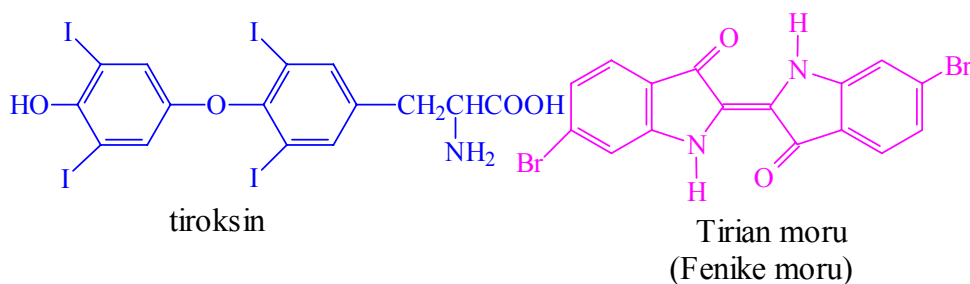
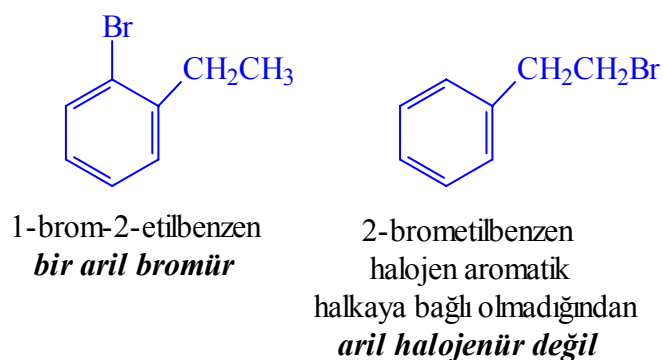


2.1. Giriş

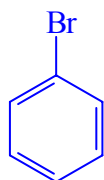
Organik halojen bileşikleri günümüzde yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bazıları çözücü, bazıları böcek öldürücü ve bazıları da diğer organik bileşiklerin sentezi için ara ürün olarak değerlendirilirler. Doğal olarak bulunan organik halojen bileşikleri oldukça azdır. İnsanlarda *tiroit hormonunun* bir kısmı olan *tiroksin* ve iskerlet denen bir tür deniz yumuşakçasından elde edilen *Tirian moru* (*Fenike moru*) doğal olarak az bulunan organik halojen bileşiklerindendir.



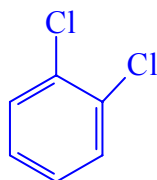
Halojenlerin doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere *aromatik halojen bileşikler*i ya da *aril halojenürler* denir ve Ar-X (X = F, Cl, Br, I) şeklinde gösterilir. 1-Brom-2-etilbenzen aril halojenür olduğu halde bunun izomeri olan 2-brometilbenzen aril halojenür değil, aromatik halkaya sahip alkil halojenürdür.



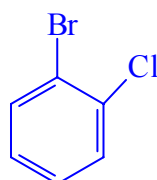
Aromatik halojen bileşikleri, türedikleri hidrokarbonun süstitüsyon ürünleri olarak adlandırılırlar.



brombenzen

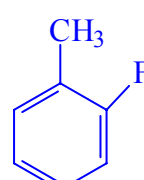


o-diklorbenzen



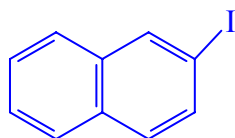
o-bromklorbenzen

1-brom-2-klorbenzen

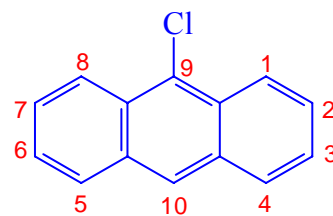


o-flortoluen

1-flor-2-metilbenzen

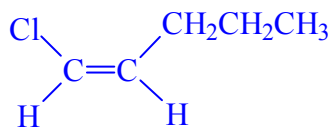
 β -iyotnaftalin β -naftilyodür

2-iyotnaftalin

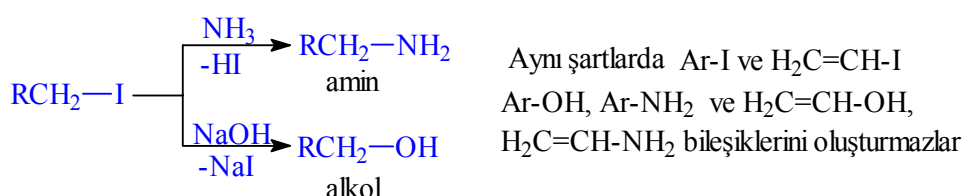


9-klorantrasen

Halojenin olefinik bir karbona bağlanmasıyla oluşan alkil halojenürlere *vinilik halojenürler* denir. Aromatik olmayan bu bileşikler bir çok reaksiyonda aril halojenürler gibi davranırlar. Bu sebeple birlikte incelenmeleri her iki grubun reaksiyonlarının anlaşılmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir. *Vinilik halojenürler*, *allilik halojenürler* ile karıştırılmamalı. *Vinilik halojenürlerde* halojen çift bağlı karbona bağlıyken *allilik halojenürlerde* çift bağa bağlı karbona bağlıdır.

vinil bromür
brometilen(Z)-1-klor-1-penten
bir vinilik klorürallil bromür
vinilik halojenür değil

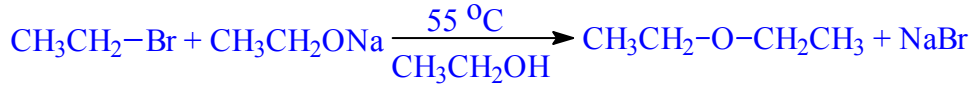
Aril ve vinilik halojenürlerin reaktiviteleri alkil halojenürlerin reaktivitelerinden oldukça farklıdır. Aromatik halojen bileşikleri reaksiyonlar bakımından daha az etkindir. Örneğin, alkil klorürler NH_3 ve NaOH ile etkileşerek nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla kolay bir şekilde amin ve alkollere dönüştükleri halde, aril halojenürler ve vinilik halojenürler aynı şartlarda böyle bir reaksiyon vermezler. Alkil klorür, bromür ve iyodürler alkollü AgNO_3 ile az çözünür AgX tuzlarını oluşturdıkları halde aril halojenürler ve vinilik halojenürler bu reaksiyonu da vermezler.



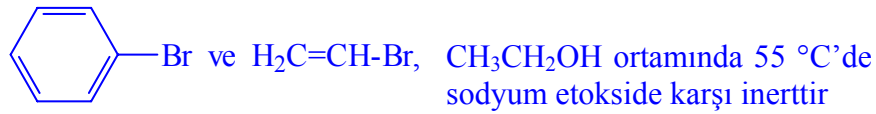
2.2. Aril ve Vinilik Halojenürlerin $\text{S}_\text{N}2$ Reaksiyonlarına Karşı İlgisizliği

Alkil halojenürler ile aril ve vinilik halojenürler arasındaki en önemli fark nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı gösterdikleri reaktivitelerdir. Bilindiği gibi, alkil halojenürler nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını iki mekanizma üzerinden gerçekleştirirler; $\text{S}_\text{N}2$ (bimoleküler arkadan saldırma) ve $\text{S}_\text{N}1$ [monomoleküler (veya unimoleküler) karbokasyon] mekanizmaları. Alkil halojenürlerin $\text{S}_\text{N}2$ ve $\text{S}_\text{N}1$ reaksiyonlarını verdiği şartlarda aril ve vinilik halojenürler nasıl davranır sorusunun cevabı bu bileşiklerin düşük reaktivitelerinin sebebini ortaya koyacaktır.

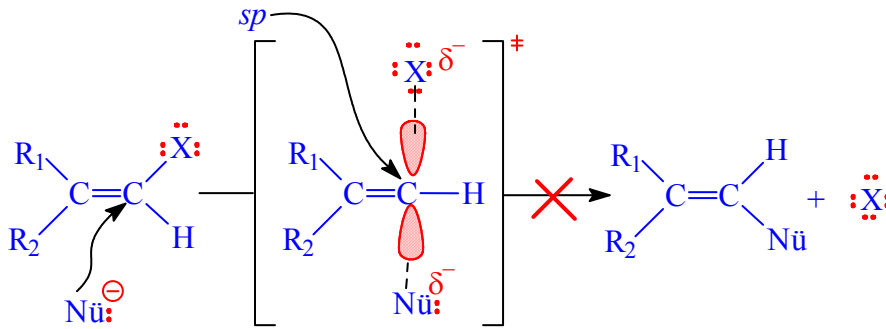
Önce $\text{S}_\text{N}2$ reaksiyonlarındaki davranışları incelenecektir. Aril veya vinilik halojenürler ile alkil halojenürler arasındaki en önemli zıtlık $\text{S}_\text{N}2$ şartlarında inert olmalarıdır. Örneğin, Etil bromür ve sodyum etoksit, etil alkol içerisinde $55\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yaklaşık bir saatte çok iyi bir verimle karşılık gelen dietil etere dönüşür. Reaksiyon $\text{S}_\text{N}2$ mekanizması üzerinden yürür.



Fakat vinil bromür ve brombenzen aynı şartlarda hiç bir değişikliğe uğramaz.

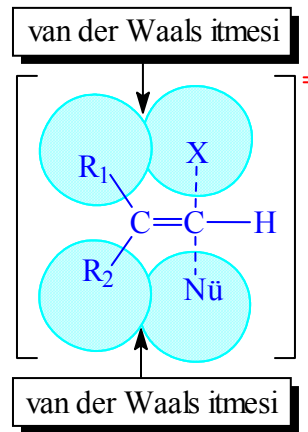


Vinilik halojenürlerin $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonu vermeyişinin sebeplerinden biri nükleofilin halojenin bağlı olduğu karbona saldırmasıyla meydana gelen geçiş halinin reaksiyonun ilerlemesine imkân tanımayışıdır. Vinilik halojenürlerde sp^2 hibrit orbitaliyle çift bağlı karbona bağlı olan halojen, geçiş kompleksinde sp hibrit orbitaliyle bağlıdır. Yani, halojenin bağlı olduğu karbon atomunun hibritleşmesi sp^2 den sp ye dönüşür. Alkil halojenürlerin $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonunda hibritleşme sp^3 den sp^2 ye değişmektedir.



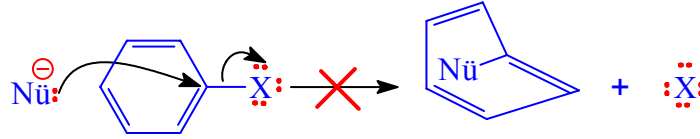
sp -Hibritleşmiş hal daha yüksek enerjilidir. sp^2 den sp ye dönüş için gerekli olan enerji sp^3 den sp^2 ye dönüş için gerekli olan enerjiden 5 kcal/mol daha fazladır. Daha yüksek enerjili sp hibritleşmesi, vinilik halojenürlerde $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonunun oluşma ihtimalini azaltır.

Vinilik halojenürlerin S_N2 reaksiyonu vermeyişinin diğer bir sebebi ise, nükleofilin yaklaşması sırasında meydana gelen *van der Waals itmeleri*dir. Bilindiği gibi, S_N2 reaksiyonunda nükleofil arkadan saldırarak ayrılan grubu uzaklaştırır. Nükleofil halojenin bağlı olduğu karbona arkadan saldırdığında çift bağlı karbonlarla aynı düzlemde yer almak zorundadır. Böyle bir durumda, çift bağa bağlı gruplar ile hem ayrılan grup hem de nükleofil arasında van der Waals itmeleri (sterik etki) meydana gelir. van der Waals itmelerinin sonucu olarak geçiş halinin enerjisi yükselir ve reaksiyonun oluşma ihtimali düşer.



Özet olarak, hem hibritleşme hem de van der Waals itmeleri (sterik etki) geçiş halinin ürün vermek üzere S_N2 reaksiyonu oluşturmaya imkan tanımaz.

