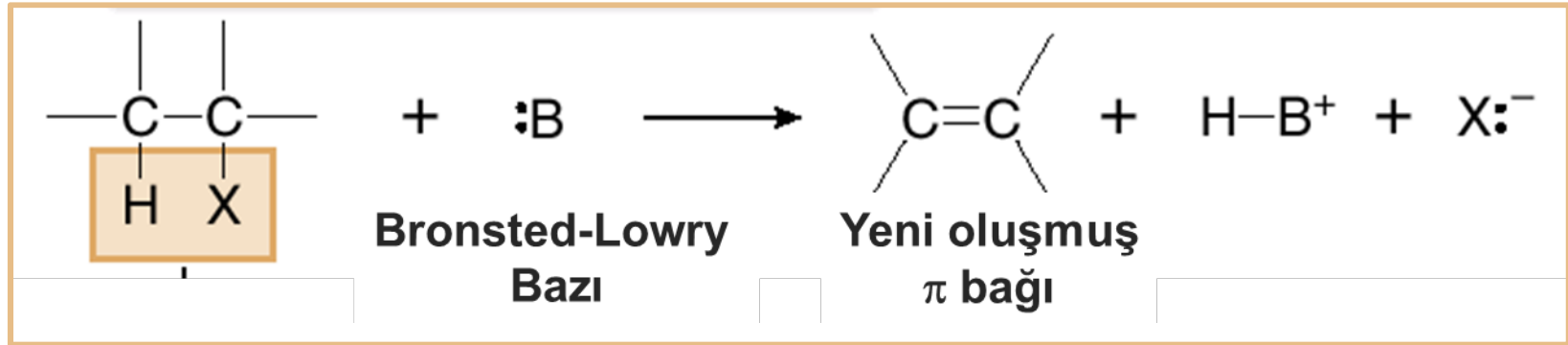


# Alkil Halojenürler ve Eliminasyon Tepkimeleri

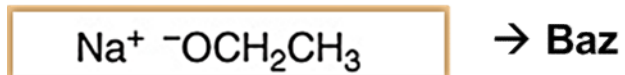
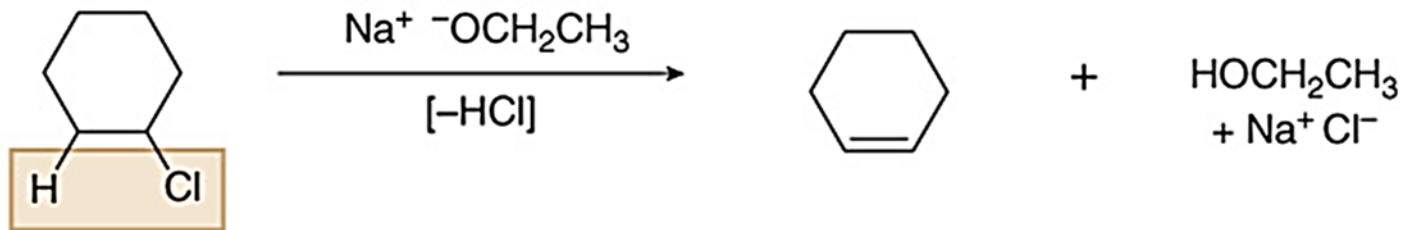
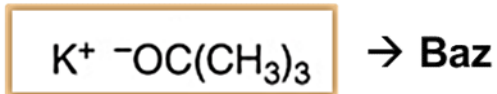
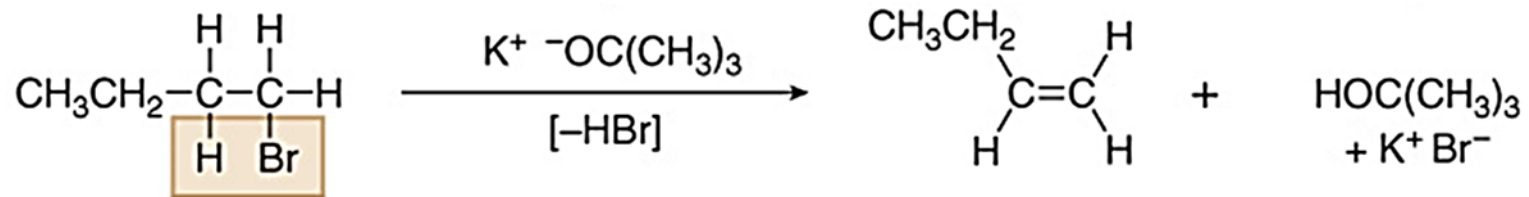
## Genel Özellikler



2 adet sigma ( $\sigma$ ) bağı kırılır  
X ve Y kaybedilir



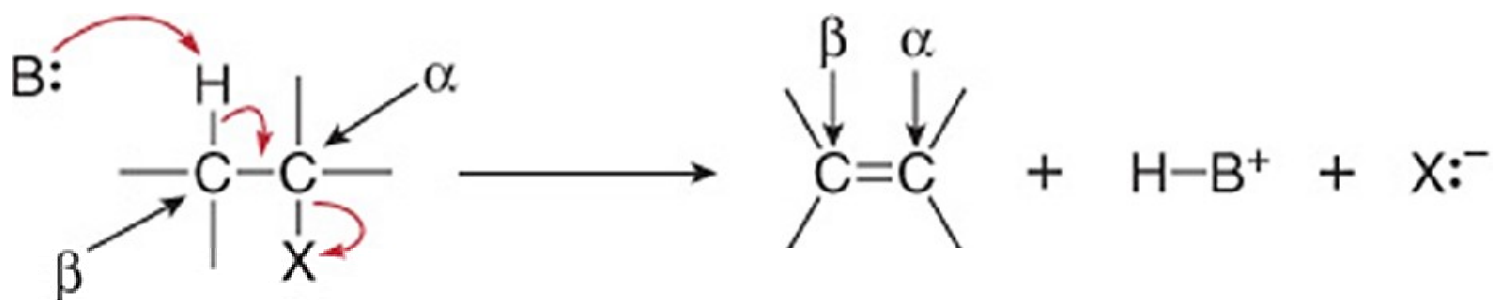
- Baz varlığında organik bileşikten HX (asithalojenür) çıkışı olur ve ALKEN yapısı elde edilir.



14

- HX (asithalojenür) çıkışına dehidrohalojenasyon denir ve  $\beta$  Eliminasyon örneğidir.

