

ATOMLAR ARASI BAĞLARIN POLARİZASYONU

Tüm kimyasal reaksiyonlardaki ortak nokta: elektron (e^-) alışverişi

e^- transferi sonucu bazı bağlar kırılır, bazı bağlar yer değiştirir ya da yeni bağlar oluşabilir.

Bir bileşiğin e^- verici ya da alıcı olduğuna karar verebilmek için, atomlar arası bağları ve bağların ne şekilde polarize olduğunu irdelemek gerekir.

A : A kovalan bağ

$\delta^- \delta^+$
A: B polarize kovalan bağ

$\ominus \oplus$
A B iyonizasyon

Bağ Polarizasyonu: Bağ elektronlarının bir atom tarafından daha fazla çekilmesi.

Polarizasyon ve iyonizasyonun nedeni: **İndüktif etki** ve **mezomer etki**

Elektronegatiflik: Bir kovalan bağda, bir atomun elektronları kendine çekme eğilimidir. Periyodik tablodaki elementlerin elektronegatiflikleri 0 - 4 arasındaki rakamlarla sınıflandırılmıştır (L. Pauling). En elektronegatif atom 4 ile F'dur.

IA	IIA	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

Elektronegatiflik artışı

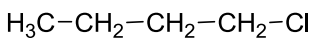
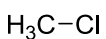
Elektronegatiflik artışı

İNDÜKTİF ETKİ

Bir element Hidrojene göre daha fazla elektronegatif ise o elementin indüktif etkisi (-)'dir ve **-I** ile gösterilir (e^- çekici gruplar).

Bir element Hidrojene göre daha az elektronegatif ise (elektropozitif, e^- itici, elektronları verme eğiliminde) indüktif etkisi (+)'dır ve **+I** ile gösterilir (e^- verici gruplar) .

İndüktif etki, farklı e^- ilgisi olan 2 atomun paylaştığı σ bağında görülür.



Yukarıdaki bileşikler için; C ile Cl atomlarının elektronegatiflikleri karşılaştırılır. Cl atomu C'a göre daha fazla elektronegatifdir. Bu bileşiklerde, Cl atomunun indüktif etkisi **-I**, alkil grubunun indüktif etkisi **+I**'dir. Cl δ^- ve C δ^+ yüklüdür. İndüktif etki 3. bağdan sonra etkisini genellikle kaybeder.

-I Etkili Sübstitüentler

$-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$	$-\text{F}$
$-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3$	$-\text{Cl}$
$-\text{NO}_2$	$-\text{Br}$
$-\text{CN}$	$-\text{OH}$
$-\text{COOH}$	$-\text{OR}$
$-\text{COOR}$	$-\text{SH}$
$-\text{CHO}$	$-\text{SR}$
$-\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}\equiv\text{CH}$

Alkil gruplarının ve alkali metallerin (Li, Mg) indüktif etkisi **+I** 'dir. Alkil zincirinin uzun ve dallanmış olması indüktif etkiyi artırır.

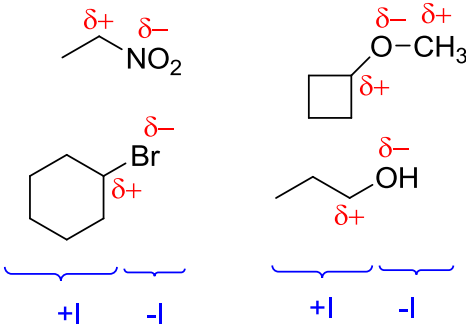
+I Etkili Sübstitüentler

$-\text{R}$

$-\text{CH}_3$

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$

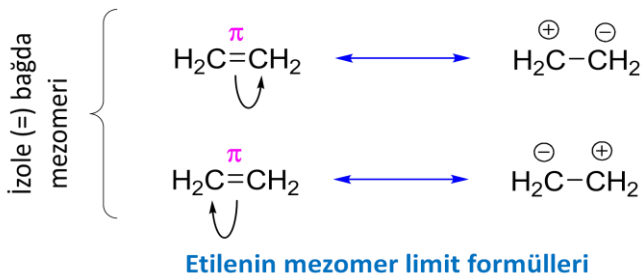
$-\text{CR}_3$



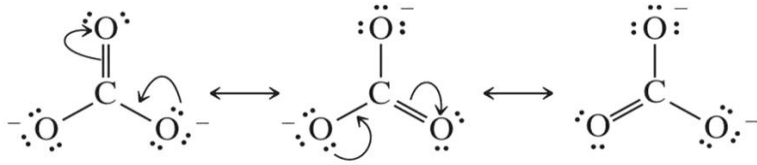
MEZOMERİK ETKİ

Bazı moleküller bir Lewis yapısı ile tam olarak gösterilemezler. Mezomerik etkide π elektronları p orbitalleri aracılığı ile çekilir veya itilir. π elektronları konumlarını değiştirebilirler.

MEZOMER: Sadece elektronlarının yeri ile farklılanan izomerlerdir.

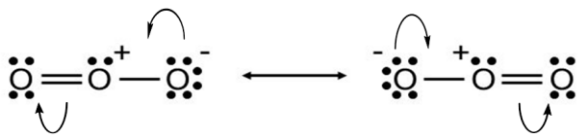
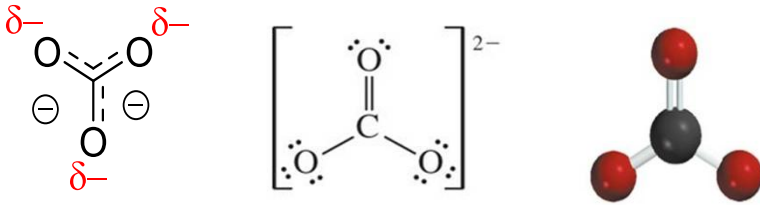


Rezonans yapılar, gerçek molekül yapıları değildir. Mezomer limit yapıları elektronların yerini değiştirerek birbirine dönüşebilir.