Vinilik halojenürlerin S_N2 reaksiyonunda ortaya çıkan problemler aril halojenürlerin S_N2 reaksiyonunda da ortaya çıkar. Ayrıca, aril halojenürlerin S_N2 reaksiyonlarının oluşmasını engelleyen başka sebepler de vardır. S_N2 reaksiyonunda nükleofilin arkadan saldırması aril halojenürlerde daha büyük bir problemdir. Nükleofil halojenin bağlı olduğu karbona arkadan saldırması için aromatik halkanın içerisinden geçmesi gerekir ki doğrusu böyle bir saldırı imkansızdır. Buna ilave olarak, saldırıya uğrayan karbon stereokimyasal bir dönüşüme (devrilme) uğraması gerekir. Bu stereokimyasal dönüşüm için de benzen halkasının bükülmesi gereklidir. Bükülmüş benzen halkası ise çok büyük bir gerginlik doğurur.



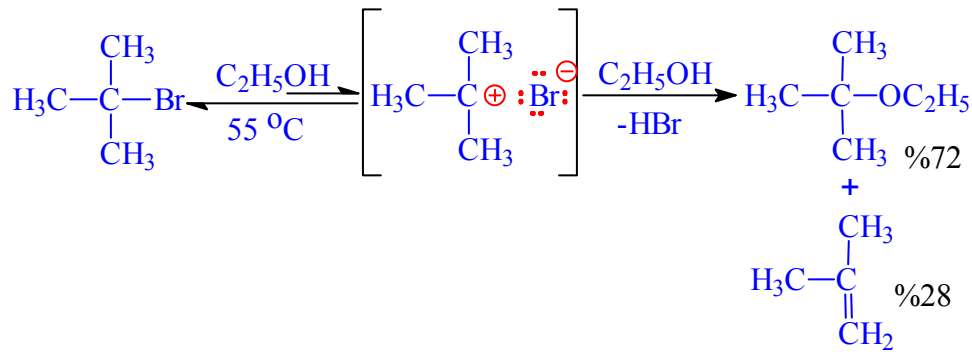
Yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı aril halojenürlerin S_N2 reaksiyonunun yürümesi imkânsızdır. Eğer açıklamalar hala anlaşılmamış ise modeller üzerinden ürünü oluşturmaya çalışın fakat modellerinizin kırılmamasına dikkat edin.

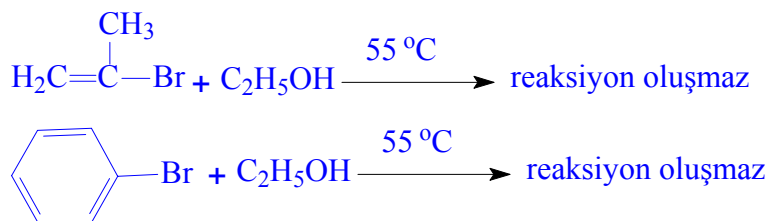
Problem 2.1. Her şıkta verilen bileşikleri S_N2 reaksiyon hızlarına göre sıralayınız.

- a) benzil bromür, (3-brompropil)benzen, *p*-bromtoluen
b) 1-bromsikloheksen, bromsikloheksan, 1-(brommetil)sikloheksen

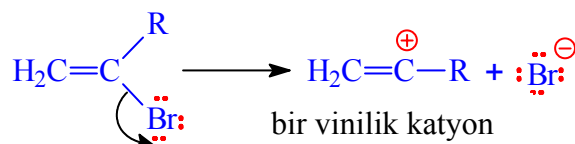
2.3. Aril ve Vinilik Halojenürlerin S_N1 Reaksiyonlarına Karşı İlgisizliği

Bilindiği gibi, tersiyer ve bazı sekonder alkil halojenürler nükleofilik sübstitüsyon ve eliminasyon reaksiyonlarını S_N1 ve E1 mekanizmalarıyla verirler. *Tert*-butil bromür etanolle hızlı bir sovoliz reaksiyonu verir ve hem sübstitüsyon hem de eliminasyon ürünlerine dönüşür. Vinilik ve aril halojenürler ise alkil halojenürlerin S_N1 ve E1 reaksiyonu verdiği şartlarda inerttir.





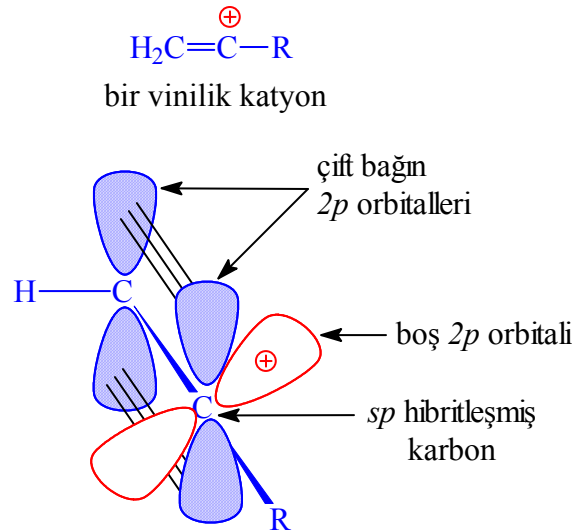
Eğer vinilik halojenürler S_N1 mekanizmasıyla reaksiyon verseydi vinil kation verecek şekilde iyonlaşması gerekirdi.



Vinilik kation, çift bağlı karbonlarından birinde elektron eksikliği bulunan bir karbokatyondur. Orbital diyagramı Şekil 2.1 de gösterilen vinilik kationun pozitif yüklü karbon atomuna iki grup bağlıdır; R ve çift bağlı diğer karbon. Yani, pozitif yüklü karbon doğrusal olarak iki grubu bağlar ve sp hibritleşmesi yapmış durumdadır. Yapı incelendiğinde, π sistemiyle aynı düzlemde olmadığından boş $2p$ orbitali çift bağla konjugasyona giremez. sp hibritleşmesine sahip olan vinilik kasyonlar sp^2 hibritleşmesi yapmış olan alkil kasyonlardan daha yüksek enerjilidir. Bu sebeple vinilik kasyonlar alkil kasyonlardan daha az kararlıdır (aynı sebepten dolayı alkinler izomerleri olan dienlerden daha az kararlıdır). Karbokatyonun kararlılığının azalmasında çift bağın da önemli derecede etkisi olduğu unutulmamalıdır. Sonuç olarak, reaksiyon mekanizması gereği araürün olarak oluşması gereken vinilik kation kararlı olmadığından meydana gelmediği için vinilik halojenürler S_N1 reaksiyonu vermezler.

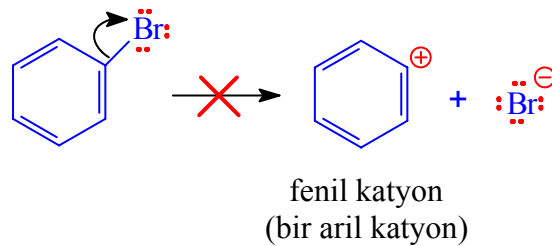
Vinilik halojenürlerin S_N1 reaksiyonu vermeyişlerinin diğer bir sebebi de alkil halojenürlerden daha kuvvetli karbon-halojen bağına sahip olmalarıdır. Vinilik halojenürlerin C-X bağında karbon atomunun hibritleşmesi sp^2 iken alkil halojenürlerde sp^3 dür. Bilindiği gibi bir orbitalde s karakteri artarsa oluşturacağı bağın kuvveti de artar. Bu sebeple vinilik halojenürler alkil halojenürlere göre daha kuvvetli C-X bağına

sahiptir. C-X bağının daha kuvvetli olması, kırılması için daha çok enerji gerektirdiğinden karbokatyon oluşumu daha güç olur ki bu durum S_N1 reaksiyonunun oluşumuna önemli bir engel teşkil eder.



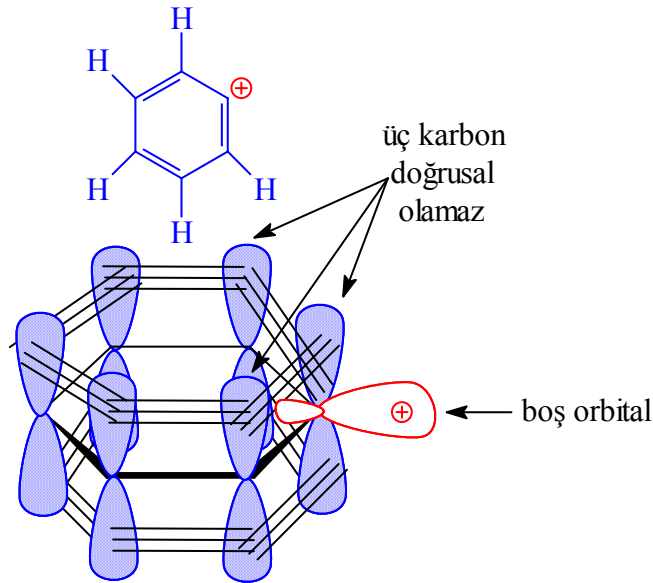
Şekil 2.1. Vinilik katyonun orbital diyagramı

Aril halojenürler S_N1 reaksiyonu verecek olsaydı, reaktif araürün olarak aril katyon meydana getirmeliydi.



Bir aril katyon, halka karbon atomlarından birinde pozitif yük taşıyan bir karbokatyondur. Şekil 2.2 de orbital diyagramı gösterilen aril katyonda pozitif yüklü karbon iki gruba bağlıdır. İki grup taşıyan karbon atomu için en uygun geometri doğrusal geometri olmakla beraber pozitif yüklü karbonun altı üyeli halkada doğrusal geometri kazanması mümkün

değildir. Bunun sonucu olarak boş orbital $2p$ orbitaline dönüşemez ve sp^2 orbitali olarak kalır. Aril kation, uygun olmayan bir geometri ve hibritleşmeye zorlandığı için çok yüksek enerjili bir katyondur. Ayrıca pozitif yüklü karbona çift bağlar bağlandığından kararsızlık daha da artar.

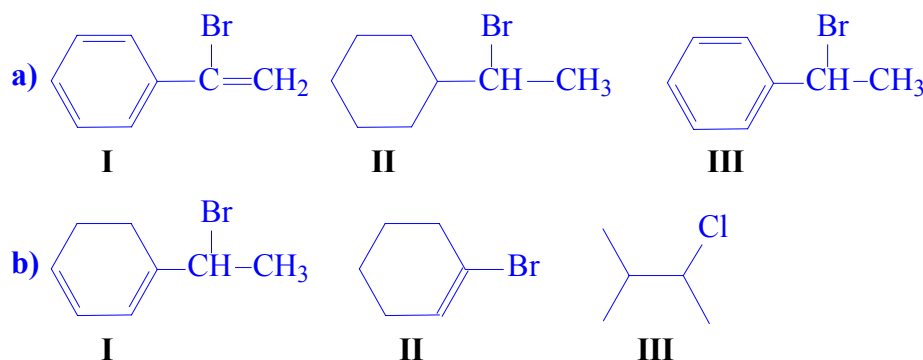


Şekil 2.2. Fenil katyonun orbital diyagramı

Aril halojenürlerdeki C-X bağı, vinilik halojenürlerde olduğu gibi, alkil halojenürlerdeki C-X bağından daha kuvvetlidir. Bu sebeple kırılması ve aril kation meydana gelmesi oldukça güçtür. Deneysel veriler de bu yaklaşımı doğrular niteliktedir. Örneğin, alkil klorürlerde C-Cl bağ uzunluğu 1.77 Å-1.80 Å, alkil bromürlerde C-Br bağ uzunluğu 1.91 Å-1.94 Å iken klorbenzen ve brombenzende sırasıyla 1.69 Å ve 1.86 Å dur.

Aril kationun oluşumunu engelleyen sebepler dikkate alındığında, aril halojenürlerin S_N1 mekanizması üzerinden nükleofillerle reaksiyona girmesinin mümkün olmadığı çok açık bir şekilde ortaya çıkar.

Problem 2.2. Her şıkta verilen bileşikleri S_N1 reaksiyon hızlarına göre sıralayınız.



2.4. Aril Halojenürlerin Fiziksel Özellikleri

Aril halojenürlerin fiziksel özellikleri, genellikle, alkil halojenürlerin fiziksel özelliklerine benzer. Aril halojenürler organik çözücülerin birçoğunda çözünen, fakat suda çözünmeyen bileşiklerdir. Tablo 2.1 de bazı aril halojenürlerin fiziksel özellikleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde görüleceği gibi, izomer dihalobenzenlerde kaynama noktaları birbirlerine çok yakın olup *p*-izomerlerin erime noktası *o*- ve *m*-izomerlerinkine göre belirgin bir derecede yüksektir (moleküler simetriden dolayı erime noktası yükselmiştir).