- **Dehidrohalojenasyon:**



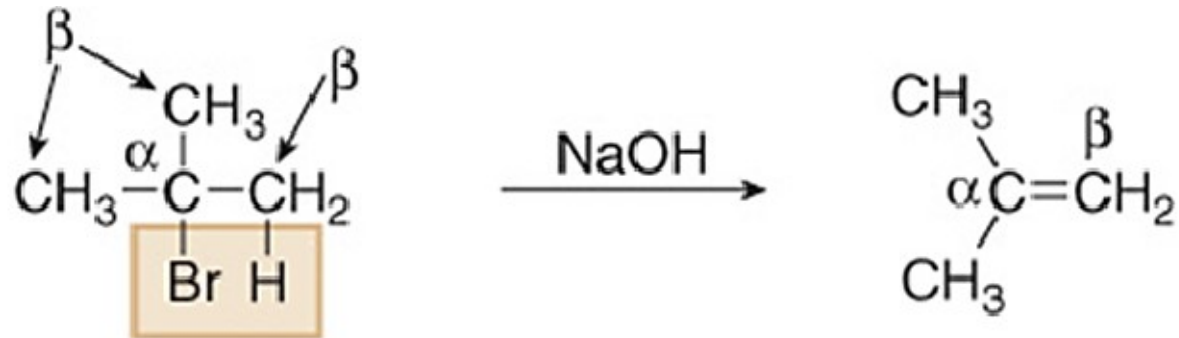
- Yaygın olarak Eliminasyon tepkimelerinde kullanılan bazlar negatif yüklü (anyon) oksijenli bileşiklerdir. Örneğin: Hidroksil (HO<sup>-</sup>), Alkil oksitler (RO<sup>-</sup>; alkoksitler olarak bilinir)

**K<sup>+</sup> HO<sup>-</sup>** : Potasyum hidroksit

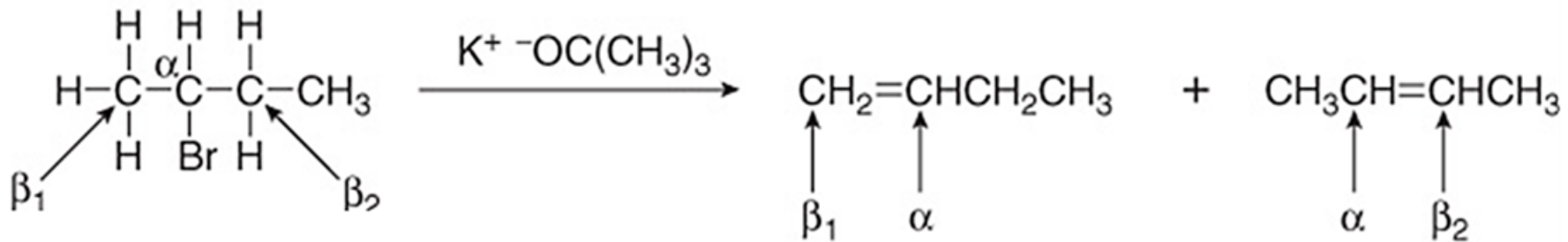
**K<sup>+</sup> OCH<sub>3</sub>** : Potasyum Metoksit

**K<sup>+</sup> OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** : Potasyum etoksit

Üç tane benzer Hidrojen ( $\beta$  hidrojen) varsa tek bir alken ürünü oluşur.  
Çünkü herhangi birini uzaklaştırmakla sonuçta aynı bileşik yapısı elde edilir.

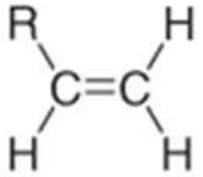


Eğer iki farklı Hidrojen ( $\beta$  hidrojen) varsa iki alken ürünü oluşur.  
Çünkü her birini uzaklaştırmakla Farklı bileşik yapısı elde edilir.

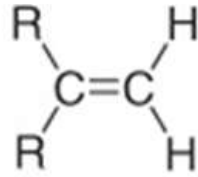


# Alkenler: Eliminasyon sonucu elde edilirler

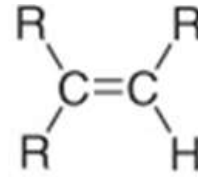
- Alkenler çift bağı karbonlarına bağlanmış karbon atomlarına göre sınıflandırılırlar.



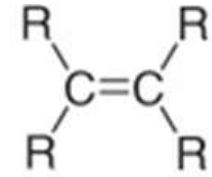
Monosübstituentli



Disübstituentli

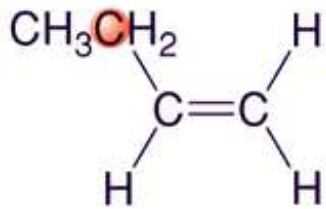


Trisübstituentli

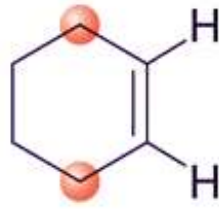


Tetrasübstituentli

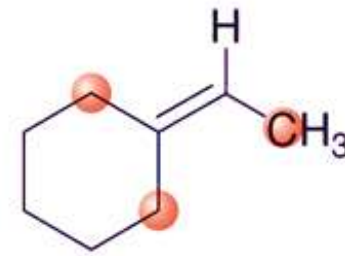
- Monosübstituentli, tek R grubu içerir,
- Disübstituentli, iki R grubu içerir,
- Trisübstituentli, üç R grubu içerir,
- Tetrasübstituentli, dört R grubu içerir



Monosübstituentli



Disübstituentli

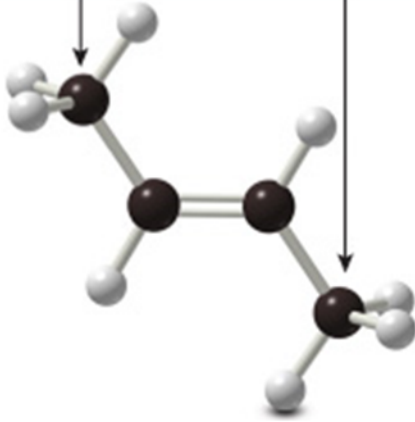


Trisübstituentli

 : Çift Bağ Karbonlarına bağlanmış Karbon süstitent gruplar

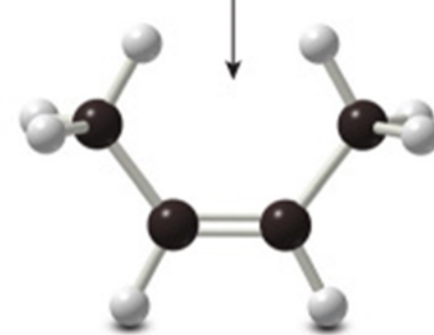
- Cis ve trans izomerlik kıyaslandığında, trans alkenler daima cis-alkenlerden daha karardır.
- Sterik etki cis izomerlerde kararlılığı azaltır (aynı yöndeki gruplar birbirini iter).

