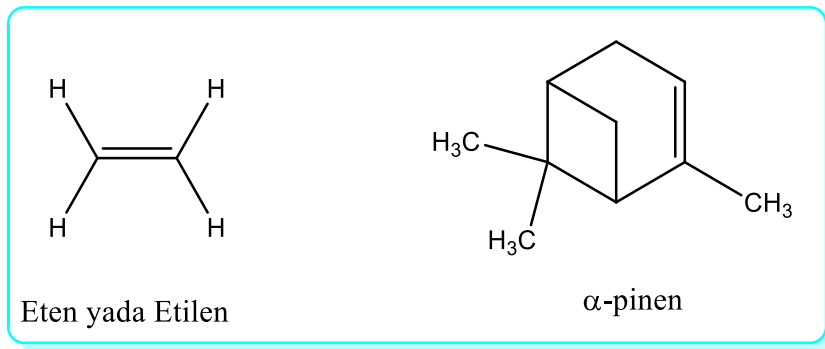
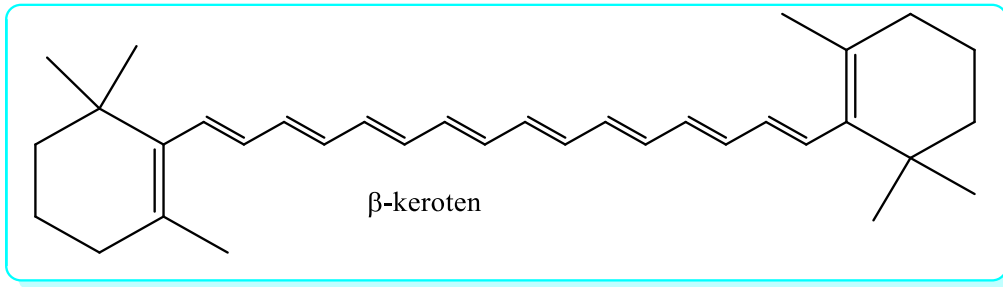


1. ALKENLER (Olefinler)

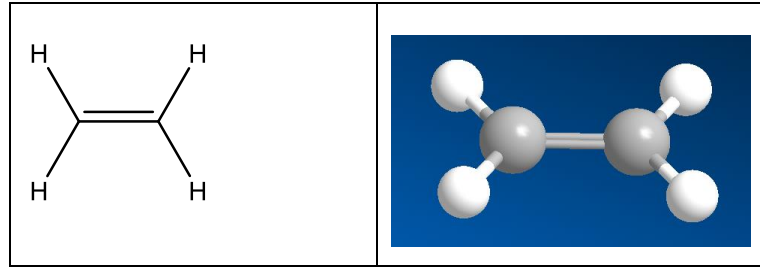
Alkenler, yapılarında karbon-karbon çift bağı ($C=C$) içeren bileşiklerdir ve olefinler olarak da adlandırılırlar da, en yaygın kullanılan isim "alkenler"dir. Doğada sıkça karşılaşılan bu bileşiklerin birçoğu biyolojik aktiviteye sahiptir. Örneğin, etilen bitki hormonları arasında yer alır ve meyvelerin olgunlaşmasını sağlar, α -pinenler ise tat ve koku veren maddelerdendir.



Havuca sarımsı rengini veren madde olan β -karoten, aynı zamanda A vitamini için temel yapı taşıdır. Vitaminler, yaşamın sürdürülebilmesi için elzemdir ve β -karotenin bazı kanser türlerini önleyici özelliklere sahip olduğu bilinmektedir.

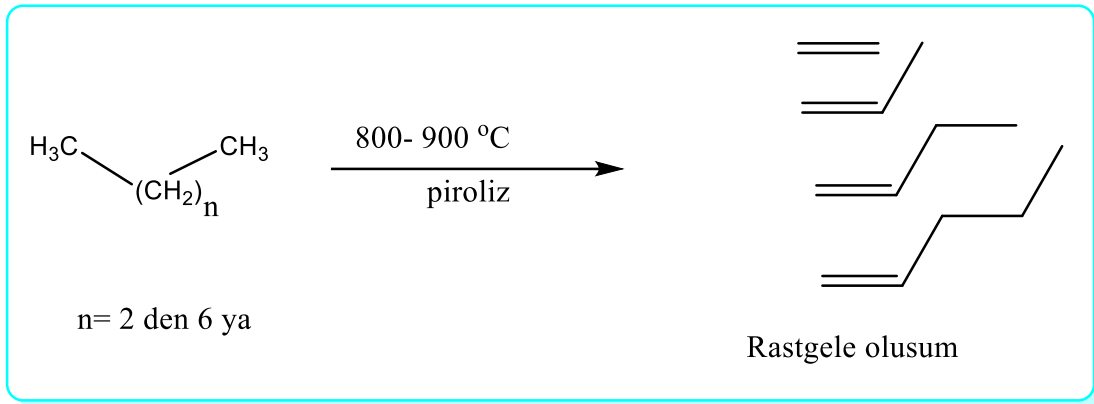


Alkenlerde çift bağı yapan karbon atomları sp^2 hibriti yapmış ve düzlemsel yapıdadır.



1.1 Alkenlerin Sentezlenmesi ve Kullanıldığı Bazı Yerler.

Alkenler, birçok organik kimyasalın temel başlangıç maddesi olduğu için etilen (eten) ve propilen (propen), büyük miktarlarda üretilir ve tüketilir. Bu bileşikler, sanayide özellikle gaz yağlarının (C4-C6 karbonlu alkanlar) 850-900 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleşen ısı parçalanma (piroliz) işlemiyle elde edilirler. Bu işlem, yüksek sıcaklıkta alkanların karbon-karbon ve karbon-hidrojen bağlarının kırılarak alkenlerin oluşmasını sağlar.



Şekil 1-1 Alkanların Isıl Parçalanması

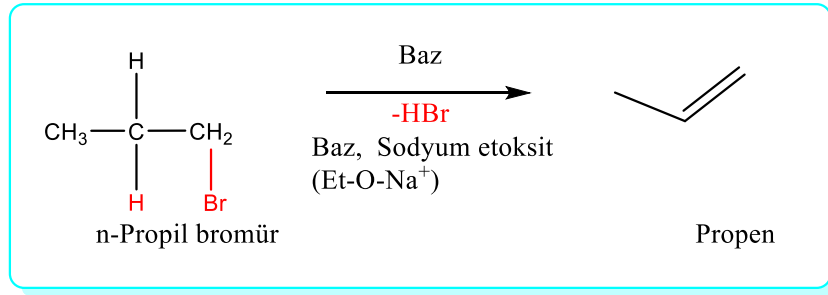
Laboratuvar koşullarında alkenler, genellikle alkollerin veya alkil halojenürlerin eliminasyon (ayrılma) tepkimeleri yoluyla sentezlenir. Alkollerde, su molekülü kaybı (dehidrasyon) ile alken elde edilirken, alkil halojenürlerde halojen ve bir hidrojen atomunun ayrılması (dehidrohalojenasyon) sonucunda alken oluşur.

Eliminasyon, büyük bir molekülden iki atom veya grubun (genellikle komşu atomlardan) ayrılması sonucu, çift bağ içeren yeni bir molekülün oluşmasıdır. Bu reaksiyon, özellikle doymuş bileşiklerden alkenlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır.

2. Alkil Halojenürlerin Eliminasyonu ile Alken Sentezi

Laboratuvar koşullarında alkenlerin sentezi, genellikle alkollerin veya alkil halojenürlerin eliminasyon tepkimeleri ile gerçekleştirilir. Alkollerin eliminasyonunda, su molekülünün ayrılmasıyla alken oluşur (dehidrasyon). Alkil halojenürlerde ise halojen atomunun ve **komşusunda bulunan** bir hidrojen atomunun ayrılması (dehidrohalojenasyon) sonucunda alken sentezlenir.

\ Örnekle olarak,

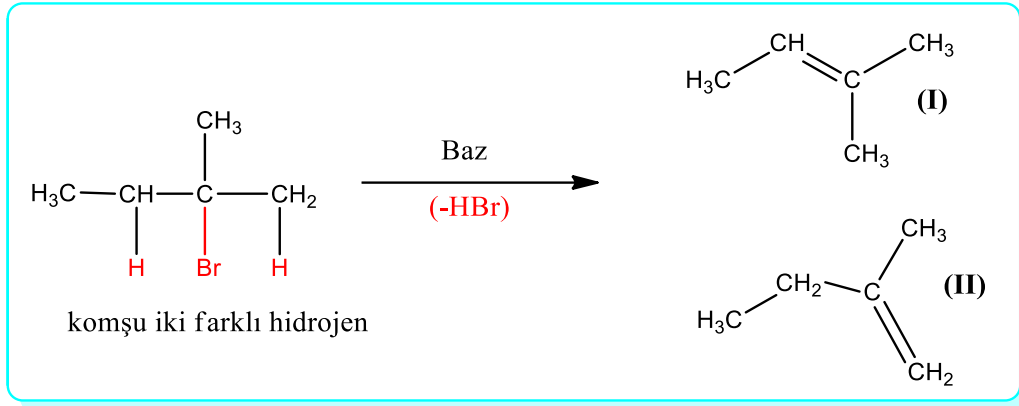


Şekil 2-1 Alkil halojenürlerden alken eldesi reaksiyonu

Eğer halojenin bağlı olduğu karbon atomu uç noktada değil de ortada bulunuyorsa, eliminasyon tepkimesi sonucunda birden fazla alken ürünü oluşma ihtimali vardır. Bu durum, halojenin yer aldığı karbon atomunun çevresindeki farklı hidrojen atomlarının ayrılmasıyla meydana gelir. Sonuç olarak, farklı konumlara ve yapısal özelliklere sahip alkenler elde edilebilir. Bu tür tepkimelerde, genellikle daha kararlı alkenlerin (daha fazla substitüsyona sahip olan) tercih edildiği gözlemlenir.

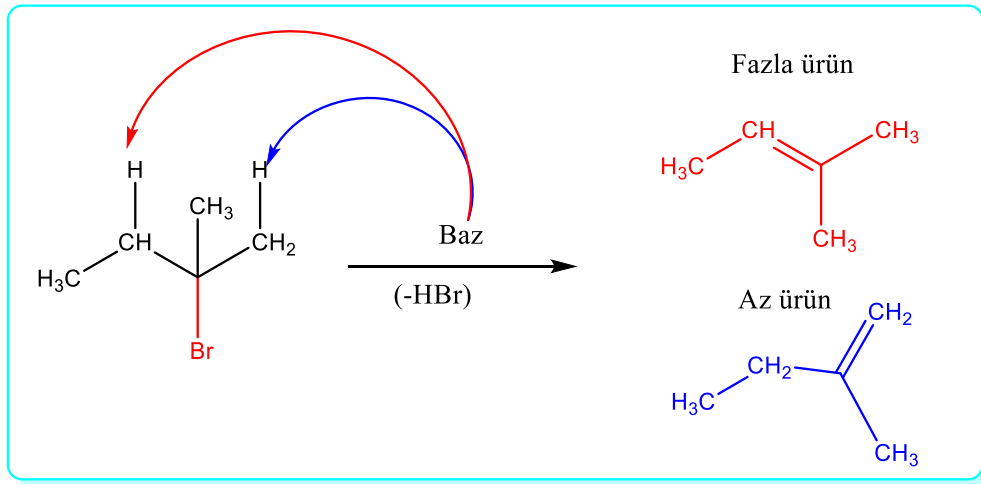
2-bromo-2-metilbutanın eliminasyon tepkimesi, iki farklı alken ürünü oluşturur: 2-metil-2-buten (I) ve 2-metil-1-buten (II). Bu durum, halojenin bağlı olduğu karbon atomunun ortada bulunması nedeniyle oluşan alternatif tepkime yollarından kaynaklanmaktadır. Her iki ürün de farklı yapısal

özelliklere sahiptir ve bu tür tepkimelerde daha kararlı alkenlerin (örneğin, I) ön planda olması beklenir.



