

Bölüm 6: Konjüğe Sistemler

- Konjüğe sistemlerin tanıtımı, allilik yer değiştirme, ve allil radikali,
- Allil katyonu, alkadienler ve doymamışlığı fazla olan hidrokarbonlar
- Kinetik ve termodinamik kontrollü reaksiyonlar
- 1,3-bütadienler; elektron delokalizasyonu, konjüğe dienlerin kararlılığı,
- 1,2- ve 1,4- katılma reaksiyonları
- Diels-Alder reaksiyonu: 1,4-siklokatılma reaksiyonu
- α , β -doymamış karbonil bileşiklerine 1,4- katılması

DİENLERİN SINIFLANDIRILMASI



► izole dien

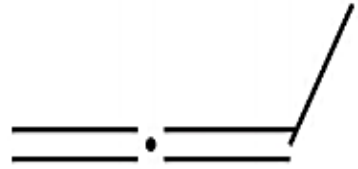


► konjüge dien

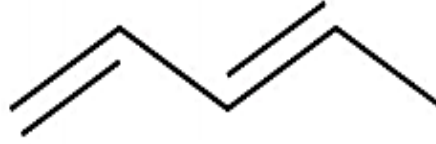


► kümüle dien

- Dienlerdeki ikili bağların yeri için üç farklı durum vardır:



Kümüle

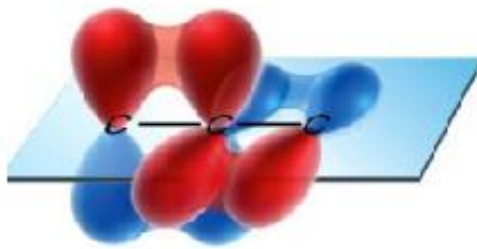


Konjüge

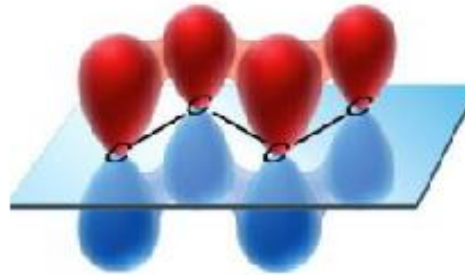


İzole

- Kümüle -pi bağları bitişik
- Konjüge -pi bağları tek bağ ile birbirinden ayrılmıştır
- İzole -pi bağları birbirinden uzakta bulunur, aralarında bir veya birden fazla tek bağlar vardır



Kümüle



Konjüge

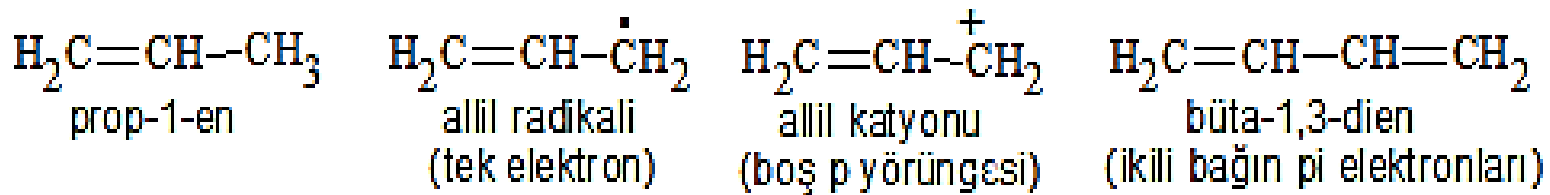


İzole

6.1 GİRİŞ

Daha önceki bölümde (Bölüm 5), alken ve alkinler gibi doymamış bileşiklerde pi bağının ne kadar önemli olduğunu görmüştük. Bu bölümde ise, ikili bağa komşu atomdaki p yörüngesini taşıyan türleri ele alacağız.

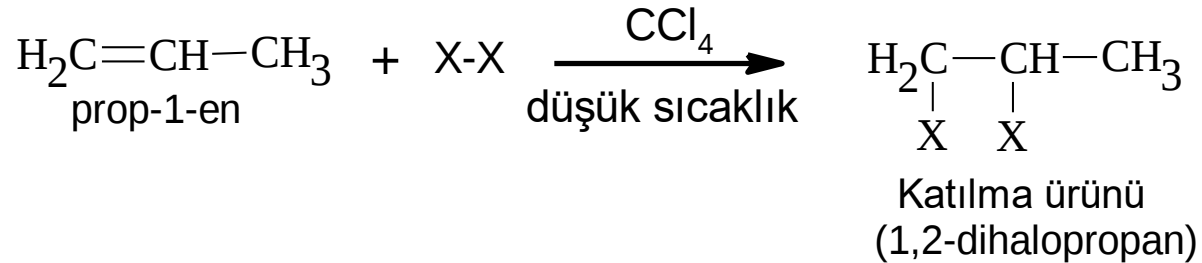
p yörüngesi:



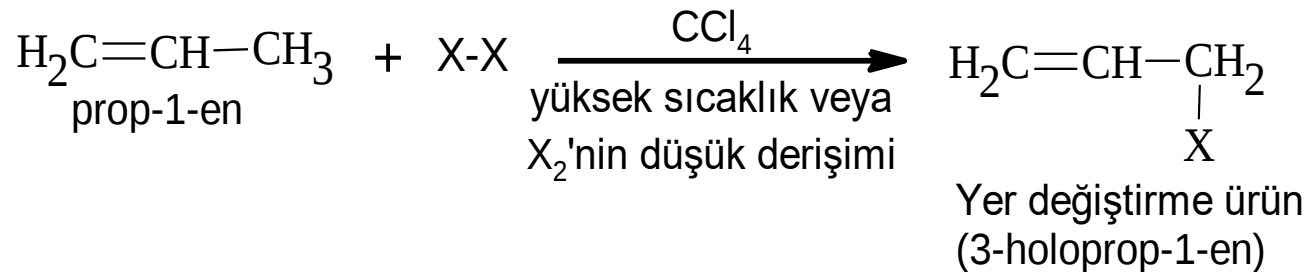
İkili bağa komşu bir atomda bir p yörüngesine sahip sistemler-delokalize (dağılmış) pi elektronlu moleküller - **doymamış konjüge sistemler** olarak adlandırılır. Konjügasyon, bu sistemlere değişik özellikler verir. Örneğin, konjüge durumdaki iyon, radikal veya moleküller, konjüge olmayanlara göre daha kararlı olur.

6.2 Allilik Yer Değiştirme ve Allil Radikali

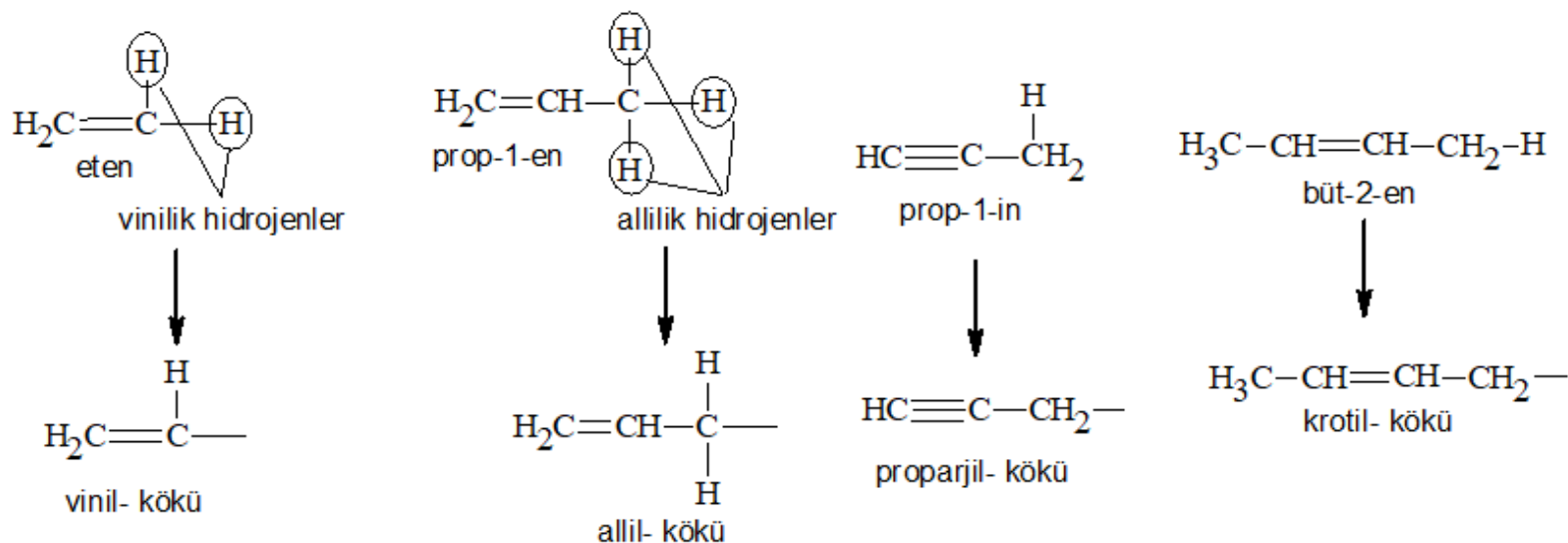
Propene halojen katılmasında aşağıdaki koşullarda 1,2-dihalopropan oluşur:



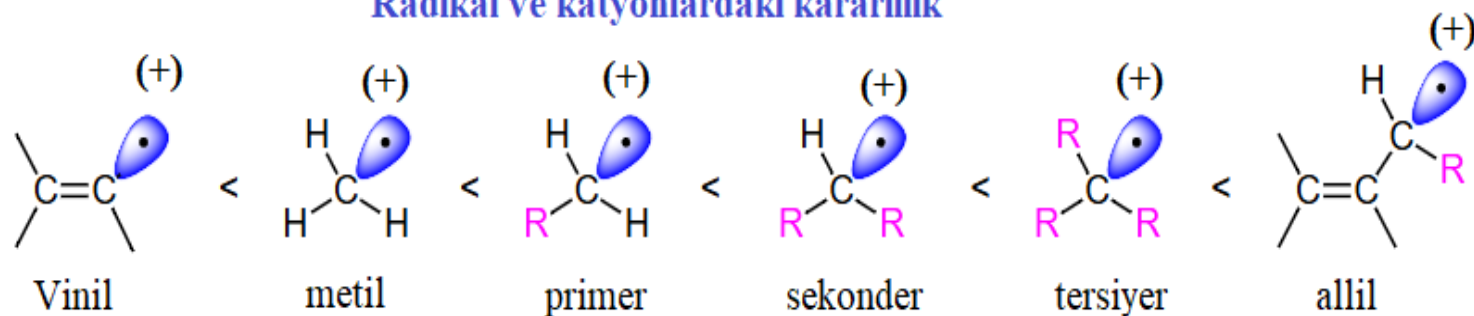
Aynı reaksiyon çok yüksek sıcaklıklarda yapıldığında, katılma reaksiyonu yerine, yer değiştirme olur (Bkz. Bölüm 5. Alken ve Alkinler)



KÖKLER (HATIRLATMA)



Radikal ve katyonlardaki kararlılık

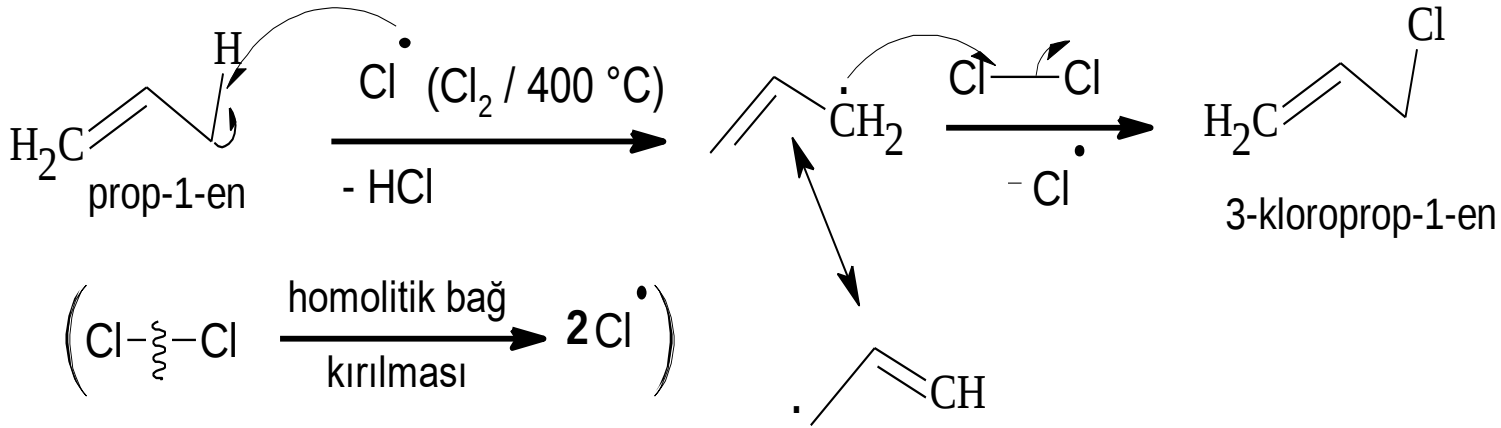


kararlılık →

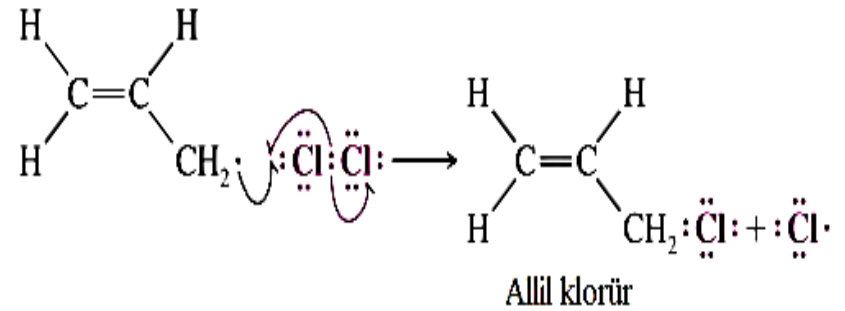
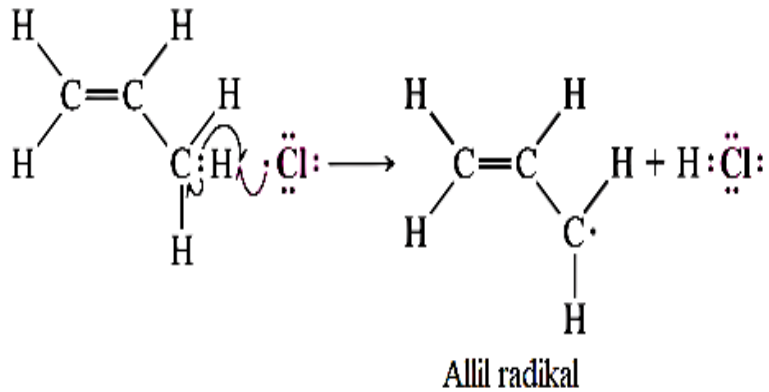
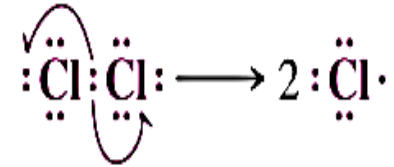
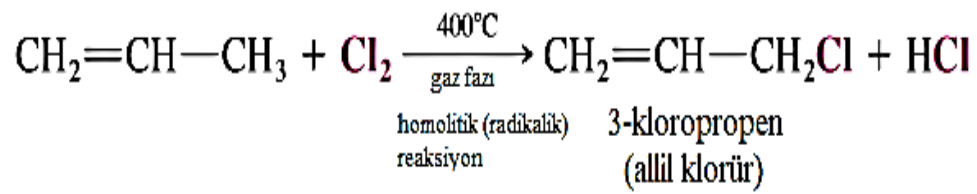
NOT: Yukarıdaki yapılarda, tek elektronlu gösterimler, radikali; tek elektronlar yerine (+) olduğunda ise katyonları göstermektedir. Aynı formülleri iki kez yazmamak için tek bir yapı üzerinde iki tür de gösterilmiştir.