Farklı yöndeki gruplar



**Çok kararlı**

Aynı yöndeki gruplar



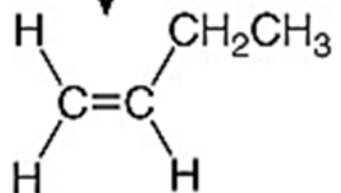
**Az kararlı**

- Alkenlerin kararlılığı çift bağ karbonlarına bağlı R gruplarının sayısı arttıkça artar:



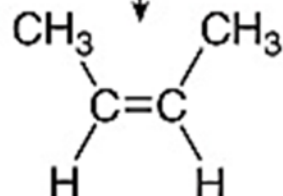
- Her R grubu çift bağ karbonuna elektron sağlayıcı görevi yaptığından çift bağ karbonlarına bağlı R grubu sayısı arttıkça çift bağa elektron sağlanması böylece bağın kararlılığı artar.
- R grubunda sp<sup>3</sup> karbonlarının olması önemlidir, sp<sup>3</sup> karbonları sp<sup>2</sup> karbonlarından daha iyi elektron donörüdür. Tam tersi elektron alıcılıkta geçerlidir. sp<sup>2</sup> Karbonları daha iyi elektron yoğunluğunu tolere eder, yani iyi alıcıdırlar.
- Elektron verici gruplar çift bağın kararlılığını artırır.

monosüstitent

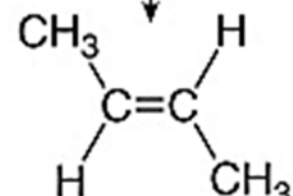


1- büten

Disüstitent



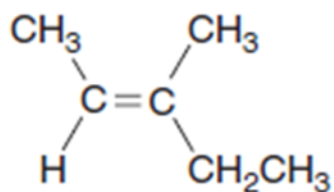
Cis-2- büten



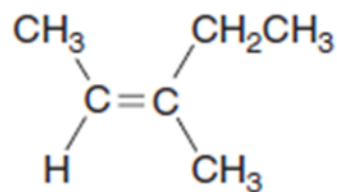
Trans-2-büten



Artan Kararlılık



**cis**



**trans**

**3-metil-2-penten**



# Eliminasyon

- Eliminasyon tepkimesinde başlangıç bileşiğinden elementler «kaybedilir» ve bu yolla  $\pi$  bağı oluşur.

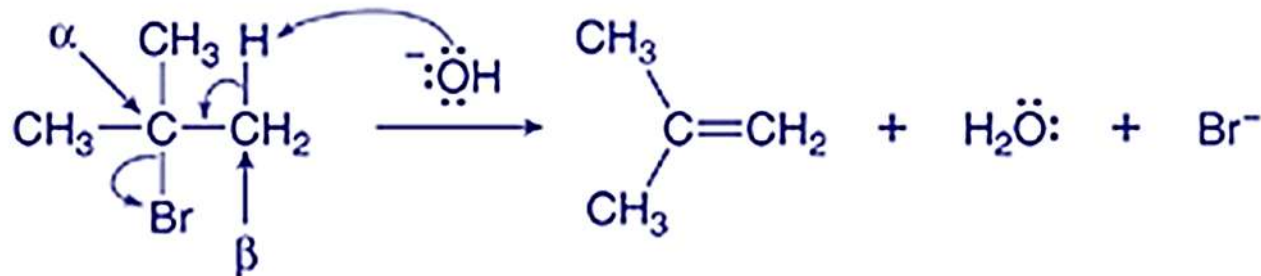


## Eliminasyon Mekanizması

- İki türlü eliminasyon mekanizması vardır:
- E2 mekanizması—bimoleküler eliminasyon
- E1 mekanizması—unimoleküler eliminasyon
- E2 and E1 mekanizmaları bağ kırılma ve oluşum zamanlaması açısından farklılıklar gösterir ve bu açıdan  $S_N2$  and  $S_N1$  mekanizmalarına benzer.
- E2 and  $S_N2$  tepkimeleri bazı ortak özelliklere sahiptir, aynı şekilde E1 and  $S_N1$  tepkimeleri de ortak özellikler barındırır.

## E2

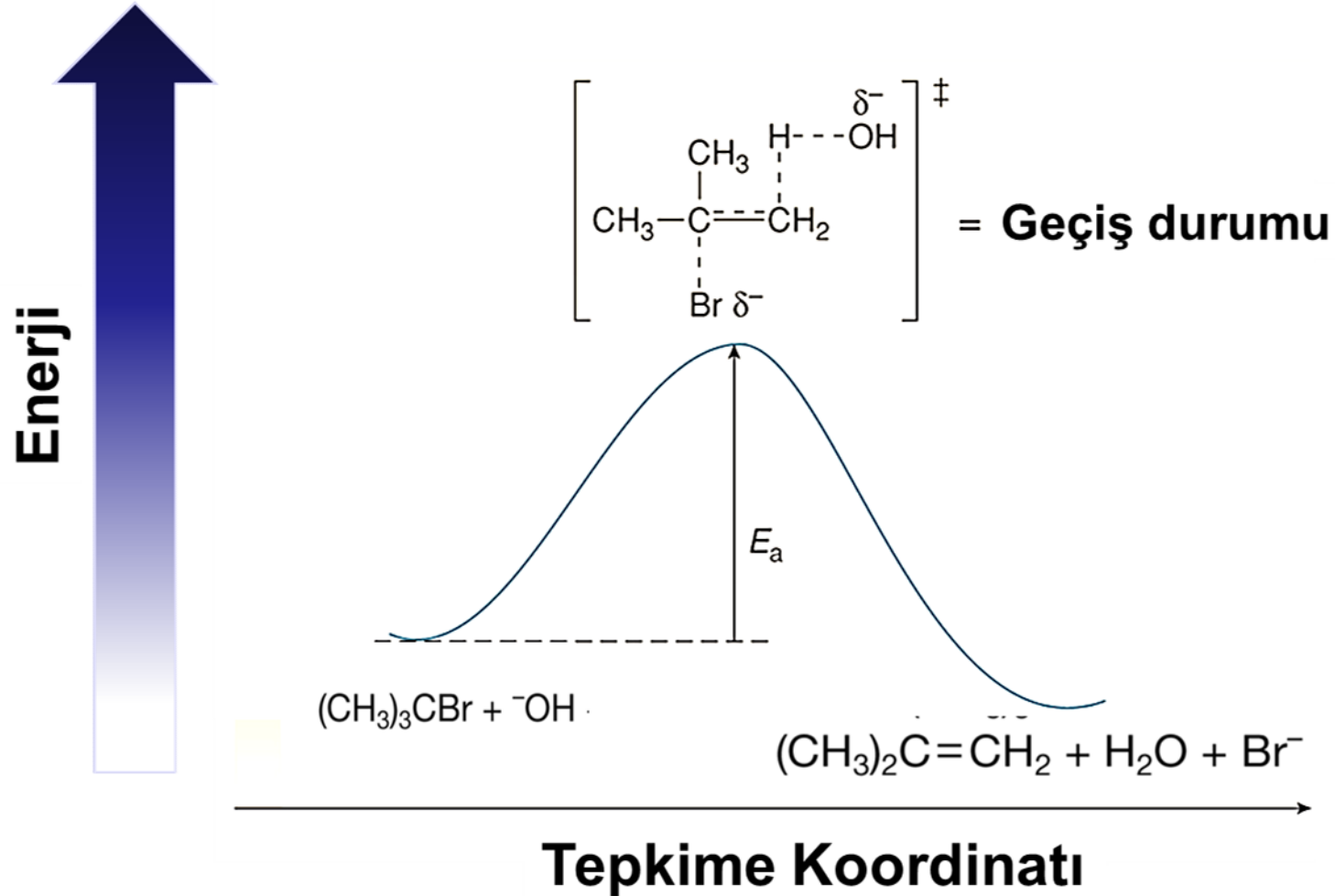
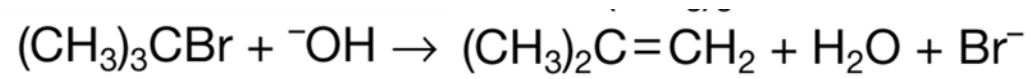
- Dehidrohalojenasyon'un gözlemlendiği en yaygın eliminasyon mekanizması E2 mekanizmasıdır. Tüm bağ kırılma ve oluşum aşamaları tek basamakta gerçekleştiğinden bu mekanizmaya bileşik mekanizma adı verilir.