Şekil 2-2 Sekonder alkil halojenürlerden alken eldesi

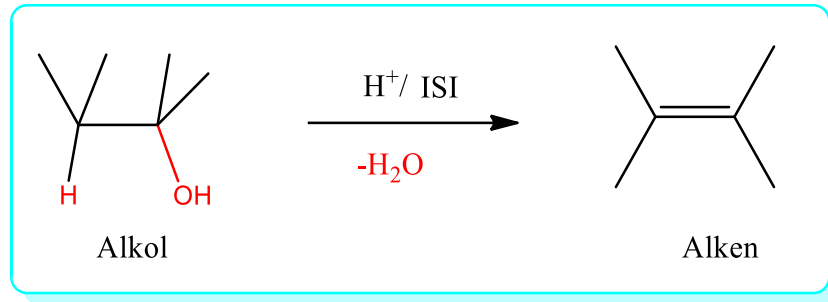
Baz, bir hidrojen atomunu alacaksa, hangi protonun koparılacağı önemli bir sorudur. Bu durumda, bazın halojene yakın (komşu) bir protonu alması gerekmektedir. Verilen molekülde iki farklı komşu hidrojen bulunmaktadır, biri etil grubuna ait, diğeri ise metil grubuna ait. Bu nedenle, eliminasyon tepkimesi sırasında baz, bu iki farklı protondan birini seçerek tepkimeye katılabilir. Bu seçim, hangi alkenin elde edileceği üzerinde etkili olacaktır.



Hangi protonun koparılacağı, genellikle ürünlerin kararlılığına bağlıdır. **Ancak, tepkime koşulları ayarlanarak istenen protonun seçilmesi de mümkündür.** Örneğin, reaktantın sıcaklığı, pH değeri ve kullanılan bazın türü, hangi protonun daha kolay ayrılacağını etkileyebilir. Böylece, istenen alkenin elde edilmesi sağlanabilir.

2.1 Alkollerin Eliminasyonu ile Alken sentezi

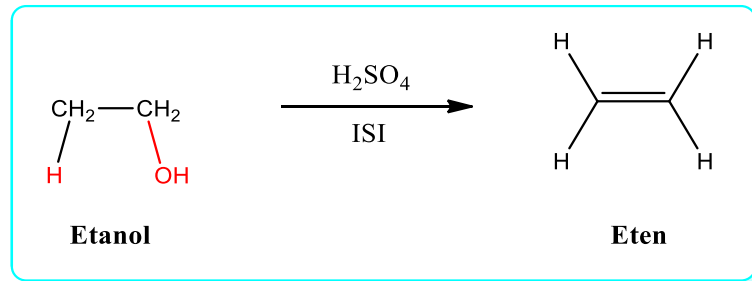
Birçok alkol, güçlü asidik ortamda ısıtıldığında su molekülünün ayrılması ile alkenler üretir. Bu süreç, dehidrasyon olarak adlandırılır ve genellikle alkolün hidrojen ve hidroksil gruplarının kopması ile gerçekleşir. Sonuç olarak, alken oluşur ve bu tepkime, alkolün yapısına bağlı olarak farklı ürünler verebilir.



Şekil 2-3 Alkollerden alken sentezi

Asit olarak çoğunlukla sülfürik asit ya da fosforik asit kullanılır. *Neden HCl, HBr vb. kullanılmaz tartışınız?*

Örnek olarak etil alkolün sülfirik asitle 180 °C ye ısıtılması eten verir.



Şekil 2-4Etanolden eten sentezi

Bu yöntemle propanol ve etanol gibi küçük moleküllü alkoller, yalnızca birer alken ürünü verirken; alkil halojenürlerde olduğu gibi, büyük moleküllü alkollerin eliminasyonunda çeşitli ürünlerin karışımı elde edilebilir. Örneğin, n-bütanolün eliminasyon tepkimesi sonucunda, farklı konum ve yapısal özelliklere sahip alkenler oluşabilir. Bu durum, n-bütanolün ortada bulunan halojen atomu veya hidrojen atomlarının farklı kombinasyonları ile meydana gelir ve bu da birden fazla alken ürününün oluşmasına yol açar.

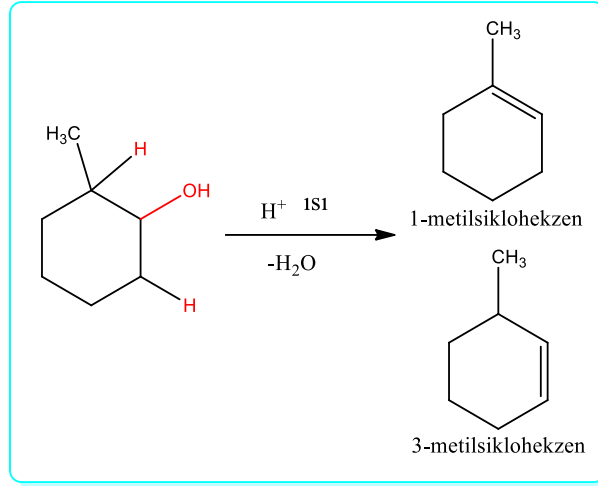
Örnek olarak n-bütanol için,

bbb

Şekil 2-5 n-Bütanolün asidik eliminasyonu

Bu farklı ürünlerin oluşumunu tartışınız.

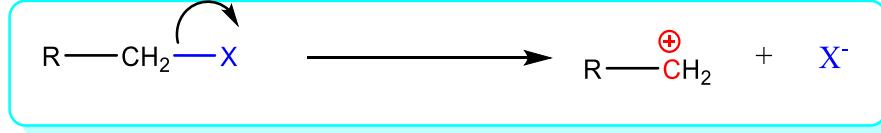
2-metilsikloheksanol de 1-metilsikloheksen ve 3-metilsikloheksen olmak üzere iki ürün verir.



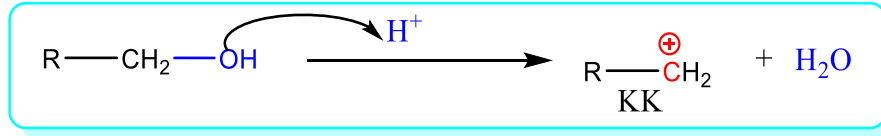
Eliminasyonda ayrılan guruba iki farklı komşu hidrojen olduğu dikkatten kaçırılmamalıdır.

3. KARBOKATYON OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

Karbokatyon, pozitif yüklü karbon atomu anlamına gelir ve karbon atomuna bağlı bir grubun ya da atomun bağ elektronlarını da alarak ayrılması sonucu oluşur. Örnek olarak, bir alkil halojenürden halojen ayrılması karbokatyon oluşturur.



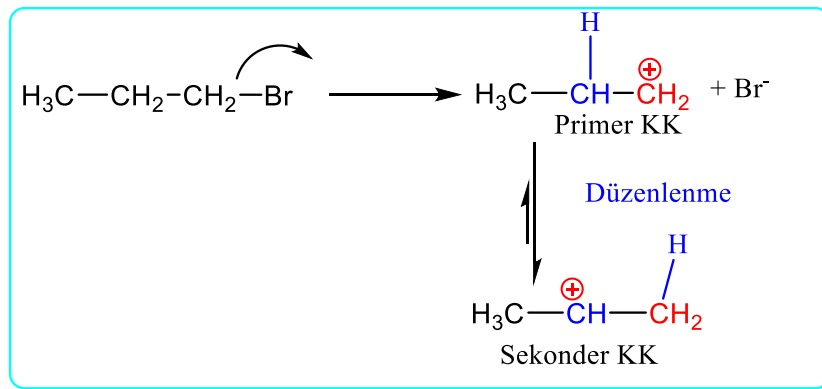
Ya da alkollerin asidik ortamda su kaybetmesi, karbokatyonların oluşmasına yol açar. Bu süreç, alkoldeki hidrojen ve hidroksil grubunun ayrılması ile gerçekleşir ve bu aşamada karbokatyon ara ürün olarak ortaya çıkar.



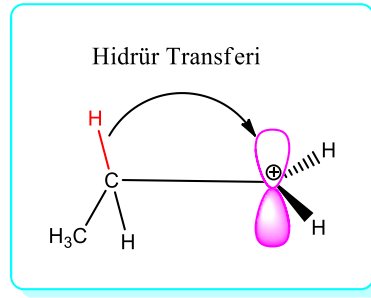
Karbokatyon oluşuktan sonra ortama ve şartlara bağlı olarak “daha kararlı karbokatyon” durumuna geçebilir. Bu durum aşağıda detayları ile incelenecektir.

3.1 Karbon İskeletinde Değişiklik Olmadan Düzenlenme.

Daha önce belirtildiği gibi, propil karbokatyon iki farklı duruma geçebilir: *primer* ve *sekonder*. Bu iki durumdan sekonder karbokatyon, primer karbokatyona göre daha karardır. Karbokatyonların kararlılığı, çevresindeki alkil gruplarının sayısına bağlıdır; sekonder karbokatyon, daha fazla alkil grubu ile kararlı hale edildiği için daha az reaktiftir.



Düzenlenme tepkimesine daha detaylı bakıldığında, karbokatyonun kararlılığının arkasındaki nedenin **hiperkonjugasyon** etkisi olduğu anlaşılır. Hiperkonjugasyon, bir karbokatyonun komşu C-H bağlarından elektron yoğunluğunun paylaşılması ile karbokatyonun kararlılığının artmasıdır. Sekonder karbokatyonlarda, daha fazla alkil grubu bulunduğu için, bu gruplar hiperkonjugasyon yoluyla karbokatyonu daha kararlı hale getirir. Bu, karbokatyonun reaktivitesini azaltır ve tepkime sırasında daha az enerji ile oluşmasına yardımcı olur.

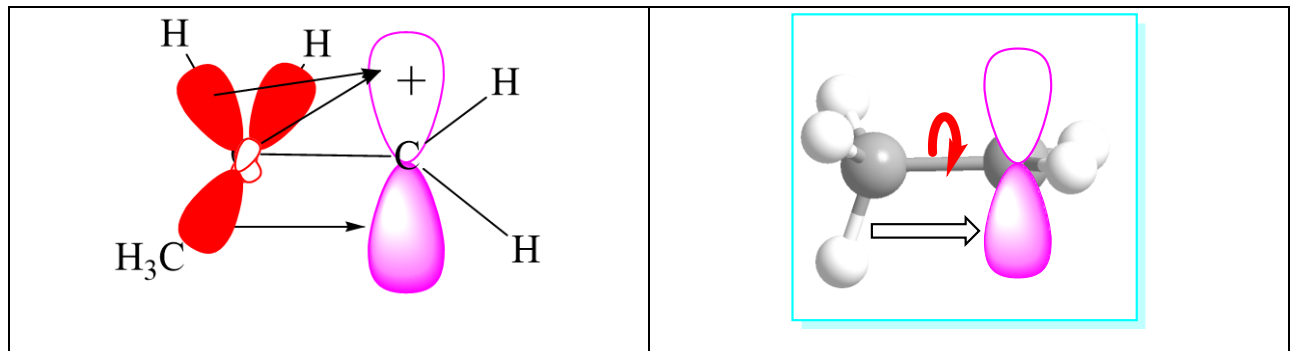


3-1 Hidrür göçü

Bu nedenle, hiperkonjugasyon, karbokatyonların kararlılığını artıran önemli bir faktördür.

Her şey, karbokatyon üzerindeki boş p-orbitalinin elektron ihtiyacının artmasıyla başlar. Oluşan karbokatyon pozitif yüklü olduğu için, genellikle elektron ihtiyacını bir **nükleofilden** karşılamayı tercih eder. **Ancak, çevresinde elektronca zengin başka bir molekül bulunmadığında, karbokatyon, kendisine yakın olan kendi molekülündeki bağ orbitalleri ile de etkileşime geçmeye başlar.** Bu durum, karbokatyonun reaktivitesini etkileyebilir ve yeni bağların oluşumuna yol açabilir.

