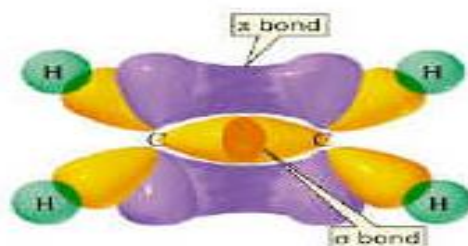
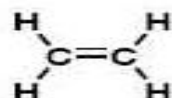


KİM0213 ORGANİK KİMYA (B)

BÖLÜM 5. ALKEN VE ALKİNLER

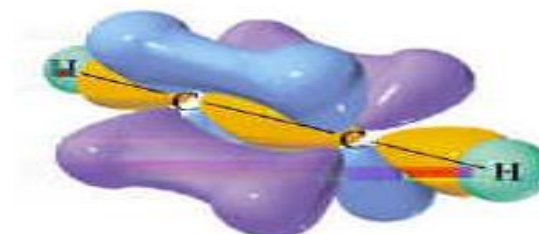
Ethylene



**pi orbital
network**



Acetylene



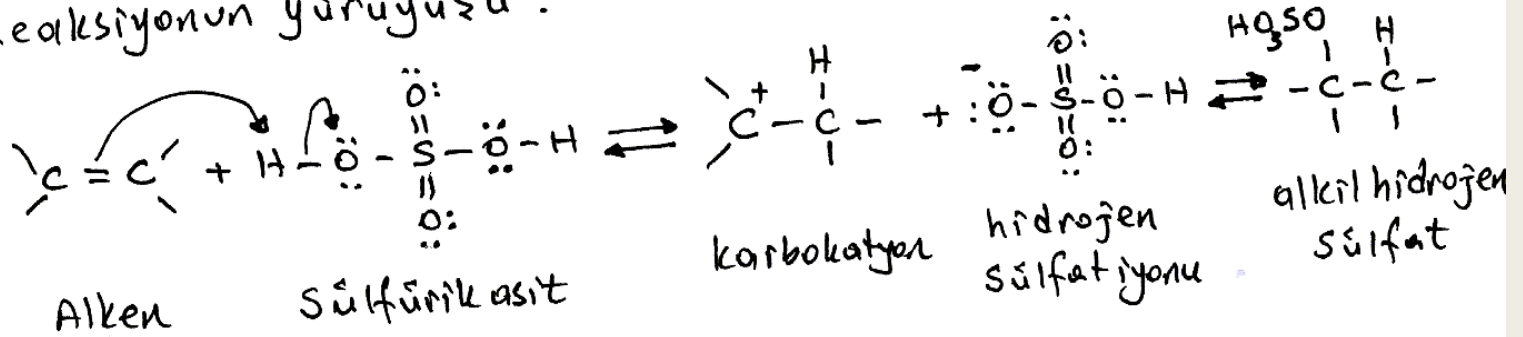
**pi orbital
network**



3.7.5.D. Alkenlere Sülfürik asit Katılması

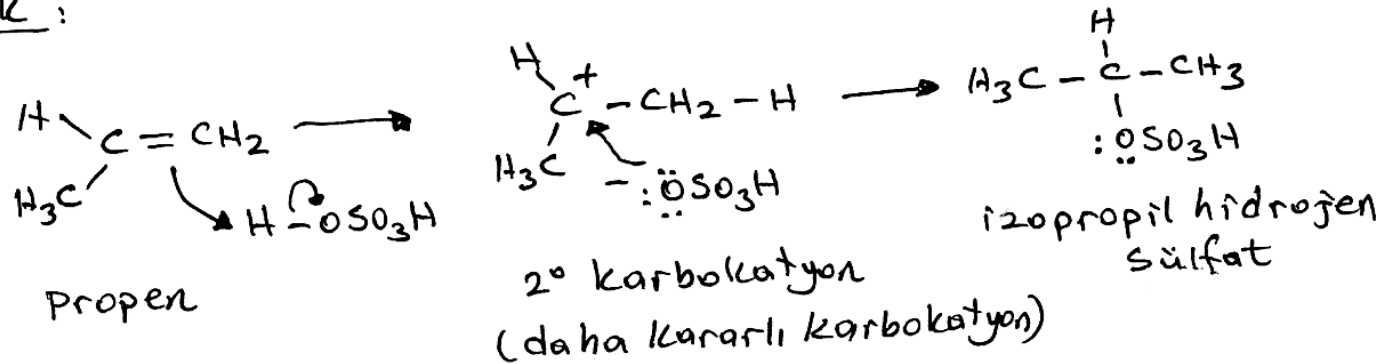
Alkenlere, soğuk ve derişik sülfürik asit katıldığında, alkil hidrojen sülfatlar oluşur.

Reaksiyonun yürüyüşü :

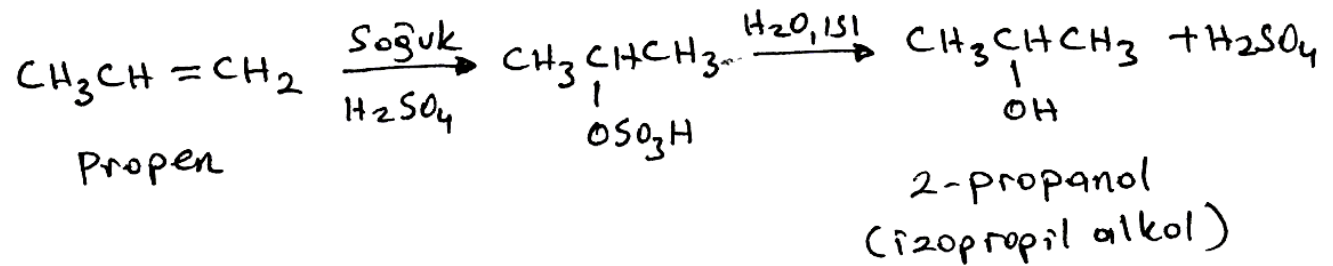


Sülfürik asit katılması da yer seçimlidir ve Markovnikov kuralını izler.

Örnek :



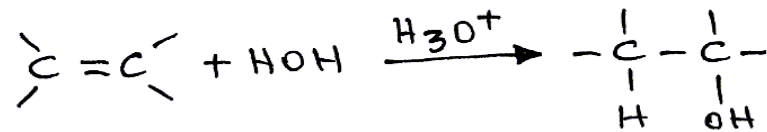
Alkil hidrojen sülfatlar, sulu ortamda ısıtılarak kolaylıkla alkollere hidroliz edilir.



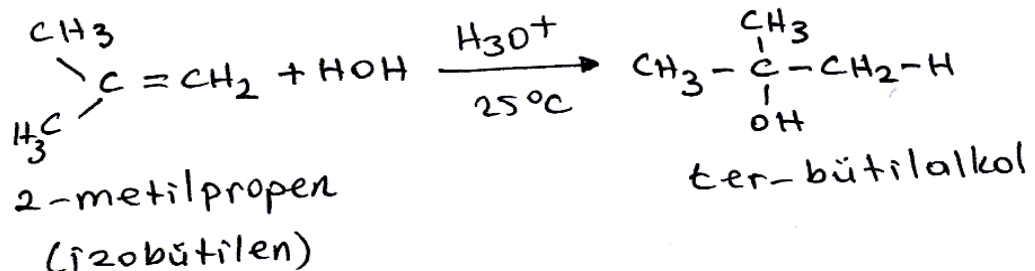
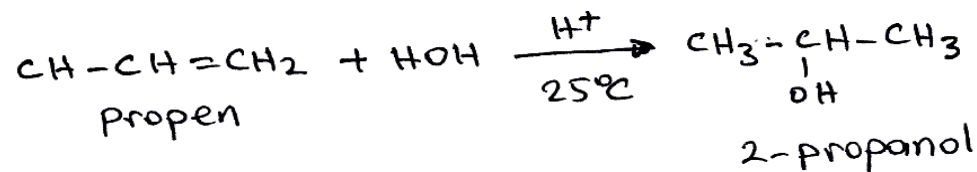
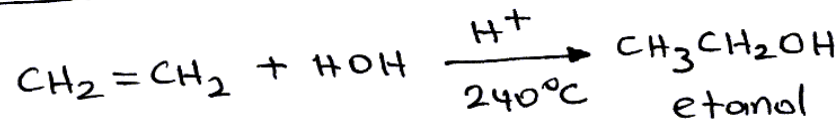
Bir alkene sülfürik asit katılması ve ardından da hidroliz edilmesinde, aslında alkene Markovnikov-Kuralına göre H⁺ katılmıştır.

3.7.5.E. Alkenlere su katılması : Asit katalizli hidrasyon

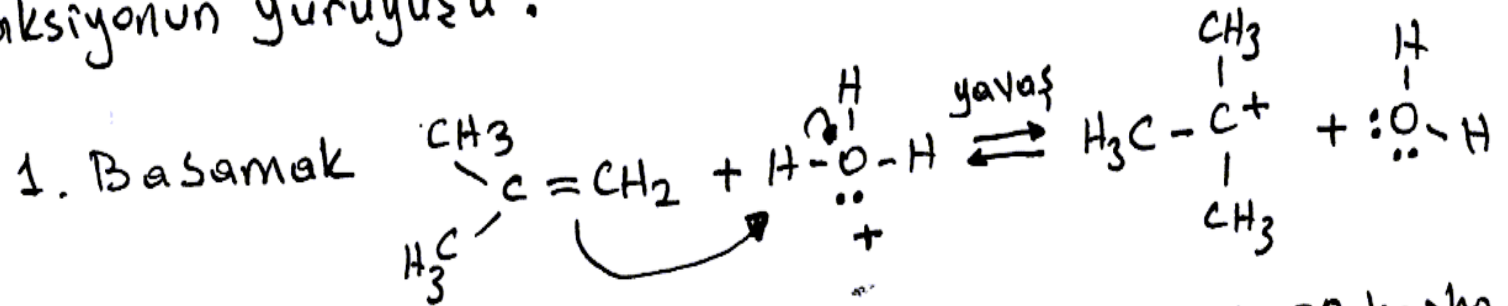
Alkenlere su katılması reaksiyonu çoğunlukla yer seçimlidir ve Markovnikov kuralına uyar. Reaksiyon basitçe aşağıdaki gibi gösterilir:



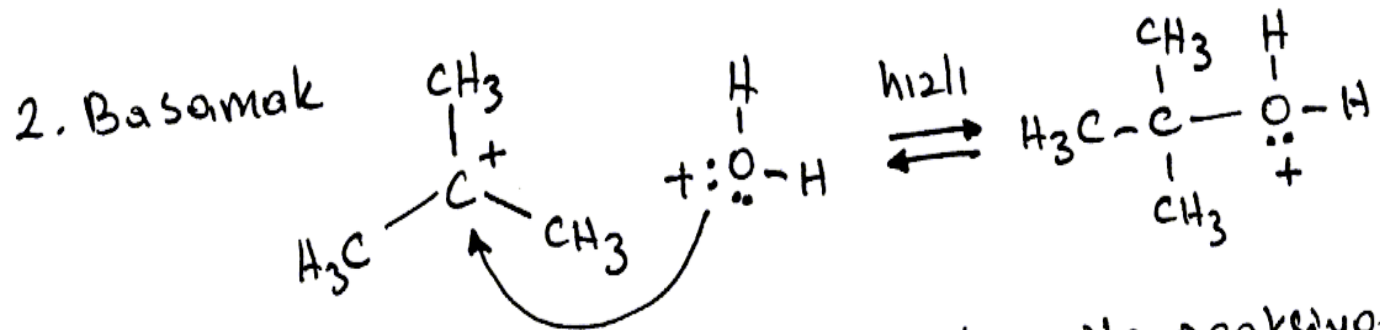
örnekler :



Reaksiyonun yürüyüşü :

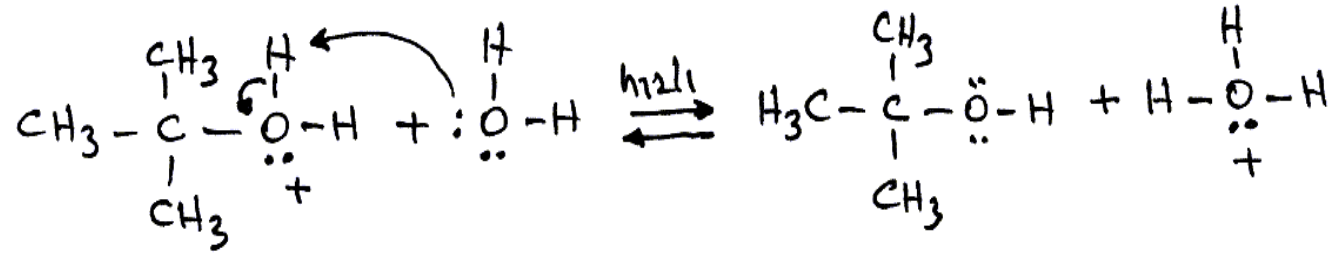


Alken bir proton alarak kararlı 3° karbokatyon oluşturur.



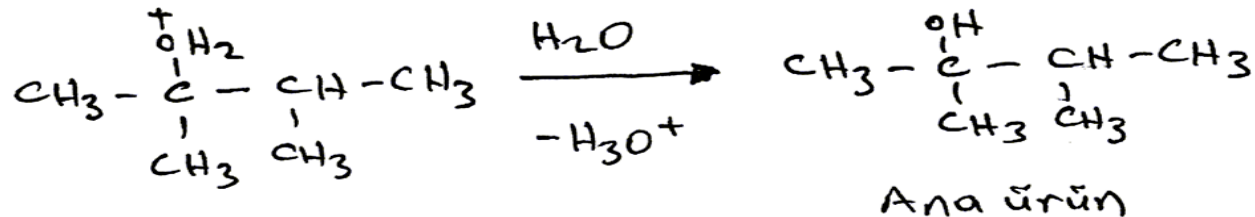
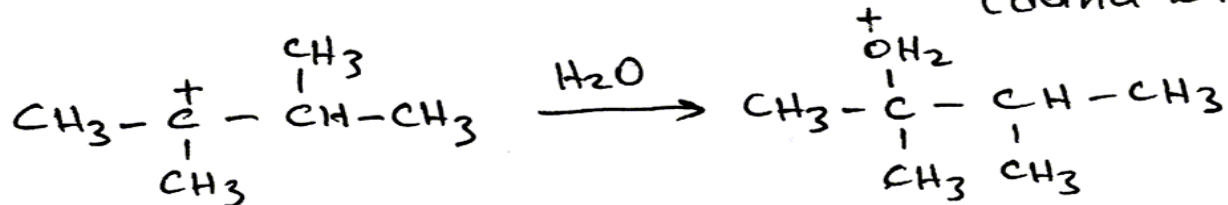
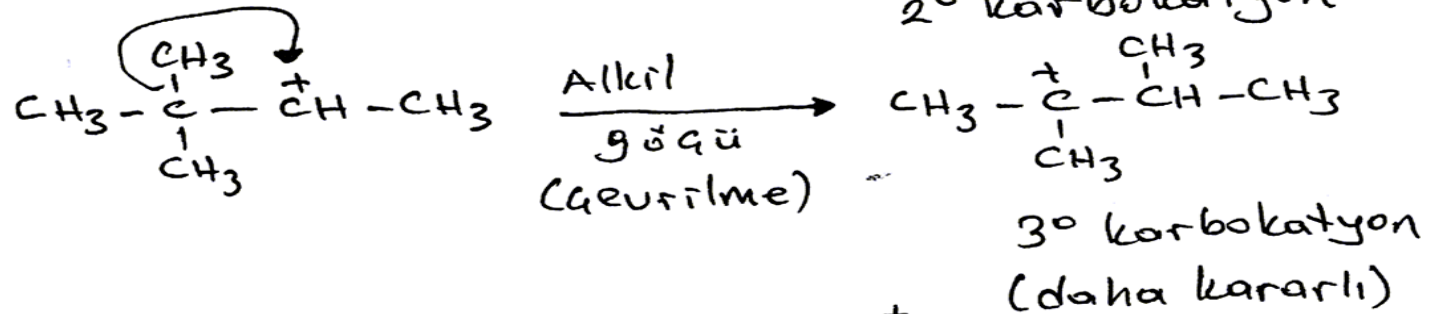
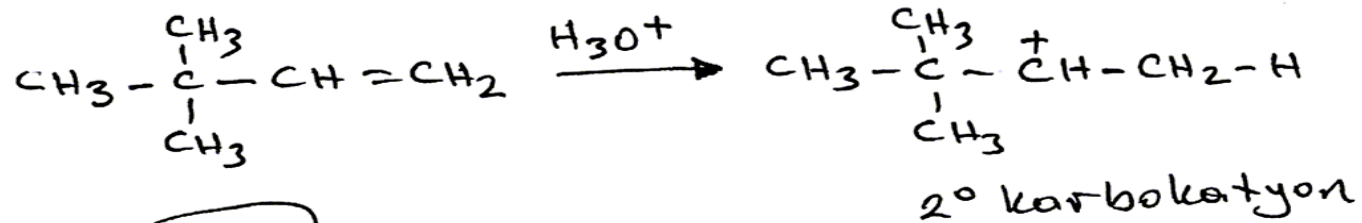
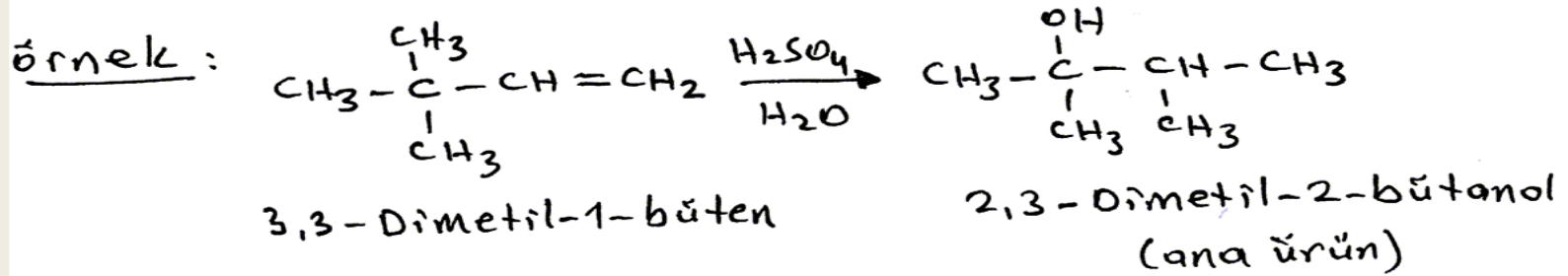
Bu karbokatyon, bir mol su ile reaksiyona girerek bir protonlanmış alkol oluşturur.

3. Basamak



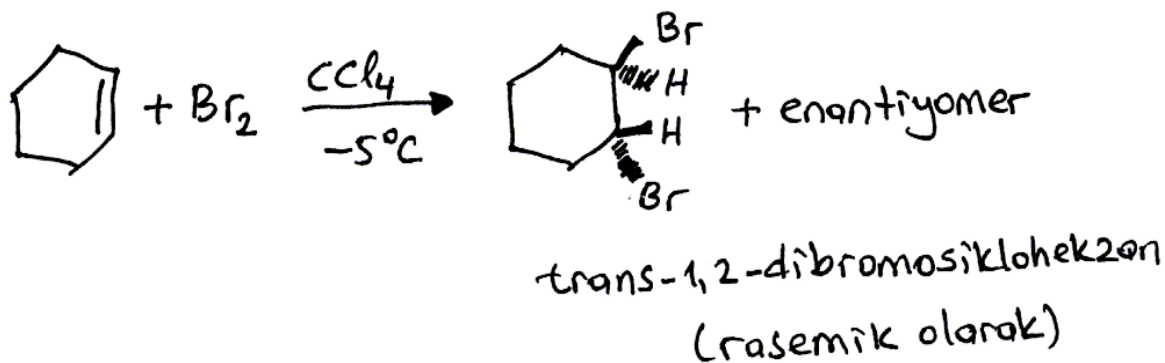
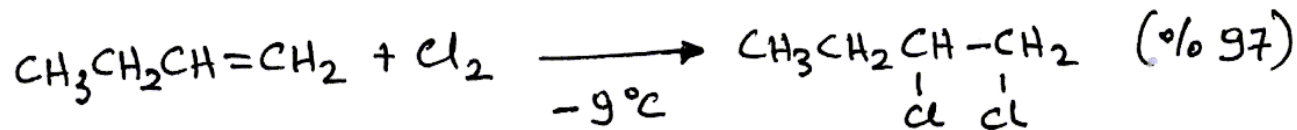
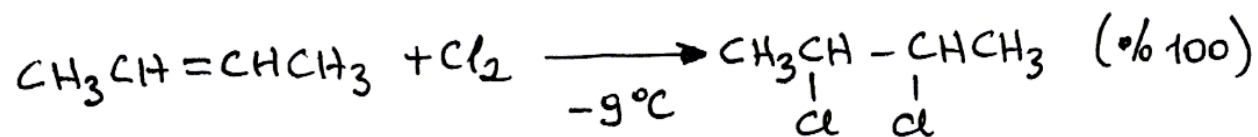
protonlanmış alkolden bir protonun suya aktarılmasıyla ürün (alkol) oluşur.

Alkenlere su katılmasıyla ilgili bir karışık durum, çevrilmelerin meydana gelmesidir. Çünkü, reaksiyonda birinci basamakta bir karbokatyon oluşmaktadır. Bu karbokatyon daha kararlı olanını vermek üzere (böyle bir çevrilme mümkünse) her zaman çevrilmeye uğrar.

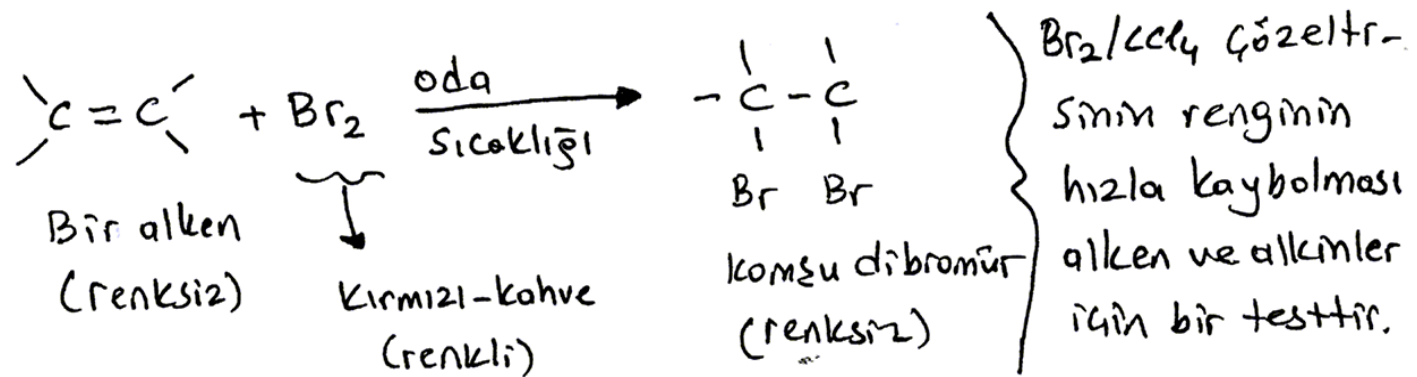


3.7.5.F. Alkenlere brom ve klor katılması

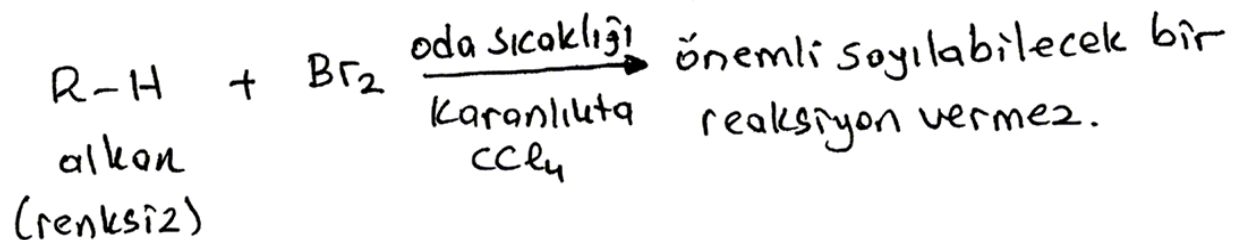
Alkenler, klor ve bromla protik olmayan gözücüleri içinde hızla reaksiyona girerek komşu dihalojenürleri oluştururlar.