- Tepkime hızına hem alkil halojenür hem de tepkimeye katılan Baz'ın konsantrasyonu etki eder:

$$\text{Hız} = k[\text{R-X}][\text{Baz}]$$

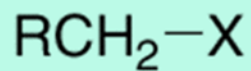
## E2 tepkimesinin Enerji açısından incelenmesi:



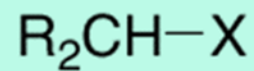
Reaksiyon Türü	Substrat yapısı	Nükleofil	Reaksiyon koşulları
$S_N1$	3°, benzilik, allilik, 2°	güçlü nükleofiller	düşük sıcaklık, polar çözücü
$E_1$	3°, benzilik, allilik, 2°	bazik karakterli zayıf nükleofiller	yüksek sıcaklık, polar çözücü
$S_N2$	Metil, 1°	sterik engelsiz kuvvetli nükleofiller	düşük sıcaklık, apolar çözücü
$E_2$	3°, 2°	bazik karakterli zayıf nükleofiller	yüksek sıcaklık apolar, aprotik çözücü

## $S_N2$ ve $E2$ mekanizmalarının kıyası

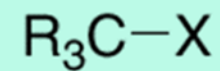
$S_N2$  tepkimesinin hızı artar  
(Baskın Mekanizma)



$1^\circ$



$2^\circ$



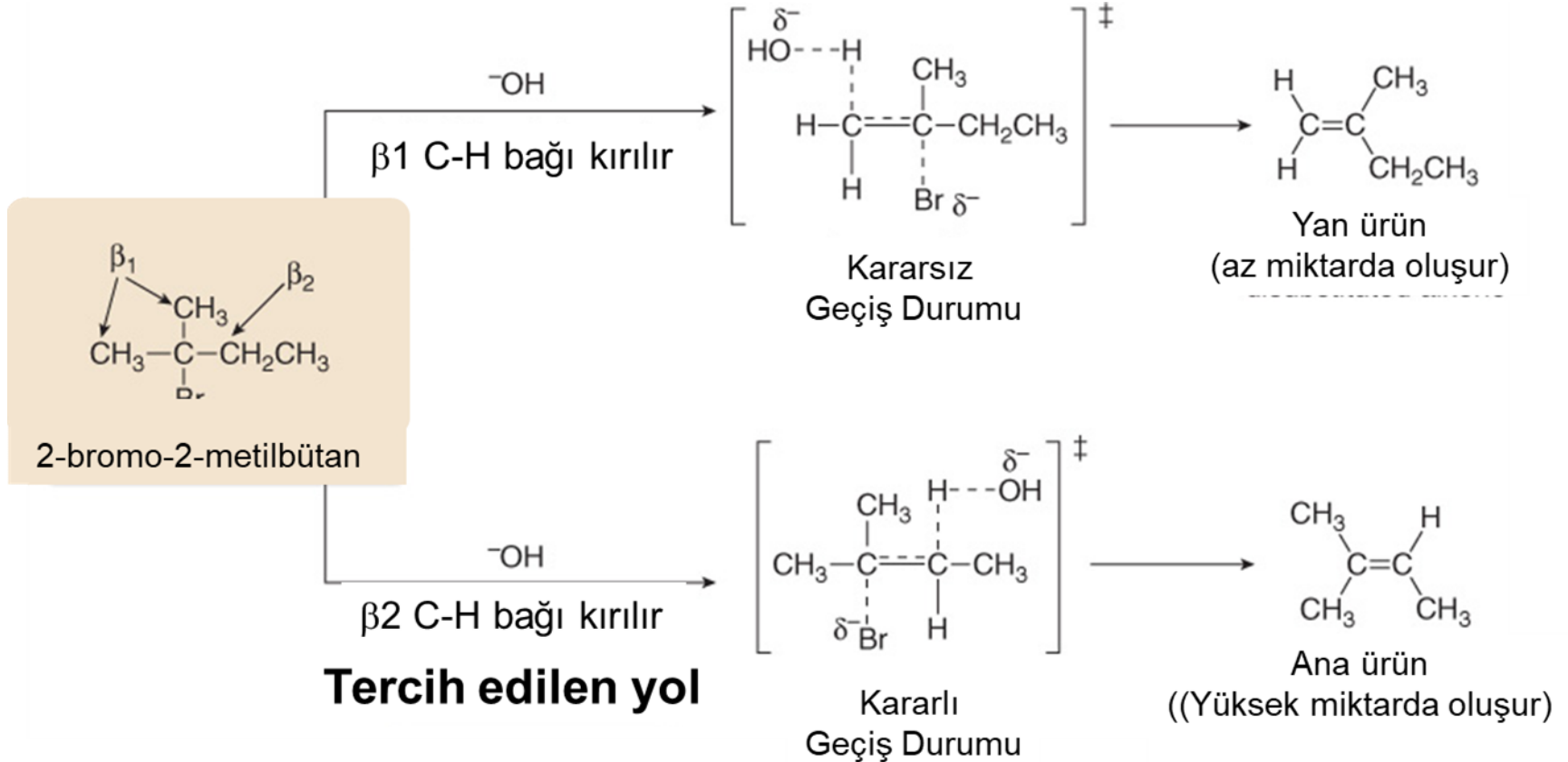
$3^\circ$



$E2$  tepkimesinin hızı artar  
(Baskın Mekanizma)

