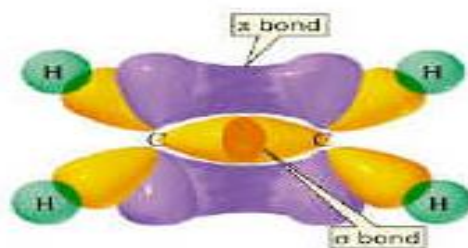
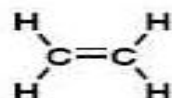


KİM0213 ORGANİK KİMYA (B)

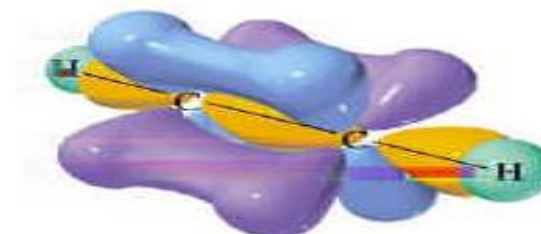
BÖLÜM 5. ALKEN VE ALKİNLER

Ethylene



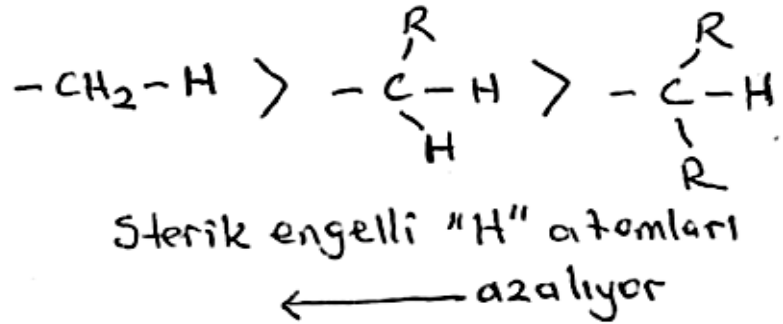
pi orbital
network

Acetylene



network
pi orbital

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.



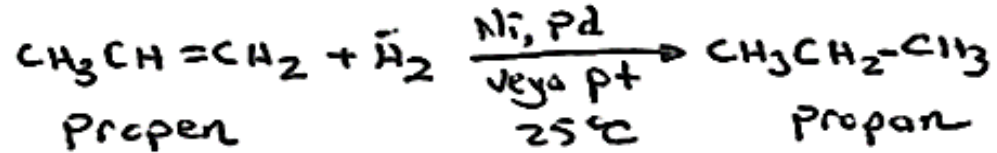
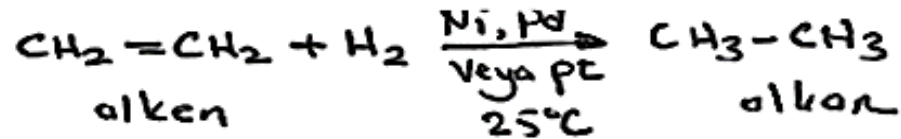
dikkat edilirse, Sterik etki karbona bağlı substitüentlerden (R) kaynaklanıyor ve sayısı ile artıyor.

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.

Örnekler :

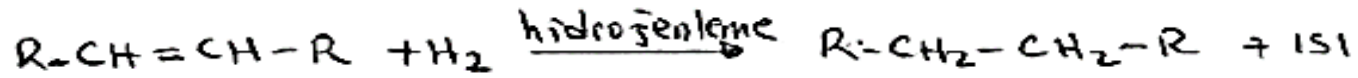


Örneklerden de görüldüğü gibi, bir alkene hidrojen katılmasıyla alkan oluşmaktadır. Alkanlar, hidrokarbonların sahip olabileceği en fazla sayıda hidrojen atomuna sahiptir ve "doymuş bileşikler" olarak adlandırılır.

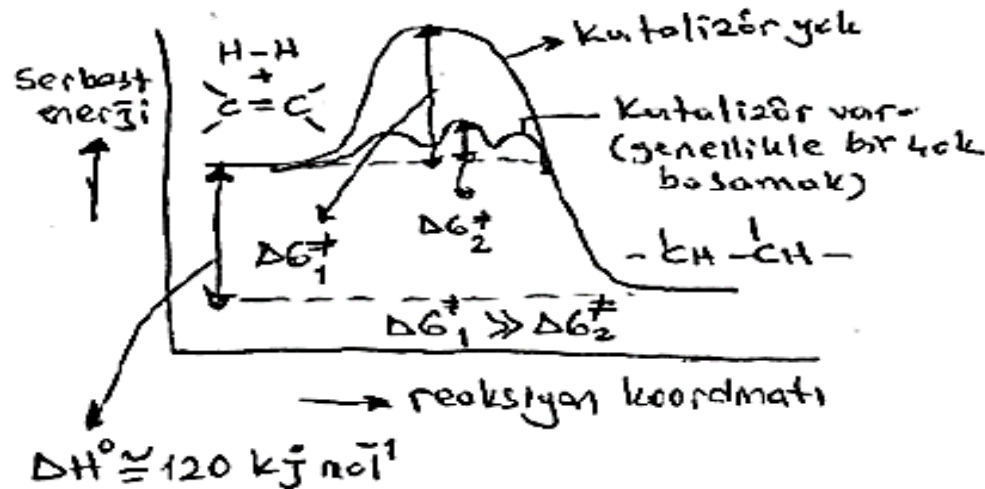
İkili bağ bulunduran alkenler ve üçlü bağ bulunduran alkinler ise maksimum hidrojen sayısından daha az sayıda hidrojen atomuna sahiptir, hidrojen katobilir ve "doymamış bileşikler" olarak adlandırılır. Bir alkene veya alkine hidrojen katılması işlemi "indirgenme reaksiyonu" olarak tanımlanır. Ancak, çoğu zaman "katalitik hidrojenleme" terimi kullanılır.

3.7.1.A. Hidrojenleme : Katalizörün görevi

Bir alkenin hidrojenlenmesi ekzotermik bir reaksiyondur :



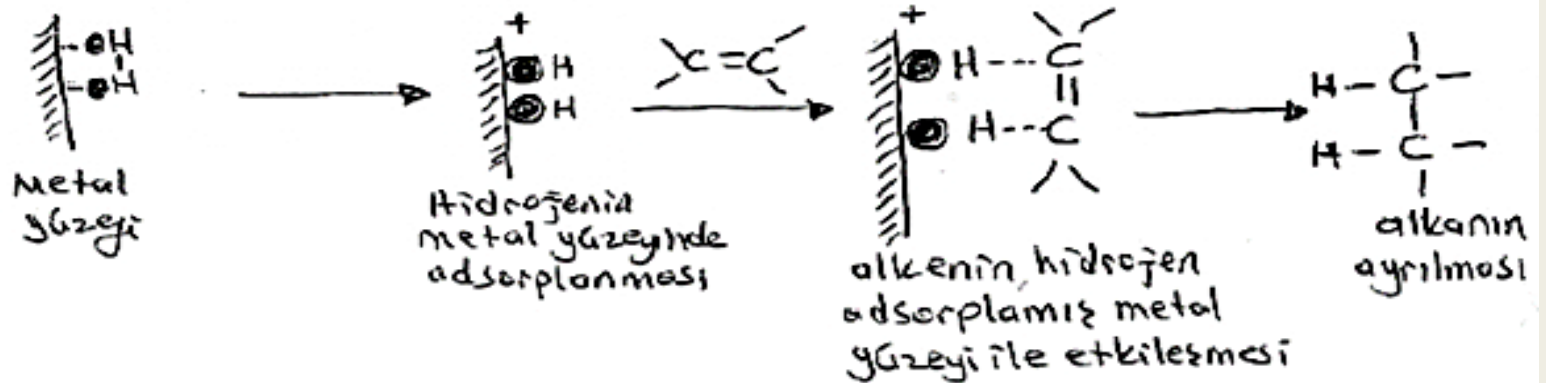
Hidrojenleme reaksiyonları genellikle yüksek serbest aktifleşme enerjisine sahiptir ($\Delta G^\ddagger$) ve oda sıcaklığında katalizörsüz reaksiyon vermez. Katalizör, daha düşük bir $\Delta G^\ddagger$ için yeni yol açar. Bu durum aşağıdaki grafikte kuramsal olarak gösterilmiştir.