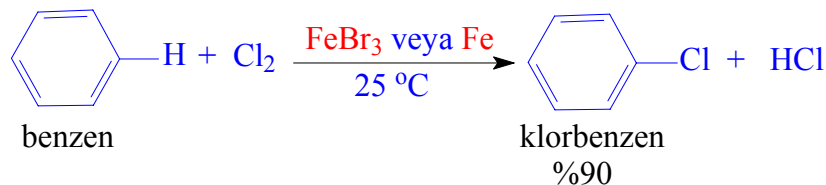
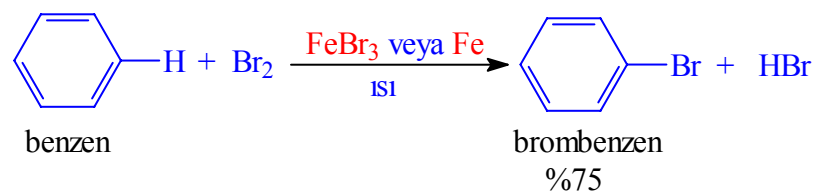
Tablo 2.1. Bazı aril halojenürlerin fiziksel özellikleri

Adı	Formülü	erime noktası (°C)	kaynama noktası (°C)
Florbenzen	C ₆ H ₅ F	-41.2	85.1
Klorbenzen	C ₆ H ₅ Cl	-45.6	132
Brombenzen	C ₆ H ₅ Br	-30.8	156
İyotbenzen	C ₆ H ₅ I	-31.3	188.3
<i>o</i> -dikorbenzen	1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂	-17	180.5
<i>m</i> -dikorbenzen	1,3-C ₆ H ₄ Cl ₂	-24.7	173
<i>p</i> -dikorbenzen	1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂	53.1	174
<i>o</i> -dibrombenzen	1,2-C ₆ H ₄ Br ₂	7.1	225
<i>m</i> -dibrombenzen	1,3-C ₆ H ₄ Br ₂	-7	218
<i>p</i> -dibrombenzen	1,4-C ₆ H ₄ Br ₂	87.3	219

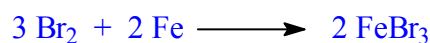
2.5. Aril Halojenürlerin Elde Edilişi

2.5.1. Aromatik Hidrokarbonların Halojenlenmesi

Aromatik halojenler çoğu kez aromatik hidrokarbonların veya türevlerinin doğrudan halojenlendirilmesiyle elde edilir. Örneğin benzenin, FeBr_3 veya FeCl_3 katalizörlüğünde brom veya klor ile reaksiyonundan, iyi verimlerle, sırasıyla brombenzen ve klorbenzen elde edilir. Benzen halkası yeteri kadar aktif olmadığı için, reaksiyon karışımında bir Lewis asidi bulunmadıkça brom veya klorla reaksiyon veremez.



Reaksiyonlarda katalizör olarak çoğu kez FeX_3 yerine Fe tozu kullanılarak FeX_3 reaksiyon ortamında oluşturulur. Katalizör olarak Fe kullanılması halinde, reaksiyon için alınacak halojen miktarının hesaplanmasında bir miktar halojenin FeX_3 için harcanacağı dikkate alınmalıdır.

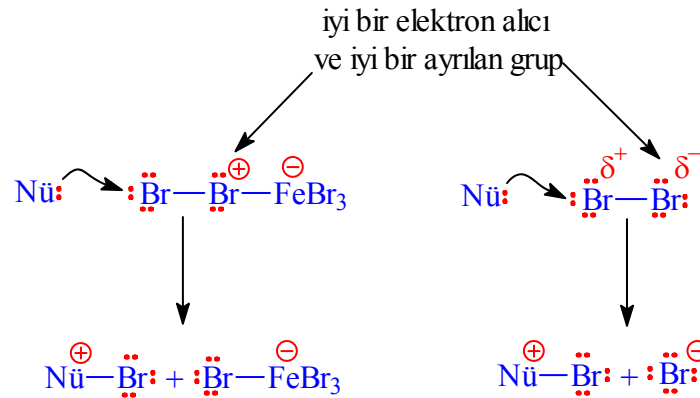


Benzenin bromlanma mekanizmasının ilk adımında Lewis asidi FeBr_3 ile Br_2 kompleks oluşturur.

1. Basmak

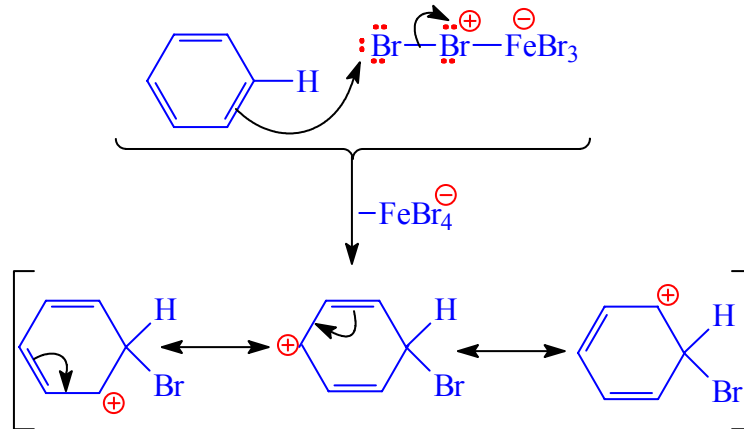


Oluşan komplekste pozitif yüklü brom çok iyi bir elektron alıcısı ve çok iyi bir ayrılan grup olarak davranır. Katalizör gerektirmeyen bazı reaksiyonlarda ise kompleksleşmeden de ayrılma görülebilir.



Mekanizmanın ikinci adımında, benzen halkasının π elektronları bu komplekse saldırır.

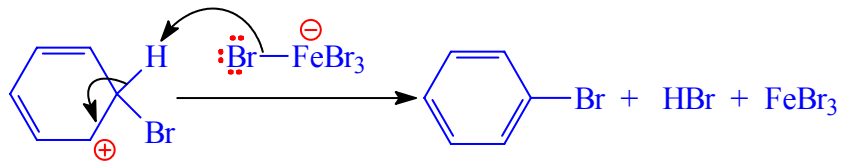
2. Basmak



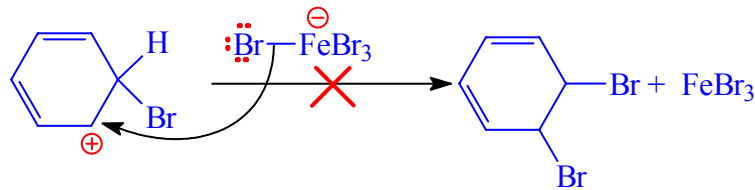
Bu basamakta oluşan karbokasyon rezonansla kararlı hale getirilmeye çalışılsa da benzen halkasının aromatik kararlılığı kaybolmuştur. Bu basamağın oluşabilmesi için kuvvetli reaksiyon şartlarına (yüksek reaktif konsantrasyonu, yüksek sıcaklık ve kuvvetli bir lewis asidi) ihtiyaç vardır.

Bromür iyonunun halka protonunu baz olarak uzaklaştırmasıyla reaksiyon tamamlanır. FeX_3 katalizörü açığa çıkar ve reaksiyon ürünü olarak brombenzen ve HBr meydana gelir.

3. Basmak



Bilindiği gibi, karbokasyonlar kararlı hale ulaşabilmek için bir β -protonu kaybederek eliminasyon ürünü, bir nükleofil bağlayarak katılma ürünü verebilirler. Oluşan arenyum katyonunun bromür iyonu bağlayarak dibromsikloheksadiene dönüşebileceği düşünülebilir. Ancak, aromatik süstitüsyon reaksiyonlarının arenyum katyonu nükleofillerle reaksiyon vermez. Nükleofilin katılması benzen halkasının aromatik kararlılığını ortadan kaldırır, oysa proton çıkışı aromatik kararlılığı yeniden kazandırır.



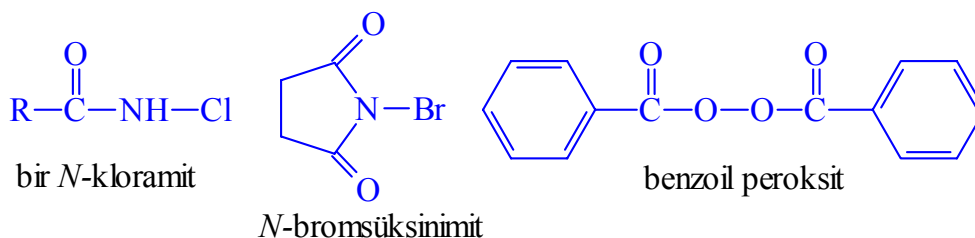
Problem 2.3. Benzenin bromlanması sırasında çok az miktarda *p*-dibrombenzen de meydana gelir. Bromlama reaksiyonunda *p*-dibrombenzen oluşumunu mekanizmasıyla gösteriniz.

Aromatik klorlama ve bromlama reaksiyonlarında Fe den başka katalizörler de kullanılabilir. Yukarıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi, halojenlemede FeCl_3 ve FeBr_3 iyi katalizörlerdir. İyot ve AlCl_3 doğrudan doğruya katalizör olarak kullanılabilir.

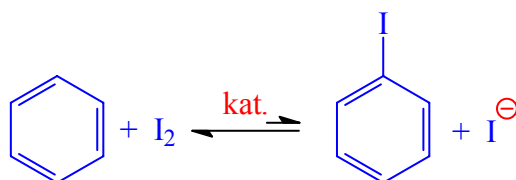
Daha sonraki bölümlerde de inceleneceği gibi elektronca zengin aromatik halkalar elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını katalizörsüz de

verebilirler. Örneğin aromatik aminlerin ve fenollerin klorlanması ve bromlanması katalizöre gerek yoktur. Çok aktif olan bu bileşikler klor ve bromun seyreltik çözeltileri ile bile etkileşirler ve *o*- ve *p*- konumlarına halojenler bağlanır. Eğer mono halojenleme yapılması istenirse reaksiyon CS₂ ortamında yapılır.

Aromatik bileşikler klorlamak ya da bromlamak için elementel klor ve bromdan başka bileşikler de kullanılabilir. *N*-klor amitler, HOCl, *N*-bromsüksinimit bu amaçla kullanılabilen reaktiflerdir. SO₂Cl₂ içerisinde S₂Cl₂ ve AlCl₃ çok güçlü bir klorlayıcıdır. Bunlardan başka, benzoil peroksit ve lityum halojenürler halojenleme reaktifi olarak kullanılabilirler.



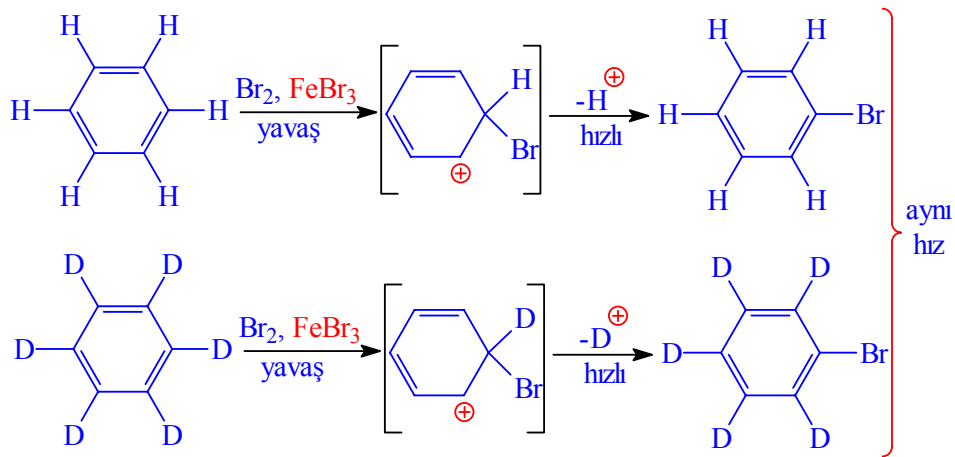
Dikkat edilecek olursa halojenleme reaksiyonlarına örnek olarak hep aromatik halkanın klorlanması ve bromlanması incelendi. Bunun sebebi, aynı şartlarda iyodun aromatik süstitüsyonda pek etkin olmayışdır. Gerçi, bromlama ve klorlama şartlarında aromatik halkaya iyot bağlanır ancak, reaksiyon iki yönlüdür ve geriye doğru olan reaksiyon oldukça önemlidir. Dengenin iyotbenzen lehine bozulması için ortamda oluşan iyodür (I⁻) iyonunun hemen uzaklaştırılması gerekir. İyodür iyonunun ortamdaki uzaklaştırılması için ortama, HNO₃, HIO₂ ve H₂O₂ gibi yükseltgenler ilave



Flor çok aktif olduğundan elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında doğrudan kullanılamaz. Aromatik florlu bileşiklerin diazonyum tuzları üzerinden sentezi Aromatik Aminler Bölümünde incelenecektir.