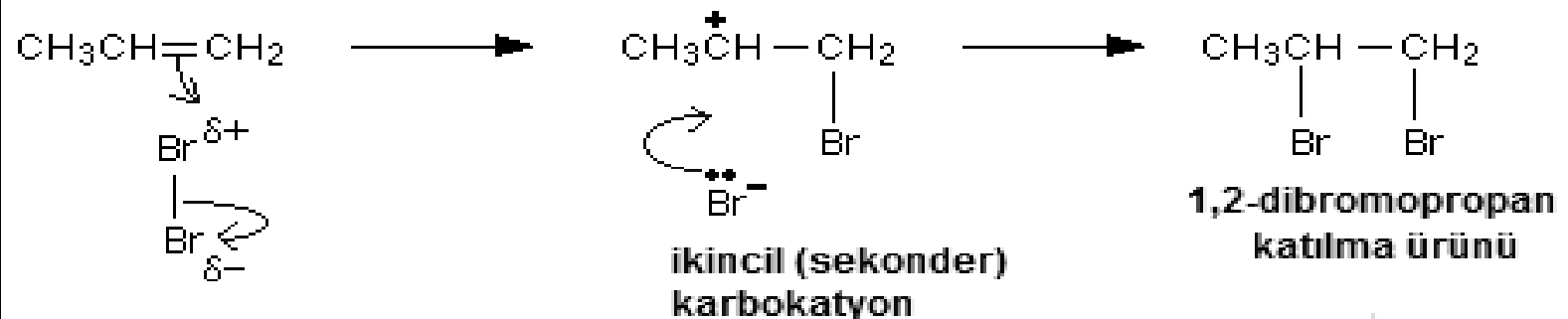
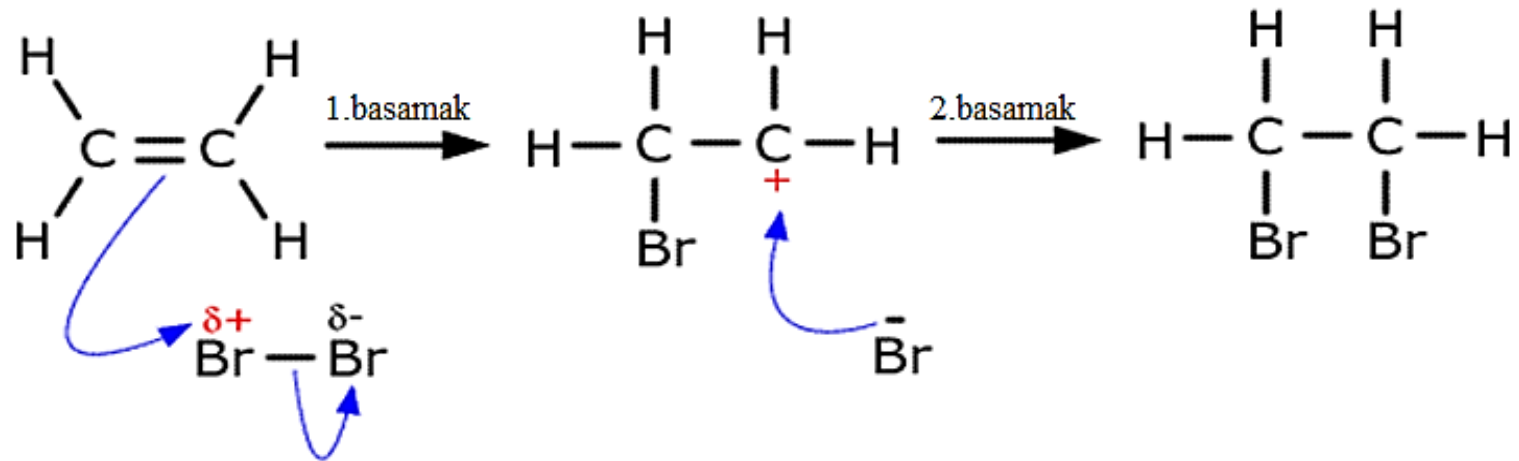
Bu reaksiyonlarda brom kullanıldığında, reaksiyon karbon-karbon çoklu bağlarının varlığını göstermek için kullanılır.



Aynı koşullarda alkanlar (oda sıcaklığında ve ışıksız ortam) brom veya klorla belirgin bir reaksiyon vermez.



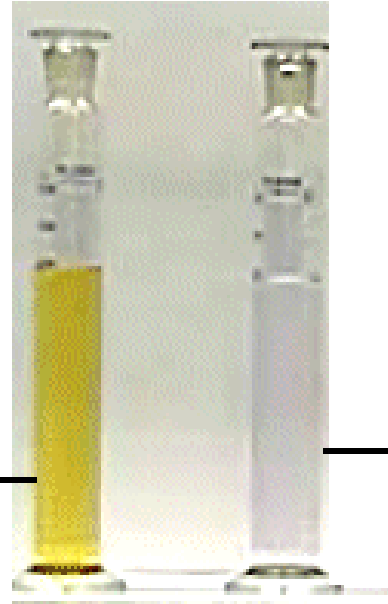
Alkene brom katılması reaksiyonu mekanizması



alkenin nükleofilik etkisiyle brom molekülü polarize olur ve pozitif kısmının katılmasıyla kararlı ikincil karbokasyon oluşur negatif polarizlenmiş brom iyonu bu karbokatyona katılır. Katılma iyoniktir ve Markovnikov kuralına göre yürür.

Bromlama testi sonucunda gerçekleşen renk değişimleri

bromun sarı rengi
kaybolmuyor, katılma
yok. Sonuç, negatif



bromun sarı rengi
kaybolmuş, katılma var.
Sonuç, pozitif.

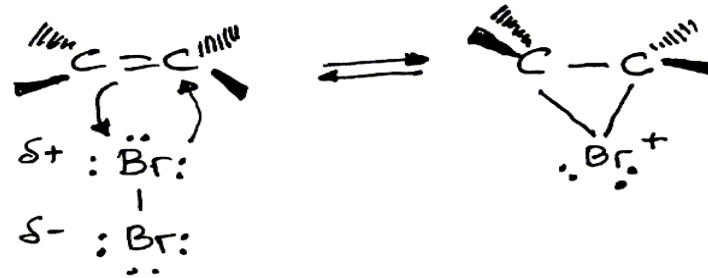


Brom+benzen

brom+siklohekzen

Bir alkene brom katılması - Mekanizma -

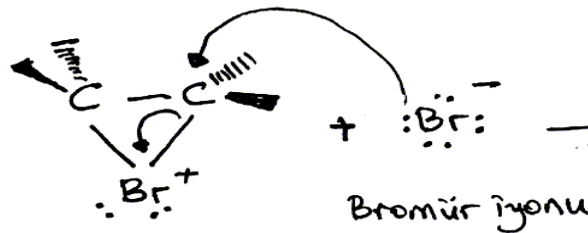
1. Basamak



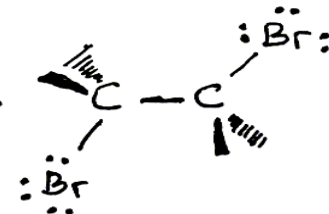
Polarlanmış
brom atomundan
kalan bromür
iyonu.

Brom molekülü alkene yaklaştığında polarlaşır. polarlanmış brom molekülü alkene pozitif brom atomunu aktarır.

2. Basamak



Bromonyum iyonu



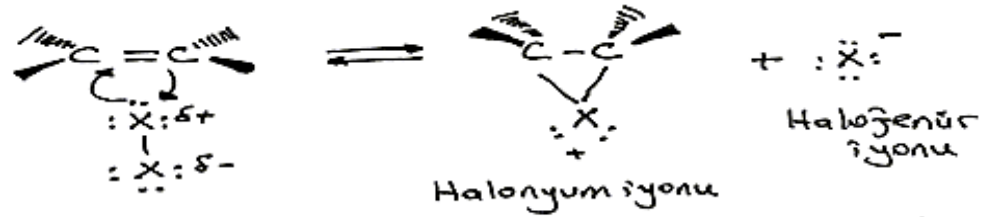
Bromür iyonu, iyonun karbon atomlarından birine arka taraftan bir S_N2 reaksiyonu ile atak yaparak halkanın açılmasına sebep olur ve komşu dibromür oluşur.

3.7.5.G. Halohidrinin oluşumu

Bir alkenin halojenlenmesi sulu çözelti içinde yapılırsa, reaksiyonda ana ürün "halohidrin" olarak adlandırılan bir "halo alkol"dür. Bir önceki bölümde, alkenlere karbon tetraklorür (CCl_4) gibi polar olmayan (aprotik) bir çözücü ortamında halojen katılmasında, komşu dibromür oluşuyordu.

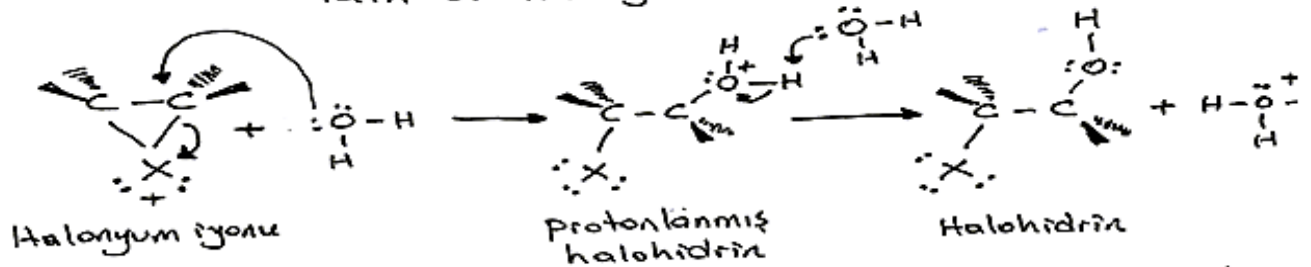
Reaksiyonun yürüyüşü :

1. Basamak



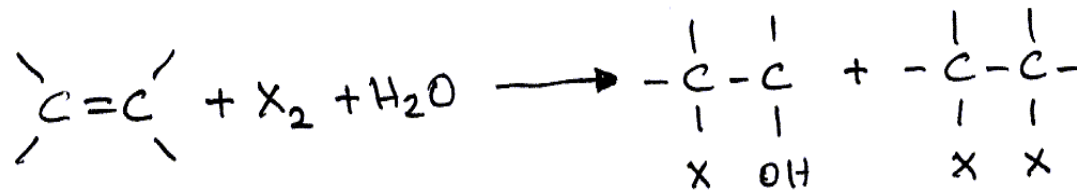
Bu basamak, bir alkene halojen katılması için olanla aynıdır.

2. ve 3. Basamak



Bir su molekülü nükleofil olarak davranarak halkanın bir karbon atomuna atak yapar ve protonlanmış halohidrin oluşur.

protonlanmış halohidrin bir proton kaybederek halohidrin ve hidronyum iyonu oluşur.



$\text{X} = \text{Cl} \text{ veya } \text{Br}$

Halohidrin
(en çok)

Komşu-dihalojenür
(en az)

Hatırlatma: Yeni tanımlar;

i. Elektrofilik Reaktif: Elektronca fakir olan ve reaksiyonlara elektron kazanmak için giren reaktiftir. Lewis asitleri gibi.

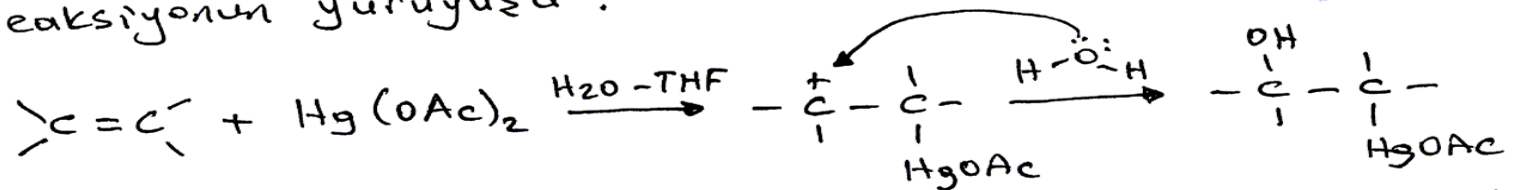
H^+ , Br^+ , NO_2^+ , BF_3 , AlCl_3 vb gibi.

ii. Nükleofilik Reaktif: üzerinde ortaklaşılmamış elektron bulunduran, reaksiyona bu elektronları vererek giren reaktiflerdir. Lewis bazları gibi. HO^- , RO^- , RS^- , $\text{R}_3\text{N}:$, $:\text{NH}_3$, H_2O , CN^- vb. gibi.

3.8. CİVA ELİMİNASYONU - CİVA OKSİTLENMESİ

Alkenler, cıva(II)asetatla sulu ortamda reaksiyona girerek katılma ürünü oluşturur. Bu ürünün, indirgenmesi sonucu alkooller elde edilir. Reaksiyon oldukça hızlıdır ve verimi de yüksektir (%90'ın üzerinde).

Reaksiyonun yürüyüşü :

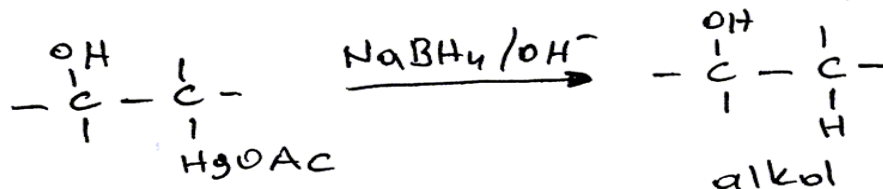


THF : Tetrahidrofuran
()

$OAc : CH_3-\overset{O}{\parallel}C-O^-$
(Asetat anyonu)

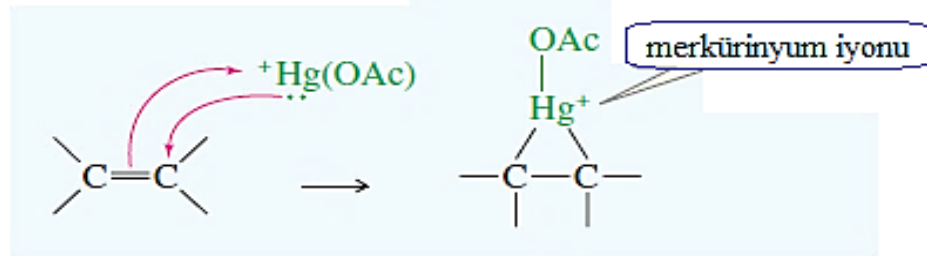
Ac : Asetil grubunun kısaltması
($CH_3-\overset{O}{\parallel}C-$) asetil veya
asil grubu

İkinci basamakta katılma ürünü indirgenir;

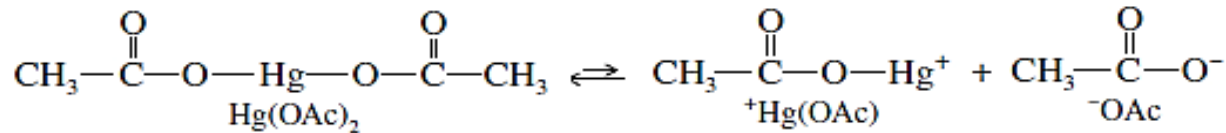


REAKSİYON MEKANİZMASI

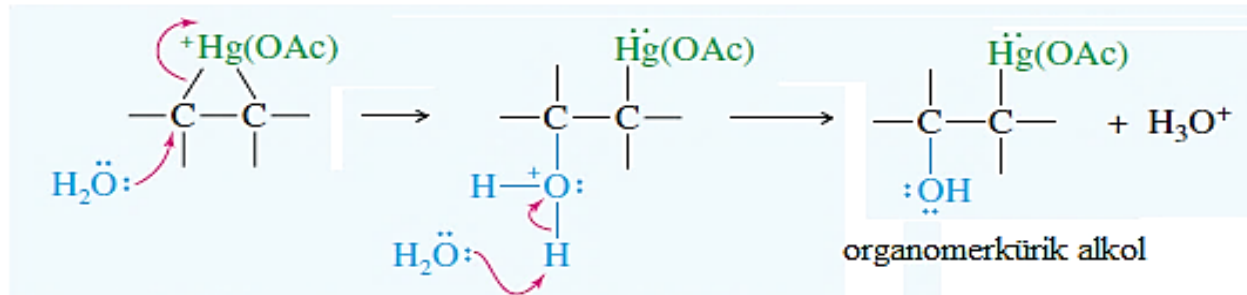
1. Basamak: Merkürinyum iyonunun elektrofilik atağı



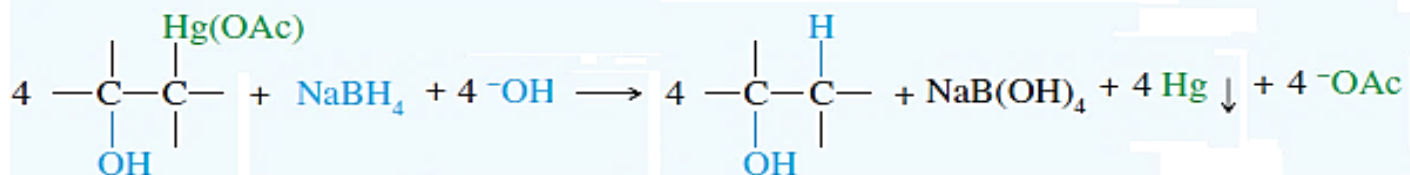
Cıvalama reaktifi olarak kullanılan bileşik cıva asetatıdır, $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$, kısaca $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Bu reaktifin bir elektrofil olarak nasıl davrandığına dair birkaç teori vardır; en basit olanı, cıva asetatın hafifçe ayrışarak pozitif yüklü bir cıva türü, $^+\text{Hg}(\text{OAc})$ oluşturmastır.



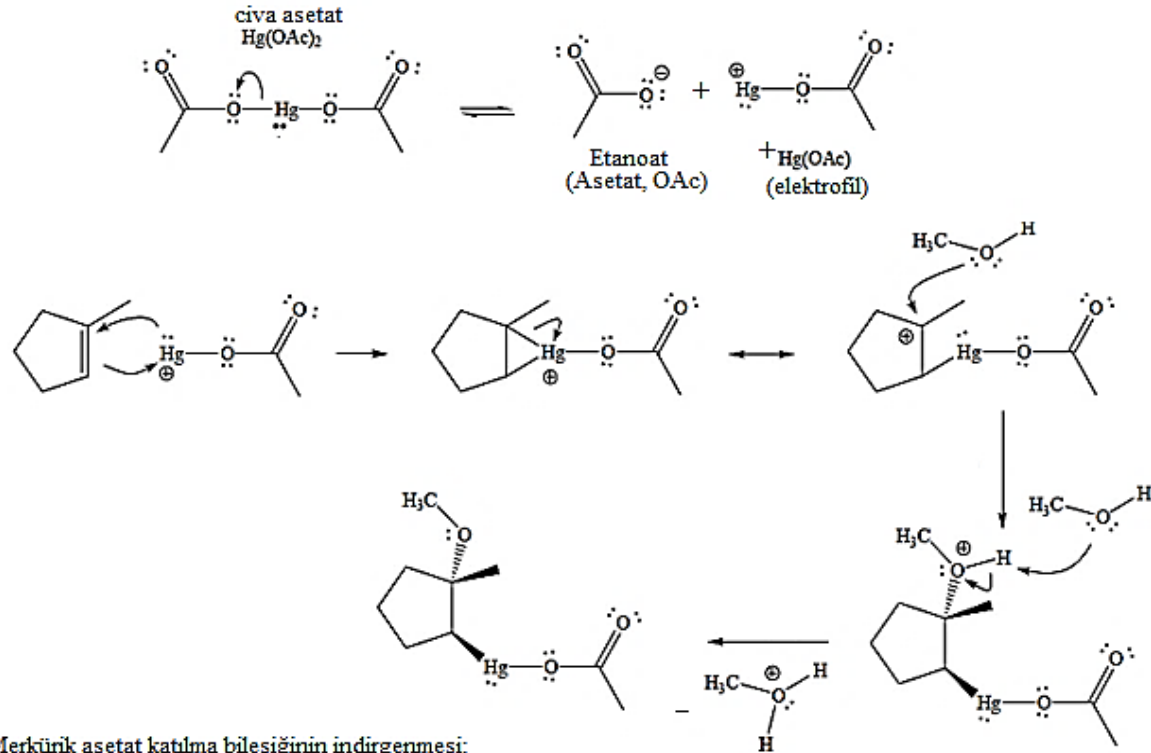
2. Basamak: Suyun nükleofilik atağı ve halkanın açılması



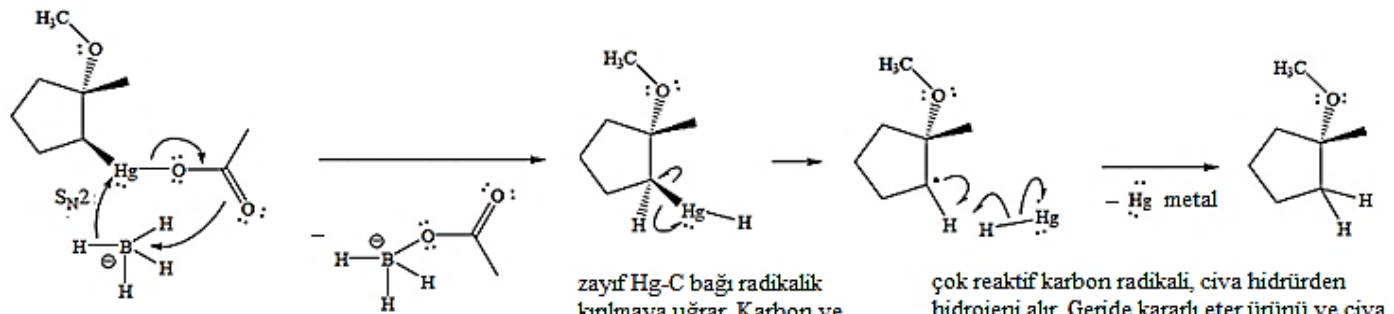
3. Basamak: Demerkürasyon, merkürük grubun alkol vermek üzere hidrojenle yer değiştirmesi (İndirgeme)



Tam mekanizma



Merkürük asetat katılma bileşiğinin indirgenmesi:



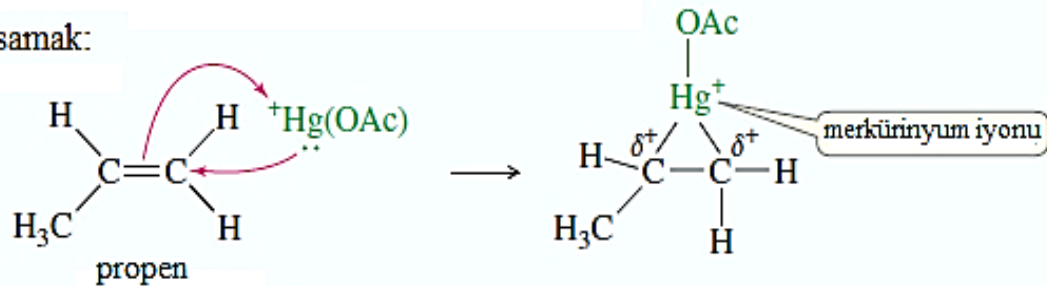
Hidrür iyonunun civa atomuna nükleofilik atışı, sonucunda asetat grubu ayrılır ve bor hidrür ile kompleks oluşturur.

zayıf $\text{Hg}-\text{C}$ bağı radikalik kınlmaya uğrar. Karbon ve civa hidrür serbest radikalleri oluşur.

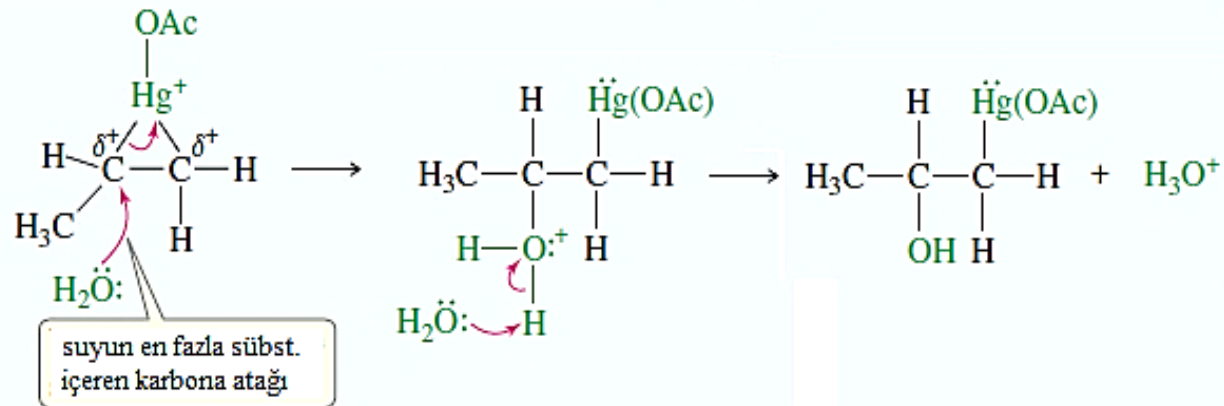
çok reaktif karbon radikali, civa hidrürden hidrojeni alır. Geride kararsız eter ürünü ve civa metali kalır.