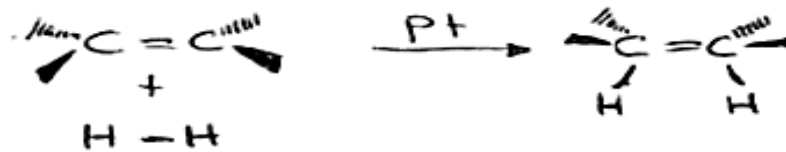
Görüldüğü gibi, katalizlenmeyen reaksiyonun serbest aktifleşme enerjisi ($\Delta G_1^\ddagger$) katalizlenen reaksiyonun serbest aktifleşme enerjisinden ($\Delta G_2^\ddagger$) çok daha büyüktür.

Hidrojenleme için en çok kullanılan katalizörler;

çok ince bölünmüş pt, nikel, palladyum (pd), rodyum (Rh) ve rutenyum (Ru) gibi metallerdir. Bu katalizörler, hidrojeni adsorplar (yüzeylerinde tutar). Bu olay, genellikle kimyasal bir reaksiyondur. Metal yüzeyinde bulunan ortaklaşmamış elektronlarla hidrojenlerin elektronları eşleşir ve metal yüzeyine tutunur. Bu şekilde, bir alkenin adsorplanmış hidrojene sahip bir metal yüzeyiyle karşılaşması, aynı zamanda alken molekülünün de yüzeye tutunmasını sağlar.

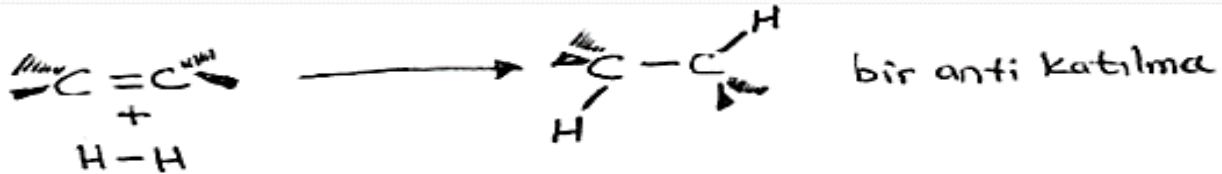


Katılmada hidrojen atomları alken molekülüne aynı taraftan katılır. Bu tür katılmalar "sin katılma" olarak adlandırılır.



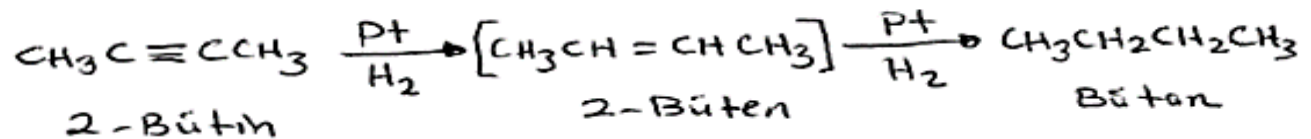
Katalitik hidrojenleme, bir sin katılmasıdır.

Bir sin katılmanın zıttı "anti" katılmasıdır. Katılan reaktifin (H-H) kısımları reaktant (veya substrat, alken, alkin gibi) molekülün ters yüzlerine katılır.



3.7.2. Alkinlerin Hidrojenlenmesi

Bir karbon-karbon üçlü bağına, şartlar ve kullanılan katalizöre bağlı olarak bir veya 2 mol hidrojen katılabilir.

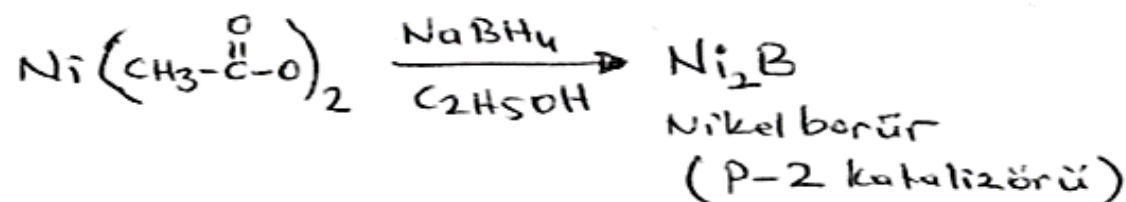


Bir alkinin hidrojenleme ile alkene dönüştürülmesi, özel katalizörler veya reaktifler kullanılarak yapılır.

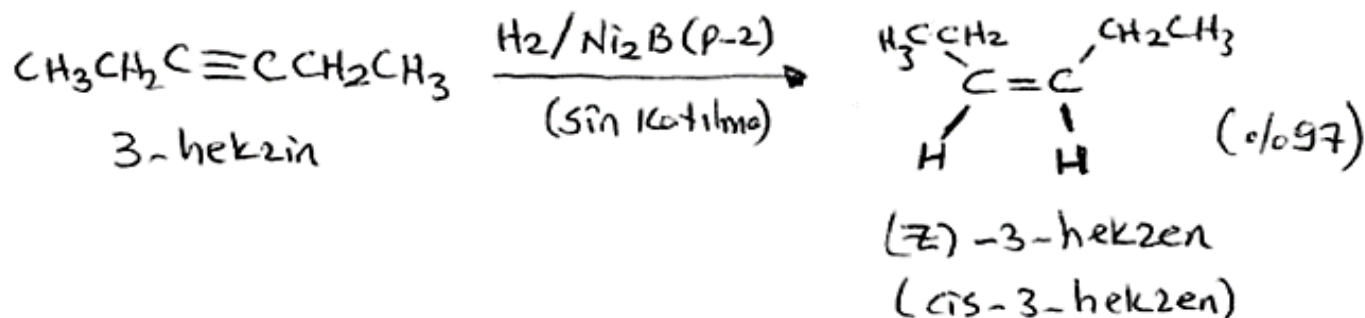
3.7.2-A. Hidrojenin Sın Katılması : cis-alkenlerin sentezi

Bir alkine hidrojenin sın katılması, yani cis-konfigürasyona sahip bir alken elde etmek için özel deney koşulları ve katalizörler kullanılmalıdır.

Bu katalizörlerden birisi, P-2 katalizörü olarak adlandırılan nikel borür bileşiğidir. Bu katalizör, nikel asetatın sodyum borhidrülle indirgenmesiyle hazırlanır.

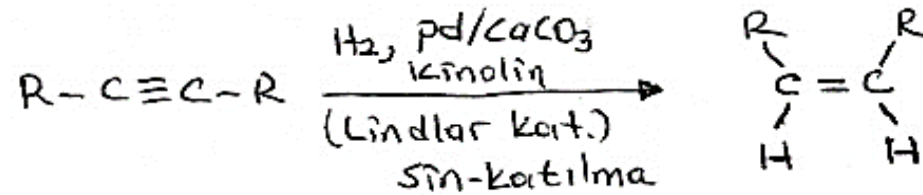


Örnek :



Disubstitüe alkinlerden *cis*-alkenleri elde etmek için kullanılan diğer bir katalizör ve deney koşulları da; metolik palladyum kalsiyum karbonat üzerinde biriktirilir, sonra kurşun asetat ve kinolin ile şartlandırılır. Bu özel katalizör sistemi "Lindlar katalizörü" olarak bilinir.

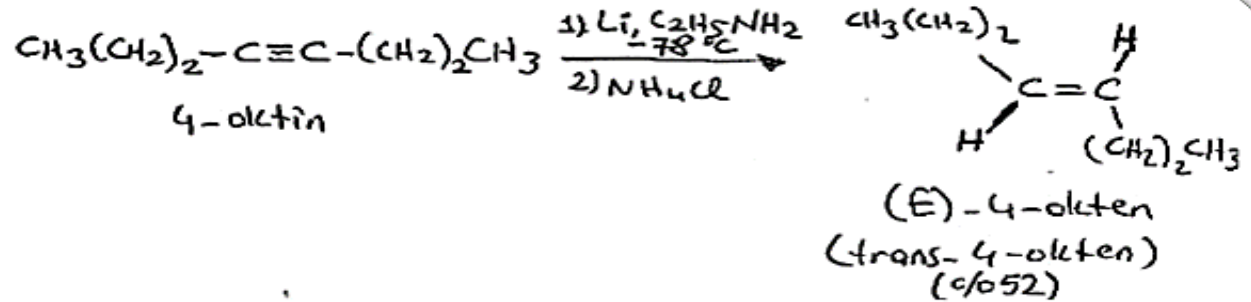
Örnek:



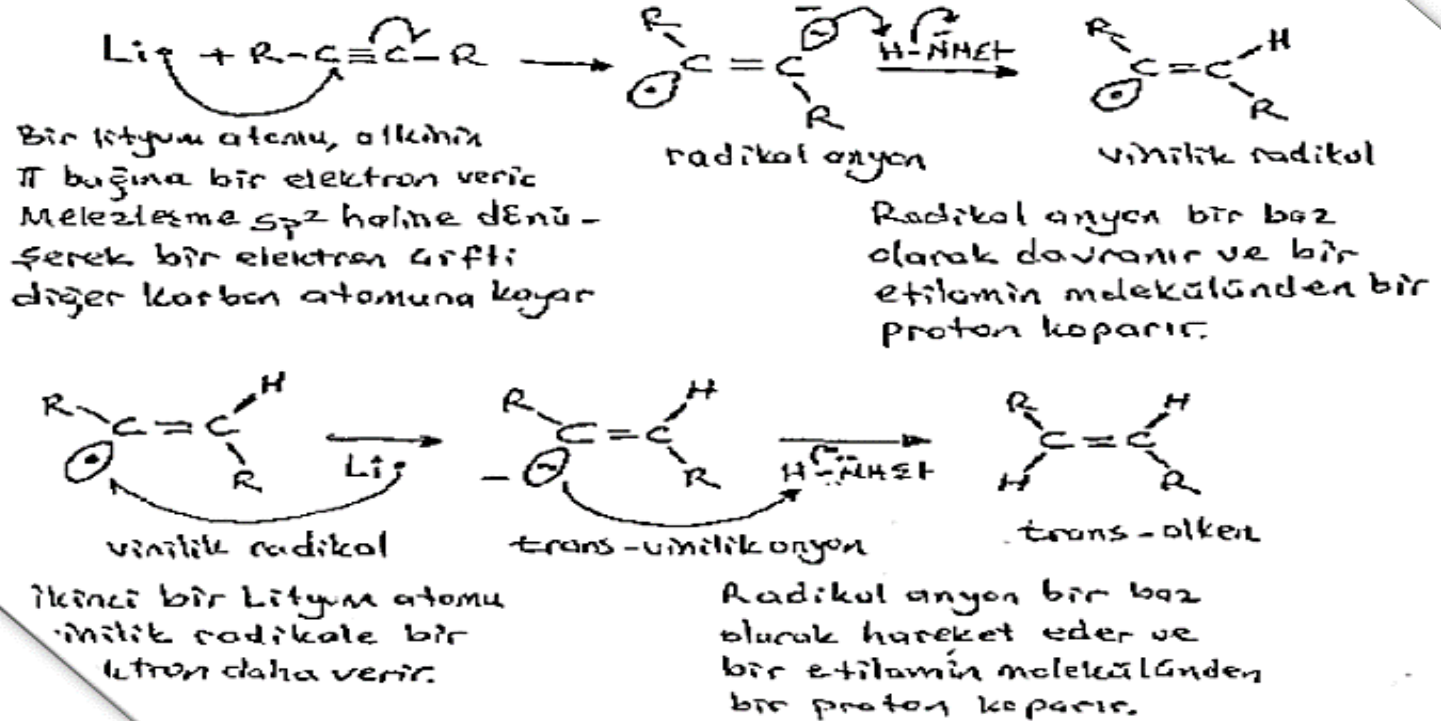
3.7.2. B. Hidrojenin anti katılması : trans-alkenlerin sentezi

Alkinler, lityum veya metolik Sodyum ile amonyak veya etilamin içinde düşük sıcaklıkta indirgendiği zaman, üçlü bağa katılma "anti katılma" şeklinde olur. Bu reaksiyon - bir "çözünen metal indirgenmesi" olarak adlandırılır. Oluşan ürünler (E) veya trans-alkenler.

örnek :



Reaksiyonun yürüyüşü :



HİDROJEN EKSİKLİĞİ İNDEKSİ (H.E.İ)

VEYA DOYMAMIŞLIK DERECEİ (D.D)

Açık yapısı bilinmeyen sadece kapalı formülü verilen bir organik bileşiğin açık yapısını bulabilmek için kullanılan oldukça kolay ve etkin bir yöntemdir

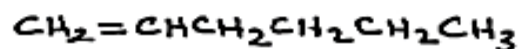
Yöntemin esası, bütün sentetik organik bileşiklerin alkanlardan türetildiği üzerine kuruludur. Fonksiyonlu grupların oluşturulabilmesi için alkan molekülünden hidrojen atomunun/atomlarının uzaklaştırılması gerekir. Bu hidrojenlerin yerine O,N, S gibi hetero atomlar geçebileceği gibi, çift bağ, üçlü bağ, halka vs. olabilir. Bu yöntemle, kapalı yapı için olası açık yapılar yazılır, bilinmeyen bileşik bu yazılan olası yapılar içinde bulunmak zorundadır. Son olarak, spektroskopik yöntemler ile bu olası yapılar içindeki bilinmeyen bileşik bilinir hale getirilir (somutlaştırılır, kanıtlanır).

3.7.3. HİDROJEN EKSİKLİĞİ İNDEKSİ (HEİ) (DOYMAMISLIK DERECEST (DD))

Bilinmeyen bir hidrokarbonla çalışan bir kimyacı, bu bileşiğin molekül formülünden ve Hidrojen Eksikliği İndeksinden molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edebilir.

Hidrojen eksikliği indeksi, karşılık gelen alkanın mol formülündeki hidrojen sayısından, dikkate alınan bileşiğin molekül formülündeki hidrojen sayısı çıkarıldığında bulunan hidrojen atomu çiftlerinin sayısı olarak tanımlanır.

Örneğin, sikloheksan ve 1-hekzen için HEİ 1'dir.



1-hekzen
(C_6H_{12})



Sikloheksan
(C_6H_{12})

Sikloheksan ve hekzene karşı gelen alkan hekzan'dır.

Hekzanın kapalı formülü = C_6H_{14}

Sikloheksan ve 1-hekzenin = C_6H_{12}

H_2 = aradaki fark

İşte HEİ = 1'dir.

Hidrokarbonlar dışındaki bileşiklerinde hidrojen eksikliği indeksi de hesaplanabilir.

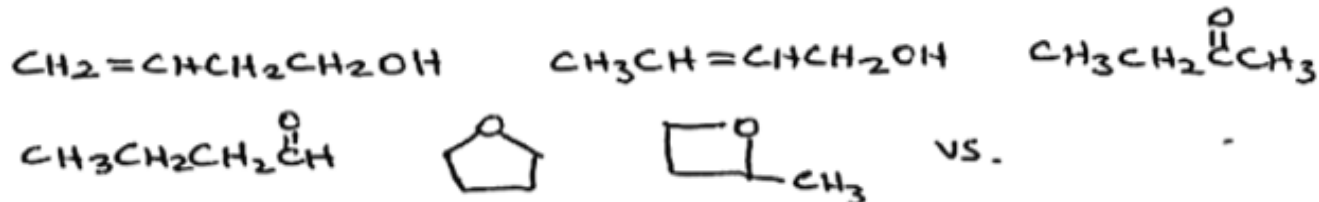
Halojen atomu bulunduran bileşiklerde, halojen atomları hidrojen atomu gibi sayılır. $C_4H_6Cl_2$ kapalı formülüne karşı gelen bileşiği C_4H_8 gibi düşünebiliriz. Buna göre,

$$\begin{array}{l} \text{Karşı gelen alkan} = C_4H_{10} \\ C_4H_6Cl_2 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right) \underline{2H = 1H_2}$$

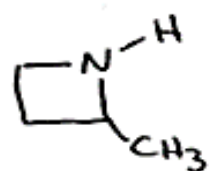
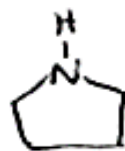
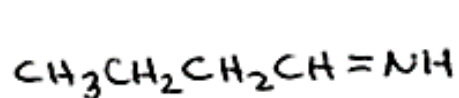
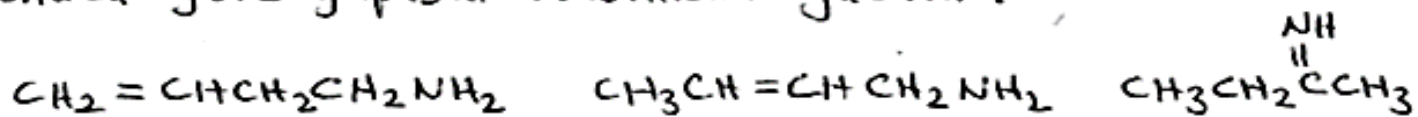
Fark = H_2 yani $HEİ = 1$ bulunur

$HEİ$ 'nin 1 olması, yapıda ya bir halka veya ikili bir bağ olabilirler dır.