6.2.1 Allilik Klorlama (Yüksek Sıcaklıkta)

Prop-1-en ile klor 400 °C'de (Gaz fazı) reaksiyona girdiğinde «Allilik Yer Değiştirme Reaksiyonu» gerçekleşir. Allil klorürün sentezi için kullanılan bu yöntem «Shell Prosesi» olarak bilinir.

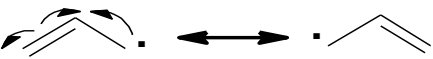


İlk basamakta, zincir başlama, sıcaklığın etkisiyle klor molekülünün homolitik bağ kırılması gerçekleşir. Oluşan klor radikalleri ikinci basamakta propenin metil grubundan bir protonu koparır (baz görevi) En son basamakta, protonun ayrılmasıyla oluşan propen radikal iyonu klor molekülünü homolitik olarak parçalar ve ürün oluşur. Reaksiyon sonunda açığa çıkan, klor radikalleri ilk zincir basamağının yinelenmesini sağlar, ortamdaki klor molekülü tükenene dek bu basamaklar devam eder.. (Ayrıca, bkz.Bölüm 5).



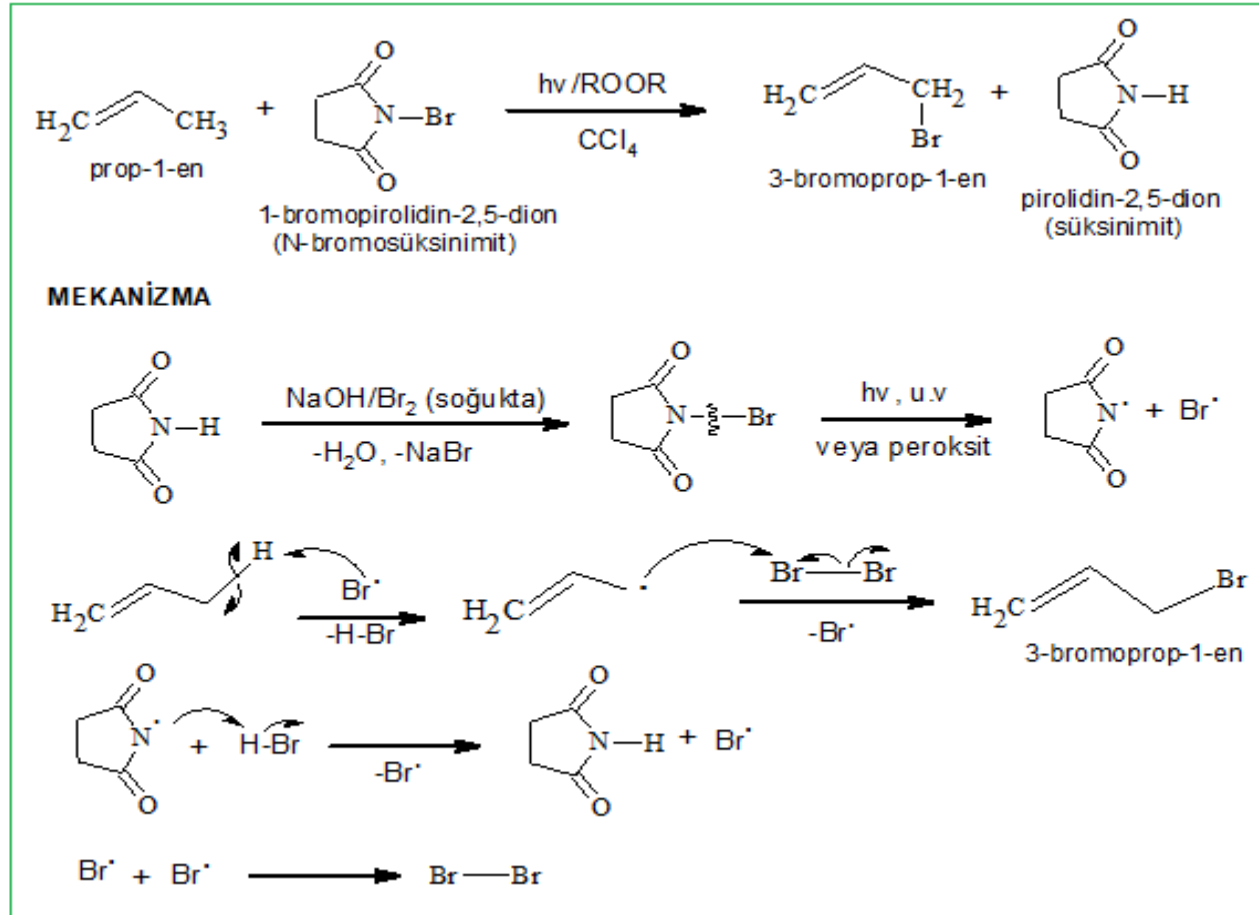
SERBEST RADİKALLERİN KARARLILIĞI-ENTALPİ İLİŞKİSİ

Bir C-H bağının homolitik olarak kolay kırılması, vinilik, 1°, 2°, 3° ve allilik serbest radikal sırasını takip eder. Bunu, aşağıdaki çizelgeden entalpi değişimlerinden görebiliriz:

Radikal kaynağı	Oluşan radikaller	ΔH (kJ mol ⁻¹)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$ prop-1-en	$\xrightarrow{-\text{H}^\bullet}$  allil radikalinin mezomeri yapıları	360
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ 2-metilpropan (t-bütan)	$\xrightarrow{-\text{H}^\bullet}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \end{array}$ 2-metilpropil (t-bütil, 3°)	380
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$ H propan	$\xrightarrow{-\text{H}^\bullet}$ $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ prop-2-il (i-propil, 2°)	395
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ H propan	$\xrightarrow{-\text{H}^\bullet}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ prop-1-il (n-propil, 1°)	410
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ H eten	$\xrightarrow{-\text{H}^\bullet}$ $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$ etenil (vinil)	452

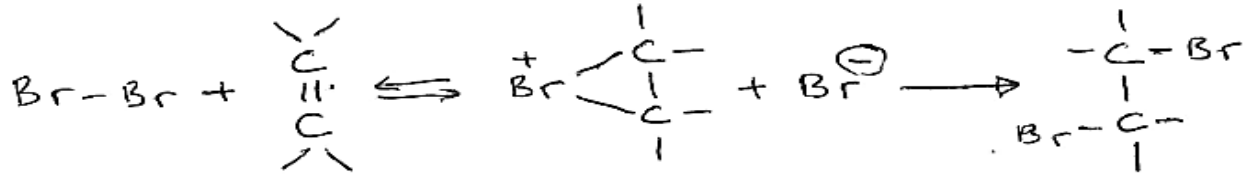
6.2.2 N-Bromosüksinimit (NBS) ile Allilik Bromlama

Alken ve dienler, peroksit veya u.v ışını ile NBS içeren CCl_4 ortamında, allilik radikali üzerinden brom katılmasına uğrar. NBS'nin görevi, ortamdaki brom derişimini kontrol etmektir (Reaksiyonda açığa çıkan brom radikallerinin eşleşmesi ile tekrar brom molekölü oluşur). Örneğin, propen yukarıda belirtilen koşullarda, 3-bromoprop-1-en (allilbromür) verir:



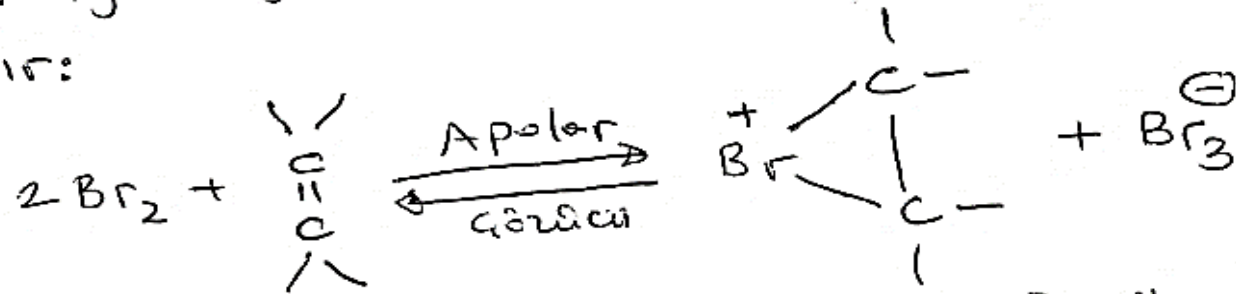
Reaksiyon az miktarda, brom radikalinin oluşumuyla başlar (NBS'deki N-Br bağının homolitik bölünmesiyle) Reaksiyonun gelişim basamakları alilik klorlama ile aynıdır. NBS, karbontetraklorürde hemen hemen hiç çözünmez, bu da reaksiyon ortamında brom radikallerinin sabit ve düşük derişimde olmasını sağlar.

Niçin düşük derişimli bromun katılma yerine alilik yer değiştirmeyi tercih ettiğini sormalıyız? Bunu anlamak için katılma mekanizmasını hatırlamalıyız.



İlk basamakta brom molekülünün sadece bir atomunun tersinir bir basamakta alkene bağlandığını, diğer brom atomunun ise ikinci basamakta bağlandığını görüyoruz. Eğer brom derişimi düşük olursa, ilk basamakta denge sola kayacaktır. Üstelik bromun iyonu oluştuğu zaman bile, etrafında bromür iyonu bulunma olasılığı düşüktür. Bu iki etken katılmayı yavaşlatır, bu yüzden de alilik yer değiştirme katılmayı yarıdır.

Apolar bir çözücü kullanılması da katılmayı yavaşlatır, ilk basamakta oluşan bromür iyonlarını serbest bırakarak (onu kararlı kılacak) polar molekül bulunmadığı zaman bromür iyonu yedek olarak bir brom molekülünü kullanır:

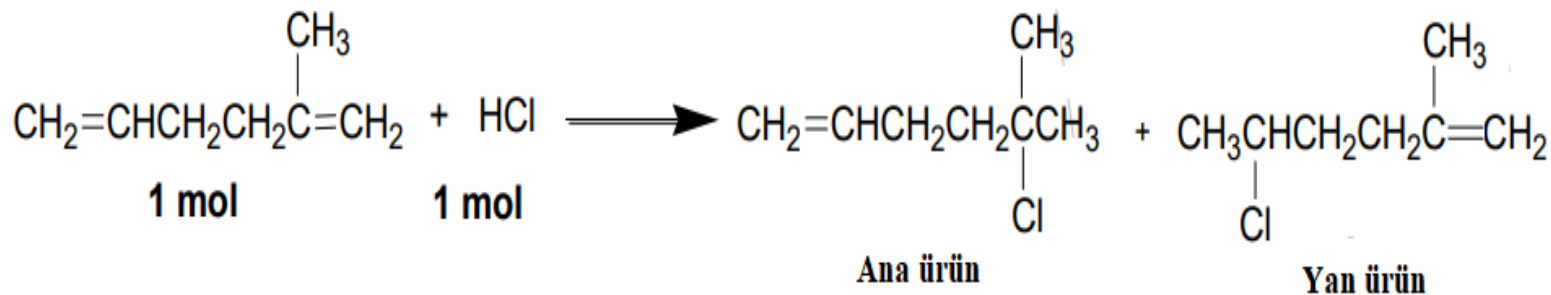
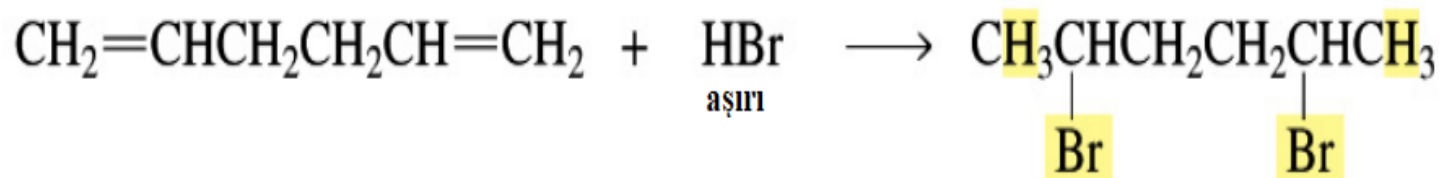


Buna göre, apolar ortamda hız, brona göre ikinci derecedendir ve düşük brom derişimleri katılma hızını yavaşlatmada kesin bir etkiye sahiptir.

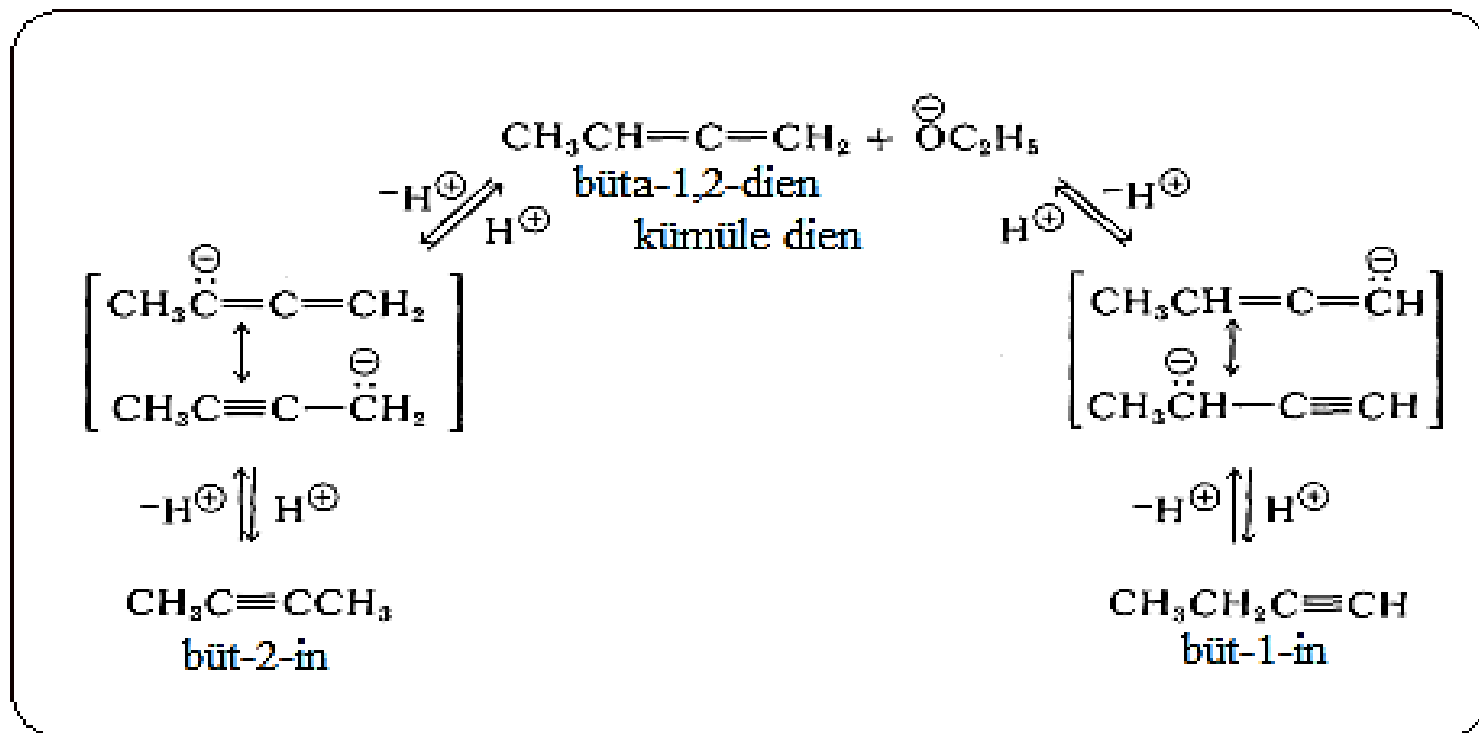
$$h_{12} = k \left[\text{C}=\text{C} \right] [\text{Br}_2]^2$$

izole dienlere elektrofilik katılmalar:

Alkenlerde olduğu gibi Markovnikov kuralı geçerlidir.