2.5.2. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonlarında Kinetik İzotop Etkisi

Döteryum (^2_1H veya D) çekirdeğinde bir proton ve bir nötron bulunan hidrojenin bir izotopudur. C-H bağına göre C-D bağı koparmak 1.2 kcal/mol daha fazla enerji gerektirir. Bir bileşiğin protonları yerine döteryum geçirilerek bileşiğin aynı reaktife karşı aktivitesi incelenebilir. Eğer C-H bağının kırıldığı basamak hız belirleyici basamak ise deney döteryumlu izotopla yapıldığında, C-D bağı daha kuvvetli olduğundan, reaksiyonun hızı düşer. Farklı izotopları içeren bileşiklerin aynı reaktifle verdiği reaksiyonlar arasındaki hız farkı *kinetik izotop etkisi* olarak tanımlanır.



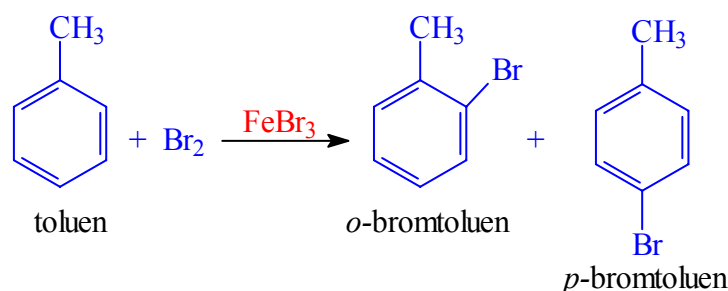
Daha önce belirtildiği gibi, elektrofilik aromatik süstitüsyonun hız belirleyici basamağı karbokatyon araürünün oluştuğu basamaktır. Bu sebeple, elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonunu benzen (C₆H₆) yerine perödöterobenzenle (C₆D₆) yapılacak olursa reaksiyon hızında bir değişme gözlenmemelidir. Deneyler bu düşüncenin doğru olduğunu göstermektedir.

Yani, benzen ve perdöterobenzen aynı hızda elektrofilik bromlamaya uğrar ve *kinetik izotop etki* gözlenmez.

Reaksiyon mekanizmasında, H^+ ve D^+ kaybının gözlemlendiği ikinci basamak C-H ya da C-D bağının kırılmasıyla gerçekleşir. Bu basamakta D^+ nın ayılma hızının H^+ nın ayrılma hızından yavaş olduğuna şüphe yoktur. Fakat, H^+ veya D^+ nın ayrılma hızları daha yavaş olan birinci basamaktan çok hızlı olduğundan reaksiyonların hızını etkilemez.

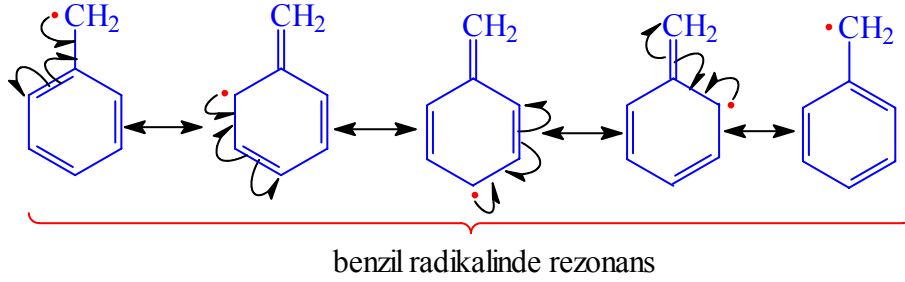
2.6. Alkilbenzenlerin Halojenasyonu

Alkilbenzenlerin halojenasyonu şartlara göre ya benzen halkasında ya da yan zincirde meydana gelir. Örneğin, toluen bir Lewis asidi katalizörlüğünde bromlanacak olursa % 37 oranında *orto*-bromtoluen ve %63 oranında *para*-bromtoluen meydana gelir.

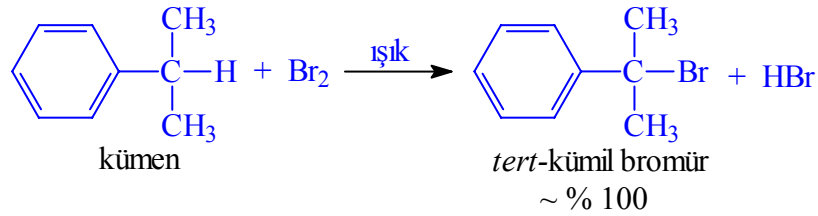


Brom ve klor, tolueenin metil grubundaki hidrojenlerin yerine de geçebilir. Reaksiyon, Lewis asidi katalizörü olmadan ve radikal oluşumuna uygun şartlarda yapıldığında benzilik hidrojen yerine (*Benzilik hidrojen* aromatik halkaya bağlı karbon atomu üzerinde bulunan hidrojen) halojen geçer ki bu reaksiyon *benzilik halojenleme* reaksiyonu olarak adlandırılır. Reaksiyonun bu konumda kolayca gerçekleşmesi, reaksiyon araürünü olan benzilik radikalın kararlı bir radikal olmasından ileri gelir. *Benzilik radikal*, benzilik konumda bir ortaklaşmamış elektron taşıyan ve rezonansla kararlı hale gelen radikaldir. Tolueenin metil grubundan radikalik olarak bir hidrojenin ayrılmasıyla oluşan radikale *benzil radikali* denir. Benzil radikali

benzilik karbon üzerinde meydana gelen elektron eksikliğini halkayla yapılan rezonans ile halkanın *orto* ve *para* konumlarına da dağıttığı için kararlı bir radikaldir.

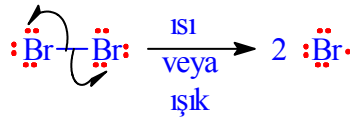


Aromatik halkayla rezonansın benzilik radikallere sağladığı kararlılık bu radikallerin reaktif araürün olan alkil radikallerine göre çok daha kolay meydana gelmesine imkan tanır. Bu sebeptendir ki kümen ışık etkisiyle kolayca bromlanarak yaklaşık %100 verimle *tert*-kümil bromüre dönüşür. Bir serbest radikal-zincir reaksiyonu olan bu reaksiyonda yalnız benzilik hidrojenlerin değiştiğine dikkat ediniz.

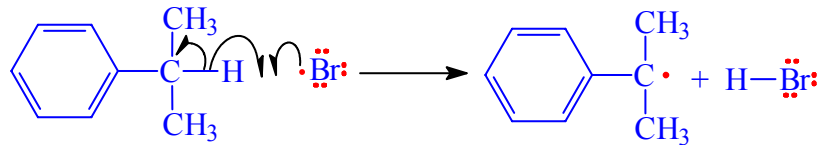


Reaksiyonun başlangıç basamağında brom molekülü ışık etkisiyle brom radikallerine ayrışır.

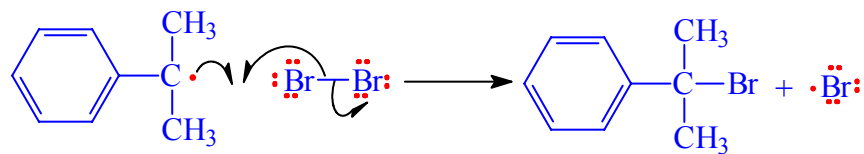
1. Basamak



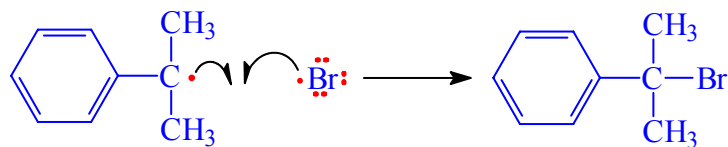
Reaksiyonun gelişme (veya yayılma) basamağında meydana gelen brom radikali aromatik halkadaki beş protonla ve benziklik olmayan altı protonla reaksiyon vermez, fakat benziklik protonu radikalik olarak çıkarır.



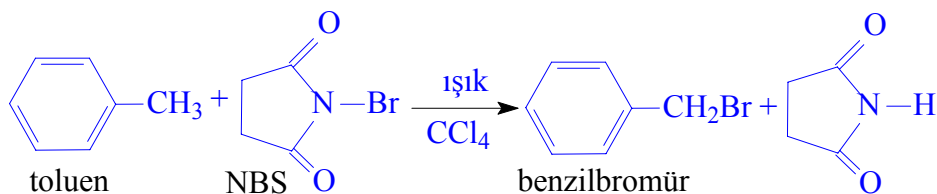
Gelişme basamağının ikinci reaksiyonu, benziklik radikalın bir başka brom molekülüyle reaksiyonudur ki bu reaksiyon yeni bir brom radikali meydana getirerek zincir reaksiyonunun devamını sağlar.



Reaksiyonun sonlanma basamağında kümil radikaliyle brom radikali reaksiyona girerek kümil bromür oluşturur.

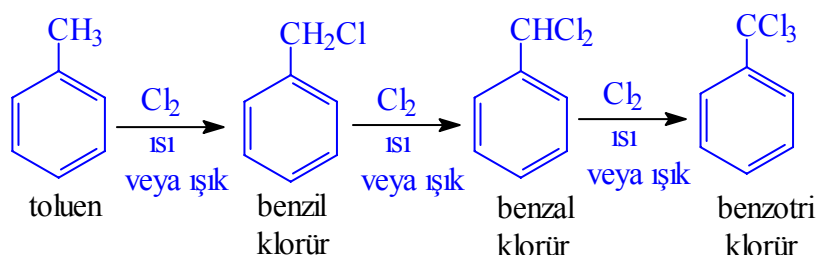


Radikal kaynağı olarak yalnız halojenler kullanılmaz. *N*-bromsüksinimit (NBS) ışık etkisiyle brom radikali oluşturabildiğinden



halojenleme reaksiyonlarında kullanılabilir. Toluen NBS ile bromlanırsa %64 verimle benzilbromür elde edilir.

Toluenin yan-zincir klorlanması gaz fazında 400-600 °C veya UV ışık etkisiyle gerçekleştirilebilir. Reaksiyonda aşırı klor kullanılması halinde di ve triklorlama ürünleri meydana gelir.