Oksijen bulunduran bileşiklerde oksijen hesaba katılmadan $HEİ$ hesaplanır. Örneğin, C_4H_8O formülü için 0 ihmal edilerek C_4H_8 kabul edilir. Hesaplandığında, $HEİ = 1$ bulunur. Yapıda, bir ikili bağ veya 1 halka olabilir. Olası yapıları C_4H_8O kapalı formülüne uyacak şekilde yazalım:



için bir hidrojen atomu çıkarırız ve azotu dikkate almaz (ihmal ederiz). Örneğin, C_4H_9N formülüne sahip bir bileşik C_4H_8 gibi kabul ederiz ve HEI 'ni 1 olarak buluruz. Bu sonuca göre yapısal olasılıklar yazılır:



vs.

HEI 'ni veya Doymamışlık derecesini aşağıdaki basitleştirilmiş formülü kullanarak kolayca bulabiliriz.

$C_xH_yO_xX_zN_t$ kapalı formülünde ($X: F, Cl, Br, I$)

$$\text{Hidrojen Eksikliği İndeksi} = x - \frac{y}{2} - \frac{z}{2} + \frac{t}{2} + 1$$

$$\text{veya İndex} = \text{Karbonlar} - \frac{\text{hidrojenler}}{2} - \frac{\text{halojenler}}{2} + \frac{\text{azotlar}}{2} + 1$$

Örnek : Kapalı formülü C_7H_7NO olan bileşiğin Hidrojen eksikliği indeksini bulunuz.

$$HEI = 7 - \frac{7}{2} + \frac{1}{2} + 1$$

$$= 7 - 3,5 + 0,5 + 1 \Rightarrow HEI = 5 \text{ bulunur}$$

3.7.4. GIDA ENDÜSTRİSİNDE HİDROJENLEME

Gıda endüstrisinde, margarin ve katı pişirme yağlarının üretilmesinde sıvı bitkisel yağların yarı-katı yağlara dönüş-türülmesinde katalitik hidrojenlemeden yararlanılır. Bir çok hazır gıdanın üzerindeki etiketleri incelediğinizde bunların "kısmen hidrojenlenmiş bitkisel yağlar" ile endikle-rini görürsünüz. Gıdaların bu bitkisel yağları içermesi-nin bir kaç sebebinden birisi, kısmen hidrojenlenmiş bit-kisel yağların daha uzun raf ömrü olmasıdır.

Soru: C_5H_8O Kapalı formüle karşı gelen bütün olası yapıları yazınız.
ipucu: Önce H.E.İ'ni (veya Doymamışlık derecesi, D.D) bulunuz.

Fonksiyonlu grupların alkanlardan türetildiği düşünülüğünde, kapalı formülü verilen bileşiğin kaynağını bulmalıyız, bunun için genel alkan formülünden yararlanmalıyız: C_nH_{2n+2} , alkan ile verilen bilinmeyen bileşik arasındaki hidrojen farkı, (H.E.İ veya D.D) bize yazacağımız olası yapılardaki hidrojen sayısını verecektir. Şunu unutmayın, yazacağınız yapıların hepsi verilen kapalı formüldeki atomların sayısını sağlamak zorundadır.

H.E.İ'yi bulalım :

Alkanların genel kapalı formülü : $C_nH_{2n+2} = C_5H_{12}$

Açık yapısı bilinmeyen bileşiğin kapalı formülü : $C_5H_8O = 4H = 2H_2$ yani H.E.İ=2 bulunur.
("O" atomu hesaba katılmaz; Halojen atomlarının hidrojen gibi sayılarak eklendiğini, bir azot atomunun ise hidrojen sayısından bir eksilttiğini hatırlayınız)

Buna göre olası açık yapıları yazabilirsiniz artık; Bunu yaparken bazı basit doymamışlık içeren grupların H.E.İ'ni yazarak başlayabiliriz.

Örneğin:

<u>Fonk.gruplar</u>	<u>H.E.İ</u>
---------------------	--------------

ikili bağ, =	1
--------------	---

üçlü bağ, ≡	2
-------------	---

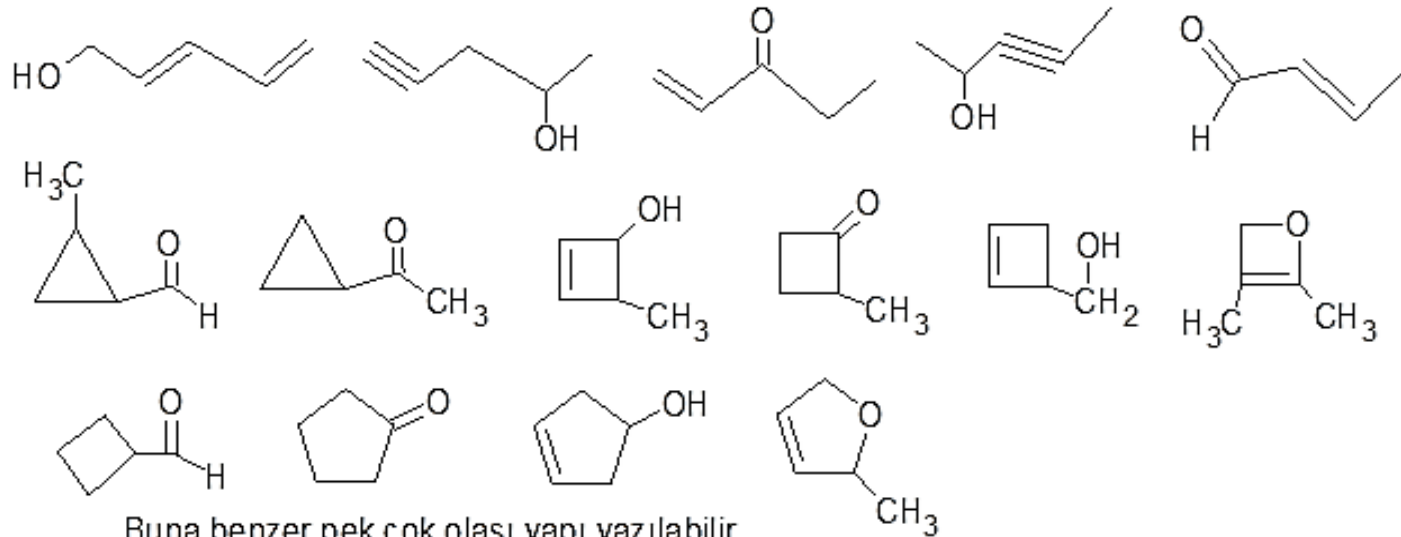
Halkalı yapılar	1
-----------------	---

Buna göre; oksijen içeren fonksiyonlu grupları düşünmeliyiz.

Yani, doymamışlık içeren, aldehit, keton ve aldehit ile oksiran türevlerine karşı gelen yapıları yazabiliriz.

Buna göre olası yapılar,

Buna göre olası yapılar;



Buna benzer pek çok olası yapı yazılabilir.

Fonk.gruplar

H.E.İ

ikili bağ, =

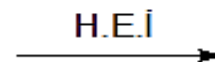
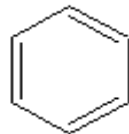
1

üçlü bağ, ≡

2

Halkalı yapılar

1



n=6 olduğundan; Alkanın formülü;

$C_nH_{2n+2} = C_6H_{14}$ olacaktır.

Benzenin kapalı formülü: C_6H_6

Hidrojen eksikliğini bulmak için; $C_6H_{14} - C_6H_6 = 8H = 4H_2$

$C_6H_6 = 4H = 2H_2$ yani H.E.İ=4 bulunur

Katı ve sıvı yağlar, "yağ asitleri" denilen uzun zincirli karboksilik asitlerin gliserin esterleridir. Yağ asitleri, doymuş (molekülde ikili bağ yok), tekli doymamış (molekülde tek ikili bağ var) veya çoklu doymamış (molekülde birden çok ikili bağ var) yapıya sahiptir.

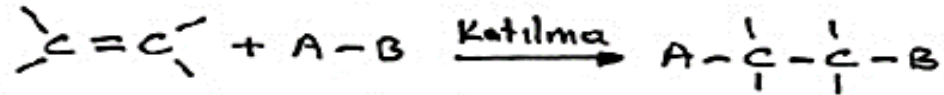
Sıvı yağlar, katı yağlara göre daha çok ikili bağ içeren yağ asitlerini içerir. Bir yağ asidinin hidrojenlenmesi, bu ikili bağların bir kısmının birli bağlara dönüşmesini sağlar. Bu dönüşüm sonucunda sıvı yağlar, margarin veya yarı katı pişirme yağı kıvamına gelir.