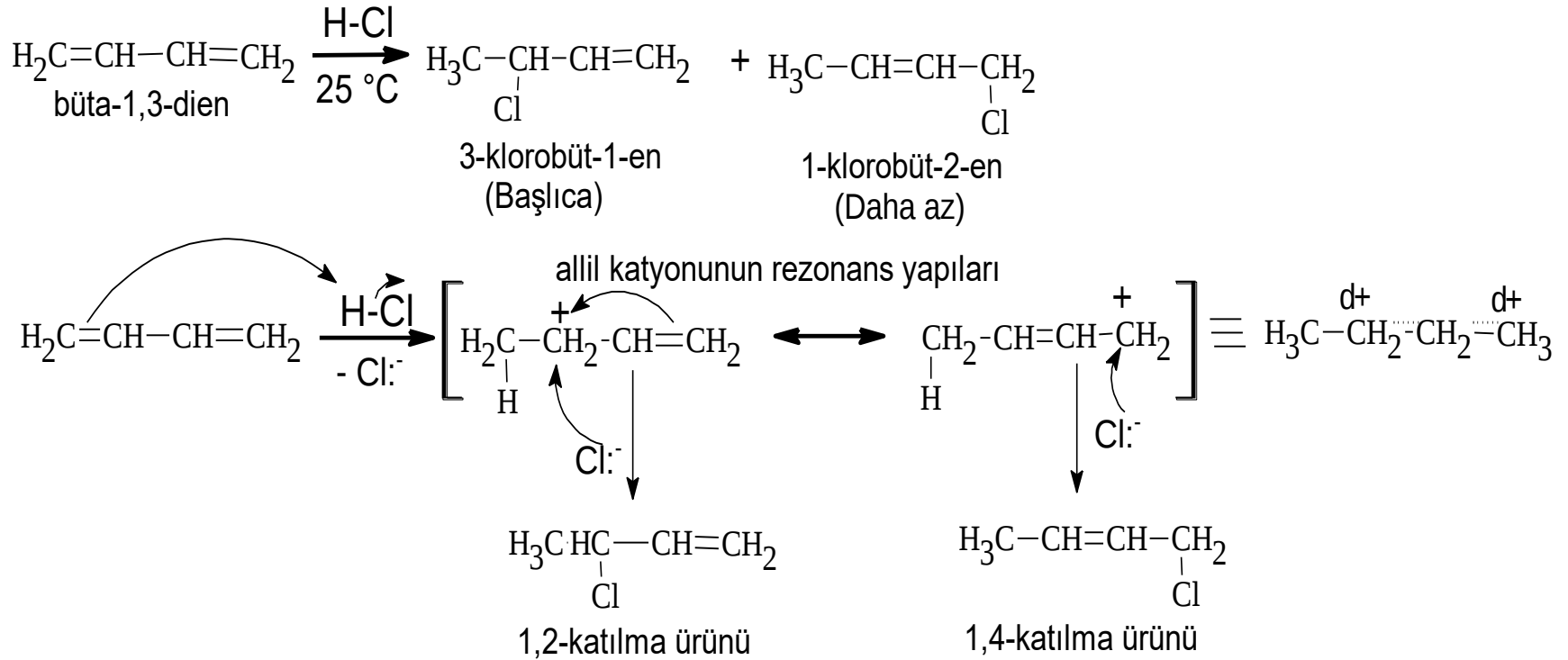
Kümüle dienlere eletrofilik katılmalar



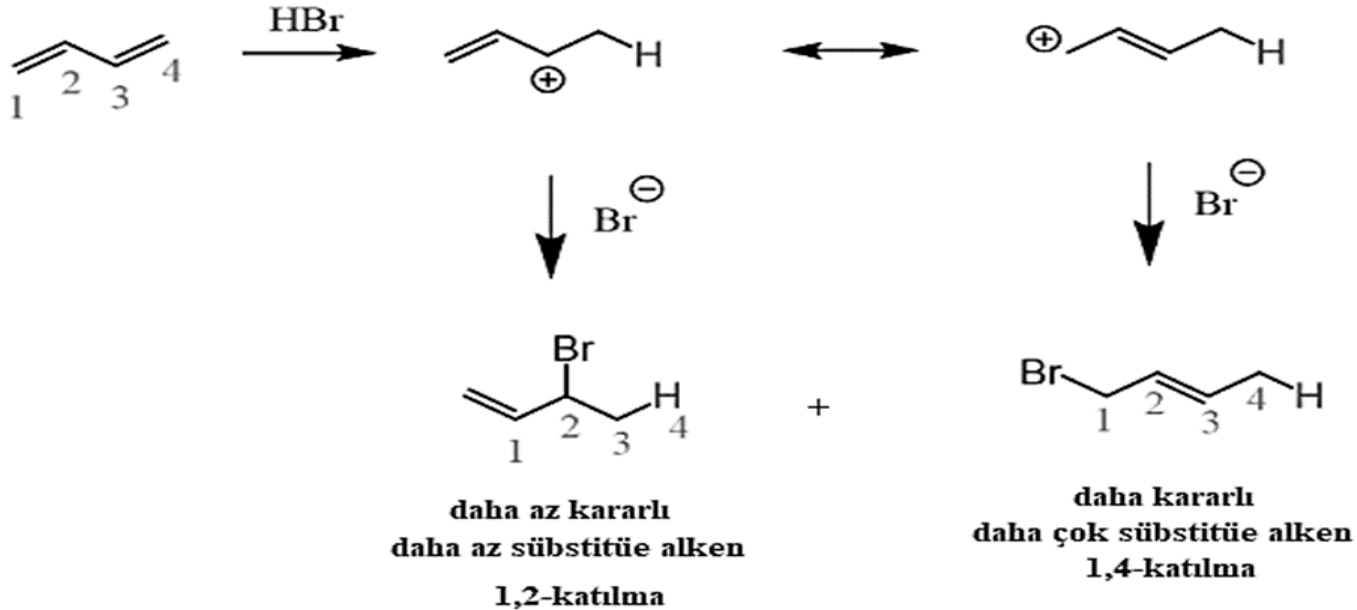
Baz, alkenik protonlardan birisini koparır ve iki farklı karbanyon (hidrokarbon anyonu) oluşur, bu iki anyonun konjügasyonu sonucunda, iki farklı alkin ürünü oluşur.

KONJÜGE DİENLERE KATILMA REAKSİYONLARI

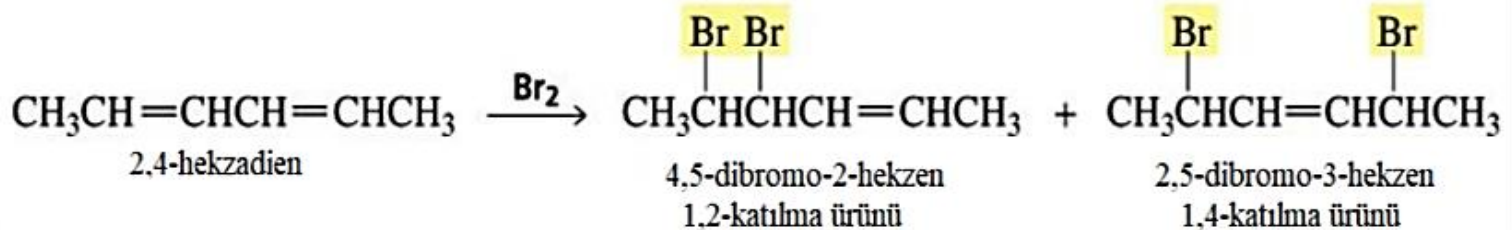
Büta-1,3-diene H-Br katılması: 1,2- ve 1,4- ürün oluşumları



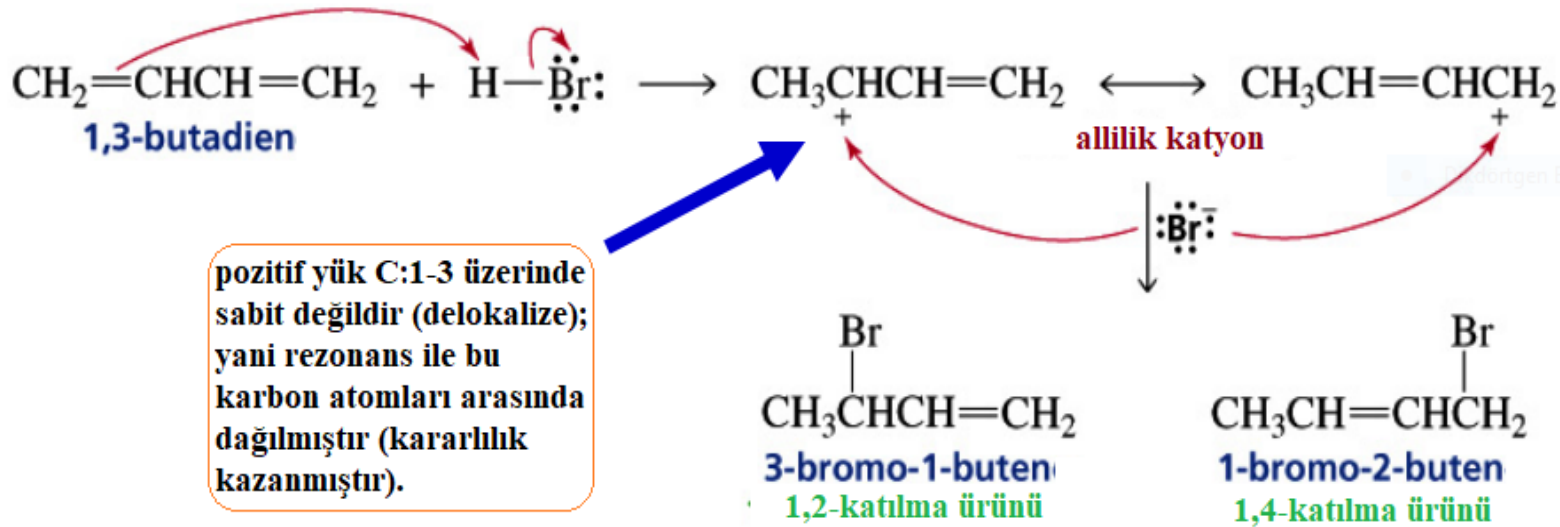
Büta-1,3-diene H-Br katılması: 1,2- ve 1,4- ürün oluşumları



Konjüge dienlere elektrofilik katılmalar:



1,3-bütadiene HBr katılmasının mekanizması:
1,2- ve 1,4- katılmasının sebebi

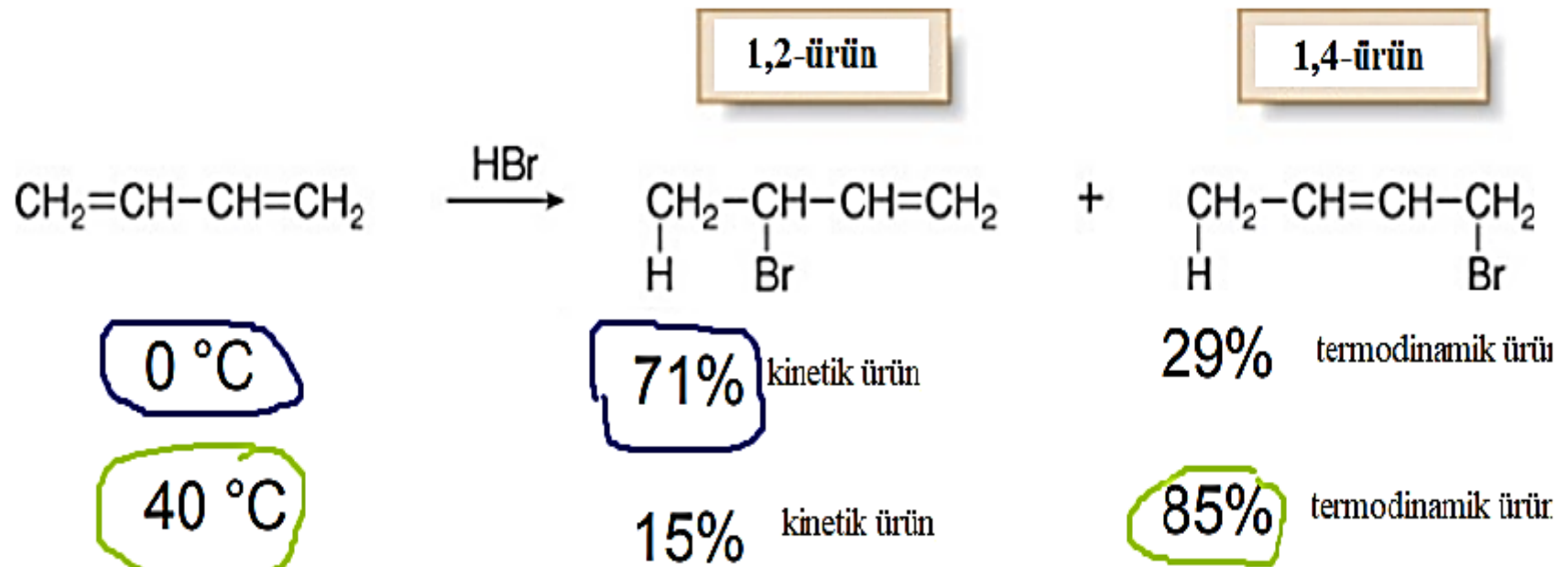


Bir Kimyasal Reaksiyonda, Kinetik ve Termodinamik Kontrol

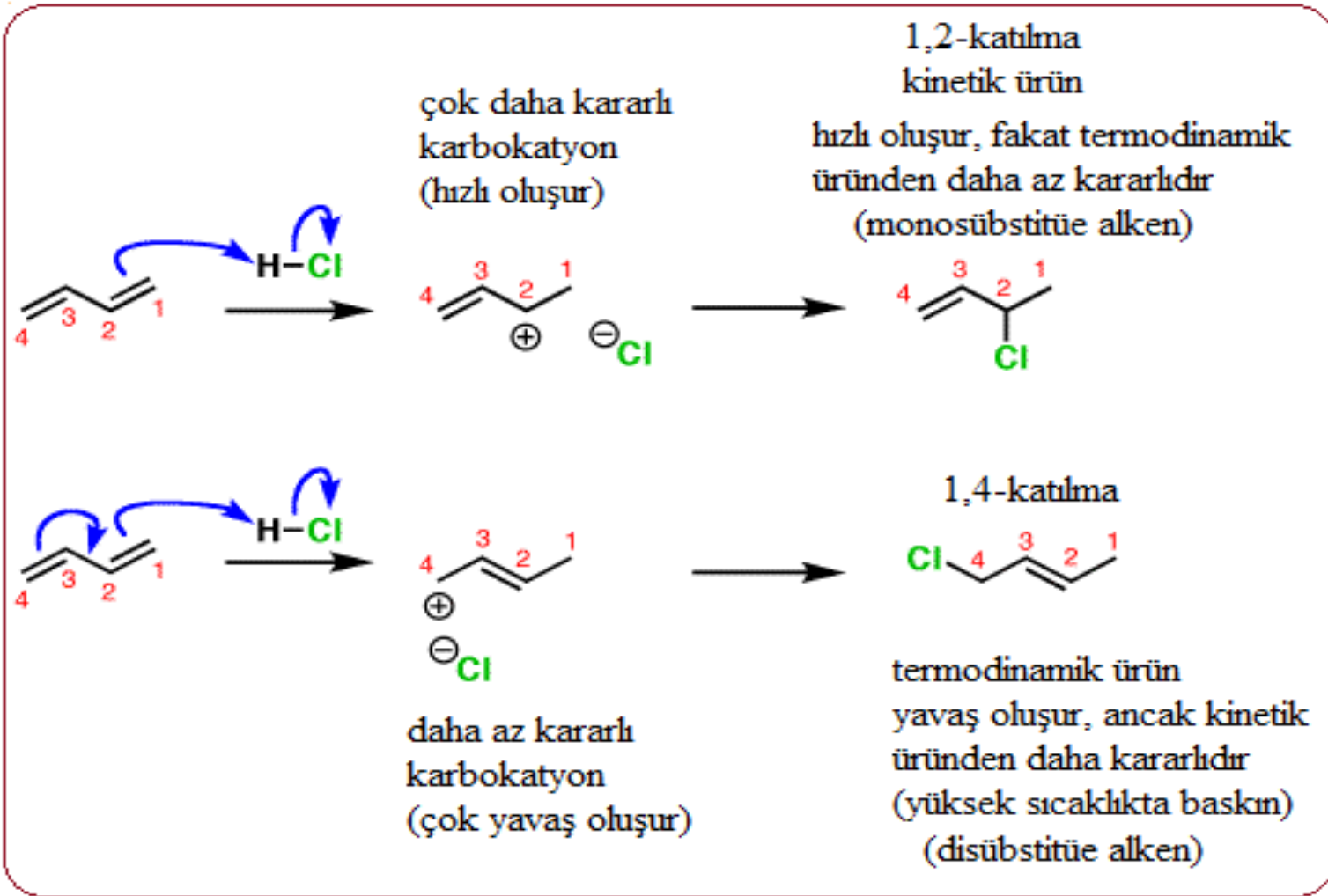
Büta-1,3-diene HBr katılmasında oluşan ürünlerin bağlı miktarı, reaksiyonun yapıldığı sıcaklığı bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda, 1,2- ; daha yüksek sıcaklıklarda ise 1,4-ürün miktarı daha fazla olur. Bromlama ürün karışımı, daha yüksek sıcaklığı getirildiğinde, ortamdaki 1,2-ürünlerinin zamanla 1,4- ürününe dönüştüğü (denge bu ürün lehine kayar) söylenebilir. Kinetik ürün, daha hızlı oluşan ve düşük sıcaklıklarda kararlı olan, termodinamik ürün ise, daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun sürede oluşan daha kararlı olan üründür.

