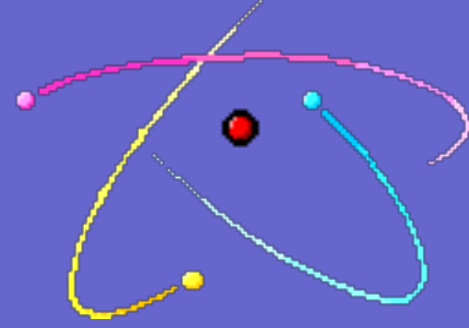


# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ



Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL  
MFBE Bölümü Kimya Eğitimi  
Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

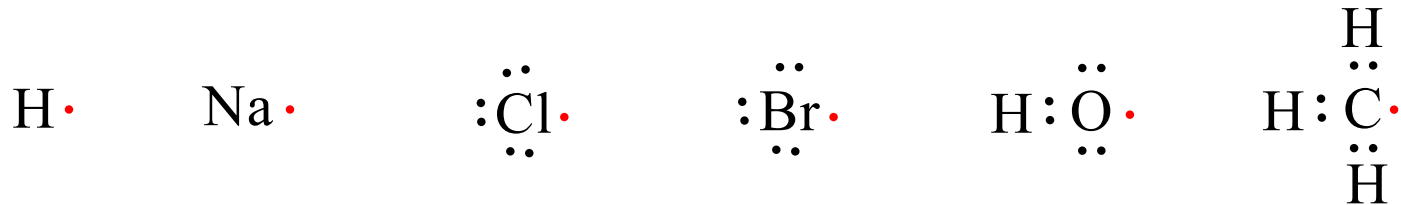
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- İyonik ara ürünlerin oluştuğu tepkimelere **iyonik tepkime** denir.  $S_N1$  ve E1 tepkimeleri bu türden tepkimelerdir.
- **Radikalik tepkimeler** ise serbest radikal araürünleri üzerinden yürür.
- Radikalik tepkimeler biyolojide ve uygulamada önemlidir.
- Örneğin, canlı organizmada hava oksijeninin de yer aldığı çok sayıda yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri, yağların kokuşması, polimerleşme tepkimeleri tipik birer radikalik tepkimedir.

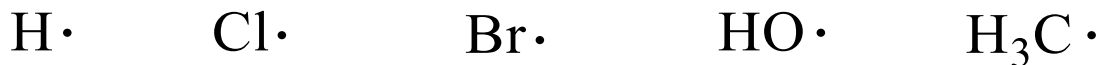
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Bir yada daha fazla sayıda eşleşmemiş elektron bulunduran atom yada atom gruplarına **serbest radikal** yada **radikal** denir.

Bazi radikallerin Lewis formülleri:



- Çoğu zaman radikallerde sadece eşleşmemiş elektronlar gösterilir.

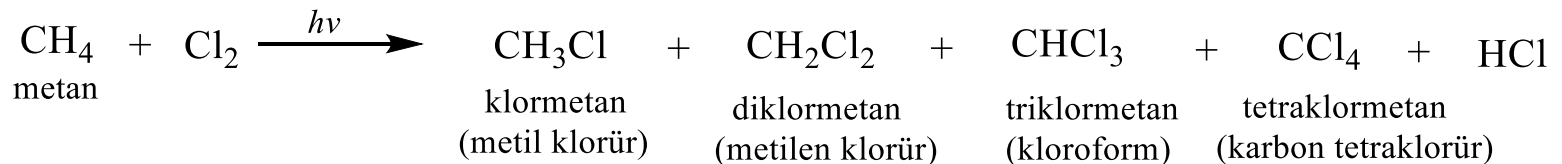


# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikaller, eşleşmemiş elektron ve tamamlanmamış oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir.
- Radikaller, yüksek enerjili, kısa ömürlü, çok etkin, izole edilemeyen araürünlerdir.
- Üç çeşit radikalik tepkime vardır. Bunlar:
  - 1) Hidrokarbonların halojenlenmeleri
  - 2) Piroliz
  - 3) Otooksidasyon

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Hidrokarbonların Halojenlenmeleri**
- Hidrokarbonlar, yüksek sıcaklıkta yada ışık varlığında halojenlerle radikalik tepkime verirler. Bu tepkimelerde organik halojen bileşikleri oluşur.
- Bu türden tepkimelere tipik bir örnek, metanın (CH<sub>4</sub>) güneş ışığında klorla verdiği tepkimedir.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikalik tepkimeler **başlama**, **gelişme** ve **sonlanma** olmak üzere üç basamakta gerçekleşir.
- Metanın klorlanması tepkimesinde klormetanin ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) oluşma tepkimesini inceleyelim.
- Bu tepkimedede:

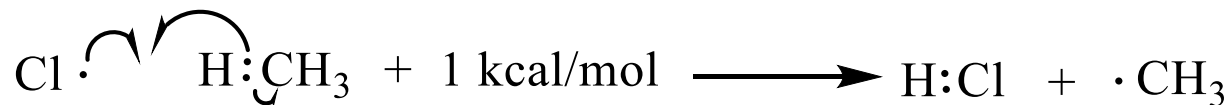
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Başlama Basamağı**
- Bu basamak radikallerin oluşma basamağıdır.
- Cl-Cl bağının iki klor radikali vermek üzere homolitik bölünmesidir.
- Bu basamak için gerekli enerji, güneş ışığı yada karışımın yüksek sıcaklığa ısıtılması ile sağlanır.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Gelişme Basamağı**
- Bu basamakta, klor radikali, yeni radikallerin oluştuğu bir dizi yeni tepkimeyi başlatır.
- İlk gelişme basamağında, etkin klor radikali metan molekülünden bir hidrojen atomunu kopararak, bir metil radikali ve HCl oluşturur.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

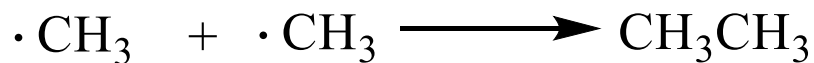
- Oluşan metil radikali de etkin olup, klor molekülünden ( $\text{Cl}_2$ ) bir klor atomu kopararak klormetana dönüşür.
- Bu basamakta ayrıca bir klor radikali de oluşur. Bu da bir başka metan molekülünden bir hidrojen atomu kopararak gelişme zincirini yeniden başlatır. Bu döngü ortamda metan kalmayıncaya kadar devam eder.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

## ● Sonlanma Basamağı

- Sonlanma basamağı, radikallerin yok olduğu basamaktır.
- İki radikalın birbiriyle kenetlenmesi yada etkin olmayan radikallerin oluşması radikalik bir tepkimeyi sonlandırır.
- Metanın klorlanması tepkimesinde oluşan klor ve metil radikalleri, aşağıdaki şekilde kenetlenerek tepkime sonlanır.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

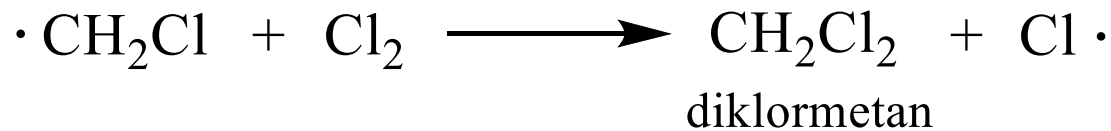
- **Radikalik Tepkimeler Neden Ürünler Karışımı Verir?**
- Radikalik tepkimelerde, genellikle ürün sayısı çoktur.
- Örneğin metanın klorlanması, dört tane organik ürün ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CCl}_4$ ) verebilir.
- Birden çok ürün oluşmasının nedeni, yüksek enerjili klor radikalidir.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

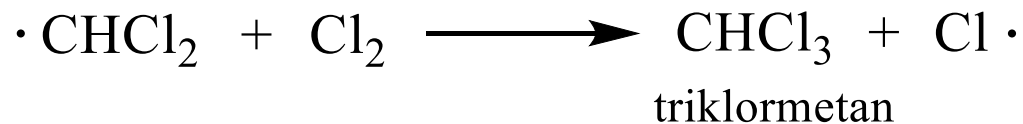
- Klorun metanla radikalik tepkimesinde önce klormetan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) oluşur.
- Tepkime ilerledikçe, klormetan moleküllerinin derişimi artar ve klor radikalleri klormetan molekülleri ile de tepkime verir.
- Böylece yeni bir gelişme basamağı başlar. Bu basamakta, klor metil radikalleri ( $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ ) oluşur. Bu radikaller, klor molekülleri ( $\text{Cl}_2$ ) ile etkileşerek diklormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oluşturur.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Klormetan'dan diklormetan oluşumu



- Diklormetan'dan triklormetan (kloroform) oluşumuna ait gelişme basamağı

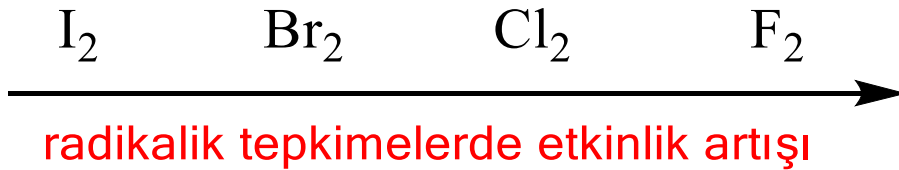


# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Soru:** Triklormetan'dan tetraklormetan (karbon tetraklorür) oluşumuna ait gelişme basamağını yazınız.
- **Soru:** Sikloheksan ve klor'dan ( $\text{Cl}_2$ ) klorsikloheksan oluşumuna ait tepkimenin, başlama, gelişme ve sonlanma basamaklarını yazınız.
- **Soru:** Etan'ın klorlanması kaç tane kloretan oluşabilir. Formüllerini yazınız.

