



Kay

Organik Reaksiyonlara Giriş

Dr. Kayhan BOLELLİ

Şubat 2020

1



Kay

Temel haldeki bazı elementlerin elektron dizilişleri

Değerlik Elektronları

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

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

Dr. Kayhan BOLELLİ

Şubat 2020

2

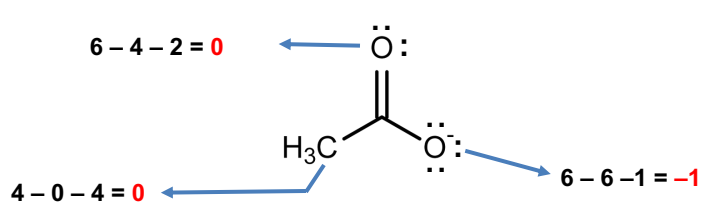


Formal Yük



Formal Yük =

Değerlik Elektronları Sayısı	-	Ortaklanmamış Elektronların Sayısı	-	Atomun Yaptığı Bağ Sayısı (Ortaklanmış Elektronların Sayısı/2)
------------------------------------	---	--	---	---



$6 - 4 - 2 = 0$ (for the carbonyl oxygen)
 $4 - 0 - 4 = 0$ (for the methyl carbon)
 $6 - 6 - 1 = -1$ (for the hydroxyl oxygen)

Dr. Kavhan BOLELLİ
Şubat 2020

3



Reaksiyon Mekanizmalarına Giriş



Tüm kimyasal reaksiyonlarda
ortak nokta → **Elektron Alışverişi**

Bağ elektronları iki atom arasında eşit bir şekilde dağılabilir:

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

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

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

Dr. Kavhan BOLELLİ
Şubat 2020

4



Kısmi Yükler (δ =delta)

KQB

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. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

5



Elektronegatiflik

KQB

Periyodik tabloda elektronegatiflik soldan sağa ve aşağıdan yukarıya doğru artmaktadır. Linus Pauling, periyodik tablodaki elementlerin elektronegatifliklerini (0 ila 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. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

6



İndüktif Etki

KaB

-I Etkili Sübstitüentler

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

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

Dr. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

7



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

+I Etkili Sübstitüentler



Bir element Hidrojene göre daha az elektronegatif (elektropozitif özellikte)

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

Dr. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

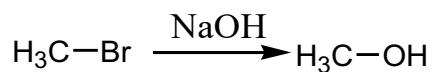
8



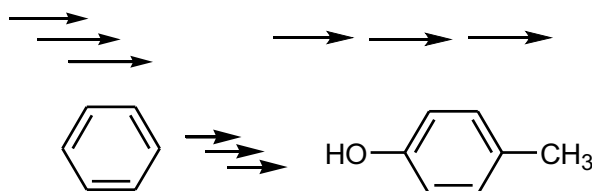
Organik Kimyada Kullanılan Çeşitli Ok İşaretleri

KaB

1) Bir basamaklı reaksiyon için



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



Dr. Kavhan BOLELLİ

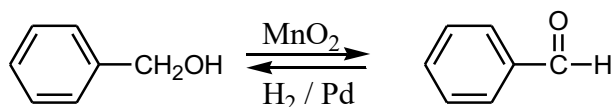
Şubat 2020

9

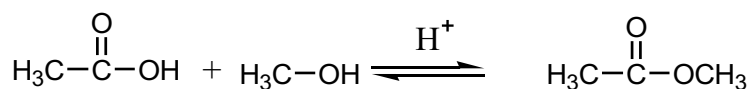


KaB

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



4) Denge reaksiyonlarında



Dr. Kavhan BOLELLİ

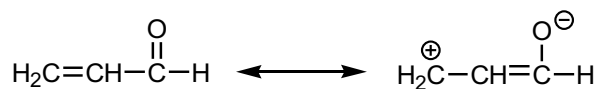
Şubat 2020

10



Kay

5) Mezomeri (Rezonans)



6) Bir elektronun hareket yönü



7) İki elektronun hareket yönü



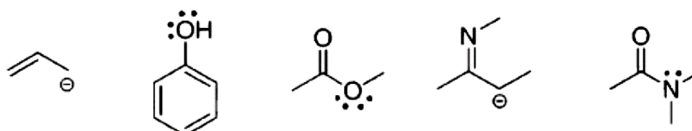
Mezomeri (Rezonans)