Konjüge dienlere katılmalar: Kinetik ve Termodinamik Ürünler

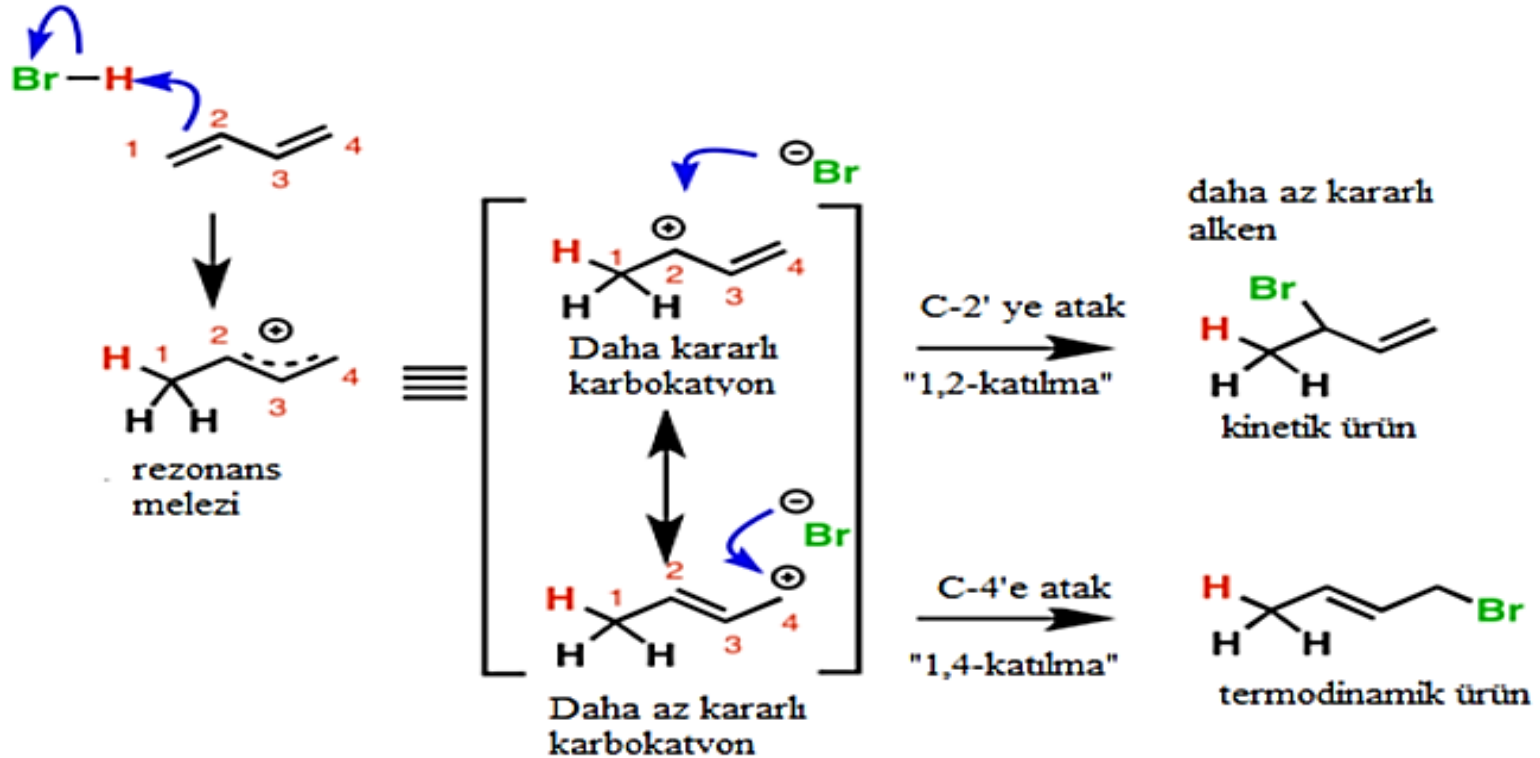
Katılma ürünlerinin miktarı, reaksiyon koşullarına bağlıdır. Düşük sıcaklıkta kinetik ürün, yüksek sıcaklıklarda termodinamik ürün çok oluşur.



Bütadiene H-Cl katılması: 1,2- ve 1,4- katılma mekanizması



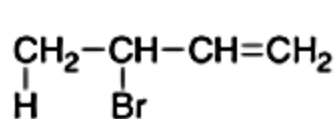
Özet: kuvvetli bir asidin dienlere katılması: 1,2- ve 1,4- katılma



Başlıca ürünün hangisi olacağını, sıcaklık ile kontrol edebiliriz.

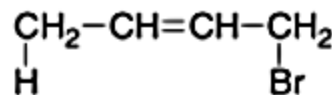
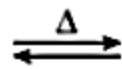
- düşük sıcaklıklarda, reaksiyon tersinmez ve düşük enerjili geçiş basamağı ürünü belirler. Kinetik kontrol
- Yüksek sıcaklıklarda, reaksiyon tersinir ve ürün dağılımını ürünün kararlılığı belirler (daha çok sübstitüe olmuş alken). Bu durum termodinamik kontrol olarak adlandırılır.

1,2-ürün



ana ürün başlıca (düşük sıcaklıkta), hızlı ve kolay oluşur

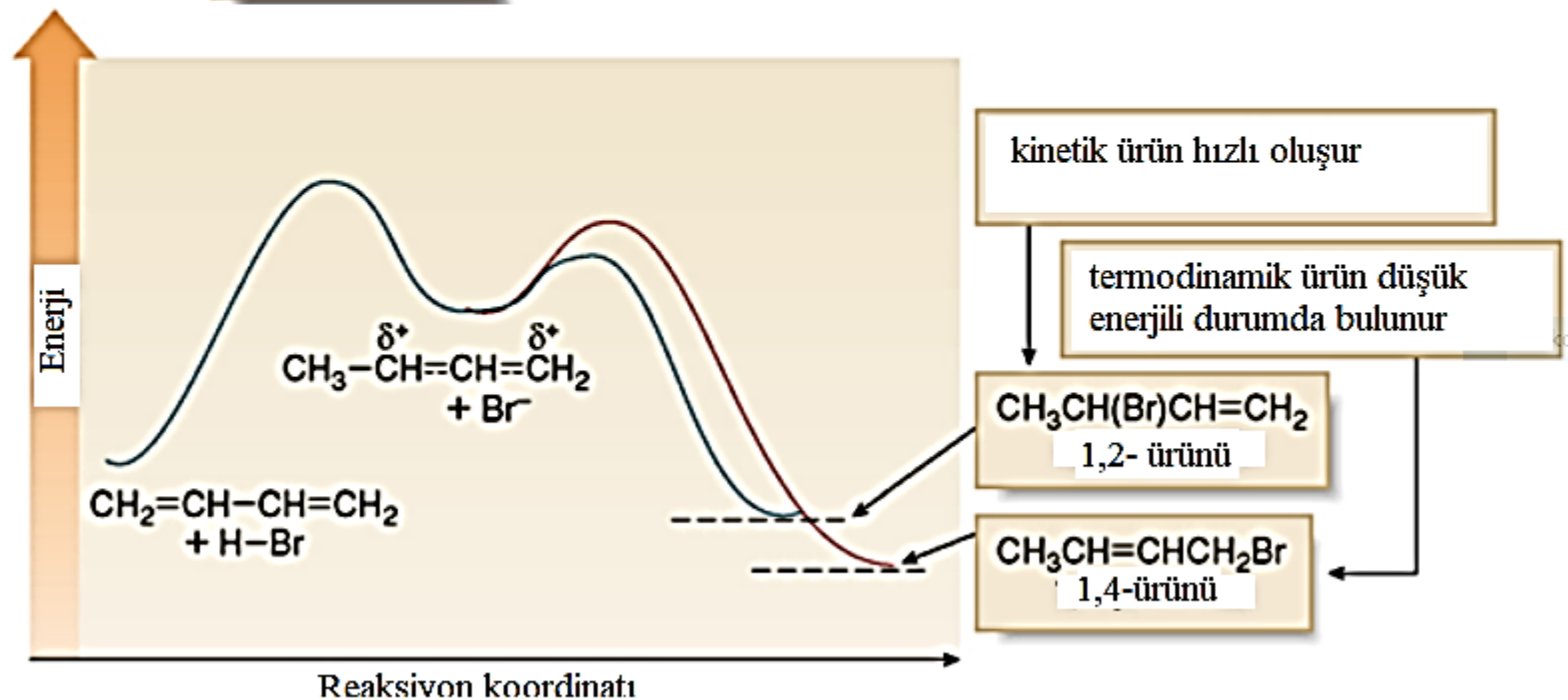
kinetik ürün

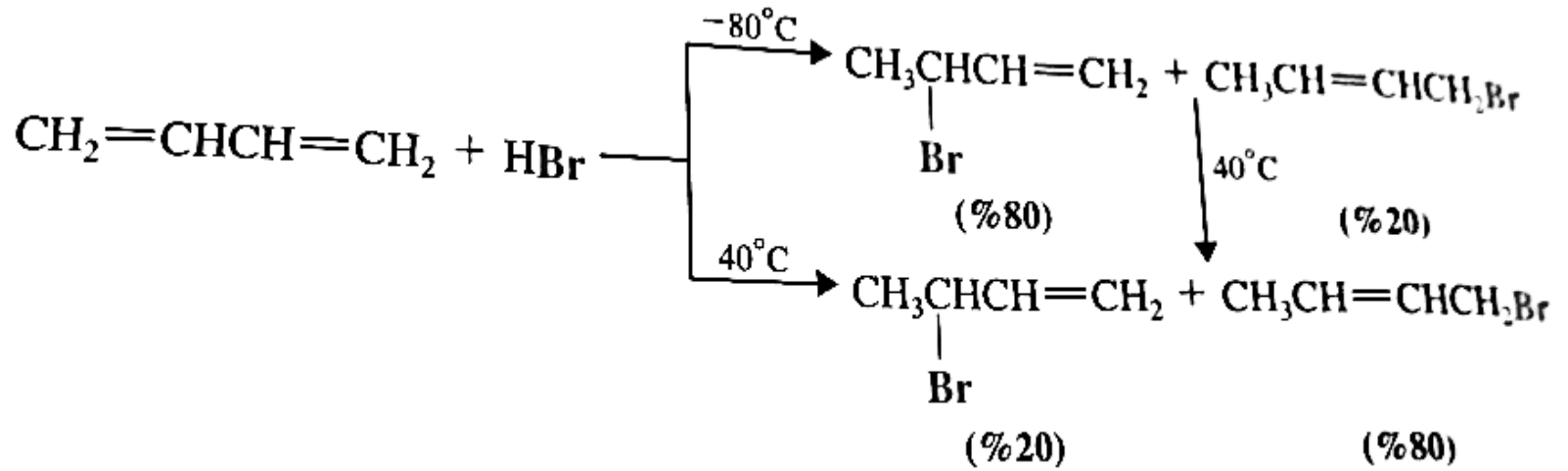


1,4-ürün

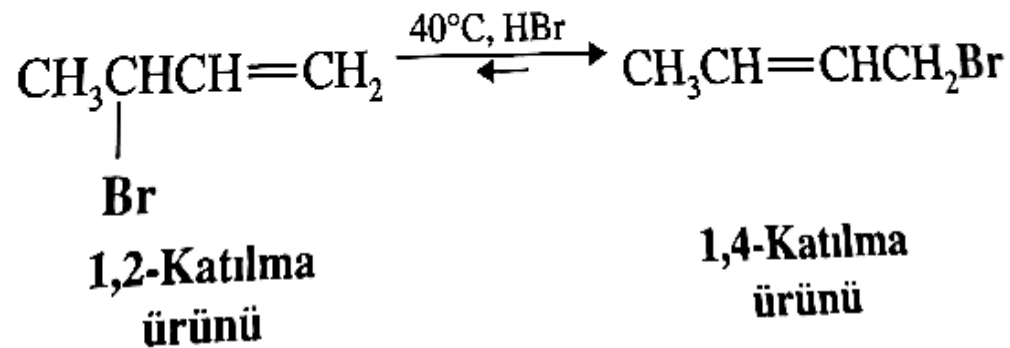
ana ürün başlıca (dengede) yavaş oluşur.

termodinamik ürün





Daha yüksek sıcaklıkta ve hidrojen bromür varlığında, 1,2-katılma ürününün 1,4 ürününe dönüştüğü, ve ikisi arasında bir dengenin var olduğu da gösterilebilir.



Perisiklik Reaksiyonlar:

- i. Siklokatılma
- ii. Elektrosiklik
- iii. Sigmatropik

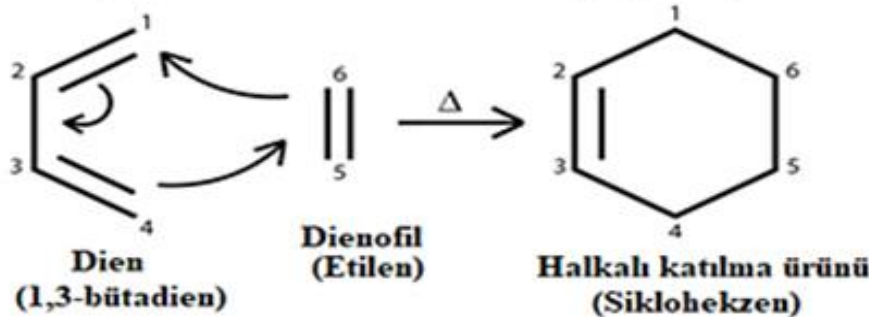
Olmak üzere başlıca üç alt başlıkta incelenir

i. Siklokatılma Reaksiyonları:

Bu reaksiyonların en yaygın olarak bilineni Diels-Alder reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyon yürüyüşünde, bir dien ve bir dienofil etkileşerek siklokatılma sonucunda siklohekzen türü halkalar oluşturur.