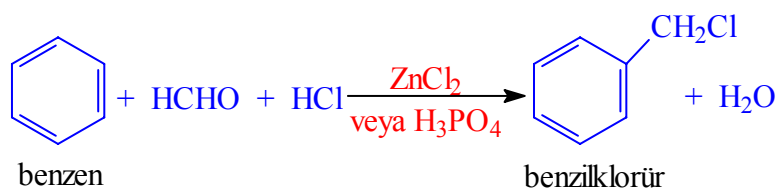


Bu reaksiyon alkanların aynı şartlarda verdiği radikalik reaksiyona benzer. Ancak bunlardan farkı, basamaklı olarak meydana gelmesidir. Örneğin metanın klorlanması, ilk basamak olan metil klorür basamağında kalmayıp bunun yanında metilen klorür, kloroform ve karbon tetraklorürden oluşan bir karışım meydana gelir. Toluenin klorlanmasında ise ilk basamakta sadece benzil klorür meydana gelir. Bütün toluen reaksiyona girip benzil klorüre dönüştükten sonra ikinci kez klorlanarak benzal klorürü, benzil klorür tamamen benzal klorüre dönüştükten sonra ise benzal klorür tekrar klorlanarak benzotriklorür oluşur. Bunun nedeni, radikal kararlılıklarının ve meydana gelme enerjilerinin farklı olmasıdır. Yukarıda da ifade edildiği gibi, toluenden benzil radikali kolay meydana gelir (benzilik C-H bağ enerjisi = 78 kcal/mol) ve kolayca reaksiyona girer. Oysa, metandan metil radikali oluşması daha güçtür (CH₃-H bağ enerjisi = 101 kcal/mol) ve çok kararsızdır. Benzil klorürden klorbenzil radikalinin meydana gelmesi, klorun indüktif etkisinden dolayı radikalın aromatik halkayla rezonansını zorlaştırır ve kararlılığı düşer. Klorbenzil radikali daha yavaş reaksiyon verdiğinden toluen tamamen tükenmeden benzil klorür reaksiyona girmez. Benzer şekilde, benzal klorürden radikal oluşması biraz daha güç olduğundan benzil klorür tamamen halojenlenmedikçe benzal klorür halojenlenmez. Oysa metanın klorlanmasında, meydana gelen metil, klormetil, diklormetil ve triklormetil radikallerinin enerjileri ve reaksiyon

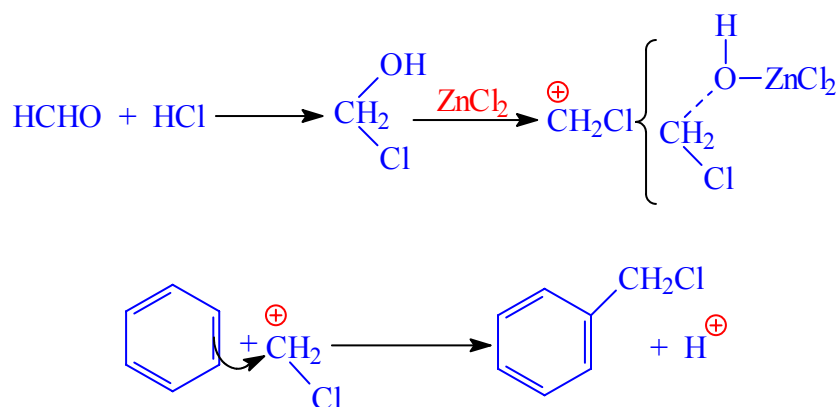
verme yetenekleri yaklaşık olarak birbirine eşit olduğundan reaksiyon basamaklı olarak meydana gelmez.

Cl_2 ve Br_2 ile yapılan elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında dikkat edilmesi gereken noktalardan biri, aromatik bileşğin yan zincir taşıyıp taşımadığıdır. Halojenlenecek bileşik, alkilbenzenler gibi, bir arom-alifatik bileşik ise halojenler yan zincirdeki hidrojenler ile de yer değiştirebilirler. Yan zincirdeki süstitüsyonu ışık katalizlediği için aromatik halkada halojenleme karanlıkta yapılmalıdır. Aksi halde, hem aromatik halkada hem de yan zincirde halojen taşıyan ürünler elde edilebilir.

Benzil klorürün elde edilmesi için bir başka yöntem de ZnCl_2 veya H_3PO_4 katalizörü yanında benzenin formaldehit ve hidrojen klorür ile reaksiyonudur ki, şekil bakımından sekonder aminlerin Mannich reaksiyonuna benzer ve *klormetilleme* adı ile bilinir.



Klormetilleme reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki gibidir. Reaksiyonda önce kararsız olan klormetanol meydana gelir. Klormetanole



ZnCl_2 Lewis asidi olarak etki eder ve klormetil katyon veya bu katyonun özelliklerini taşıyan Zn kompleksi meydana gelir. Klormetil katyon elektrofil olarak etkir ve süstitüsyon meydana gelir.

2.7. Aromatik Halojen Bileşiklerinin Reaksiyonları

2.7.1. Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları

Alkil halojenürlerin tipik reaksiyonları nükleofillerle verdikleri Nükleofilik Alifatik Süstitüsyon olduğu halde, aril halojenürlerde hem elektrofilik aromatik süstitüsyon hem de nükleofilik aromatik süstitüsyon mümkündür. Ancak düşük reaktiviteleri nedeniyle aril halojenürler, nükleofil reaktiflerle alkil halojenürlerin reaksiyon şartlarında genellikle bir süstitüsyon reaksiyonu vermezler.

Yukarıda ifade edildiği gibi, aril halojenürlerin düşük reaktivite gösterme sebeplerinden biri kararlı karbokasyon oluşturmamışlarıdır. Diğer bir sebep ise karbon halojen bağının kısmen çift bağ karakteri taşımasıdır. Karbon halojen bağının kısmen çift bağ karakterli olması ise aril halojenürlerdeki $n \rightarrow \pi$ delokalizasyonunun bir sonucudur.

Bununla beraber, alkil halojenürler kadar kolay olmasa da aril halojenürler de nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları verirler. Aril halojenürlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları iki farklı mekanizma ile yürüyebilir:

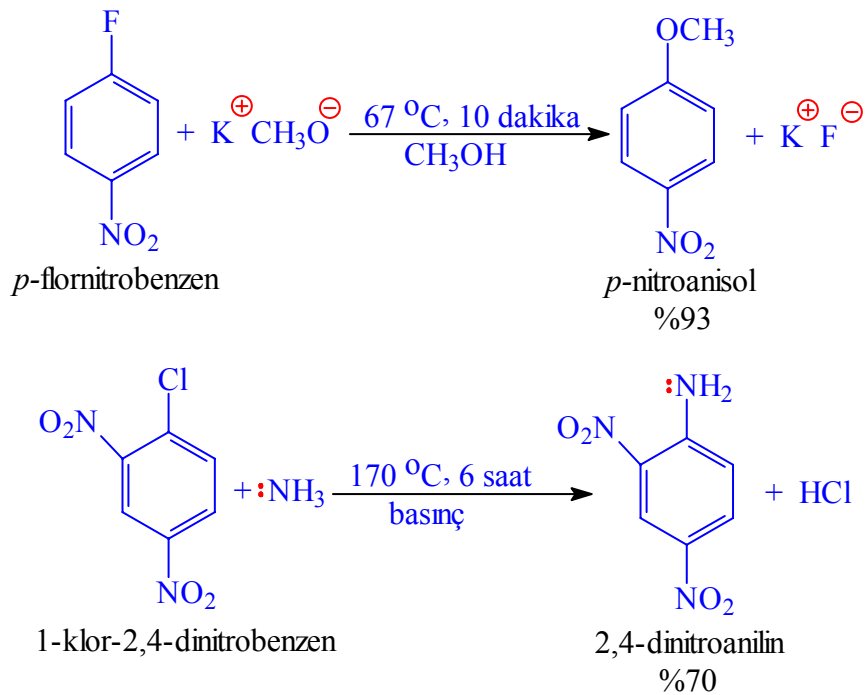
1. Katılma-Ayrılma yoluyla nükleofilik aromatik süstitüsyon: $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ Mekanizması
2. Ayrılma-Katılma yoluyla nükleofilik aromatik süstitüsyon: Benzin Mekanizması

2.7.1.1. Katılma-Ayrılma Mekanizmasıyla Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon : $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ Mekanizması

Halojen atomuna göre, *orto* ve *para* konumlarında $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$ ve $-\text{COOH}$ gibi elektron çekici gruplar,

halojen atomunu nükleofilik süstitüsyona karşı aktifleştirirler. Bunun sonucu olarak, nükleofil halojen atomunun bağlı olduğu karbona saldırarak süstitüsyon gerçekleşir.

Orto veya *para* konumlarında bir ya da iki nitro grubu taşıyan aril halojenürler ılımlı sayılabilecek şartlarda nükleofilik süstitüsyon verirler.

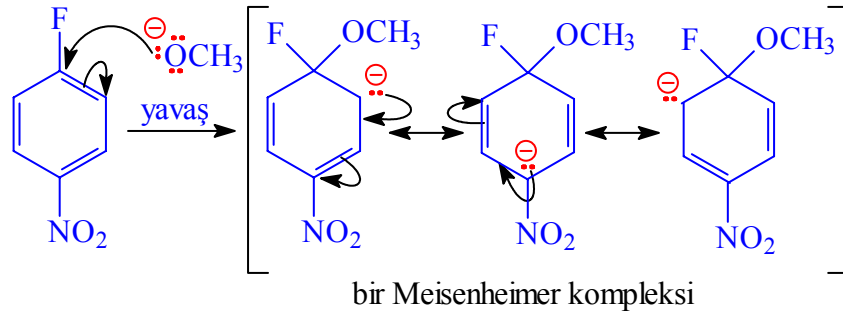


Bu mekanizmanın biraz daha detaylı incelenmesi halinde S_N2 reaksiyonuna benzediği, nükleofil ve arilhalojenüre göre ikinci derece bir reaksiyon olduğu görülebilir.

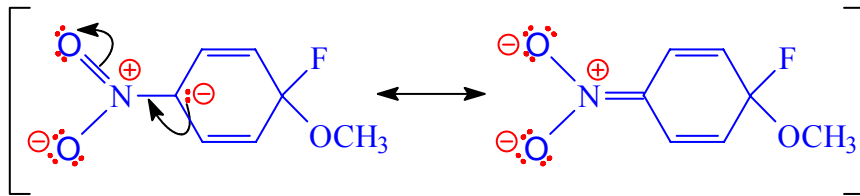
$$\text{Reaksiyon hızı} = k[\text{aril halojenür}][\text{nükleofil}]$$

Bununla beraber nükleofil, alkil halojenürlerde olduğu gibi ayrılan grubun bağlı olduğu karbona arkadan saldırarak bir geçiş kompleksi üzerinden ürün oluşmaz. Nükleofilin aromatik halkaya katılmasıyla *Meisenheimer kompleksi* olarak adlandırılan delocalize elektronlara sahip bir karbanyon

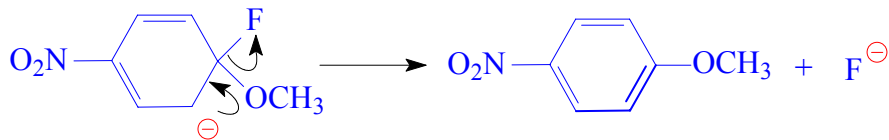
meydana gelir. Meisenheimer kompleksinin oluşması bir çok nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarının hızlarını belirleyen basamaktır.



Kompleksteki negatif yük nitro grubuyla da rezonansa girer.



Meisenheimer kompleksinden halojenin ayrılmasıyla ürün meydana gelir.



Reaksiyon mekanizmasından kolayca anlaşılacağı gibi, *orto* ve *para* konumlarında bulunan nitro grupları, Meisenheimer kompleksini rezonansla kararlı hale getirdiği için, reaksiyonu hızlandırır. Reaksiyonun halojen ayrılma basamağı hızlı bir şekilde yürüdüğünden reaksiyon hızına etki etmez. Yani, halojenür iyonunun bazlığı ve karbon-halojen bağının kuvveti reaksiyon hızını değiştirmez.

Bu reaksiyonlarda halojenin türü de reaksiyon hızını etkiler. Nükleofilik aromatik süstitüsyonda en reaktif aril halojenür aril florürlerdir.

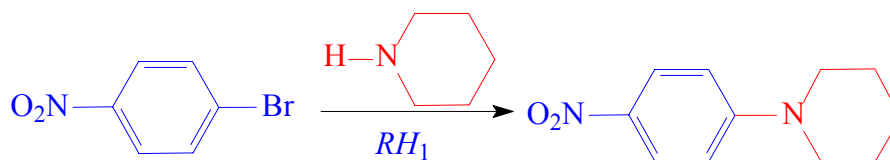
Aril halojenürlerde reaktivite:

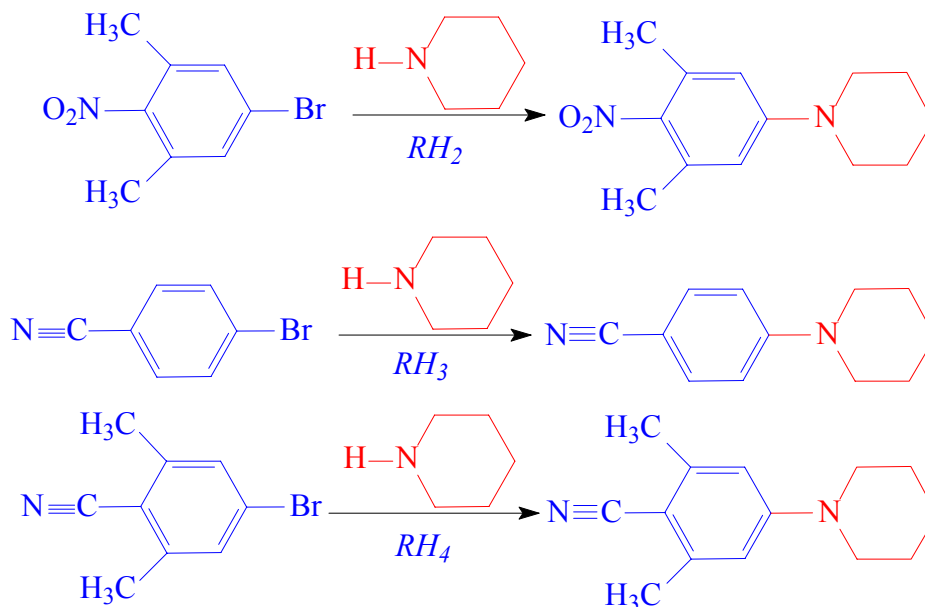


S_N1 ve S_N2 reaksiyonlarında alkil halojenürlerin aktiflik sırası tamamen ters olup alkil florürler nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında en az aktif olan alkil halojenürdür. S_N1 ve S_N2 reaksiyonlarında çıkan grup reaksiyon hızını etkilerken S_NAr reaksiyonlarında çıkan grubun etkisi önemsizdir.

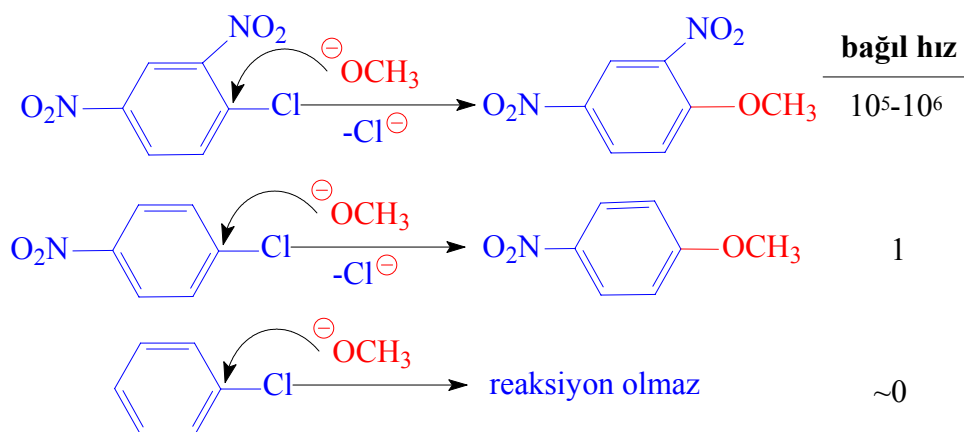
S_NAr reaksiyonlarında halojen ayrılma basamağı hızı etkilemediğine göre aril florürlerin aktif olması nasıl izah edilebilir? Aril florürlerin daha hızlı reaksiyon vermesi florür ayrılma basamağından kaynaklanmamaktadır. Florürün reaksiyon hızına etkisi halkayı aktifleştirmesinden ileri gelir. Bilindiği gibi en elektronegatif atom flordur. Elektronegatif olan flor, diğer halojenlere göre, bağlı bulunduğu halkadan daha kuvvetli elektron çektiğinden nükleofilin Meisenheimer kompleksini oluşturmasını kolaylaştır. Meisenheimer kompleksinin oluştuğu basamak reaksiyon hızını belirleyen basamak olduğundan kompleksin daha hızlı oluşması reaksiyon hızını artırır. Nitekim, Ar-F ile yapılan deneyde bulunan hız Ar-I ile yapılan deneyde bulunan hızdan 3300 kez daha büyüktür. Bu sonuç, aynı zamanda, S_NAr mekanizmasının S_N1 ve S_N2 mekanizmalarından farklı olduğunun da bir kanıtıdır.

Problem 2.4. Aşağıda verilen reaksiyonlarda hız oranları $RH_1/RH_2= 27$, $RH_3/RH_4= 4$ şeklindedir? Neden?

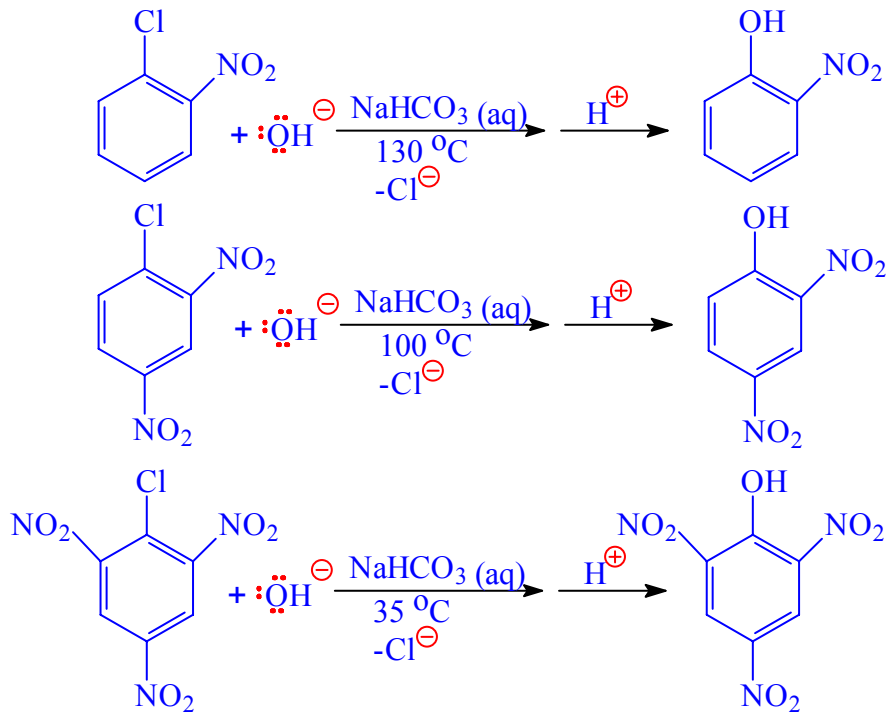




Aril halojenürün *orto* ve *para* konumlarında elektron çeken grup sayısı artarsa aynı şartlarda yapılan nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları hızlanır veya reaksiyonlar daha ılımlı şartlarda meydana gelir. Klorbenzen ve CH_3O^- iyonundan bir ürün elde edilemediği reaksiyon şartlarında 2,4-dinitroklorbenzenin reaksiyon hızı 4-nitroklorbenzenin reaksiyon hızından yaklaşık bir milyon daha fazladır.

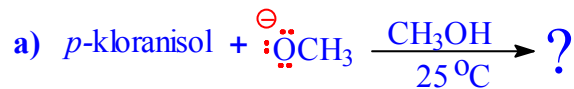


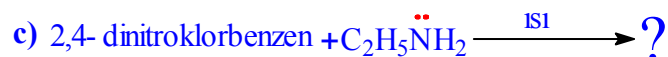
Bir başka yaklaşımla, *orto* ve *para* konumlarına bağlı elektron çekici grupların sayısı arttıkça reaksiyonun daha ılımlı şartlarda gerçekleşeceği söylenebilir. Aşağıda verilen reaksiyonlardan da görülebileceği gibi mononitroklorbenzen 130 °C de fenolleşirken pikrilklorür aynı reaksiyonu 35 °C de verir.



Problem 2.5. 2-nitroklorbenzen ve 3-nitroklorbenzen bileşiklerinden hangisi daha hızlı nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu verir? Açıklayınız

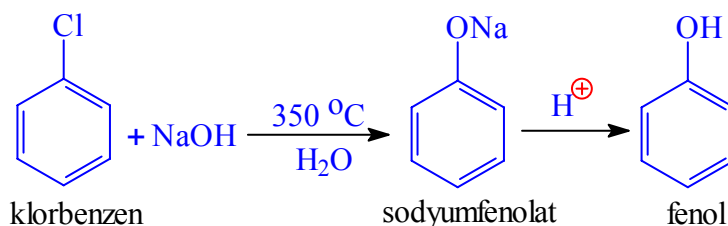
Problem 2.6. Aşağıda verilen reaksiyonları tamamlayınız.



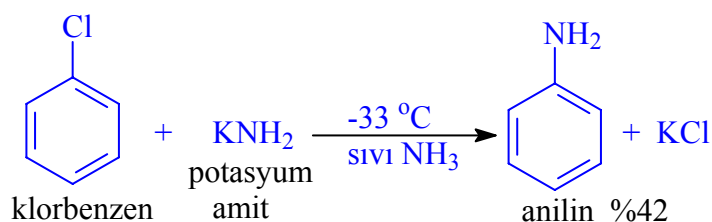


2.7.1.2. Ayrılma-Katılma Mekanizmasıyla Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon : Benzin Mekanizması

Halojenin ayrılmasını kolaylaştıran elektron çekici gruplar bulunmadığı zaman aril halojenürler ancak çok kuvvetli bazlar yardımıyla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu verirler. Örneğin, klorbenzen bir basınçlı reaksiyon kabında sulu sodyum hidroksit ile 350 °C de ısıtılarak fenole dönüştürülebilir.

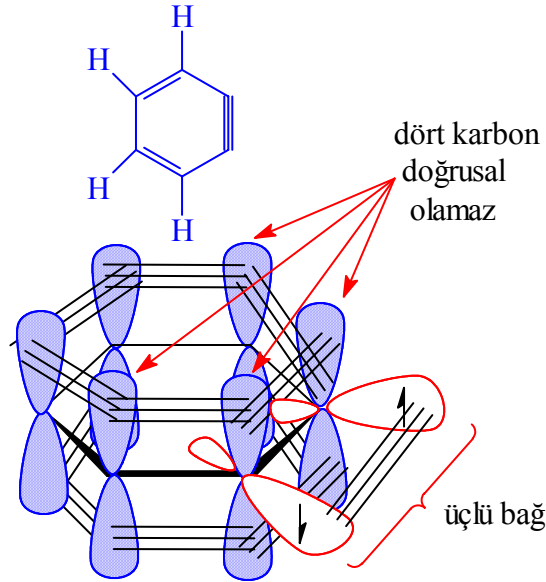


Klorbenzen, çok kuvvetli bir baz olan NH_2^- ile sıvı amonyak içerisinde etkileştirilirse anilin meydana gelir.



Farklı reaksiyon ortamlarında reaksiyona sokulan klorbenzen her iki reaksiyonda da aynı araürünü meydana getirirler. Bu reaksiyonlar, *benzin*

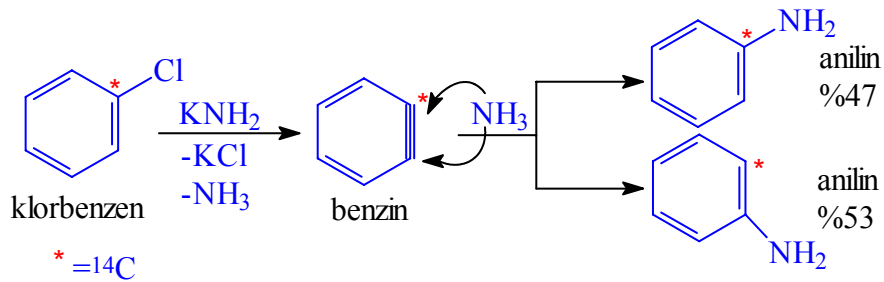
(dehidrobenzen) olarak adlandırılan ilginç bir araürün oluşumunu da kapsayan *ayrılma-katılma mekanizması* üzerinden yürür. Reaksiyonun ilk basamağında bir β -eliminasyonla ilginç bir alkin olan benzin meydana gelir. Şekil 2.3 de orbital diyagramı verilen benzin molekülünde meydana gelen üçüncü bağ benzenin π elektron sistemine dik konumdadır. sp^2 orbitalleriyle oluşturulan bu π bağı zayıf bir bağıdır. Altılı halkanın esnek olmayan geometrisi ve sp^2 orbitallerinin açılarının uygunsuzluğu nedeniyle bu örtüşme çok iyi olmaz. Bu yüzden benzin, nötral olmasına rağmen çok gergin ve oldukça aktif bir araüründür (Normal alkinlere göre 49 kcal/mol daha yüksek enerjilidir). Çok reaktif olan benzin ancak mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda izole edilebilir.



