




Organik Reaksiyonlara Giriş

Dr. Kayhan BOLELLİ

Subat 2017



Temel haldeki bazı elementlerin elektron dizilişleri


Değerlik Elektronları

H (Hidrojen): $1s^1$ \longrightarrow 1
C (Karbon): $1s^2 2s^2 2p^2$ \longrightarrow 4
N (Azot): $1s^2 2s^2 2p^3$ \longrightarrow 5
O (Oksijen): $1s^2 2s^2 2p^4$ \longrightarrow 6
F (Flor) : $1s^2 2s^2 2p^5$ \longrightarrow 7

Baş kuantum sayısı en yüksek olan orbitallerdeki elektronların sayısının toplamı, değerlik elektronu sayısını verir.

2

Dr. Kayhan BOLELLİ Subat 2017




Formal Yük

Formal Yük = Değerlik Elektronları Sayısı - Ortaklanmış Elektronların Sayısı - Atomun Yaptığı Bağ Sayısı (Ortaklanmış Elektronların Sayısı/2)

$6 - 4 - 2 = 0$ \longleftarrow $\text{O}:$
 $4 - 0 - 4 = 0$ \longleftarrow $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}:$ \longrightarrow $6 - 6 - 1 = -1$

3

Dr. Kayhan BOLELLİ Subat 2017



Reaksiyon Mekanizmalarına Giriş

Tüm kimyasal reaksiyonlarda ortak nokta \longrightarrow **Elektron Alışverişi**

Bağ elektronları iki atom arasında eşit bir şekilde dağılıbilir:

$\text{H}-\text{H}$ $\text{Cl}-\text{Cl}$ $\text{N}\equiv\text{N}$ $\text{Br}-\text{Br}$

Bağı oluşturan atomlardan biri diğerinden daha fazla elektron çekme eğiliminde ise bağdaki elektronların dağılımı polarize olacaktır ki böyle bağlara **polar kovalent bağ** denir.

$\text{H}-\text{F}$ $\text{H}-\text{Cl}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$

4

Dr. Kayhan BOLELLİ Subat 2017

Kısmi Yükler (δ =delta)

Kısmi pozitif = $\delta+$
Kısmi negatif = $\delta-$

Bağ elektronlarının bir atom tarafından daha fazla çekilmesine **Bağ Polarizasyonu** denir.

Bir kovalent bağda, bir atomun elektronları kendine çekme eğilimine **elektronegatiflik** denir.

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Elektronegatiflik

Periyodik tabloda elektronegatiflik soldan sağa ve aşağıdan yukarıya doğru artmaktadır. Linus Pauling, periyodik tablodaki elementlerin elektronegatifliklerini (0 ile 4 arasındaki rakamlarla) sınıflandırmıştır.

elektropozitif elementler

Grup I ve Grup II metalleri elektron çekmekten çok verme eğilimindedir

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.3						
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 2.2	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8						Br 2.8
Rb 0.8						I 2.5
Cs 0.7						

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

İndüktif Etki

-I Etkili Sübstitüentler

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

Bir element Hidrojene göre elektronları daha fazla çekiyor (daha fazla elektronegatif) ise o elementin indüktif etkisi (-)'dir ve -I ile gösterilir.

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Alkil gruplarının ve alkali metallerin (Li, Mg) indüktif etkisi +I 'dır.

+I Etkili Sübstitüentler

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

Bir element Hidrojene göre daha az elektronegatif (elektropozitif özellikte)

İndüktif etki yalnızca **sigma** elektronları aracılığı ile iletilir.