# Zaitsev (Saytzeff) Kuralı

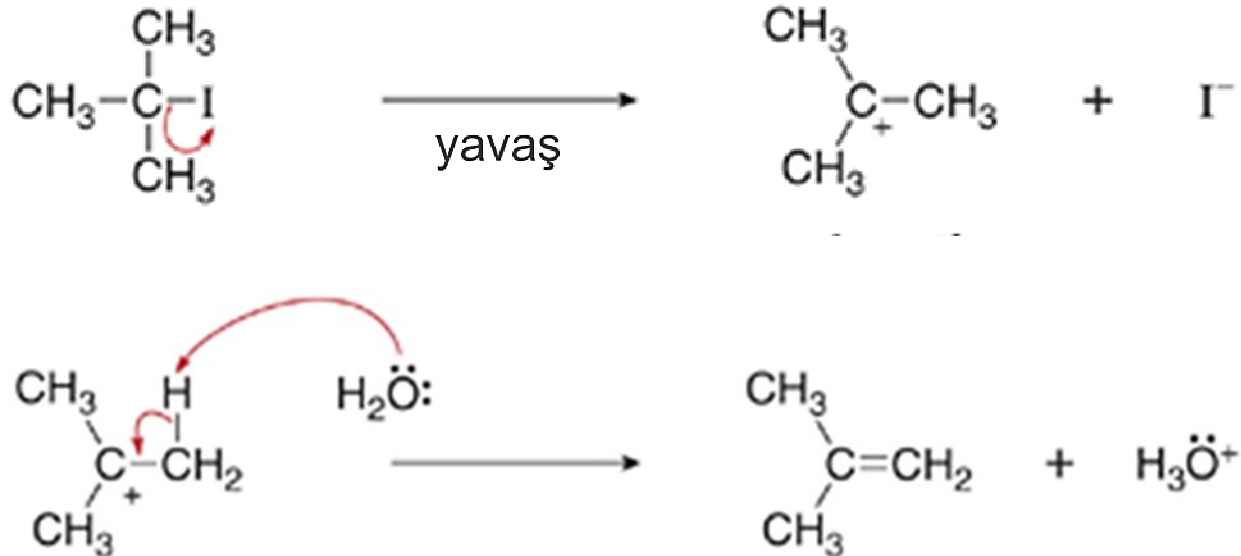
- Zaitsev kuralı: çift bağın etrafında ( $\beta$  Eliminasyon ürünü) en çok substitüent (R grubu) olan ürün baskın üründür (E2 Regioselektif tepkimedir, bölgesel tercih vardır).



# Eliminasyon-E1

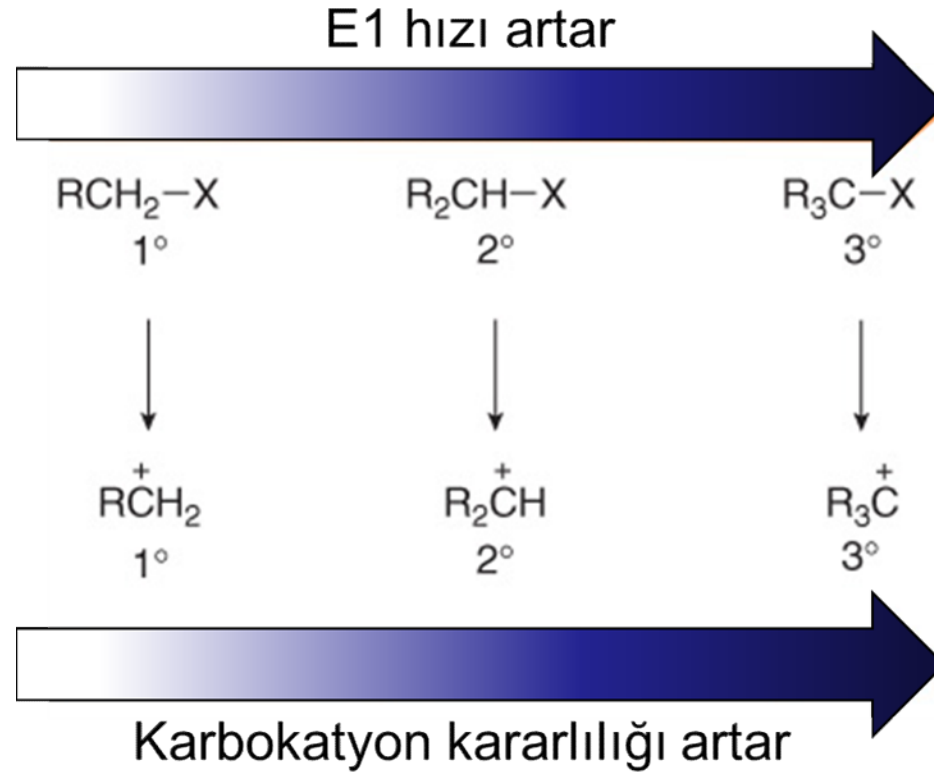
- The E1 tepkimeleri ki basamaklı gerçekleşir: 1) ilk basamakta çıkıcı grup ile C arasındaki bağ kırılır, karbokatyon oluşur, 2) ikinci aşamada ise  $\pi$  bağı oluşturulur. Unimoleküler tepkimedir yani tepkime her aşamasında tek molekül ile gerçekleşir.
- **Zaitsev kuralı** E1 mekanizmalı tepkimelerde de geçerlidir!
- Tepkime hızını kontrol eden alkil halojenür konsantrasyonudur.