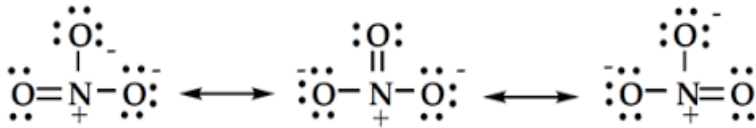


Karbonat anyonunun (CO_3^{2-}) mezomer limit formülleri

CO_3^{2-} için tek bir iyonik yapı seçilemiyor. Doğru yapı, 3 olası rezonans yapısının hibritidir:

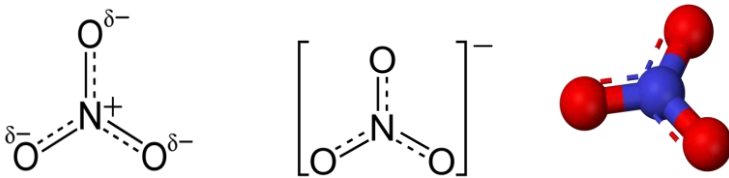


Ozon'un (O_3) mezomer limit formülleri



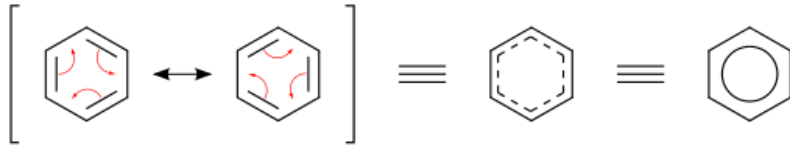
Nitrat anyonunun (NO_3^-) mezomer limit formülleri

rezonans hibriti:

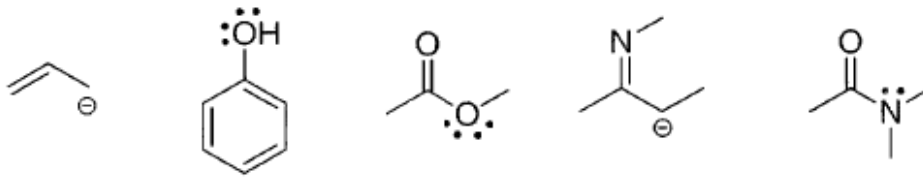
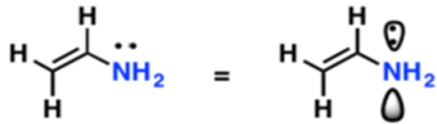


REZONANS

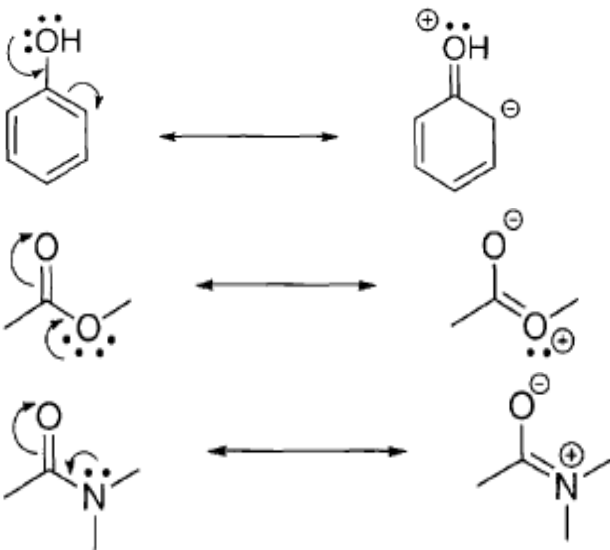
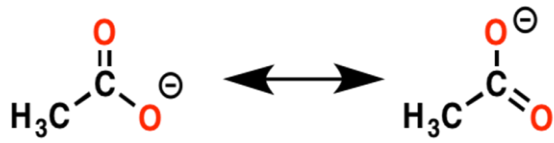
1) Konjuge π -bağı bulunan bileşikler (π - π Konjugasyonu)



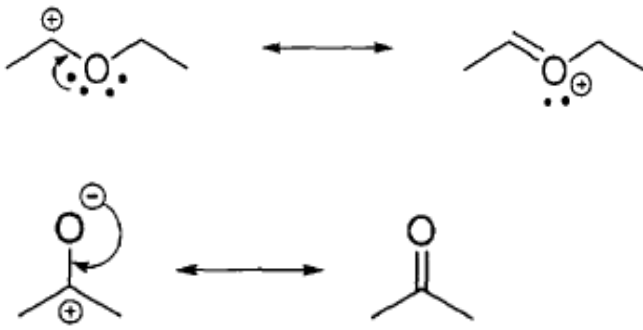
2) π -bağına komşu atom üzerinde ortaklanmamış e^- çiftinin bulunduğu bileşikler (π - n Konjugasyonu)



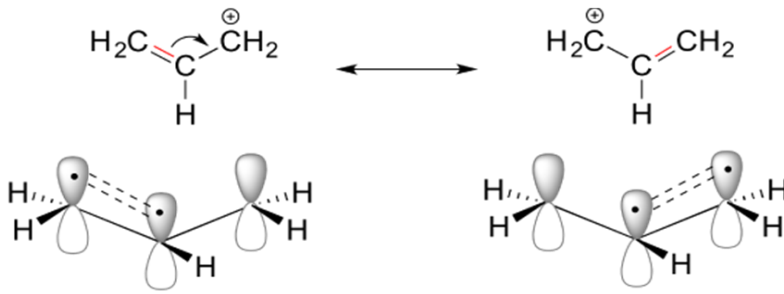
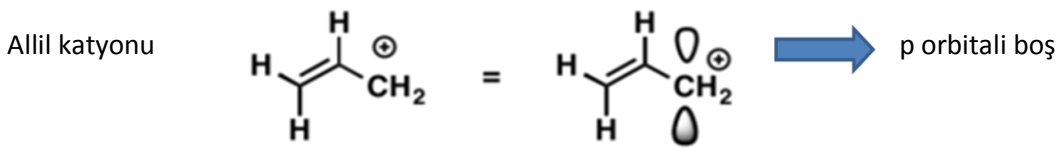
π -karbanyon konjugasyonu



3) (+) yüklü bir C atomuna komşu atom üzerinde ortaklanmamış e⁻ çiftinin bulunduğu bileşikler