ÖRNEK: Propenin oksimerkürasyon-demerkürasyonu

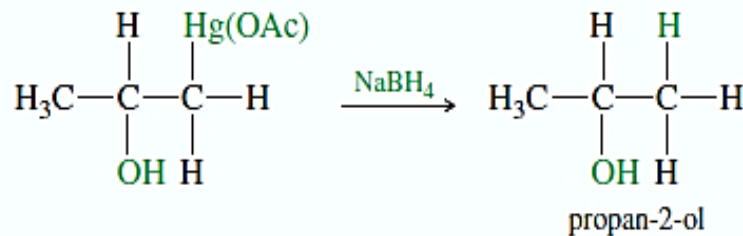
1. Basamak:



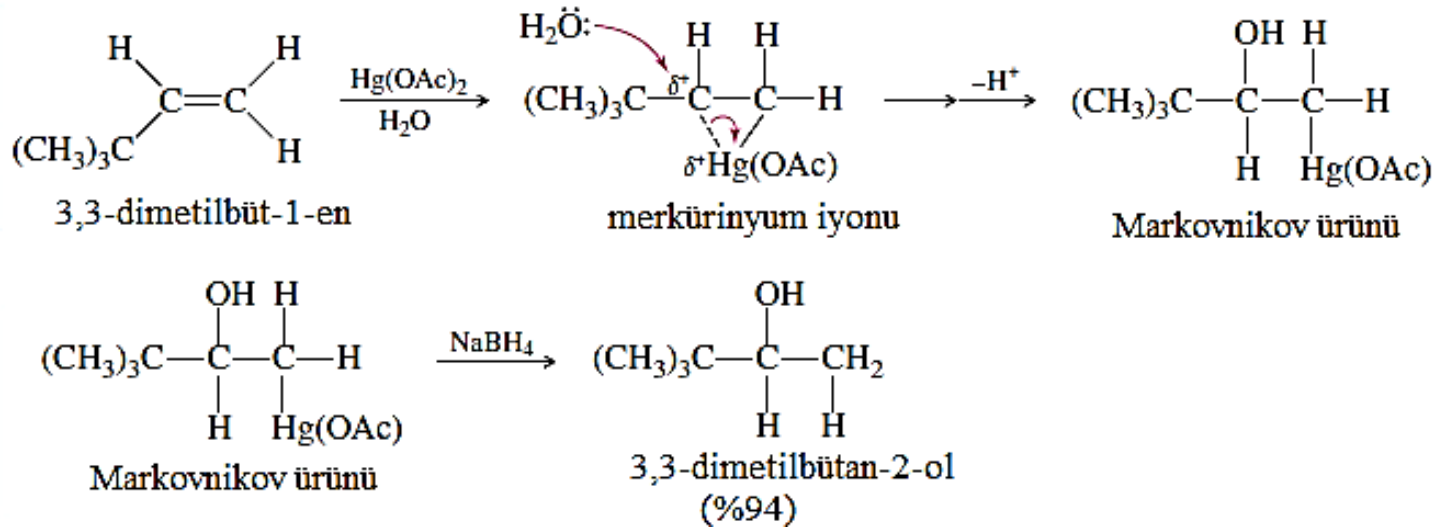
2. Basamak:



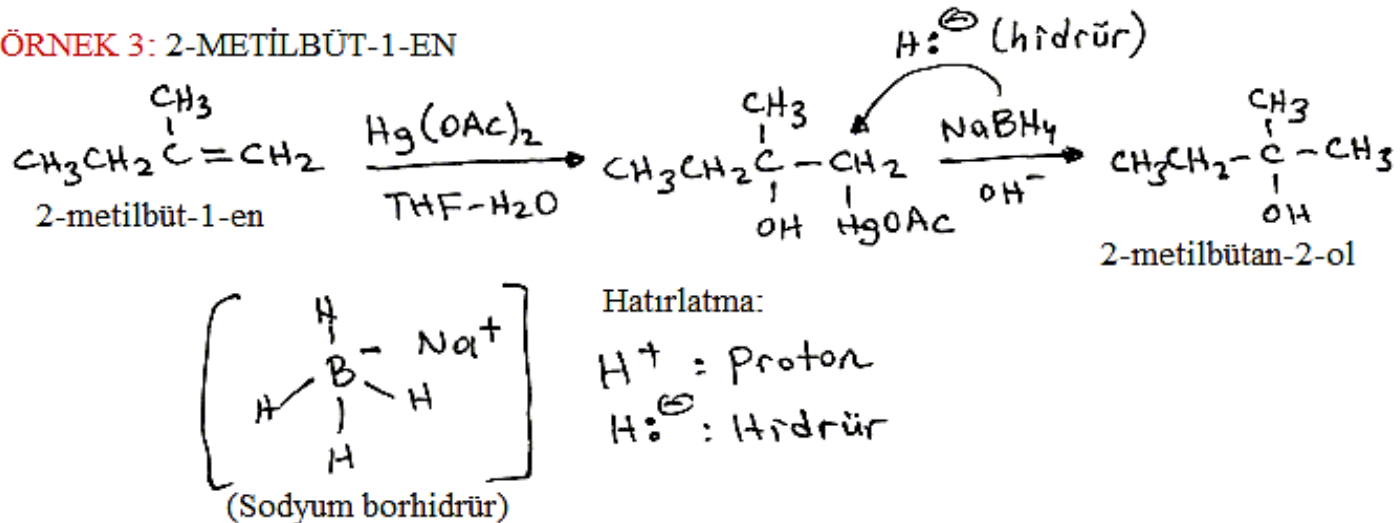
3. Basamak:



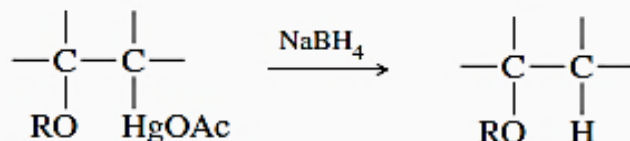
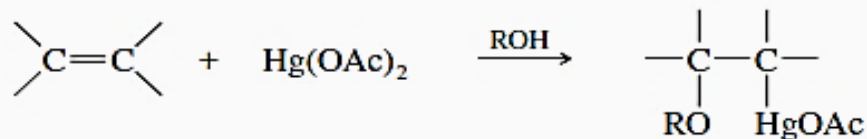
ÖRNEK 2: 3,3-DİMETİLBÜT-1-EN



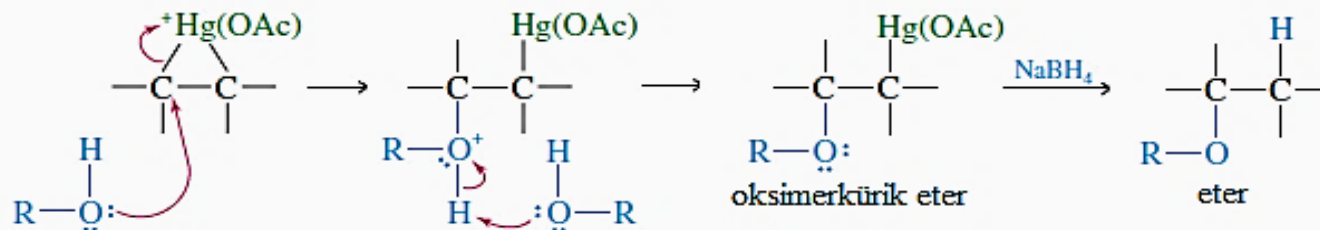
ÖRNEK 3: 2-METİLBÜT-1-EN



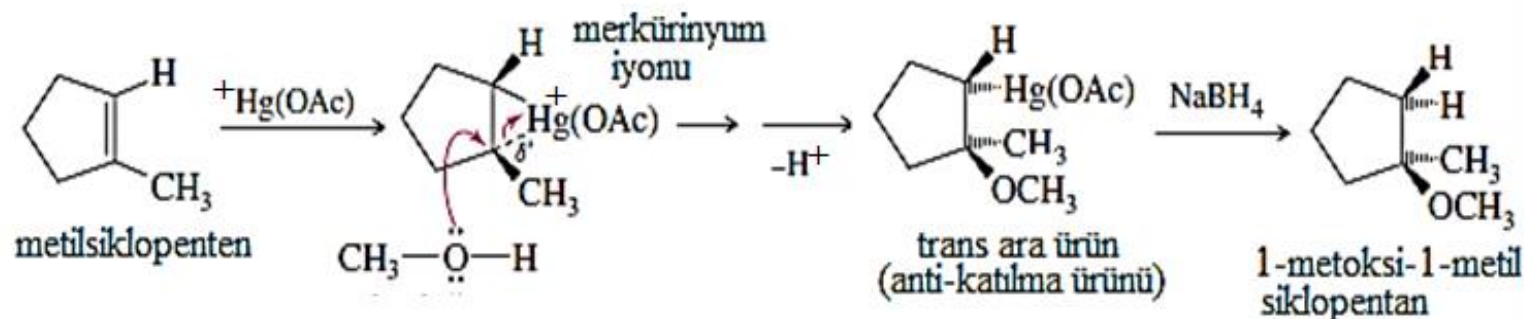
Alkollü ortamda oksimerkürasyon-demerkürasyon



Mekanizma:

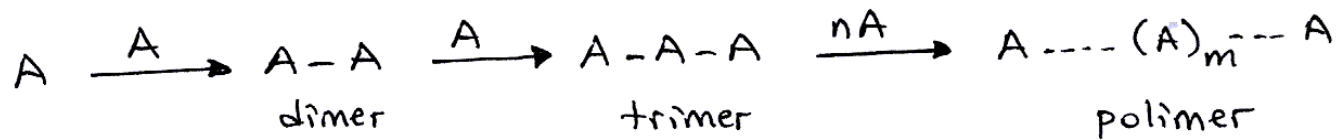


ÖRNEK: METİLSİKLOPENTEN

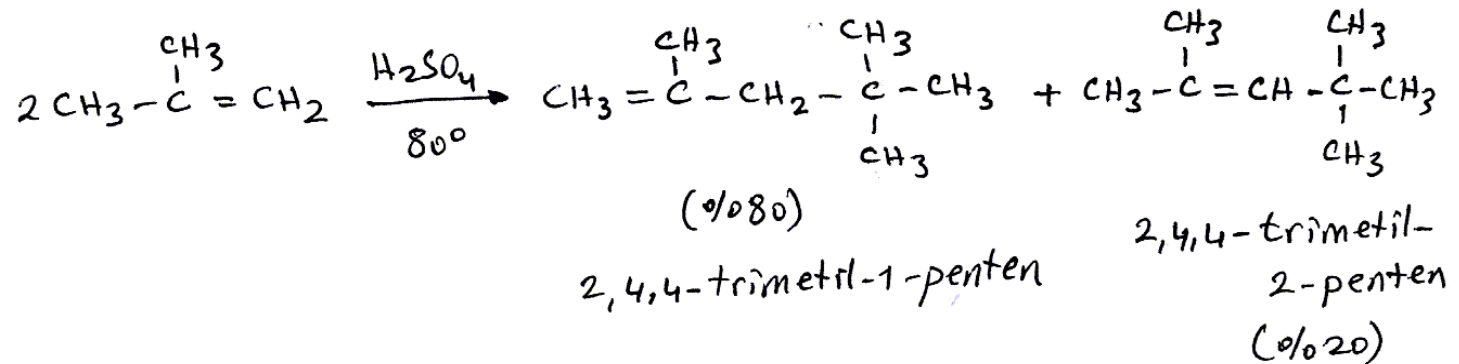


3.9. ALKENLERİN DİMERLEŞMESİ

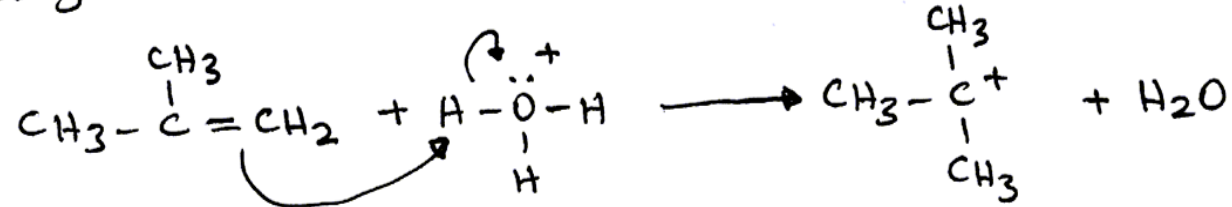
Aynı molekülle, tekrarlanan bir çok reaksiyonlar sonucu, bu moleküllerin birbirine uzun zincirler meydana getirerek bağlanmasına "polimerleşme" denir. Tekrarlanan birimlere "mer" meydana gelen zincire "polimer" denir. Sadece iki birim birleşmişse ürün "dimer", üç birim birleşmişse "trimer" dir.



İzobütilenin dimerleşmesi :

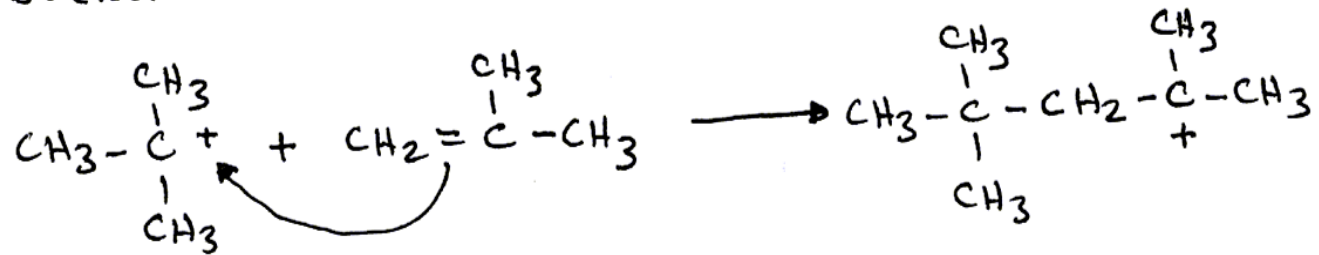


Reaksiyonun mekanizması:

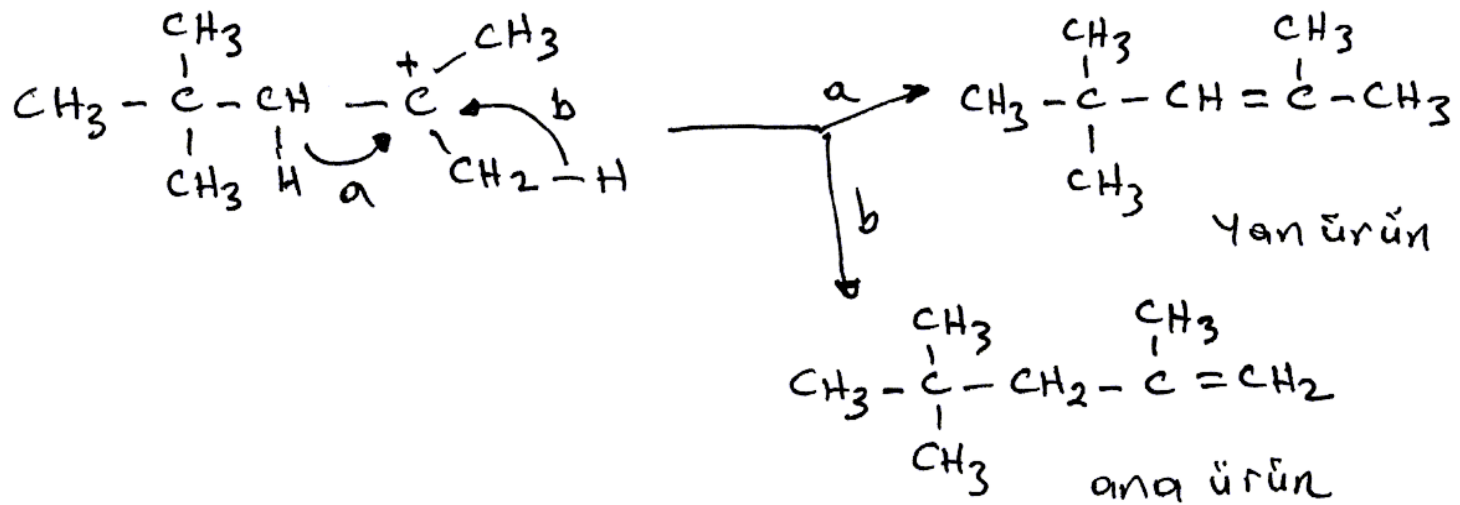


ter-karbonyum
iyonu

Karbonyum iyonuna üzerinde oktet bölgesi olduğu için
başka bir alken molekülü katılabilir.



Son basamakta, tersiyer karbonyum katılma ürününden
komşu karbon atomlarından hidrojen ayrılması sonucu-
da oktetini sağlamış ürün(ler) oluşur:

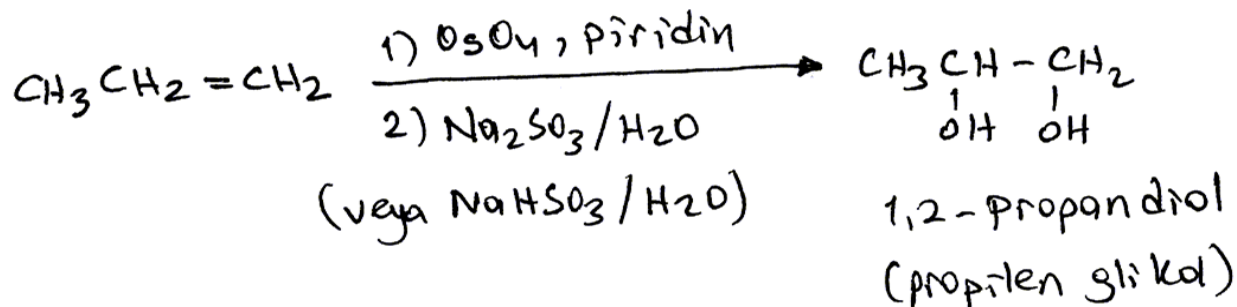
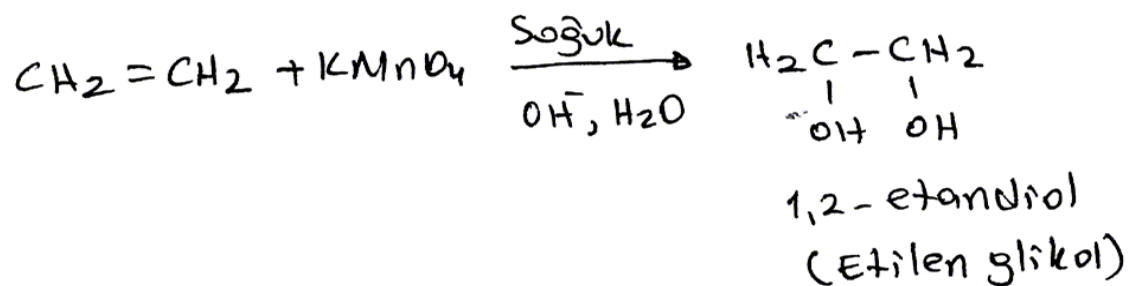


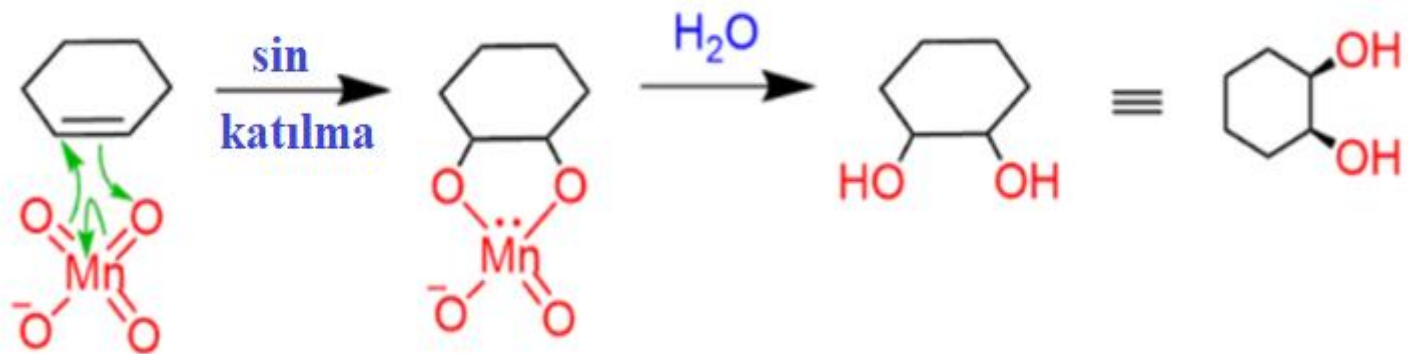
3.10. ALKENLERİN YÜKSELTGENMESİ

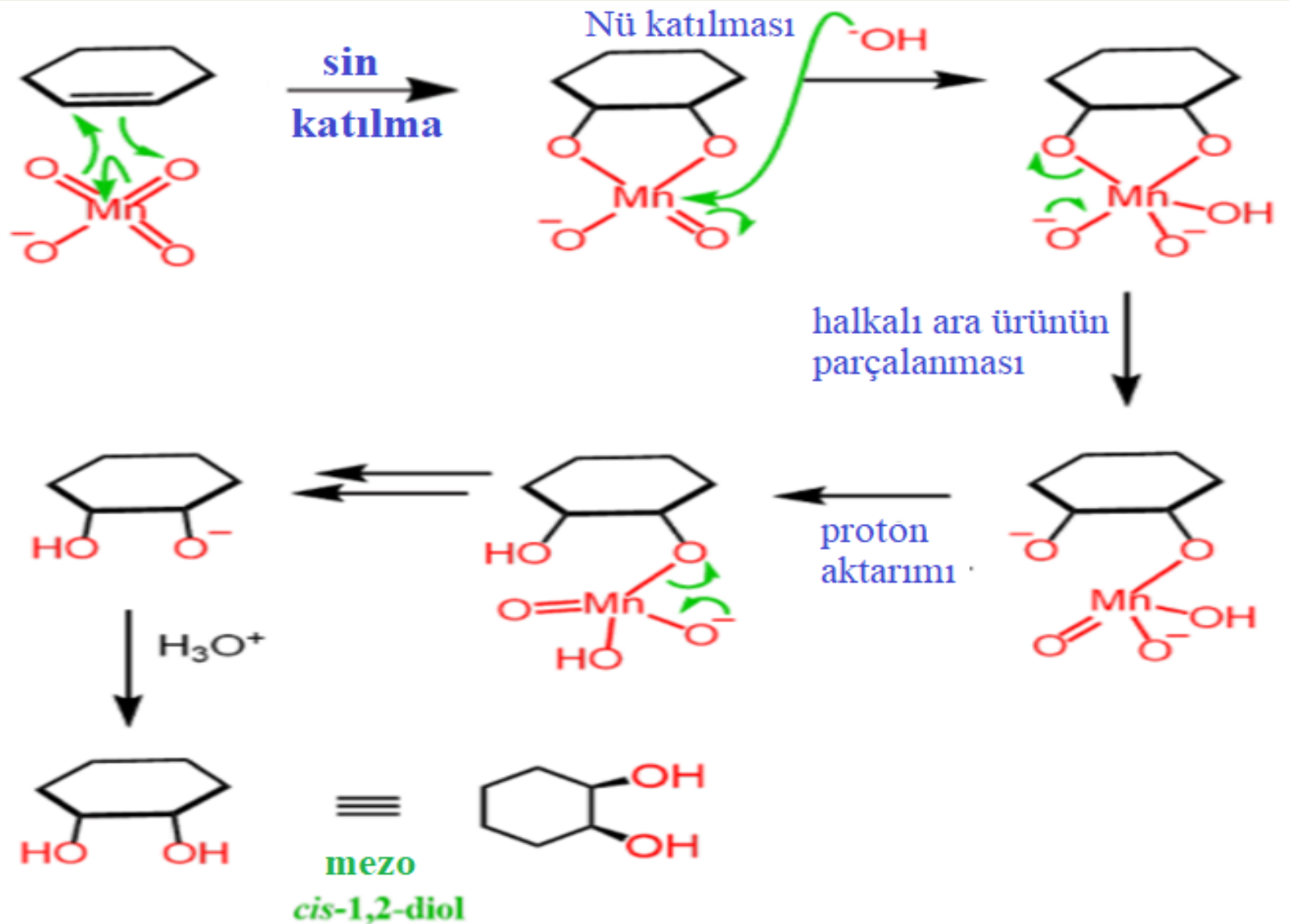
Alkenlerin ikili bağları, potasyum permanganat (KMnO_4), osmiyum tetroksit (OsO_4), potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve ozon ile (O_3) yükseltgenebilir.