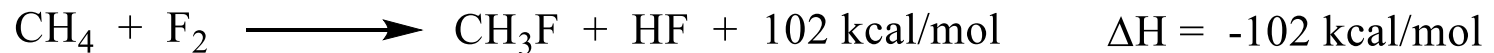
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikalik tepkimelerde en etkin halojen florudur.
- Florun hidrokarbonlarla radikalik tepkimesi patlama ile sonuçlanır. Klor, bromdan daha etkindir. İyot ise hidrokarbonlarla radikalik tepkime vermez.
- Radikalik tepkimelerde halojenlerin etkinlik artış sırası aşağıda verilmiştir.



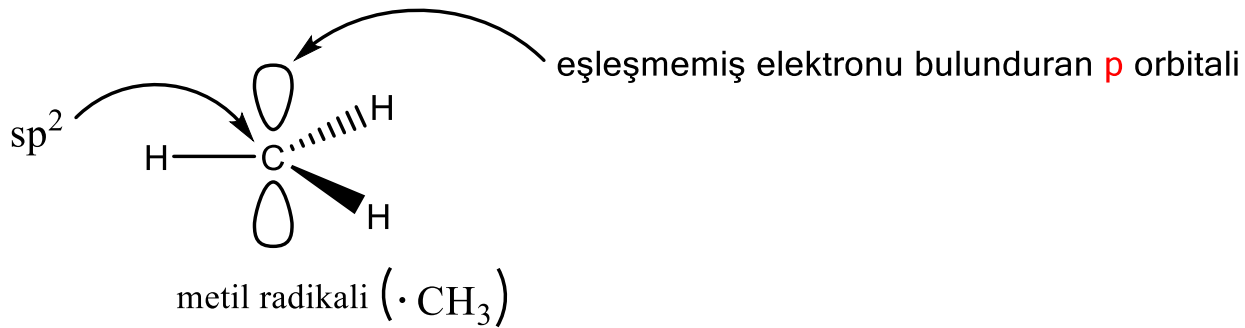
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Bu durum, tepkime ısıları ile ilişkilidir.
- Metan'ın halojenlerle verdiği tepkimelere ilişkin tepkime ısıları incelendiğinde, florlama tepkimesinin neden patlama ile sonuçlandığı ve iyotun neden hidrokarbonlarla radikalik tepkime vermediği kolayca anlaşılır.



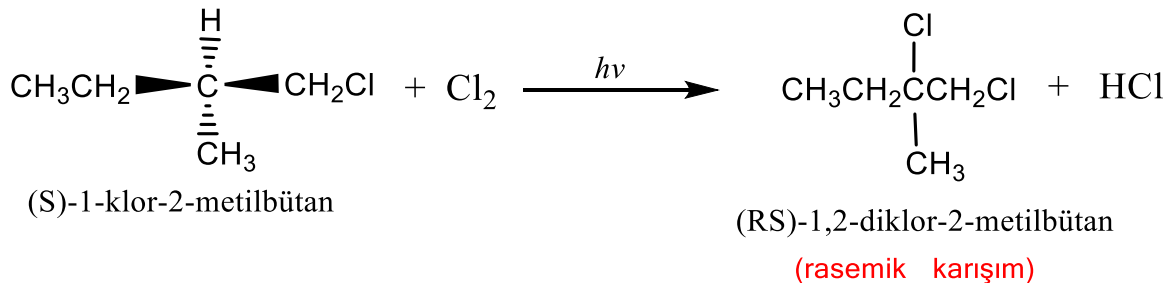
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Radikalik Halojenlemenin Stereokimyası**
- Karbokatyonlarda olduğu gibi, serbest radikallerde de radikalik karbonun melezleşme şekli  $sp^2$  olup bu karbon çevresinde düzlemsel bir geometri söz konusudur.



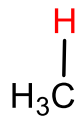
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- S<sub>N</sub>1 tepkimelerinde olduğu gibi, radikalik halojenlenme tepkimeleride **rasemleşme** ile sonuçlanır.
- Bunun sebebi, eşleşmemiş elektronu bulunduran p orbital loblarına halojen atomunun bağlanma şansının eşit olmasıdır.
- Örneğin, (S)-1-klor-2-metilbütan'ın radikalik klorlanmasında, tepkime asimetric (kiral) karbon üzerinde olursa rasemeşme olur.