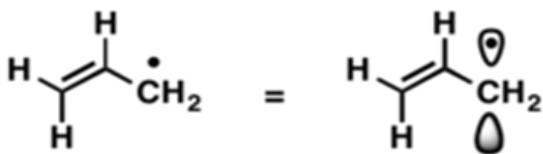
4) (+) yüke komşu bir π-bağının (ya da konjuge π-bağlarının) bulunması (**π-karbokasyon Konjugasyonu**)



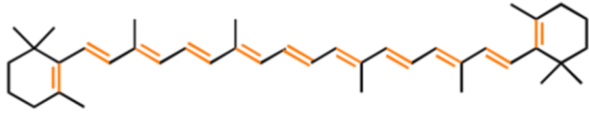
5) Elektronegatiflikleri farklı iki atom arasında π-bağı bulunması



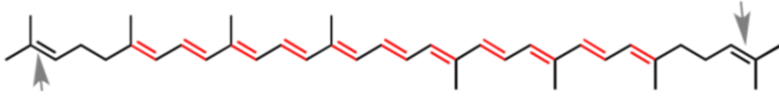
6) π-bağına komşu atom üzerinde tek e⁻ (radikal) bulunan bileşikler



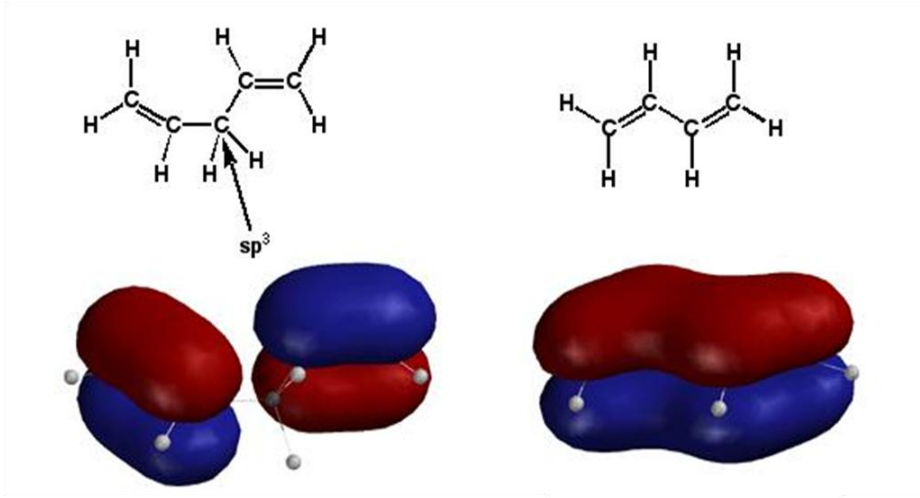
Soru: Aşağıdaki bileşiklerde konjugasyon var mıdır?



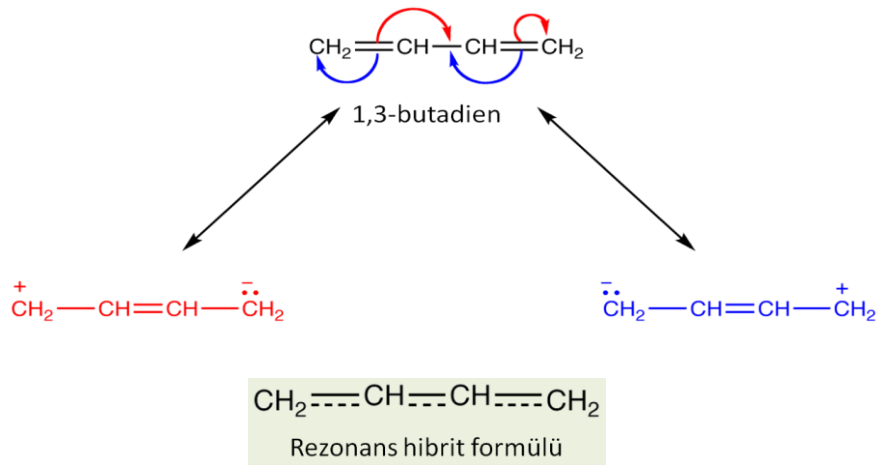
β -Karoten

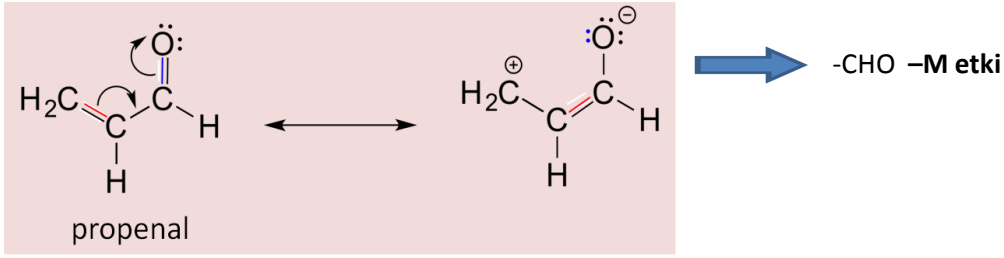


Likopen



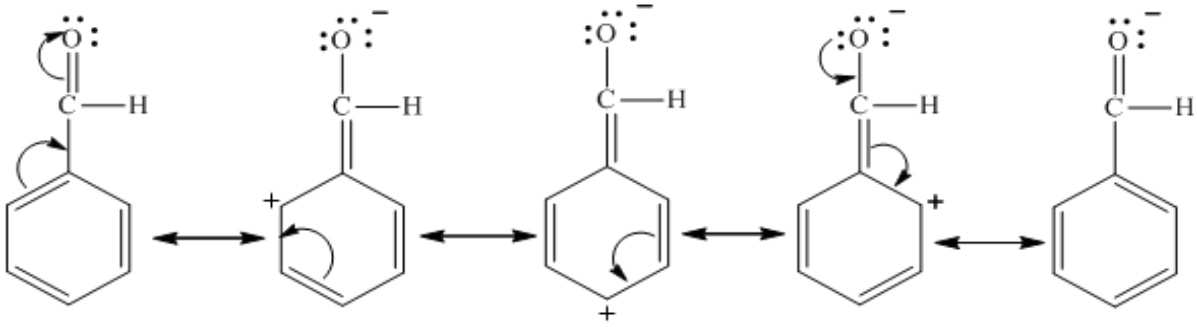
Konjuge π sisteminde elektron yoğunluğu, tüm sp^2 C atomları üzerinde **delokalize** haldedir. (π - π Konjugasyonu)





Mezomerik olarak π elektronlarını çeken sübstitüentlerin mezomerik etkileri (-)'dir ve **-M** ile gösterilir.