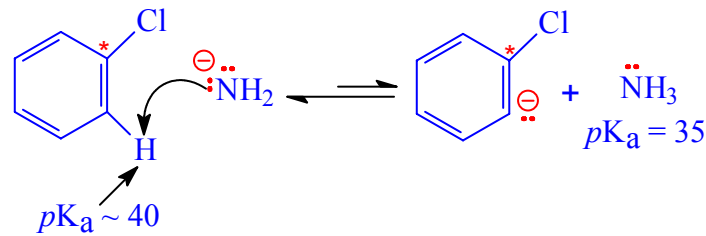
Şekil 2.3. Benzin molekülünün orbital diyagramı

Bu tür reaksiyonların benzin araürün üzerinden yürüdüğüne ilk kanıtı 1953 yılında *John D. Roberts* ve arkadaşları tarafından yapılan deneyle ortaya konmuştur. Etiketlenmiş klorbenzen sıvı amonyak içerisinde sodyum amit ile yapılan deneyden elde edilen ürünlerin analizinde $-NH_2$ grubunun ^{14}C etiketli karbon (*C) ve komşu karbon atomuna pratikçe eşit oranda (%47 ve %53 ki, aradaki fark izotop etkisinden kaynaklanır) bağlan-

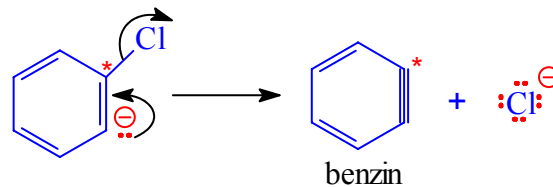
dığı anlaşılır. Bu gerçek de ancak her iki şekildeki bağlanmaya eşit olasılık tanıyan simetrik yapıdaki benzin araürünün oluşumu ile açıklanabilir. Reaksiyonda benzin araürünün oluştuğunu doğrulayan daha başka kanıtlar da vardır.



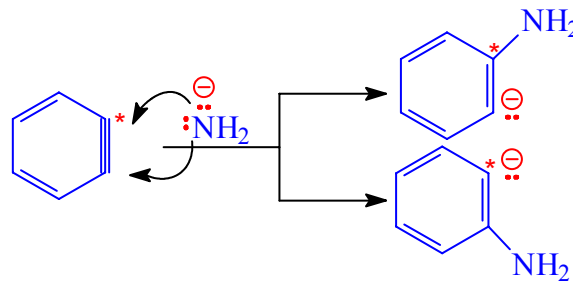
Benzin araürünün nasıl meydana geldiği biraz daha ayrıntılı incelenirse reaksiyon mekanizması daha iyi anlaşılacaktır. Reaksiyonun ilk basamağında *orto* pozisyonunda bir karbanyon meydana gelir. Benzen türevleri zayıf asidik özeliğe sahip olduklarından ancak kuvvetli bazlarla çıkarılabilir.



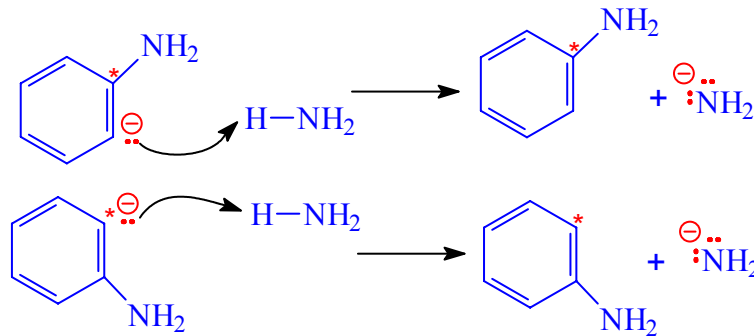
Oluşan anyon halojeni çıkararak eliminasyonu tamamlar ve benzin meydana gelir.



Çok kararsız olan benzin, amit anyonuna saldırarak yeni bir karbanyon meydana getirir. Simetrik olan benzin, üçlü bağ karbonlarıyla eşit ihtimalle amit iyonuna saldırdığından yaklaşık %50 ihtimalle iki karbanyon meydana gelir.



Her bir anyonun protonlanması anilin karışımını verir.

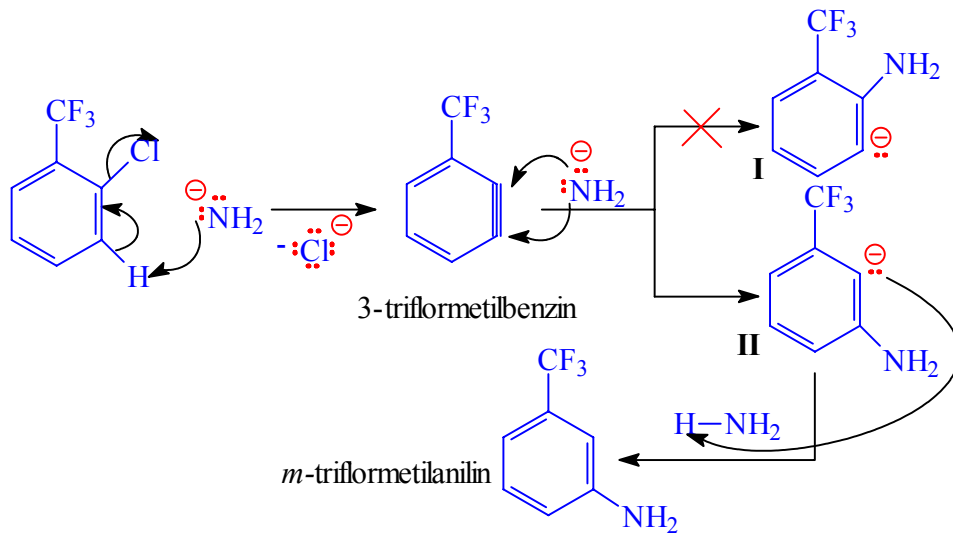


Örnek problem 2.1. *o*-triflormetilklorbenzen sıvı amonyak içerisinde sodyum amitle etkileştirirse *m*-triflorometilanilinin tek ürün olarak meydana gelişini izah ediniz.

Çözüm 2.1.

Reaksiyonun yürüyüşü incelenirse *o*-triflormetilklorbenzenden neden tek ürünün oluştuğu ortaya çıkacaktır. İlk basamak olan benzin oluşum basamağı, çıkış bileşiğinden yalnız tek benzin meydana geleceğini gösterir. Reaksiyonda farklı ürünlerin meydana gelebileceği basamak katılma basamağıdır. Katılma basamağında oluşan I ve II karbanyonlarının kararlılığı hangi karbanyonun oluşacağını dolayısıyla reaksiyon ürününü tayin eder. Karbanyon da elektron çifti

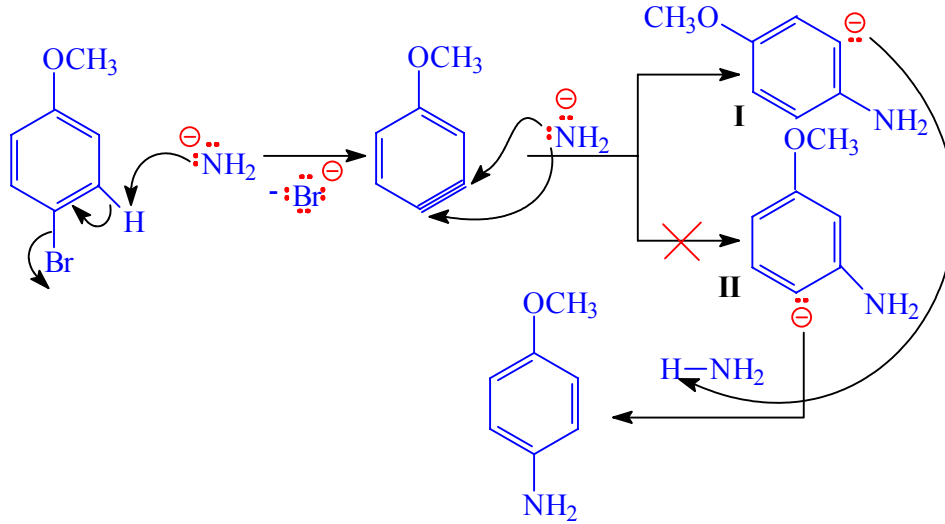
halka düzleminde olduğundan π elektron sistemiyle rezonansa giremez. Anyonun kararlılığı bağlı grubun indüktif etkisiyle yakından ilgilidir. İndüktif etki σ -bağlarıyla iletiğinden bağlı gruptan uzaklaştıkça etki azalır. CF_3 grubunun indüktif etkisi -I olduğundan, negatif yükü taşıyan karbon CF_3 grubuna ne kadar yakınsa anyon o derece kararlı olur. Buna göre, kararsız olan I karbanyonu oluşmaz. Kararlı II karbanyonu ise *m*-triflormetilanilini verir.



Örnek problem 2.2. *p*-bromanisol sıvı amonyak içerisinde sodyum amitile etkileştirirse yalnız *p*-anisidin oluşur. Neden?

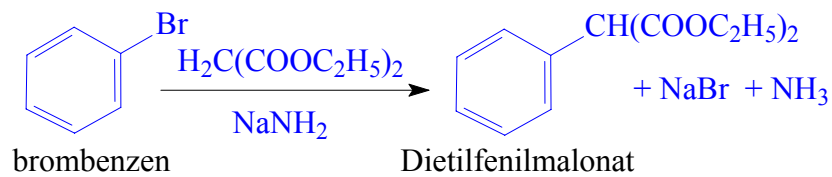
Çözüm 2.2.

Reaksiyonun mekanizması yazıldığında çıkış bileşiğinden yalnız bir benzin oluştuğundan farklı ürün oluşacaksa yine katılma basamağından kaynaklanacaktır. Karbanyon indüktif etkiyle kararlı hale geldiğine göre metoksi grubunun indüktif etkisi dikkate alınmalıdır. Oksijen -I etkili olduğuna göre metoksi grubuna yakın olan karbanyon daha kararlı olacaktır. Buna göre, benzene katılma sonucu oluşan karbanyonlardan kararlı olan I nolu karbanyon olduğundan reaksiyondan yalnız *p*-anisidin oluşur.



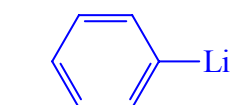
Problem 2.7. *o*-Brom toluen sıvı amonyak içerisinde sodyum amitle reaksiyonundan %48.5 *o*-toluidin ve %51.5 *m*-toluidin oluşur. Reaksiyonun mekanizmasını yazarak ürünlerin meydana gelişini gösteriniz.

Problem 2.8. Dietilmalonatın sıvı amonyak içerisinde sodyum amit yanında brombenzen ile reaksiyonundan dietilfenilmalonat elde edilir. Aşağıda verilen reaksiyonun mekanizmasını yazarak benzin araürünün fenilleme reaktifi olarak kullanılabileceğini gösteriniz.



2.7.2. Aromatik Halojen Bileşiklerin Grignard Reaksiyonu

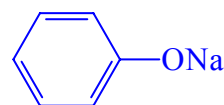
Karbonun bir metal atomuna (Hg, Zn, Pb, Mg ya da Li gibi) ya da bazı metaloidlere (Si, As veya Se gibi) doğrudan bağlı olduğu bileşiklere *organometalik bileşikler* denir.



fenillityum
(organometalik)

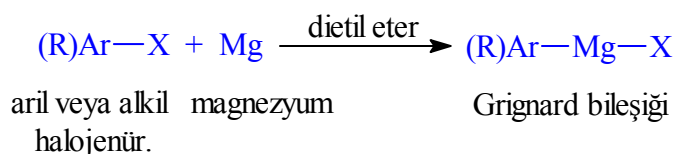


tetrametilsilan (TMS)
(organometalik)



sodyumfenoksit
(karbon-metal bağı
olmadığından
organometalik değil)

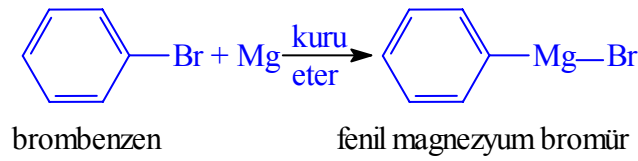
Organik sentezlerde en çok kullanılan bileşik sınıflarından biri organomagnezyum bileşikleridir. Bu bileşikler, bu alandaki çalışmalarından dolayı 1912 yılında Nobel ödülü almış olan Fransız kimyacı *Victor Grignard*'a (Grinyard diye okunur) atfen *Grignard bileşikleri* olarak adlandırılırlar. Bir Grignard bileşiği, eterli ortamda magnezyum metali ile bir organohalojen bileşiğinin reaksiyon ürünüdür. Çözücü olarak en çok kullanılan eterler dietil eter, tetrahidrofuran (THF) olmakla beraber dioksan (1,4-dioksan) ve dimetoksietanın (DME) kullanıldığı reaksiyonlar da vardır.



