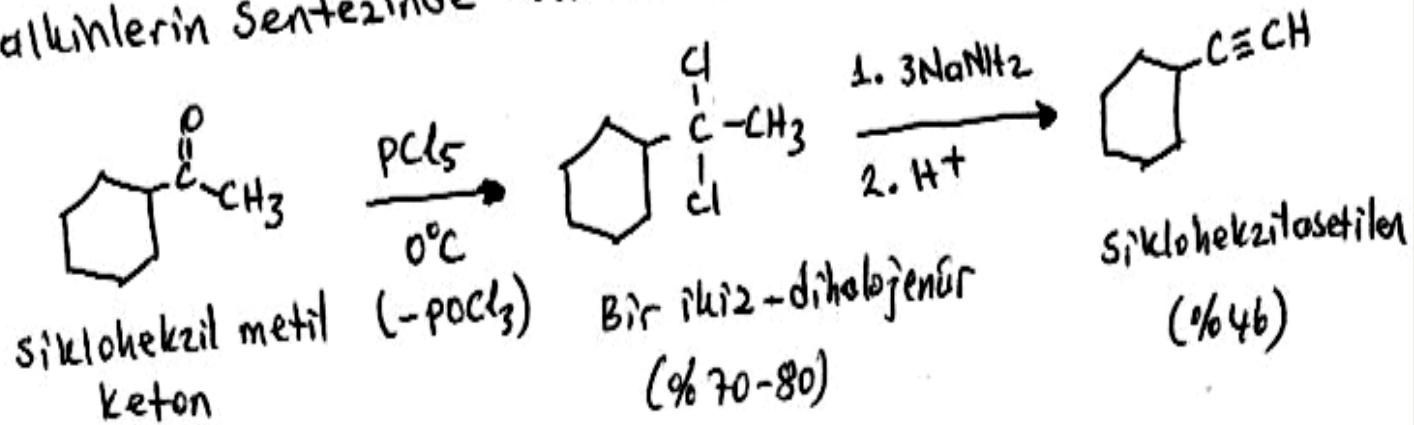
Örnekler:





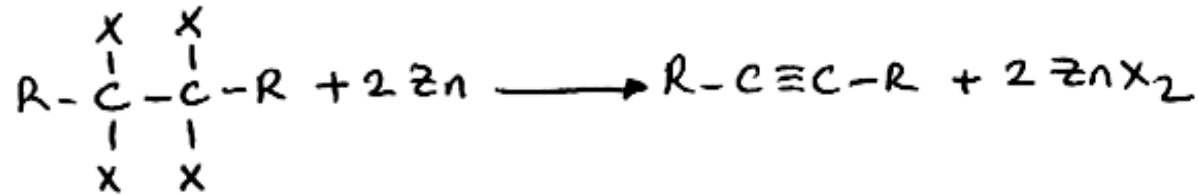
B. Geminal dihalojenürlerden alkin sentezi

Ketonlar, fosfor pentaklorürle verdiği reaksiyonlarda geminal (iki2) dihalojenürlere dönüştürülebilir ve bu ürünler de alkinlerin sentezinde kullanılabilir.



C. Tetrahalojenürlerden alkin eldesi:

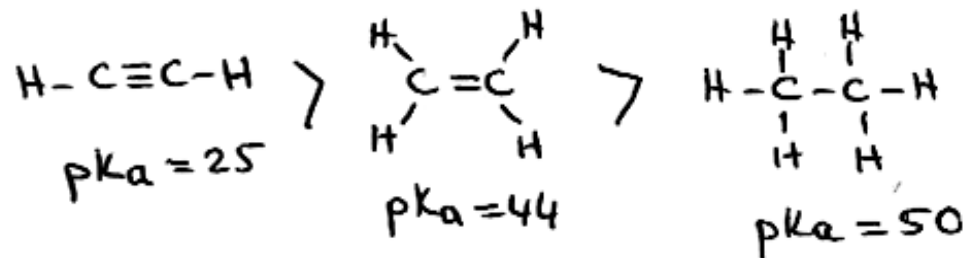
Komşu tetrahalojenürlerin Zn tozu ile ısıtılmasıyla alkinler elde edilebilir:



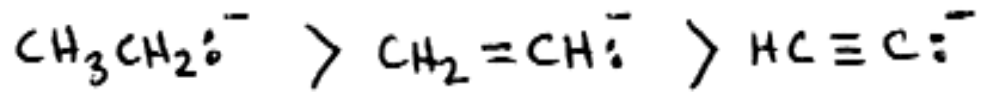
3.4. UÇ ALKİNLERDEN SÜBSTİTÜE ALKİN SENTEZİ

A. uç alkinlerin asitliği

Etin molekülündeki hidrojen atomları, eten veya etan molekülündekilere göre çok daha asidiktir.



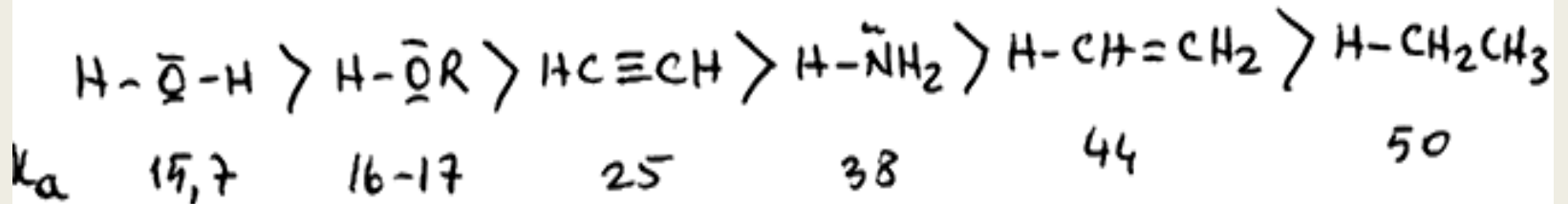
Anyonların bazlıklarının sırası bağıl asitliğin tersidir.



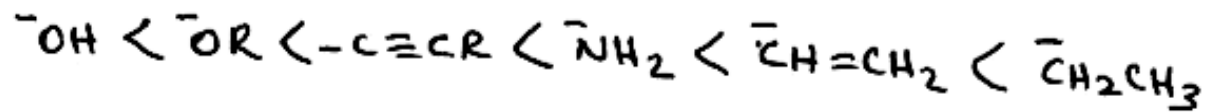
Etanur iyonu etenür iyonu Etinür iyonu

periyodik çizelgenin birinci sıra elementlerinin diğer hidrojenli bileşiklerimi de dikkate alarak bağıl asitlik ve bazlık sıralarını yazabiliriz:

Bağıl asitlik



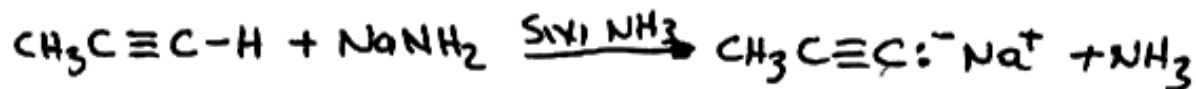
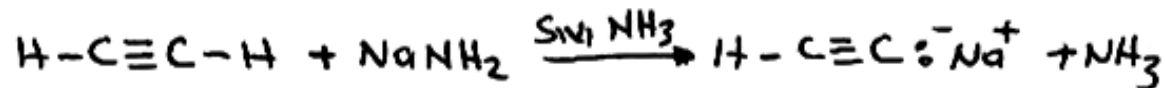
Bağıl bazlık :



Yukarıdaki sıralardan, uç alkinlerin amonyaktan daha asidik ve su ile alkollerden daha bazik (veya daha az asidik) olduğunu görürüz.