$$\text{Hız} = k[\text{R}_3\text{C-X}]$$

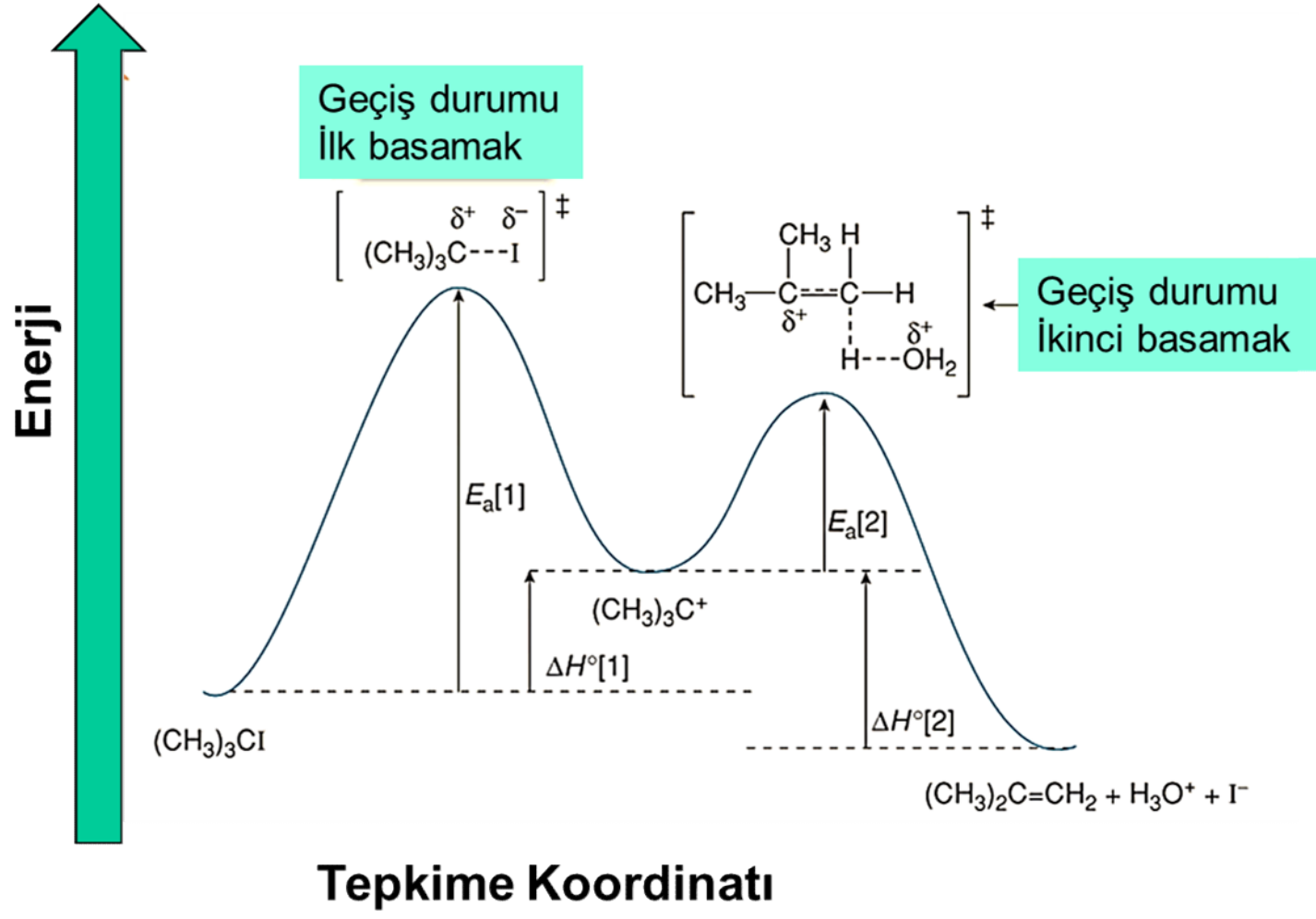




- E1 tepkime hızının artışı (tepkimenin baskınlığı) karbokatyon kararlılığının artmasına ve çıkıcı grubun iyi bir çıkıcı olmasına bağlıdır:

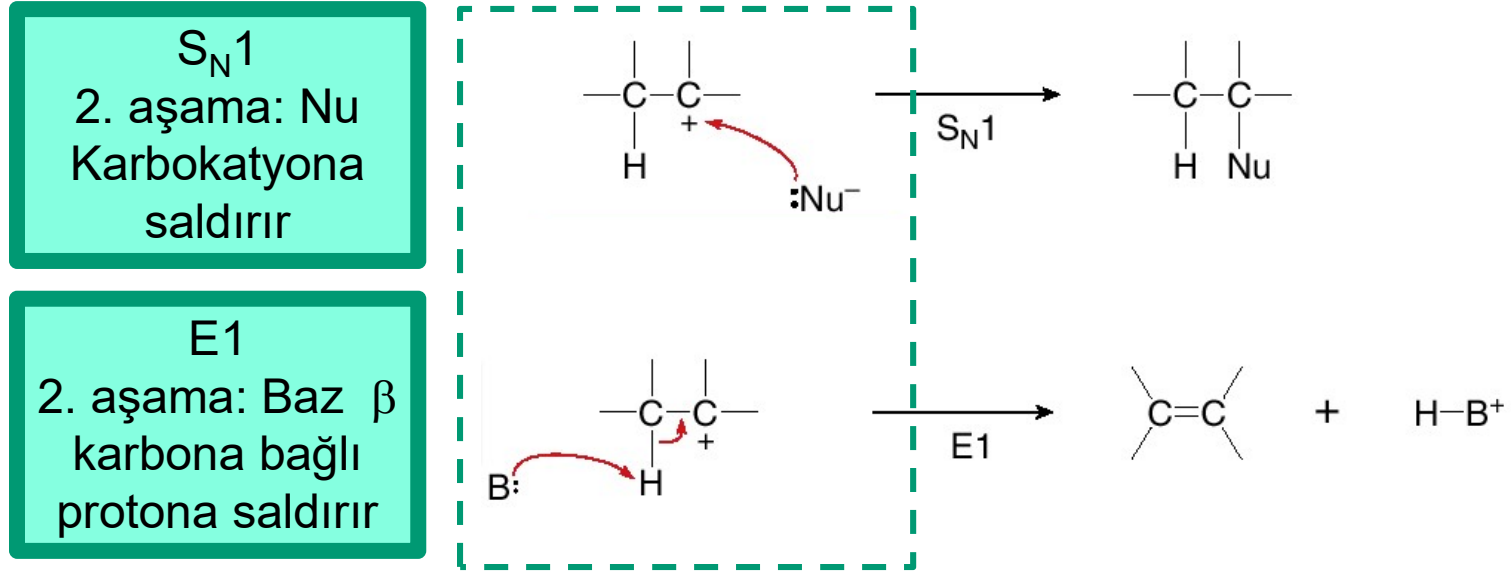


- Genellikle bazın ne kadar kuvvetli olduğuna bağlı olarak eliminasyon tepkime mekanizmasının türü belirlenir.
- $^-OH$  ve  $^-OR$  gibi güçlü bazlarda tercih E2 tepkimeleridir,
- $H_2O$  ve  $ROH$  gibi zayıf bazlarda ise E1 tepkimeleridir.