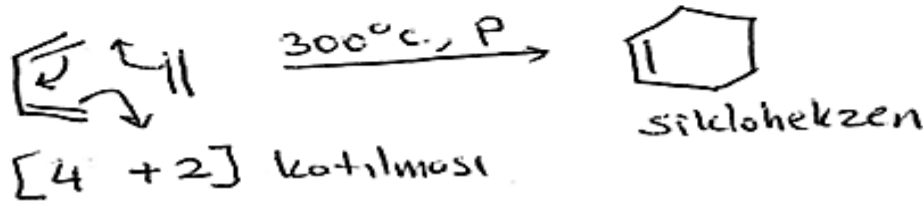
Reaksiyon Mekanizması:

1. Dienofilin elektron çifti dienin C1 karbon atomu ile sigma bağı oluşturur (C1-C6)
2. Diendeki C1 ve C2 arasındaki çift bağ, C2 ve C3 arasında yeni bir pi bağı oluşturmak üzere hareket eder
3. Dien molekülündeki C3 ve C4 arasındaki çift bağ kırılır ve dienofildeki C5 ile C6 karbon atomu arasında sigma bağı oluşturmak üzere hareket eder
4. Bu üç basamak tek basamakta gerçekleşir

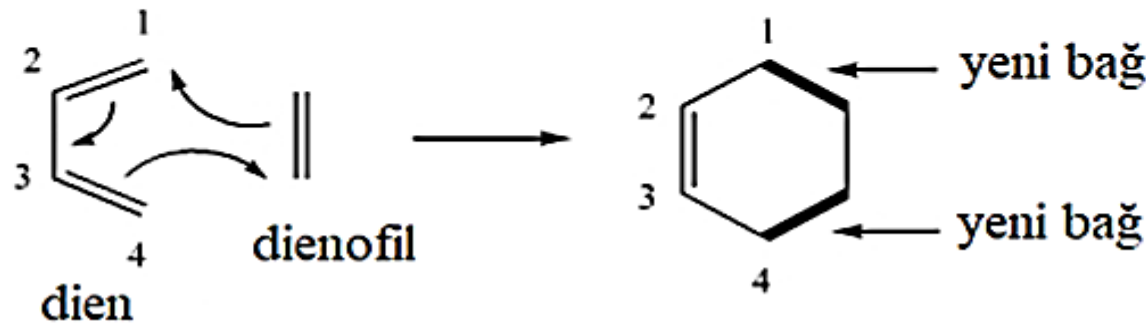


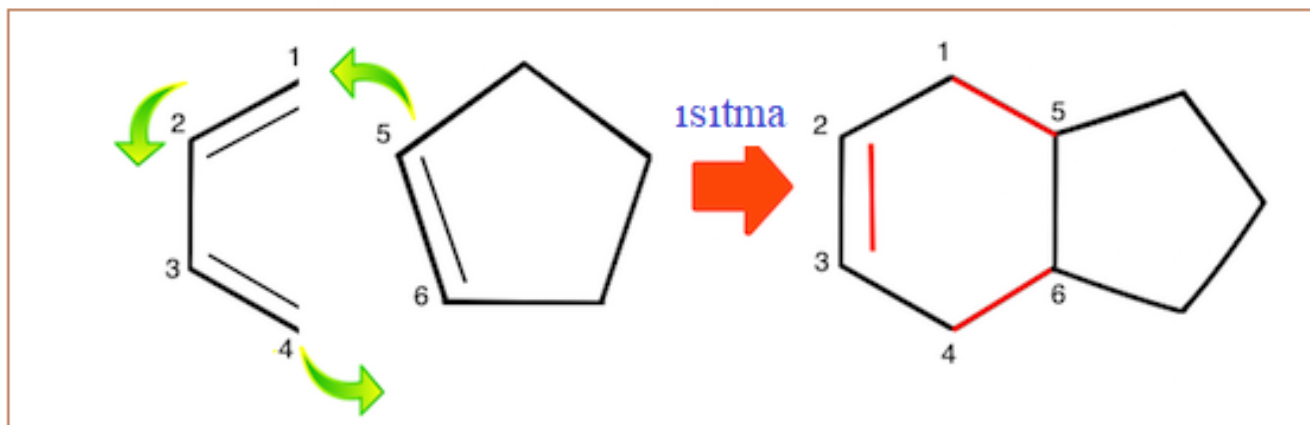
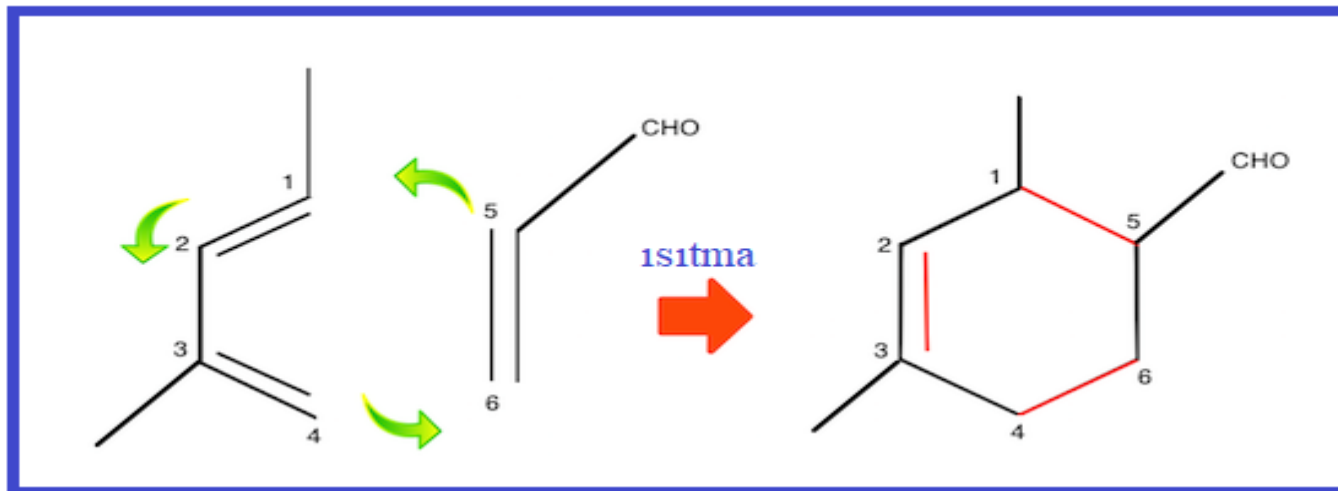
DIELS-ALDER REAKSİYONLARI

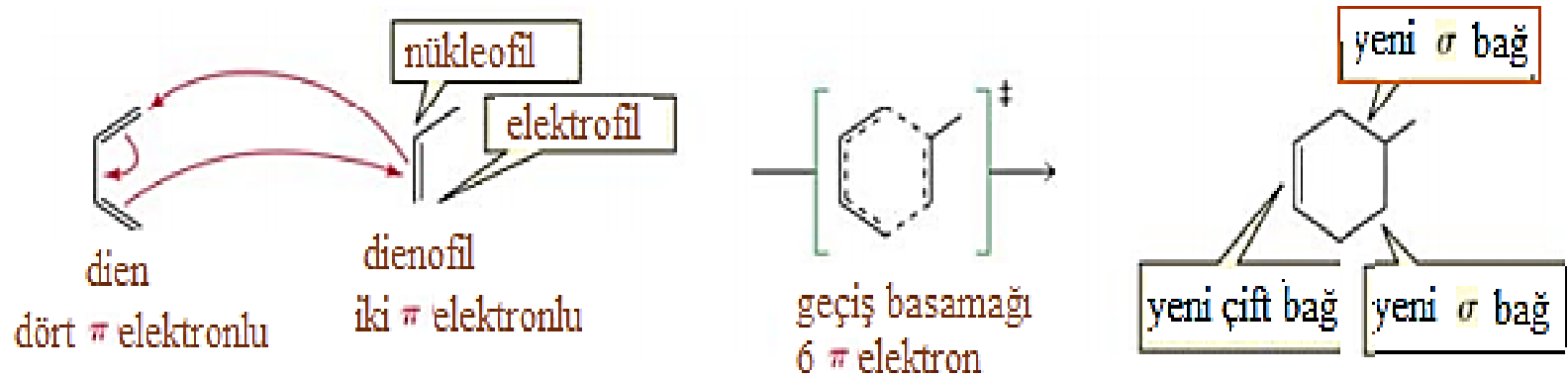
Diels-Alder reaksiyonu; etilen (alken) ve bütadienim (konjuge dien) ısıtarak siklohekzene (veya türevine) dönüşmesi reaksiyonudur. (1928'de Alman bilim adamları, Otto Diels ve Kurt Alder tarafından bulunmuştur).



Bu reaksiyonda, alken'e "dienofil", konjuge diene ise, "dien" denir.

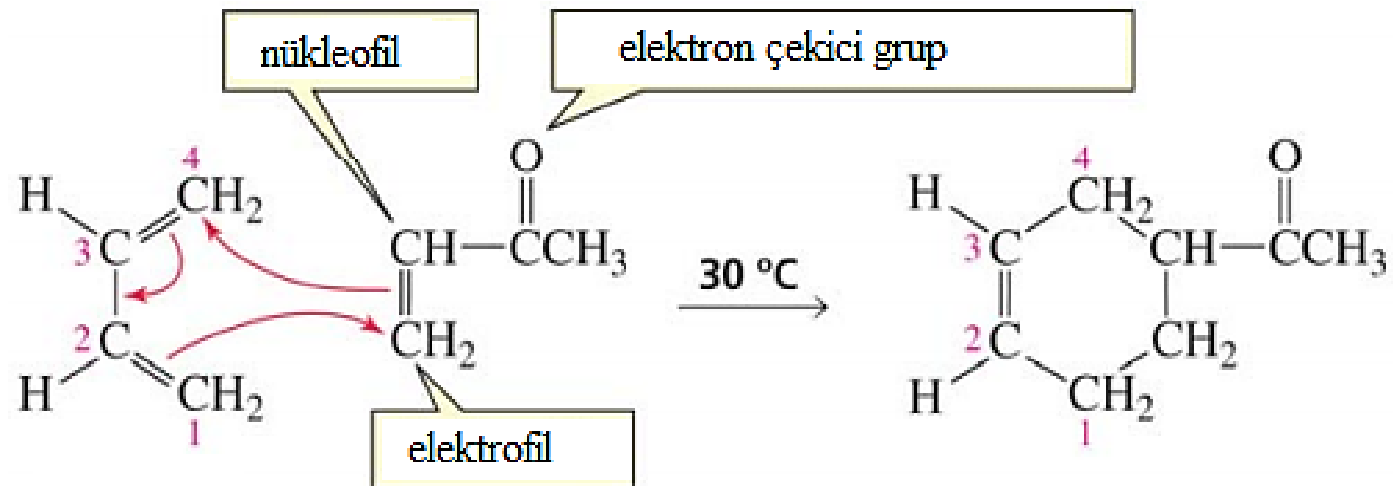




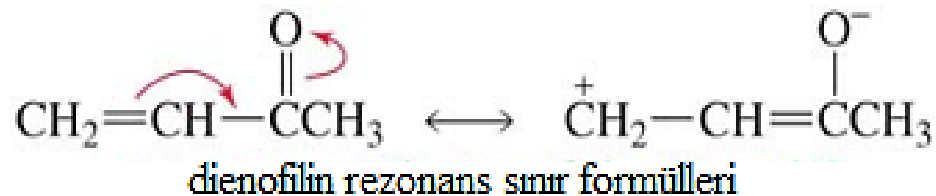


- dienofil, hem nükleofil hem de elektrofil görevi yapan bir tür gibi düşünülebilir (bir ucu nükleofil, diğer ucu elektrofil).
- reaksiyonu yürütücü kuvvet, iki π bağının iki σ bağına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Normal olarak, dienler elektronca zengin,
dienofiller elektronca fakirdir.



1,3-bütadiene 1,4-katılma reaksiyonu



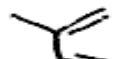
Bu21 dien ve dienofiller :

Dienler :

($4n e^-$)



Bütadien



izopren



2,3-dimetil
bütadien



siklopentadien



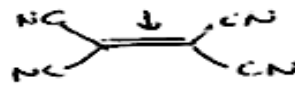
sikloheksadien

Dienofiller :

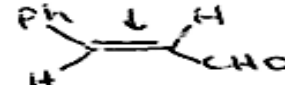
($2n e^-$)



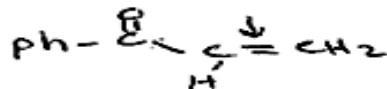
Maleik anhidrit



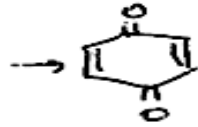
tetrasiyano
eten



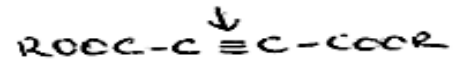
sinnam aldehit



Benzoiletilen

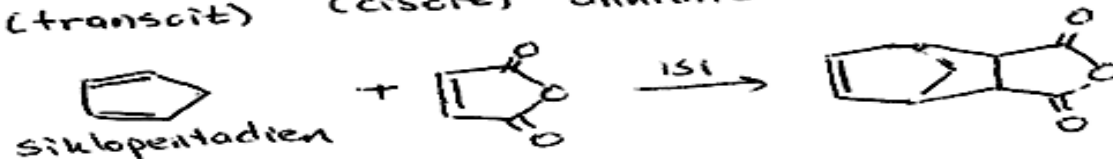
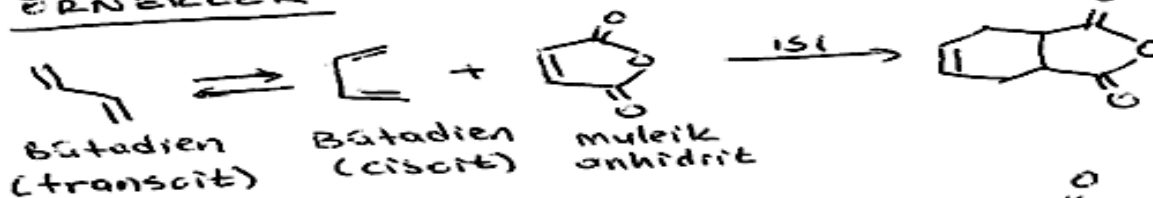


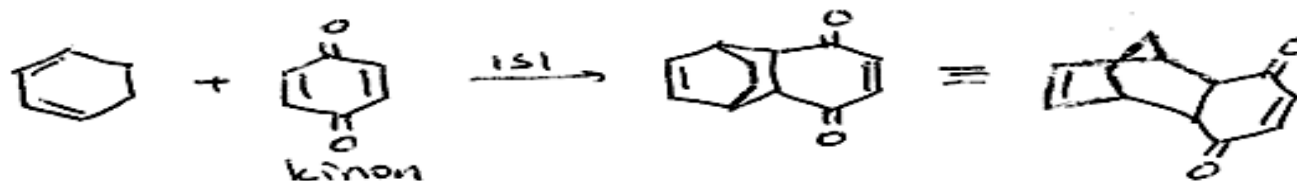
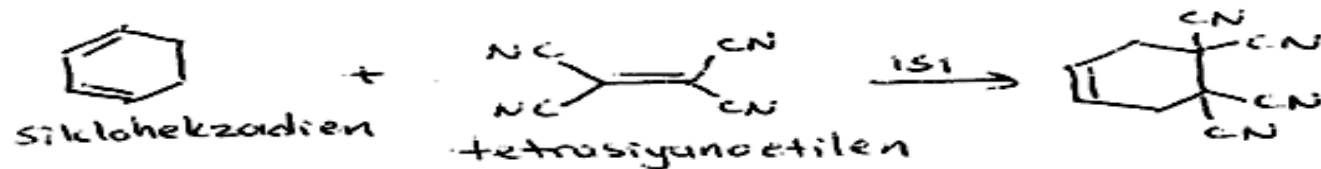
kino



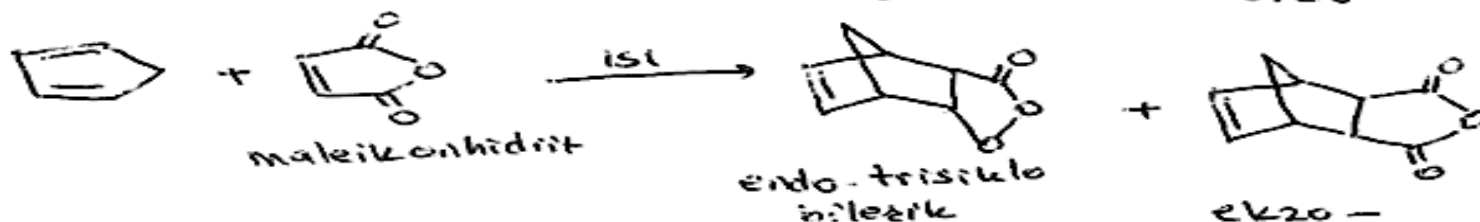
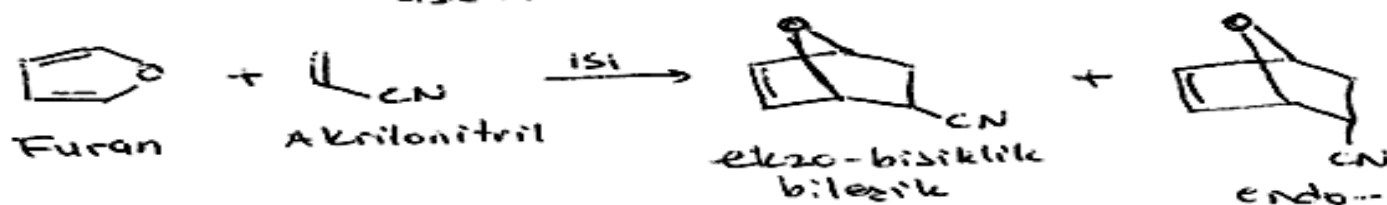
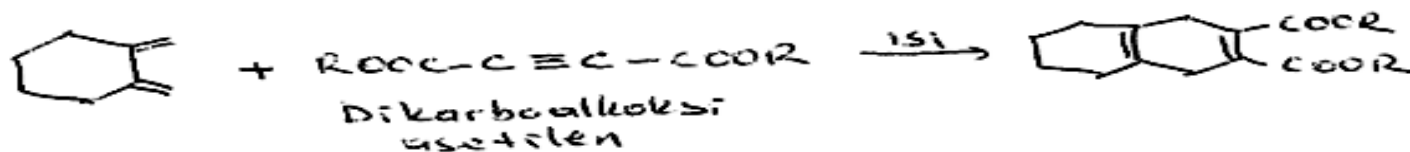
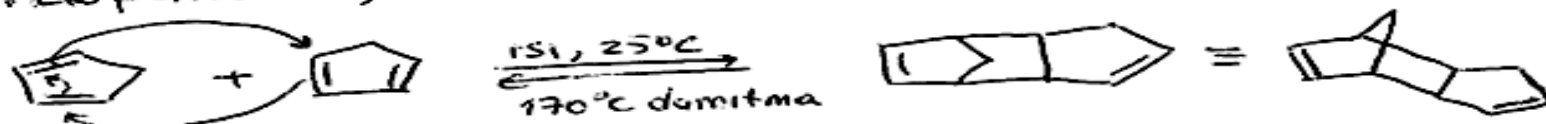
Dikarboalkoksi-
asetilen

ÖRNEKLER

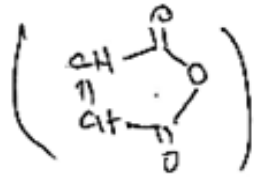




Siklopentadien, hem dien hem de dienofil olarak etkindir:

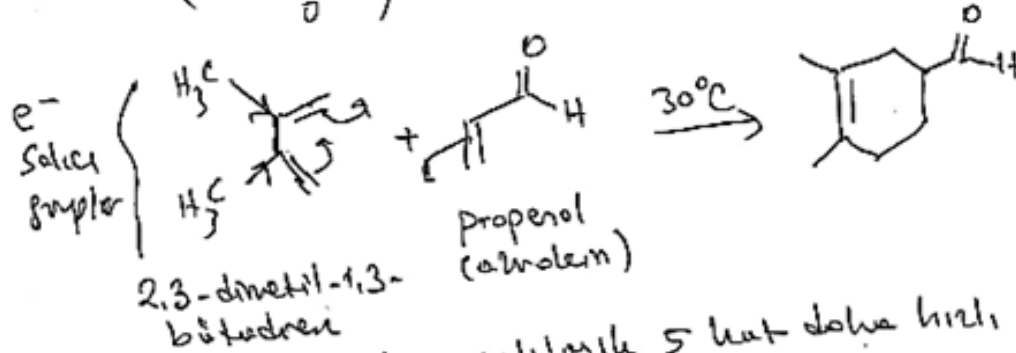


Diels-Alder maks. da, dienofildeler e^- kabulci grupların ve drendeler elektron verici grupların bulunması olumsuz etkiler. Maleik anhidrit

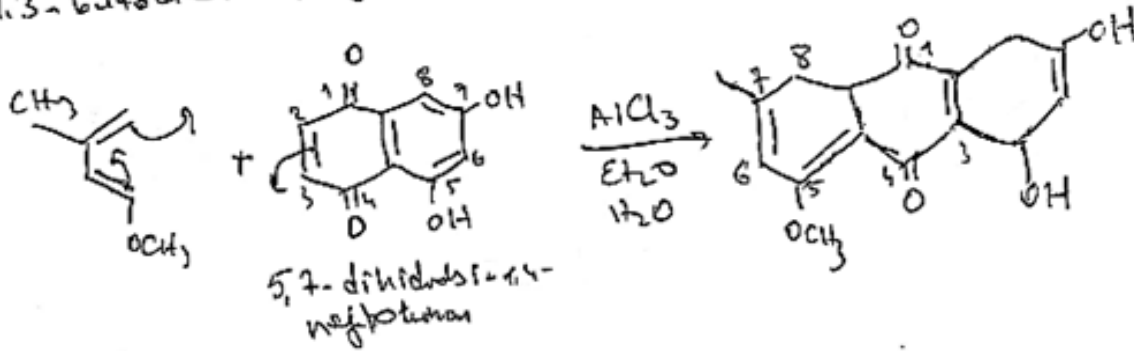


iki tane baya güçlü karbon atomları arasında elektron kabulci karbonil grubuna sahip, çok güçlü bir dienofildir.

Ayrıca, e^- kabulci ve salma ya ila ileten güçlü sicilik ve benzerinde D-A reaksi. hızını artırıyor bulunuyor.

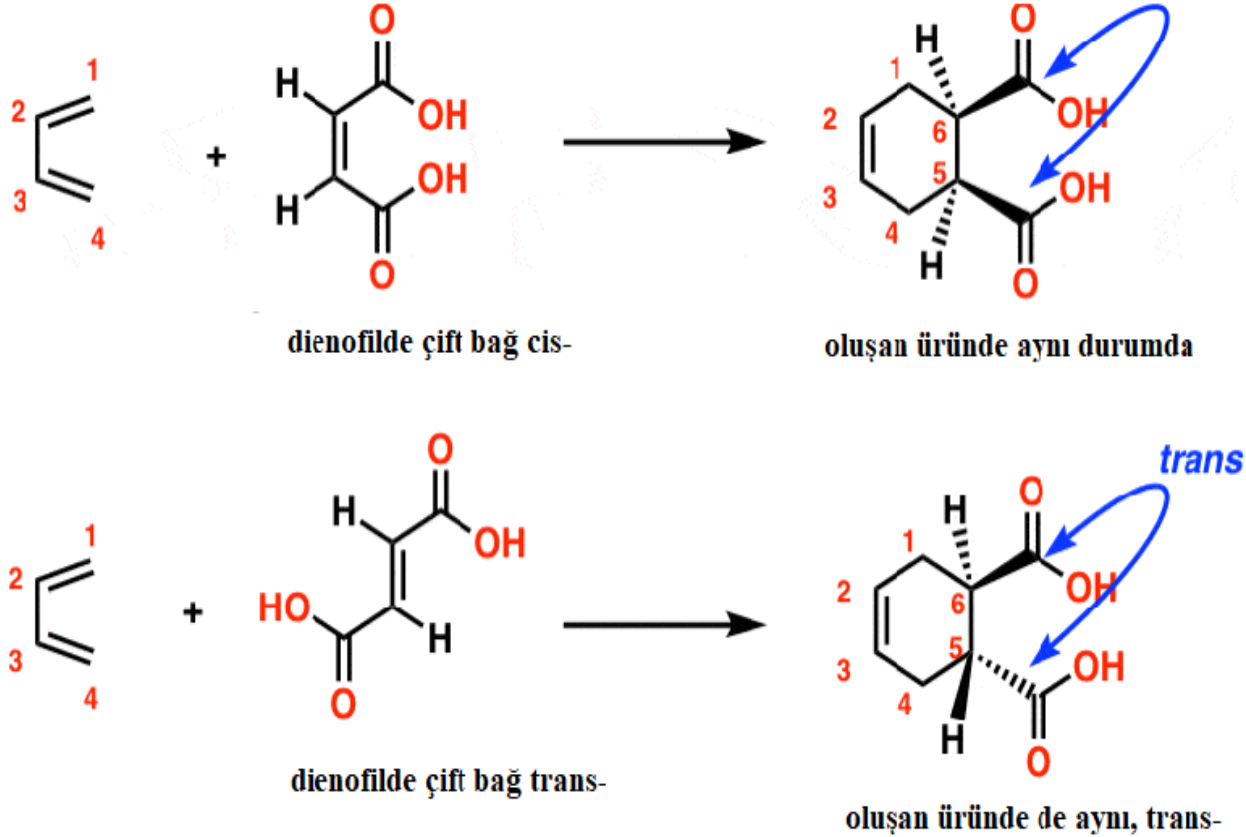


(1,3-butadien den yaklaşık 5 kat daha hızlı maks. verir)



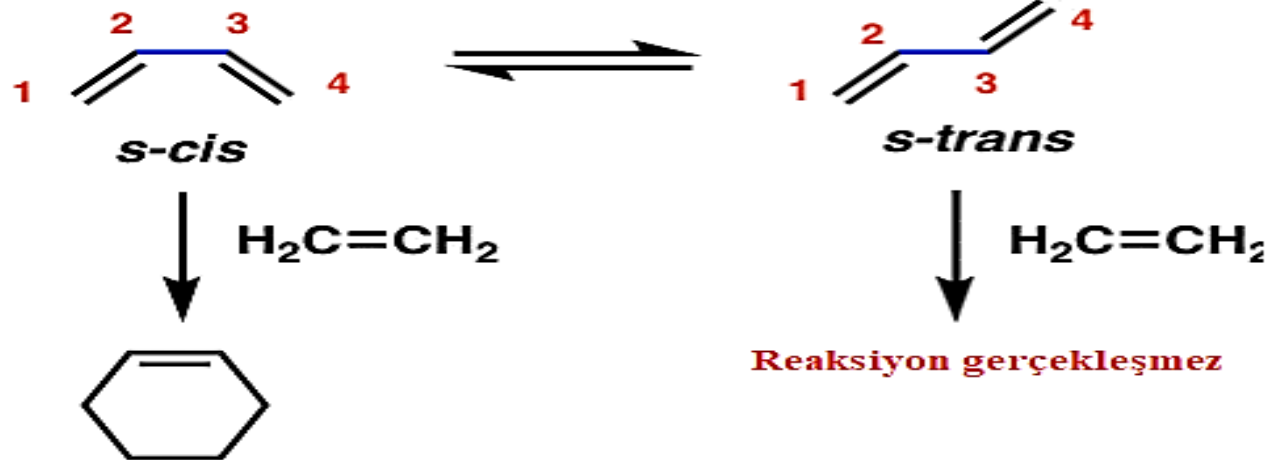
DIELS-ALDER REAKSİYONLARINDA STEROKİMYA

Süstitüe dienofiller ile yapılan D-A reaksiyonlarında, dienofilin çift bağının konfigürasyonu korunur (cis-/trans-). Yani oluşan üründe de cis-/trans- durumunda bulunur.



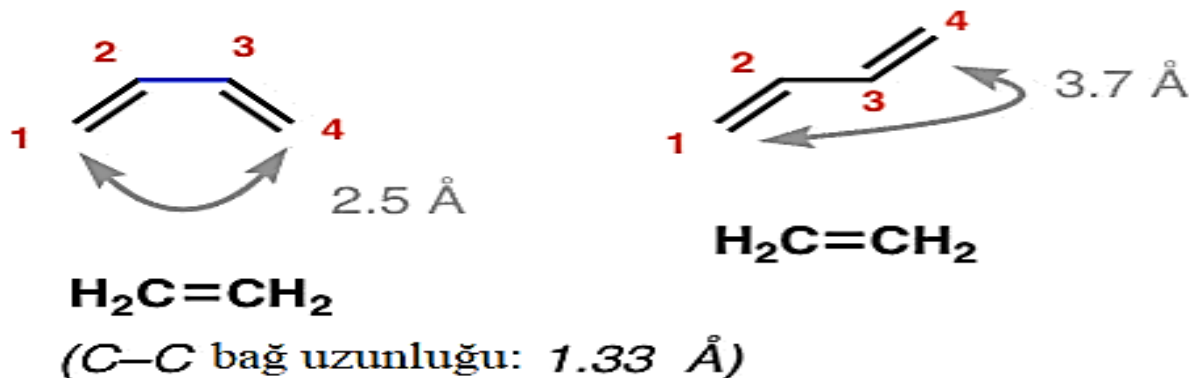
cis– dienofiller, cis- ürünler ve trans– dienofiller trans- ürünler verir. Bu bir stereospesifik reaksiyon örneğidir. Stereospesifik reaksiyon, yalnızca yapılandırmaları farklı olan iki bileşiğin stereoizomerik ürünlere dönüştürüldüğü reaksiyondur.

Dienin, Diels-Alder reaksiyonuna katılabilmesi için s-cis konformasyonunda gerekir.

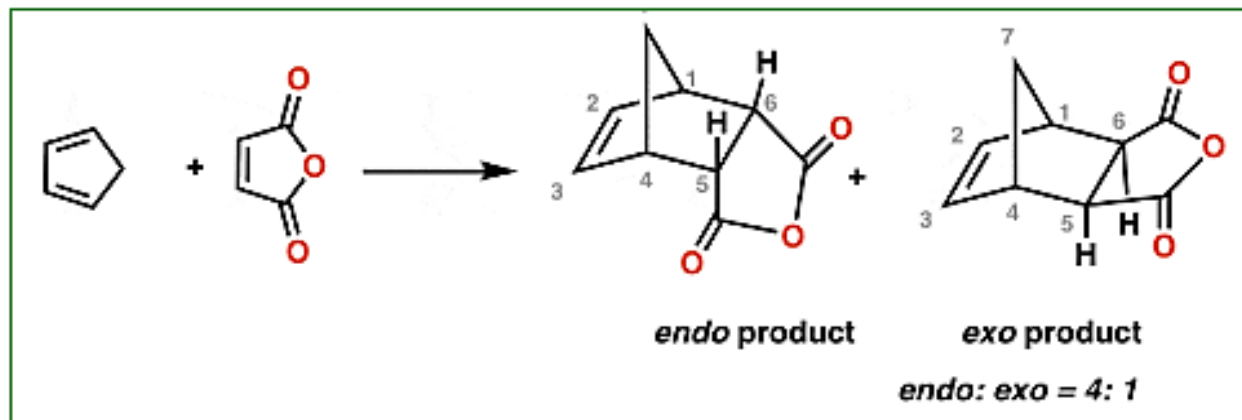
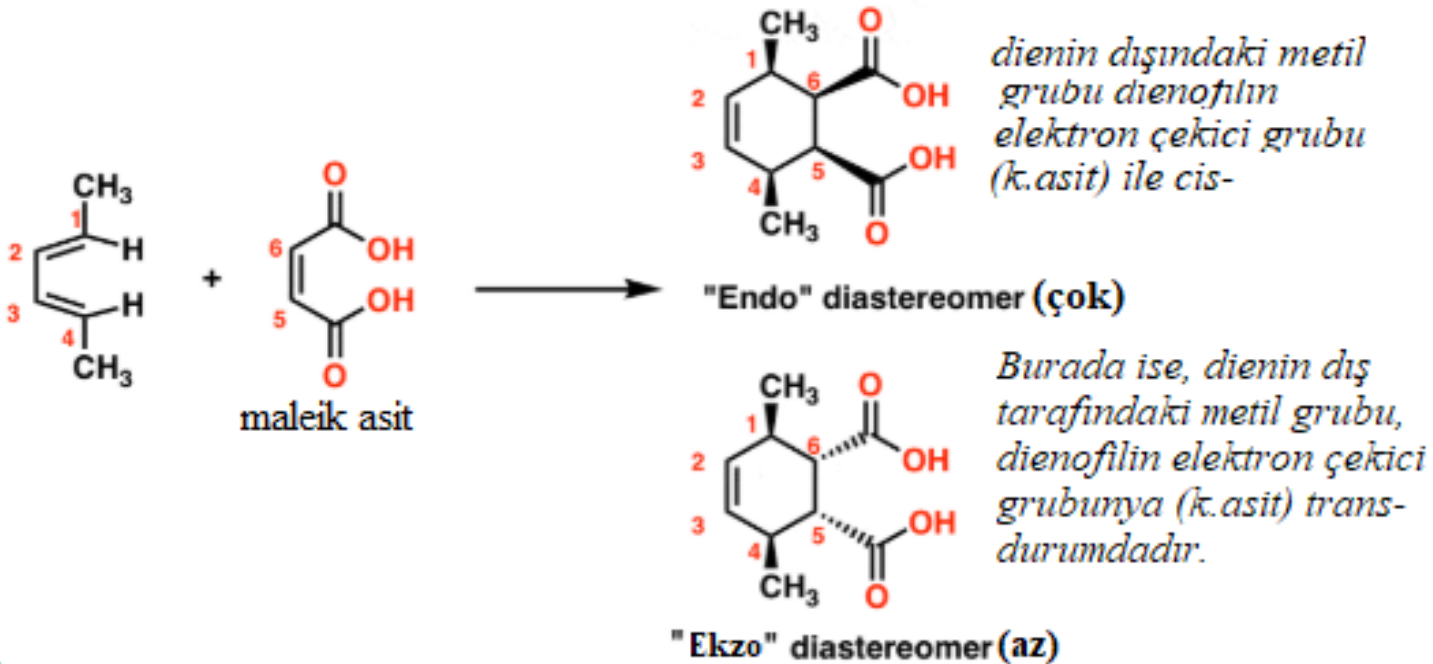


Niçin?