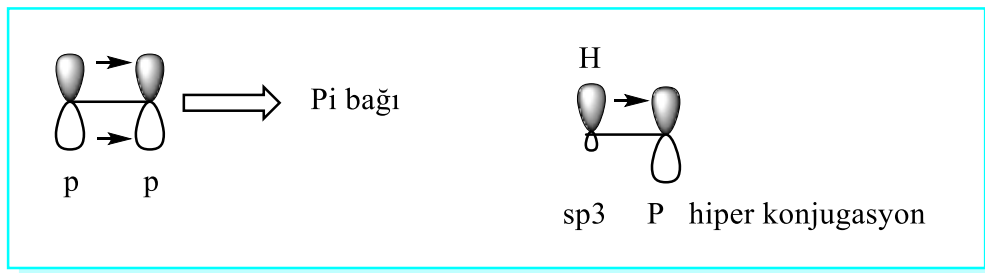
Bu orbitaller, hemen β -konumundaki karbona bağlı atom veya grupların bağlarına aittir. Karbokatyon, bu atom veya grupların bağ orbitalleriyle etkileşime girdiğinde, yeni bağların oluşumunu sağlayabilir ve böylece karbokatyonun reaktivitesi ve kararlılığı üzerinde etkili olabilir. Bu etkileşim, düzenlenme tepkimelerinde önemli bir rol oynar.



3-2 Hiperkonjugasyon

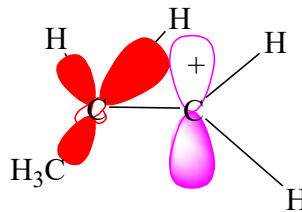
Aslında, karbokatyon kararlılığına sebep olan ve "**alkil grupları elektron vericidir**" ifadesinin arkasında yatan gerçek bu etkileşimdir.

Bir primer karbokatyon için, boş p-orbitalinin yararlanabileceği yalnızca üç bağ elektronu vardır ve bu elektronlar, karbokatyonun daha kararlı hale gelmesi için kendisine doğru çekilmeye çalışır. Bu durumda, iki tane C-H bağı ve bir C-C bağı, boş p-orbitaline elektron sağlamak için etkileşime girer. Karbokatyon, bu bağların elektronlarını kendisine doğru çekerek ve yapısını o tarafa doğru eğilerek daha kararlı olmaya çalışır.



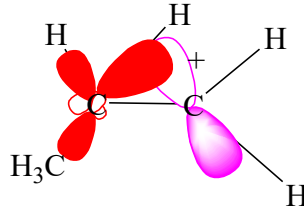
*3-3 p-p etkileşimi sonucu pi- bağı oluşumu benzer sigma-p+ etkileşimi, **Hiperkonjugasyon***

Bu elektron çekme etkisi bazen o kadar belirgin hale gelir ki, C-H bağlarından bir tanesini, hidrojen ile birlikte kendisine alır. Böylece, karbokatyonun reaktivitesi ve kararlılığı üzerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu durum, karbokatyonların etrafındaki elektron yoğunluğunun nasıl değiştiğini ve bu değişimin karbokatyonun davranışını nasıl etkilediğini gösterir.



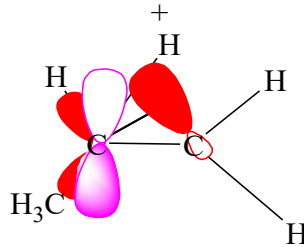
Bu süreç, geçiş bağ elektronları ile birlikte gerçekleştiğinden Şekil 3-1 Hidrür göçü olarak da adlandırılır. Karbokatyon, bağ elektronları ile birlikte kendi üzerine aldığı hidrojen atomunu kopardığında, bu işlem sonucunda bir boş p-orbitali bırakır.

Bu durumda, karbokatyon düzenlenmesi tamamlanmış olur. Hidrür göçü, karbokatyonun daha kararlı bir yapıya ulaşmasını sağlar ve bu süreçte yeni bir bağ oluşabilir, bu da karbokatyonun reaktivitesini etkiler.

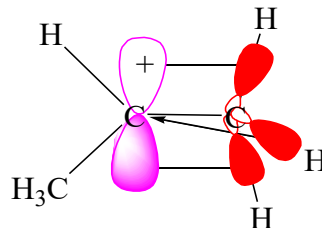


Bu düzenlenme ve geçiş mekanizmasında, boş olan komşu p-orbitali ile σ -bağının etkileşimi önemlidir. Bu etkileşim sırasında, elektron yavaşça σ -bağından boş p-orbitale geçer. Bu süreç, σ -boş p—boş p— σ dönüşümü şeklinde gerçekleşir. Böylece, boş p-orbitalinin elektron yoğunluğu artarken, karbokatyon daha kararlı bir yapı elde eder. Bu mekanizma, karbokatyonların düzenlenme süreçlerinde kritik bir rol oynar.

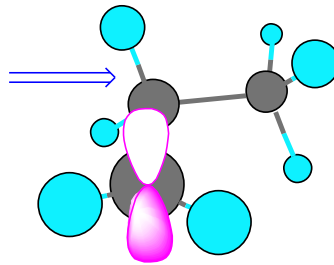
Bu süreçte sürekli bir temasın olduğu unutulmamalıdır; hidrür göçü sırasında hidrojen atomu, sürekli olarak molekül ile temas halindedir. *Dolayısıyla, hidrojen hiçbir zaman molekülden bağımsız ve uzak değildir.* Bu durum, karbokatyonun reaktivitesini ve düzenlenme mekanizmasını anlamak için kritik bir noktadır. Hidrür göçü, hidrojenin molekül içindeki diğer atomlarla olan etkileşimini sürdürerek, karbokatyonun daha kararlı bir yapıya ulaşmasına yardımcı olur.



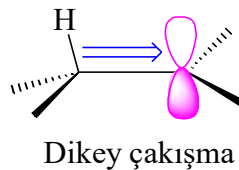
Aslında, sigma bağı etrafında dönmelerle her bir komşu σ -bağının eşdeğer olduğunu düşünmek mümkündür. Ancak, geçiş yapan σ -bağının boş p-orbitaline dik olan bağ olduğunu anlamak da zor değildir. Bu durum, bağların geometrik düzenini ve etkileşimlerini göz önünde bulundurarak karbokatyon düzenlenmesinin nasıl gerçekleştiğini anlamaya yardımcı olur. Bu dik yapı, elektronların hareketi ve geçişi için uygun bir alan sağlar, böylece karbokatyon daha kararlı bir hale gelir.

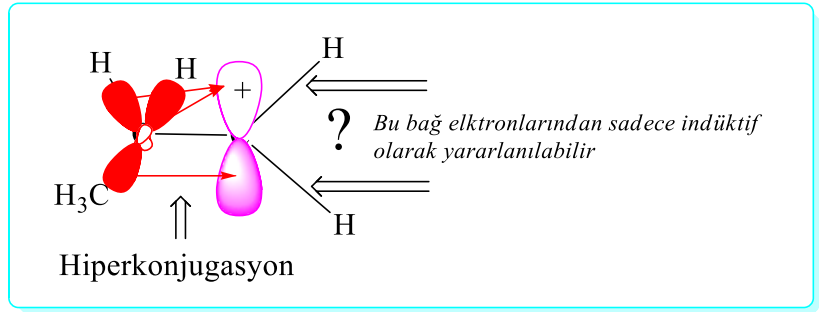
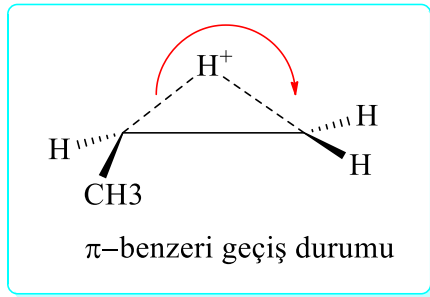


P-orbitallerinin yatay çakışmasının, σ -bağının dikey çakışmasıyla birlikte π -bağı oluşturduğu düşünüldüğünde, bu geçişin dikey bir konumda başlayıp yatay bir konumda sona erdiği görülmektedir. Bu durum, boş p-orbitaline dik olan bağın kaymasının gerekliliğini açıklar. Yani, geçiş sırasında boş p-orbitalinin reaktivitesi ve etkileşimleri, σ -bağının düzenlenmesi ile ilişkilidir. Bu mekanizma, karbokasyonların kararlılığını artırarak, elektronların nasıl hareket ettiğini ve yeni bağların nasıl oluştuğunu anlamak için önemlidir.

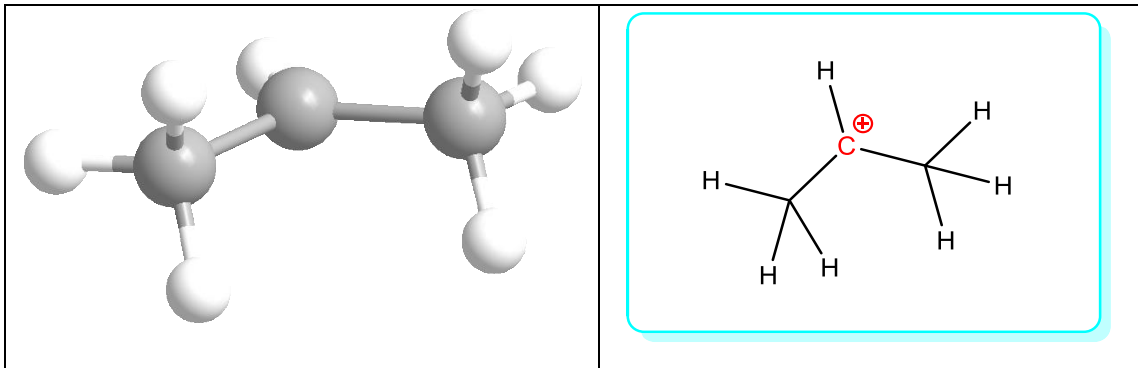


Bu geçiş ve düzenlenmenin neden gerçekleştiğini anlamak da oldukça kolaydır. Daha önce belirtildiği gibi, primer bir karbokasyonun komşu β -karbonunda üç sigma bağından elektron sağlama imkanı bulunmaktadır. Bu durum, karbokasyonun reaktivitesini artırır ve daha kararlı bir yapı elde etmesine olanak tanır. Böylece, elektron akışı ve düzenlenme süreci, karbokasyonun daha kararlı bir hale gelmesini sağlar. Bu etkileşim, karbokasyonların reaktivitelerini ve tepkime mekanizmalarını anlamak açısından kritik bir öneme sahiptir.

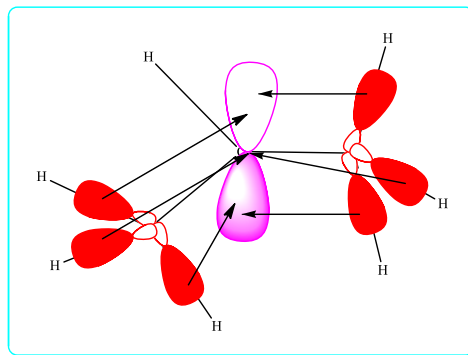




Düzenlenme sonucu oluşan sekonder karbokasyon, yararlanılan üç bağ (3 σ bağı hiperkonjugasyonu) ile birlikte (6) altıya çıkmakta ve böylece pozitif yüklü karbon atomunun elektron ihtiyacı daha fazla karşılanmaktadır. Bu durum, sekonder karbokasyonun kararlılığını artırır ve reaktivitelerini azaltır. Hiperkonjugasyon etkisi sayesinde, komşu σ -bağlarından gelen elektron yoğunluğu, karbokasyonun kararlılığını artırarak daha az reaktif hale gelmesine yardımcı olur. Bu mekanizma, karbokasyonların düzenlenme süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır.