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Organik Kimyada Kullanılan Çeşitli Ok İşaretleri

1) Bir basamaklı reaksiyon için

$$\text{H}_3\text{C}-\text{Br} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{H}_3\text{C}-\text{OH}$$

2) Başlangıç bileşiğinden hareketle birden fazla basamakta sonuç ürüne ulaşmak için

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

3) Başlangıç bileşiğinden sonuç ürünün ya da sonuç üründen başlangıç bileşiğine farklı reaktifler kullanılarak geçilebileceğini tek bir reaksiyon denkleminde göstermek için

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\text{H}_2 / \text{Pd}]{\text{MnO}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$$

4) Denge reaksiyonlarında

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$$

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

5) Mezomeri (Rezonans)

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \longleftrightarrow \text{H}_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{C}-\text{H}$$

6) Bir elektronun hareket yönü

7) İki elektronun hareket yönü

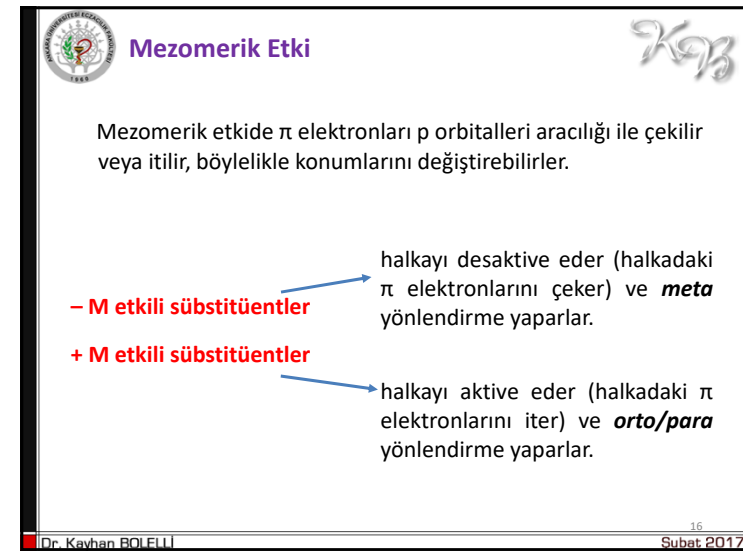
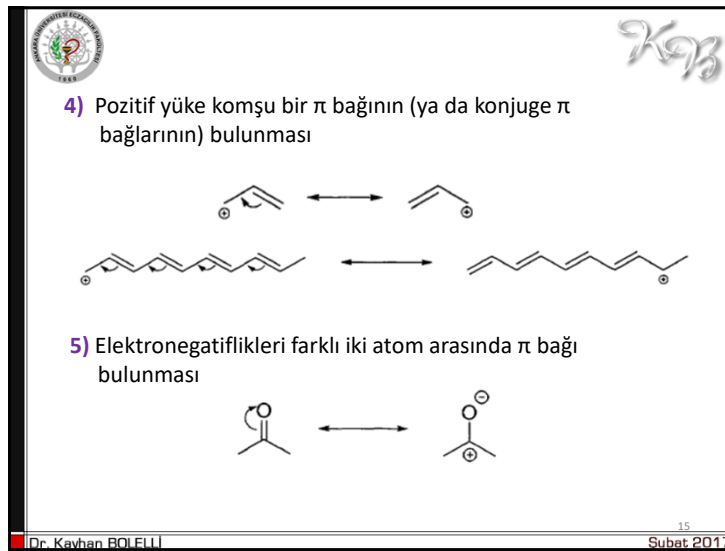
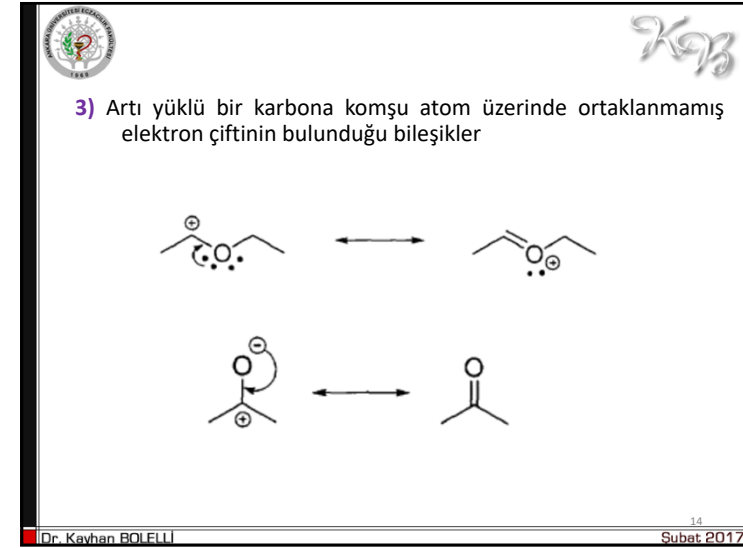
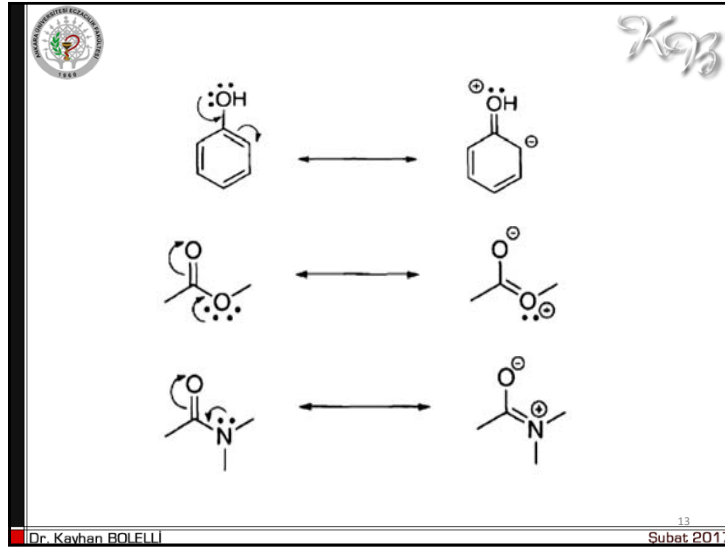
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Mezomeri (Rezonans)