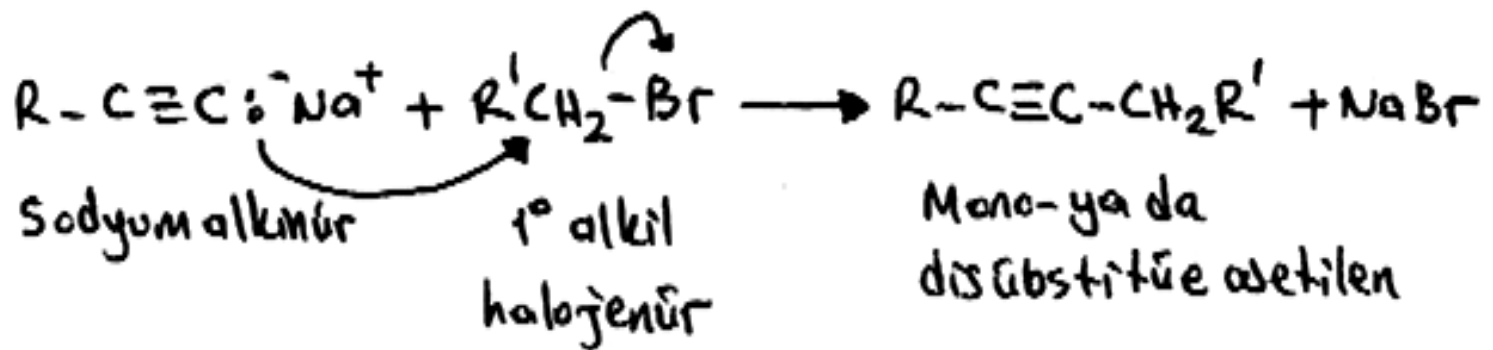
B. uç alkinlerin asetilenik hidrojen atomunun yer değiştir-
tirilmesi ve sübstitüe alkin sentezi

sodyum etinür ve diğer sodyum alkinürler, uç alkinlerin sıvı amonyak içerisinde sodyum amitle etkileştirilmesiyle elde edilir.

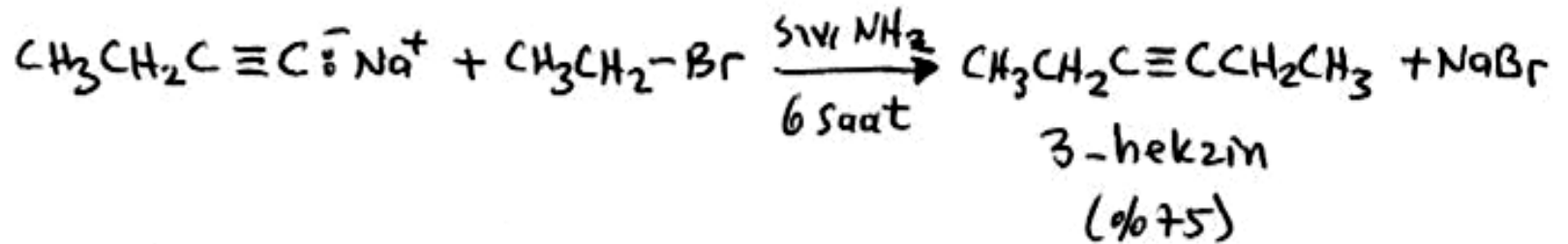


Bu reaksiyonlar, asit-baz reaksiyonlarıdır. Amrit iyonu, çok zayıf bir asit olan amonyakın ($pK_a=38$) konjüge bazıdır ve u_4 alkinlerin ($pK_a=25$) asetlenik protonlarını uzaklaştırabilir.

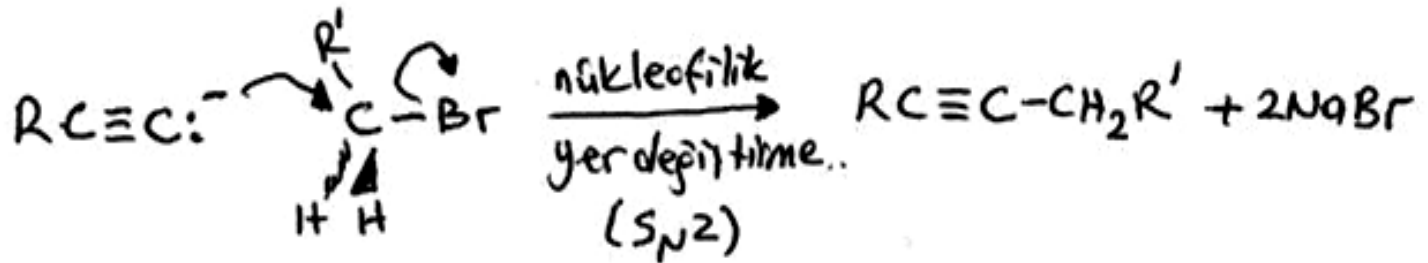
Sodyum alkinürler, diğer alkinlerin sentezinde kullanılabilen yararlı ara ürünlerdir.