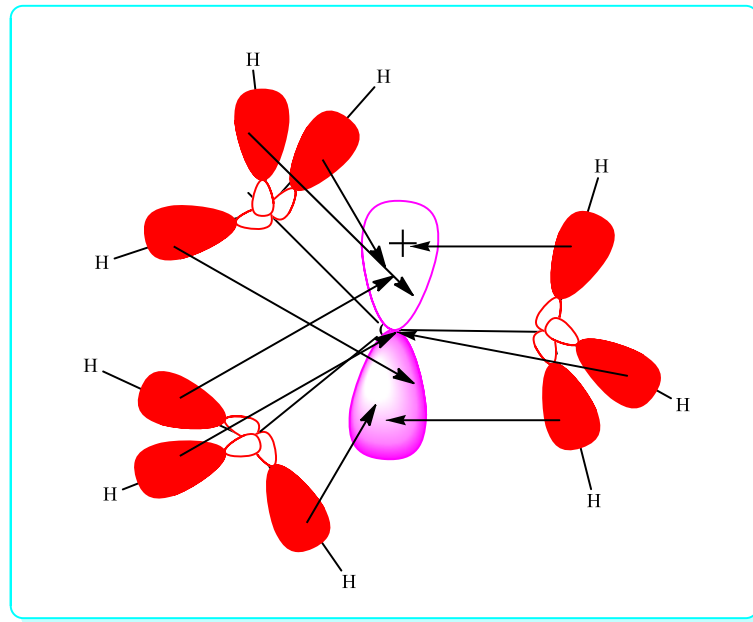
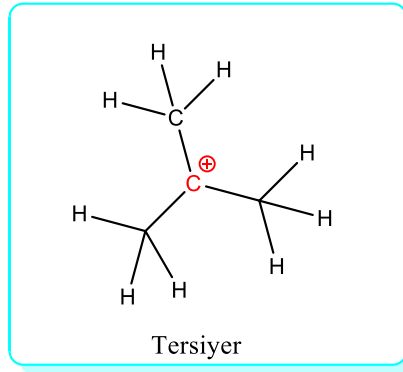


Yeni oluşan karbokasyon



"Tabii ki, daha fazla bağdan (6 σ bağı hiperkonjugasyonu) elektron sağlayan karbokatyonun elektron ihtiyacı azaldığı için kararlılığı da artar."

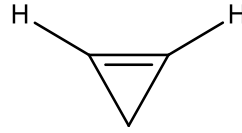
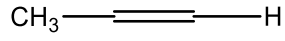
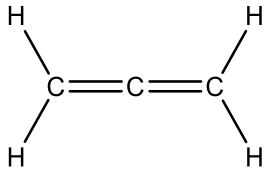
Tersiyer bir karbokatyon söz konusu olduğunda, elektron sağlayan σ -bağı sayısı dokuz (9) olur; bu da primer ve sekonder karbokatyonlara göre daha kararlı bir durumun ortaya çıkmasına yol açar. Tersiyer karbokatyonların, 9 σ bağı hiperkonjugasyonu sağladığına dikkat edilmelidir. Bu fazla bağ, karbokatyonun pozitif yükünü daha etkili bir şekilde dengeleyerek kararlılığını artırır.



Karbokatyon düzenlenmesinin temel esprisi budur ve kararlılık Tersiyer > Sekonder > primer şeklinde değişmektedir.

Uygulama:

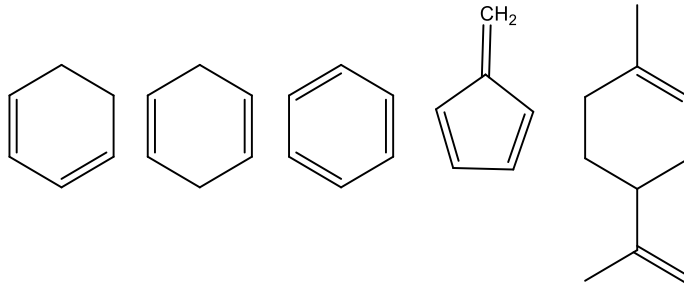
1-C₃H₄ için mümkün olan tüm açık yapıları yazınız.



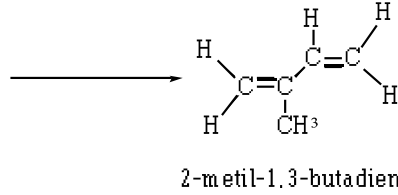
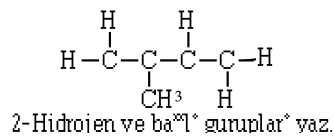
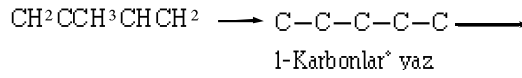
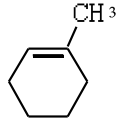
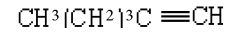
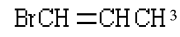
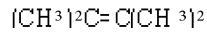
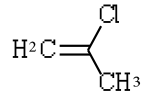
2-C₄H₆ için mümkün olan tüm açık yapıları yazınız.

Öğrenciye bırakılmıştır- 9-tanedir.

3- Aşağıdaki bileşiklerin hangisinde Konjuge bağ vardır?



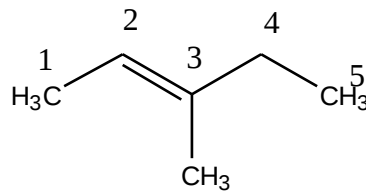
S/ Aşağıdaki bileşiklerin isimlerini yazınız.



3- Her bir karbon dört bağ yapacak şekilde çoklu bağlar yaz.

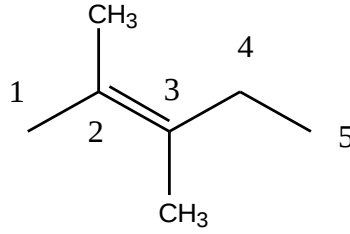
S/ 3-Metil-2-penten'in açık formülünü yazınız?

- Penten beş karbonludur. C-C-C-C-C
- 2-penten : çift bağ ikinci karbondadır. C-C=C-C-C
- 3-metil : 3 numaralı karbona metil bağlıdır.



3-metil-2-penten.

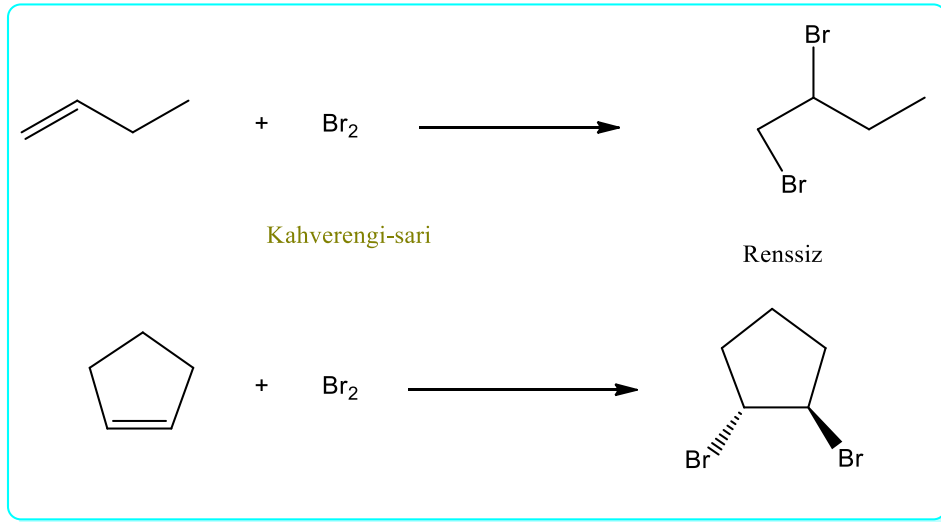
S/ 2,3-dimetil-2-penten'in açık formülünü yazınız.



S/ Aşağıdaki ismi verilen moleküllerin açık formüllerini yazmayı da siz deneyiniz.

- a) 3-hexin
- b) 1,2-diklorosiklobuten
- c) 2-bromo1-3-butadien
- d) cis-1,2-dikloroeten
- e) trans-1-chloropropen

S / 1-Buten ve siklopenten'e brom katılması reaksiyon denklemlerini yazınız.



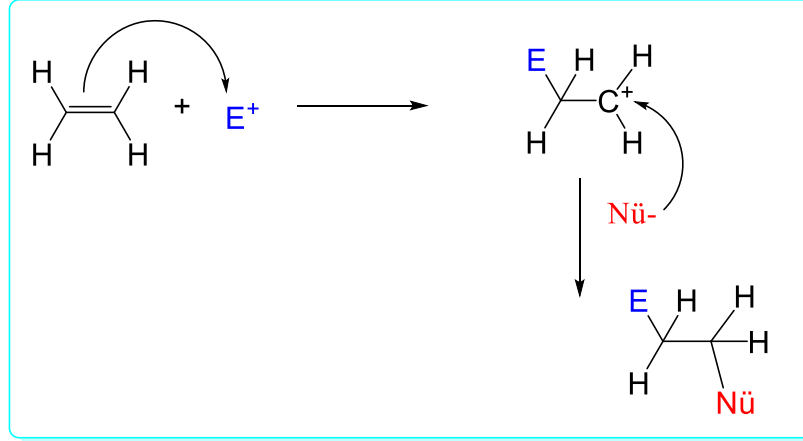
Alkenlere brom katılması reaksiyonları alkenlerin tanınma reaksiyonlarından da biridir. Bromun karbontetraklorür çözeltisi sarı renkli olmasına rağmen, alkene katılmada bu renk kaybolur. Kesin belirleyici olmamakla birlikte alkenlerin tanınmasında kullanılan bir yöntemdir.

3.2 Alkenlerde Cis –Trans ve E, Z adlandırması (kısaca konu eklenecek)

4. Alkenlere Katılma Tepkimeleri

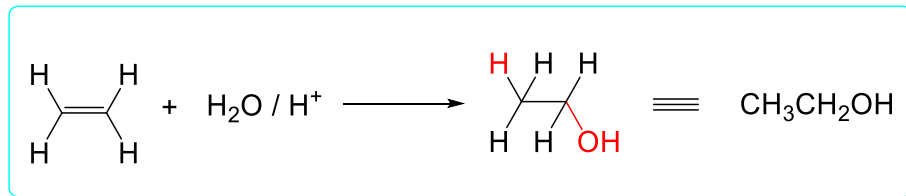
Alkenler reaksiyonlarda çift bağlarından dolayı bir nükleofil gibi davranırlar ve karşı molekülün pozitif kısmına etki ederek tepkime verirler. Alkenlerin katılma reaksiyonu aşağıdaki gibi düşünülebilir.

a

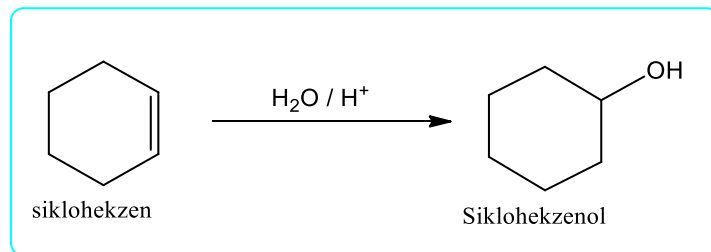


4.1 Alkenlere su katılması

H₂O alkenlere kendiliğinden katılamaz, bir asit katalizörü eşliğinde alkenlere katılır ve reaksiyon bir alkol oluşumuyla sonuçlanır. Bu reaksiyonun genel denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

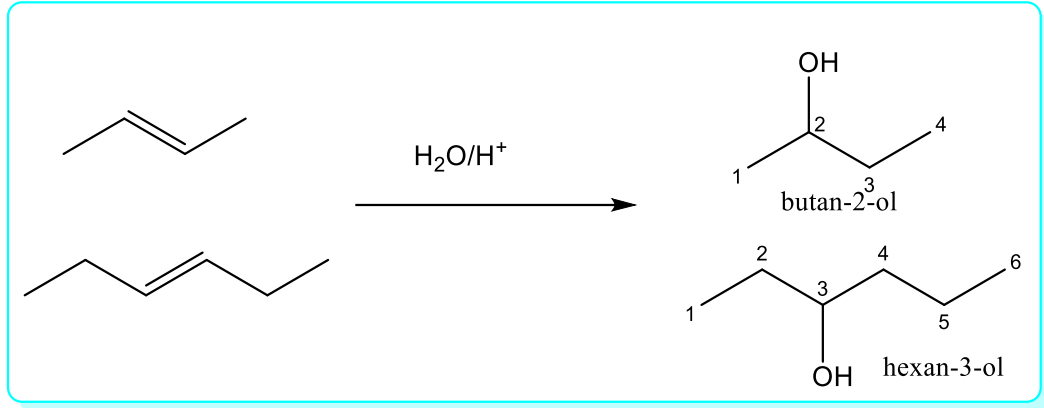


Örnek olarak, siklohezene asidik ortamda su katılması sikloheksanol verir.