1) Konjuge π bağı bulunan bileşikler

2) π bağına komşu atom üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu bileşikler

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017



Benzaldehit molekülünde:

-M etki → elektrofilik sübtütasyon reaksiyonu *meta* konumundan olur

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

-M Etkili Sübtütientler (meta yönlendirme)

—C(=O)H	—C(=NH)H
—C(=O)R	—C#N
—C(=O)Cl	—NO_2^{\oplus}
—C(=O)OH	—S(=O)CH_3
—C(=O)OR	—S(=O)OH
—C(=O)NH_2	

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

+M Etkili Sübtütientler

İndüktif etkisi -I
(Azot elektronegatif bir atom olup elektronları indüktif olarak çeker)

Mezomerik Etkisi +M

Mezomerik etki indüktif etkiden baskındır ve elektrofilik sübtütasyon reaksiyonu *orto, para* konumlarında meydana gelir.

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

+M Etkili Sübtütientler

+ M etkili gruplar genellikle dış yörüngelerinde serbest elektronları bulunan heteroatomlardır.

—OH	—F
—OR	—Cl
—NH_2	—Br
—SH	—I
—SR	

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Etil alkol K93

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}\text{H}$$

O atomunun elektronegatifliği C'dan daha fazla olduğu için hidroksil sübstitüentinin indüktif etkisi **-I**

π bağı ya da boş p orbitali bulunmadığı için mezomerik etki yoktur.