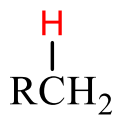


# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

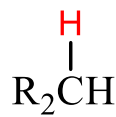
- Organik bileşiklerde hidrojenler karbon atomlarına benzer şekilde; metil ( $\text{CH}_4$ ), birincil ( $1^\circ$  karbona bağlı), ikincil ( $2^\circ$  karbona bağlı), üçüncül ( $3^\circ$  karbona bağlı), allilik (çift bağa komşu karbona bağlı) ve benzilik (aromatik halkaya komşu karbona bağlı) olarak sınıflandırılır.



metil



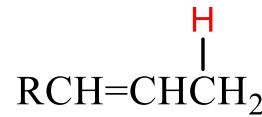
$1^\circ$



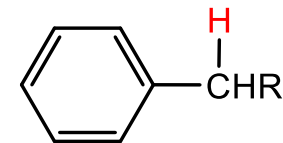
$2^\circ$



$3^\circ$



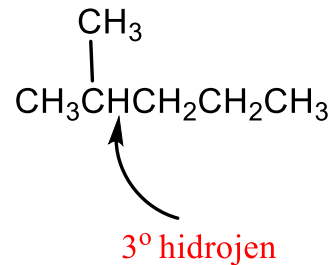
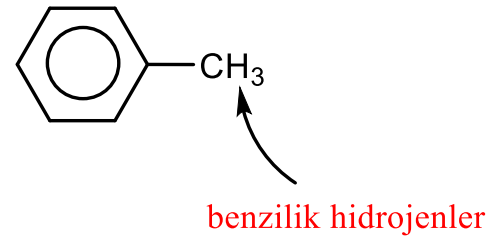
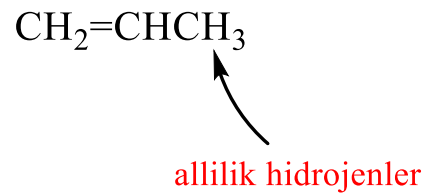
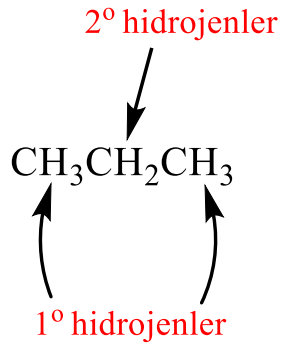
allilik



benzilik

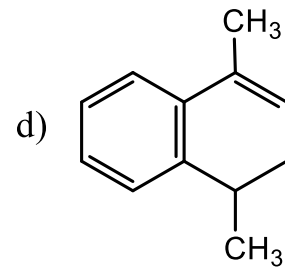
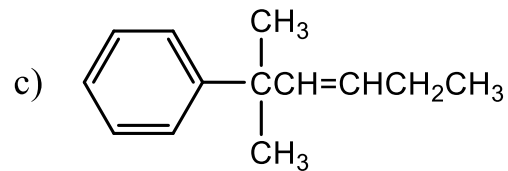
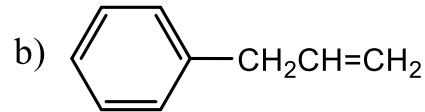
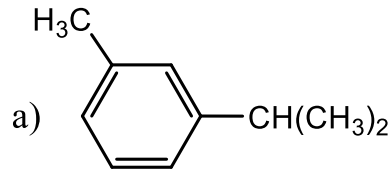
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Aşağıda, farklı türden hidrojen atomlarına örnekler verilmiştir.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Soru:** Aşağıdaki bileşiklerin herbirinde;
  - a) 2° ve allilik,
  - b) 3° ve benzilikhidrojen atomlarını gösteriniz.



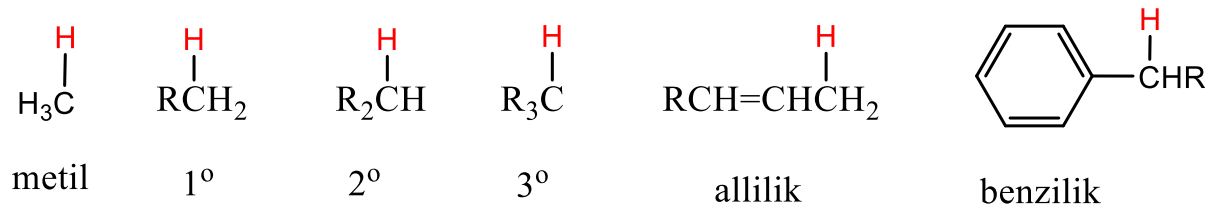
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikalik Tepkimelerde Hangi Hidrojen Kolay Çıkar?
- Radikalik tepkimelerde, farklı tipteki hidrojen atomları radikaller tarafından aynı hızda çıkarılmazlar.
- Hidrojen çıkarılmasında bir seçicilik vardır.
- Örneğin, aşağıdaki tepkimeler incelendiğinde; ikincil hidrojenlerin birincil hidrojenlerden daha hızlı ve üçüncül hidrojenlerin ise en hızlı çıkarıldığı sonucu çıkarılır.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Bu ve benzer deneysel sonuçlardan, radikalik halojenlenmeye karşı hidrojenlerin etkinlik sırasının aşağıdaki gibi olduğu tespit edilmiştir.



radikalik halojenlenme tepkimelerinde hidrojen çıkarılma kolaylığı

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELEERİ

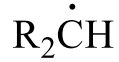
- Hidrojenlerin çıkarılma kolaylığı, radikal kararlılığı ile ilişkilidir.
- Radikallerin kararlılık sırası, karbokasyonlardaki sıra ile aynı olup metilden üçüncüle doğru artar. Allilik ve benzilik radikaller rezonans kararlı olduklarından alkil radikallerden daha kararlıdırlar.