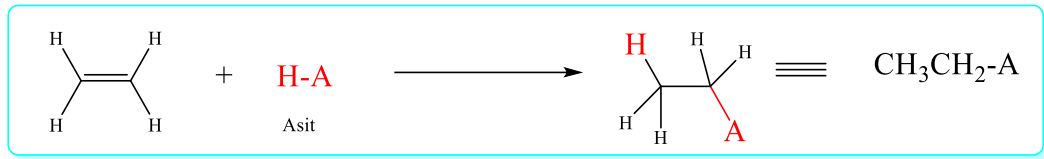
Bu tepkimenin, güçlü asitlerin fazla miktarda kullanılması durumunda tersine dönebileceği ve alkolün alkenlere dönüşebileceği unutulmamalıdır. Buna karşın, katalitik miktarda asit ve su içeren bir ortamda, suyun alkenlere eklenmesi gerçekleşir. (**Düşün ve tartış**)

S/ 2-Buten ve 3-hexen'e asidik ortamda su katılması reaksiyonlarını yazınız.



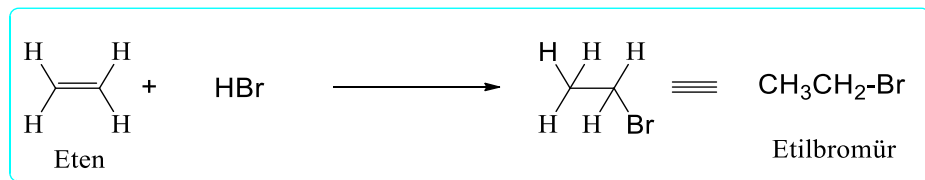
4.2 Alkenlere Asit Katılması

Alkenler birçok asit katılma reaksiyonu verir bunlardan, hidrojen içerenlerde asidik hidrojen çift bağın bir tarafına bağlanırken diğer tarafına asidin artakalan kısmı bağlanır.

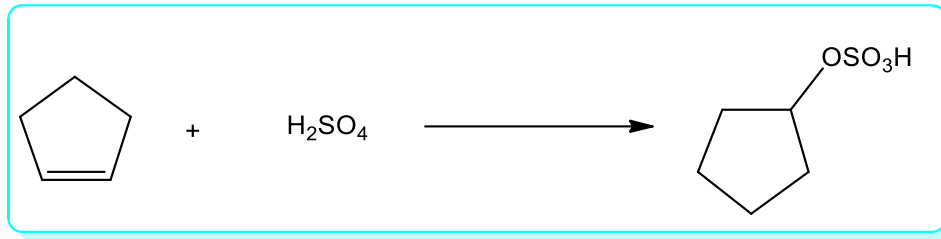


Asit olarak, genelde HCl , HBr , HI , $\text{H-OSO}_3\text{H}$, kullanılanlardır.

Örneğin, Eten'e HBr katılması,



Siklopenten ile sülfirik asidin reaksiyon denklemini ise aşağıdaki tepkime gerçekleşir.



S / Aşağıdaki reaksiyon denklemlerini tamamlayınız.

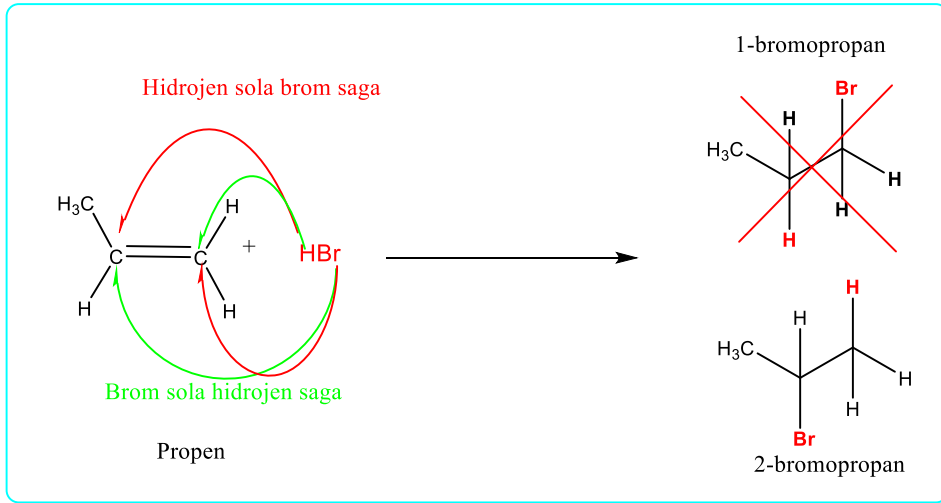
a) 2-Buten + HI ----->

b) Siklohezen + HBr ----->

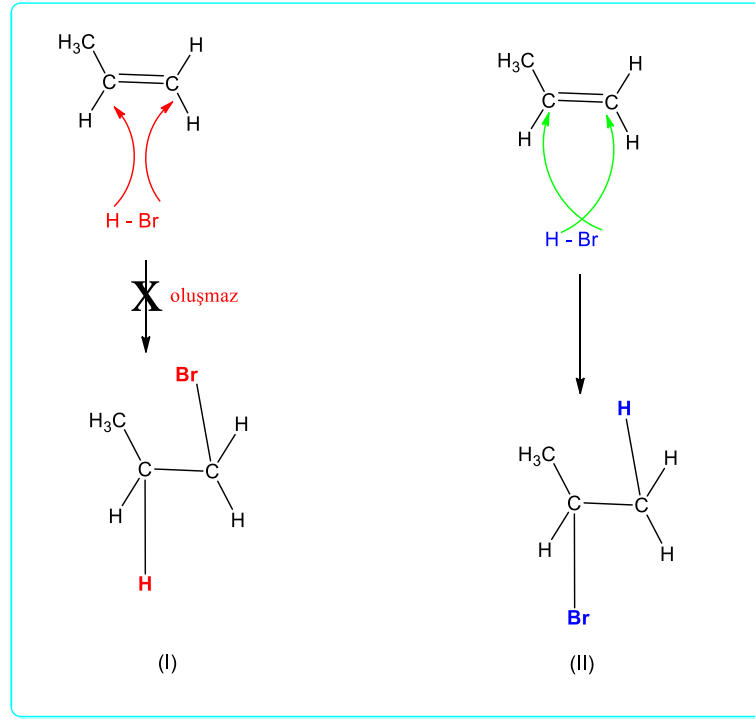
4.3 Asimetrik Alkenlere Hidrojen asitleri (HX) katılması:

(MARKOVNİKOV KURALI)

Alkenlere katılmalarda, eğer alken ve katılan grup simetrik değilse hidrojen ve geri kalan kısmının alkenin hangi tarafına bağlandığı önem arz eder. Burada oluşma ihtimali olan iki tane molekül ortaya çıkar.



Görüldüğü gibi, bir defasında hidrojen CH_3 - ve bir hidrojenin bağlandığı karbon atomuna bağlanırken, diğerinde ise iki hidrojen atomunun bağlı bulunduğu karbon atomuna bağlanmıştır.



Bu reaksiyonun laboratuvar şartlarında yapılması sonucunda sadece (II) numaralı reaksiyon ürününün oluştuğu (I) numaralı reaksiyonun ise oluşmadığı görülür.

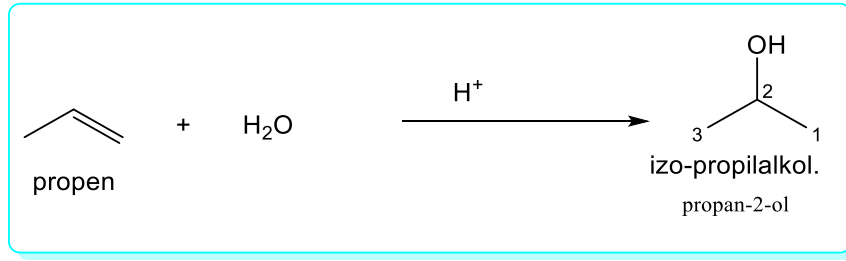
“Burada dikkat edilirse hidrojen, hidrojenin çok olduğu karbon atomuna (**iki tane H**) bağlanmıştır. Brom ise hidrojenin az olduğu yere (**bir tane H**) bağlanmıştır.”

Bu durum genel kural olarak, “**Markovnikov kuralı**” olarak bilinir.

Markovnikov kuralı : *Alkenlere halojen asitlerinin katılmalarında elektropozitif kısım (Hidrojen atomu) hidrojen atomunun çok olduğu karbon atomuna bağlanır.*

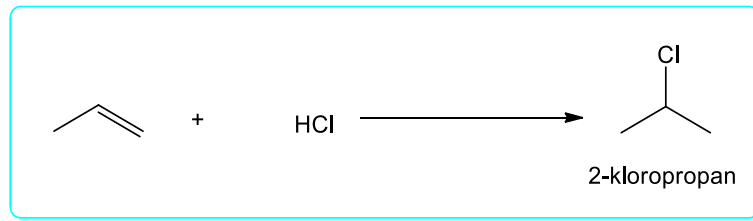
Bağlanmanın belli bir yere olduğu bu tür reaksiyonlara “**regiospesifik**”- yer seçimli- reaksiyonlar denir. Yani, Markovnikov kuralı regiospesifik bir reaksiyondur, yani hidrojen atomunun ve geriye kalan diğer grubun nereye bağlanacağı önceden belirlenebilir.

S / Propen’e su katılması reaksiyonunu yazıp ürünü isimlendiriniz.

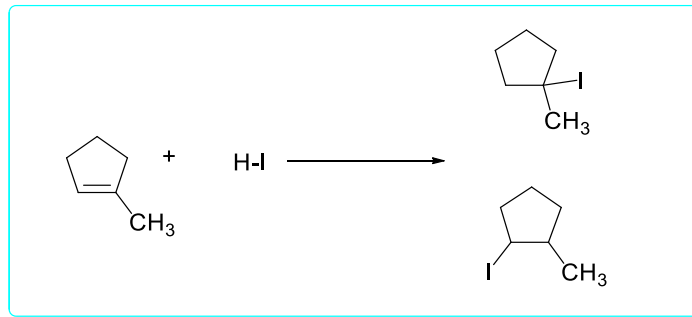


2-hidroksipropanol-, **iso-** ikinci karbona bağlı bulunan substituentler için özel bir adlandırmadır. Bu bir regiospesifik reaksiyondur ve burada 1-propanol ya da diğer adı ile n-propanol oluşmaz.

Propen'e hidroklorik asit katılması da benzer şekilde sadece 2-kloropropan verir.



S / Aşağıdaki ürünlerden hangisinin oluşacağını tahmin ediniz?



Hatırlatma, *eğer asimetrik reaktif, bir asimetrik alkene katılıyorsa, elektro pozitif kısım hidrojenin fazla olduğu yere bağlanır.*

Burada asimetrik reaktiflerde polarlık olduğu anlamına gelir ki, **Elektrofil** ve **Nüklefil** diye isimlendirilen iki kısım ortaya çıkar.

Bunlardan;

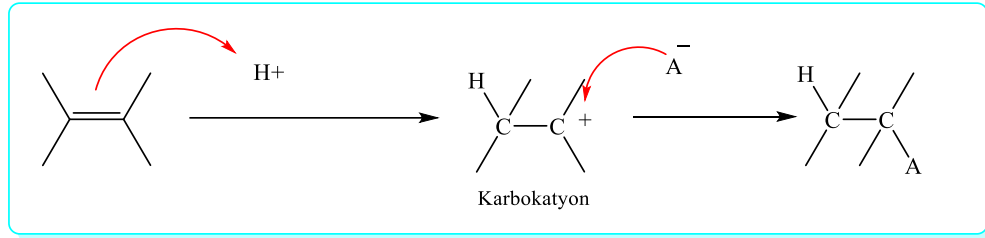
Elektrofil, Latince elektron seven anlamına gelip genelde pozitif (+) yüklüdür, E⁺ olarak genel gösterime sahip ve reaksiyona gireceği molekülün tabi olarak negatif kısmını tercih eder.

Nükleofil, Latince çekirdek seven anlamına gelip genelde negatif (-) yüklüdür **Nü⁻** şeklinde gösterime sahip ve reaksiyona gireceği molekülün pozitif kısmını tercih eder.

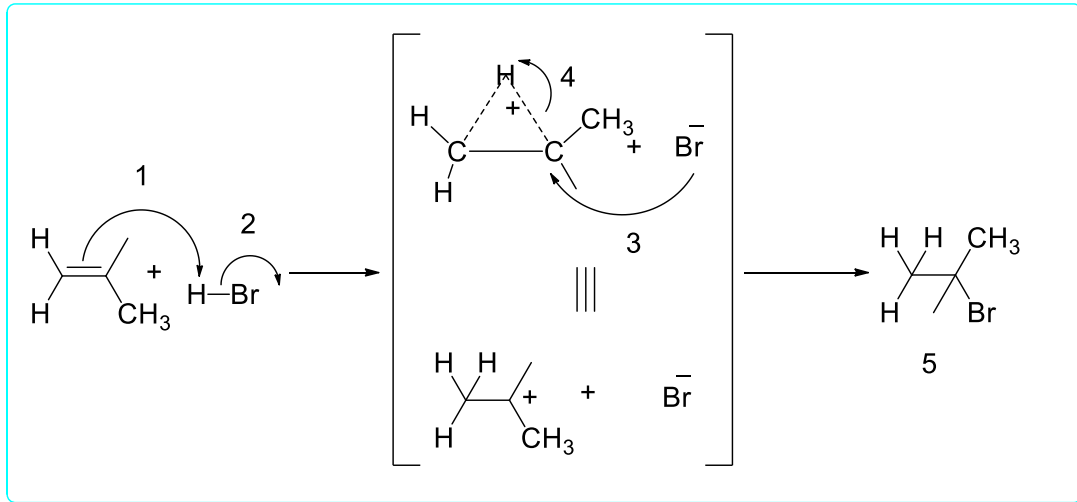
Reaksiyonlarda, elektrofıl ya da nükleofilin başlatması ile oluşur bunlar, eğer elektrofilin başlattığı reaksiyonsa, **elektrofilik reaksiyon**, nükleofilin başlattığı reaksiyon ise **nükleofilik reaksiyon** adını alır.

Alkenlere katılma reaksiyonları genelde **elektrofilik** katılmadır ve pozitif kısım ilk önce katılır, ikinci basamakta ise asidin geri kalan kısmı oluşan karbokatyona bağlanır.

Asit katılmasını örnek olarak alalım;



Markovnikov katılmasının mekanizması da bu şekilde açıklanabilir.

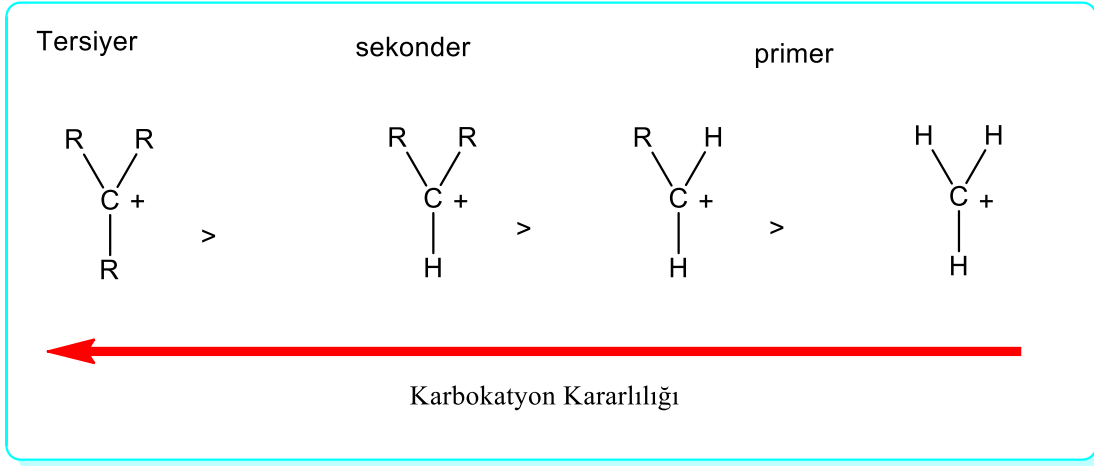


Mekanizmada 1-numaralı ok işareti, ilk önce alkenin çift bağının protona atak yaptığını ve 2-numaralı ok işareti ise bromun her iki elektronu alarak eksi (-) yüklü ayrıldığını göstermektedir.

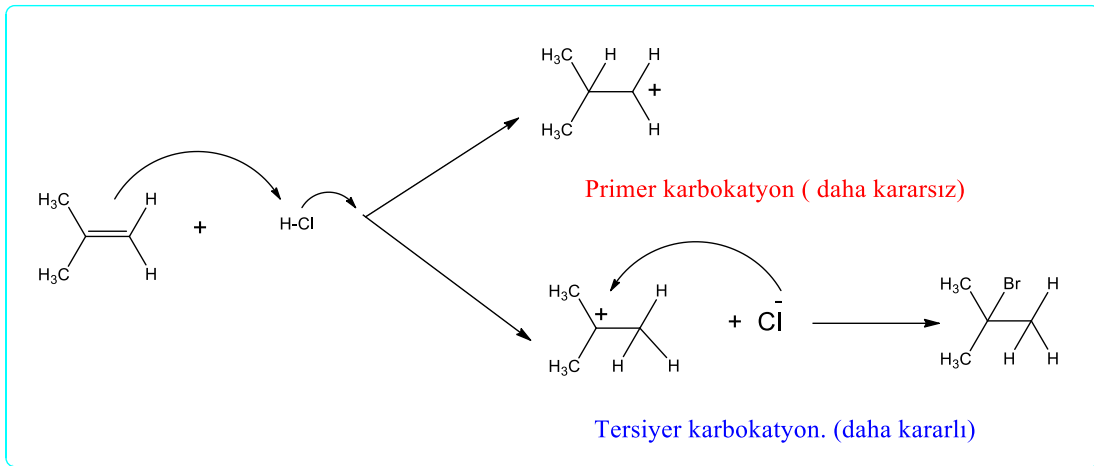
Oluşan karbokasyon köprülü şekilde veya açık şekilde olabilir. 3-numaralı ok işareti ile, bromun hidrojenin bağlandığı yönün ters tarafından bağlanması ve köprünün açılması ile **trans katılma** tamamlanmış ve ürün -5- oluşmuştur.

Reaksiyon denkleminde de görüleceği üzere hidrojen hidrojenatomlarının çok olduğu karbon atomuna bağlanmıştır.

Markovnikov katılmasında oluşan karbokatyon kararlılığı da büyük önem arz eder. Bilindiği gibi karbokatyon kararlılığı tersiyer >sekonder>primer şeklinde değişir.

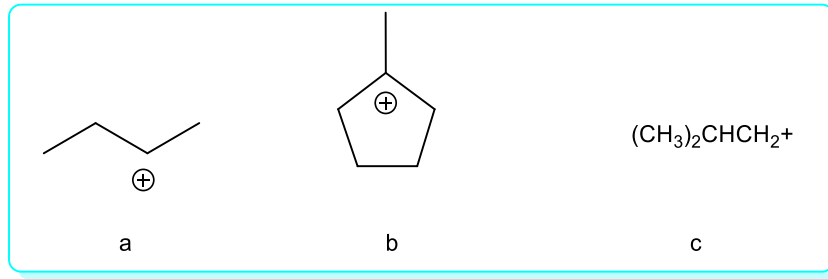


Bu durumu 2-metilpropene hidroklorik asit katılması ile inceleyelim.



Reaksiyon mekanizmasından da görüleceği üzere, hidrojenin katılması iki tür karbokatyon oluşturur. Primer ve tersiyer, tersiyer karbokatyon daha kararlı olduğundan klor tersiyer yapıya bağlanmıştır.

S / Aşağıdaki karbokatyonları, primer sekonder, tersiyer durumlarına göre isimlendirerek kararlılık sırasına göre yazınız.

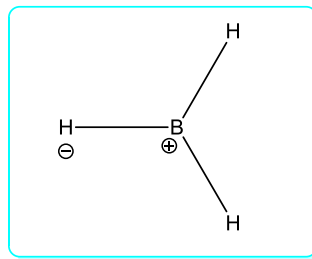


(b>a>c)

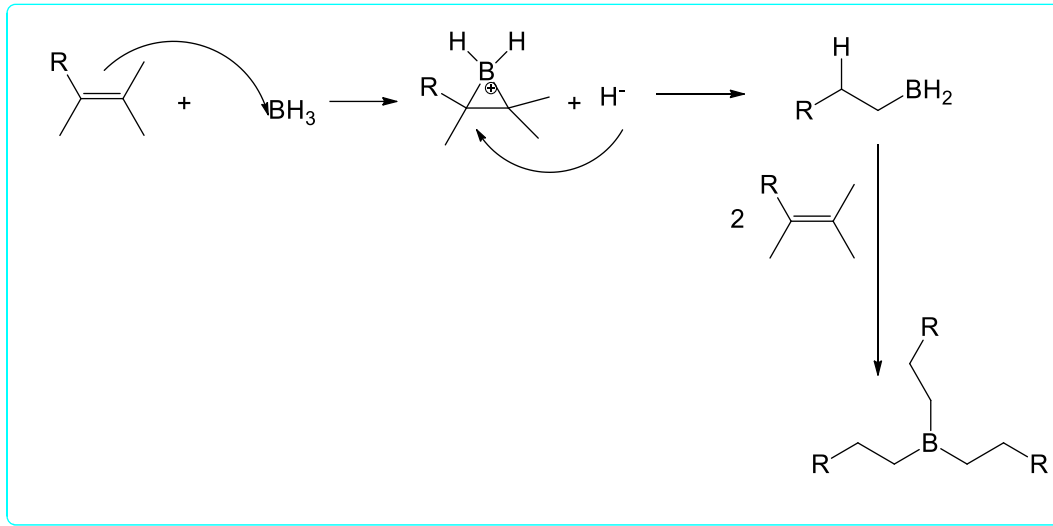
4.4 Asimetrik Alkenlere katılmada ANTİ MARKOFNİKOF KURALI (BH₃)

Markovnikov kuralında hidrojenin genelde bileşikler içerisinde **pozitif yüklü** olmasından dolayı hidrojenin çok olduğu tarafa bağlandığı unutulmamalıdır.

Eğer hidrojenin kısmen negatif yüklü olduğu bileşikler kullanılırsa durum bunun tersidir ve hidrürler hidrojenin az olduğu tarafa katılırlar.

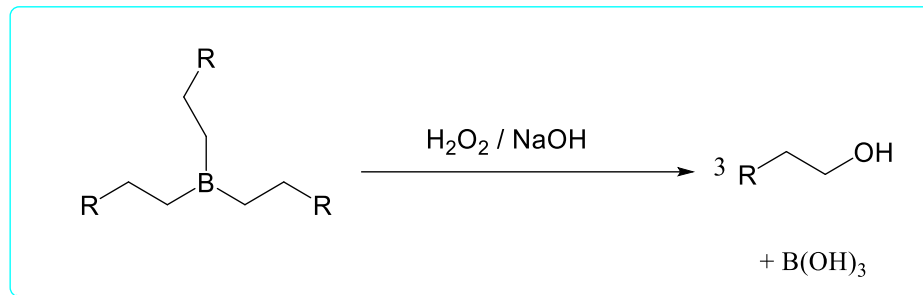


Burada bor hidrürdeki bor bir Lewis asididir ve boş bir p orbitali olduğundan (açık olarak inceleyiniz) kısmen pozitif yüklüdür. Alkenlere katılmada bor atomu hidrojenin çok olduğu yere katılacaktır.



Hidroborasyon da bor üzerinde üç tane hidrojen olduğu için üç tane alken katılması olur.

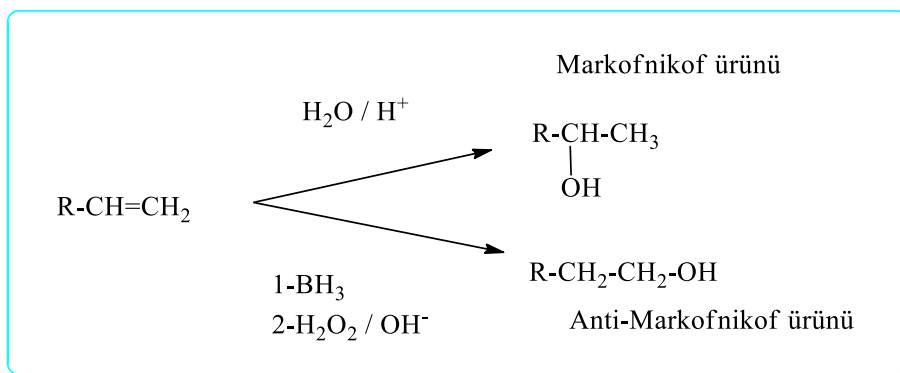
Genelde oluşan ürün izole edilemez ve reaksiyonu oksidasyon takip eder.



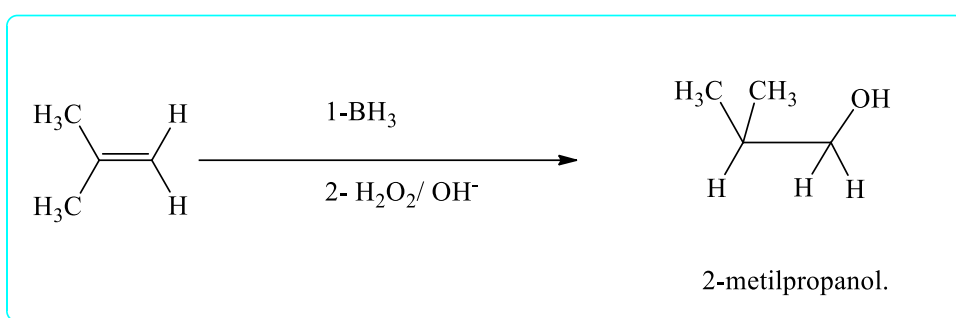
Yükseltgeme hidrojenperoksit ve sodyum hidroksit ile tamamlandığında “**anti-Markovnikov**” ürünü alkoller oluşur.

Böylece, gerekli şartlar sağlanarak alkenlerden alkol sentezini regioselektif olarak, Markovnikov ürünü ya da anti-Markovnikov ürünü olarak elde edebiliriz.

S / Aşağıdaki reaksiyon denklemini tamamlayınız.

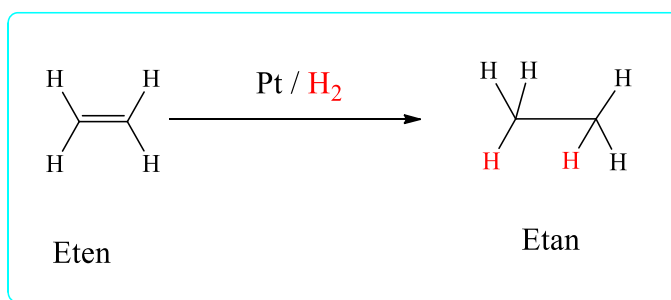


S / 2-Metilpropenin hidroborasyon oksidasyon ürünü nedir?

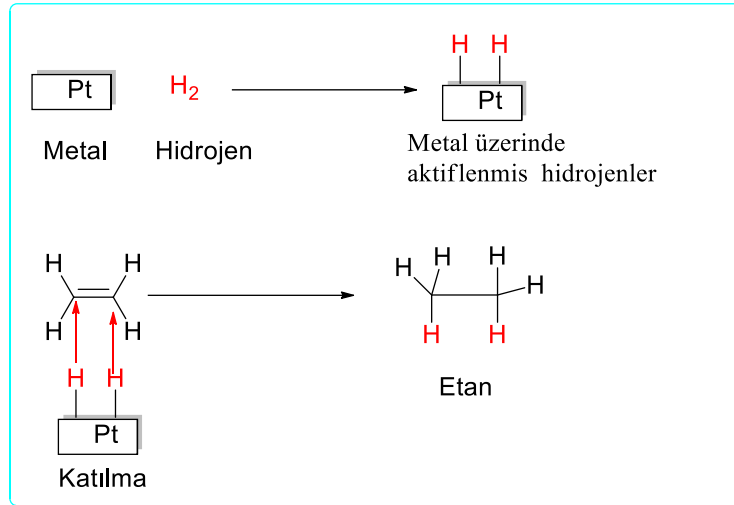


4.5 Alkenlerde Hidrojenleme Reaksiyonları

Pt (Platin), Pd(Palladyum), Ni (Nikel) gibi metallerin katalizi yardımı ile alkenlere hidrojen gazı katılır ve alkanları verir.

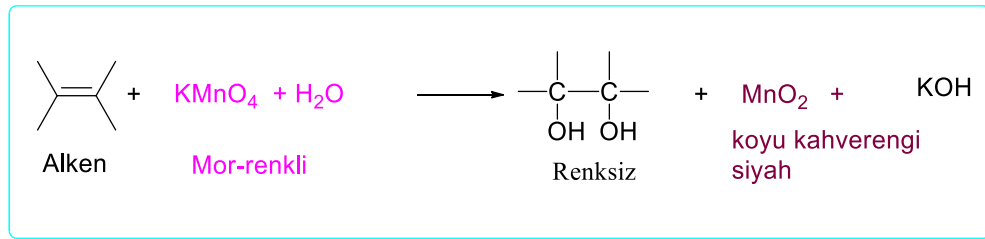


Hidrojen gazı katalizör üzerinde aktiflenir ve alkene **aynı yönden** katılır.



4.6 Alkenlerin permanganat ile yükseltgenme reaksiyonları:

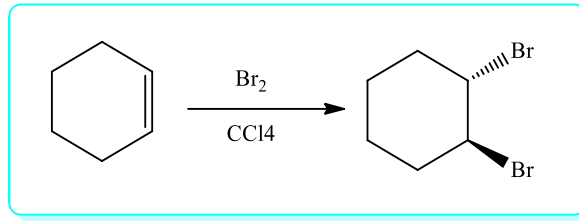
Alkenler *soğuk ortamda* bazik potasyum permanganatla ($KMnO_4$) ile glikolleri (1,2-diol) oluştururlar.



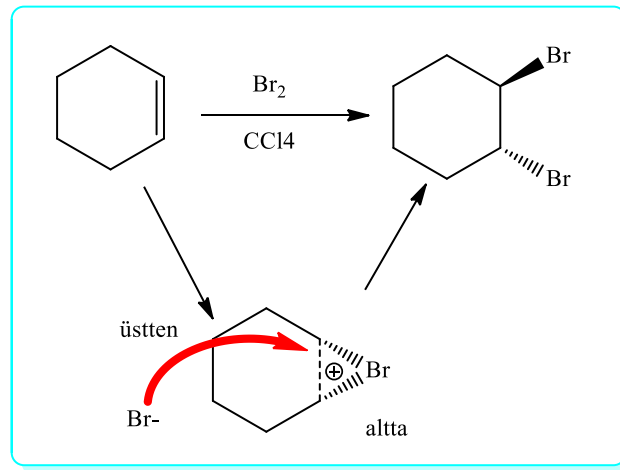
Alkenlere permanganat katılması esnasında, permanganatın mor rengi kaybolurken kahverengimsi-siyahımsı mangan dioksit oluşur ki bu rengin mordan siyaha dönmesi **alkenlerin tanınma reaksiyonu** olarak da kullanılır.

4.7 Alkenlere Halojen Katılması (Trans katılma)

Alkenlere halojen katılması tepkimesi daha önce de anlatıldığı gibi trans katılma verir.

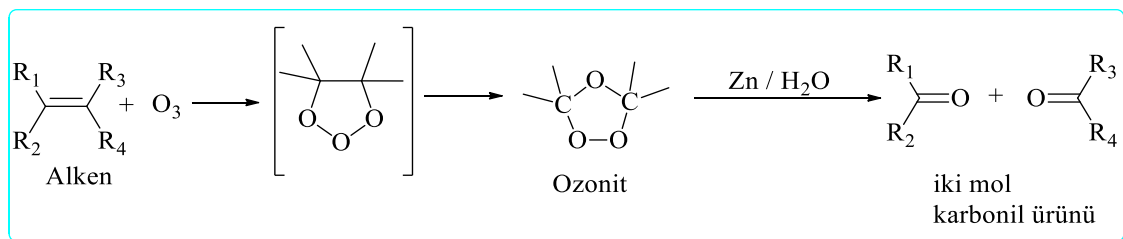


Mekanizması gereği, ilk katılacak brom köprülü geçiş yapısından dolayı, ikinci bromun ters taraftan katılması zorunlu olur.



4.8 Alkenlerin ozonlama (O_3) reaksiyonları.

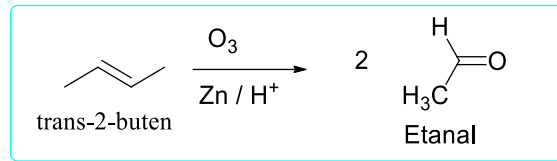
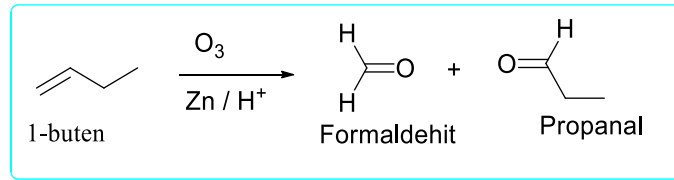
Alkenler ozon (O_3) ile çok hızlı bir şekilde reaksiyon vererek ozonidleri oluştururlar ki bunlar da çok reaktif olup (kararsız) izole edilemezler, izolasyonları bazen patlamalara sebep olur. Ozonidler çinko ve sulu asitlerle iki karbonil ürününe parçalanır.



Ozonlama denen bu toplam reaksiyonda asıl sonuç, alkenin çift bağının her iki tarafına da çift bağlı oksijen bağlanmasıdır.