Hidroksieten

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\ddot{\text{O}}\text{H}$$

O atomu üzerindeki bir çift ortaklanmamış elektron π bağı ile ortaklaşa kullandığı için mezomerik etki **+M**

21
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017


Nükleofiller K93

Kimyasal reaksiyonlarda elektronca fakir bölgelere atak yapan bileşiklerdir.

a) Anyonlar: eksi yüklü atom ya da atom grupları
 F^{\ominus} Cl^{\ominus} Br^{\ominus} HO^{\ominus} HS^{\ominus} RCOO^{\ominus} CH_3^{\ominus}

b) Lewis bazları: yapılarında serbest elektron çifti bulunduran bileşikler
 NH_3 $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$

c) Karbon-karbon çift bağları:

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$$


22
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Elektrofiller K93

Bünyesinde elektron boşluğu olan ve elektron alabilecek bileşiklere elektrofil denir.

a) Katyonlar:

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}^{\oplus} \\ | \\ \text{R} \end{array} \quad \text{O}=\text{N}^{\oplus}=\text{O}$$

b) Lewis asitleri:
 AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2

c) Karbonil karbonu:

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{R}$$

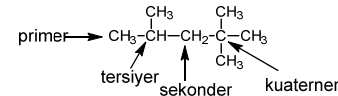
d) Bağ polarizasyonu olan bileşikler:

$$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OSO}_2\text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$


23
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Primer, Sekonder, Tersiyer ve Kuaterner Kavramları K93

Karbon atomu;
 bir karbon ile bağ yapmışsa **primer**,
 iki karbon atomu ile bağ yapmışsa **sekonder**,
 üç karbonla yapmışsa **tersiyer**,
 dört karbonla bağ yapmışsa **kuaterner** karbon olarak adlandırılır.



24
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

 **Primer, Sekonder, Tersiyer ve Kuaterner Kavramları** *Kay*


Alkil halojenürlerde ve alkollerde süstitüentin bağlı olduğu karbon atomuna bağlı olan alkil gruplarının sayısına bakılır.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ Primer alkil halojenür

$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$ Sekonder alkol

$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Cl}$ Tersiyer alkil halojenür

25
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

 **Primer, Sekonder, Tersiyer ve Kuaterner Kavramları** *Kay*

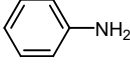
Aminlerde, azota bağlı olan alkil gruplarının sayısına bakılır.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ Primer amin

$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$ Sekonder amin

$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$ Tersiyer amin


$\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ Kuaterner amin

 Primer aromatik amin

26
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

 **Organik Reaksiyonların Sınıflandırılması** *Kay*

27
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

 **Organik Reaksiyonların Sınıflandırılması** *Kay*

a) Homolitik Yarıma [Radikaler Reaksiyonlar]:
Aynı elektron ilgisine sahip atomlar arası bağ, tek elektronlu üniteler oluşturacak şekilde yarılr.

$\text{A} : \text{B} \longrightarrow \text{A} \cdot + \cdot \text{B}$ Radikal

b) Heterolitik Yarıma [İyonik Reaksiyonlar]:
Farklı elektron ilgisi olan atomların paylaştığı bağ, nükleofil ve elektrofil oluşturacak şekilde yarılr.

$\text{A} : \text{B} \longrightarrow \overset{+}{\text{A}} + \overset{-}{\text{B}}$
Elektrofil Nükleofil

28
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Kay

Organik reaksiyonlar genel olarak reaksiyon mekanizmalarına ve oluşan ürünlere göre,

A) Radikaler Reaksiyonlar

- a- Radikaler süstitüsyon (S_R)
- b- Radikaler adisyon (A_R)

B) İyonik Reaksiyonlar

- a- Süstitüsyon reaksiyonları (S)
- b- Adisyon reaksiyonları (A)
- c- Eliminasyon reaksiyonları (E)

C) Çevrilme Reaksiyonları (Transpozisyonlar)

alt sınıflara ayrılabilir.

29
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Kay

Süstitüsyon Reaksiyonları (S)

Molekülün ana iskeleti değişmeksizin, sadece fonksiyonlu grubunun değiştiği reaksiyonlardır. Elektrofilik ve nükleofilik olmak üzere iki tiptir.

Elektrofilik Süstitüsyon (SE)

Bu reaksiyonlar genellikle aromatik yapılarda görülen süstitüsyonlardır ve üç basamakta gerçekleşir.