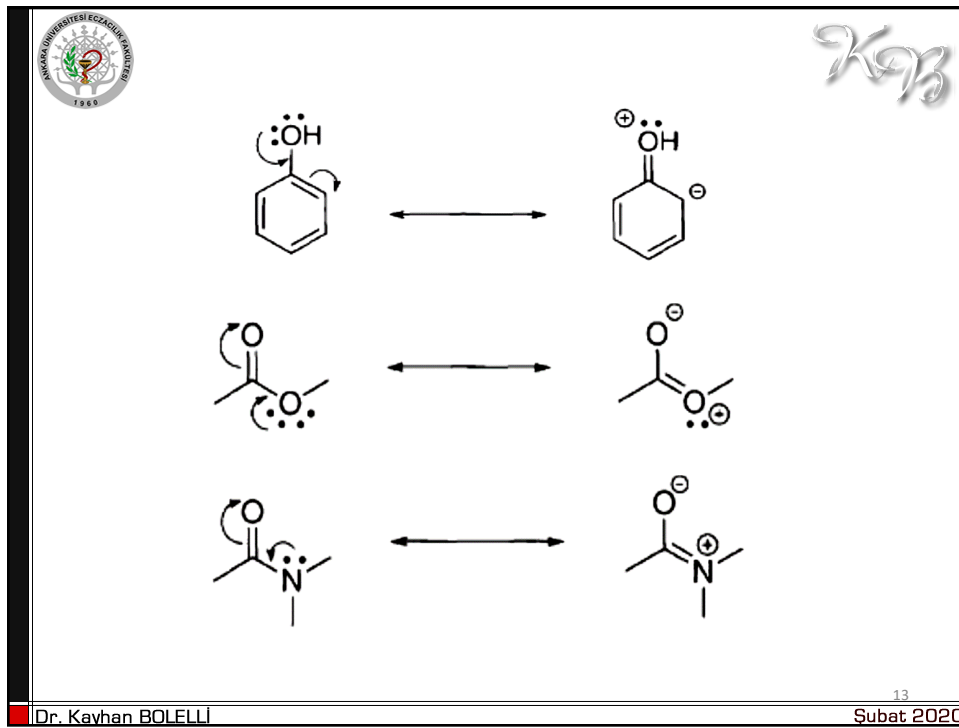
Kay

1) Konjuge π bağı bulunan bileşikler

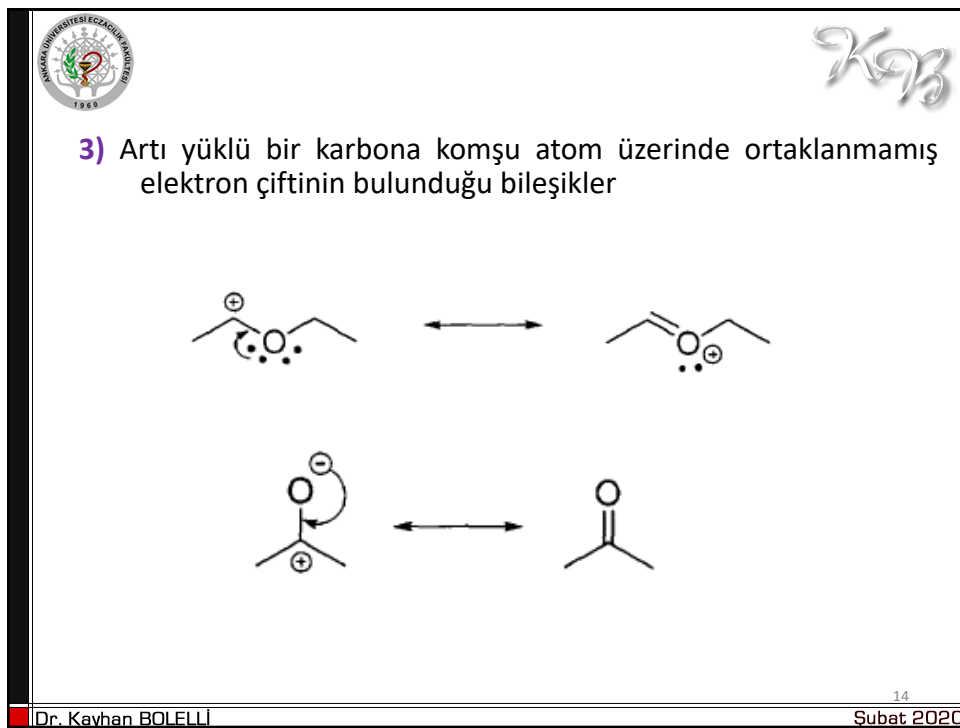


2) π bağına komşu atom üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu bileşikler





13

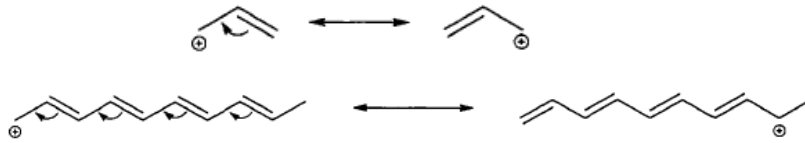


14



KarB

- 4) Pozitif yüke komşu bir π bağının (ya da konjuge π bağlarının) bulunması



- 5) Elektronegatiflikleri farklı iki atom arasında π bağı bulunması



15

Dr. Kavhan BOLELLİ

Şubat 2020

15



Mezomerik Etki

KarB

Mezomerik etkide π elektronları p orbitalleri aracılığı ile çekilir veya itilir, böylelikle konumlarını değiştirebilirler.

– M etkili sübstitüentler

halkayı desaktive eder (halkadaki π elektronlarını çeker) ve **meta** yönlendirme yaparlar.

+ M etkili sübstitüentler

halkayı aktive eder (halkadaki π elektronlarını iter) ve **orto/para** yönlendirme yaparlar.