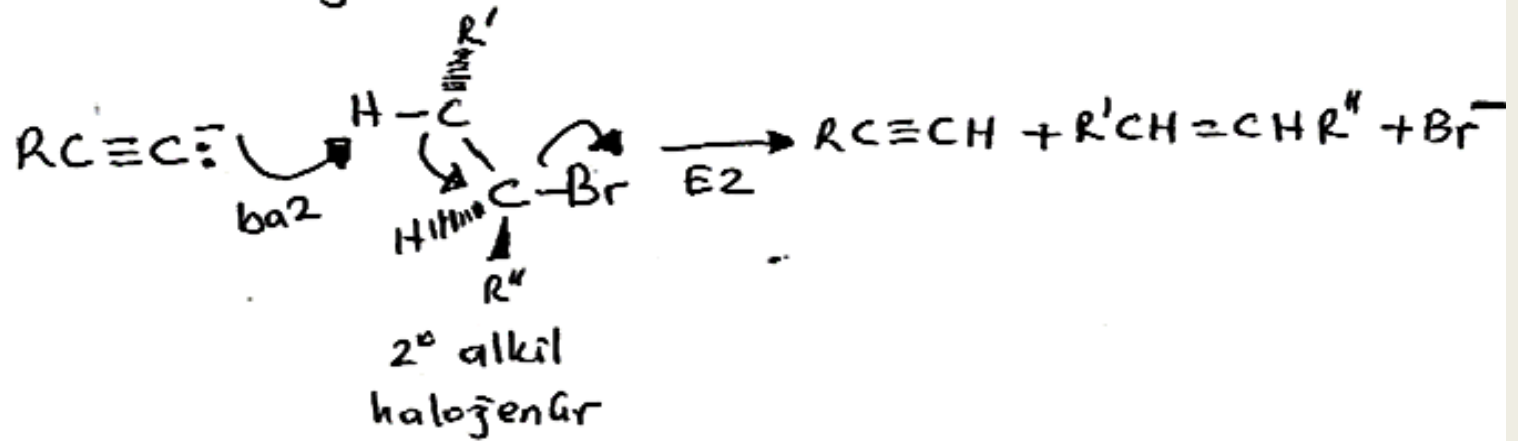
örnekler ;



Bu örnekte de görüldüğü gibi, alkinür iyonu nükleofil olarak davranarak birineil bir alkil halojenürlerin bağlı olduğu karbon atomuna arkadan atak yapar ve onunla bağ oluşturur. Halojen atomu bir halojenür iyonu olarak ayrılır.



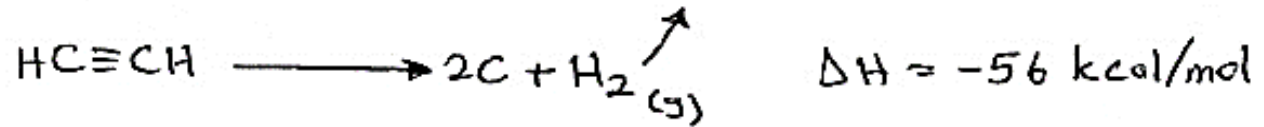
Bu sentez ikincil ve üçüncül alkil halojenürlerin kullanılması halinde başarısız olur. Çünkü, alkinür iyonu bir nükleofilden çok baz gibi hareket eder ve bu durumda esas reaksiyon bir E2 ayrılmasıdır.



3.5. Endüstriyel asetilen sentezi

Asetilen, endüstride çok önemli bir maddedir. Pek çok organik bileşiğin ve polimerlerin çıkış maddesidir. Asetilen oda sıcaklığında renksiz bir gaz olup, kararsızdır. Küçük bir etkiyle

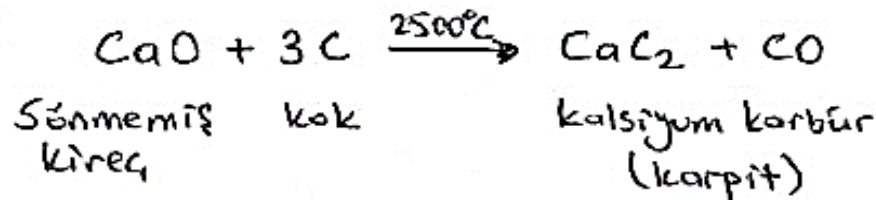
Potlar ve element halindeki karbon ve hidrojen ağıra
gıkar :



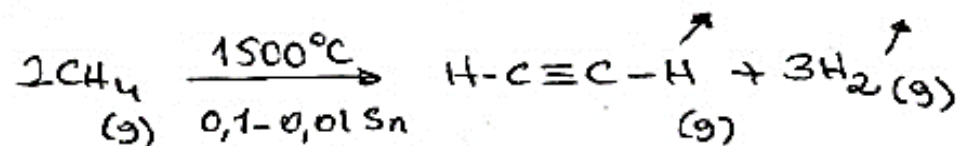
Yandığı zaman büyük miktarda ısı ağıra gıkar (317 kcal/mol)
bu özelliğinden dolayı kaynak işleminde kullanılır.