3.10. A. Alkenlerin permanganat ve osmiyum tetroksit ile yükseltgenmesi (Sın Hidroksilleme)

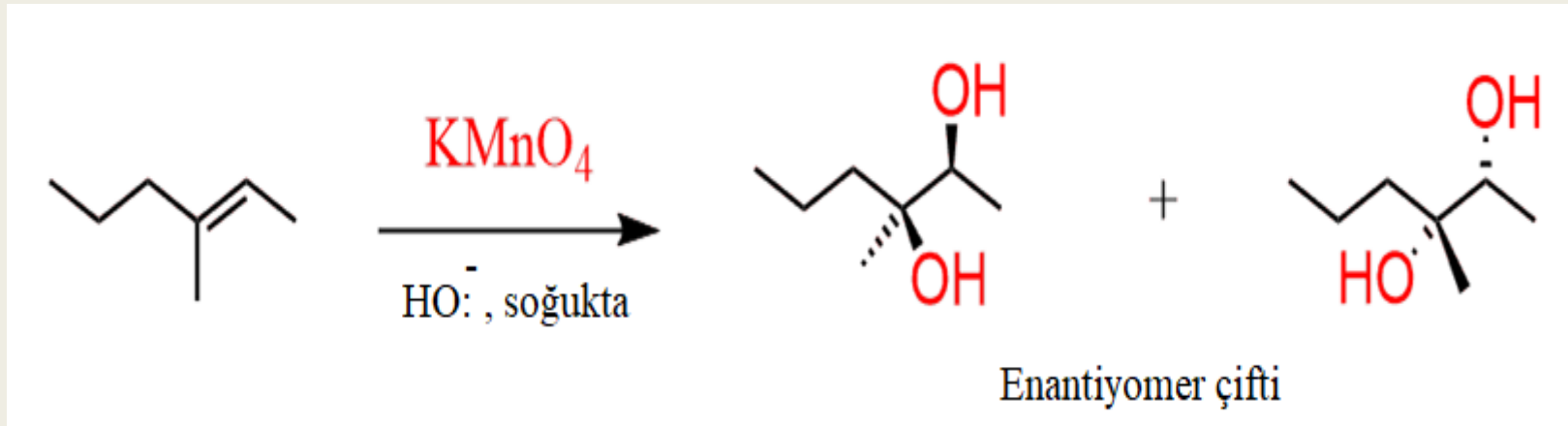
Alkenler, KMnO_4 ile bazık sulu ortamda ve soğukta; OsO_4 ile piridin ve sulu Na_2SO_3 (veya NaHSO_3) indirgen ortamında "glükoller" olarak adlandırılan "1,2-diollere" yükseltgenir:



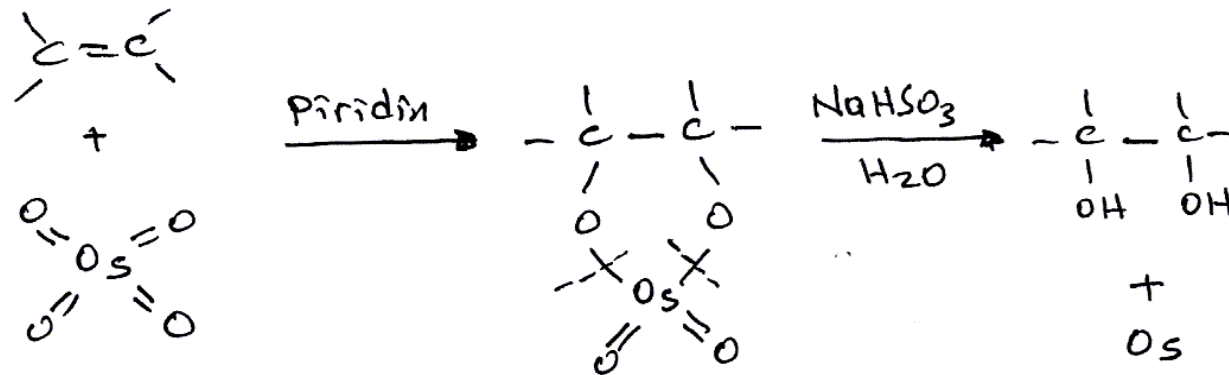
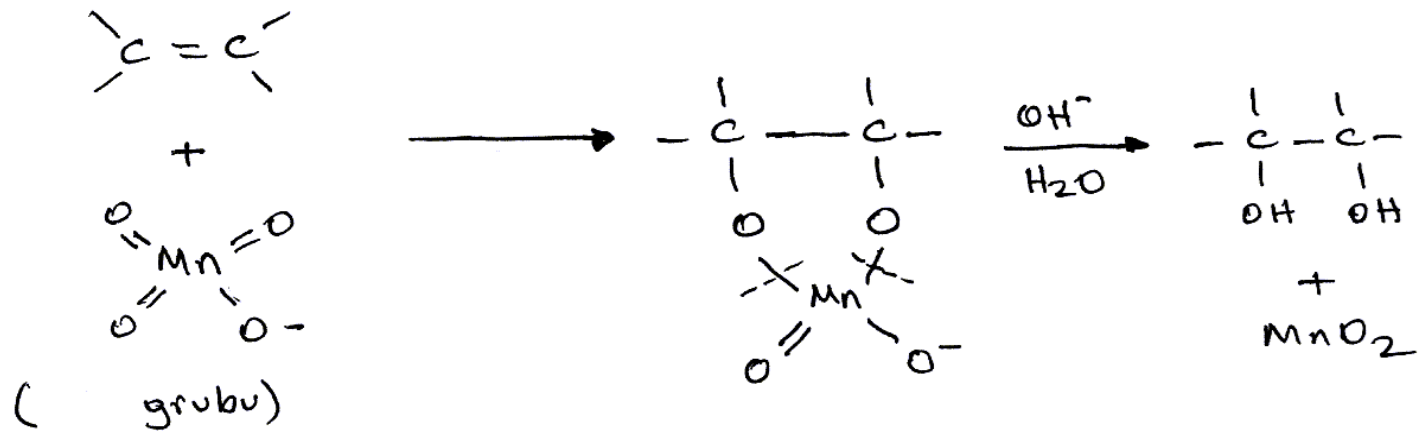




Yukarıdaki örnekte, bir mezo bileşiği oluştu, bunun sebebi, başlangıç alkeni siklohekzenin simetrik bir molekül olması. Simetrik olmayan bir alken kullanılırsa, sin-dihidroksilleme sonucunda bir çift enantiyomer oluşacağını unutmayın!

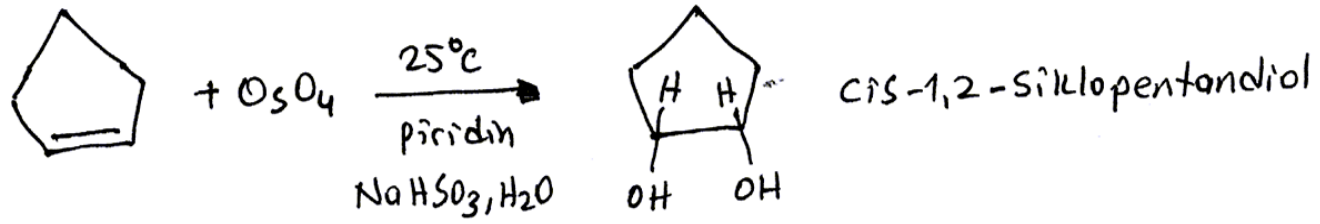
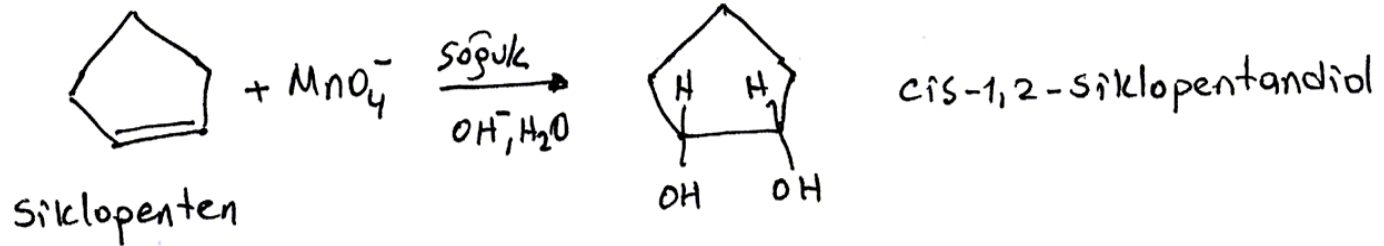


Reaksiyonun mekanizması :



Bu reaksiyonların meydana geliş şekli "sin hidroksillemedir".

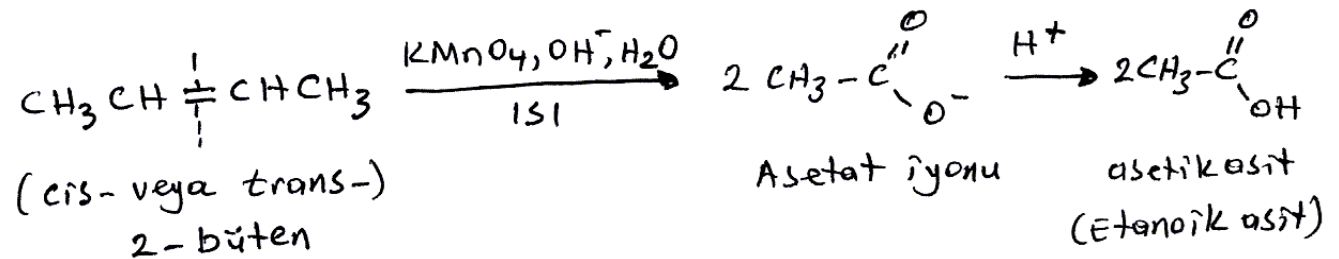
örnekler



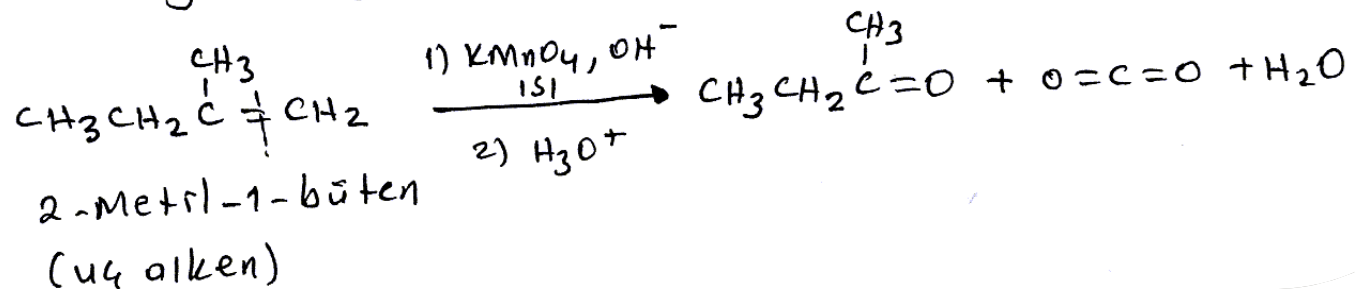
Sin hidroksillemede kullanılan iki reaktiften OsO_4 daha yüksek verimlidir, ancak pahalı ve zehirlidir. KMnO_4 çok kuvvetli bir yükseltgeyici maddedir, reaksiyonu glikol basamağında tutmak zordur bu sebeple soğuk, seyreltik bazik permanganat çözeltileri kullanılır. Buna rağmen, verimler bazen çok düşüktür.

10.B. Alkenlerin yükseltgemeli bölünmesi

Alkenler, sıcak bazik permanganat çözeltisiyle yükseltgendiklerinde karboksilik asitler veya ketonlar oluşur.

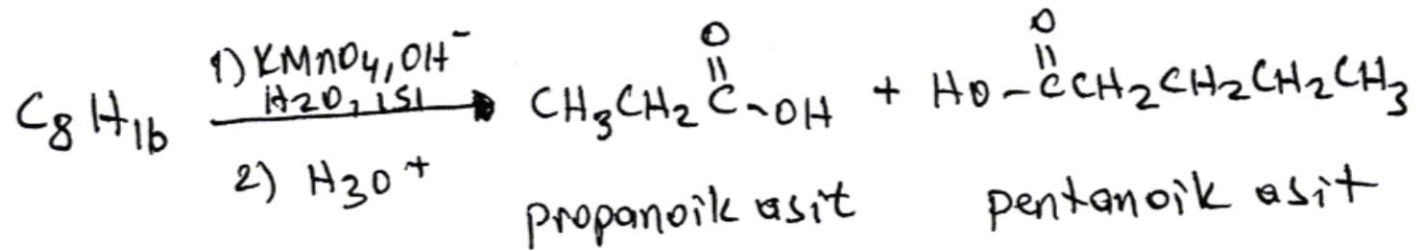


Her hangi bir alken molekülünde (u4 alken) u4taki CH_2 grubu, sıcak permanganat çözeltisiyle yükseltgendiklerinde karbondioksit ve su oluşurken, diğer disüstitüe kısmı ise ketona yükseltgenir:

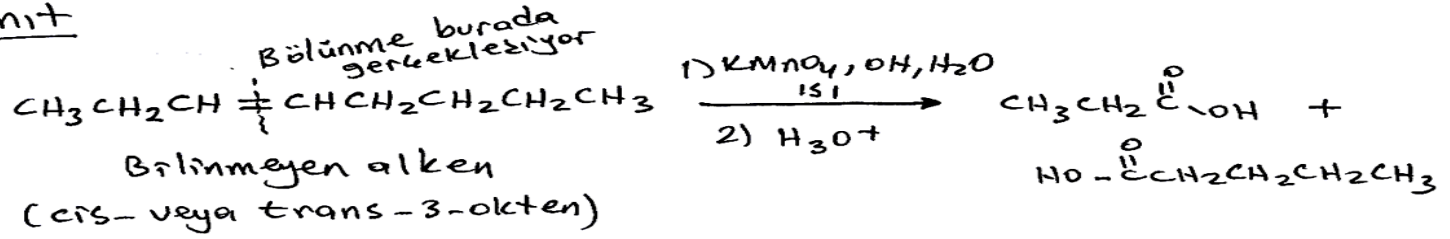


örnek problem

C_8H_{16} kapalı formülüne sahip bilinmeyen bir alkenin sıcak bazik permanganat çözeltisiyle yükseltgendirğinde bir üç karbonlu karboksilik asit (propanoik asit) ve bir beş karbonlu karboksilik asit (pentanoik asit) verdiği bulunmuştur. Bu alkenin yapısı nasıldır?



Yanıt



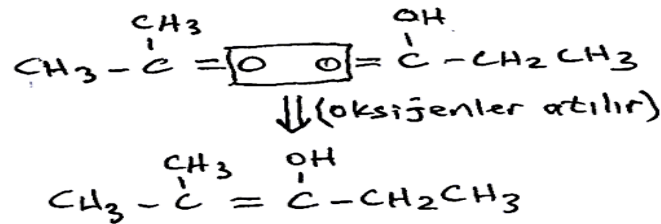
Örnek 2

Derisik KMnO_4 ile ısıtıldığında aşağıdaki ürünleri veren bileşiklerin yapılarını bulunuz

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
b) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

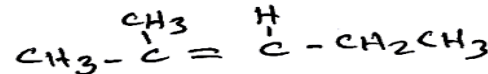
Yanıt

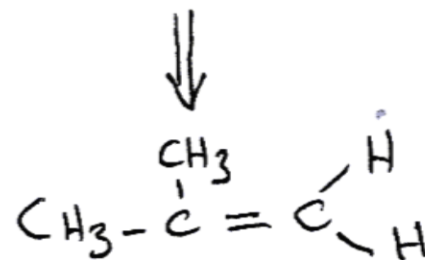
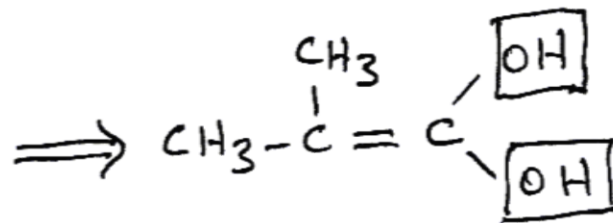
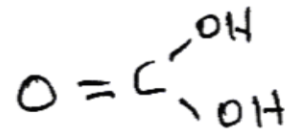
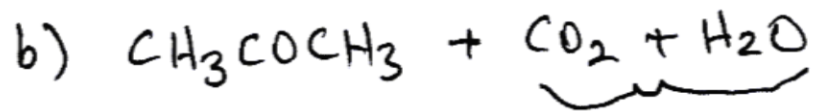
a) Yükseltgenme ürünlerinin başlangıç bileşiğini oluşturmaya ilişkin en pratik yol; karbonil gruplarını karşı karşıya gelecek şekilde yazmak, daha sonra karbonil oksijenlerini silmek ve çift bağları birleştirmektir.



Son olarak, çift bağda bulunan hidroksil grubu (OH) hidrojene (H) dönüşür.

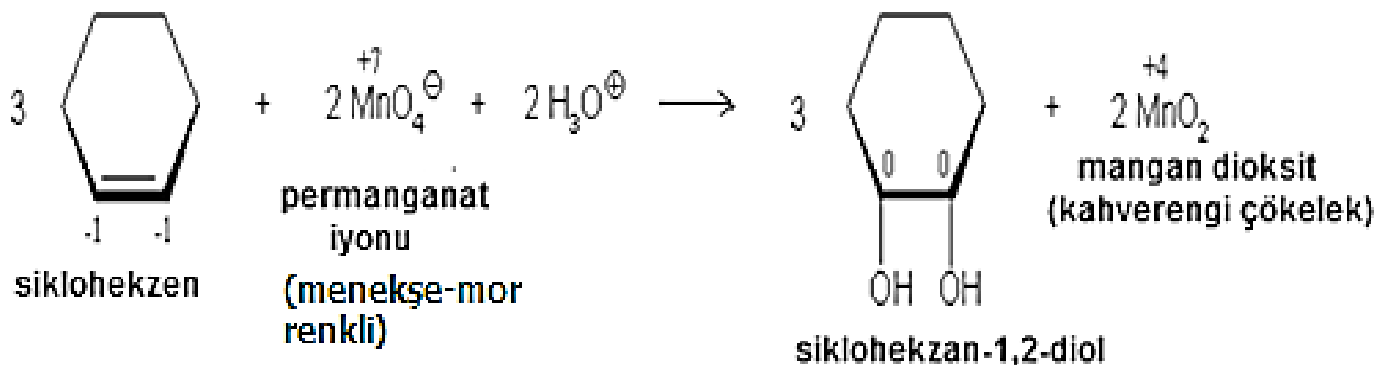
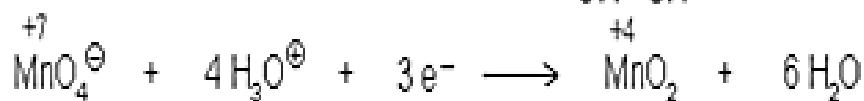
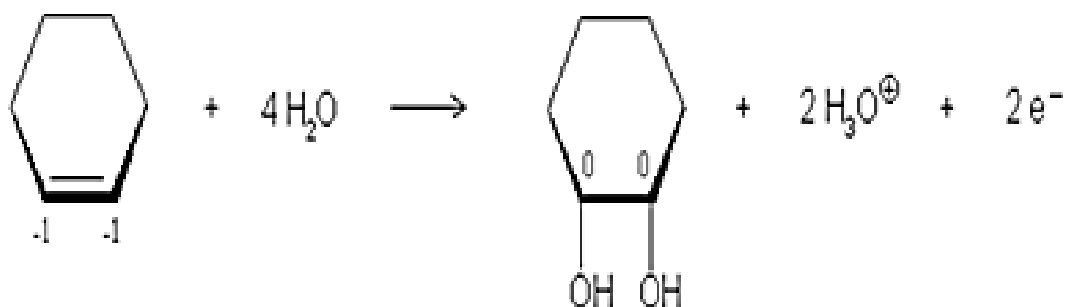
↓ ($\text{OH} \rightarrow \text{H}$ dönüşümü)





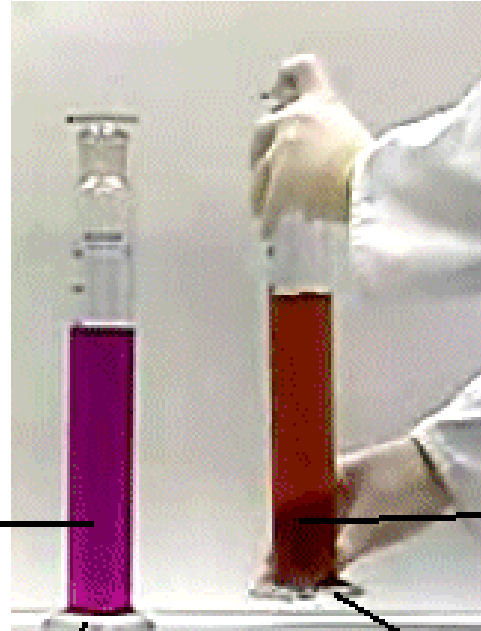
2-Metil-1-propen

Siklohekzene sulu seyreltik potasyum permanganat etkisi:



Potasyum permanganat testi (Bayer testi) sonucunda gerçekleşen renk değişimleri

Potasyum permanganatın pembe-viyole rengi kaybolmamış. Sonuç, negatif.



Potasyum permanganatın pembe-viyole rengi kaybolmuş, renk MnO_2 oluşumu sebebiyle kahverengiye dönüşmüş. Sonuç, pozitif.

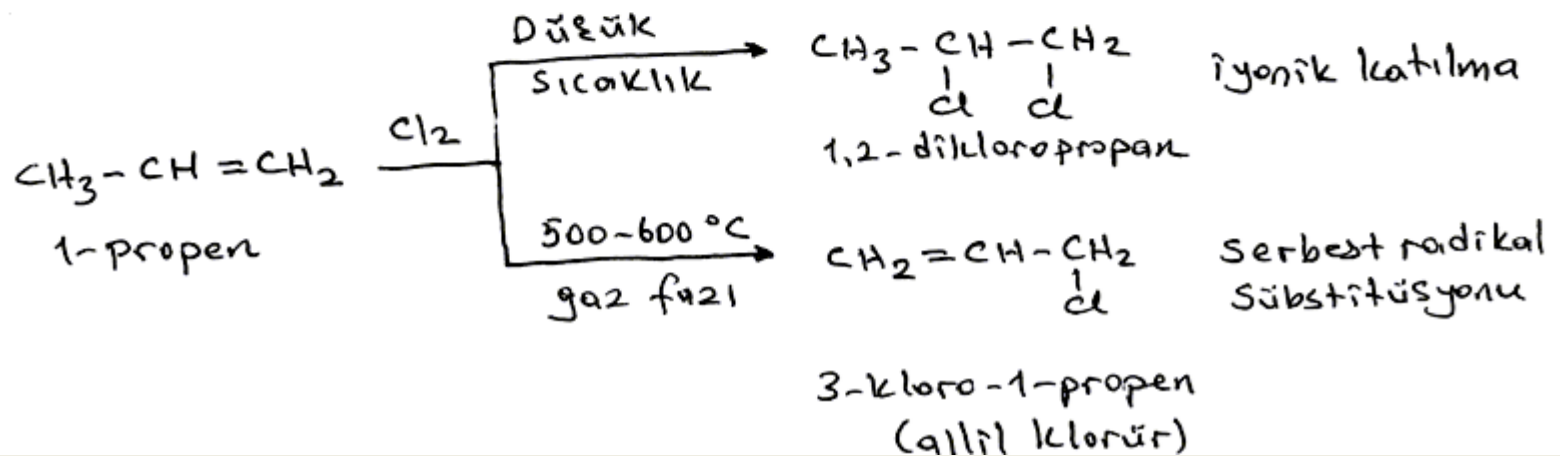


Permanganat + benzen

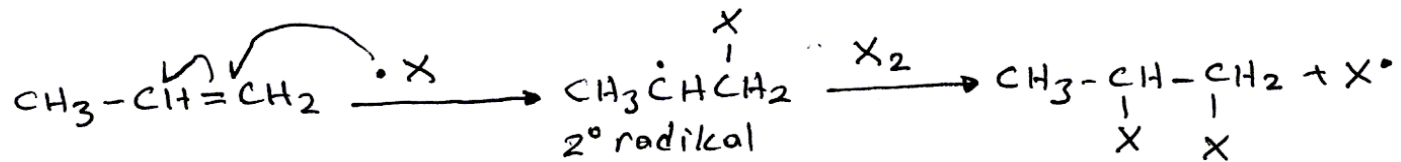
permanganat + siklohekzen

3.11. ALKENLERİN HALOJENLERLE YER DEĞİŞTİRMESİ (HALOJEN SÜBSTİTÜSYONU)

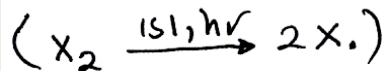
Alkenler de, alkanlar gibi halojenlerle yer değiştirme reaksiyonu verir. Reaksiyon, yüksek sıcaklıklarda veya ultraviyole ışık (u.v) ortamında yürütülür. Bu koşullarda halojenlerin alken molekülüne katılması radikal mekanizma üzerinden yürür. Düşük sıcaklıklardaki halojen katılma reaksiyonlarında, halojenin alkenin ikili bağına katıldığını unutmayınız (iyonik mekanizma). Aşağıda, iyonik ve serbest radikal mekanizmalarının birbirleriyle karşılaştırılması gösterilmiştir:



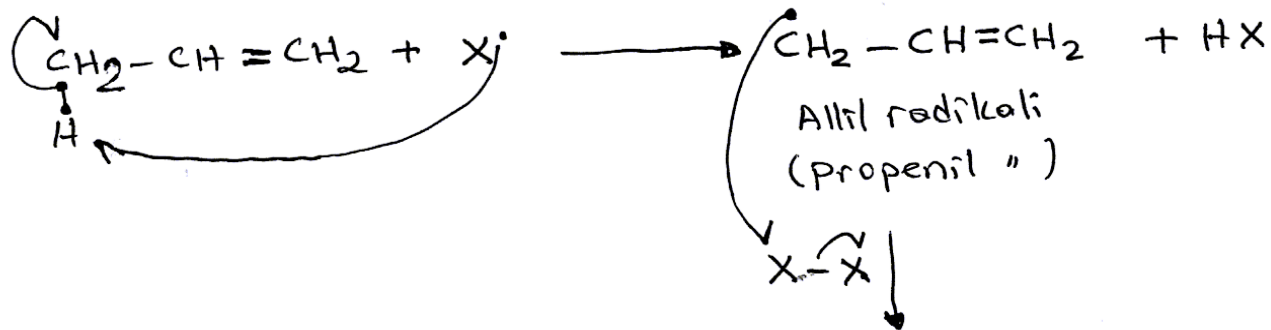
Serbest radikal reaksiyonun yürüyüşü :
(Katılma ve yer değiştirme)



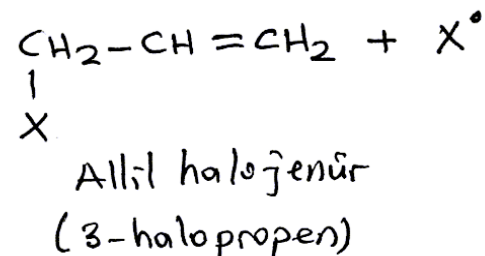
X: Cl, Br



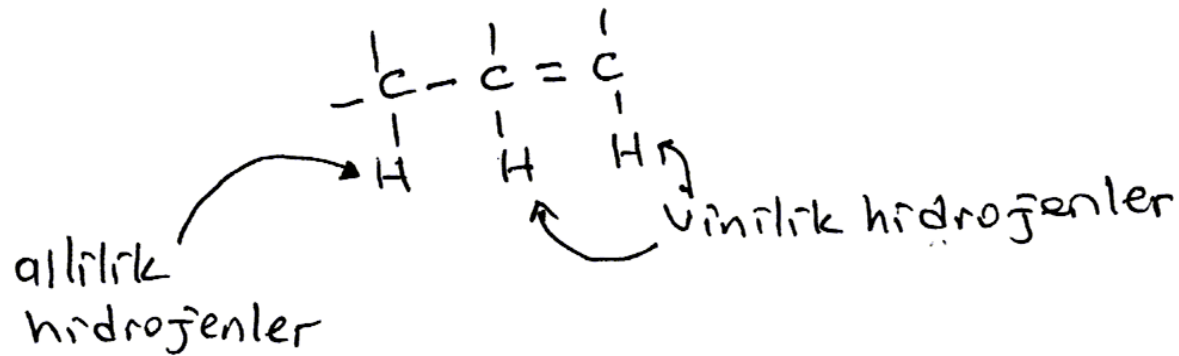
Serbest radikal katılması
(ürün verimi çok düşük)



Süstitüsyon
(Yer değiştirme)
ürünü



Alkenlerin çift bağ karbonlarına bağlı hidrojenlere "vinilik hidrojenler" denir. Bu hidrojenlerin yer değiştirilmesi (Sübstitüsyon reaksiyonu vermesi) zordur. Çift bağ karbonuna komşu karbon daki hidrojenlere ise "allilik hidrojenler" denir. Allilik hidrojenler ise kolay Sübstitüsyon reaksiyonu verir.



Hidrojen atomlarının ayrılma kolaylığı :

Allilik $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_4 > \text{vinililik}$

Serbest radikallerin oluşma kolaylığı sırası ise;

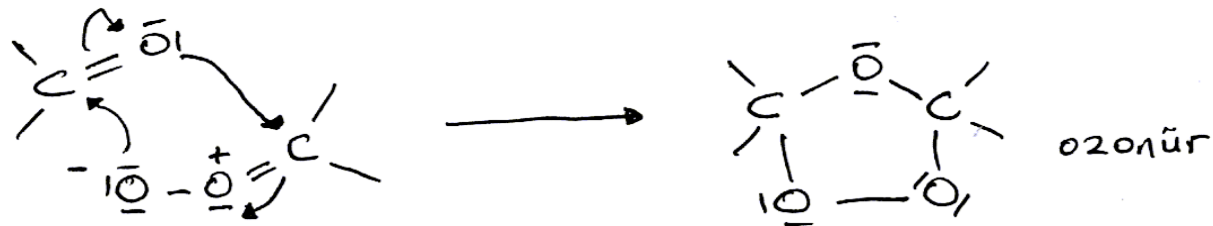
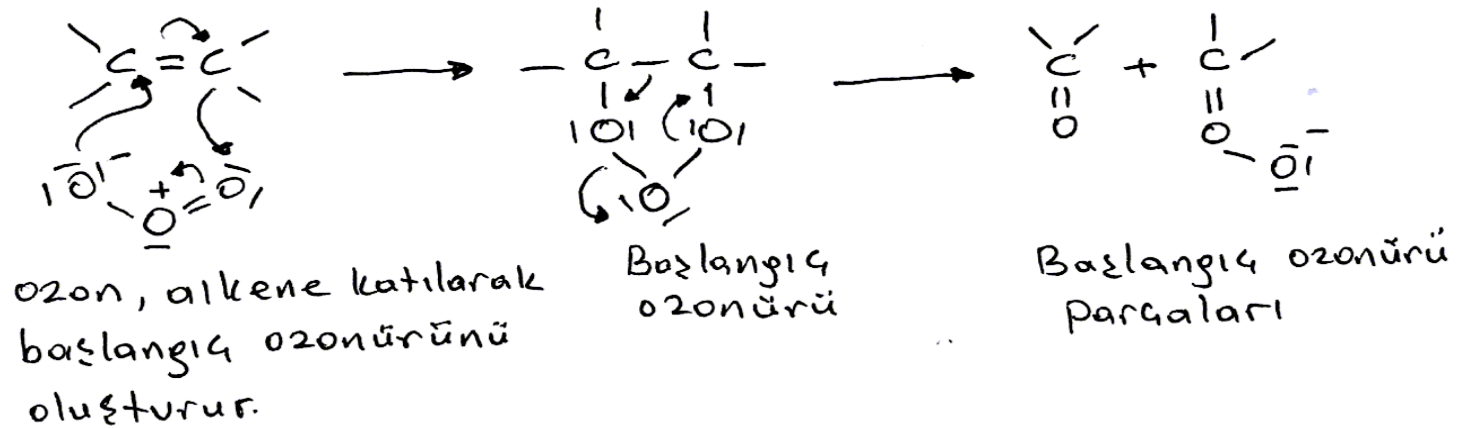
Allil $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3 > \text{vinil}$ şeklindedir.

3.12. ALKENLERİN OZON İLE YÜKSELTGENMESİ (ALKENLERİN OZONLANMASI)

Bir alkenin ikili bağının yerinin belirlenmesinde daha çok kullanılan bir yöntem ozon (O_3) kullanımını içerir. Ozon, alkenlerle şiddetlice reaksiyona girerek, başlangıç ozonürleri (molozonür) olarak adlandırılan kararsız bir-

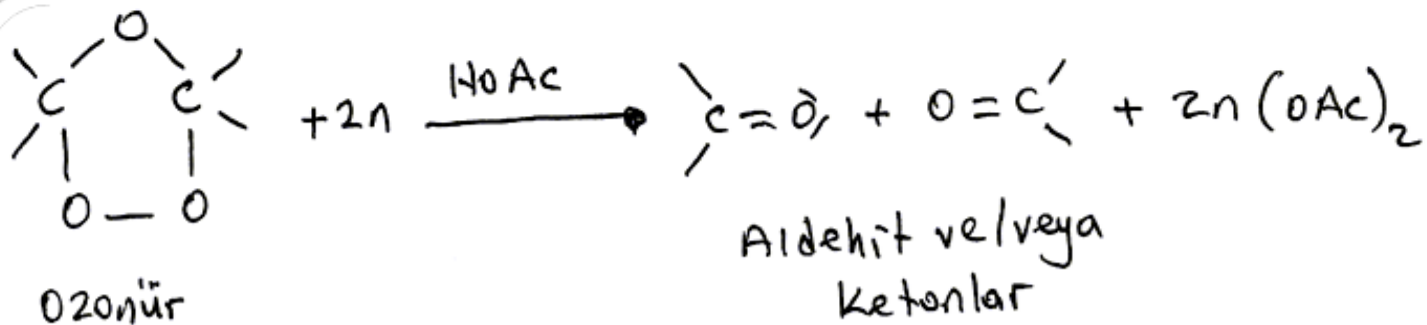
leşikleri oluşturur. Bu bileşikler de kendiliğinden çevrilmeye uğrayarak "ozonürler" olarak bilinen bileşikleri verir :

Bir alkenden ozonür oluşması;

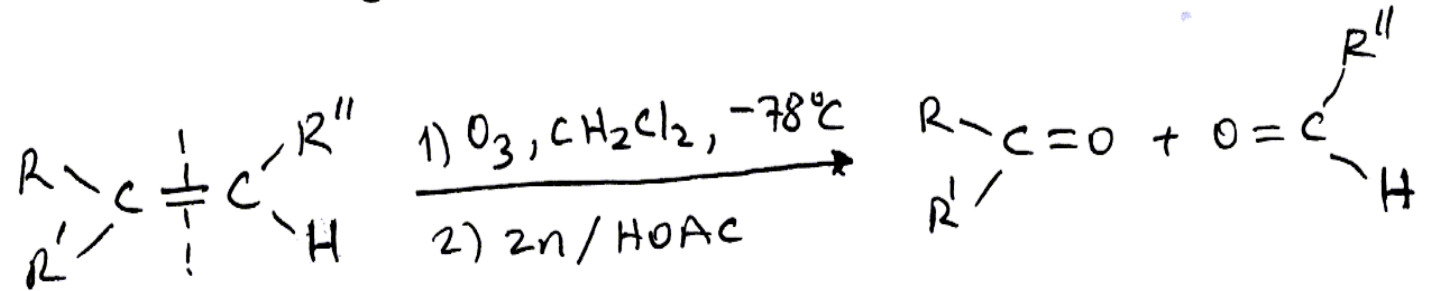


Bu parçalar yeniden birleşerek ozonürü oluşturur.

Ozonürler, çok kararsız bileşiklerdir, düşük molekül kütleli olanları çok şiddetli patlar. Bu özelliklerinden dolayı genellikle izole edilemezler, amino ve asetik asit (CH_3COOH) ile etkileştirilerek karbonil bileşikleri (aldehit veya keton) şeklinde güvenli bir şekilde izole edilebilir.

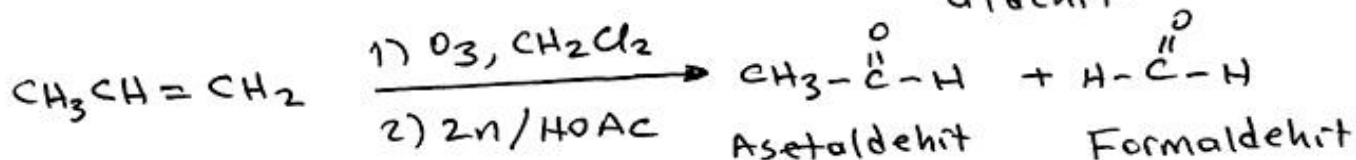
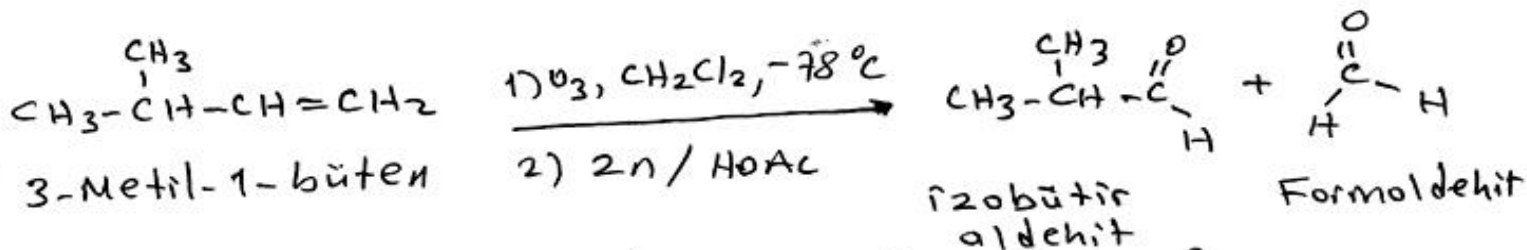
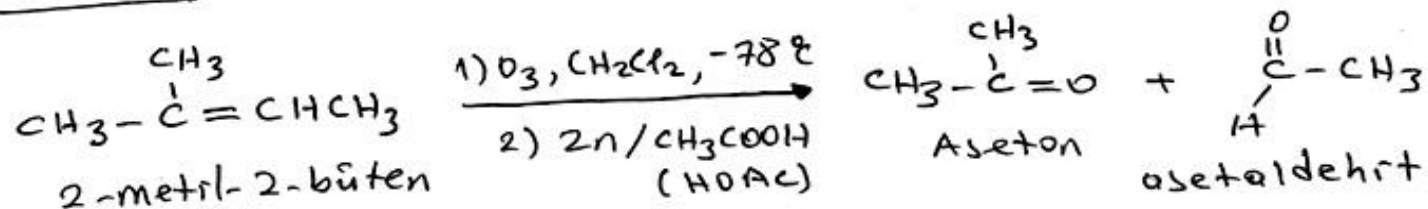


Ozonlama reaksiyonunu pratik olarak ara basamakları göstermeden aşağıdaki gibi yazabiliriz:

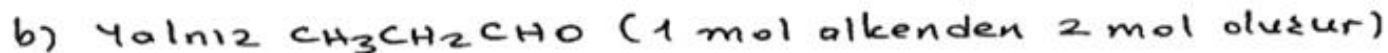


! Burada, ikili bağda bulunan bir hidrojenin permanganat ile yükseltgenmede olduğu gibi -OH'e yükseltgenmediğine dikkat ediniz!

örnekler

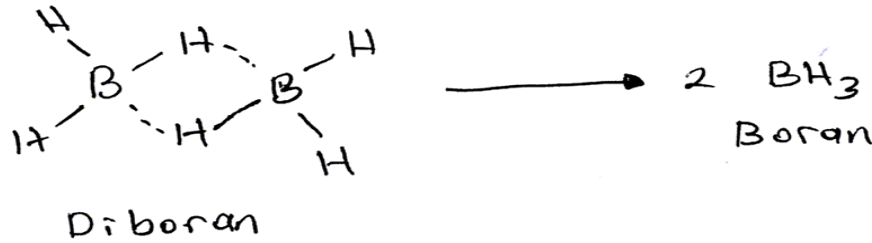


PROBLEM : Ozon ve daha sonra çinko ve asetik asitle etkileştirildiğinde aşağıdaki ürünleri verebilecek olan alkenlerin yapılarını yazınız



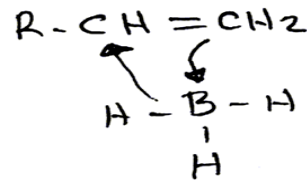
3.13. ALKENLERİN HİDROBORASYON YÜKSELTGENMESİ

Alkenler, diboronla reaksiyona girerek önce bir katılma bileşiği ve ardından bu bileşiğin yükseltgenmesi ile alkole dönüşür. Diboran reaksiyona boran şeklinde girer.



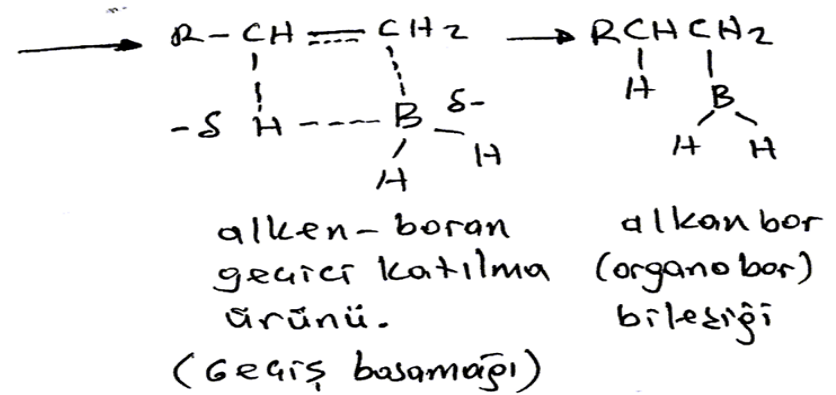
Reaksiyonun yürüyüşü

1. Basamak

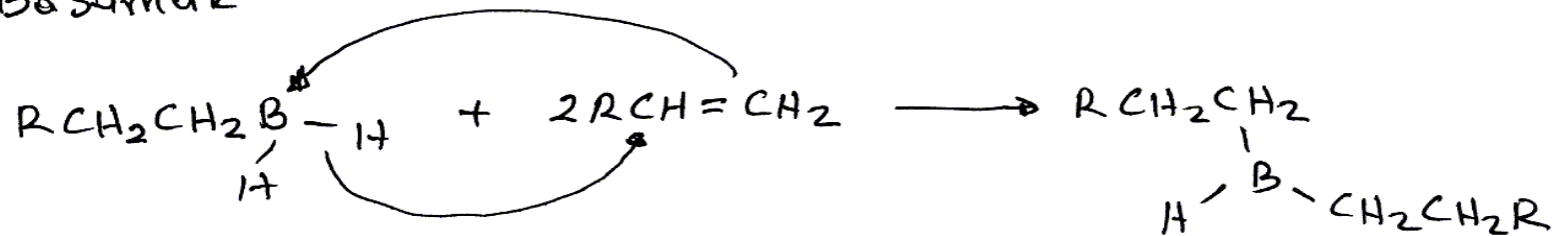


İkili bağa boran
katılır.

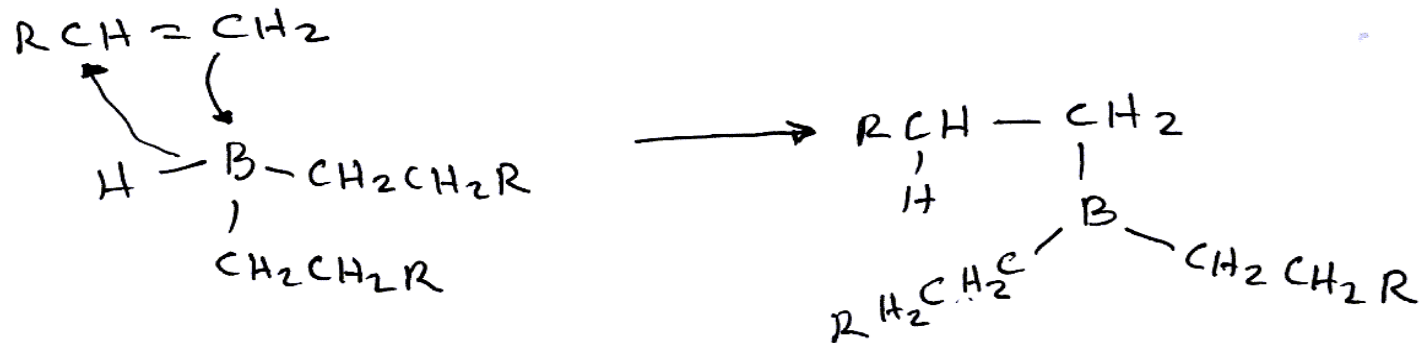
İkili bağın indüktif
etkisiyle boran alkene
yaklaşır.



2. Basamak

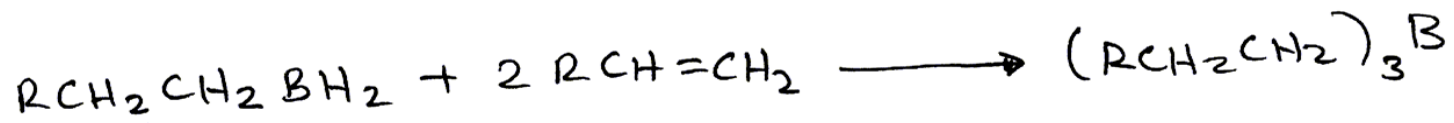


$(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_2\text{BH}$
dialkil boran



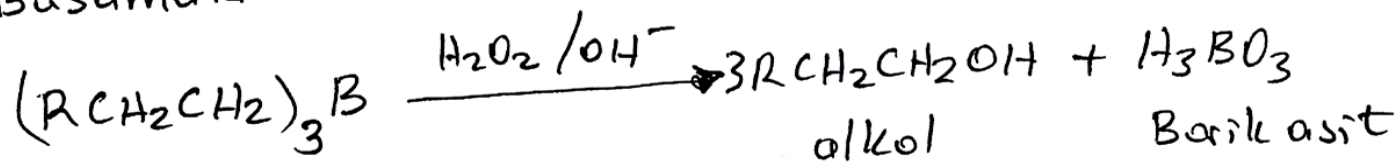
$(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$
(trialkilboran)

Bu basamakta, alkilboran bileşiğinde bulunan 2 hidrojen atomu 2 mol alkene katılır. özetle;



toplam reaksiyonu yazılabilir.