## S<sub>N</sub>1 ve E1 Tepkime Mekanizmaları

- S<sub>N</sub>1 ve E1 tepkimeleri ilk basamağında karbokatyon oluşur.
- **İkinci basamakta** karbokatyon'un nasıl tepkime verdiği göre mekanizma ya S<sub>N</sub>1 ya da E1 mekanizması adını alır.

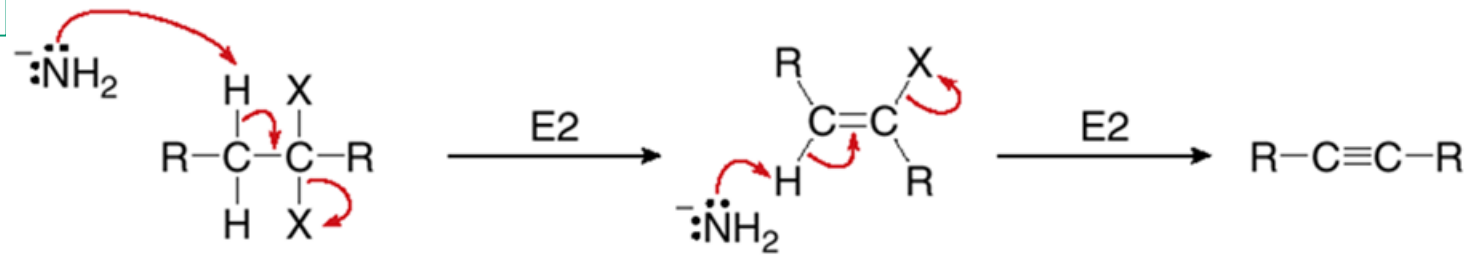
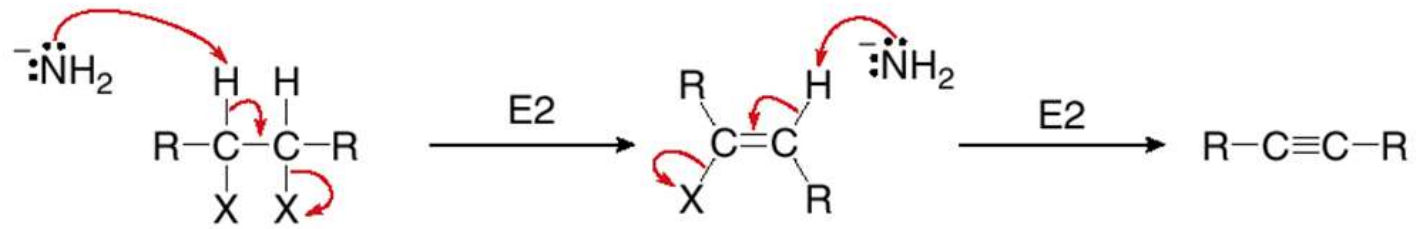
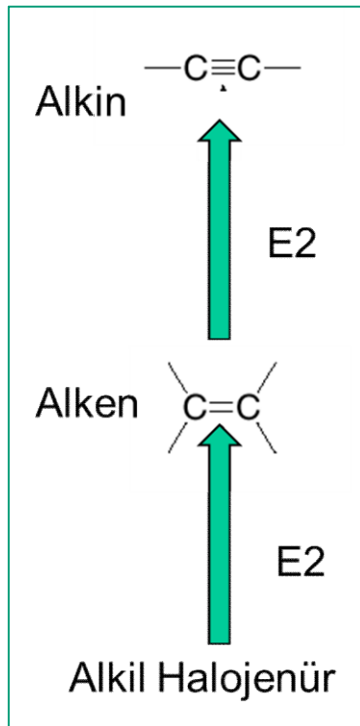


- E1 tepkimelerinin çoğunlukla S<sub>N</sub>1 ile yarışması sebebiyle, Alkil halojenürlerin E1 tepkimeleri E2 ye kıyasla daha az gerçekleşir.

# E1 ve E2 mekanizmalarının kıyaslanması

- Kuvvetli baz (HO<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>) varlığında E2 mekanizması baskındır
- Zayıf bazlar (H<sub>2</sub>O, ROH) varlığında E1 baskındır.
- E1 mekanizması 1° karbokatyonlarla gerçekleşmez, 3° > 2° ile gerçekleşir. Ancak Baz zayıf olmalıdır.
- SN1 ve E1 ürünleri aynı anda farklı oranlarda oluşacağından çok kullanışlı bir tepkime değildir (Deneysel anlamda).
- Güçlü baz varlığında 3° > 2° > 1° alkil halojenürlerle E2 tepkimesi baskındır.

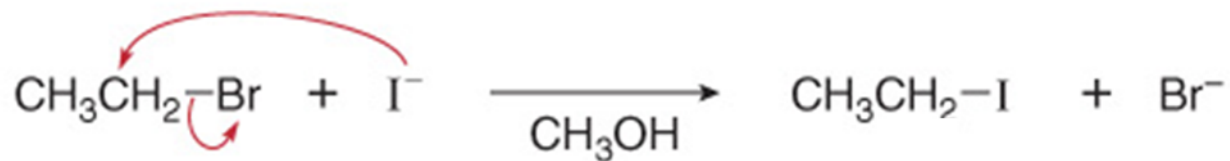
# E2 Mekanizmasıyla Alkin Sentezi



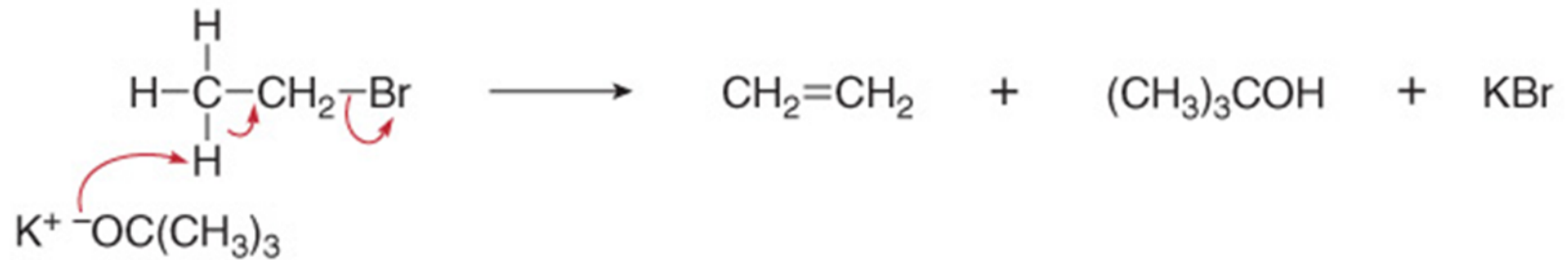
Tepkenleri inceleyerek Tepkime mekanizmasını tahmin etmek:

Tepkime S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1 veya E2 mekanizmasıyla gerçekleşiyor olabilir.