1. Elektrofil ünitenin oluşturulması
2. Elektrofilik ünitenin aromatik yapıya adisyonu ve halkanın yeniden aromatisasyonu
3. Ayrılan protonun nötralizasyonu

30
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Kay

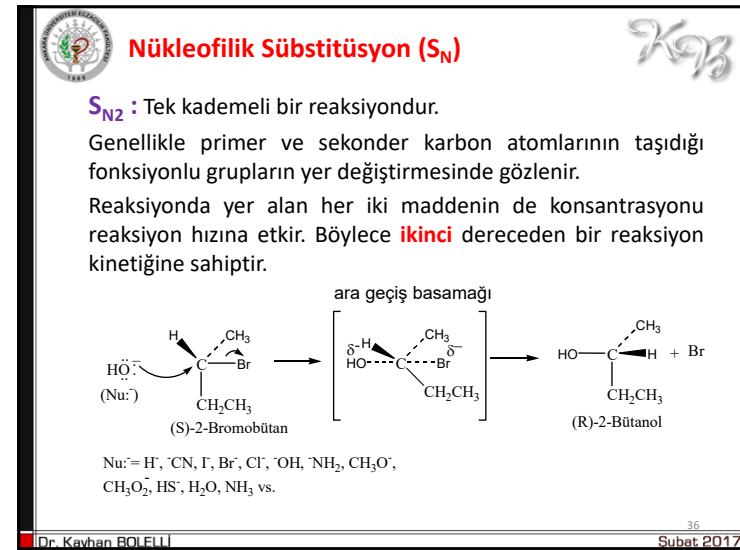
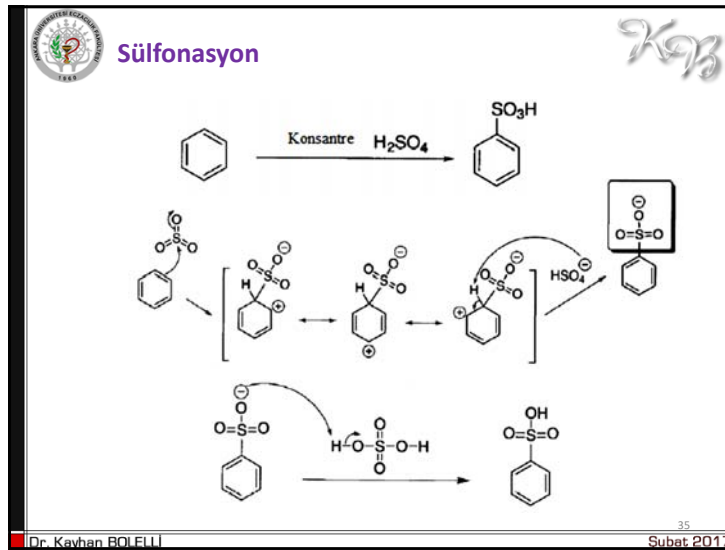
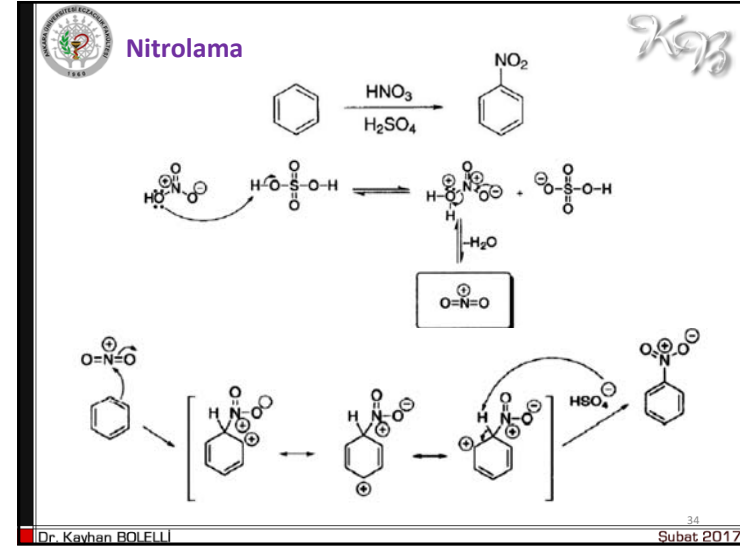
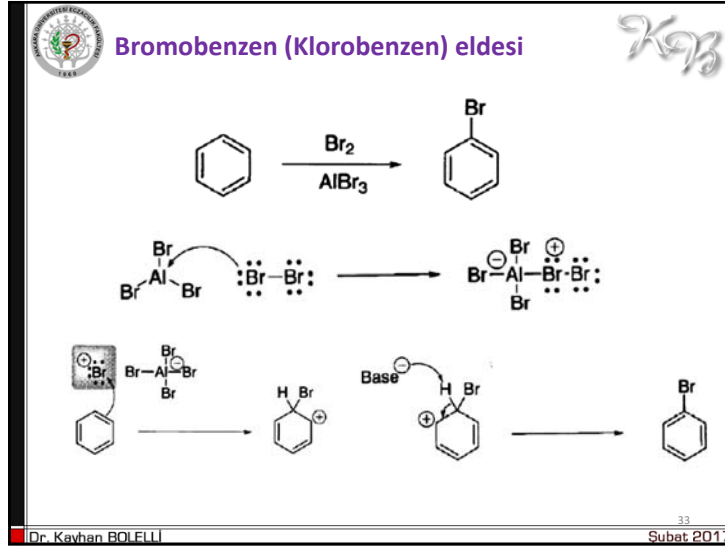
Friedel-Crafts Alkilasyonu