Benzen halkasına bağlı **-M** etkili sübstitüentler halkayı desaktive eder (halkadaki π elektronları çeker) ve meta yönlendirme yaparlar.

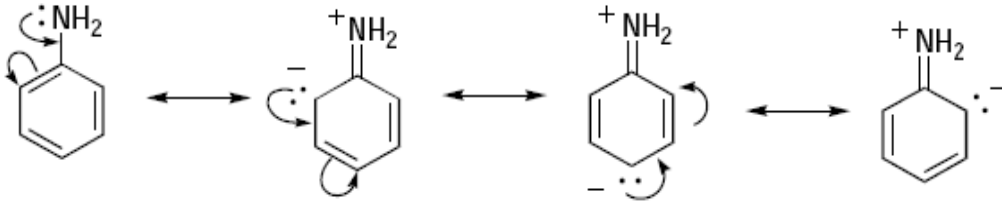


Benzaldehit bileşğinde karbonil fonksiyonel grubu **-M** olarak fenil elektronlarını çektiği için halkayı desaktive eder. Elektron yoğunluğunun en az olduğu kısımlar halkanın orto ve para konumlarıdır. Bu nedenle elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu meta konumundan olur.

-M Etkili Sübstitüentler (meta yönlendirme)

—C(=O)H	—C(=NH)H
—C(=O)R	$\text{—C}\equiv\text{N}$
—C(=O)Cl	$\text{—N}^+\text{(O}^-\text{)}_2$
—C(=O)OH	—S(=O)CH_3
—C(=O)OR	—S(=O)OH
—C(=O)NH_2	

Bir sübstitüent mezomerik olarak e⁻ vermesine **+M** etki denir.



N elektronegatif bir atom olup elektronları indüktif olarak çeker (-I). Anilin molekülünde -NH₂ sübstitüentinin indüktif etkisi -I, mezomerik etkisi **+M**'dir.

N atomu π-bağı yapmış bir C atomuna doğrudan bağlı olduğu için, N üzerindeki ortaklanmamış elektronlar fenil halkası ile ortaklaşa kullanarak konjugasyona katılır. Mezomerik etki **+M**'dir.

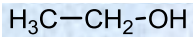
Mezomerik etki indüktif etkiden baskındır ve elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonunda yönelme **orto, para** konumlarında meydana gelir.

+M etkili gruplar, genellikle dış yörüngelerinde bağ yapmayan elektronları bulunan heteroatomlardır.

+M Etkili Sübstitüentler (orto, para yönlendirme)

<u>-OH</u>	<u>-F</u>
<u>-OR</u>	<u>-Cl</u>
<u>-NH₂</u>	<u>-Br</u>
<u>-SH</u>	<u>-I</u>
<u>-SR</u>	<u>-O⁻</u>

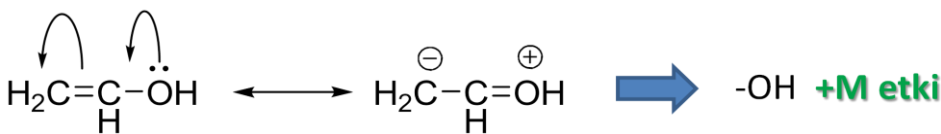
Etanol ve hidroksieten bileşiklerinde -OH fonksiyonel grubunun indüktif veya mezomerik etkisi karşılaştırılırsa;

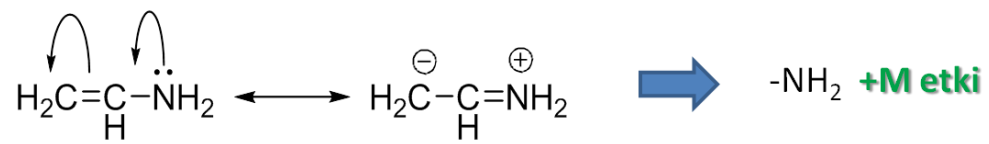
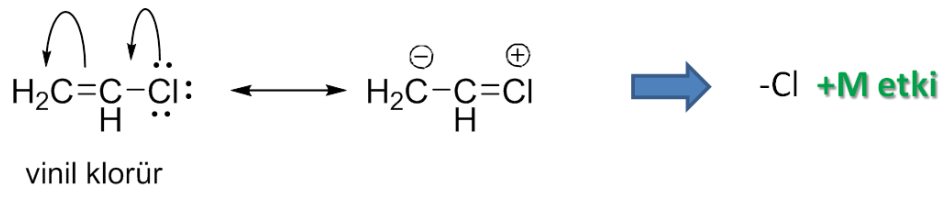


Etanol'de O atomunun elektronegatifliği C'dan daha fazla olduğu için -OH sübstitüentinin indüktif etkisi -I'dır. π-bağı ya da boş p orbitali bulunmadığı için mezomerik etki yoktur.



Hidroksieten bileşiğinde -OH grubunun indüktif etkisi -I'dır. O atomu üzerindeki bir çift ortaklanmamış e⁻ π-bağı ile ortaklaşa kullanıldığı için mezomerik etkisi **+M**'dir.