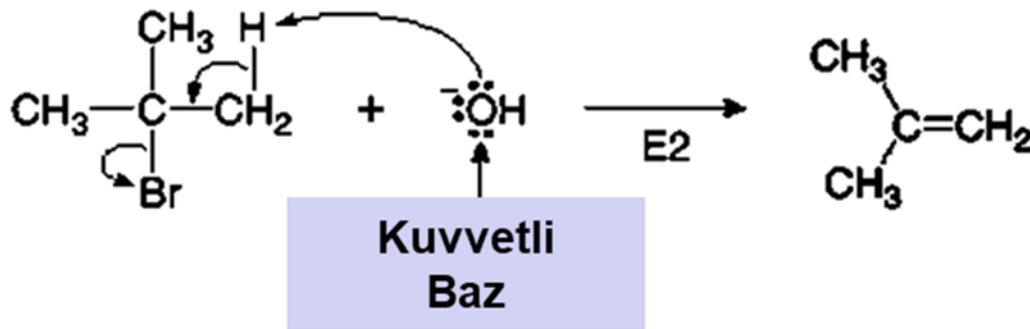
- Zayıf Baz= Güçlü Nükleofil
- Güçlü Nükleofil Eliminasyon yerine Yer değiştirme tepkimesini tercih eder.
- Sadece bazı Anyonlar Yerdeğiştirme tepkimesi verirler: I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, <sup>-</sup>CN, and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>
  - Bu anyonlar güçlü nükleofillerdir ancak zayıf baz olduklarından Eliminasyon yerine **yer değiştirme** tepkimesine neden olurlar:



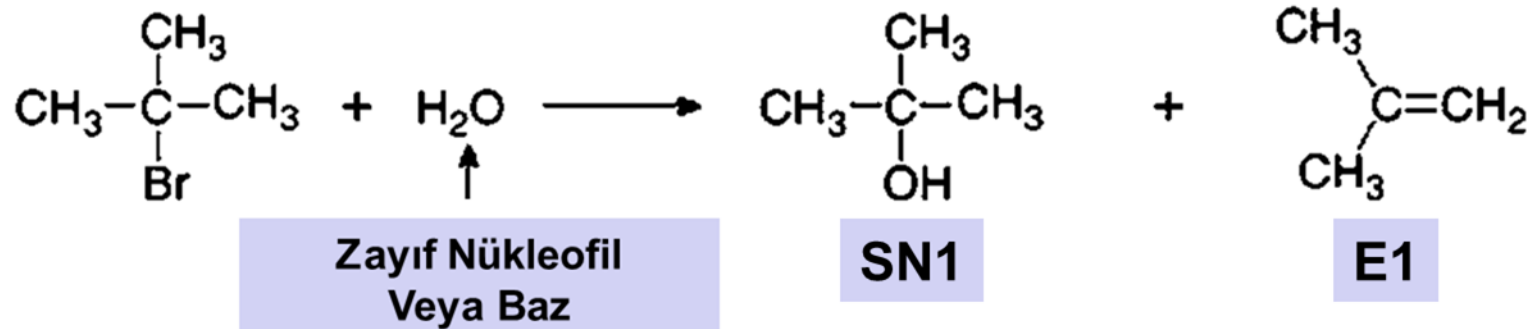
- Büyük bazlar nükleofilik değillerse Eliminasyona neden olurlar.
- Büyük olmaları sebebiyle C' a değil çevresindeki H'a saldırırlar, bu da eliminasyona neden olur.



**R<sup>3</sup>C-X (3°) bileşiği E1, E2, SN1 tepkimelerine girebilir,  
SN2 tepkimesine giremez**

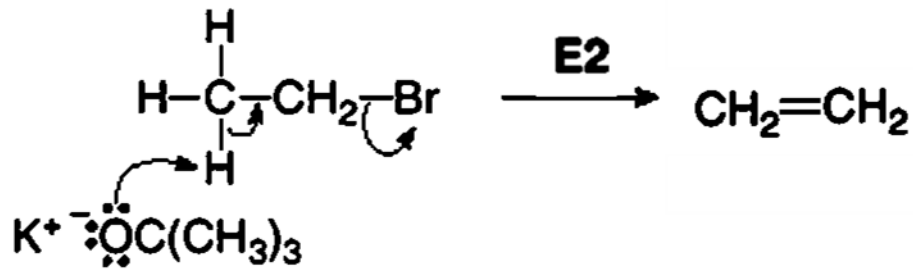
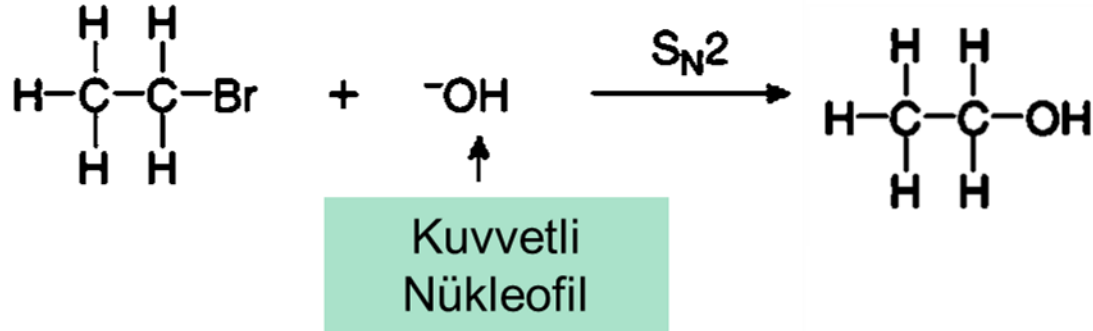


**Sadece E2**





R-CH<sub>2</sub>-X (1°) bileşiği E2 ve S<sub>N</sub>2 tepkimelerine girebilir



Kuvvetli ve Büyük Baz

nükleofil ve baz özelliğine göre R<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-X (2°) bileşiğinden E2, SN2 veya hem E1 hem SN1 ürünü oluşabilir