Elde edilmesi :

1. Kireç ve kok kömüründen;



2. Metanın (doğal gaz) çok kısa bir süreyle, çok
yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla;



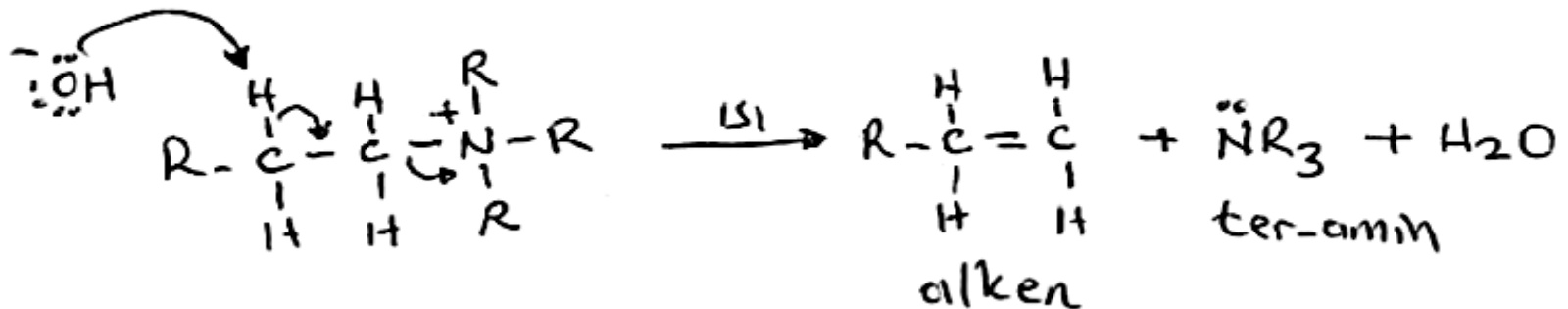
Asetilenin yanma reaksiyonu;



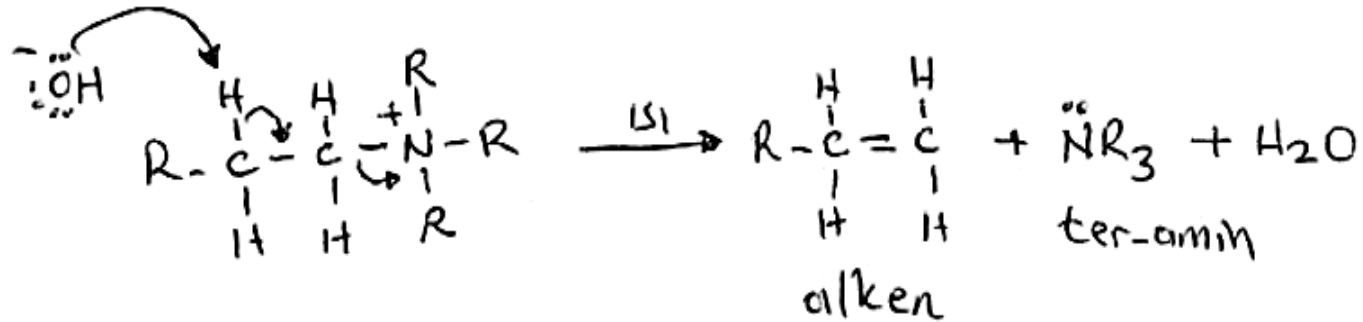
3.6. HOFFMAN ELİMİNASYON REAKSİYONUyla ALKEN SENTEZİ

Yüklü gruplar (kuaterner amonyum veya sülfonyum tuzları), eliminasyon (ayrilma) reaksiyonu sonucu, en az alkil sübsti-tüe edilmiş alkenleri verir. Bu kurala "Hoffman Kuralı" denir.