*** Geometriden dolayı. Çünkü, s-trans yapısında dienin C1 ve C4 karbon atomları dienofille reaksiyon veremeyecek şekilde birbirinden ayrılmıştır:**

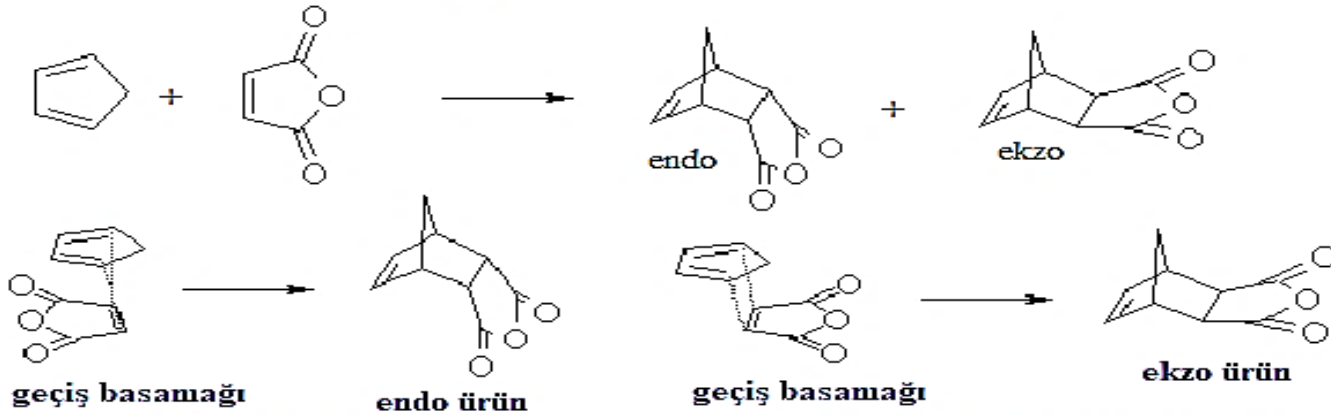


D-A reaksiyonlarının sterokimyası: Endo- ve Ekzo- izomerler



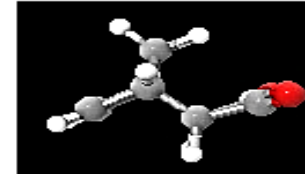
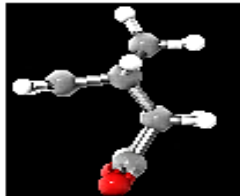
Halkalı dienler, geçiş durumunda dienofilin dienin altında mı yoksa dışında mı olduğuna bağlı olarak stereo izomerik ürünler verebilir. Endo ürün genellikle ana üründür (kinetik kontrol nedeniyle). Dienin HOMO (En yüksek dolu molekül orbitali) ile, dienofilin LUMO (En düşük boş molekül orbitali) etkileşir. Bu etkileşme sebebiyle, dienofilin doymamış grupları dienin, alt tarafından içeri doğru yönelir (Endo izomer oluşumu). Bu geçiş durumunun enerjisi daha düşüktür, daha hızlı oluşur (kinetik ürün). Ekzo durumda ise dienofilin doymamış grupları, dienofil düzleminin dışına doğru yönelir, bu durumda etkileşme zor ve yavaş olur (Termodinamik ürün) daha az oluşur ve ana ürün değildir.

Endo ve Ekzo izomerlerin yapısı



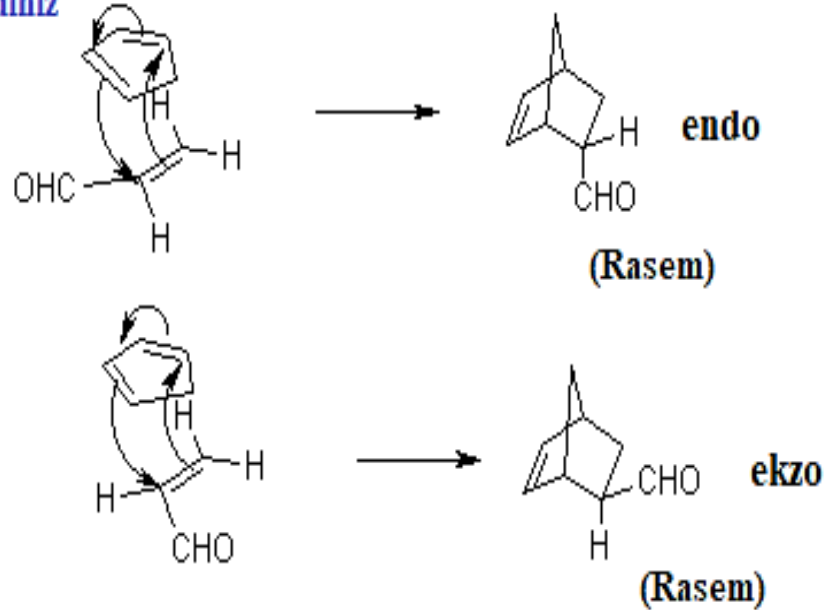
Doğrudan birbirinin üzerine hizalanan dien ve dienofil, endo ürünü verir.
(dienophile altında veya içinde = endo)

Dien ve dienofil birbirine göre çakışmayacak şekilde düzenlenmiş ekzo ürününü verir.
(dienofil, düzlemin dışına çıkmış = ekzo)

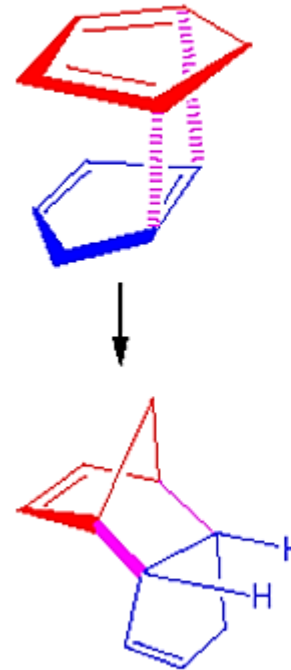


Örnek:

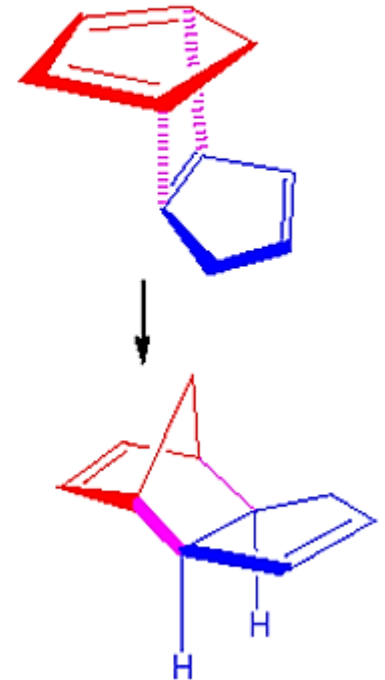
-CHO gruplarının düzlemin altında veya üstünde (dışında) olmasına göre iki farklı izomer (endo, ekzo) oluştuğuna dikkat ediniz



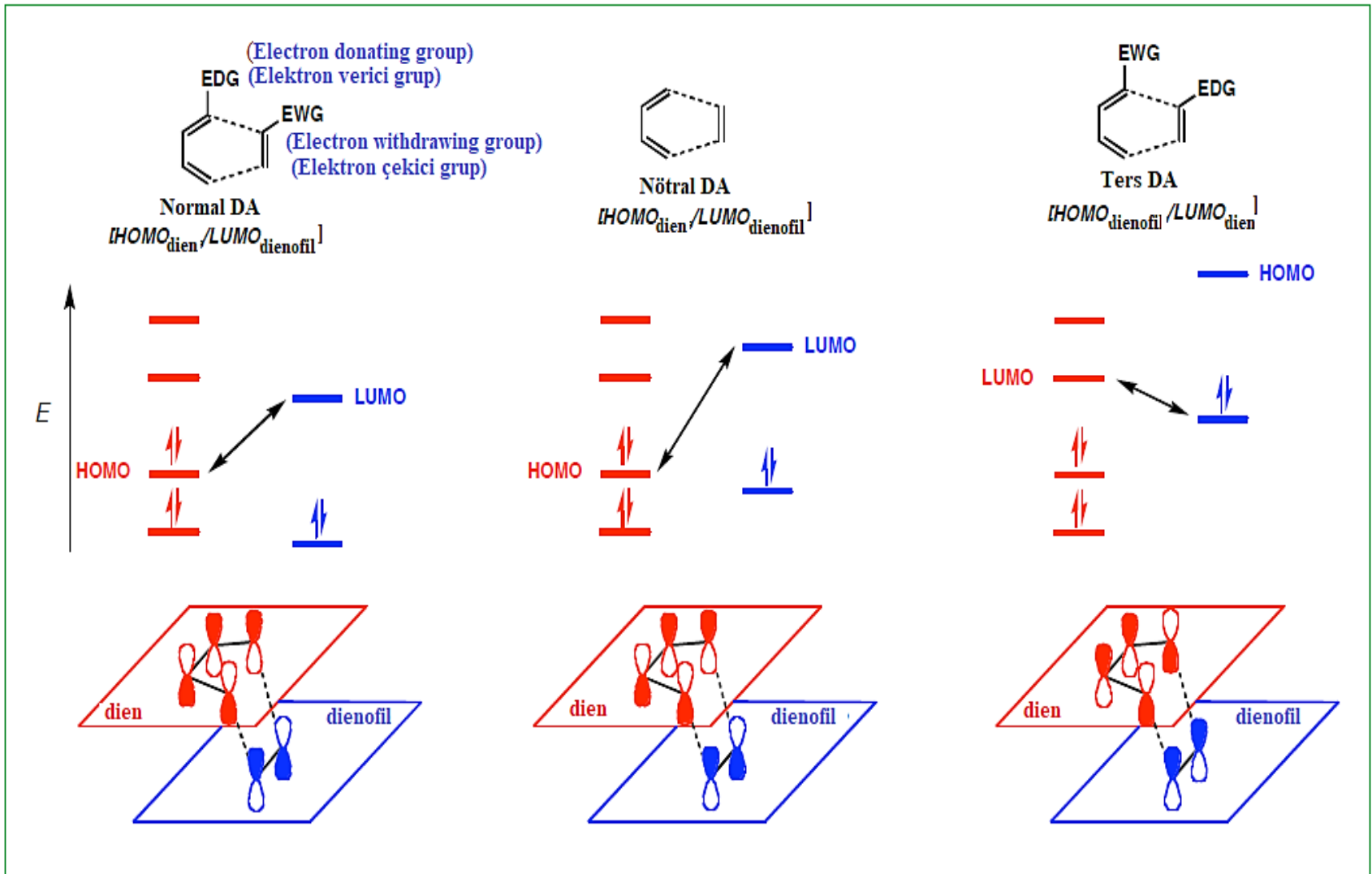
endo ürün oluşumu
geçiş basamağı



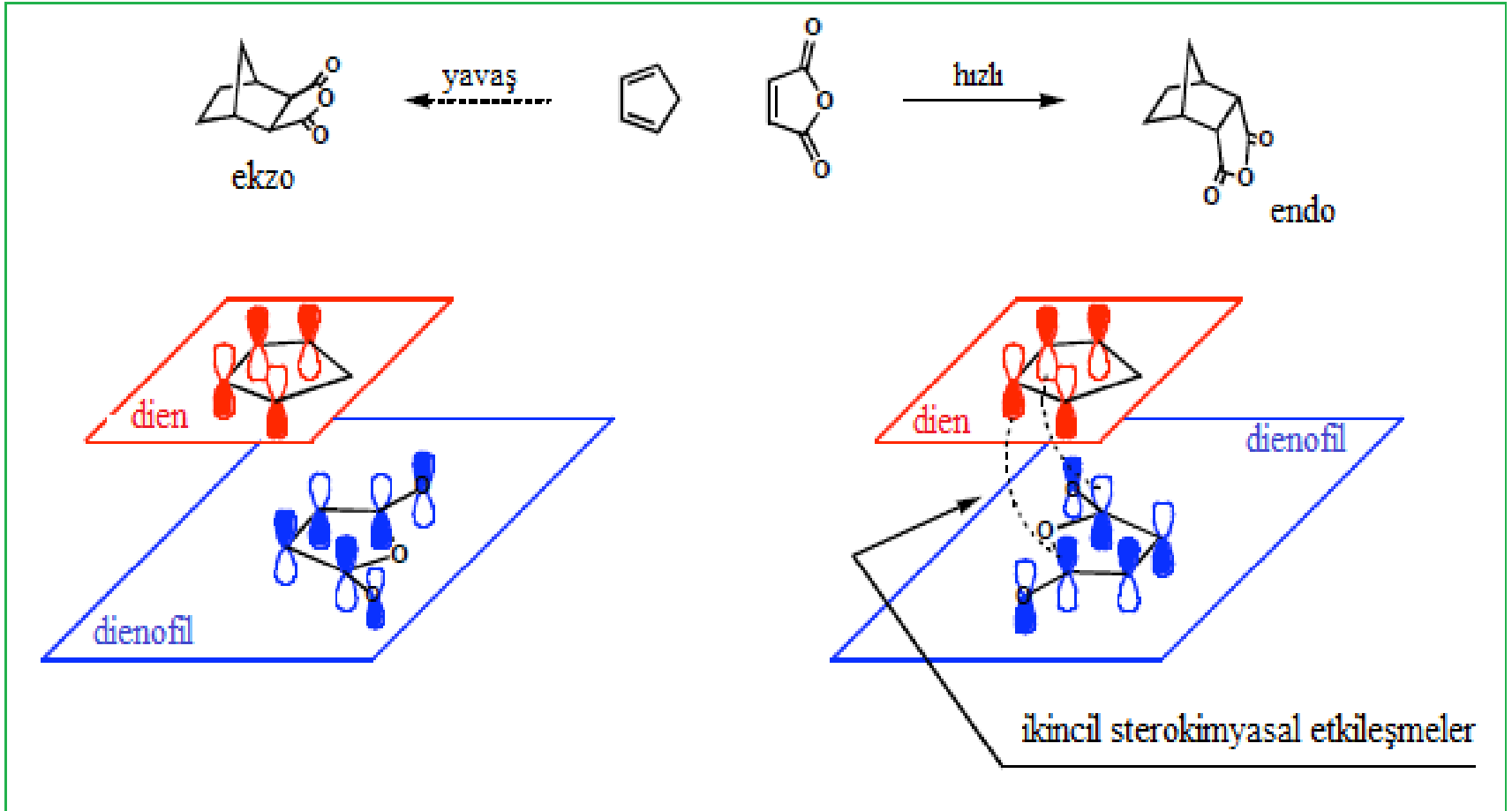
ekzo ürün oluşumu
geçiş basamağı



DİEN VE DİENOFİLİN ETKİLEŞME MEKANİZMASI



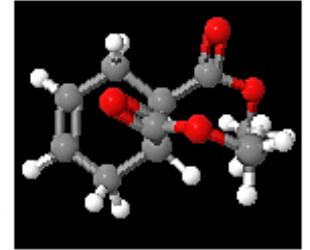
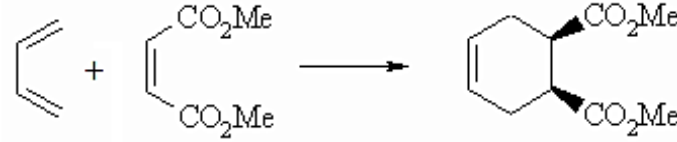
ENDO VE EKZO İZOMERLER: ENDO KURALI



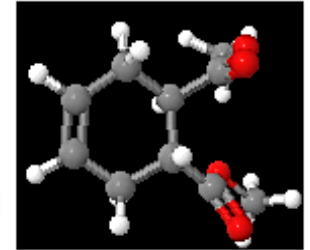
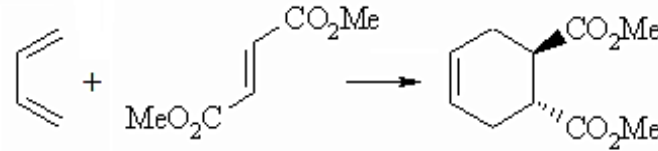
DİELS-ALDER REAKSİYONLARINDA STEREOSELECTIVITY (STEROSEÇİCİLİK)

Diels-Alder reaksiyonu, hem dien hem de dienofil açısından stereospesifiktir. Her iki bileşene göre katılma sin(syn)'dir (Eş zamanlı olarak benzer yörüngelerin örtüşmesi ile bağlar oluşur).