16

Dr. Kavhan BOLELLİ

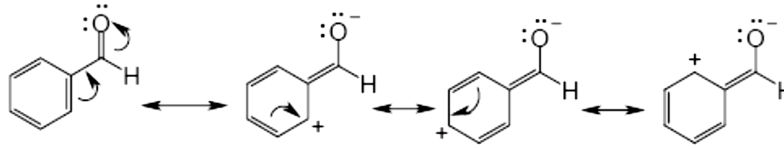
Şubat 2020

16



Benzaldehit molekülünde:

Kay



-M etki

elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu
meta konumundan olur

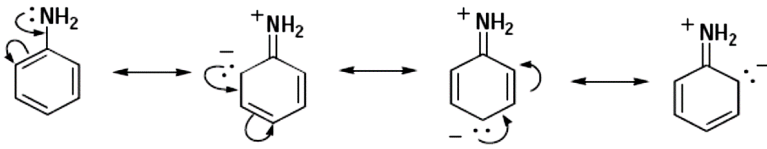


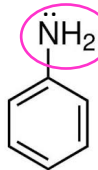
-M Etkili Süstitüentler (meta yönlendirme)

Kay

—C(=O)H	—C(=NH)H
—C(=O)R	$\text{—C}\equiv\text{N}$
—C(=O)Cl	$\text{—N}^+\text{O}_2^-$
—C(=O)OH	$\text{—S(=O)}_2\text{CH}_3$
—C(=O)OR	$\text{—S(=O)}_2\text{OH}$
—C(=O)NH_2	

 **+M Etkili Sübstitüentler** 





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

Mezomerik Etkisi +M

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

19 Dr. Kayhan BOLELLİ Şubat 2020

19

 **+M Etkili Sübstitüentler** 

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

-OH	-F
-OR	-Cl
-NH ₂	-Br
-SH	-I
-SR	

20 Dr. Kayhan BOLELLİ Şubat 2020

20



Etil alkol

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



Hidroksieten

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

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

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

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

Dr. Kavhan BOLELLİ
21 Şubat 2020

21



Nükleofiller



Kimyasal reaksiyonlarda elektronca fakir bölgelere atak yapan bileşiklerdir.

a) Anyonlar: eksi yüklü atom ya da atom grupları

$$\text{F}^{\ominus} \quad \text{Cl}^{\ominus} \quad \text{Br}^{\ominus} \quad \text{HO}^{\ominus} \quad \text{HS}^{\ominus} \quad \text{RCOO}^{\ominus} \quad \text{CH}_3^{\ominus}$$

b) Lewis bazları: yapılarında serbest elektron çifti bulunduran bileşikler

$$\text{NH}_3 \quad \text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2 \quad \text{H}_3\text{C}-\text{OH} \quad \text{H}_3\text{C}-\text{SH}$$

c) Karbon-karbon çift bağları:

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


Dr. Kavhan BOLELLİ
22 Şubat 2020

22

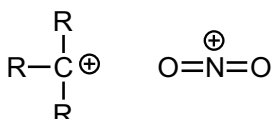


Elektrofiller

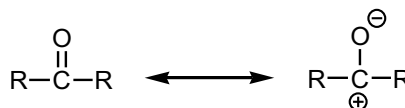
Kap

Bünyesinde elektron boşluğu olan ve elektron alabilecek bileşiklere elektrofil denir.

a) Katyonlar:



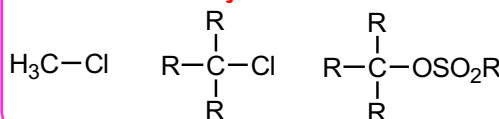
c) Karbonil karbonu:



b) Lewis asitleri:



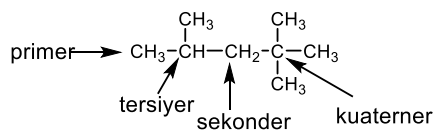
d) Bağ polarizasyonu olan bileşikler:



Primer, Sekonder, Tersiyer ve Kuaterner Kavramları

Kap

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.





Primer, Sekonder, Tersiyer ve Kuaterner Kavramları



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

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

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Sekonder alkol

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Tersiyer alkil halojenür

25

Dr. Kavhan BOLELLI

Şubat 2020

25



Primer, Sekonder, Tersiyer ve Kuaterner Kavramları



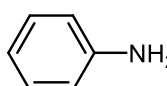
Aminlerde, azota bağı olan alkil gruplarının sayısına bakılır.

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

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

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ Tersiyer amin

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Kuaterner amin

 Primer aromatik amin

26

Dr. Kavhan BOLELLI

Şubat 2020

26



KQB

Organik Reaksiyonların Sınıflandırılması

Dr. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

27

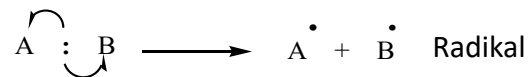


Organik Reaksiyonların Sınıflandırılması

KQB

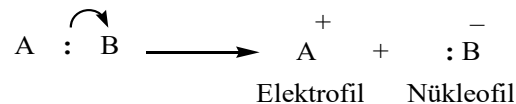
a) Homolitik Yarılma [Radikaller Reaksiyonlar]:

Aynı elektron ilgisine sahip atomlar arası bağ, tek elektronlu üniteler oluşturacak şekilde yarılır.



b) Heterolitik Yarılma [İyonik Reaksiyonlar]:

Farklı elektron ilgisi olan atomların paylaştığı bağ, nükleofil ve elektrofili oluşturacak şekilde yarılır.