metil



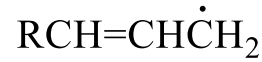
1°



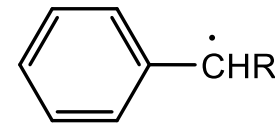
2°



3°



allilik



benzilik

radikallerin artan kararlılık sırası

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikallerin kararlılık sırası, C-H bağının bağ ayrışma enerjisi ile de ilişkilendirilebilir.
- Daha kararlı radikal veren bağ bölünmesi, daha az kararlı radikal veren bağ bölünmesinden daha az enerji gerektirir.

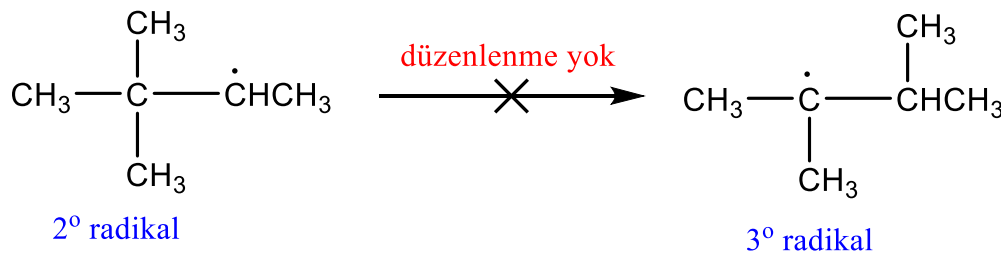
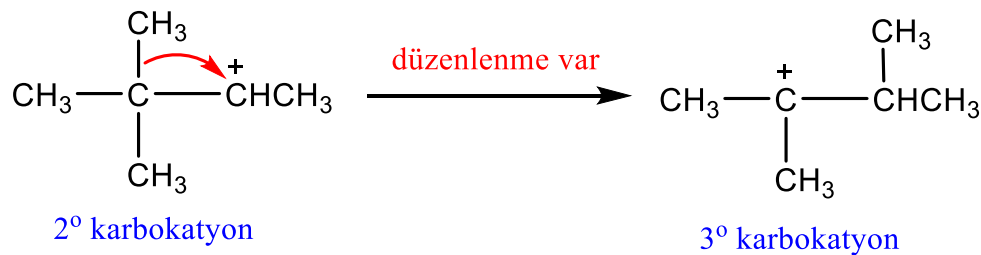
	$\text{CH}_3\text{-H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$
Bağ ayrışma enerjileri (kcal/mol):	104	98	94.5	91

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Radikallerin Düzenlenmesi**
- Radikaller ile karbokatyonlar çoğu yönden birbirlerine benzerler.
- Örneğin, hem radikaller hemde karbokatyonlarda karbon atomu (pozitif yükü yada eşleşmemiş elektronu bulunduran karbon)  $sp^2$  melezleşmesine uğrar.
- Kiral karbonda tepkime olursa, her ikisinde de rasemleşme olur.
- Yapısal kararlılık bakımından aynı kararlılık sırasını gösterirler.

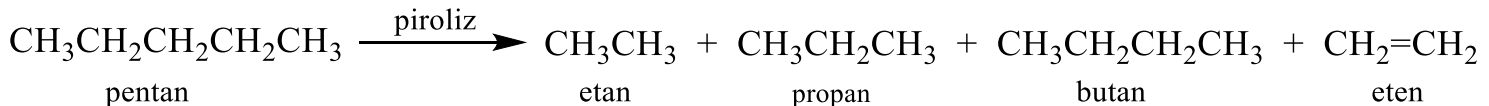
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikallerle karbokatyonlar arasındaki en önemli fark, radikallerin düzenlenme eğiliminde olmamalarıdır.
- Halbuki karbokatyonlar kolayca iskelet düzenlenme sine uğrarlar.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Piroliz**
- Bir diğer radikalik tepkime türü piroliz'dir.
- Piroliz, oksijensiz ortamda organik bileşiklerin ısısal (termal) bozunması olarak tanımlanır.
- Yüksek molekül kütleli organik bileşikler, piroliz işlemi ile düşük molekül kütleli organik bileşiklere dönüşür.
- Örneğin, aşağıdaki tepkimede, pentan'ın pirolizinden oluşması muhtemel ürünler görülmektedir.



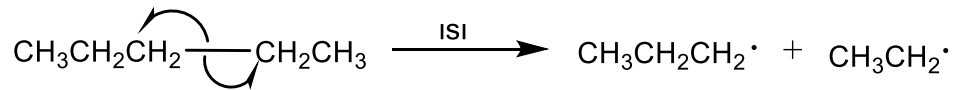
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Organik bileşikler, yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında C-C sigma bağı kırılır ve moleküller, radikallere parçalanırlar.
- Bu parçalanma basamağı, **ısısal homoliz** olarak adlandırılır ve bir dizi radikalik tepkimenin başlama basamağıdır.