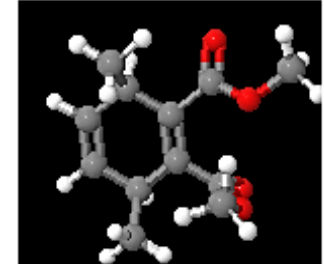
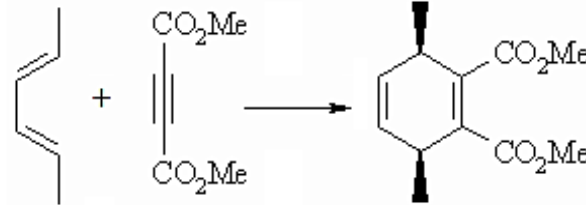
Bir **cis**-dienofil, üründe de **cis**-sübstütüentleri verir (sterokimyası korunur). Üründeki iki ester grubunun da **cis**- olduğuna ve değişmediğine dikkat ediniz)



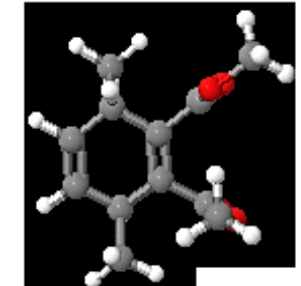
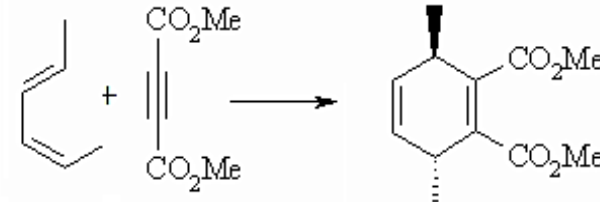
Trans-dienofil, üründe de **trans**-sübstütüentleri verir (sterokimyası korunur). Üründeki iki ester grubunun da **trans**- olduğuna ve değişmediğine dikkat ediniz)



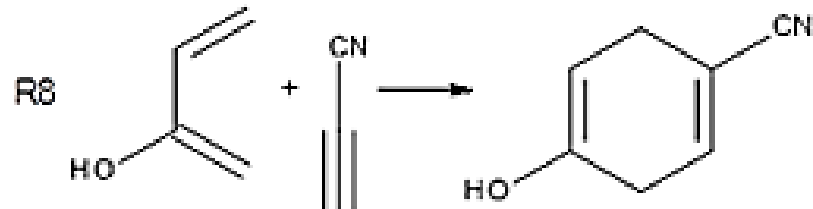
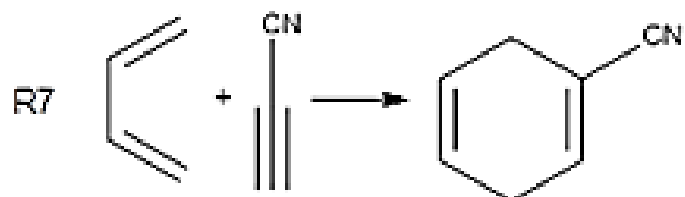
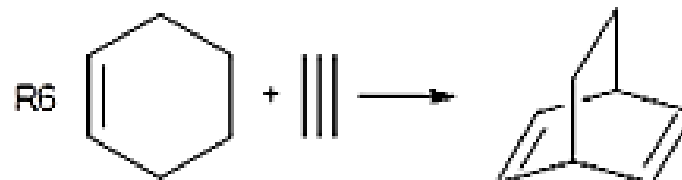
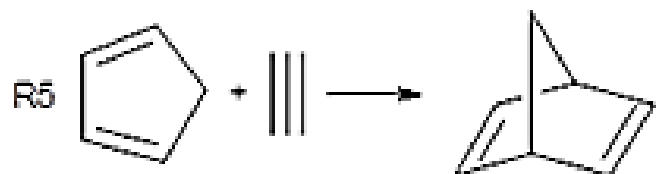
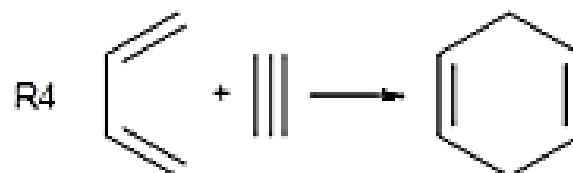
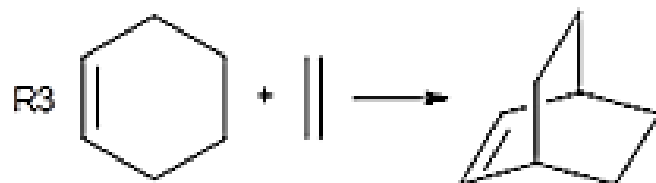
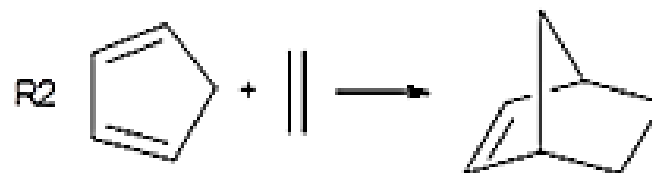
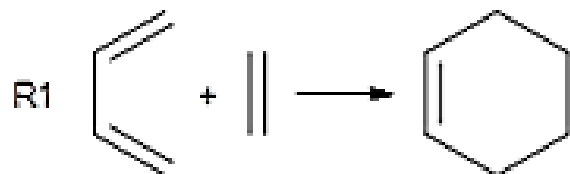
Dien sübstütüentleri aynı stereokimyaya sahipse (burada her ikisi de E'dir), o zaman her iki dien sübstütüenti de ürünün aynı yüzünde bulunur. Üründeki iki metil grubuna dikkat edin.



Dien sübstütüentleri zıt stereokimyaya Sahipse (burada biri E ve diğeri Z'dir), o zaman dien sübstütüentleri ürünün zıt yüzlerinde bulunur.

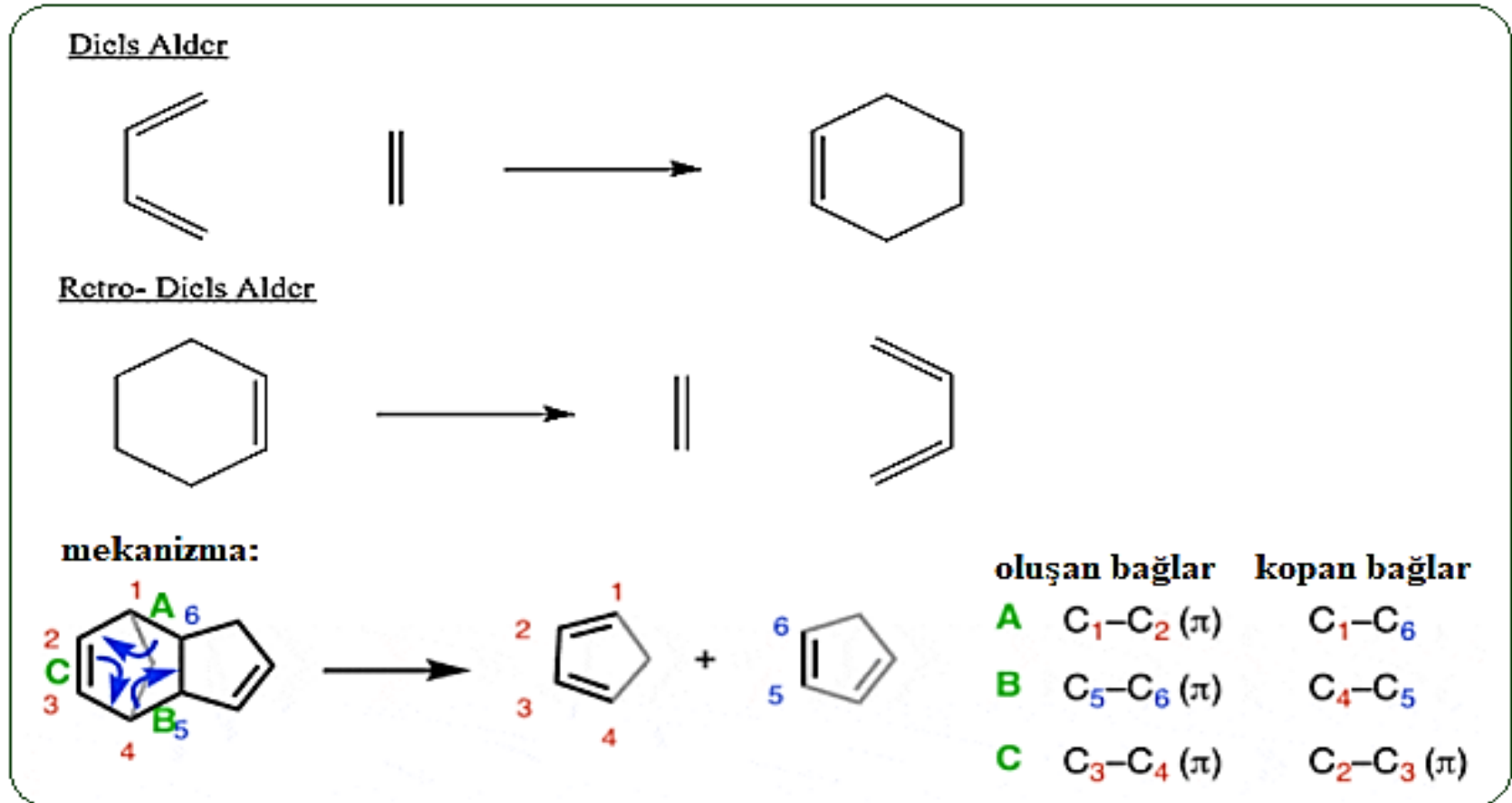


Örnek Reaksiyonlar

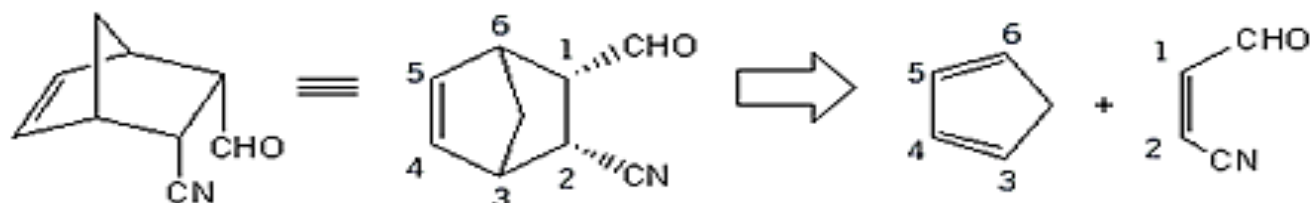
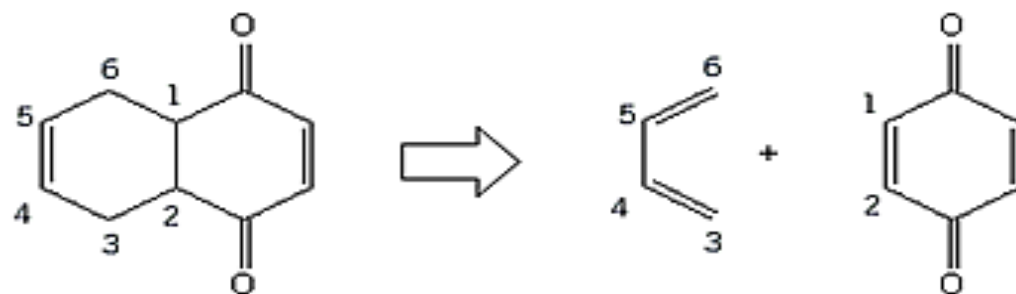
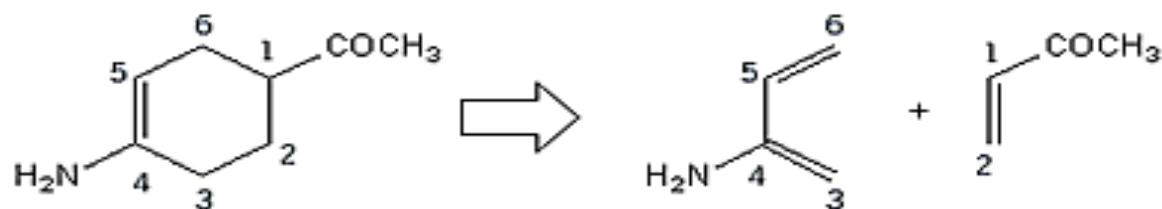
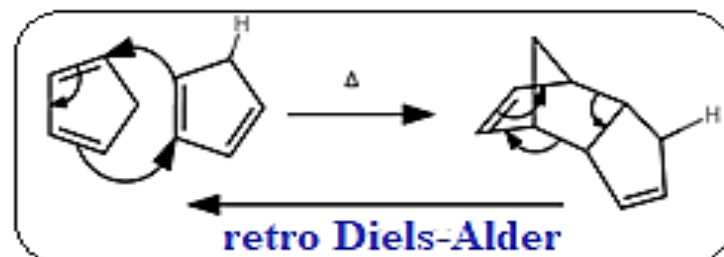
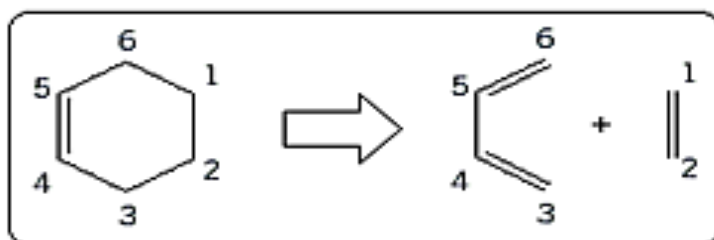


Diels-Alder Halkalı Katılma Ürünlerinin Parçalanması (Tersine (Retro) Diels-Alder Reaksiyonları)

Diels-Alder reaksiyonları ekzotermik olduğu için, geri reaksiyon (retro) termodinamiğe göre endotermik olmak zorundadır. Geriye doğru olan D-A reaksiyonunda, bir molekülden iki molekül oluştuğu için ΔS° pozitifdir, o yüzden ısıtılarak parçalanma sağlanabilir. Parçalanma reaksiyonu da, perisiklik bir reaksiyon mekanizmasıyla yürür.



Mekanizma ve Örnekler





BÖLÜM SONU