Organik Reaksiyonlar

I. İyonik Reaksiyonlar

1. Sübstitüsyon (Yer deęiřtirme) Reaksiyonları
 - a. Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları (SN_1 ve SN_2)
 - b. Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları (SE)
2. Eliminasyon (Ayrılma) Reaksiyonları (E_1 ve E_2)
3. Addisyon (Katım) Reaksiyonları (A_N ve A_E)

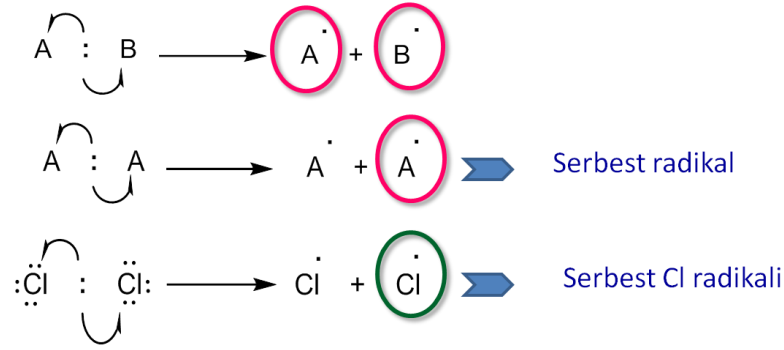
II. Radikaller Reaksiyonlar

1. Radikaller Sübstitüsyon Reaksiyonları (S_R)
2. Radikaller Addisyon Reaksiyonları (A_R)

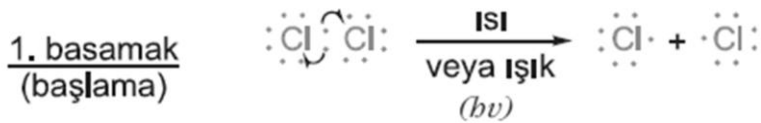
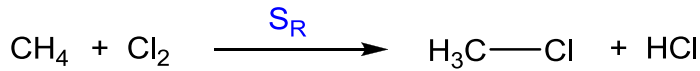
III. Transpozisyon (Çevrilme) Reaksiyonları

Homolitik Yarımla ve Radikaller Reaksiyonlar

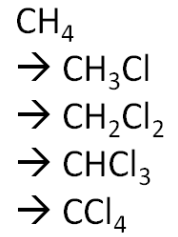
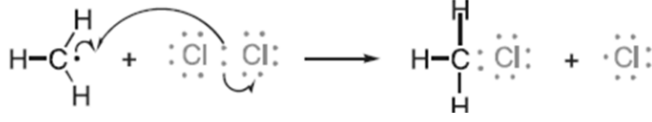
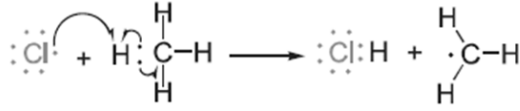
Aynı elektron ilgisine sahip atomlar arası kovalan bağ, tek elektronlu üniteler (**serbest radikal**) oluşturacak şekilde yarılr. Böylece eşit kullanılan elektronlar eşit şekilde paylaşılır. Bunun için UV ışını, yüksek sıcaklık ve peroksit yapısında katalizör gereklidir.



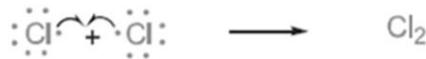
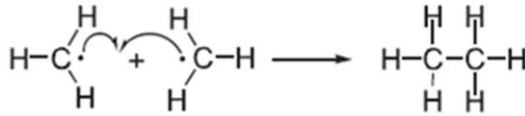
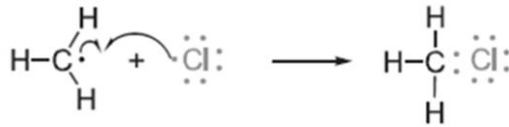
1. Bařlama (initiation) basamağı
2. Gelişme (propagation) basamağı
3. Sonlanma (termination) basamağı



2. basamak
(gelişme)

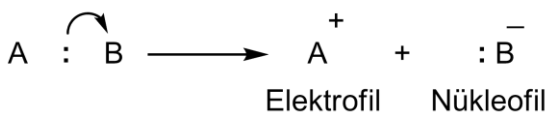


3. basamak
(sonlanma)

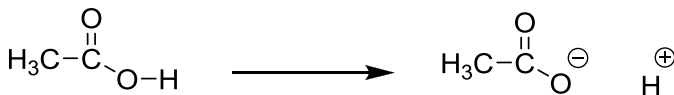


Heterolitik Yarıлма ve İyonik Reaksiyonlar

Farklı elektron ilgisi olan atomların paylaştığı kovalan bağ, **nükleofil** ((-) yüklü parçacık, **Nu⁻**) ve **elektrofil** ((+) yüklü parçacık, **E⁺**) oluşturacak şekilde yarılr. Ortaklaşa kullanılan elektronlar elektronegatif atom veya gruplar üzerinde kalır.



➡ iyonlar



Sübstitüsyon (yer deęiřtirme) Reaksiyonları (S)

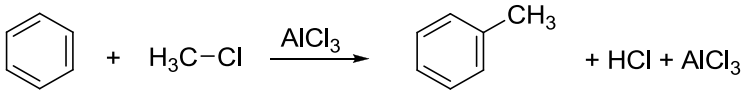
Molekölün ana iskeleti deęiřmeksizin sadece fonksiyonlu grubun deęiřtięi reaksiyonlardır.

Elektrofilik Sübstitüsyon (SE)