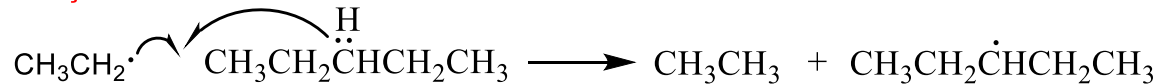
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Aşağıdaki eşitlikler, pentan'ın bazı olası piroliz tepkimelerini göstermektedir.

Başlama (homoliz):



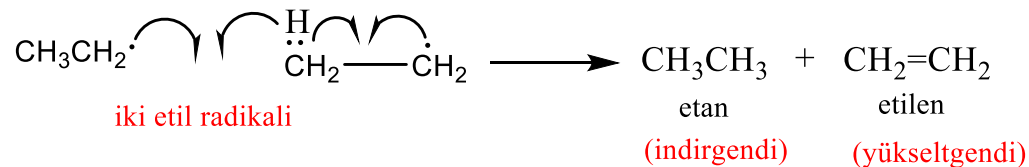
Gelişme:



Kenetlenme ile sonlanma:



Disproporsiyonlanma ile sonlanma (iki eşdeğer türün indirgenme-yükseltgenmesi):



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Kontrollü piroliz, endüstride yüksek molekül kütleli bileşiklerden küçük molekül kütleli bileşikleri elde etmek için (**kraking**) kullanılmıştır.
- Isısal kraking, eskiden kullanılan bir petrol kraking tekniği olarak kullanılırdı.
- Günümüzde, petrolü kraking işlemi, katalizörler kullanılarak yapılmaktadır.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Otooksidasyon**
- Bir organik bileşiğin havadaki oksijen ile yükseltgenmesine otooksidasyon (kendiliğinden yükseltgenme) denir.
- Moleküler oksijen, temel halde eşleşmemiş iki elektronu olan kararlı bir **diradikal**dir.
- Oksijen molekülünün diradikal özelliğini **moleküler orbital teori** izah eder.
- Moleküler orbital teoriye göre, oksijen molekülünün karşıt bağlayıcı iki moleküler orbitali birer elektron bulundurur.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

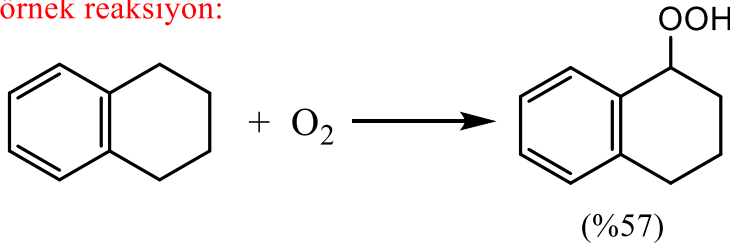
- Yani moleküler oksijen, eşleşmemiş iki elektrona sahiptir.



- **Otoksidasyona uğrayan organik bileşikler:**
- Aktif hidrojeni (**allilik, benzilik ve 3°**) olan organik bileşikler, hidroperksitleri vermek üzere otoksidasyona uğrar.



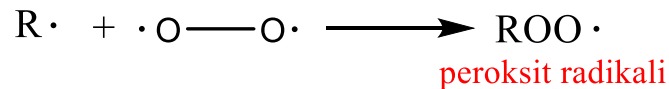
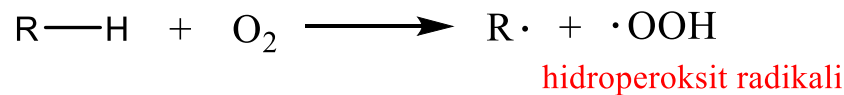
örnek reaksiyon:



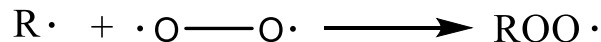
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Otooksidasyondaki radikalik tepkimeler, diğer radikalik tepkimeler gibi başlama, gelişme ve sonlanma basamaklarından oluşur.