Dr. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

28



KaB

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. Kevhan BOLELLİ

Şubat 2020

29



KaB

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. Kevhan BOLELLİ

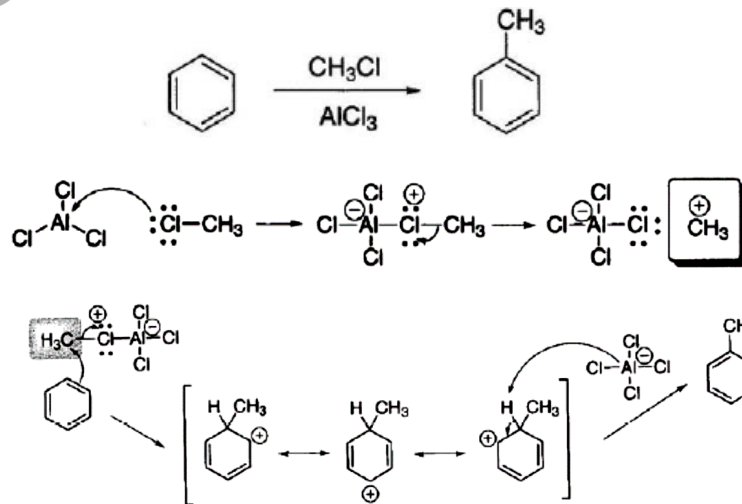
Şubat 2020

30



Friedel-Crafts Alkilasyonu

KaB



31

Dr. Kavhan BOLELLI

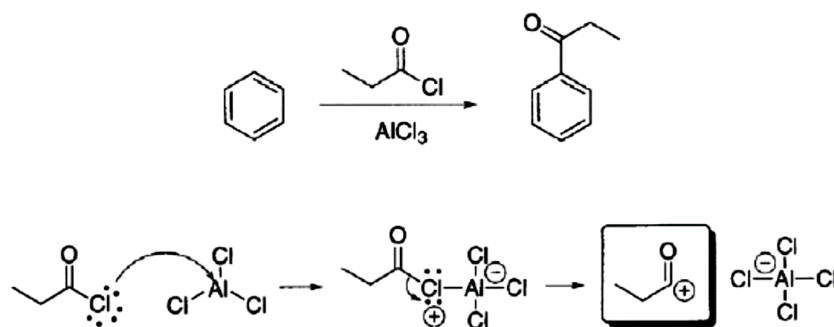
Şubat 2020

31



Friedel-Crafts Açılayonu

KaB



32

Dr. Kavhan BOLELLI

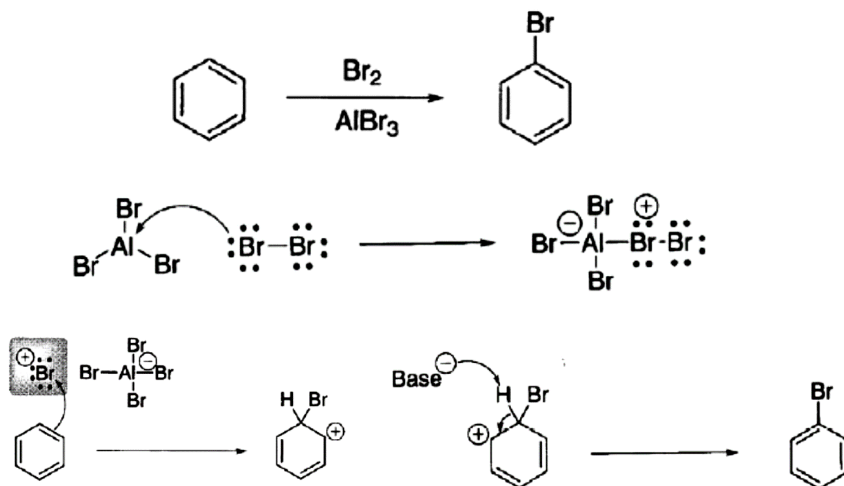
Şubat 2020

32



Bromobenzen (Klorobenzen) eldesi

KaB



33

Dr. Kavhan BOLELLI

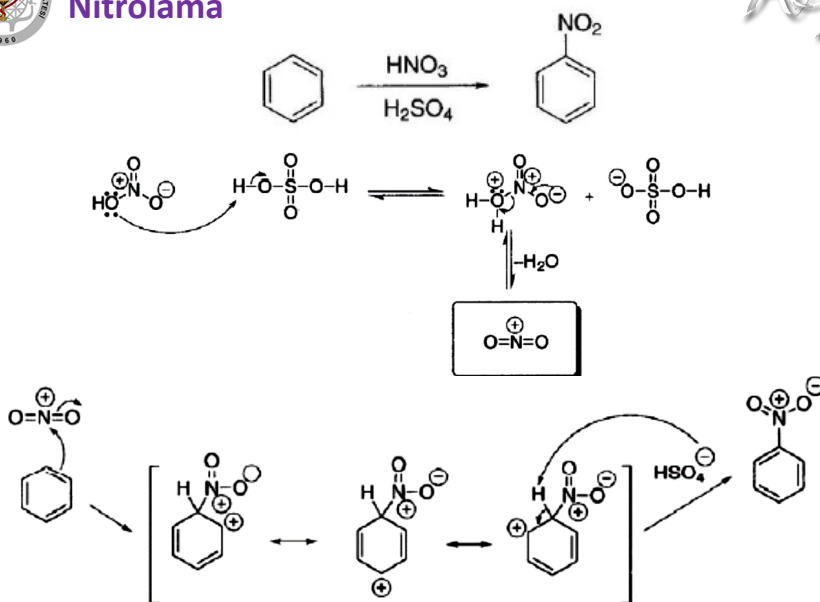
Şubat 2020

33



Nitrolama

KaB



34

Dr. Kavhan BOLELLI

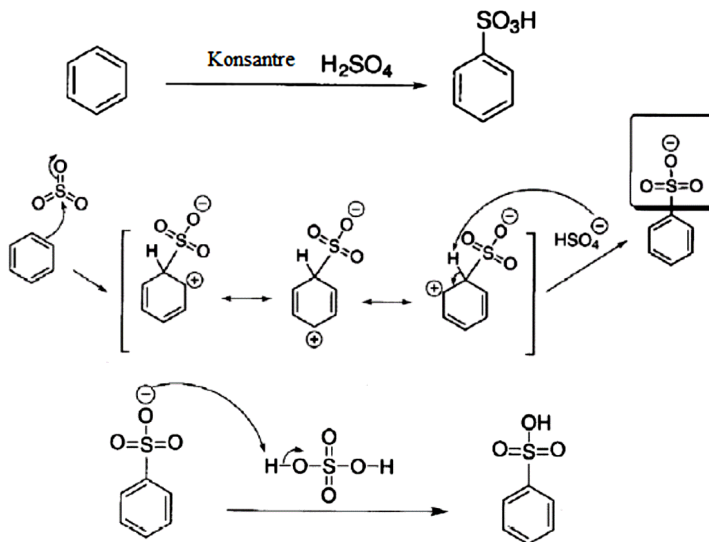
Şubat 2020

34