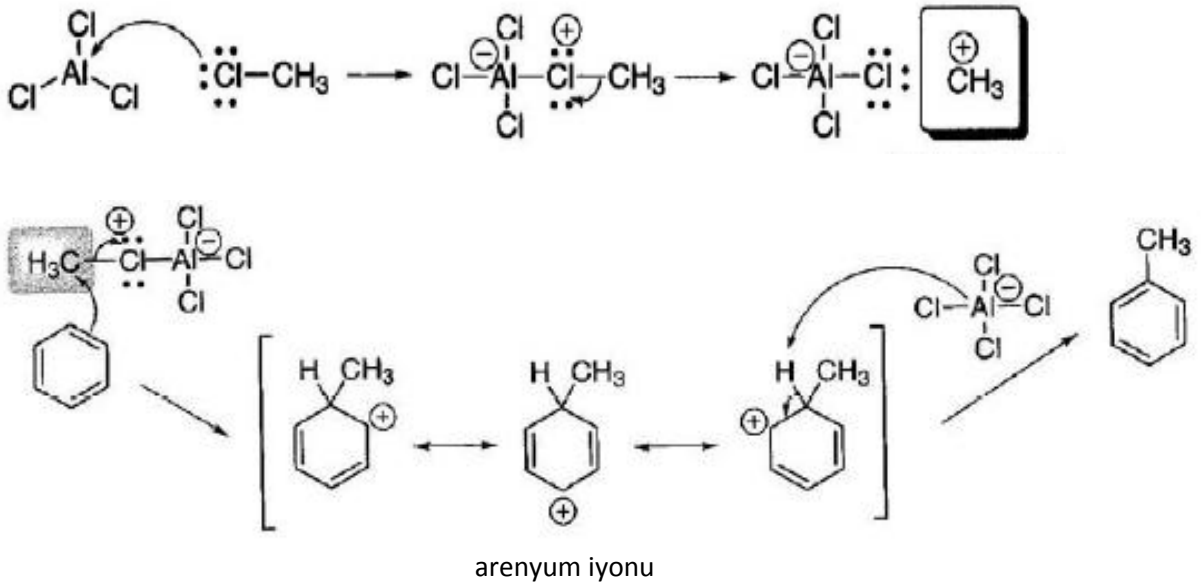
Genellikle aromatik yapılar da görölen sübstitüsyonlardır ve üç basamakta gerçekteşir.

1. Elektrofil ünitenin oluřturulması
2. Elektrofilik ünitenin aromatik yapıya addisyonu ve aromatik özelliği kaybolan halkanın yeniden aromatizasyonu
3. Ayrılan protonun nötralizasyonu

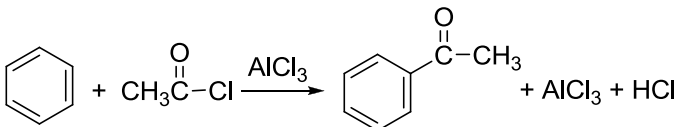
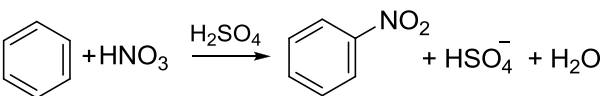
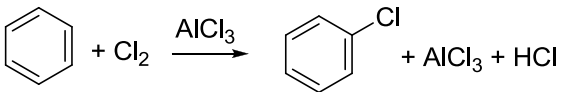
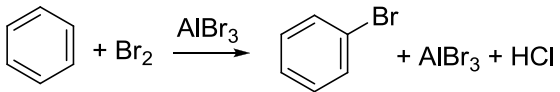
Friedel-Crafts Alkilasyonu