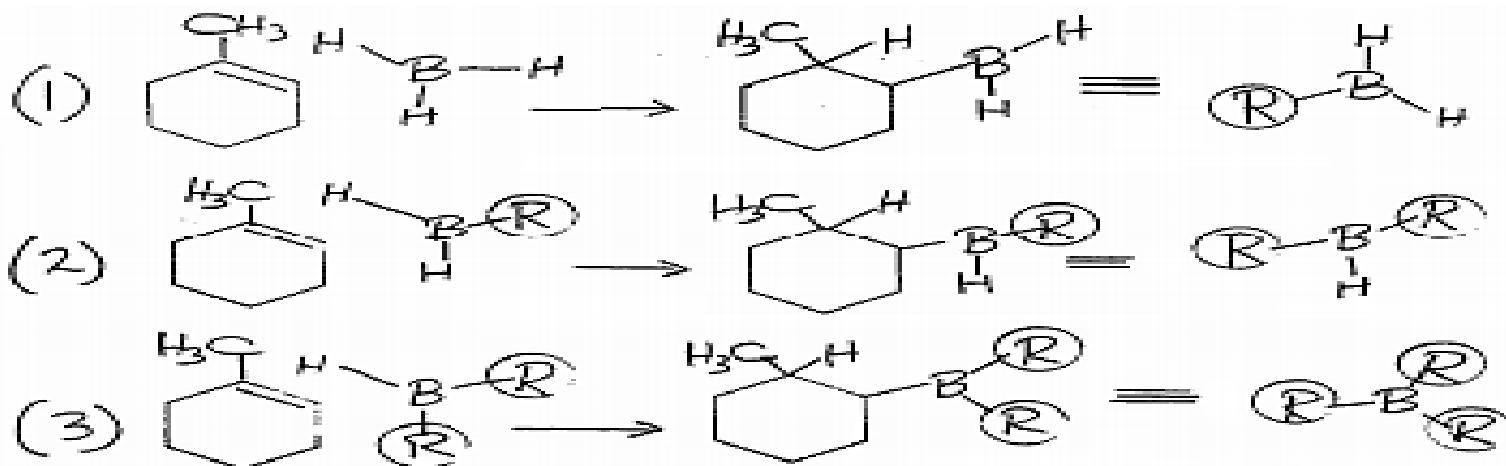
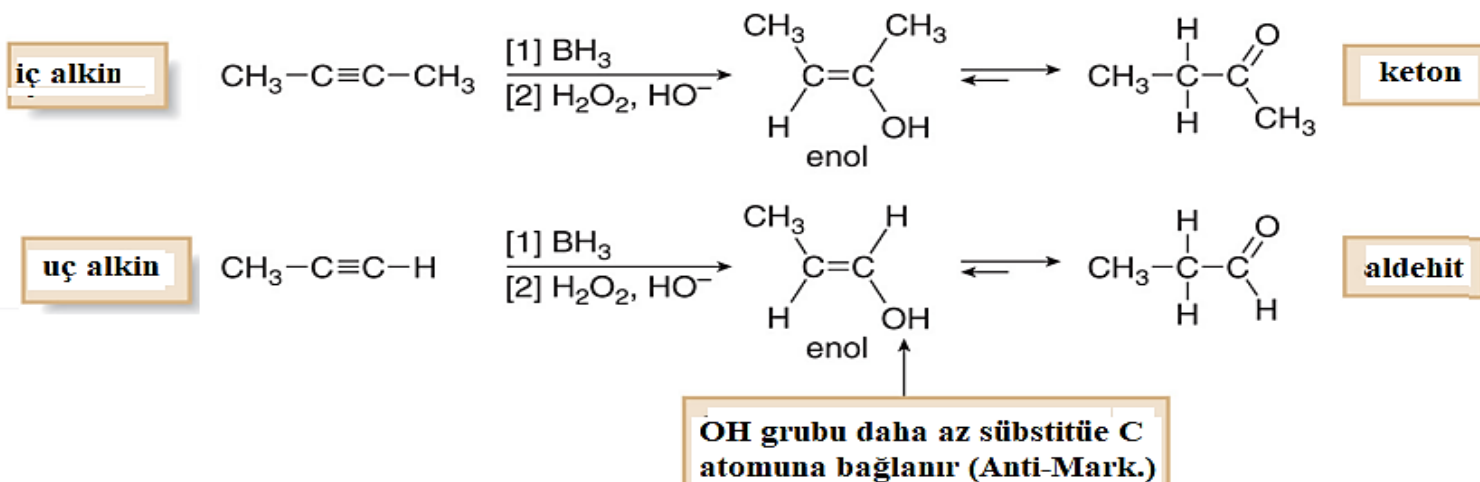
3. Basamak



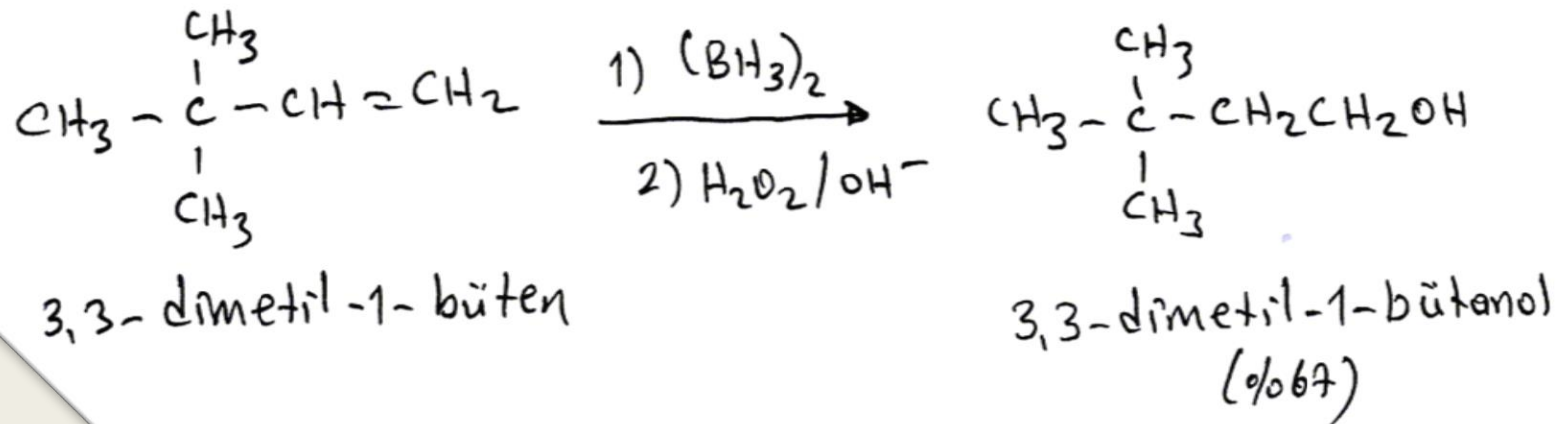
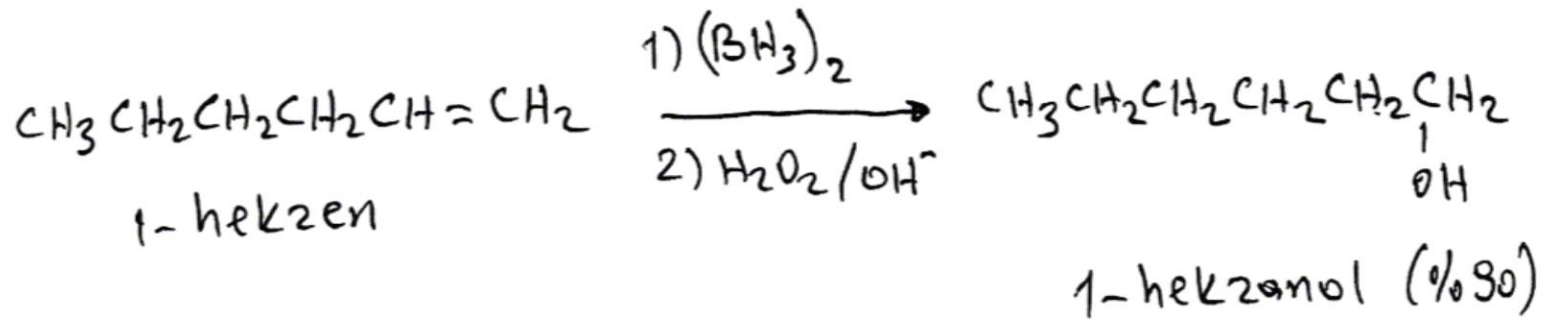
trialkil bor
bileşiği

Bu basamakta, organobor bileşiği bazik ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek ana ürün olarak alkol (veya alkol) ve yan ürün olarak borik asit oluşur.

Alkinlerin Hidroborasyonu



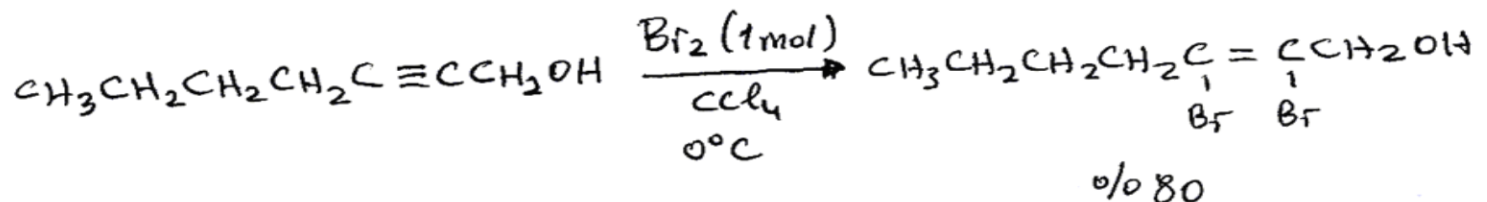
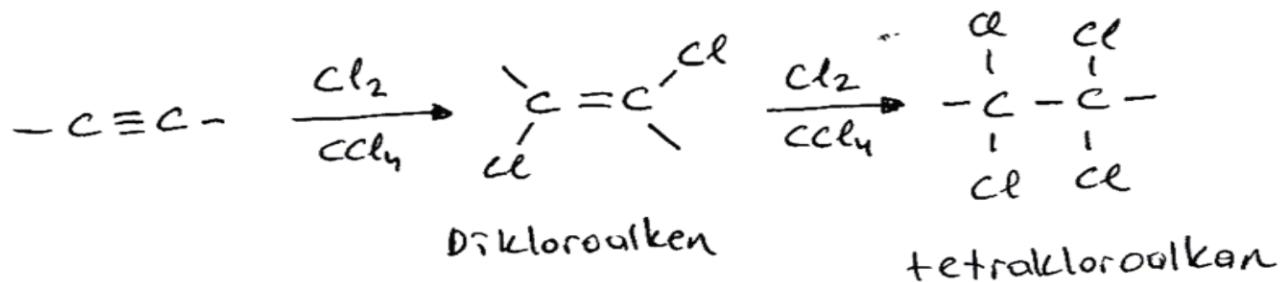
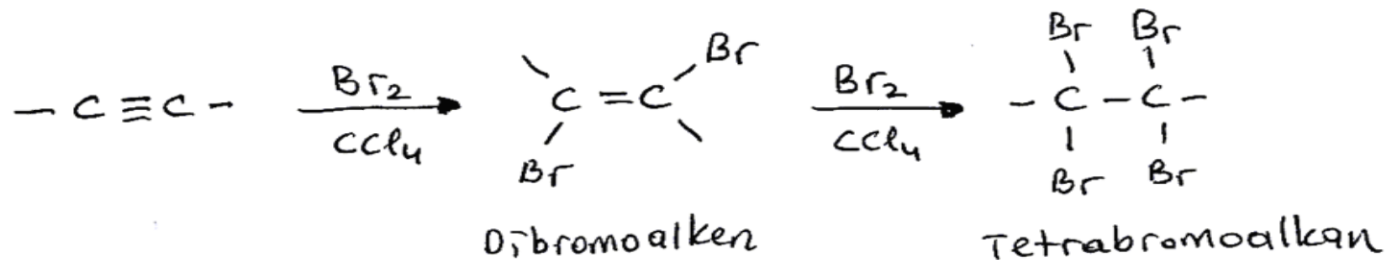
örnek



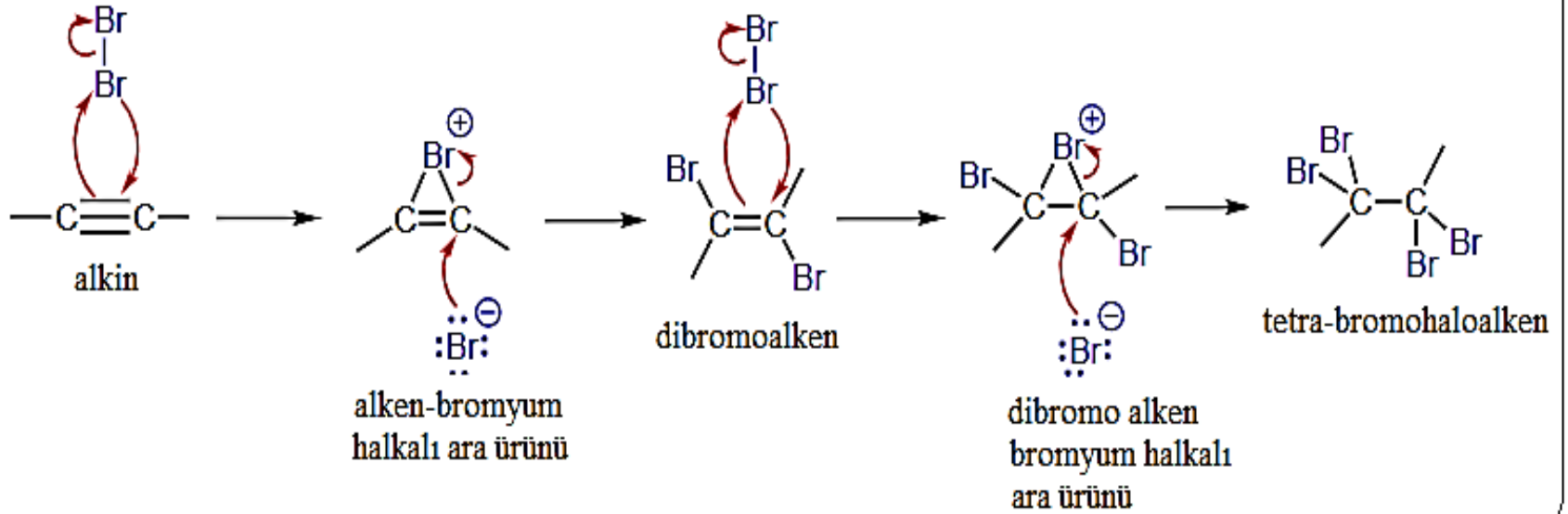
3.14. ALKİNLERE BROM VE KLOR KATILMASI

Alkinler de alkenlerin yaptığı gibi klor ve bromla karşı aynı tür reaksiyonları verir.

Bir alkine brom katılması:



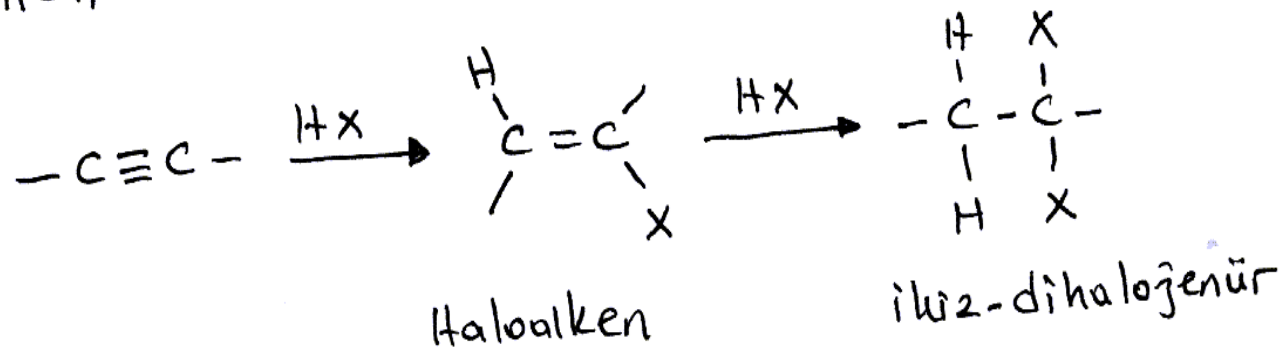
Bir alkine brom katılması reaksiyonu mekanizması



Alkin, bromo nükleofilik olarak etki ederek, üç üyeli halkalda bromyum katyonu içeren kararsız bir geçiş ara ürünü oluşturur. Daha sonra bu ara ürüne, bromür iyonun zıt taraftan nükleofilik olarak etki etmesiyle (S_N2), trans-1,2-dibromoalken oluşur. Pi bağına 1 mol brom daha katılırsa, aynı basamaklar tekrar edilerek, son reaksiyon ürünü olarak bir tetrahaloalkan oluşur.

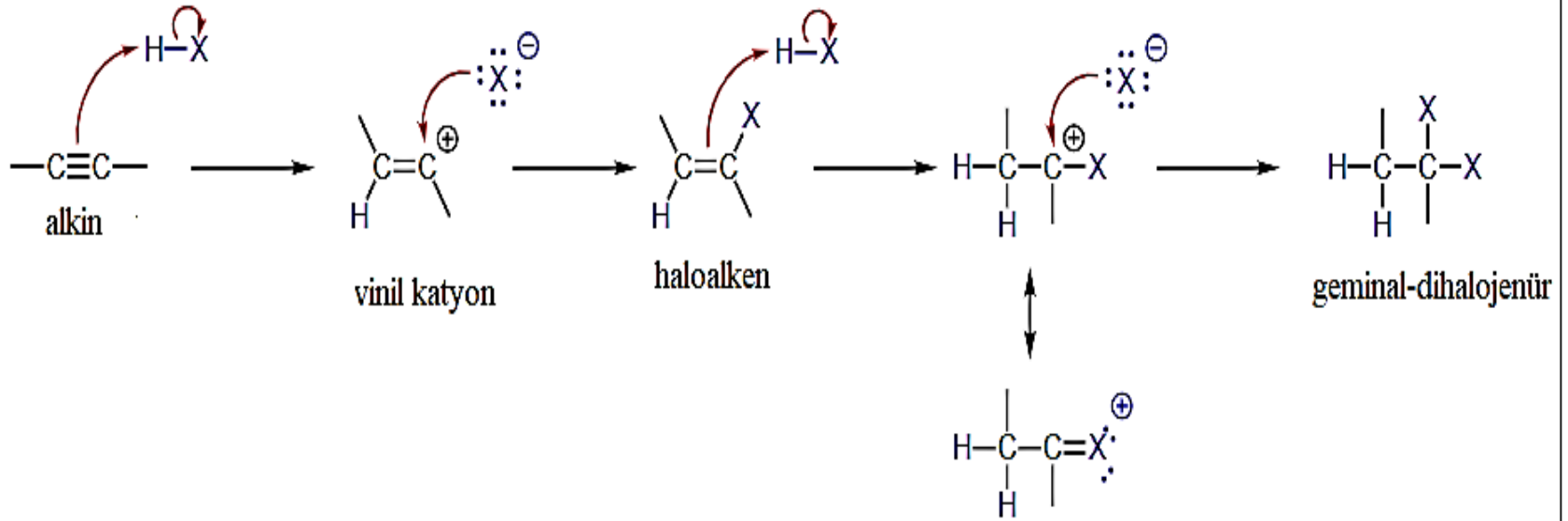
3.15. ALKİNLERE HİDROJEN HALOJENÜR KATILMASI

Alkinler, hidrojen halojenürlerle reaksiyona girerek, halo alkenleri veya ikiz dihalojenürleri oluşturur. Katılmalar yer seçimlidir ve Markovnikov kuralını takip eder:



Hidrojen halojenürün hidrojen atomu, en fazla hidrojen atomu bulunduran karbon atomuna bağlanır.

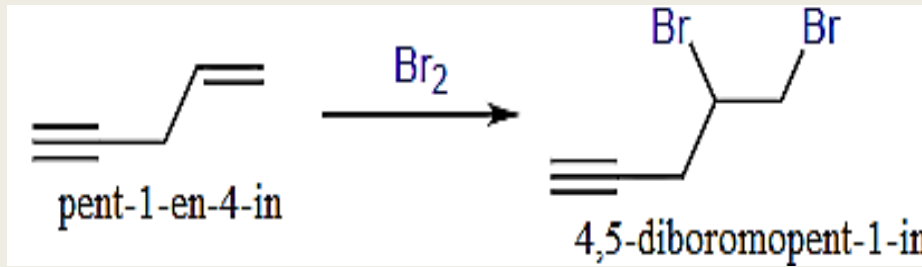
Alkinlere H-X katılması reaksiyon mekanizması:



HX'in bir alkine elektrofilik katılması mekanizması, HX'in bir alkene katılmasına benzer. Alkindeki iki pi bağının varlığı, HX katılmasının iki kez gerçekleşmesine olanak tanır. Alkin, bir baz olarak HX'ten protonu koparır bu proton, Markovnikov kuralına göre alkinin daha fazla süstitüe olmuş ucuna katılır ve bir vinil katyonu oluşur. Daha sonra Br⁻ iyonu, vinil katyonunun pozitif karbonuna katılarak bir haloalken oluşur. Oluşan bu haloalkene ikinci bir HX molekülünün katılması sonucunda kararlı bir geminal-haloalkan oluşur.

Alkinlerin ve Alkenlerin Elektrofilik Reaktiflere Karşı Etkinliđi

Güçlü Brønsted asitleri ve halojenler gibi elektrofilik reaktiflerin alkinlere katılma reaksiyonları incelendiğinde ilginç bir çelişki ortaya çıkar. Alkinlere katılma reaksiyonları alkenlere göre daha ekzotermiktir ve alkinlere katılma oranı 100 ila 1000 kez daha yavaştır. Bu sonuca, bir eşdeğer bromun 1-penten-4-in ile reaksiyonunda, ana ürün olarak 4,5-dibromopent-1-in elde edilmesiyle ulaşılmıştır.

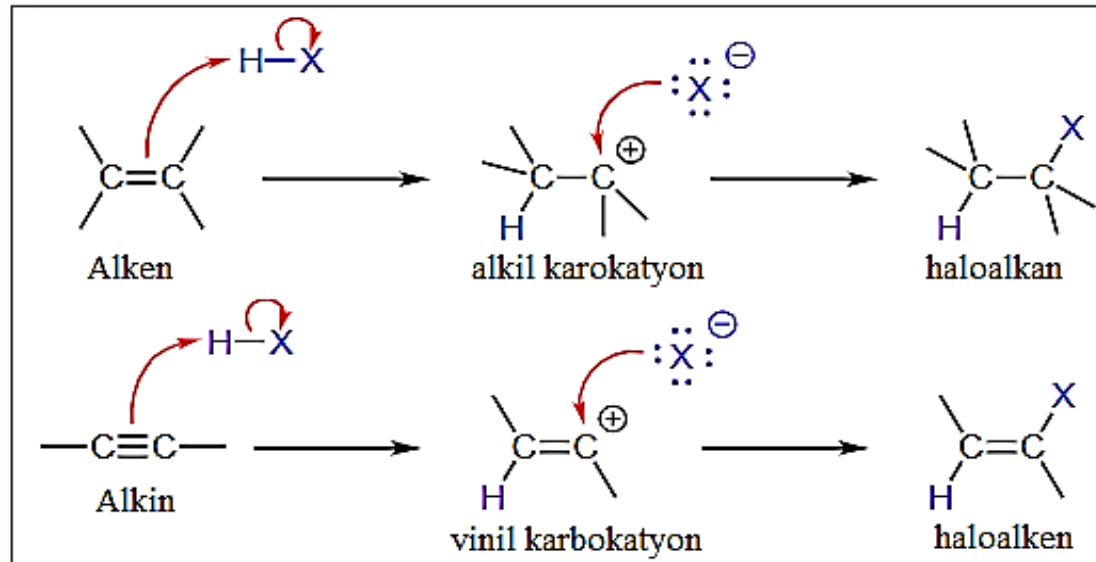


Alkinlerin elektrofilik reaktiflerle reaksiyonları niçin alkenlere göre daha yavaştır? Tipik olarak, alkinlere katılma reaksiyonları alkenlere katılma reaksiyonlarından daha ekzotermiktir ve üçlü bağ etrafında daha yüksek bir π -elektron yoğunluğu vardır (bire karşı iki π -bağı). Bu durumu açıklamak için iki önemli etken üzerinde durulacaktır. İlk olarak, üçlü bağda daha fazla π -elektron olmasına rağmen, sp -melezleşmiş alkin karbonları sp^2 -melezleşmiş alken karbonlarından daha elektronegatifdir. Alkin karbonları π -elektronları için güçlü bir çekim uygular, bu sebeple bu elektronlar, çift bağın π -elektronlarından daha sıkı bir şekilde fonksiyonlu grupla etkileşerek, onu kendine çeker. Bu, etilen ve asetilenin iyonlaşma potansiyellerinde görülür

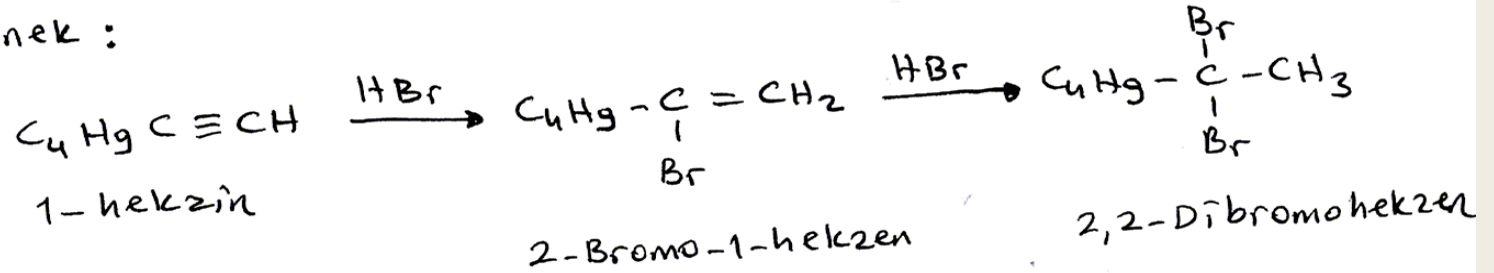
İyonlaşma potansiyelinin, bir bileşiğin molekülünden bir elektronu çıkarmak için gereken minimum enerji olduğunu unutmayın. Bir elektrofilyle bir alken veya alkin arasındaki ilk etkileşim elektron verme işlemini içerdiğinden, alkinlerin nispeten yavaş reaksiyonları anlaşılabilir hale gelir.

Asetilenin ve Etilenin İyonlaşma Potansiyelleri		
Asetilen	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Enerji} \rightarrow [\text{HC}\equiv\text{CH}]^{\bullet(+)} + \text{e}^{(-)}$	$\Delta H = +264 \text{ kcal/mol}$
Etilen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Enerji} \rightarrow [\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]^{\bullet(+)} + \text{e}^{(-)}$	$\Delta H = +244 \text{ kcal/mol}$

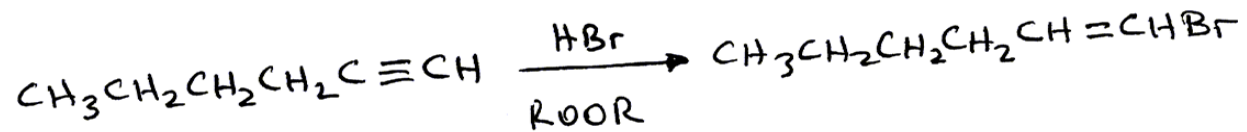
İkinci etken ise, bir proton veya diğer elektrofili üçlü bağ karbon atomlarından birine sigma bağıyla bağlanmasıyla oluşan karbokatyon ara ürününün kararlılığı olduğu varsayılır. HBr'nin bir alkene ve bir alkine katılma mekanizması karşılaştırıldığında, alkin reaksiyonu, alken reaksiyonu sırasında oluşan alkil karbo daha az kararlı olan bir vinil karbokasyonu yaratır.