Vücudumuz birden fazla ikili bağ içeren doymamış yağları yapamaz. Dolayısıyla sağlıklı olabilmek için beslenmemizde belirli oranlarda bu yağlara da yer vermeliyiz. Doymuş katı yağlar, vücudumuzun hücrelerinde diğer gıda kaynaklarından yapılabilir, örneğin. karbonhidratlardan (yani şekerlerden ve nişastadan). Bu sebeple, günlük yiyeceklerimizde doymuş katı yağların bulunması gerekli değildir, çok fazla alındığında kalp damar hastalıklarına sebep olur.

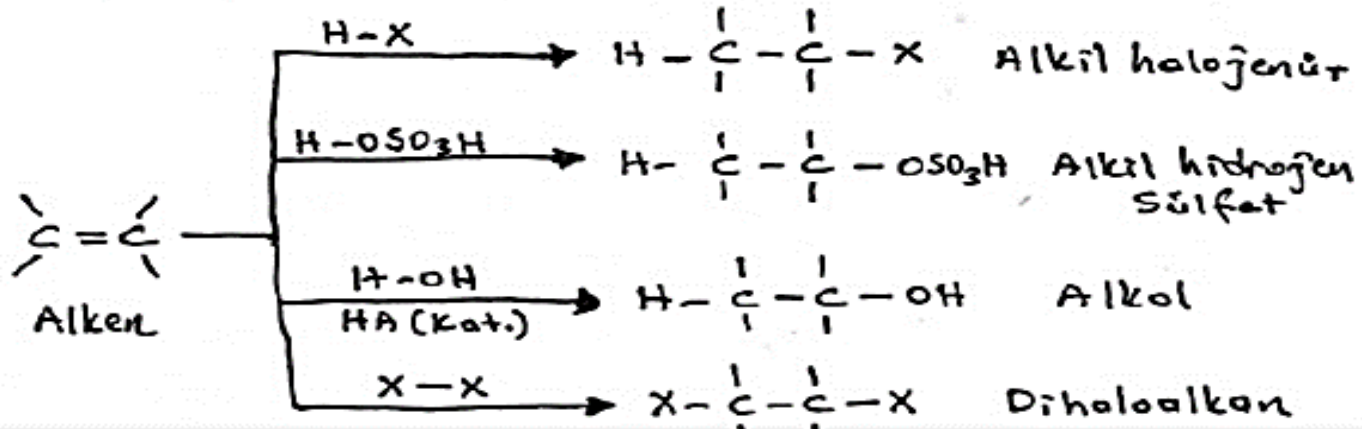
Önemli bir problem, kısmen hidrojenlenmiş bitkisel yağ üretmek için yapılan katalitik hidrojenlemede kullanılan katalizörlerin, yağ asitlerinin ikili bağlarının bazılarının izomerleşmesine yol açmasıdır. Birçok doğal katı ve sıvı yağlarda, yağ asitlerinin ikili bağları cis-konfigürasyonuna sahiptir. Hidrojenlemede kullanılan bazı katalizörler, bu cis-ikili bağlarının bazılarını doğal olmayan trans konfigürasyona çevirir. Trans yağ asitlerinin sağlık üzerine etkileriyle ilgili çalışmalar devam etmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar-
dan elde edilen deneysel veriler, bunların kan serumunda ki kolesterol ve triasilgliserin seviyesini artırdığını göstermektedir ki buna bağlı olarak da kalp damarları hastalıkları riski artmaktadır.

3.7.5. KATILMA REAKSİYONLARI

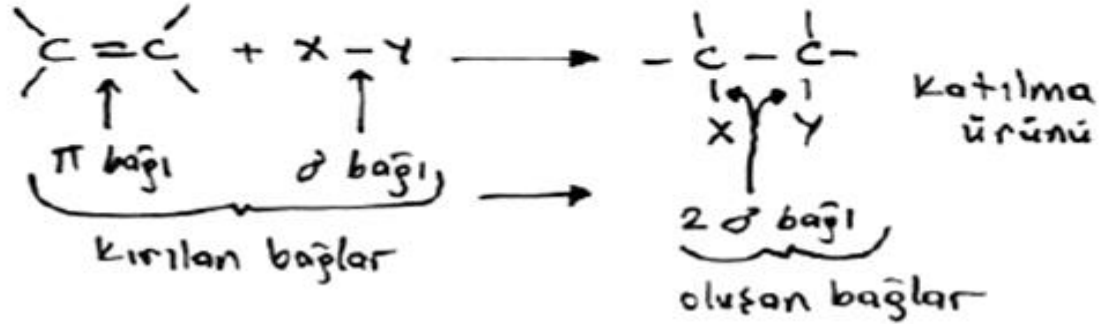
Bir karbon-karbon ikili bağı bulunduran bileşiklerin özel bir reaksiyonu aşağıda gösterilen "katılma"dır!



Daha önceki bölümde alkenlere hidrojen katılmasını görmüştük. Bu alt bölümde, hidrojen halojenürlerin, sülfürik asidin, suyun ve halojenlerin katılması gibi diğer katılma reaksiyonlarını göreceğiz:



Katılmada, alkenin π bağı ve bir σ bağının ikiye σ bağına dönüşür. π bağları zayıf olduğu için katılma reaksiyonları ekzotermiktir.

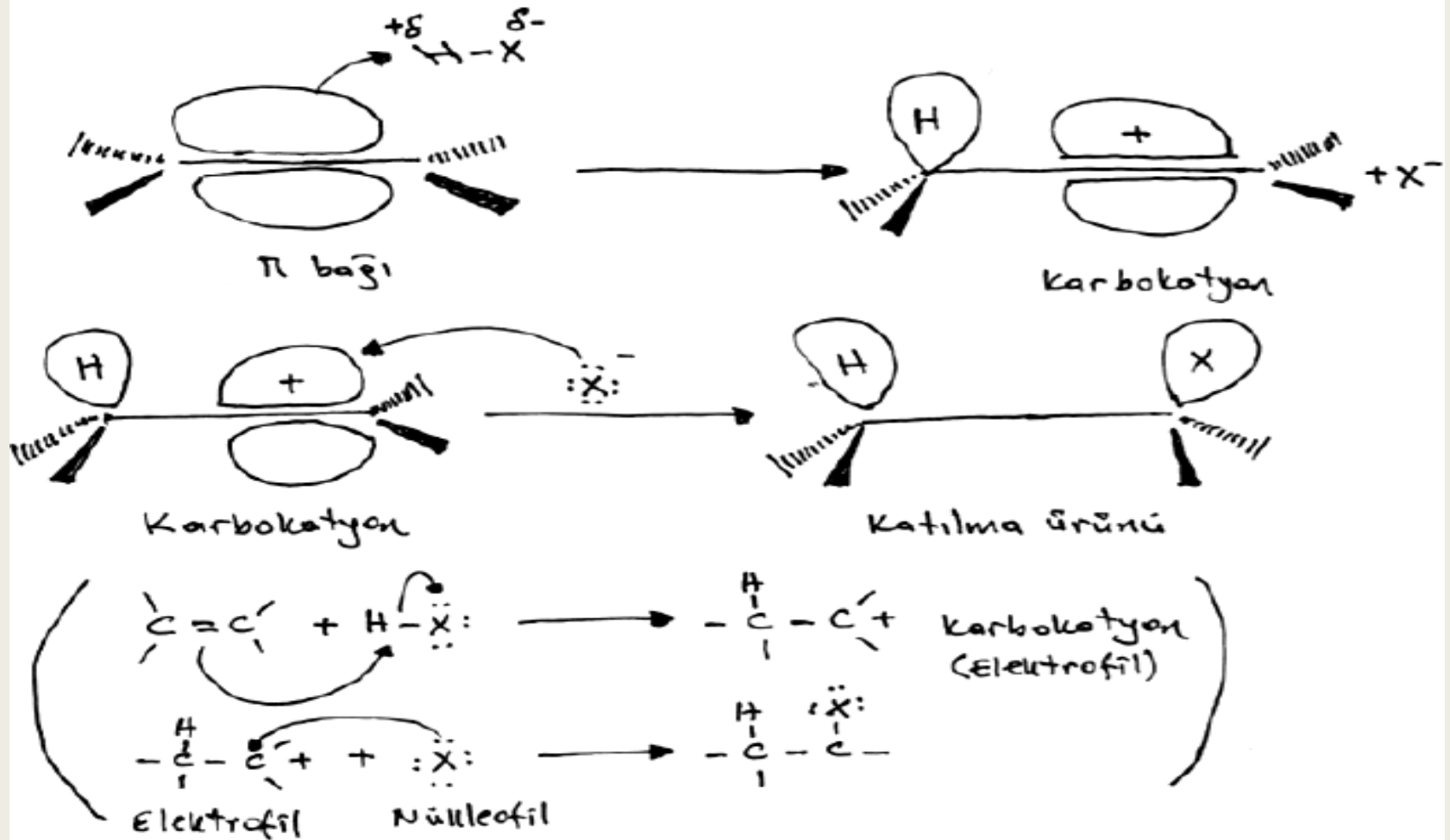


π bağı, elektron arayan reaktiflerden etkilenir. Böyle reaktiflere (elektron eksikliği olan, pozitif yük taşıyan veya oktet boşluğu olan) "Elektrofil" adı verilir.