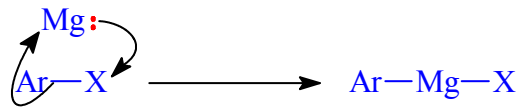
Bu reaksiyon genel bir reaksiyon olup, R grubunun yapısından büyük ölçüde bağımsızdır. Aril halojenür yanında, primer, sekonder, tersiyer, allilik ve benzilik halojenürlerin bu reaksiyonu vermesine bir engel yoktur. Reaksiyonda halojen bileşiği olarak iyodürler, bromürler ve klorürler kullanılabilir.

Grignard bileşiğinin oluşumu reaksiyon mekanizması bakımından ele alındığında, mekanizmanın karbon-halojen bağına magnezyum metalinin

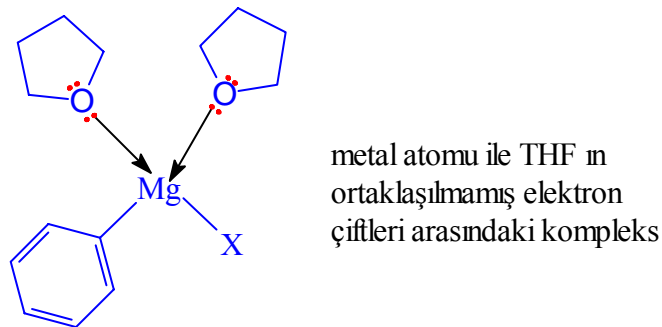
inzersiyonu şeklinde olduğu görülebilir. Burada magnezyumun yükseltgenme basamağı sıfırdan ikiye çıkmıştır. Bu yüzden reaksiyon, *oksidatif inzersiyon* ya da *oksidatif katılma* olarak adlandırılır ve bir çok metal (Li, Zn, Cu,...) için bu mekanizma geçerlidir.



Mekanizma tam olarak anlaşılamamakla beraber bir ihtimal aşağıda yazıldığı gibi yürür. Reaksiyonda kesin olan şey ilk etkileşmenin metal ve halojen atomları arasında olduğudur.

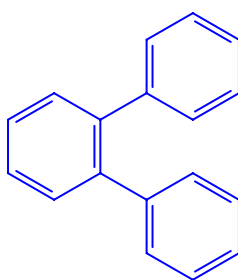
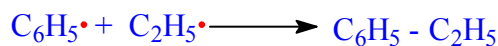
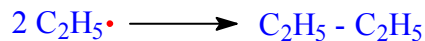
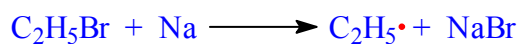
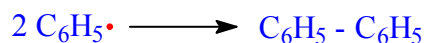
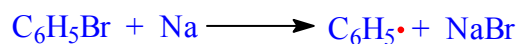


Reaksiyon çözeltide değil metalin yüzeyinde gerçekleşir. Eterin çözücü olarak kullanılmasının sebebi ise oluşan Grignard bileşiğinin çözücü ile koordine kovalent bağ yaparak çözünmesini sağlamak içindir.

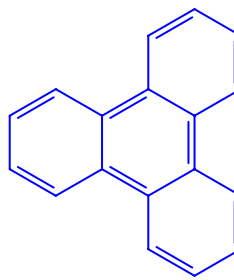


karbanyonda ortaklaşılmamış elektronlar sp^2 hibrit orbitalinde yer aldıklarından aynı mekanizmayla etil bromürden oluşabilecek olan karbanyondan daha kararlıdır. Bu sebeple anaürün olarak etilbenzen meydana gelir

Wurtz-Fittig reaksiyonuyla etilbenzen sentezi sırasında *o*-difenilbenzen ve trifenilenin de oluştuğunu tespit eden bazı araştırmacılar, bu ürünlerin oluşabilmesi için reaksiyonun aşağıda verilen radikalik mekanizma ile yürümesi gerektiğini savunmaktadırlar. Fakat, reaksiyonun bu mekanizma ile yürümesi halinde, reaksiyon ürünü olan etil benzenin yüksek verimle oluştuğu bir ortamda bifenil ve butanın yan ürün olarak meydana gelmesi izahı zor bir nokta olarak kalır. Büyük bir ihtimalle reaksiyonda her iki mekanizma paralel yürür fakat radikalik mekanizma daha az oranda gerçekleşir.



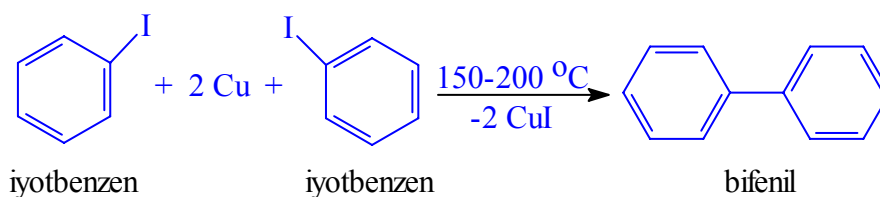
o-difenilbenzen



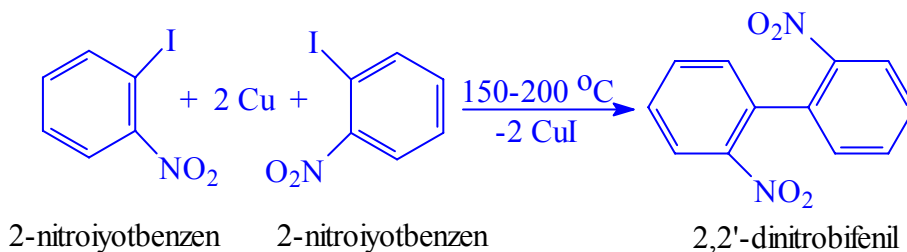
trifenilen

2.7.4. Ullmann Reaksiyonu

Aril iyodürler ince toz haline getirilmiş bakır ile ısıtıldıkları zaman halojen ayrılarak iki halka birbirine bağlanır ki bu reaksiyon *Ullmann reaksiyonu* olarak bilinir. Örneğin iyotbenzenden bu reaksiyonla bifenil elde edilir.

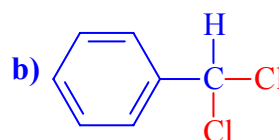
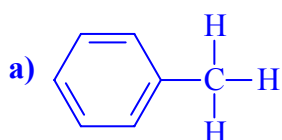


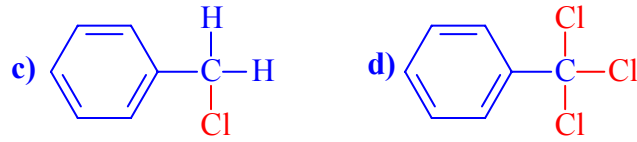
Bu reaksiyon daha düşük sıcaklıklarda Na ve K metalleriyle meydana gelse de yüksek sıcaklıkta Cu kullanılması durumunda verim daha yüksek olur. Aromatik halkada nitro grubu gibi halojenin çıkmasını kolaylaştırıcı gruplar bulunması halinde reaksiyonun verimi daha da yükselir.



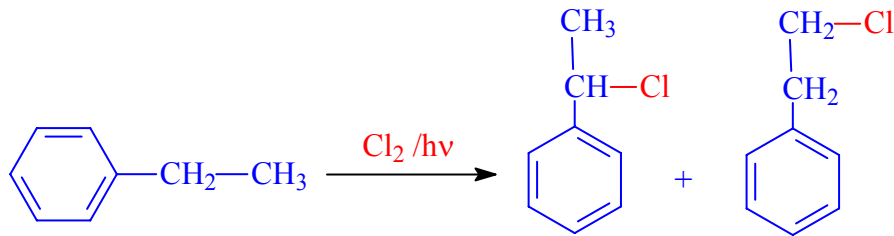
Problemler

Problem 2.9. Aşağıda verilen bileşiklerin karanlıkta bromlandırılmasından elde edilen *meta* ürünlerin dağılımlarını karşılaştırınız.



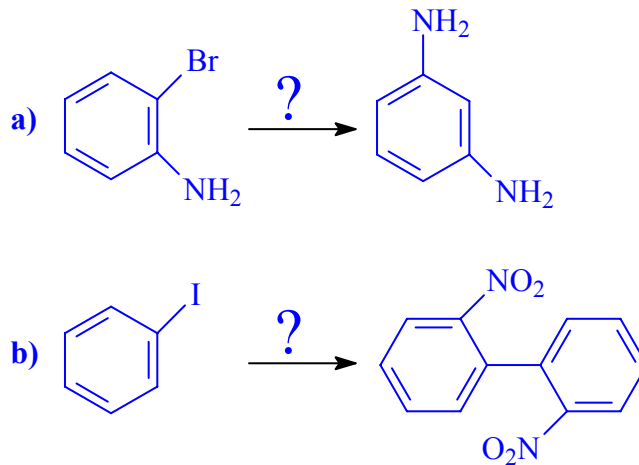


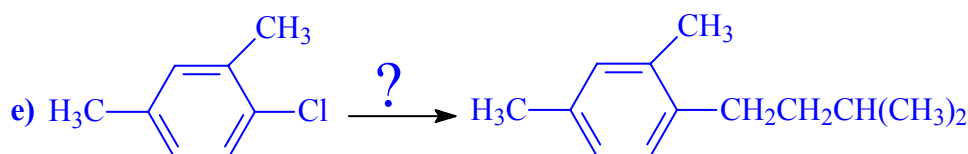
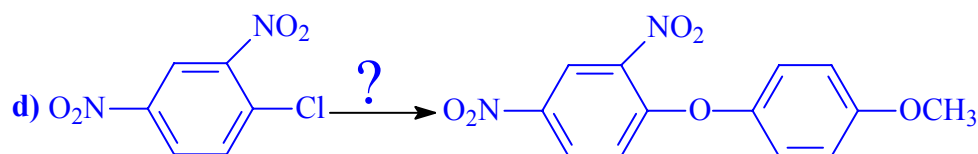
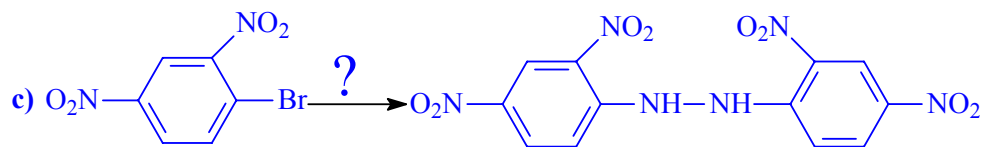
Problem 2.10. Etilbenzenin klorla reaksiyonundan, aşağıdaki gösterildiği gibi, ışık etkisiyle 1-klor-1-feniletan ve 1-klor-2-fenilmetan oluşur.



- a) Hangi ürün anaüründür? Açıklayınız.
- b) Aynı şartlarda 3-pentilbenzen klorlanırsa anaürün ne olur? Reaksiyonlarla gösteriniz.

Problem 2.11. Aşağıdaki dönüşümleri nasıl gerçekleştirirsiniz?





Problem 2.12. Aromatik halkaya iyot bağlamak için kullanılan reaktiflerden biri de $I_2/AgClO_4$ reaktifidir. 25 °C de $I_2/AgClO_4$ benzeni iyot benzene dönüştürür. $I_2/AgClO_4$ kullanarak benzenden *o*-iyot benzoik asit sentezleyiniz.

Problem 2.13. Talilleme reaksiyonundan faydalananarak benzenden *o*-iyot benzoik asit sentezleyiniz.

Problem 2.14. Benzenin bromlandırılması için kullanılan katalizörlerden biri de az miktarda iyottur. Bu reaksiyonda iyot katalizör olarak nasıl etki eder? Mekanizmasıyla açıklayınız.

Problem 2.15. Aşağıda verilen reaksiyonları uygun reaktifler kullanarak gerçekleştiriniz.

a) Dimetilsülfattan etilbenzen

b) Toluenden p-sikloheksiltoluen