Örnek :

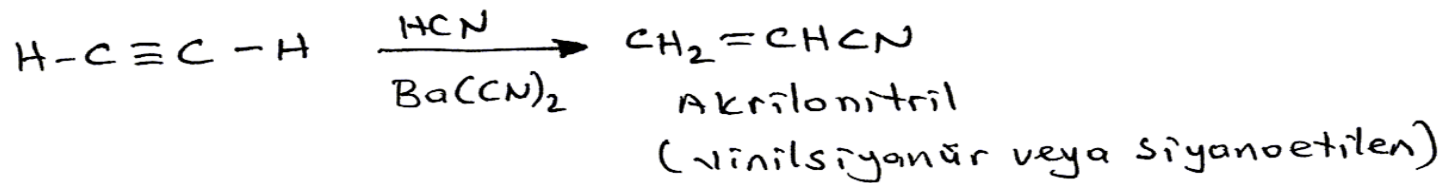


Reaksiyon karışımında peroksitler bulunduğunda hidrojen bromürün alkinlere katılması anti-Markovnikov katılması şeklinde gerçekleşir. Bu reaksiyonlar serbest radikal mekanizması üzerinden yürür (Bkz. alkenlere katılmolar).

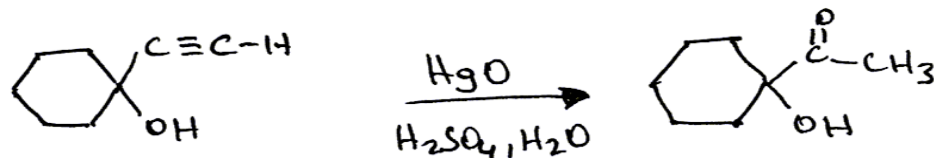
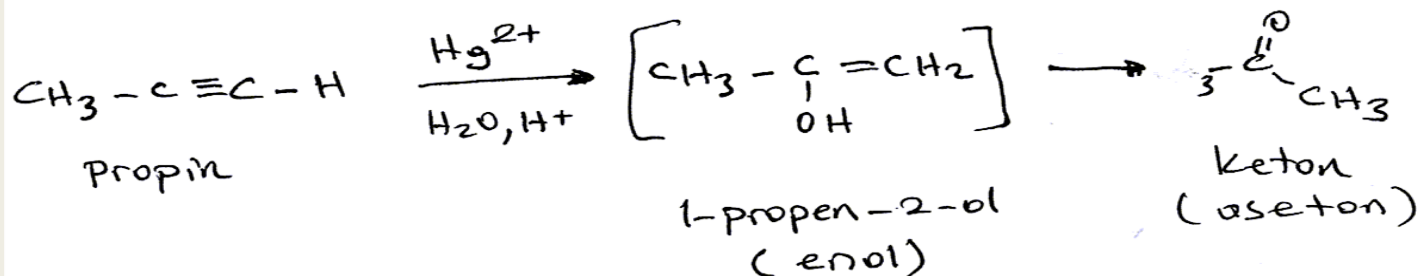
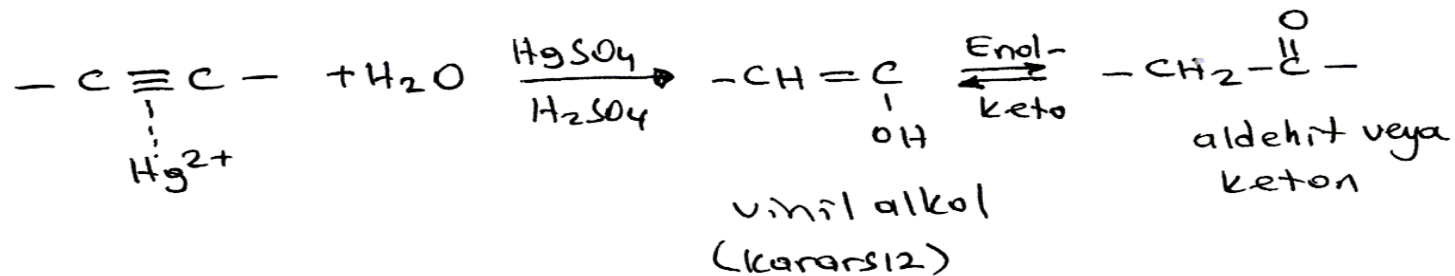


3.16. Alkinlere HCN ve H₂O Katılması

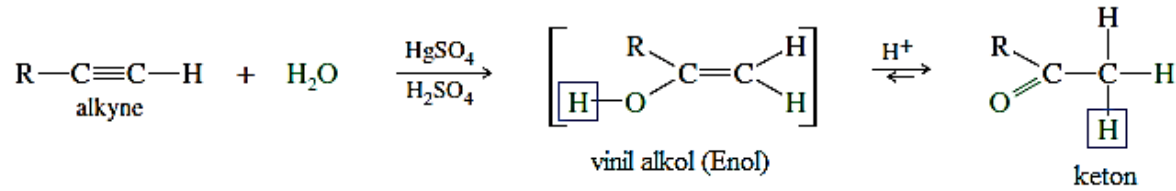
Alkenlere katılmayan çeşitli basit moleküller alkinlerin uçlu bağına katılabilir.



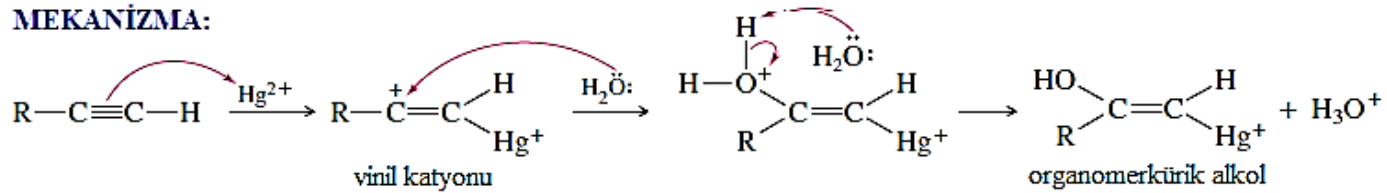
Asetilene asitli ortamda ve HgSO_4 katalizör ortamında su katılmasında keto $\rightleftharpoons$ enol denge ürünleri oluşur.



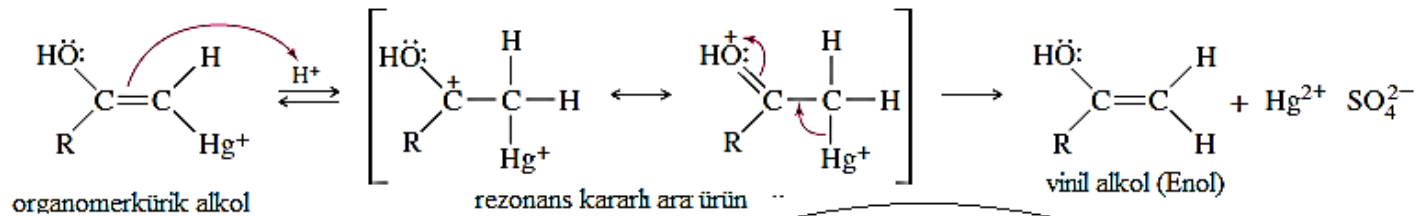
**Alkinlerin Aldehit ve ketonlara hidrasyonu: Asidik ortamda civa katalizli su katılması
(Enol-Keto Tautomerleşmesi)**



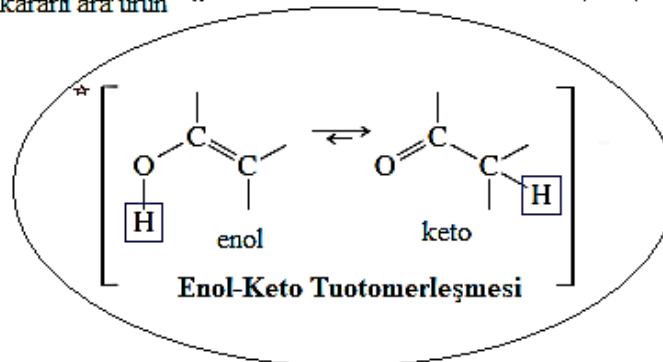
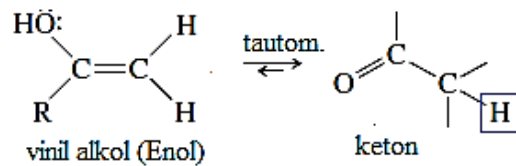
MEKANİZMA:



Asidik ortamda, organomerkürük alkoldeki civa ile hidrojen yer değiştirerek enol olarak adlandırılan vinil alkol oluşur.



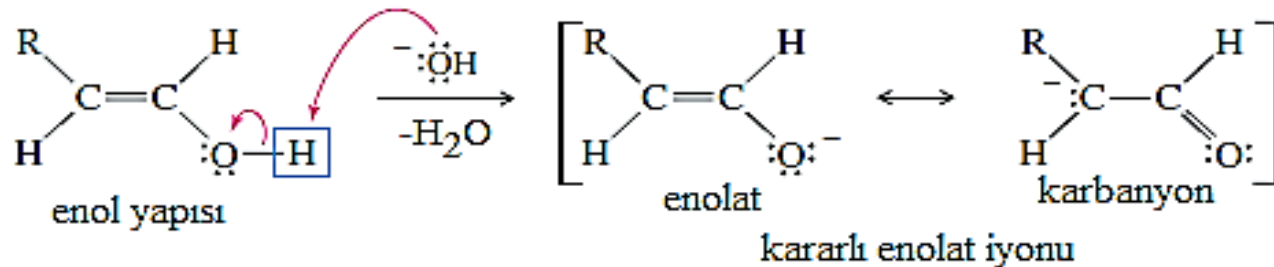
vinil alkol, daha kararlı olan ketona tautomerleşir.*



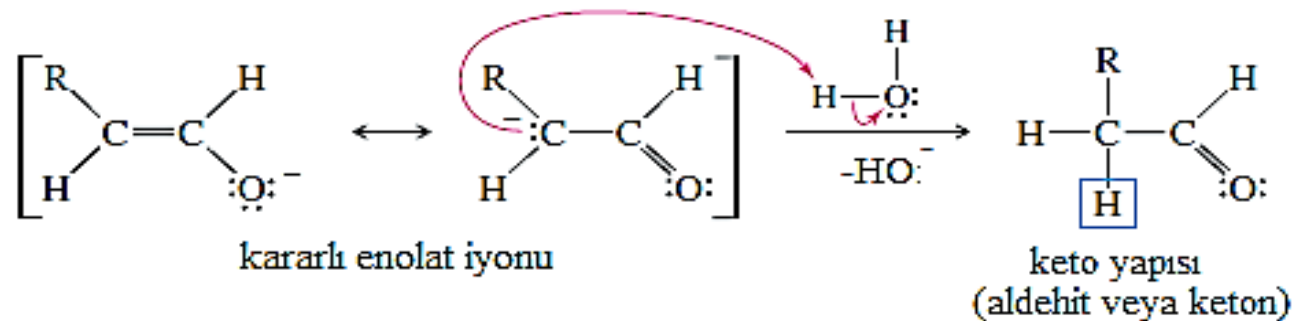
Baz Katalizli Keto-Enol Tautomerleşmesi

Bazik ortamda, baz enoldeki protonu koparır, oluşan karbanyonun rezonansı ile kararlılık kazanır ve enolat iyonu sudan proton alarak, keto yapısı (aldehit veya keton) oluşur yerleştirilir.

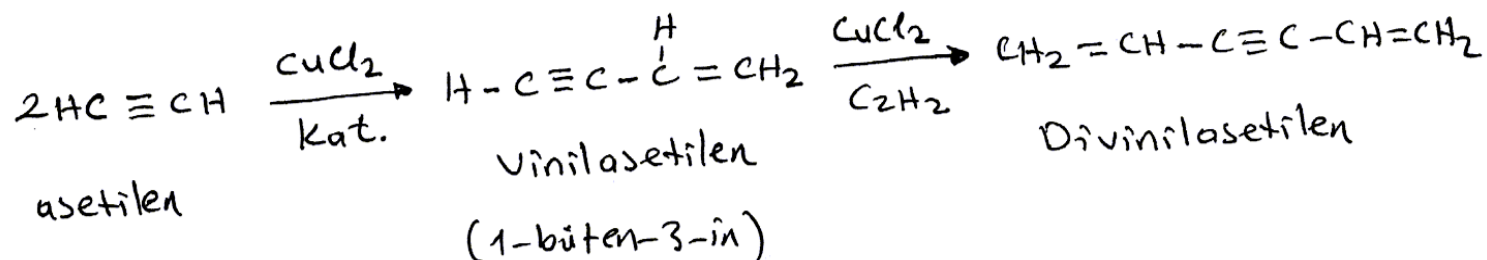
1.Basamak: Bazın enol hidrojenini alması (asit-baz reaksiyonu)



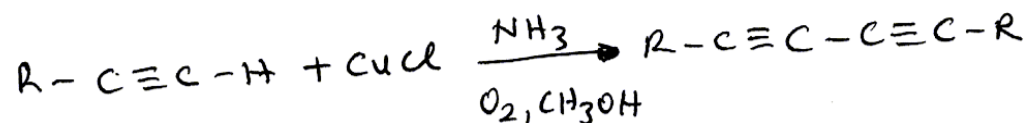
2.Basamak: Enolat iyonunun sudan proton alması (asit-baz reaksiyonu)



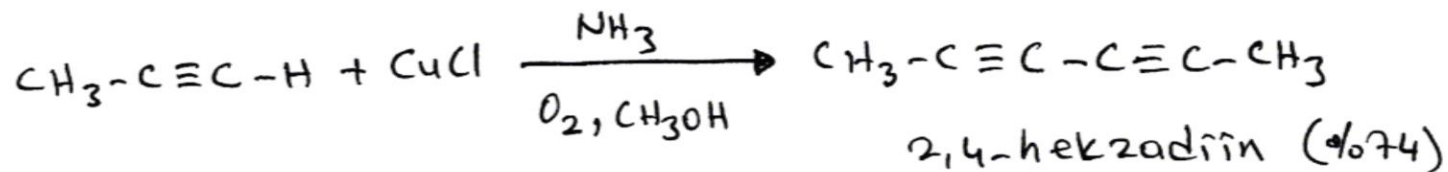
3.17. Alkinlerin dimerleşmesi



ve alkinlerin dimerleşme reaksiyonu :

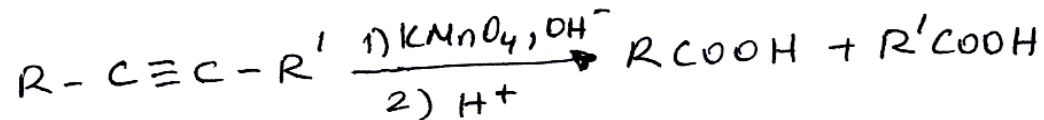
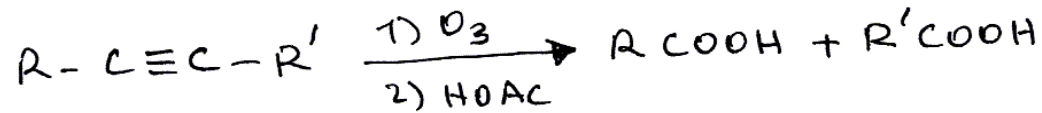


Örnek :

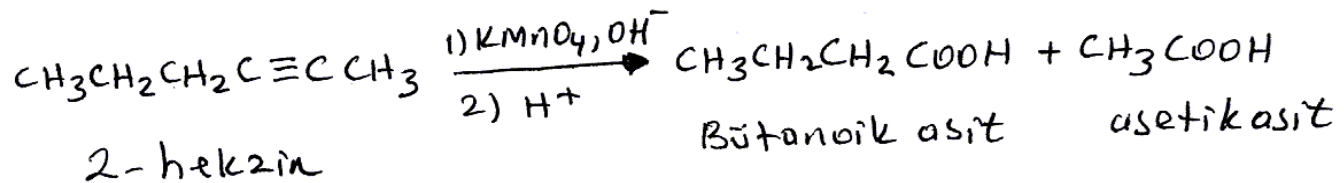
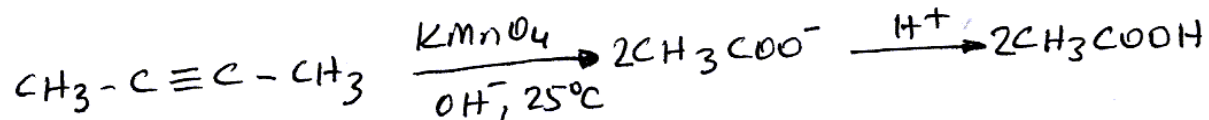


3.18. ALKİNLERİN YÜKSELTGEN BÖLÜNMESİ

Alkinlerin, ozon veya bazı potasyum permanganatla etkileştirilmesi karbon-karbon üçlü bağının kırılmasına sebep olur. oluşan ürünler karboksilik asitlerdir.

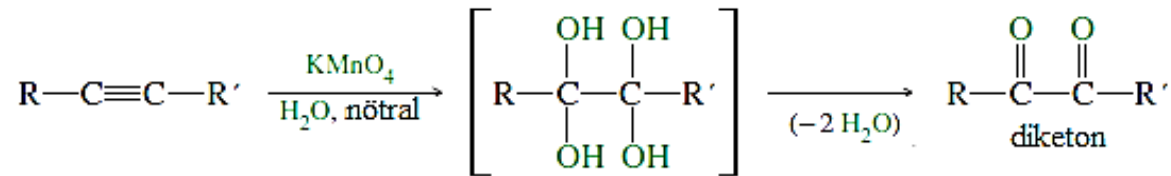


Örnek :

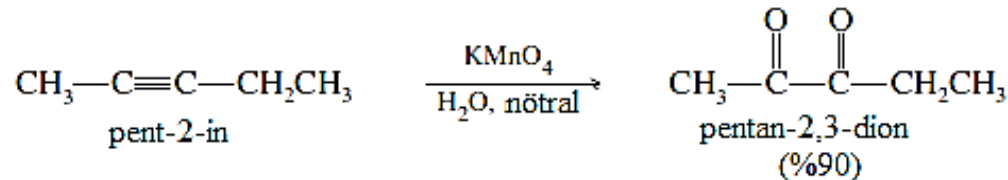


ALKİNLERİN POTASYUM PERMANGANAT İLE YÜKSELTGENMESİ

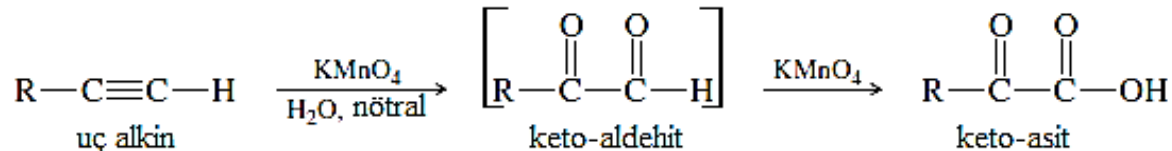
Daha önce alkenlerin, ılıman koşullar altında, potasyum permanganat ile glikollere (bitişik karbon atomlarında iki hidroksil grubu bulunan bileşikler) yükseltgendliğini görmüştük. Bu yükseltgenme, çift bağın her iki ucuna bir hidroksil grubu katılmasını içerir (hidroksilleme). Alkinlerle de, benzer bir reaksiyon meydana gelir. Bir alkin, **nötral** koşullar altında **soğuk**, suyu potasyum permanganatla etkileştirilirse, bir alfa-diketon elde edilir. Bu kavramsal olarak, alkinin iki pi bağının her birini hidroksilleştirmek ve ardından diketon vermek için iki molekül su kaybetmesi anlamına gelir.



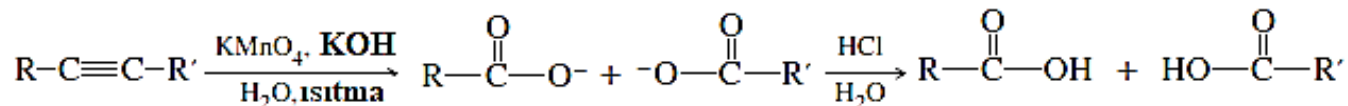
Örneğin, pent-2-in, suyu seyreltik potasyum permanganat ile soğukta, bir diketona yükseltgenir



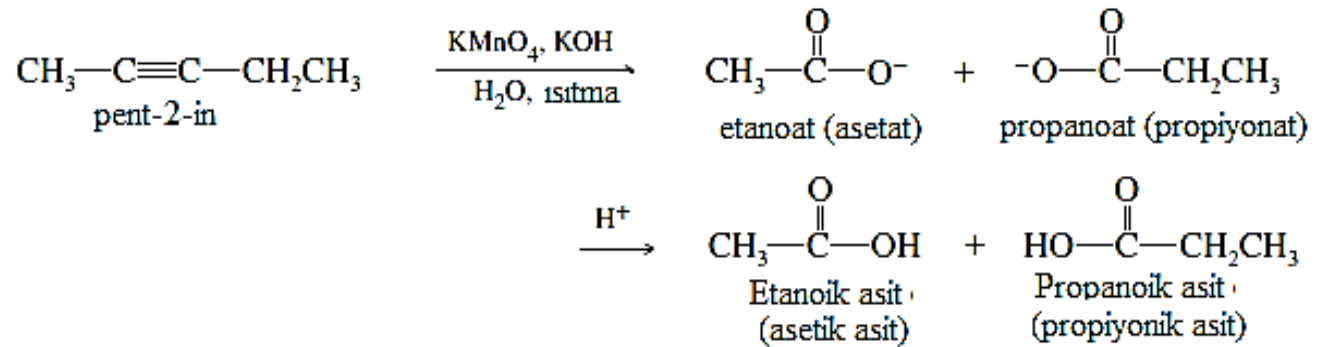
Uç alkinler, ilk basamakta keto-aldehit ara ürünü verir, bu aldehit hızlı bir şekilde asit vermek üzere yükseltgenir



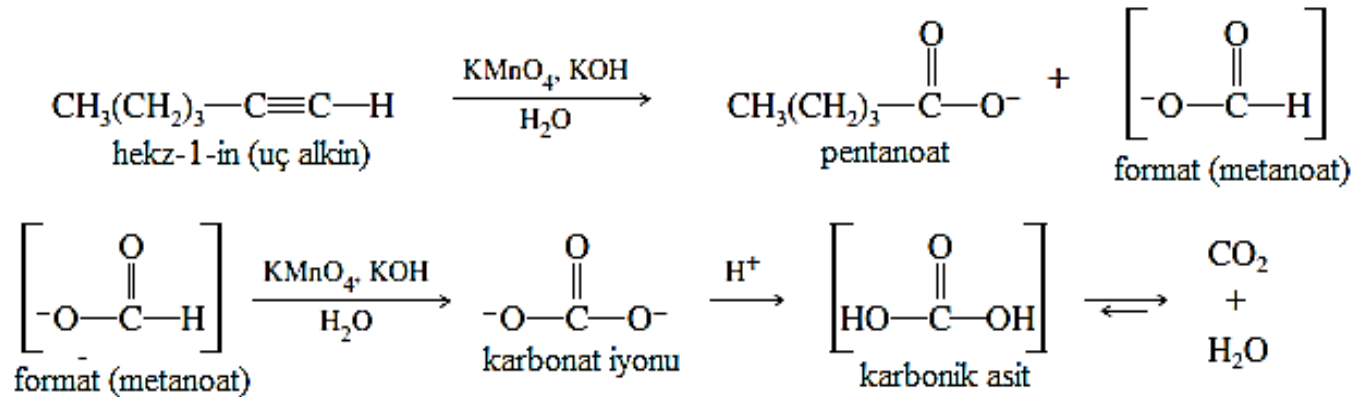
Reaksiyon karışımı sıcak veya çok bazık hale gelirse, diketon yükseltgen bölünmeye uğrar. Ürünler, seyreltik asit eklenerek serbest asitlere dönüştürülebilen karboksilik asitlerin karboksilat tuzlarıdır.



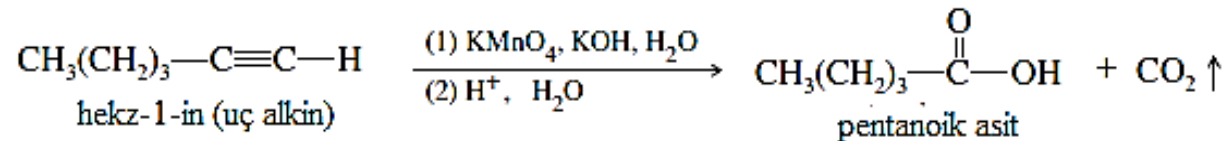
Örneğin, sıcak, bazik permanganat, pent-2-in üçlü bağı aasetat ve propionat iyonları vermek üzere yükseltger. Ortamın asitlendirilmesi sonucunda, bu tuzların asitleri oluşur.