Bazı elektrofiller:

H^+ (proton), $\overset{\delta-}{\text{Br}}-\overset{\delta+}{\text{Br}}$, BF_3 ve AlCl_3 gibi oktet boşluğu olan Lewis asitleri, NO_2^+ (nitronyum iyonu) Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} gibi boş orbitaller bulunduran metal iyonları da elektrofil olarak davranır.

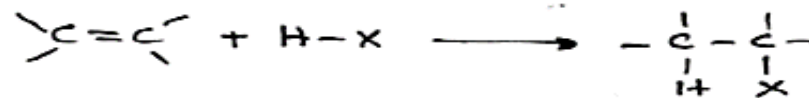
Örneğin hidrojen halojenürler, alkenin π bağına bir hidrojen verir, hidrojen aldığı bu elektronları kullanarak ikili bağın karbonlarından biriyle σ bağı yapar:



Elektrofiller Lewis asitleridir. Elektrofiller elektron eksikliği olan moleküller veya iyonlardır. Nükleofil ise (nükleon seven, çekirdek = pozitif yük seven) elektron çifti bulmak ve bu elektronlarını verebilen (yani Lewis bazları) molekül veya iyonlardır.

3.7.5.A. Alkenlere Hidrojen halojenür katılması : Markovnikov Kuralı

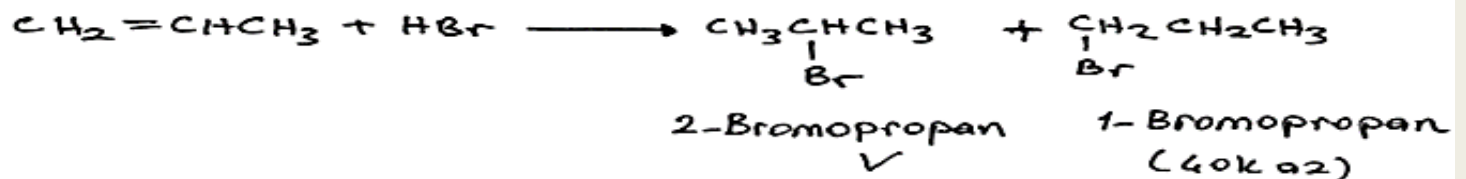
Hidrojen halojenürler (HI, HBr, HCl ve HF) alkenlerdeki ikili bağa katılır.



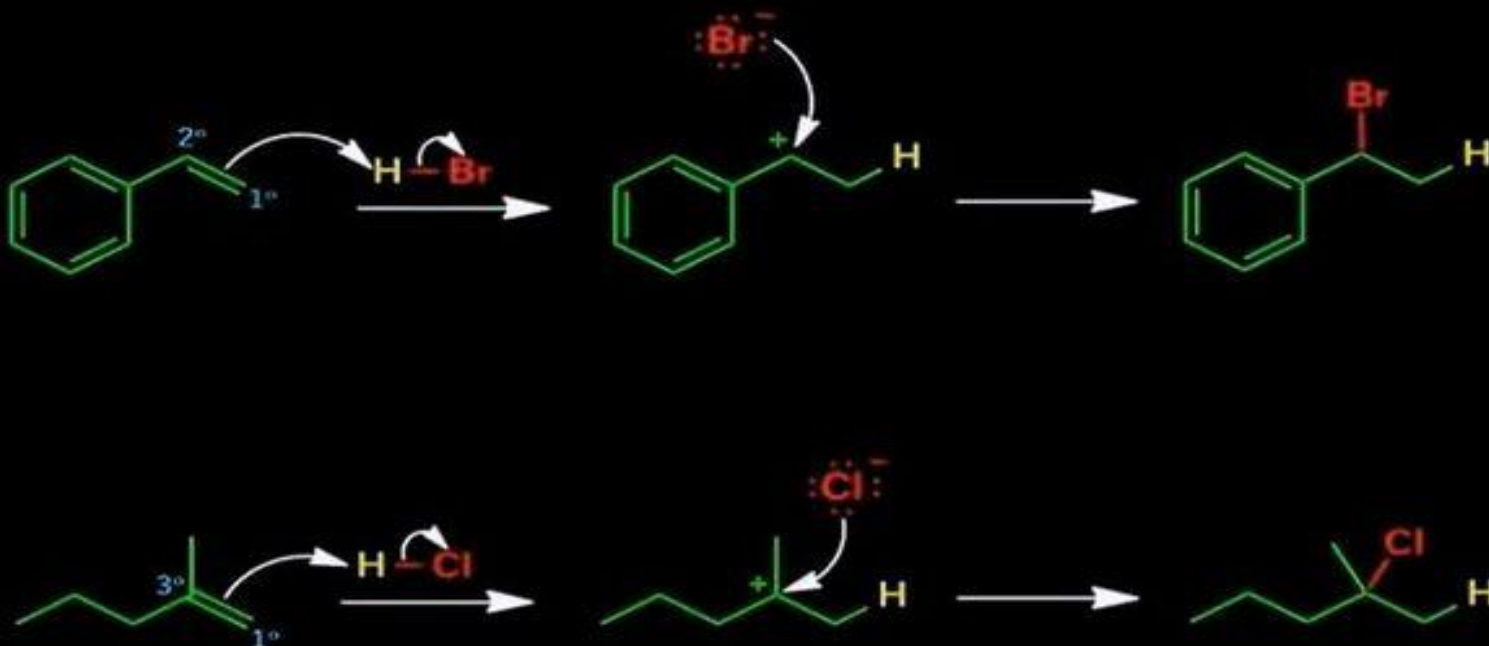
Katılma reaksiyonunda etkinlik $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ şeklindedir.

Simetrik olmayan bir alkene HX katılmasında, iki ürün olma olasılığı vardır. Ancak, deneysel sonuçlar sadece bir ürünün oluştuğunu göstermektedir.

Örneğin, propene HBr katılmasında, iki ürün oluşma olasılığı vardır:



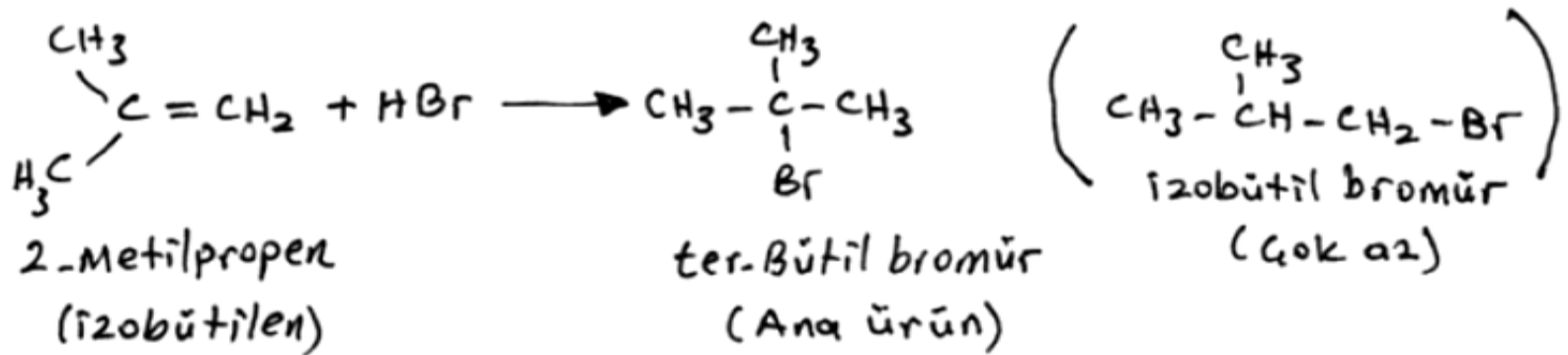
MARKOVNIKOV'S RULE



Carbocation is formed on the more substituted carbon and is then attacked by the generated halide