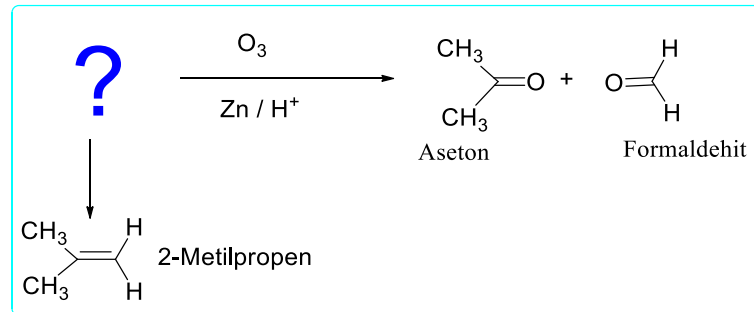
Ozonlama sonucu simetrik moleküller iki mol aynı ürünü oluştururken, simetrik olmayan alkenler de iki farklı ürünün karışımını verirler.

Örnek olarak, 2-buten iki mol etanal verirken, 1-buten bir mol formaldehit ve bir mol propanal verir.



S / Bir alkanın ozonlanması aseton (dimetil keton) ve formaldehit vermektedir. Parçalanma öncesi alkenin yapısı nedir.

Aseton- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ve Formaldehit, H_2CO



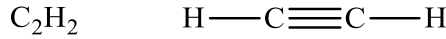
5. ALKİNLER (ASETİLENLER)

Alkinler (Asetilenler)



R = H ve diğer alkiler

Alkinler bazen kendi serilerinin ilki olan asetilene atfen “**asetilenler**” diye de bilinir. Aralarında üçlü bağ bulunan iki karbon atomunun bağlanmaya müsait sadece iki ucu kalmıştır ve bağ açısı 180° dir. Yani yukarıda gösterildiği gibi doğrusaldır ve cis-trans izomerleri yoktur. SP-hiprit orbitali yapan (ilk bölümde hibritleşmeye tekrar bakınız) iki karbonun bir bağı hipritleşmiş **SP**-lerinin üst üste, diğer ikisi ise hipritleşmemiş **P** orbitallerinin karşılıklı çakışması ile oluşmuştur.

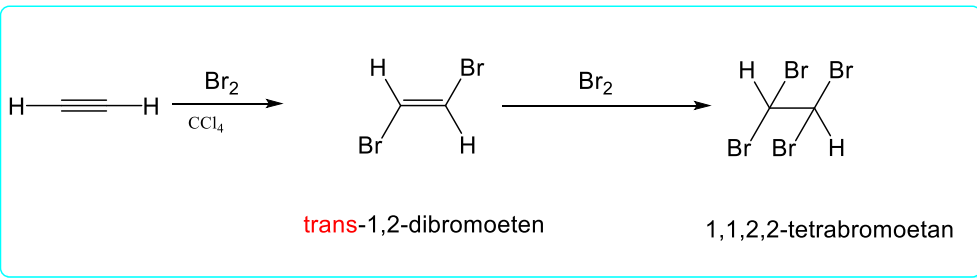


Asetilen
Etin

Şekil 5-1 Etin (asetilen) yapısı

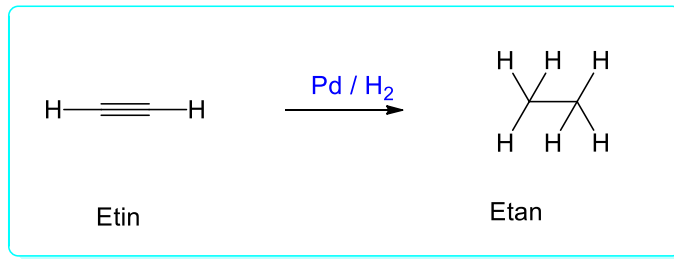
Alkenler konusunda incelenen birçok katılma reaksiyonu biraz yavaş reaksiyon vermekle birlikte alkinler için de geçerlidir.

- Örnek olarak brom alkinlere anti katılarak, trans-1,2-dibromoeten verir, buda tekrar brom katılmasına uğrar.

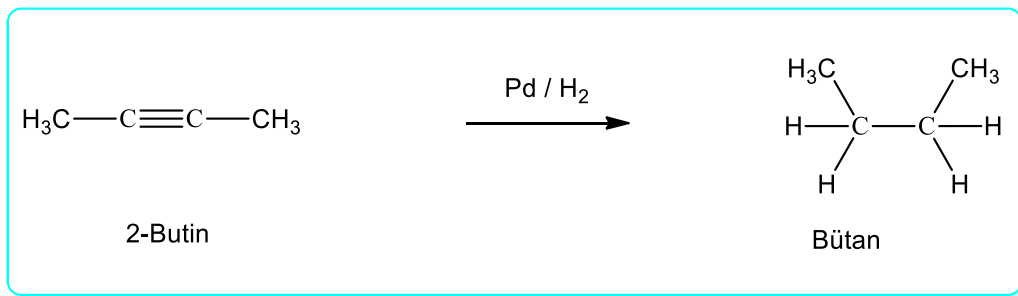


Görüldüğü gibi, ilk katılma alkenlere benzer olarak trans ürün verirken oluşan alken yine çift bağ içerdiği için bir alkendir ve tekrar katılma vererek 1,1,2,2-tetrabromoetan verir.

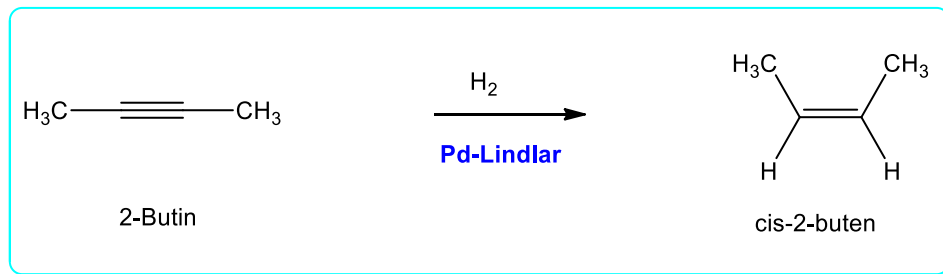
- Alkinlerin hidrojenlenmesi de tamamen alkanlara kadar gitmektedir.



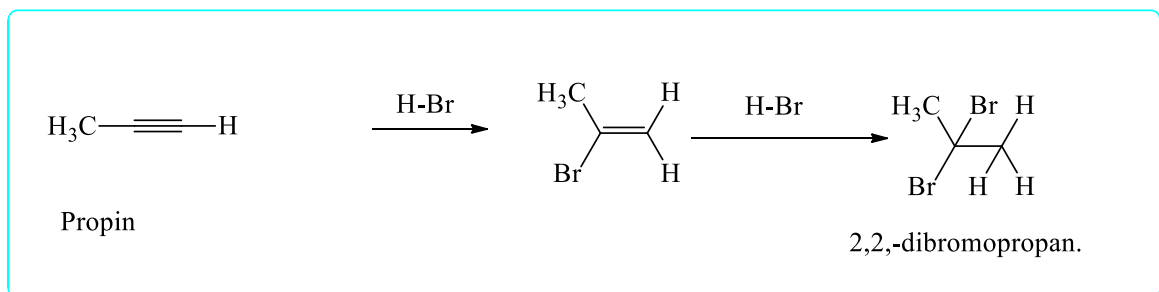
Bu durumdan kurtulmak, yani sadece bir mol hidrojen katarak alken durumunda kalmak da mümkündür. 2-Butin direk indirgenirse bütan verir.



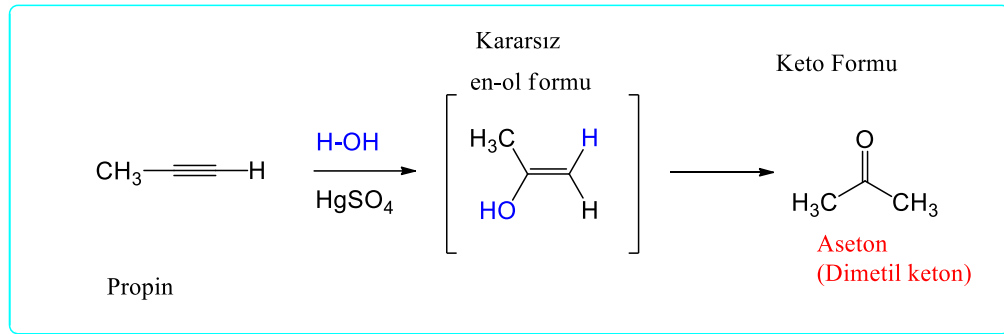
Tekli indirgene için kullanılması gerekli özel bir katalizör vardır ve bu da **Lindlar katalizörü** olarak adlandırılır.



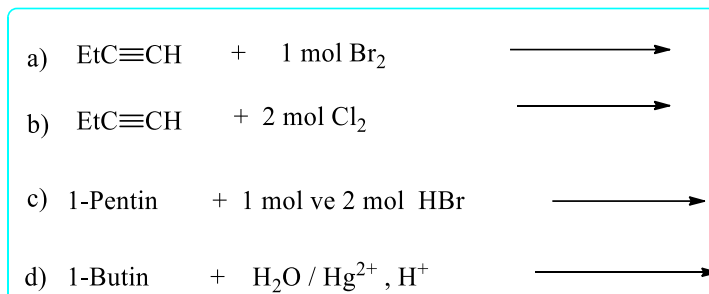
- Simetrik olmayan alkinlere **hidrojen asitlerinin katılması**nda da Markovnikov kuralı yine alkenlerdeki gibi aynen geçerlidir ve iki defa ayrı ayrı uygulanması gereklidir.



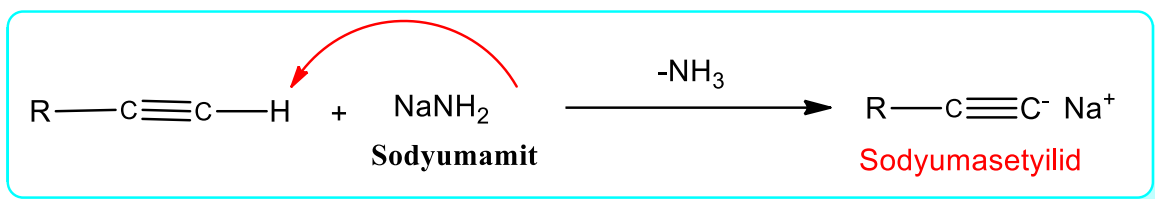
- Alkinlere **su katılmasında** ise sadece asit yeterli olmayıp civa iyonunun da yardımı gerekmektedir. Civa iyonu molekülün üçlü bağıyla kompleksleşip bağı aktifler ve katılmayı kolaylaştırır. Katılma ürünü bir vinil alkolüdür (**en-ol**) ki buda resonansla daha kararlı karbonil bileşiği (keto) halini alır.



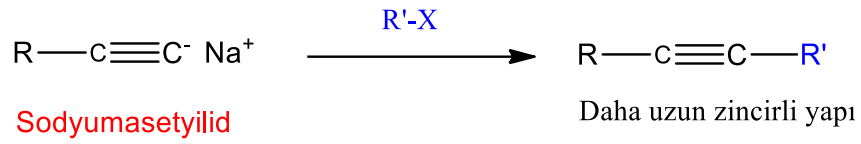
S / Aşağıdaki reaksiyon denklemlerini moleküler yapılarını yazarak tamamlayınız ve adlandırınız.



Asetilenik hidrojenler-(*üçlü bağa direk bağlı olan*)- asidiktir ve sodyum amid gibi güçlü bazlarla koparılaraq “**ylid**” denen tuzları oluşturur.



Bu tuzlarda akil halojenürler ile tepkime vererek **daha uzun zincirli** yapılar oluşturabilir.



Soru:/ Propinden başlayarak, penten , pentan ve 3,4-dihidroksipentan elde ediniz.