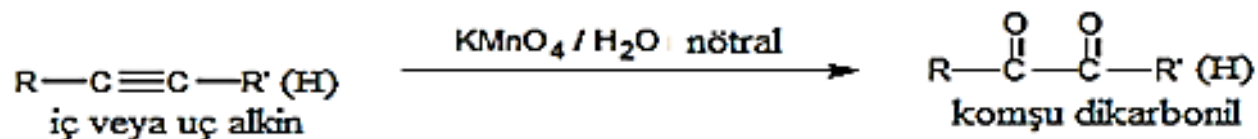
Uç alkinlerin aynı koşullarda yükseltgen bölünmesinde de, benzer şekilde bir karboksilat iyonu ve format iyonu elde edilir. Bu etkin yükseltgen koşullarda format iyonu, protonlandıktan sonra daha ileri bir yükseltgenme ile karbondioksit vermek üzere parçalanır.



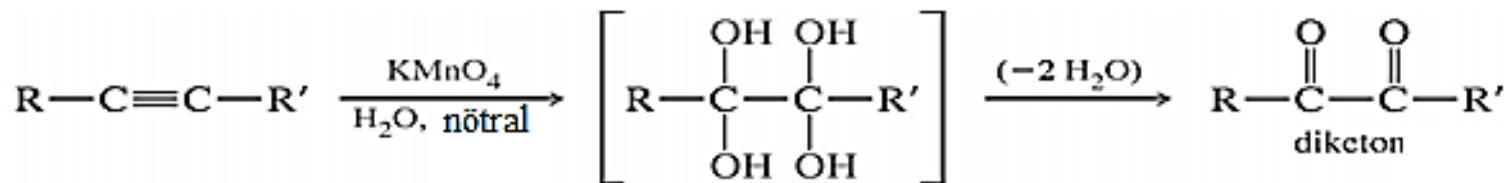
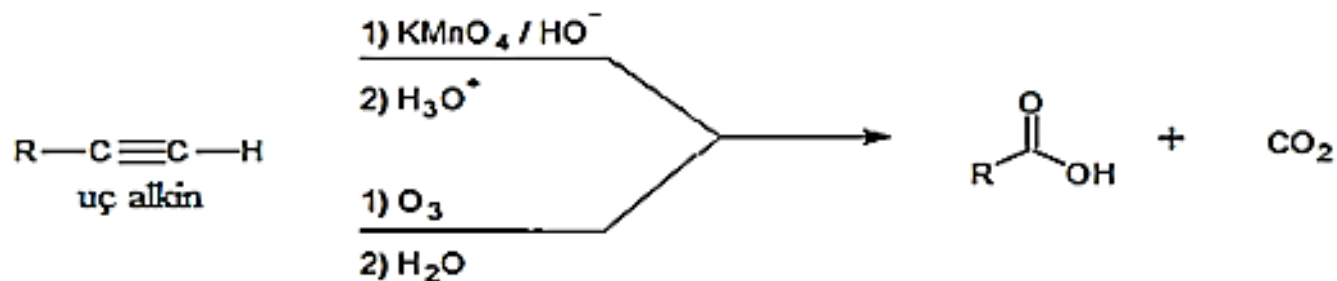
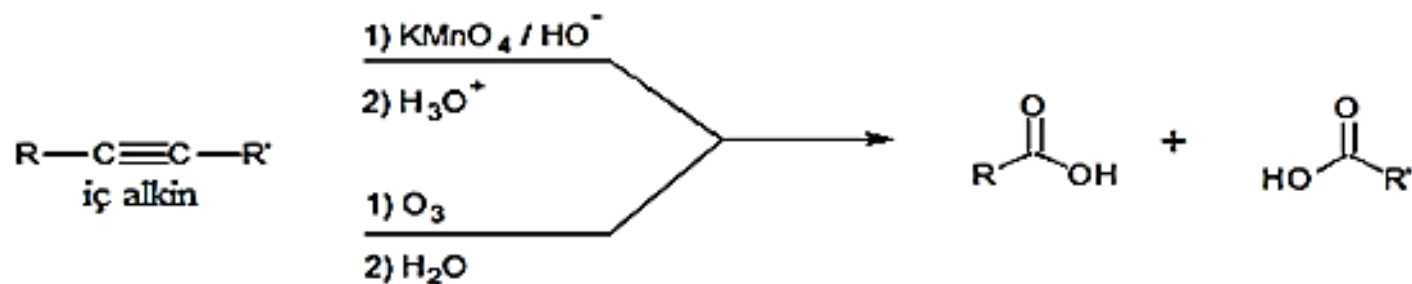
Toplam Reaksiyon:

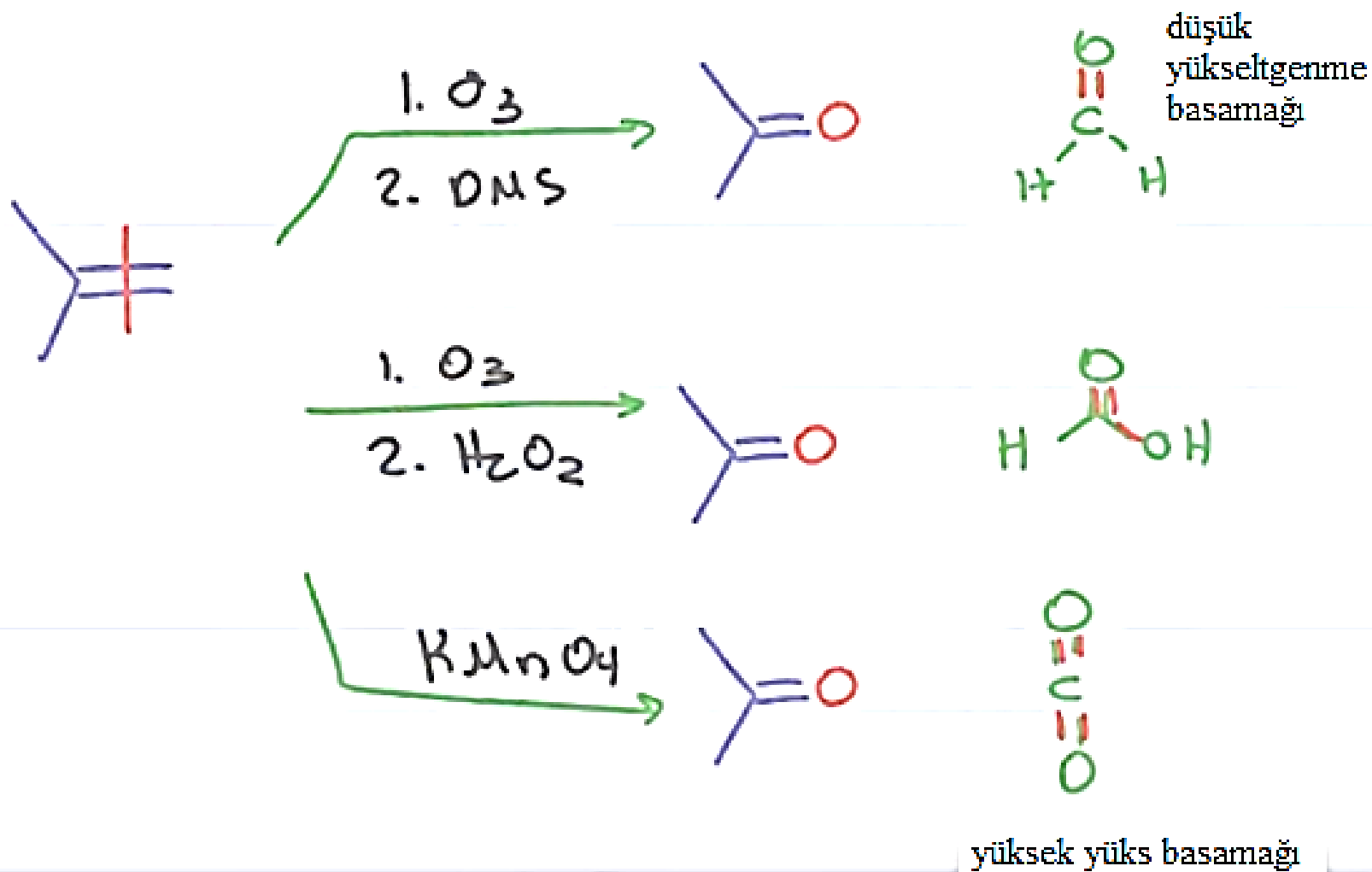


ılıman koşullarda yükseltgenme



Etkin koşullarda yükseltgenme- Yükseltgen bölünme





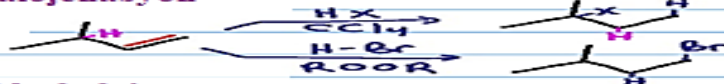
ALKEN REAKSİYONLARI - ÖZET

Hidrojenasyon katalitik indirgenme



Sin Katılma

Halojenasyon



Mark, C+, H-kayması

X = Cl, Br, I

ROOR = peroksitler

Anti - Mark

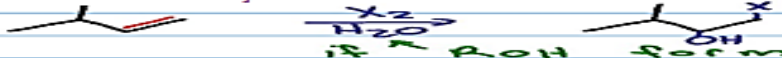
Hidrohlojenasyon



Anti-katılma

X = Cl, Br

Halohidrin oluşumu



Anti, OH = Mark

C+ yok X = Cl, Br

ether

Asit katalizli hidrasyon



Mark, H-shift, C+

H+ / H2O veya H2O+

alkol kullanılırsa eter oluşur

Oksimerkürasyon - İndirgenme



Mark, H-kayması yok

Anti

Alkoksimerkürasyon - İndirgenme



Mark, H-kayması yok

Anti

Hidroborasyon - Yükseltgenme



Anti - Mark

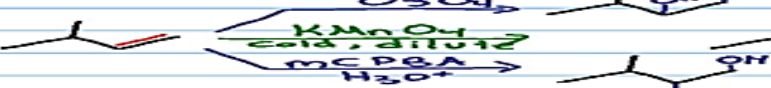
Epoksidasyon



sin

MCPBA = Mono Kloro Per Benzoik Asit

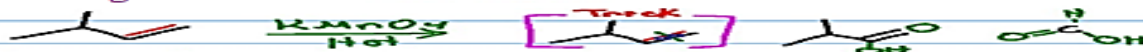
Dihidroksilleme



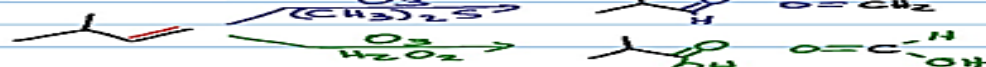
sin

Anti

Yükseltgen Bölünme



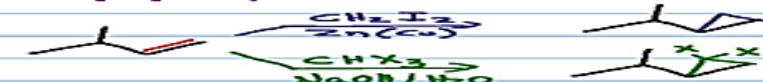
Ozonoliz



R-C → aldehit

R-C → karboksilik asit

Siklopropanasyon



Simmons-Smith reaksiyon

Notlar:

Syn = sin katılma

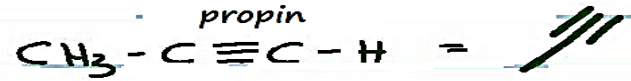
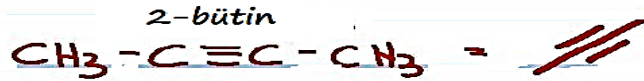
Mark = Markovnikov

C+ = karbokasyon ara ürünü

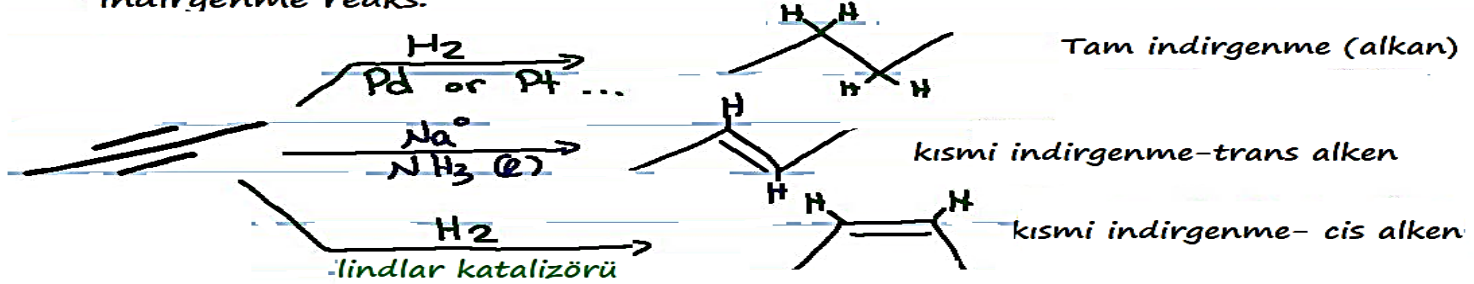
Anti - Anti - katılma

Anti - Mark = anti - Markovnikov

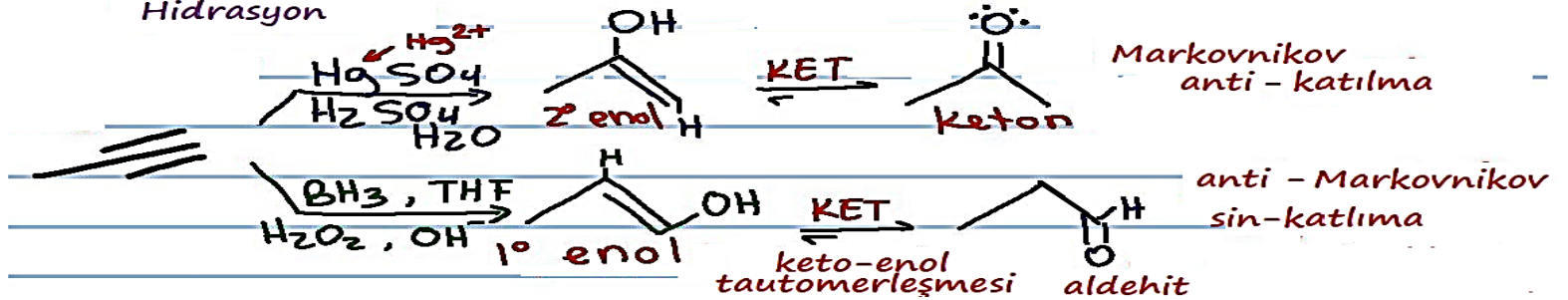
ALKİNLER -ÖZET



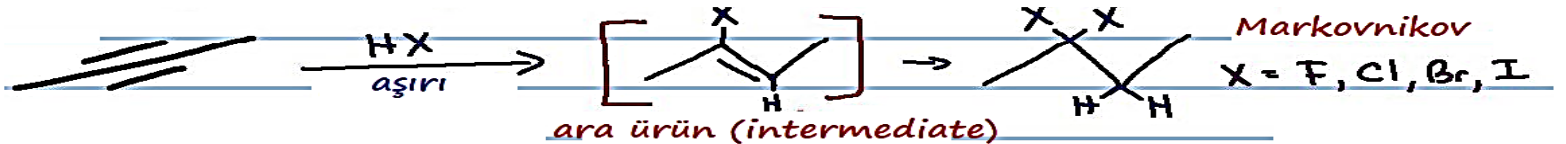
indirgenme reaks.



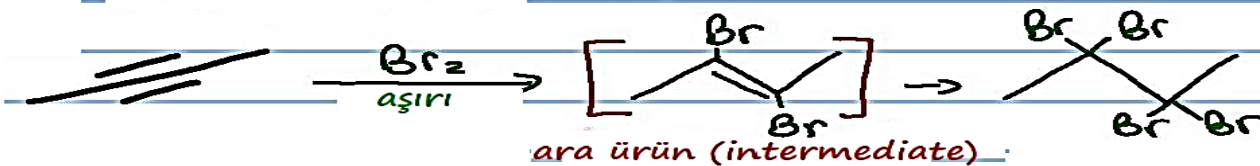
Hidrasyon



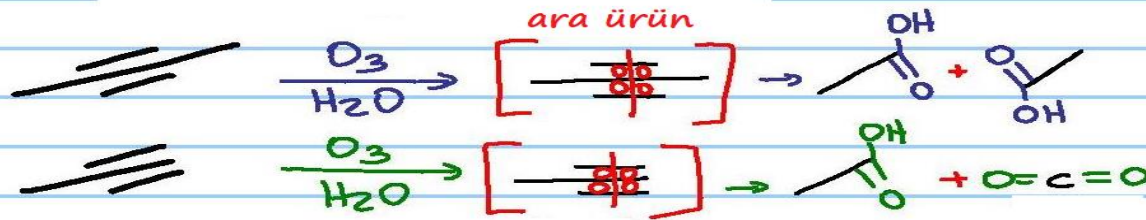
hidrohalojenasyon (HX katılması)



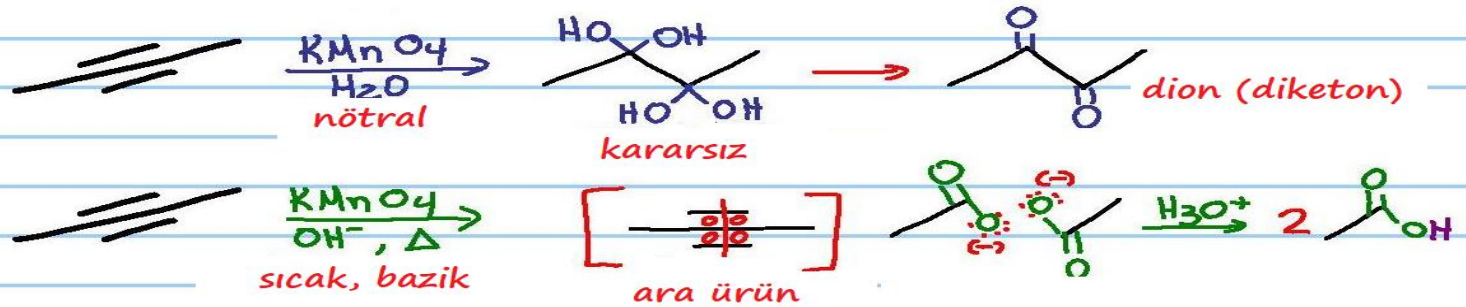
Halojenasyon (halojen katılması)



Ozonoliz (Ozonlama) - ozon ile yükseltgenme



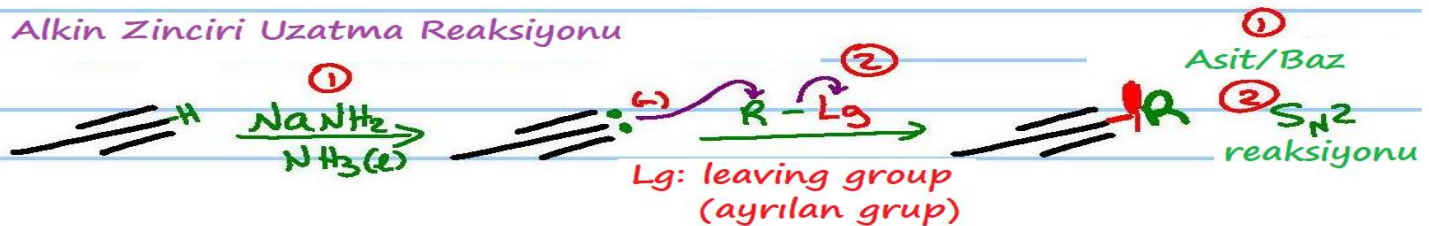
Permanganat Yükseltgenmesi



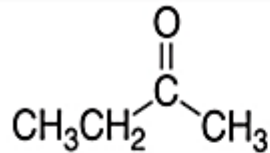
Alkin Oluşumu



Alkin Zinciri Uzatma Reaksiyonu



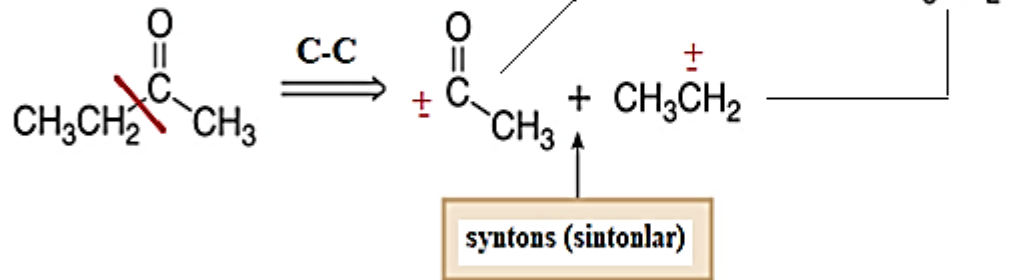
Alkinlerin Retrosentetik Analizi:



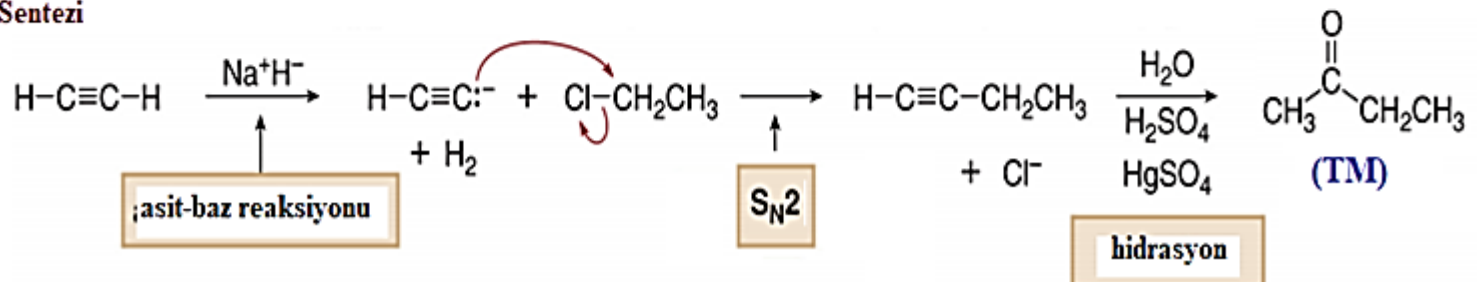
Hedef molekül
(Target Molekül)
(TM)

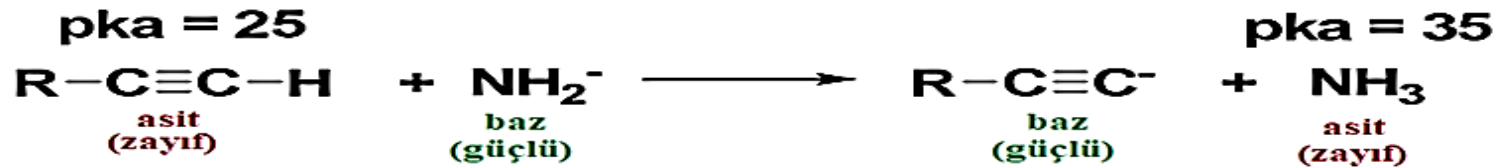
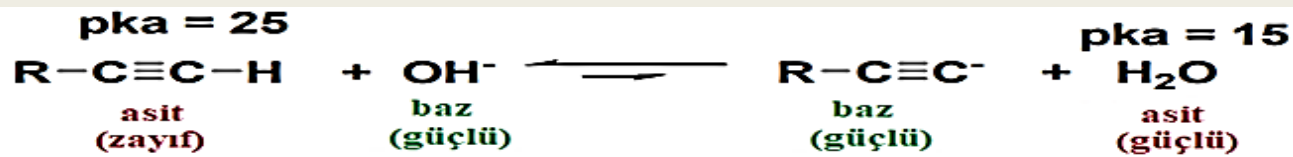
Soru: Verilen TM bileşiğinin retrosentezini tasarlayınız ve uygun sentezini gerçekleştiriniz.

• **Retro-Analiz** (geriye doğru sentez)



• **Sentezi**





PROBLEM

Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız, oluşan ürünleri adlandırınız. Reaksiyon vermiyorsa R.v diye belirtiniz.

- propin + HCl (aşırı) $\longrightarrow$?
- 1-penten + Br₂ $\longrightarrow$ $\xrightarrow[\text{alkol}]{\text{KOH}}$?
- 1-bütin + H₂O $\xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{H}^+}$?
- 1-pentin $\xrightarrow[\text{SIVIL NH}_3]{\text{NH}_2}$? $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}}$?

PROBLEM

Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız, oluşan ürünleri adlandırınız. Reaksiyon vermiyorsa R.v diye belirtiniz.

- propin + HCl (aşırı) $\longrightarrow$?
- 1-penten + Br₂ $\longrightarrow$ $\xrightarrow[\text{alkol}]{\text{KOH}}$?
- 1-bütin + H₂O $\xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{H}^+}$?
- 1-pentin $\xrightarrow[\text{SIVIL NH}_3]{\text{NH}_2}$? $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}}$?

BÖLÜM SONU