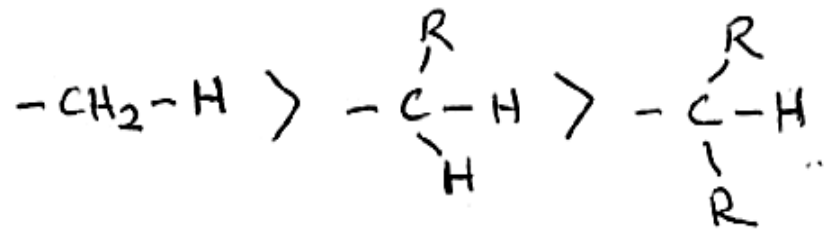
Reaksiyon, E2 türü bir ayrilma reaksiyonudur:



Reaksiyon, E2 türü bir ayrılma reaksiyonudur:



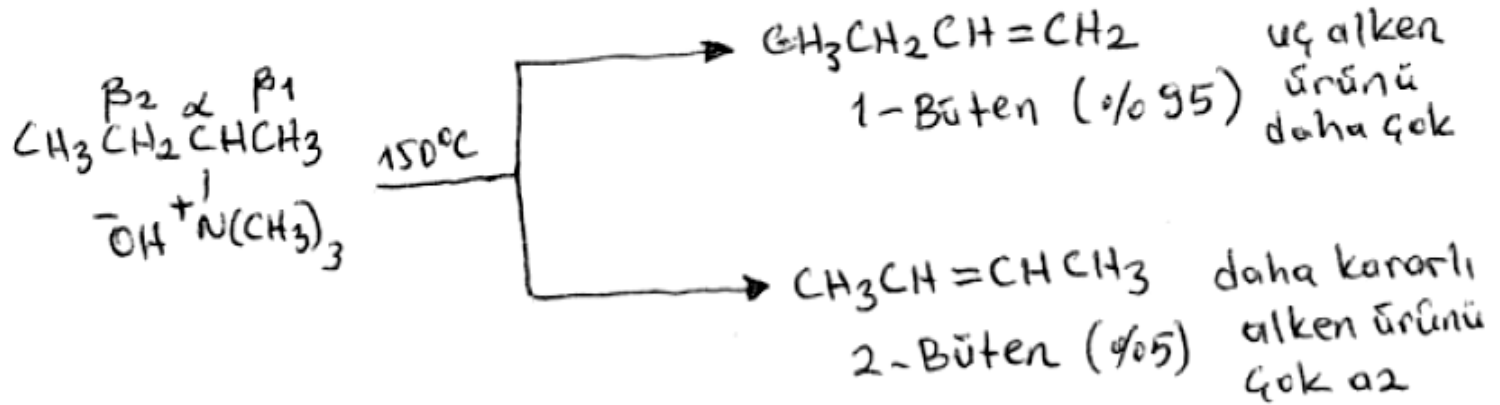
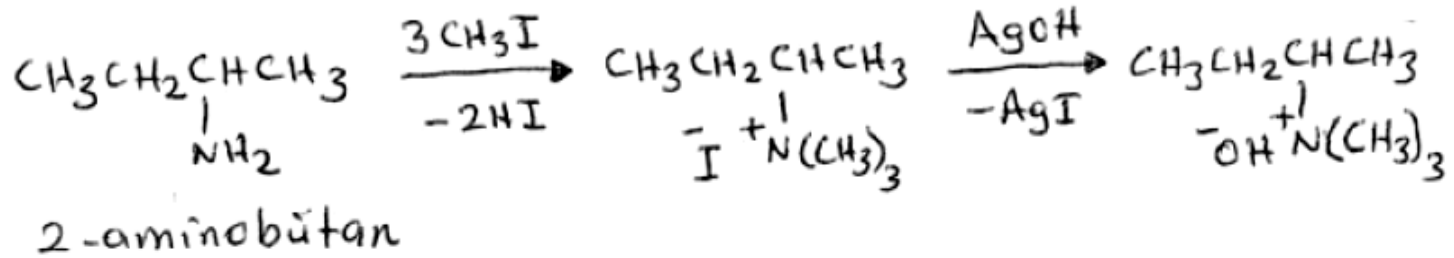
Reaksiyonda baz, Sterik engelin daha az olduğu karbon atomu üzerindeki hidrojeni daha kolay koparır. Örnekte, R (alkil) grubunun az da olsa sterik önleme etkisi vardır.