Sülfonasyon

Kay



Dr. Kayhan BOLELLI

Şubat 2020

35



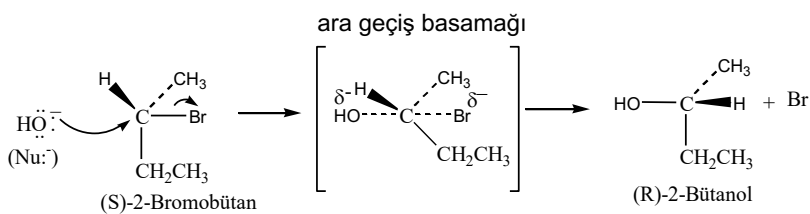
Nükleofilik Sübstitüsyon (S_N)

Kay

$\text{S}_{\text{N}2}$: Tek kademeli bir reaksiyondur.

Genellikle primer ve sekonder karbon atomlarının taşıdığı fonksiyonlu grupların yer değiştirmesinde gözlenir.

Reaksiyonda yer alan her iki maddenin de konsantrasyonu reaksiyon hızına etkir. Böylece **ikinci** dereceden bir reaksiyon kinetiğine sahiptir.



Nu:- = H^- , CN^- , I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , NH_2^- , CH_3O^- ,
 CH_3O_2^- , HS^- , H_2O , NH_3 vs.

Dr. Kayhan BOLELLI

Şubat 2020

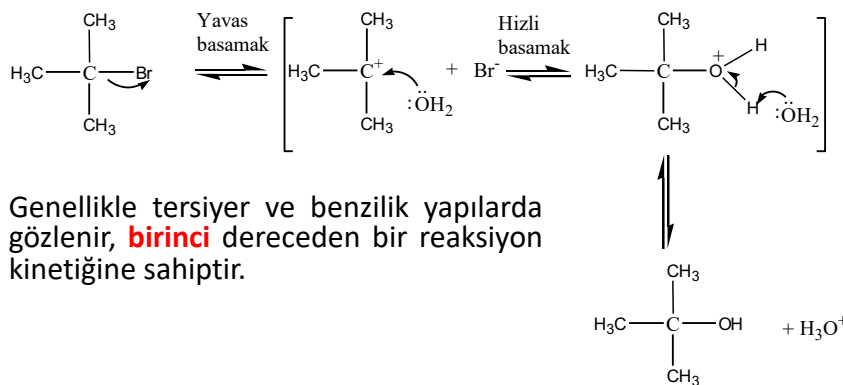
36



Nükleofilik Sübstitüsyon (S_N)

Kap

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.