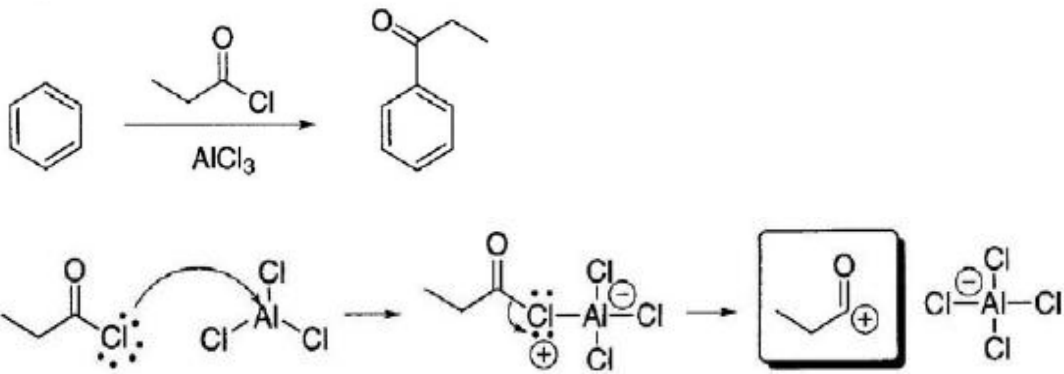
Reaksiyon mekanizması



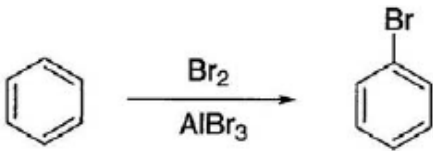
SE Reaksiyonlarına örnekle



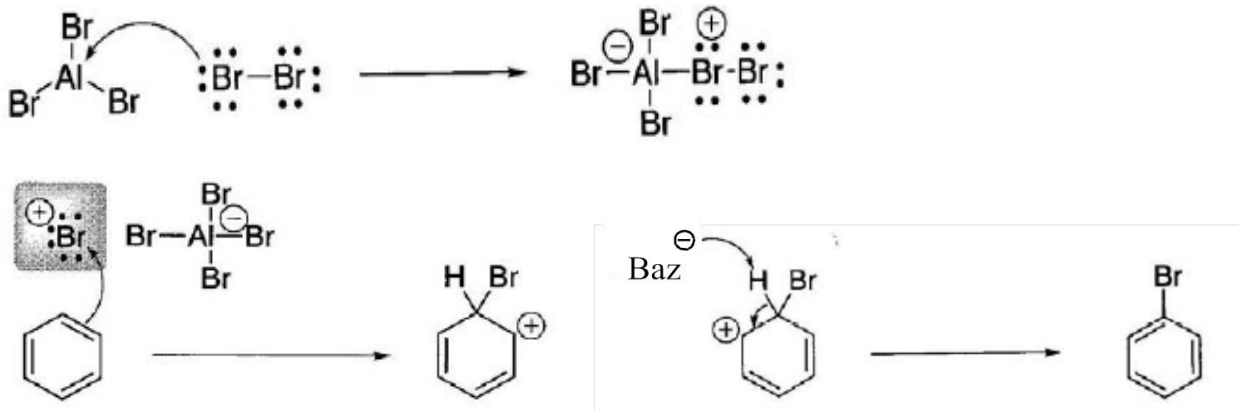
Friedel-Crafts Açılması



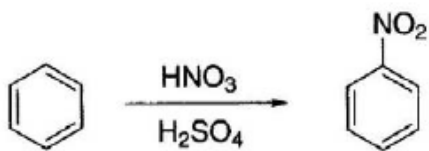
Bromlama



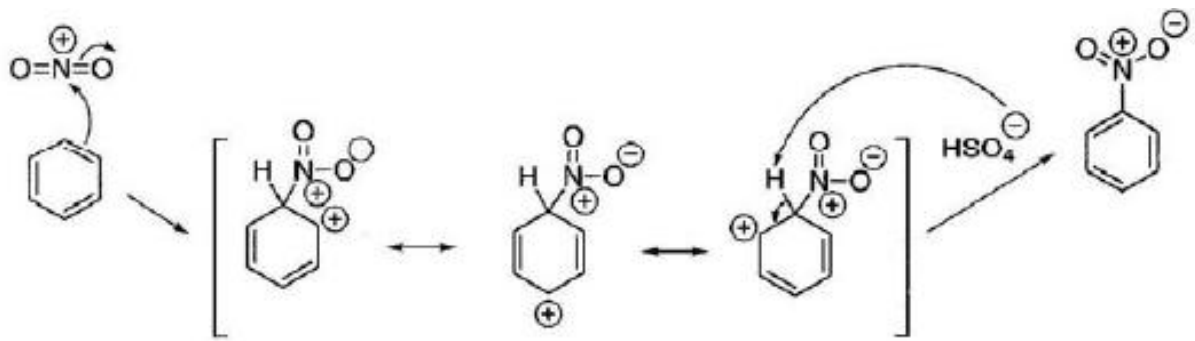
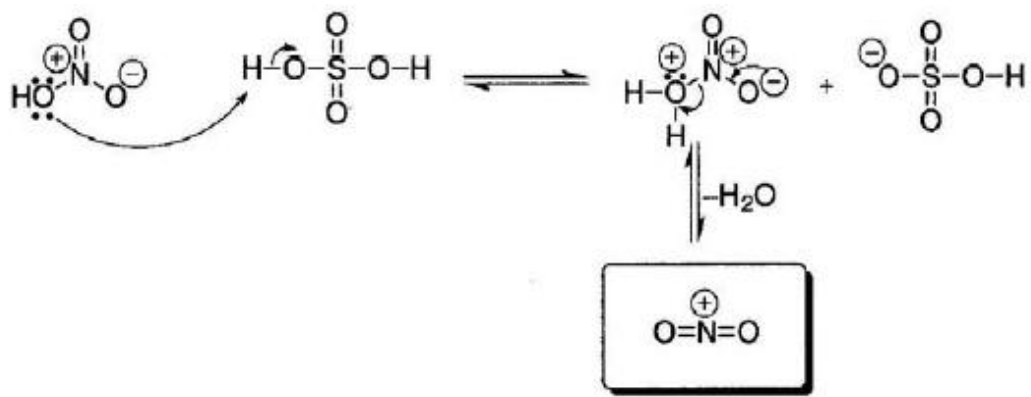
Reaksiyon mekanizması



Nitrolama



Reaksiyon mekanizması

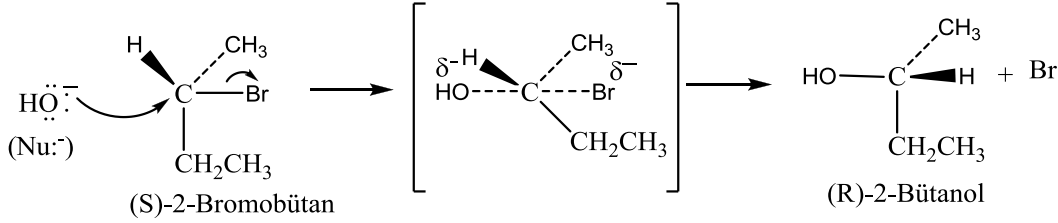


Nükleofilik Sübstütüsyon (SN)

SN reaksiyonları mekanizma yönünden farklılandırılabilir.

SN₂

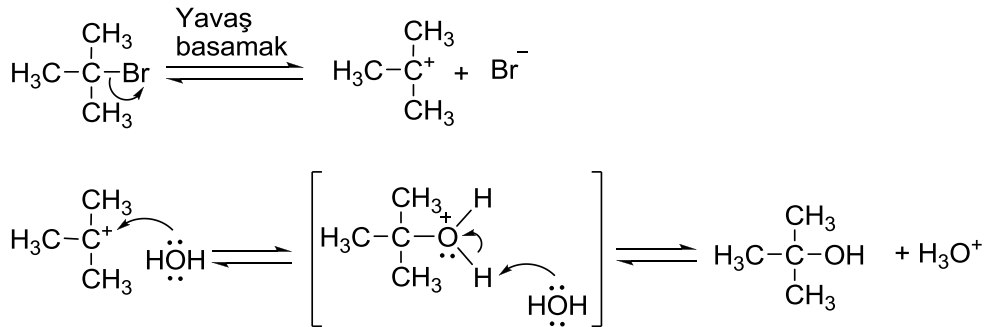
- Tek kademeli bir reaksiyondur. Bir ara geçiş basamağı vardır. Bir **Nu⁻** yapıdan ayrılırken, diğeri yapıya bağlanır ve bir grubun ayrılması ile diğerin bağlanması aynı anda olur.
- Genellikle primer ve sekonder C atomlarının taşıdığı fonksiyonlu grupların yer değiştirmesinde gözlenir.
- Reaksiyonda yer alan her iki maddenin de konsantrasyonu reaksiyon hızına etkir → 2. dereceden bir reaksiyon kinetiğine sahiptir → SN₂



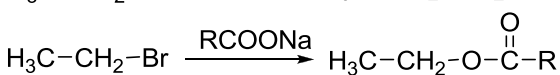
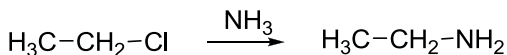
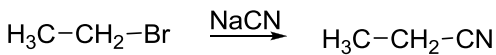
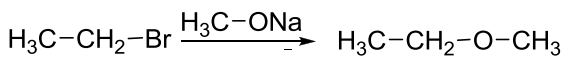
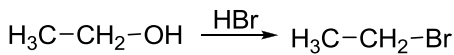
Nu⁻ = H⁻, ⁻CN, I⁻, Br⁻, Cl⁻, ⁻OH, ⁻NH₂, CH₃O⁻, CH₃O₂⁻, HS⁻, H₂O, NH₃ vs.