**Başlama:**



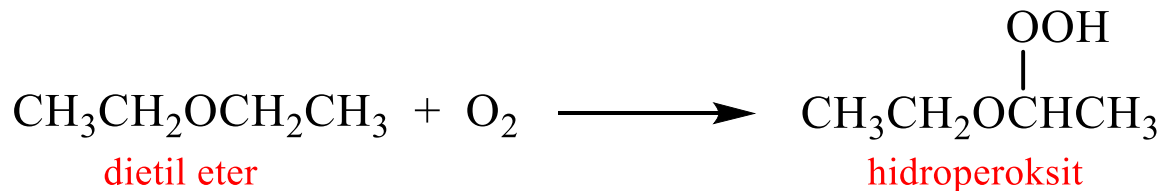
**Gelişme döngüsü:**



**Sonlanma:** peroksit radikalinin kenetlenme yada disproporsiyonlanmaya uğraması şeklinde olur

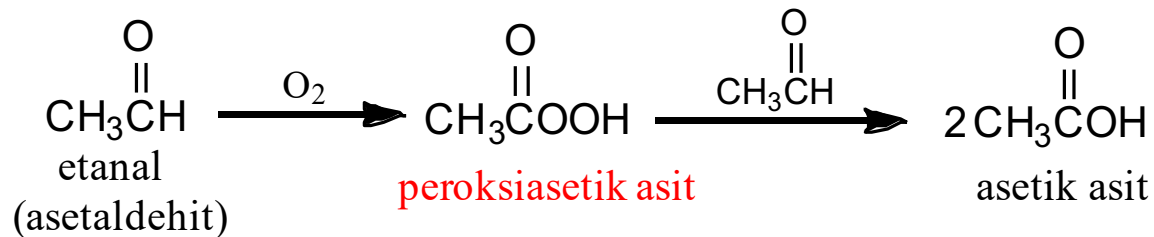
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Otooksidasyona uğrayan diğer bir bileşik sınıfı **eterlerdir**.
- Eterlerde otooksidasyon, oksijene komşu karbon üzerinde gerçekleşir ve ürün olarak hidroperoksitler oluşur.
- Örneğin, dietileterin otooksidasyonuna ilişkin tepkime denklemi aşağıda görülmektedir.



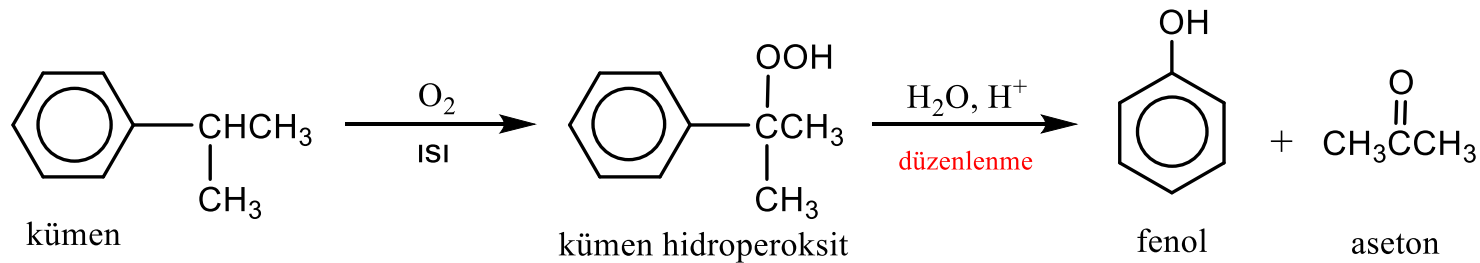
# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- **Aldehitler** de otooksidasyona uğrar.
- Aldehitlerin otooksidasyon ürünü bir **karboksilli asittir**.
- Karboksilli asit, aldehit ile otooksidasyon sonucu oluşan peroksi karboksilli asitin tepkimesinden oluşur. Örneğin;



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Otooksiidasyon, endüstride uygulama alanı bulan bir tepkimedir.
- Örneğin ticari adı kümen olan izopropilbenzen, açık havada ısıtıldığında benzilik konumdan oksidasyona uğrayar.
- Oluşan hidroperoksit, sulu sülfürik asit ile etkileştirildiğinde düzenlenmeye uğrar ve iki önemli bileşik olan **fenol** ile **aseton** oluşur.



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

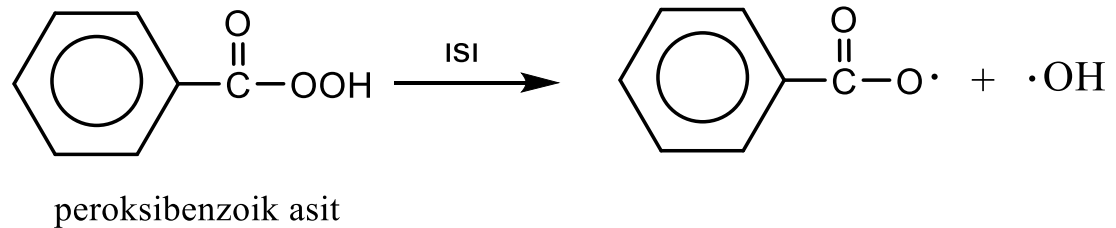
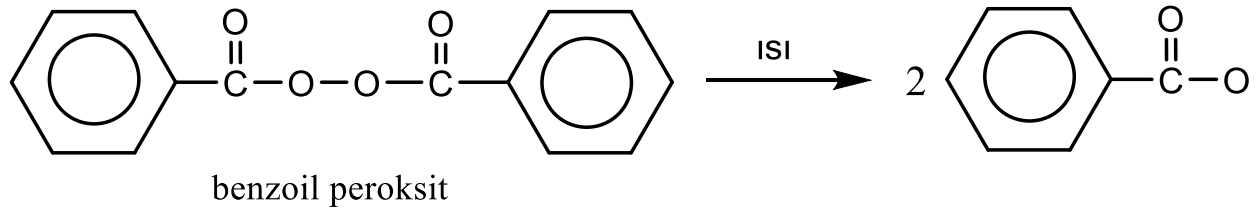
- Serbest Radikal Başlatıcıları ve Durdurucuları
- Radikalik tepkimeyi başlatan herhangi bir etkene **serbest radikal başlatıcısı** denir.
- Örneğin; **ısı** ve **ışık** radikalik tepkimelerde başlatıcı olarak davranır.
- Bazı **kimyasal bileşiklerde** radikal başlatıcı olarak davranır.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Serbest radikallere kolayca parçalanabilen herhangi bir bileşik, radikal başlatıcı olarak kullanılabilir.
- Peroksitler (**ROOR**) böyle bileşiklerdir.
- **O-O** bağı ayrışma enerjisi düşük olduğundan (yaklaşık 35 kcal/mol), peroksitler ısıtıldıklarında kolayca radikallere dönüşür.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Örneğin, benzoil peroksit ve peroksibenzoik asit radikal başlatıcı olarak en çok kullanılan peroksitlerdir.