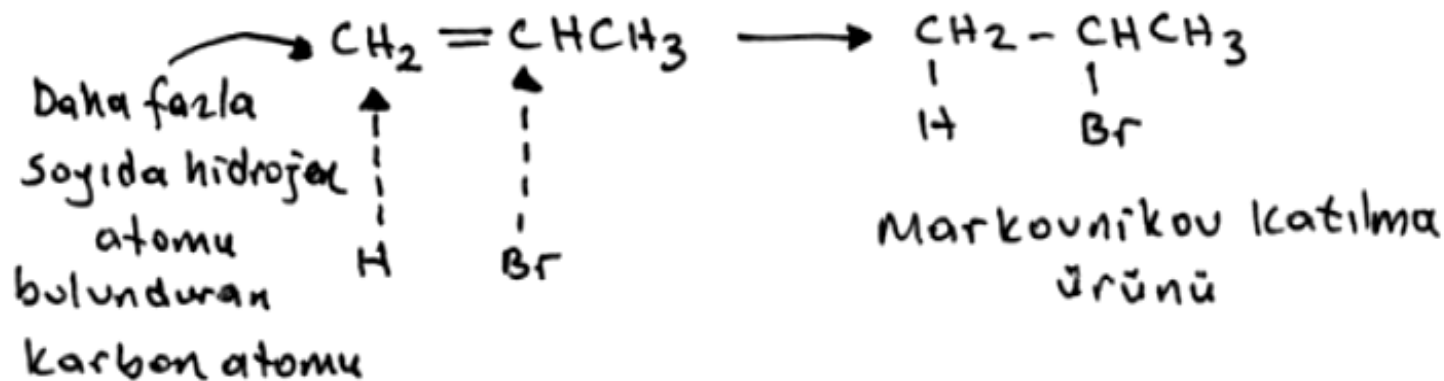
<https://www.facebook.com/share/p/hwJAKq6qhUhBAGD3/>

2-Metilpropen, HBr ile reaksiyona girdiğinde ana ürün izobütil bromür değil, ter-bütil bromürdür.



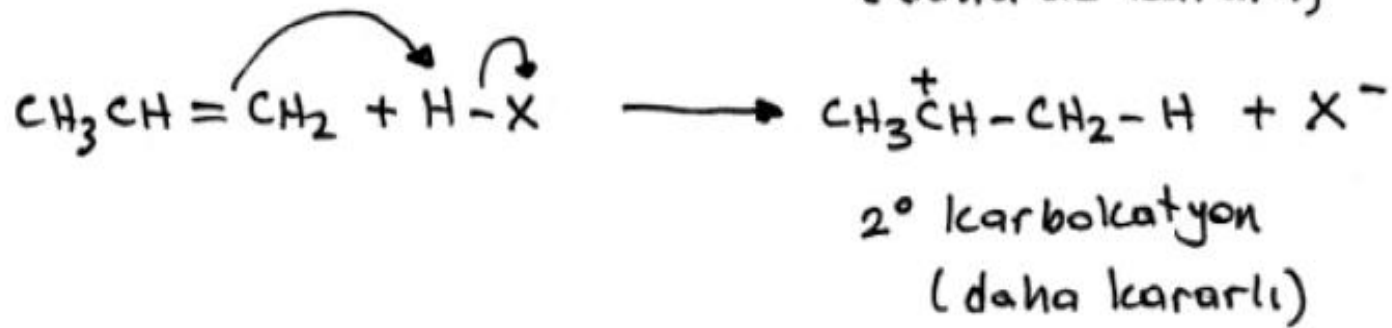
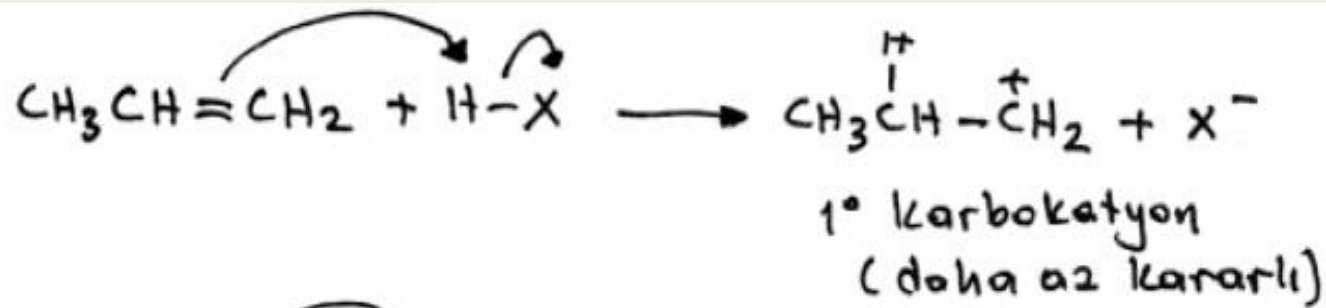
Buna benzer bir çok örneğin göz önüne alınması, Rus Kimyacı Vladimır Markovnikov'un 1870'de, bugün "Markovnikov Kuralı" olarak bilinen kuralı açıkça ifade etmesine yol açmıştır: Bir alkene HX katılmasında, hidrojen atomunun ikili bağlı karbon atomlarından en fazla hidrojen atomu bulunduran karbona katılacağını söylemiştir.

Propene HBr katılması buna örnektir:



Niçin hidrojen daha fazla sayıda hidrojen atomu içeren karbon atomuna katılıyor?

Yanıt: Reaksiyon yürüyüşünde, alken asimetrik olduğunda 1. basamakta iki farklı karbokatyon oluşması olasılığı vardır.



Burada 2° karbokatyon daha karardlıdır, dolayısıyla Markovnikov katılmaları, kararlı karbokatyon oluşumu basamağını içerir. Daha kararlı olan karbokatyon daha baskındır ve daha hızlı ve öncelikli olarak oluşur.

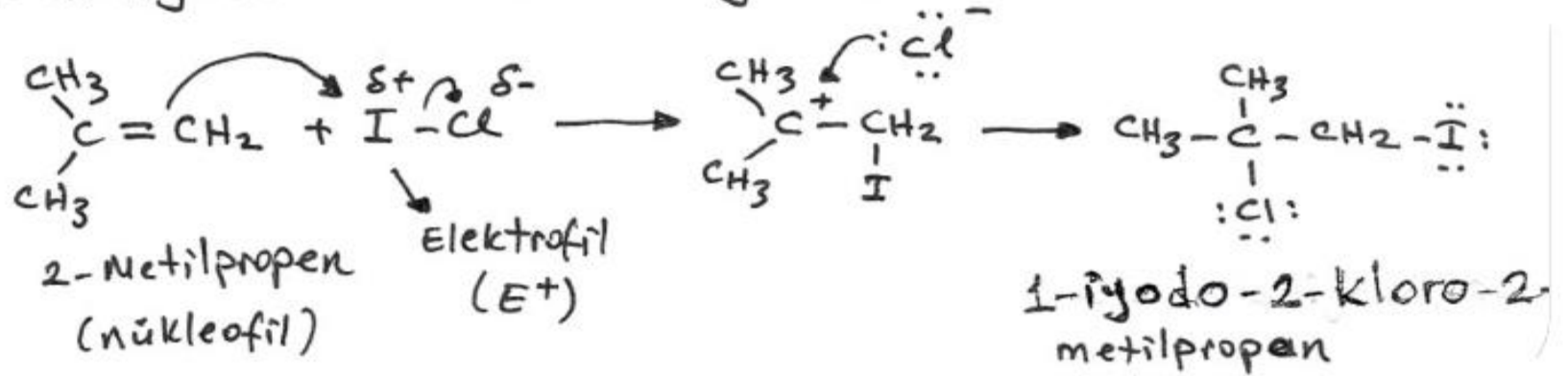
3.7.5.B. Markovnikov kuralının modern açıklaması

Markovnikov kuralı, bir önceki bölümdeki örneklerde hidrojen ve halojenürlerin katılması için tanımlanmıştı. Bu kural günümüzde, bütün pozitif ve negatif türlerin doymamış bağlara katılmasını açıklayacak şekilde genelleştirilmiş ve genişletilmiştir: "Bir ikili bağa asimetrik bir reaktifin iyonik katılmasında katılan reaktifin pozitif kısmı, daha kararlı karbokatyon verecek şekilde ikili bağın bir karbon atomuna bağlanır."

Örneğin, ICl gibi bir reaktifin 2-metilpropene katılmasını inceleyelim

ICl 'de pozitif ve negatif iyonları nasıl belirleyeceğiz:
 $\overset{\delta+}{\text{I}} - \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ klor, iyottan daha fazla elektronegatif olduğundan dolayı kısmi negatif; iyot da kısmi pozitif olmalıdır.