31
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Kay

Friedel-Crafts Açilasyonu

32
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017



Nükleofilik Sübstitüsyon (S_N)

S_{N1} : İki kademeli bir reaksiyondur. İlk basamakta bir karbokatyon oluşurken ikinci basamakta, karbokatyon nükleofil ile hızla reaksiyona girer. Birinci basamak yavaş olup reaksiyon hızını tayin eder, ikinci basamakta ise reaksiyon hızla tamamlanır.

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br} \xrightleftharpoons{\text{Yavaş basamak}} \left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+(\text{CH}_3)_2 + \text{Br}^- \right] \xrightleftharpoons{\text{Hızlı basamak}} \left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}^+(\text{H})-\text{H}_2 \right] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$

Genellikle tersiyer ve benzilik yapılar gözlenir, **birinci** dereceden bir reaksiyon kinetiğine sahiptir.

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$$

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$$

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} \xrightarrow{\text{H}_3\text{C}-\text{O}^-\text{Na}^+} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$$

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CN}$$

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$$

$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Br} \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$$

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} \xrightarrow{\text{RCOONa}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$$

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Eliminasyon (çıkarma) reaksiyonları (E):

Doymuş bir molekülden, doymamışlığı olan bir yapının oluşmasıdır. Reaksiyon kinetiğine göre E_1 ve E_2 reaksiyonları olmak üzere iki alt gruba ayrılır. Bu reaksiyonlar S_{N1} ve S_{N2} reaksiyonları ile paralel gerçekleşirler.

E_2 Reaksiyonu:

$$\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)-\text{X} \xrightarrow{\text{Baz}} \left[\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)-\text{X} \right]^\ddagger \rightarrow \text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3) + \text{Baz-H} + \text{X}^-$$

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

E_1 Reaksiyonu:

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl} \xrightarrow{\text{Baz}} \left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl}^- \right] \xrightarrow{\text{Hızlı}} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}^+$$

Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

KaB

Substitüsyon ve Eliminasyon Reaksiyonlarının Özeti.