Sterik engelli "H" atomları
 $\longleftarrow$ azalıyor

dikkat edilirse, sterik
 etkili karbona bağlı
 substitüentlerden (R)
 kaynaklanıyor ve sayısı
 ile artıyor.

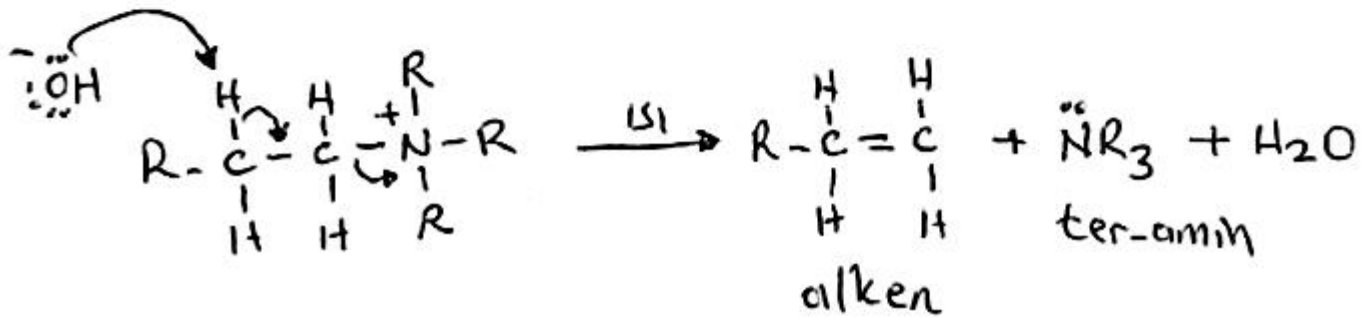
örnek : sek-bütiltrimetil amonyum hidroksitinin eliminasyonu inceleyelim.



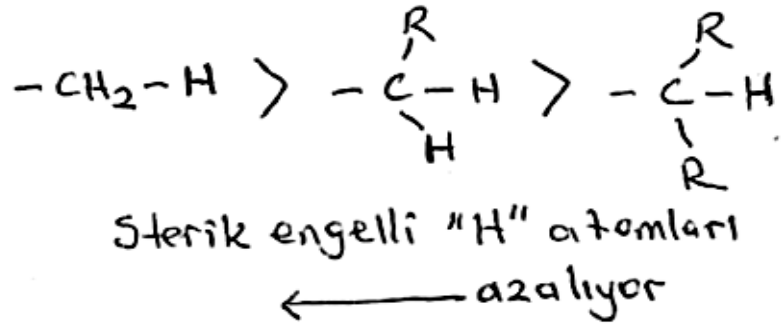
Kuaterner amonyum hidroksit bileşiğinde bazın koparabileceği iki tür proton vardır : β_1 ve β_2 . β_1 'i kopardığında oluşan ürün, β_2 'ninkine göre daha çok meydana geliyor. Neden?

Günkü, yüklü substratta baz en asidik hidrojene atak yapar. Birincil hidrojen atomları (β_1) daha asidikler (bağlandığı karbon atomu elektron salıcı yalnızca tek bir gruba bağlıdır). Ayrıca, pozitif yüklü katyon tarafından daha çok çekilir. Üstelik β_2 karbon atomundaki hidrojenlere göre daha az sterik engellidir ve baz tarafından daha kolay kopartılır.

Reaksiyon, E2 türü bir ayrılma reaksiyonudur:



Reaksiyonda baz, Sterik engelin daha az olduğu karbon atomu üzerindeki hidrojeni daha kolay koparır. Örnekte, R (alkil) grubunun az da olsa sterik önleme etkisi vardır.



dikkat edilirse, Sterik etki karbona bağlı substitüentlerden (R) kaynaklanıyor ve sayısı ile artıyor.

3.7. ALKEN VE ALKİNLERİN REAKSİYONLARI

3.6.1. Hidrojenleme reaksiyonları

Alkenler, çesitli metal katalizörleriyle birlikte hidrojen ile reaksiyon verir. oluşan ürün bir katılma ve reaksiyon "katılma reaksiyonudur". ikili bağın her iki karbon atomunda hidrojen katılır. Bu katılma reaksiyonu katalizörsüz kayda değer bir hızda meydana gelmez.