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

Dr. Kavhan BOLELLİ

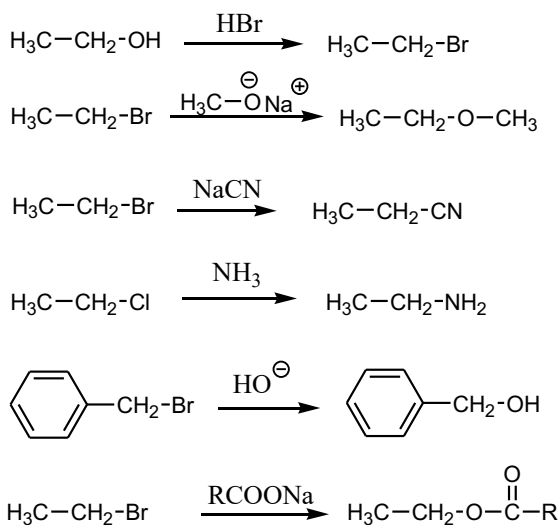
Şubat 2020

37



Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları

Kap



Dr. Kavhan BOLELLİ

Şubat 2020

38

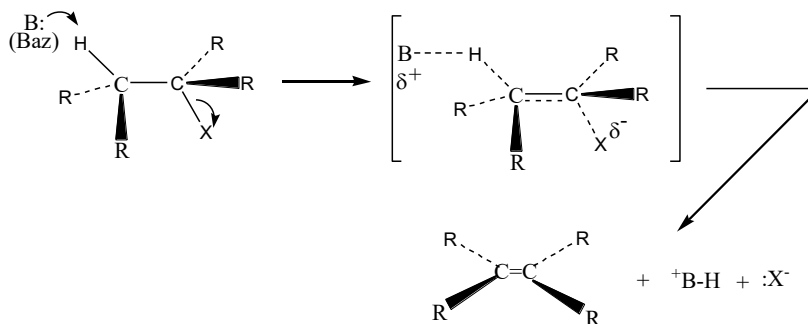


Eliminasyon (çıkarma) reaksiyonları (E):

Kay

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:



Dr. Kayhan BOLELLI

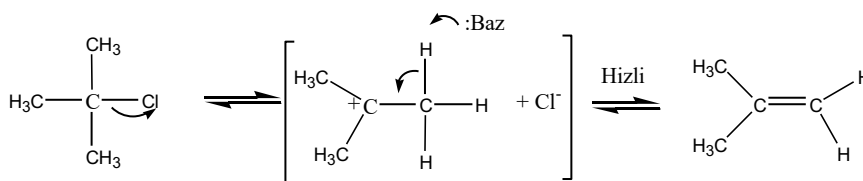
Şubat 2020

39



E_1 Reaksiyonu:

Kay



Dr. Kayhan BOLELLI

Şubat 2020

40



KaB

Süstitüsyon ve Eliminasyon Reaksiyonlarının Özetı.

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

41

Dr. Kavhan BOLELLİ

Şubat 2020

41

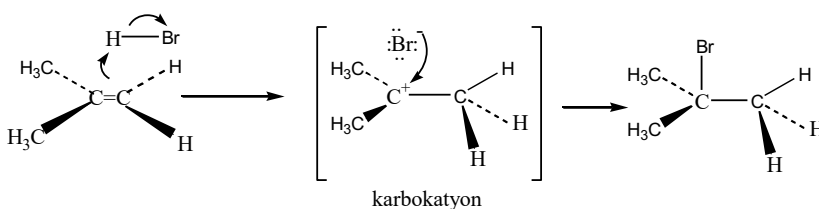


Adisyon (katım) reaksiyonları (A):

KaB

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 stabl (daha kararlı) karbokasyon oluşumuna izin veren reaksiyon ürününü verir.



42

Dr. Kavhan BOLELLİ

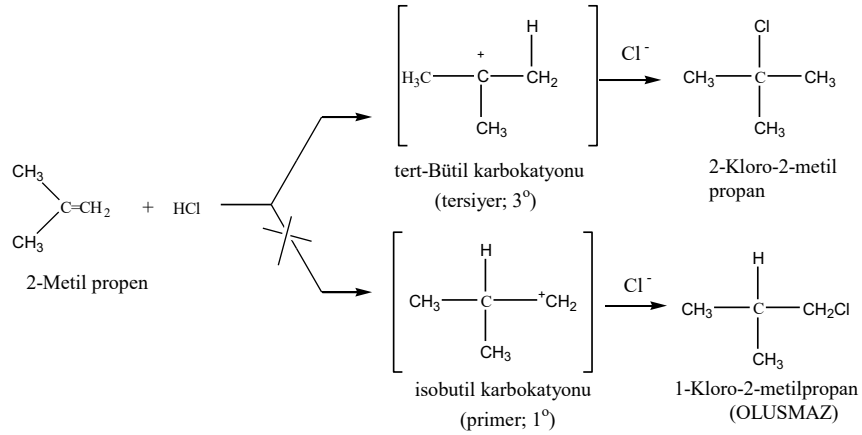
Şubat 2020

42



Elektrofilik Adisyon (A_E):