	SN ₁	SN ₂	E ₁	E ₂
RCH ₂ X (primer)	gözlenmez	yüksek oranda gözlenir	Gözlenmez	kuvvetli bağ varlığında gözlenir
R ₂ CHX (sekonder)	benzilik ve allilik halojenürlerde gözlenir	E ₂ reaksiyonu ile yarışmalı gözlenir	benzilik ve allilik halojenürlerde gözlenir	kuvvetli bağ varlığında yüksek oranda gözlenir
R ₃ CX (tersiyer)	Hidroksilik solvanlarda yüksek oranda gözlenir	gözlenmez	SN ₁ reaksiyonu ile yarışmalı gözlenir	bağ varlığında yüksek oranda gözlenir

41
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

KaB

Adisyon (katım) reaksiyonları (A):

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

Elektrofilik Adisyon (A_E): Substrat genellikle doymamışlık içeren hidrokarbon yapılarıdır. **Markovnikov kuralı** gereği, termodinamik stabil (daha kararlı) karbokasyon oluşumuna izin veren reaksiyon ürününü verir.

karakasyon

42
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

KaB

Elektrofilik Adisyon (A_E):

tert-Bütül karbokasyonu
(tersiyer; 3°)

2-Kloro-2-metil propan

isobutil karbokasyonu
(primer; 1°)

1-Kloro-2-metilpropan
(OLUSMAZ)

43
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

KaB

Elektrofilik Adisyon (A_E):

(Tersiyer karbokasyonu)

1-Bromo-1-metil sikloheksan

(Sekonder karbokasyonu)

1-Bromo-2-metil sikloheksan
(OLUSMAZ)

44
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Nükleofilik Adisyon (A_N):

Substrat genellikle karbon-heteroatom doymamışlığı taşıır.

$Y = H \text{ or } R$

$Y = H \text{ or } R$

45
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Bu tür adisyon reaksiyonlarında yer alan nükleofiller:

Bazı negatif yüklü nükleofiller:

- HO^- (Hidroksit iyonu)
- H^- (Hidür iyonu)
- R_3C^- (Karbanyon)
- RO^- (Alkoksi iyonu)
- $\text{N}\equiv\text{C}^-$ (Siyanür iyonu)

Bazı nötral nükleofiller:

- HOH (Su)
- ROH (Alkol)
- H_3N (Amonyak)
- RNH_2 (Amin)

46
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Böylece aldehitlere alkollerin katım reaksiyonu ile hemiasetaller ve asetaller; ketonlara uygulanan aynı reaksiyonla da hemiketaller ve ketaller oluşur.

47
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Reaksiyon mekanizması

48
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

imin ve enamin oluşumu

Primer aminlerin aldehit veya ketonlara katımı ile iminler ($R_2C=NR$) oluşurken, sekonder aminlerin katımı sonucu enamin yapıları meydana gelir. Iminler birçok metabolik yollarda önemli ara ürünler olarak rol alırlar.

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ (R)H-C=O + H_2N-R \rightleftharpoons (R)H-C(OH)-NH-R \rightleftharpoons (R)H-C=N-R + H_2O \\ \text{Karanoruz katım} \quad \text{imin} \\ \text{bileşigi} \quad \text{(aldimin veya ketimin)} \end{array}$$

49
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

imin oluşum mekanizması

50
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Enamin oluşum mekanizması

$$\begin{array}{c} H_3C-CH_2-C(=O)-H + R-NH-R \rightleftharpoons H_3C-CH_2-C(OH)(H)-NH-R \rightleftharpoons H_3C-CH=C(H)-NH-R + H_2O \\ \text{enamin} \end{array}$$

51
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

Sikloheksanon Hidroksilamin \rightarrow **Sikloheksanonoksim** ($E.N=90^\circ C$) + H_2O

Aseton + **2,4-dinitrofenilhidrazin** \rightarrow **Aseton 2,4-dinitrofenilhidrazon** ($E.N=128^\circ C$) + H_2O

52
Dr. Kayhan BOLELLI Subat 2017