Buna göre katılma reaksiyonu:



3.7.5.c. Yer seçimli (Regioselective) reaksiyonlar

Alkenlere hidrojen halojenürlerin Markovnikov katılmalarına benzer reaksiyonlar "yer seçimli" (ing. regioselective) olarak tanımlanır (Regio, yön anlamındaki latince regionen kelimesinden gelir): "iki veya daha fazla yapı izomeri verme olasılığı olan fakat gerçekte yalnızca birini (veya daha baskın olarak birini) verebilen reaksiyonlar" yer seçimli reaksiyonlar olarak tanımlanır.

PROBLEM (KAYRAMA - ANLAMA SORULARI)

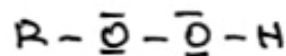
1. Propene, HBr 'nin iyonik katılmasında elde edilebilecek ürünün yapısını ve adını yazınız.
2. Aşağıdaki katılma reaksiyonlarını yazınız.
 - (a) 2-Metil-1-büten + $\text{HBr} \rightarrow$
 - (b) 2-Metil-2-büten + $\text{HCl} \rightarrow$
 - (c) 1-Metil-siklopenten + $\text{HI} \rightarrow$
3. Aşağıdaki reaksiyonlar için mekanizmalı açıklama yapınız.
 - (a) 3-Metil-1-bütene HCl katılmasında iki ürün oluşur.
 - (b) 3,3-Dimetil-1-bütene HI katılmasında iki ürün oluşur.
 - (c) 2-metilpropene HI katılmasında izobütil bromür oluşur.

3.7.5.4. Alkenlere radikalik katılma : Anti-Markovnikov katılması

Hidrojen bromür ortamda peroksit yokken Markovnikov kuralına göre bir alkene katılırken, ortamda peroksit olduğunda katılma, Markovnikov kuralının tam tersi şekilde gerçekleşir. Bu tür katılmalar, "Anti-Markovnikov Kuralı" olarak tanımlanır.

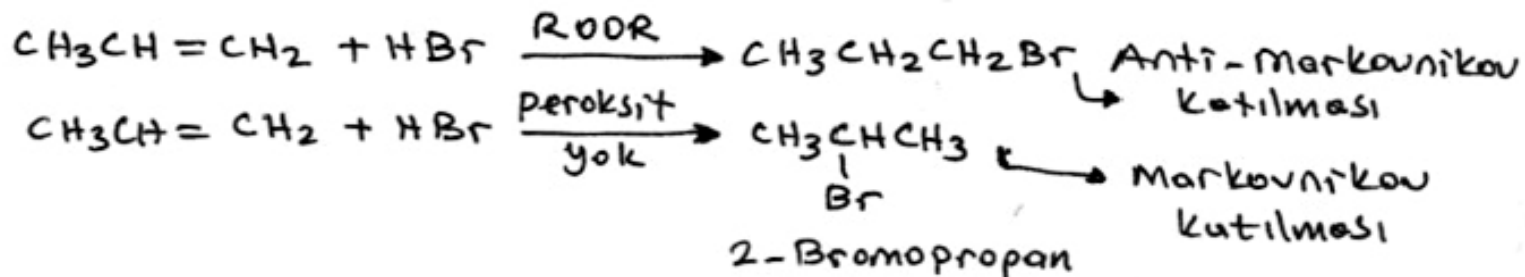


organik peroksit



organik hidropersoksit

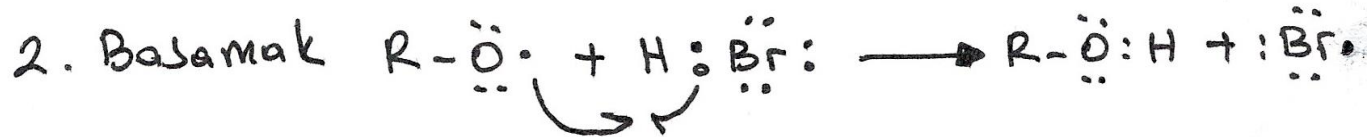
örnek :



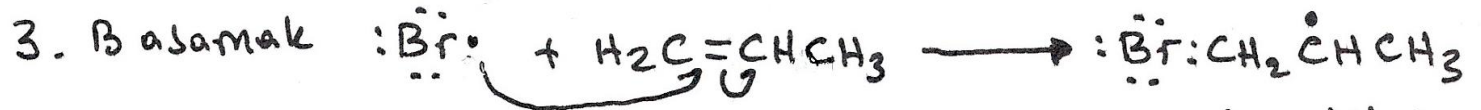
Reaksiyonun yürüyüşü :



ISI zayıf olan oksijen-oksijen
bağının homolitik kırılmasına
yol açar



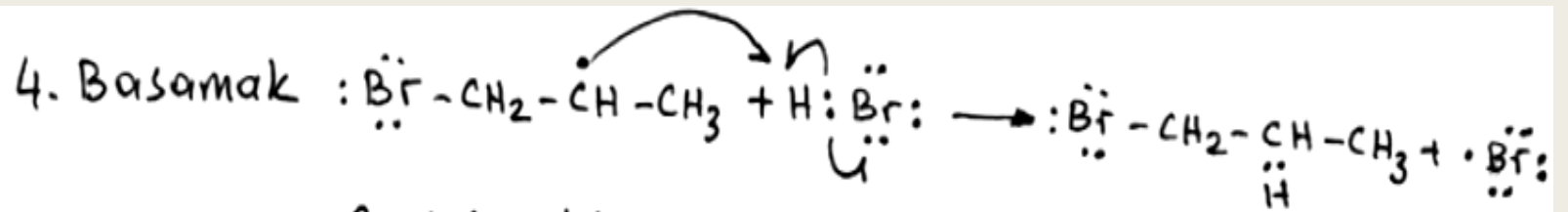
Alkoksî radikali HBr'den bir hidrojen
atomu koparır ve bir brom atomu oluşturur.



Brom radikali ileri bağa

2° radikal

katarak daha kararlı olan 2° alkil
radikalını oluşturur.

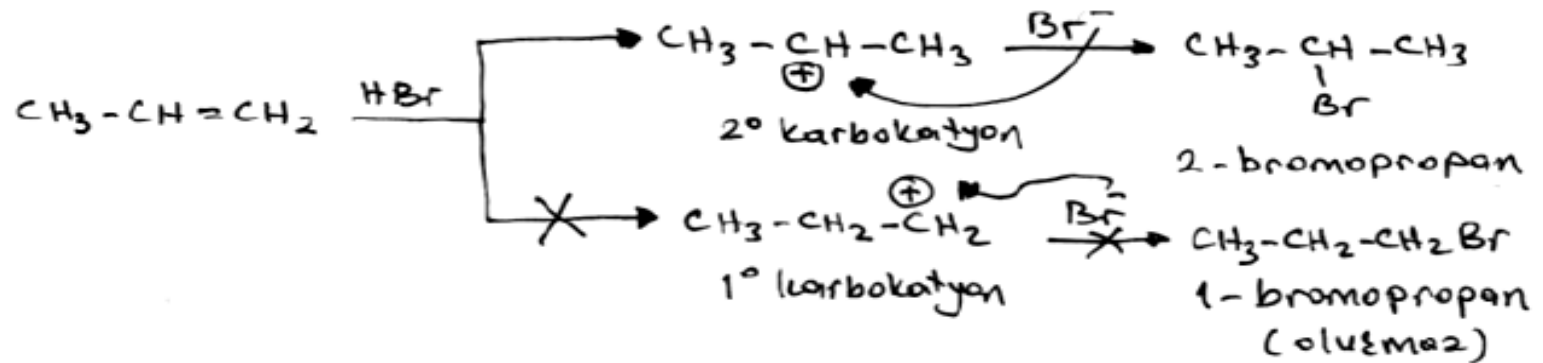


2° alkil radikali HBr'den bir hidrojen atomu koparır ve böylece katılma ürünüyle bir brom atomu oluşturur.

Sonuç olarak, anti-Markovnikov katılmasında hidrojen atomu daha az hidrojen atomuna sahip ikili bağın karbon atomuna katılır. Bu katılma, hidrojen halojenürlerden sadece HBr ile peroksit ortamında olur. HF, HCl ve HI ile peroksit ortamında bile belirgin bir reaksiyon (katılma) olmaz.

İkî katılmanın özeti (karşılaştırma):

Markovnikov kuralına uygun katılma (iyonik katılma):



Anti-Markovnikov kuralı (serbest-radikal katılması):