Kay



43

Dr. Kayhan BOLELLI

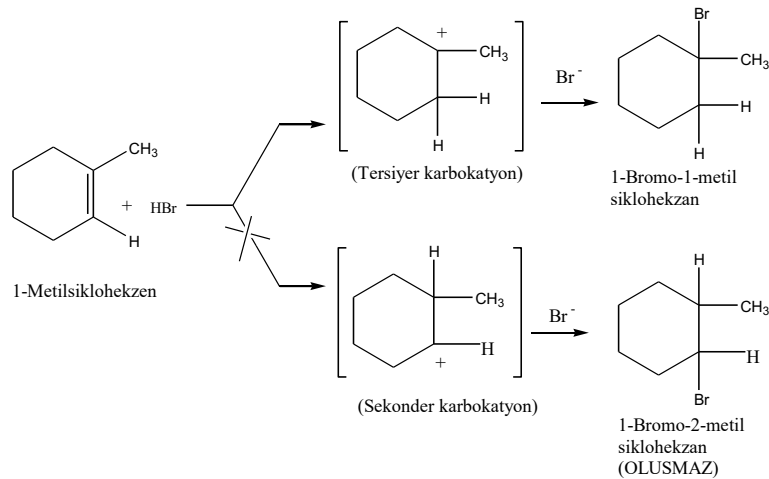
Şubat 2020

43



Elektrofilik Adisyon (A_E):

Kay



44

Dr. Kayhan BOLELLI

Şubat 2020

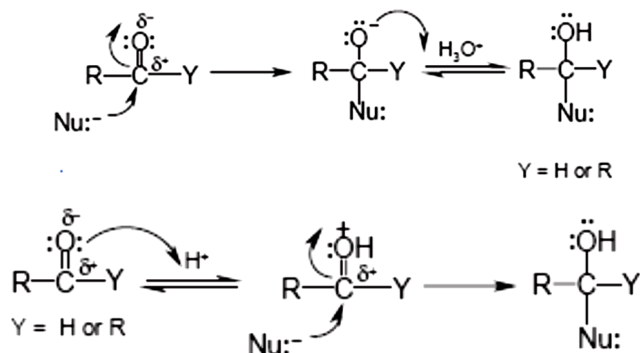
44



Nükleofilik Adisyon (A_N):

Kap

Substrat genellikle karbon-heteroatom doymamışlığı taşır.



45

Dr. Kavhan BOLELLI

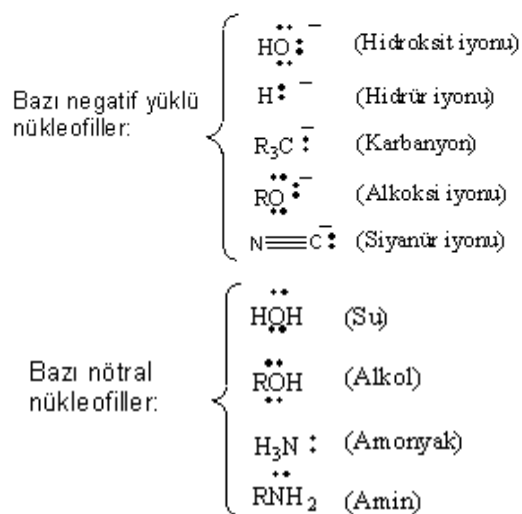
Şubat 2020

45



Bu tür adisyon reaksiyonlarında yer alan nükleofiller:

Kap



46

Dr. Kavhan BOLELLI

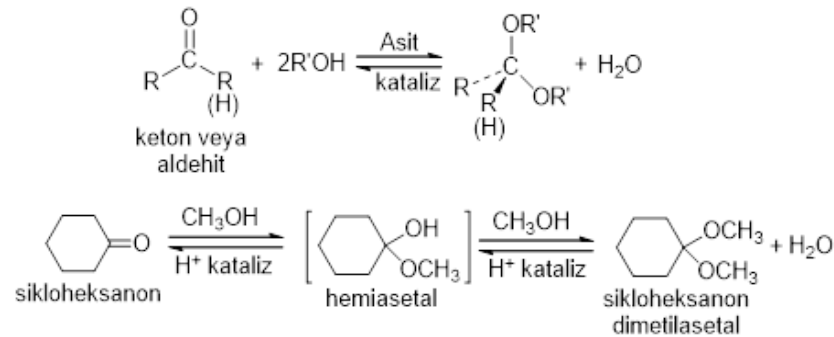
Şubat 2020

46



KaB

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



47

Dr. Kavhan BOLELLI

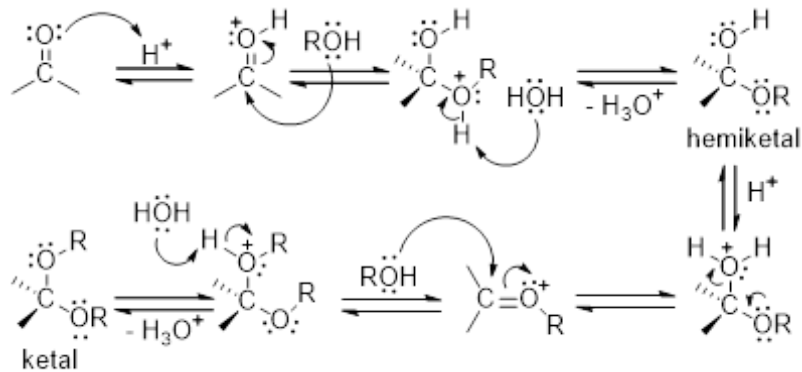
Şubat 2020

47



Reaksiyon mekanizması

KaB



48

Dr. Kavhan BOLELLI

Şubat 2020

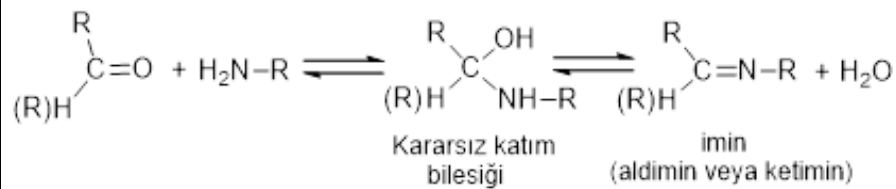
48



İmin ve enamin oluşumu

KaB

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



49

Dr. Kavhan BOLELLİ

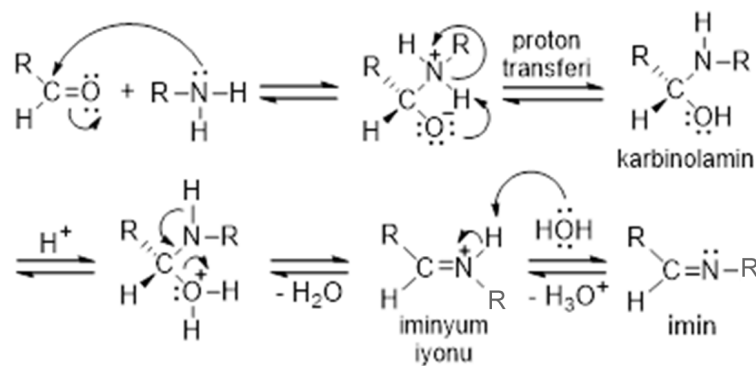
Şubat 2020

49



İmin oluşum mekanizması

KaB



50

Dr. Kavhan BOLELLİ

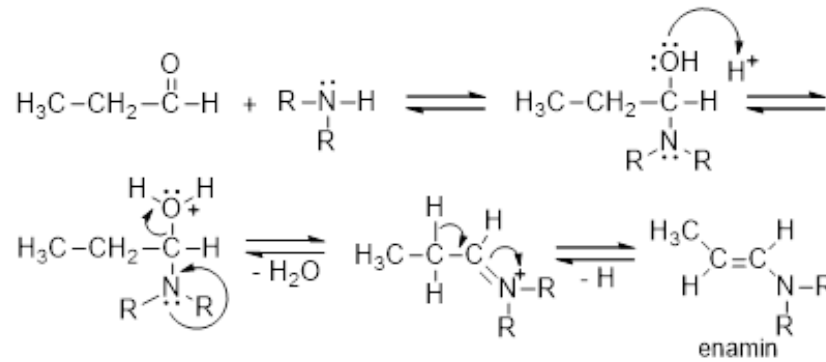
Şubat 2020

50



Enamin oluşum mekanizması

KaB



51

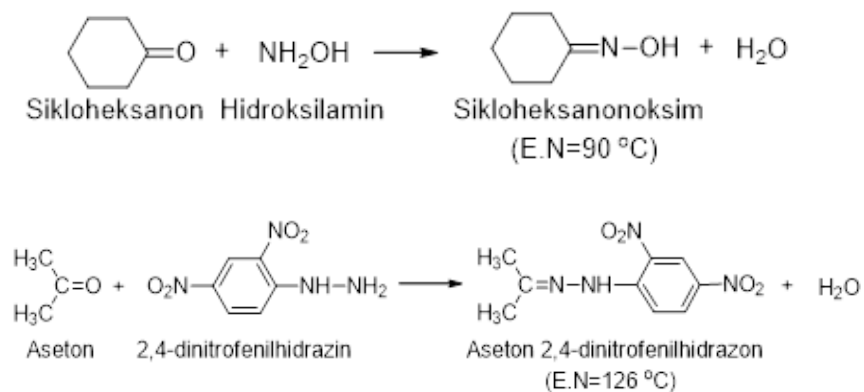
Dr. Kevhan BOLELLI

Şubat 2020

51



KaB



52

Dr. Kevhan BOLELLI

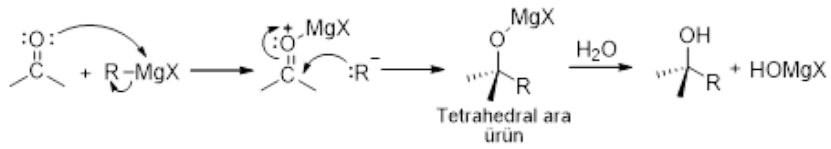
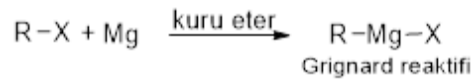
Şubat 2020

52



Grignard reaksiyonunun mekanizması

KQB



nükleofilik adisyon

53

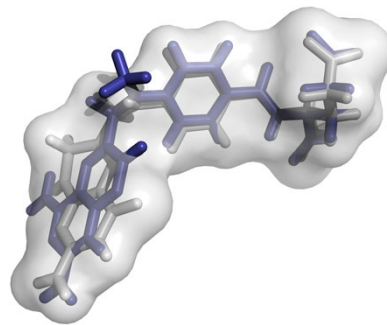
Dr. Kavhan BOLELLİ

Şubat 2020

53



KQB



Laboratuvarda görüşmek üzere...

54

Dr. Kavhan BOLELLİ

Şubat 2020

54



55

Dr. Kavhan BOLELLI

Şubat 2020