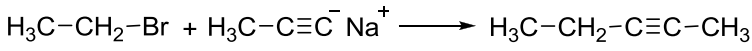
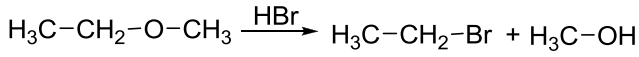
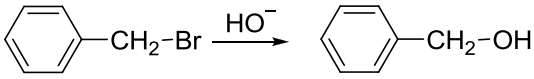
SN₁

- İki kademeli bir reaksiyondur. İlk basamakta bir **karbokatyon** oluşurken ikinci basamakta, karbokatyon **Nu⁻** ile hızla reaksiyona girer.
- Genellikle tersiyer ve benzilik yapılarda gözlenir.
- Birinci basamak yavaş olup reaksiyon hızını tayin eder. Birinci dereceden bir reaksiyon kinetiğine sahiptir → SN₁



SN Reaksiyonlarına örnekler

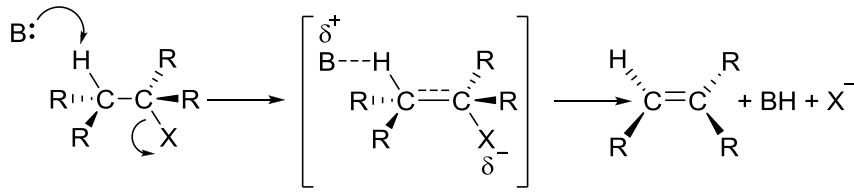




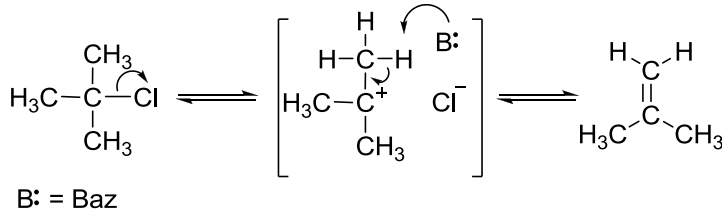
Eliminasyon (ayrılma) reaksiyonları (E)

- Doymuş bir molekülden, doymamışlığı olan bir yapının oluşmasıdır.
- Reaksiyon kinetiğine göre E₁ ve E₂ reaksiyonları... SN₁ ve SN₂ ile paralel gerçekleşirler.

E₂



E₁



Sübstitüsyon ve Eliminasyon Reaksiyonlarının Özeti

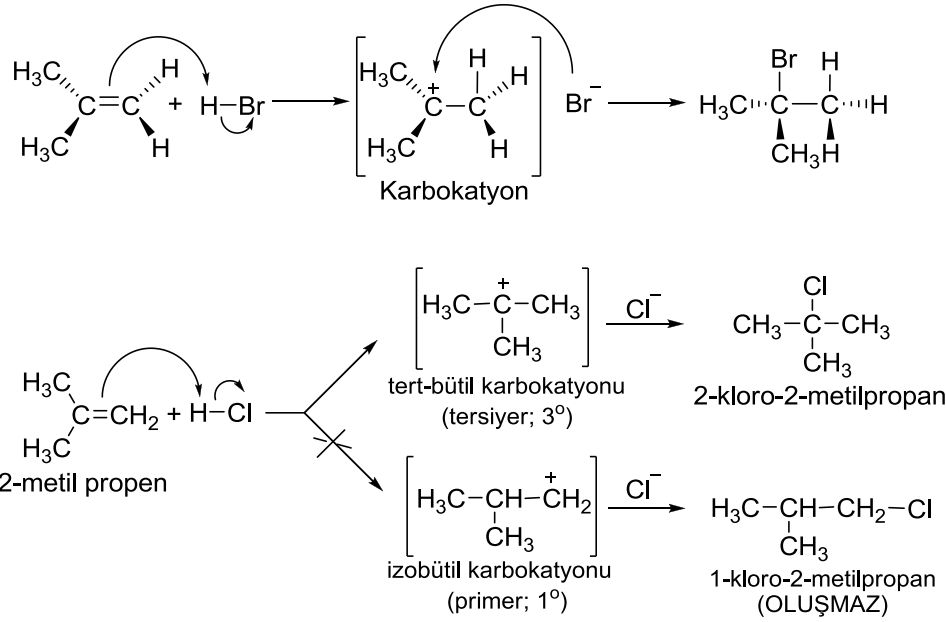
	SN ₁	SN ₂	E ₁	E ₂
RCH₂X (primer)	gözlenmez	yüksek oranda gözlenir	gözlenmez	kuvvetli baz varlığında gözlenir
R₂CHX (sekonder)	benzilik ve allilik halojenürlerde gözlenir	E ₂ reaksiyonu ile yarışmalı gözlenir	benzilik ve allilik halojenürlerde gözlenir	kuvvetli baz varlığında yüksek oranda gözlenir
R₃CX (tersiyer)	hidrosilik solvanlarda yüksek oranda gözlenir	gözlenmez	SN ₁ reaksiyonu ile yarışmalı gözlenir	baz varlığında yüksek oranda gözlenir

Addisyon (katım) reaksiyonları (A)

Eliminasyon reaksiyonlarının tersi gibi yürür. Doymamış moleküllerden bazı küçük moleküllerin katımı sonucu doymuş moleküllere ulaşılır.

Elektrofilik addisyon (A_E)

Substrat genellikle doymamışlık içeren hidrokarbon yapılarıdır. Oluşan ürün termodinamik stabilitenin fazla olduğu (daha kararlı, Markovnikov kuralına göre daha kararlı karbokasyon oluşumuna izin veren) moleküldür.



Nükleofilik Adisyon (A_N)

Substrat genellikle karbon-heteroatom doymamışlığı taşır.