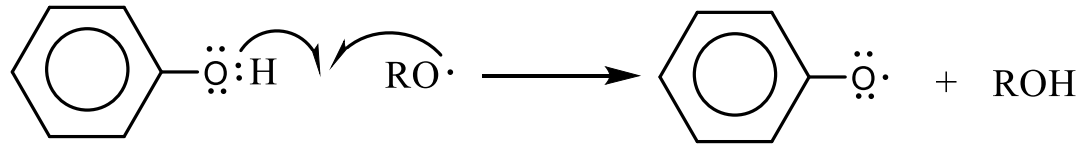


# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Radikalik bir tepkimeyi durduran etmene **serbest radikal durdurucusu** (inhibitörü) denir.
- Bir serbest radikal durdurucusu, etkin radikallerle etkileşerek göreceli kararlı ve etkin olmayan radikaller oluşturur.
- **Fenoller**, radikalik tepkimeleri durdurma gibi bir özelliğe sahiptirler.
- Bu bileşiklerden oluşan radikaller, rezonans kararlılığına sahiptir. Bu nedenle, diğer radikallere göre etkin olmayan radikallerdir.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

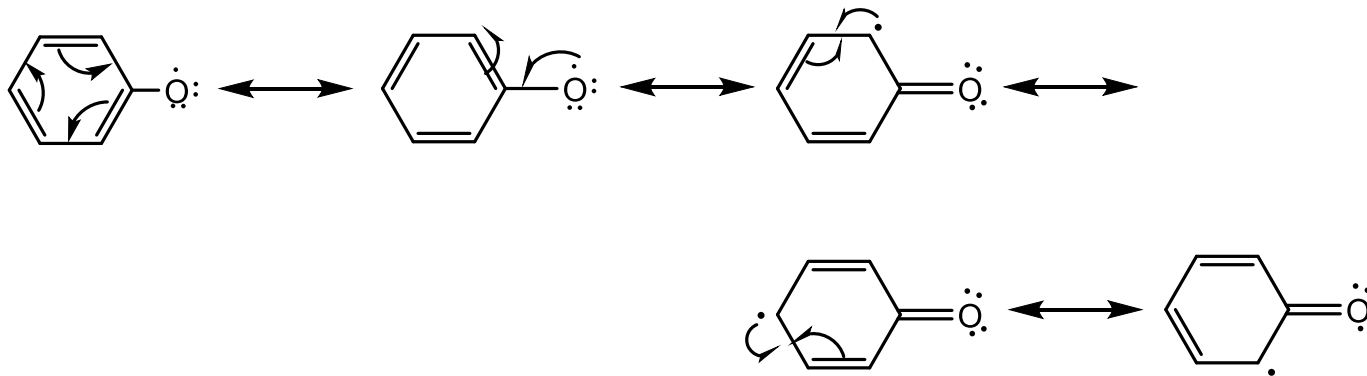
## ● Fenol Radikalinin Rezonans Yapıları:



fenol  
(fenollerin  
en basiti)

"kararlı"

fenol radikalinin rezonans yapıları:



# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Otooksidasyonu kontrol etmek için kullanılan durduruculara **antioksidan** yada gıda endüstrisinde **koruyucu madde** denir.
- Feoller etkili antioksidanlardır.
- Gıdalarda koruyucu madde olarak kullanılan **BHT**, sentetik bir fenoldür.
- Bitkisel yağlarda doğal olarak oluşan  **$\alpha$ - tokoferol** (E-vitamini), **askorbik asit** (C-vitamini) doğal antioksidanlardır.

# SERBEST RADİKAL TEPKİMELERİ

- Bazı Sentetik ve Doğal Antioksidanlar:

