

Organik Kimya

Hücre Bilimleri I

2008

Doç. Dr. Mutlu AYTEMİR

*Eczacılık Fakültesi
Farmasötik Kimya ABD*

mutlud@hacettepe.edu.tr

<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~mutlud>

ALKOLLER

İSİMLENDİRİLMELERİ

- Alkoller, bir tane hidroksil (-OH) grubu taşıyan **R-OH** genel yapısında bileşiklerdir.
- Alkollerin **geleneksel sisteme** göre isimlendirilmeleri, **hidroksi grubunun bağlı bulunduğu radikal**in ismine **alkol** kelimesi eklenerek yapılır.



n-butil **alkol**

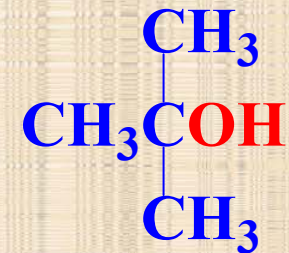


İzobutil **alkol**

- Radikal isimlerinde bulunan **sec-**, **tert-** gibi bağlanma karbonunun dallanma durumunu gösteren önekler, alkolün isminde de yer alır.

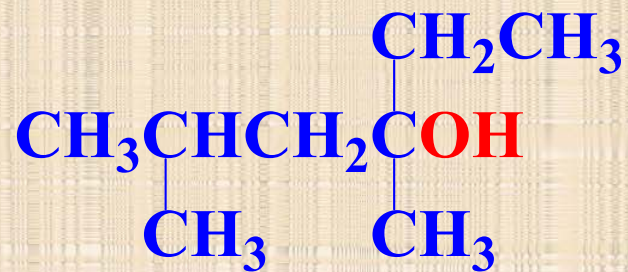


sek-butil **alkol**



ter-butil **alkol**

- Geleneksel sistemde büyük ve karmaşık moleküllü alkoller, metanolün (karbinol, CH_3OH) süstitüe türevleri olarak ele alınıp, isimlendirilirler; molekülün **C-OH** kısmına bağlı radikallerin isimlerine **karbinol** kelimesi eklenir.



Metil etil **izo**-butil karbinol

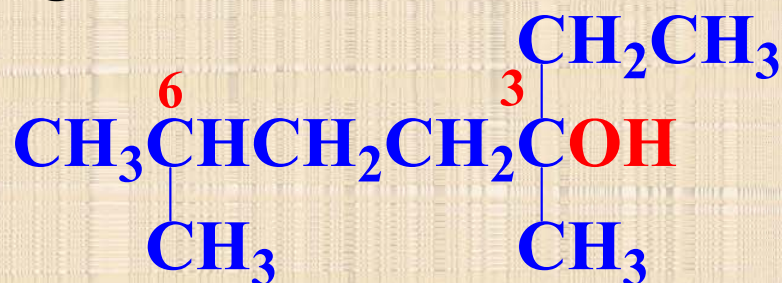
- Geleneksel sistemde **dioller**, oluştukları divalan radikal ismine **glikol** kelimesi eklenerek isimlendirilirler, poliollerin bu sistemle isimlendirilmeleri yapılmaz.



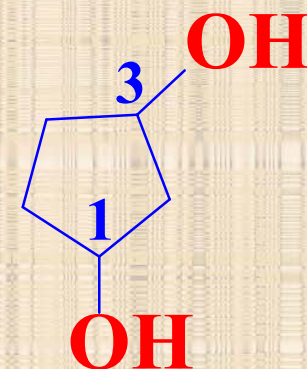
Propilen **glikol**

- Aynı molekülde -farklı karbonlara bağlanmış- birden fazla hidroksi grubu içeren bileşikler **diol** (veya glikol), **triol**, **poliol** (veya polihidrik alkol) gibi isimler alır.

- IUPAC sistemine göre isimlendirme, hidroksi grubunun bağlandığı **ana yapıya göre** yapılır; alkan, alken, sikloalifatik vb. yapının ismine, bağlanma konumu da belirtilerek **ol** eki, birden fazla hidroksi bulunması halinde ise **diol**, **triol** vb. ekler getirilir.



3,6-Dimetilheptan-3-ol



Siklopentan-1,3-diol

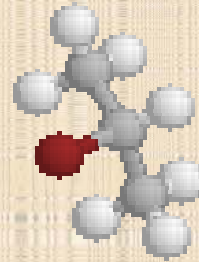
- Molekülde isimlendirilme bakımından öncelikli başka fonksiyonel gruplar bulunması halinde, isimlendirme bu gruplara göre yapılır; alkol grubu, bu ismin başında **sübstitüent** gibi konum belirtilerek **hidroksi** şeklinde gösterilir.



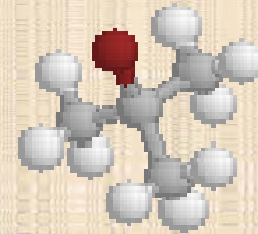
4-Hidroksipentanoik asit



Etil bromür
Birincil (primer)



isopropilbromür
İkincil (sekonder)

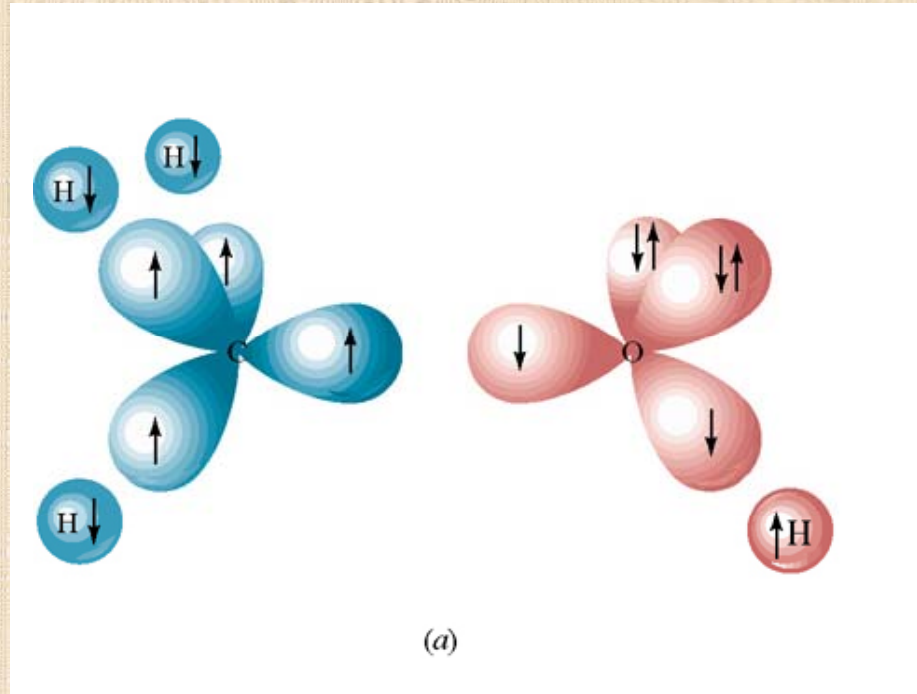


tersiyerbutilbromür
Üçüncül (tersiyer)

- Hidroksi grubunun bağlı olduğu karbondaki primer alkoller **iki**, sekonder alkoller **bir** tane hidrojen içerirler, tersiyer alkollerde ise bu karbon üzerinde **hidrojen bulunmaz**, üç radikal bağlıdır.

- Fonksiyonel grubun bağlı olduğu karbon atomuna doğrudan bağlı bulunan karbon atomu sayısına göre, alkil grupları birincil (**primer**, **pri-**), ikincil (**sekonder**, **sec-**) ve üçüncül (**tersiyer**, **tert-**) olarak sınıflandırılır.

- Alkollere, içerdikleri diğer fonksiyonel gruplara göre de **haloalkol** (halojen taşıyan alkoller), **aminoalkol** (amin grubu taşıyan alkoller) vb. isimler verilebilir.



- Alkollerde bağlanmada kullanılan orbitaller, hidrojenin 1s orbitali, karbonun sp^3 hibrit orbitali, oksijen atomunun sp^3 hibrit orbitalleridir.

ALKOLLERİN ENDÜSTRİDE ELDE EDİLİŞİ

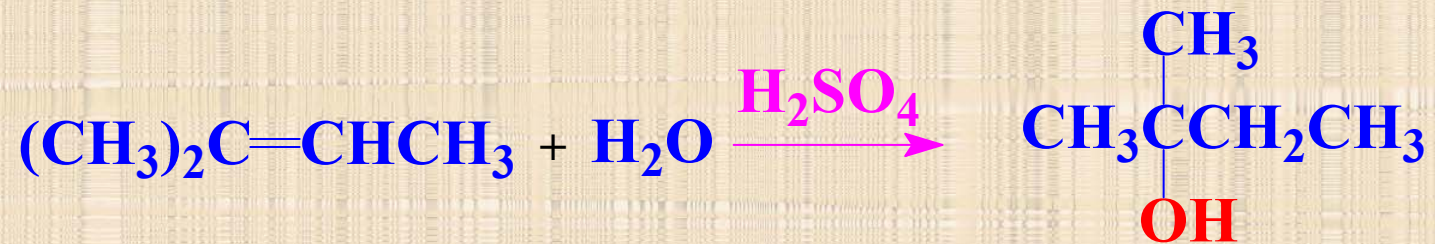
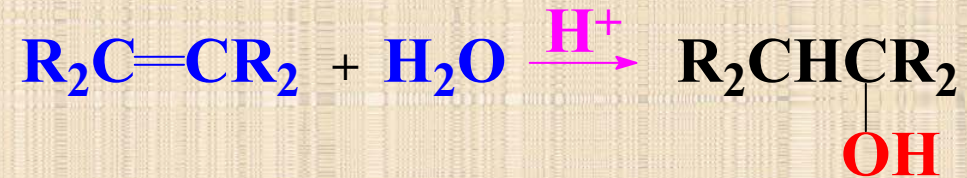
1. Odunun **kuru distilasyonundan** asetik asit, aseton vb. bileşiklerin yanı sıra, **metanol** de elde edilebilir. Metanol çok zehirlidir, çok az bir miktarda içilmesi bile **körlüğe**, hatta **ölüme** sebep olur. Günümüzde sanayide kullanılan **metanolün** çoğunluğu, petrokimya tesislerinde **doğal gazdan** elde edilir.
2. Etanol, propanol, 2-metilpropanol gibi bazı alkoller **karbonhidrat içeren** bileşiklerin veya endüstri artıklarının fermentasyonu ile elde edilebilir.

3. İzopropil alkol zayıf antibakteriyel özelliklere sahiptir ve tıbbi malzemelerin sterilize edilmesinde ve küçük cerrahi müdahalelerden önce cildi temizlemek için kullanılır.

Metanol, etanol ve izopropil alkol, organik sentezlerde kolay temin edilebilen malzemelerdir.

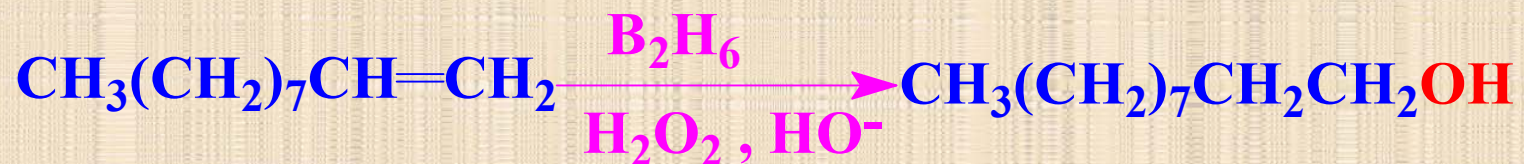
ALKOLLERİN ELDE EDİLİŞİ

1. Alkenlere su katımı: Alkenlere sülfürik asit katalizörlüğünde su katılarak değişik **alkoller** elde edilebilir.



2-Metil-2-bütanol

Alkenlere su katımı hidrojen peroksit karşısında yapıldığında ise, katım Markownikoff kuralının **aksi** yönünde gerçekleşir.



2. Alkil halojenürlerin hidrolizi:

Alkil halojenürler su ile zayıf bazlar karşısında kolaylıkla hidroliz olarak **alkollere** dönüşürler.

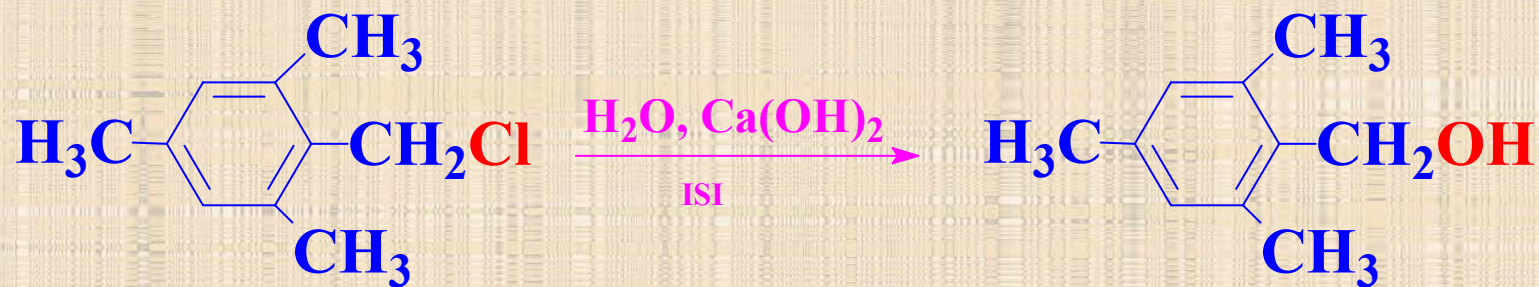


Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası;

iyot > brom > klor > flor

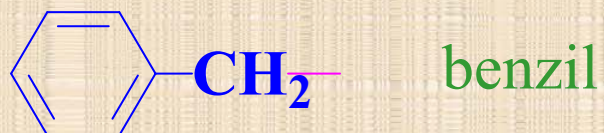
Halojenün bağlı bulunduğu karbonun yapısına göre ise reaksiyonun hızı;

tersiyer > sekonder > primer sırasını izler.



2,4,6-Trimetilbenzil**klorür**

2,4,6-Trimetilbenzil**alkol**



benzil

3. Aldehit ve ketonların redüksiyonu

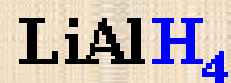
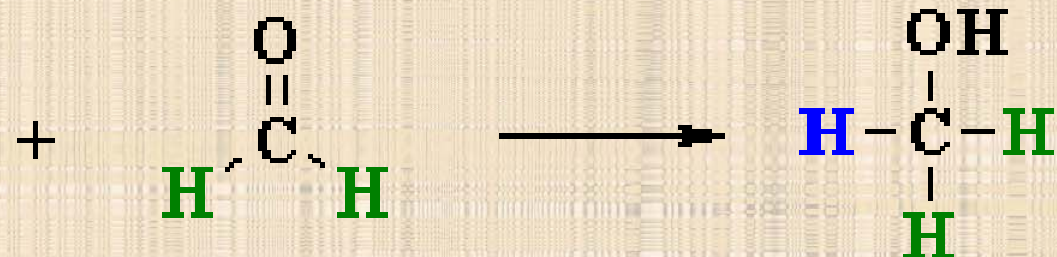
Aldehitlerin redüksiyonu (indirgenmesi) ile **primer alkoller**, ketonların redüksiyonu ile **sekonder alkoller** elde edilir.



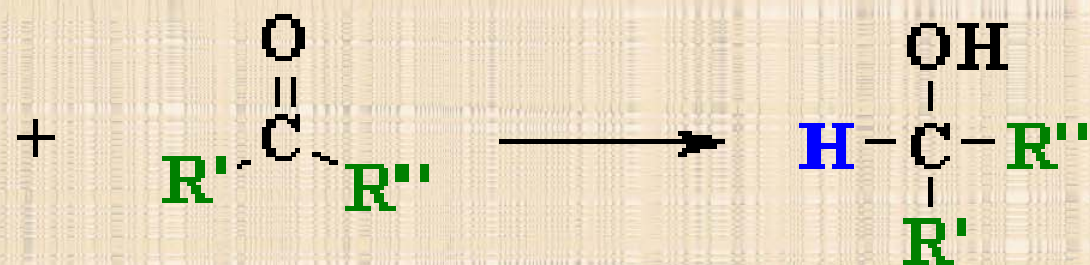
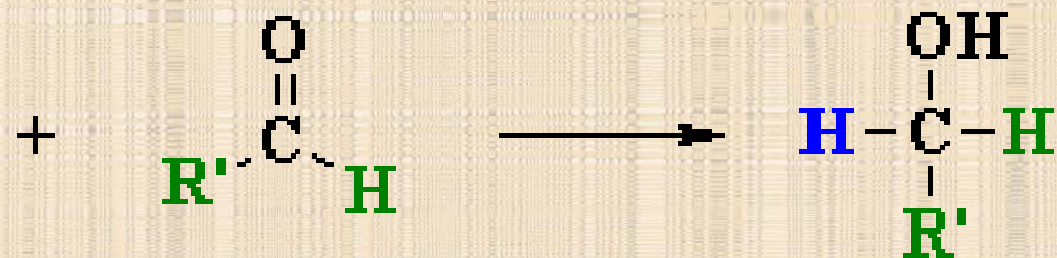
- İndirgenme **karbon-hidrojen** bağlarının sayısındaki artış ve/veya **karbon-oksijen** bağlarıdaki azalışa karşılık gelir.



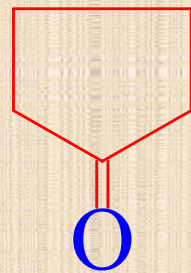
- Tersine, karbonun yükseltgenmesi **karbon-oksijen** bağlarının artması ve/veya **karbon-hidrojen** bağlarının azalmasına karşılık gelir.



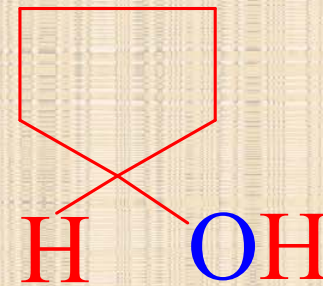
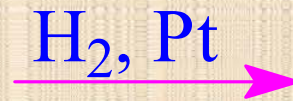
veya



- Reaksiyon katalitik hidrojenasyonla **platinyum oksit, nikel, bakır-krom oksit** gibi katalizörler karşısında hidrojenle yapılabilir.

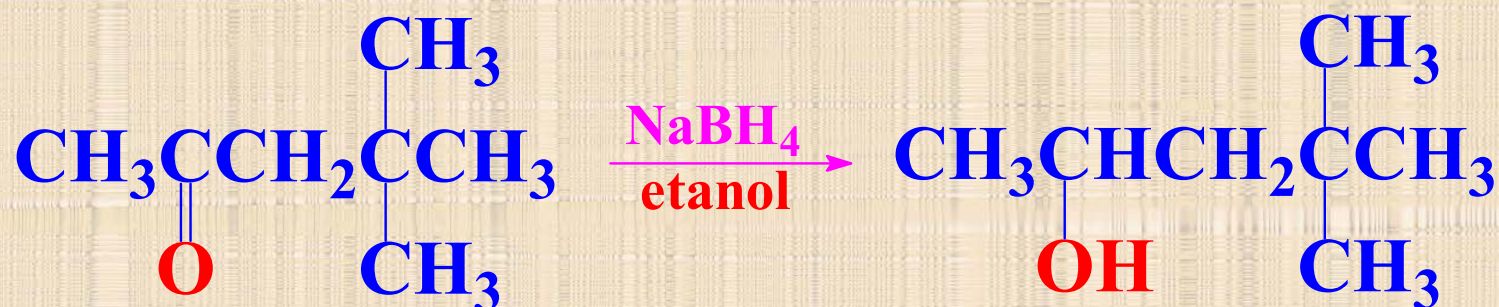


siklopentanon



siklopentanol

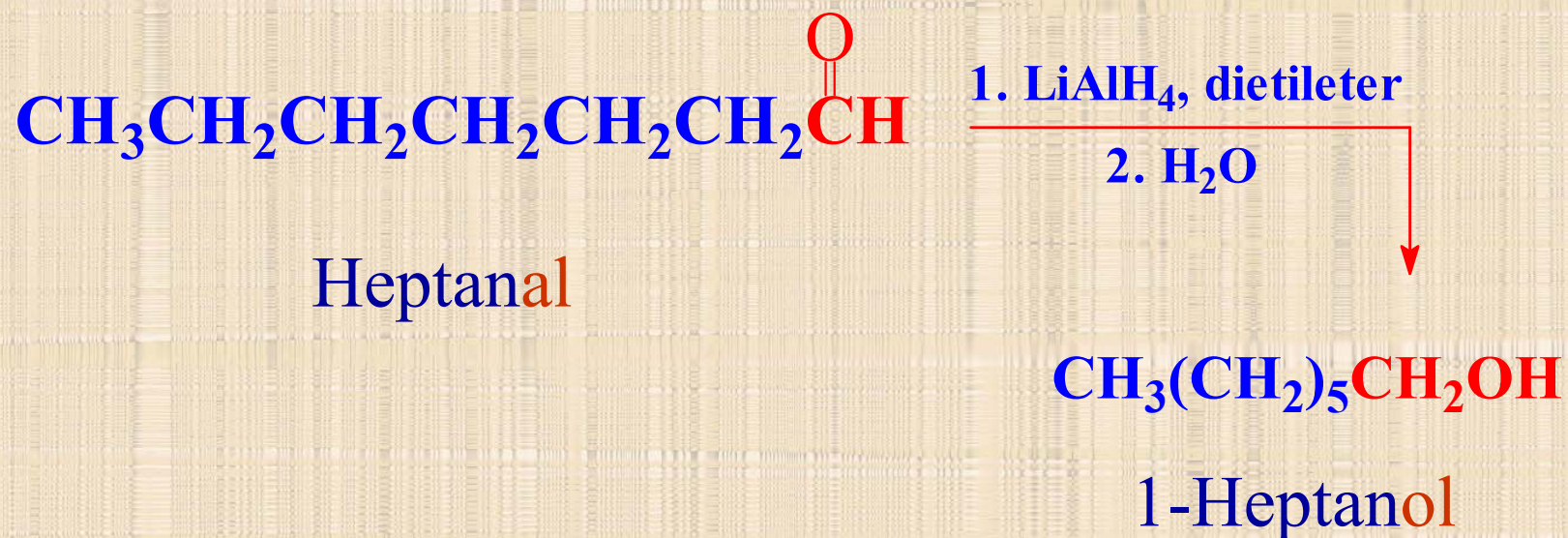
- Redüksiyon, lityum alüminyum hidrür ve sodyum bor hidrür gibi ajanlarla da yapılabilir.

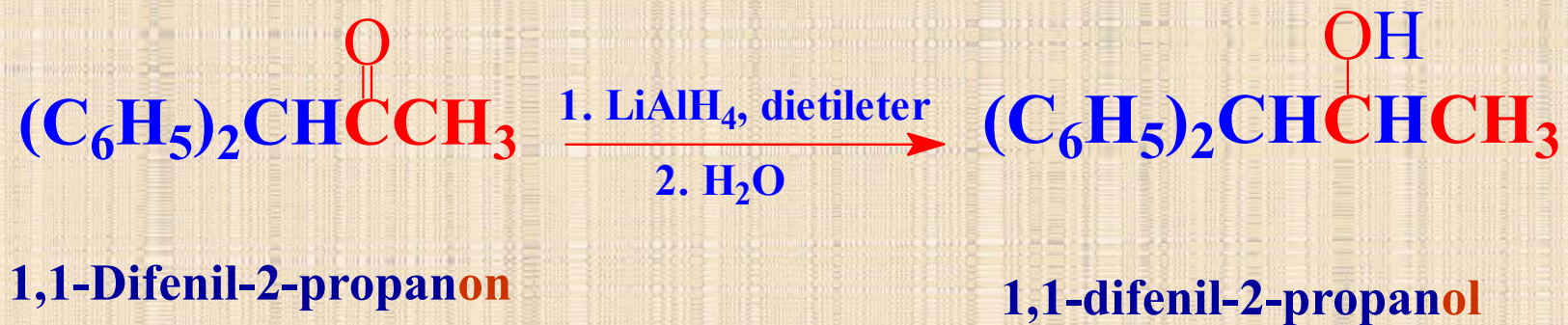


4,4-Dimetil-2-pentanon

4,4-Dimetil-2-pentanol

- Lityum alüminyum hidrür su ve alkollerle şiddetli reaksiyon vermesinden dolayı **dietil eter** gibi *susuz* çözücülerde kullanılmalıdır.





4. Karbonil grubu içeren bileşiklerin redüksiyonu

- Alifatik veya arilalkil karboksilli asitler, esterler, asit klorürleri, asit anhidritleri ve amitler de redüklendikleri zaman **primer alkollere** dönüşürler.



- Karboksilli asitler, asit klorürleri, asit anhidritleri ve esterlerin redüklenmelerinde en çok kullanılan ajan **lityum alüminyum hidrürdür**.

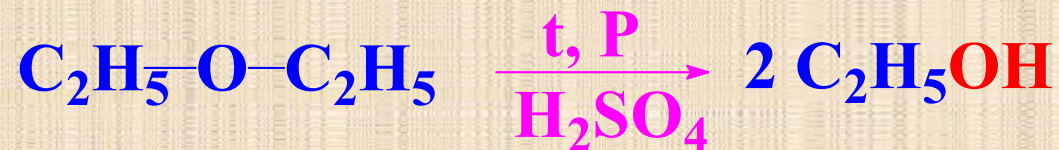
5. Esterlerin hidrolizi

- Esterlerin alkali ortamda hidrolizi sonucu karboksilli asitler ve **alkoller** elde edilir.



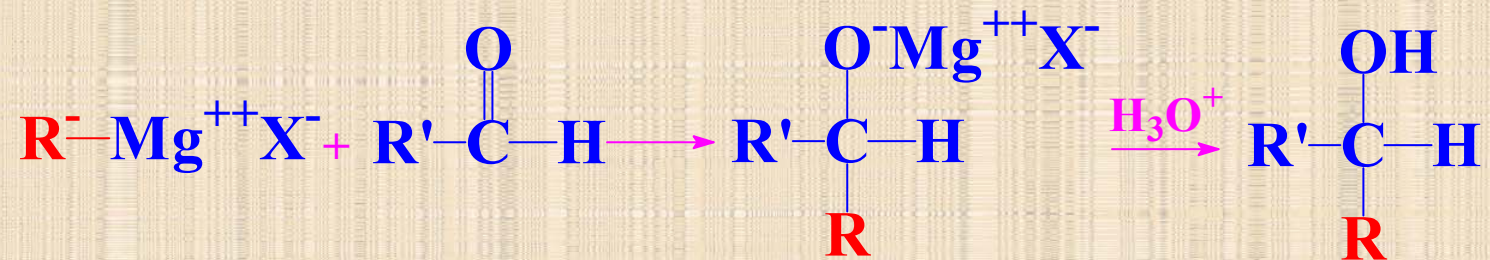
6. Eterlerin açılması

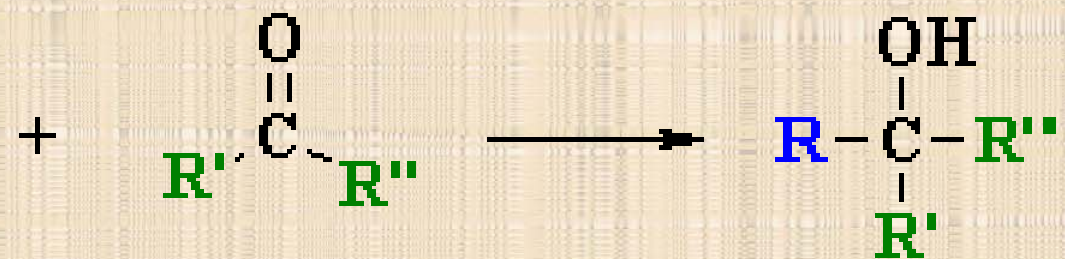
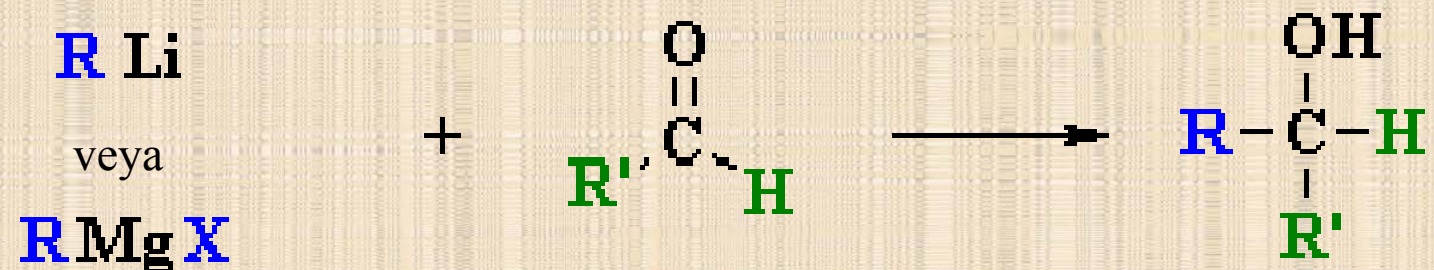
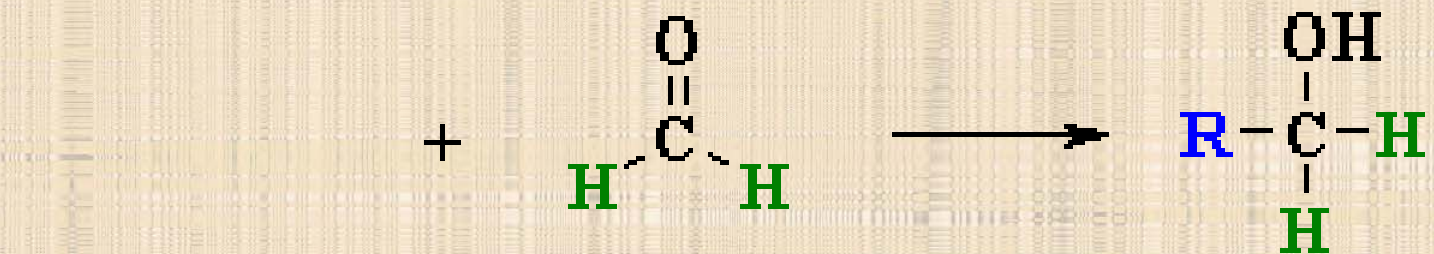
- Eterlerin asit ortamda ve yüksek sıcaklık, basınç altında reaksiyonu sonucu **alkoller** elde edilir.



7. Aldehit ve ketonların Grignard reaktifi ile reaksiyonu

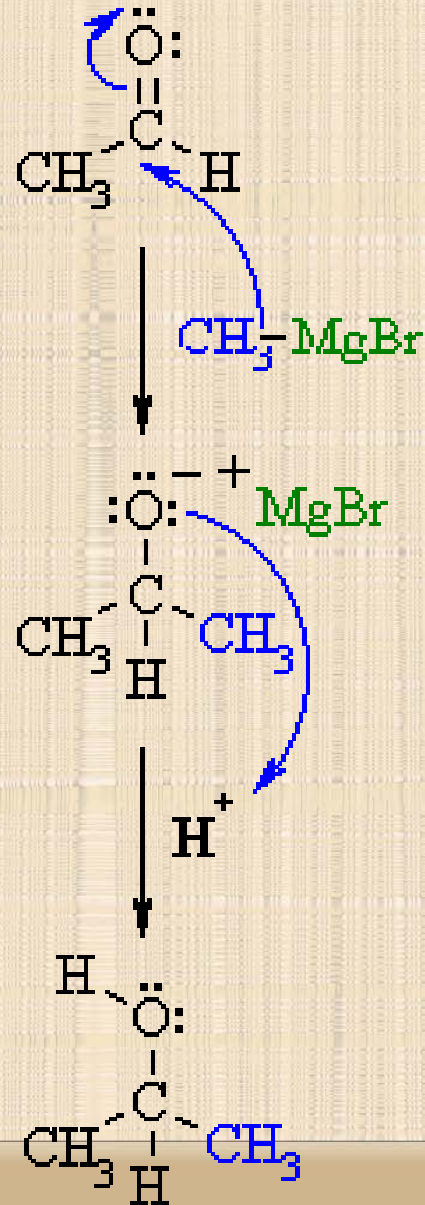
- Aldehitlere Grignard bileşiklerinin eterli ortamda katımı ve oluşan ara ürünün seyreltik asitlerle hidrolizi ile sekonder alkoller elde edilir.



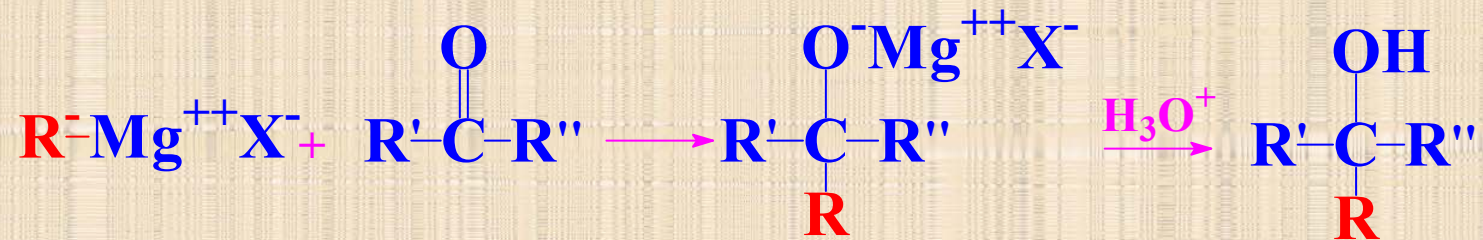


Mekanizma;

Metilmagnezyumbromür'ün
(Grignard bileşiği) **asetaldehit**
ile reaksiyonu



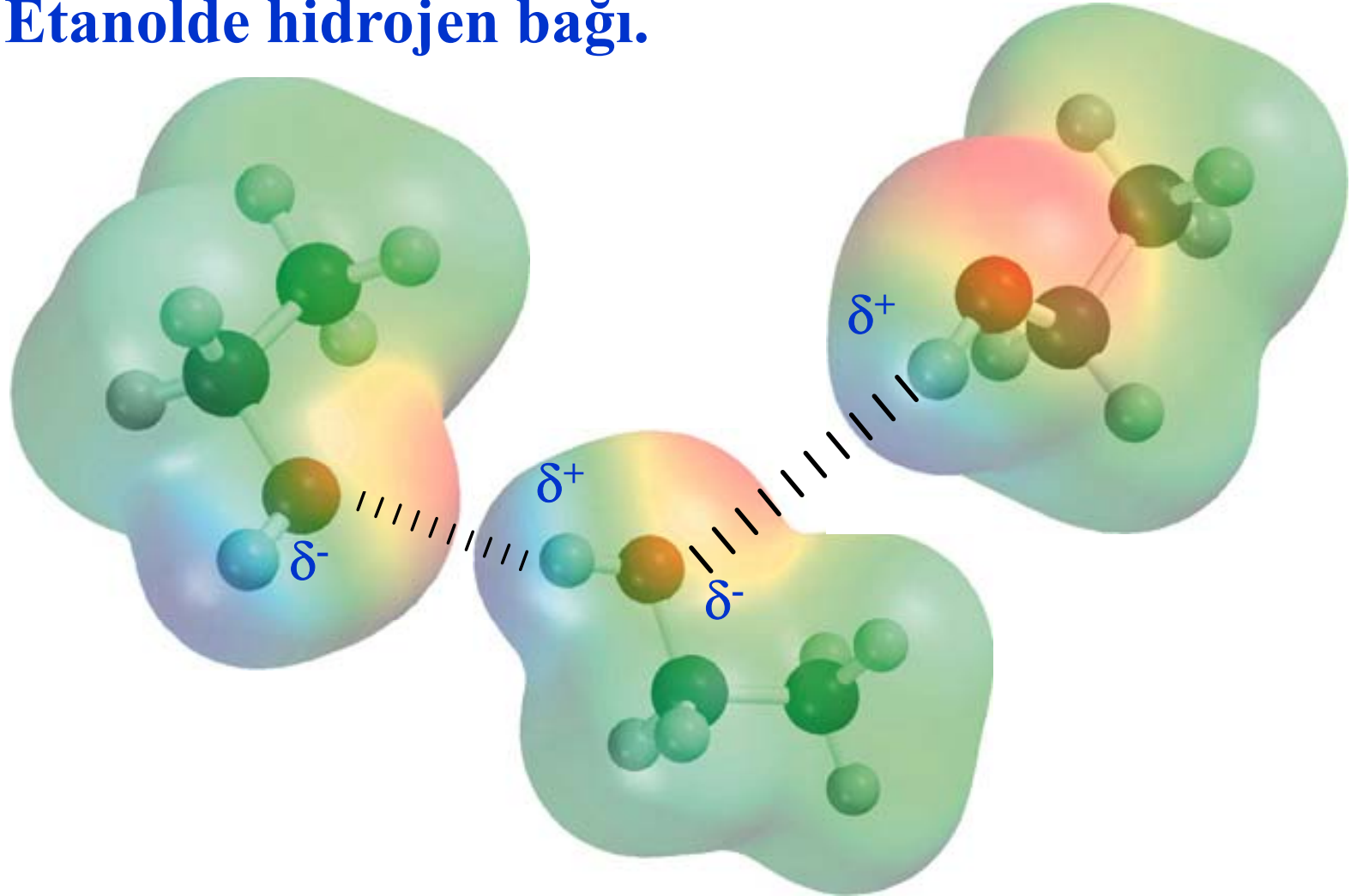
- Ketonlara Grignard bileşiklerinin katımı ile ise tersiyer alkoller oluşur. Burada oluşan ara ürünün hidrolizinde elde edilen **tersiyer alkoller** su eliminasyonu sonucu alkenlere dönüşmemesi için asit kullanılmaz.



FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

- Alkoller, su molekülündeki bir hidrojenin bir alkil grubu ile yer değiştirmesi ile türemiş bileşiklerdir.
- Alkollerin **kaynama ve erime dereceleri**, aynı molekül ağırlığına sahip **hidrokarbon, eter veya ketonlar**ınkinden çok **daha yüksektir**.
- Bu durum, oksijen ve hidrojeninin oluşturduğu dipol nedeniyle, **intermoleküler hidrojen bağları** yapmalarından kaynaklanmaktadır.

Etanolde hidrojen bağı.



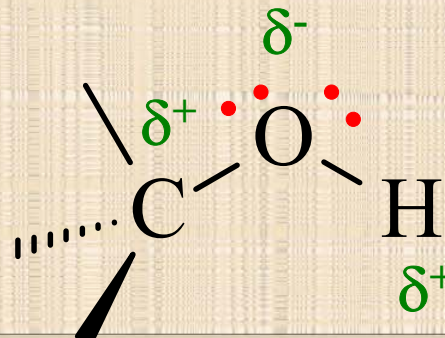
Etanolde çekim kuvvetleri, bir molekülün oksijeni ile diğer molekülün OH grubunun protonlarından kaynaklanır.

- Dallanmış bileşiklerde sterik nedenlerle hidrojen bağı oluşumu zayıf olduğu için, E.D. ve K.D. de düz zincirli analoglarından daha düşüktür.
- Fiziksel ve kimyasal özelliklerin birçoğu suyunkine benzemektedir.
- Alkoller su molekülleri ile de hidrojen bağları yaparlar ve küçük moleküllü bileşikler suda kolayca çözünürler.

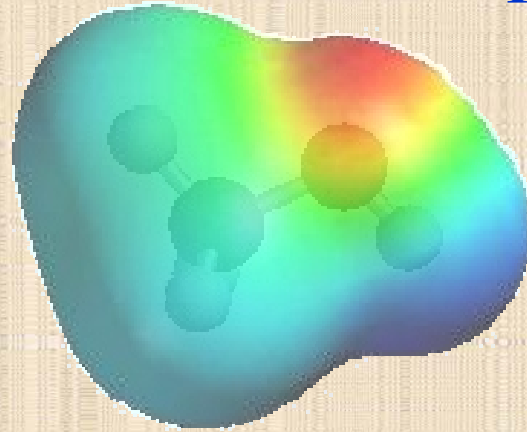
- Alkoller, polar yapıdaki organik bileşikleri çözebilirler. Ancak inorganik tuzlar, alkollerde sudaki kadar kolay çözünmezler; bu da alkollerin dielektrik sabitinin daha küçük olmasındandır (suda 81, metanolde 34).

Alkollerin Tepkimeleri

- Bir alkolün oksijen atomu, hem C-O bağını hem de O-H bağını polarlaştırır.
- O-H bağının polarlanması, karbon atomunu kısmen pozitif yapar ve alkollerin neden zayıf asitler olduğunu açıklar.
- C-O bağının polarlanması ise karbon atomunu kısmen pozitif yapar.



Metanolün bir elektrostatik potansiyel haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

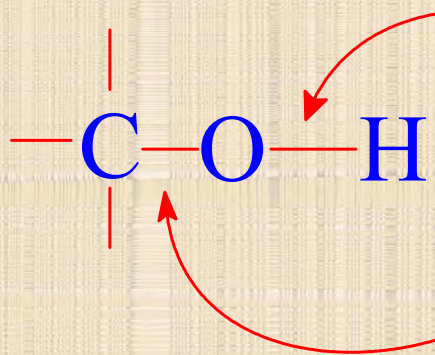
Alkolün oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Böylece oksijeni hem **bazik** ve hem de **nükleofilik** yapar.

Zayıf asidik bileşiktir $pK_a \sim 16$

1. Alkollerin Asit Olarak Davranışı

- Oksijen atomunun elektronegativite özelliğinden dolayı **zayıf asidik** bileşiklerdir, **pKa** 16-18. HCl ve H₂SO₄'ün asitliği alkole göre 10²⁰ kat daha fazladır.
- Alkoller hidroksil hidrojeninin asidik oluşu nedeniyle **Na** ve **K** gibi alkali metallerle ile su gibi reaksiyona girerek hidrojen çıkışı ile sonuçlanan ekzotermik bir reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu **alkoksitler** (alkolatlar) oluşur.

- Alkoksitler organik kimyada önemli bazlardır.

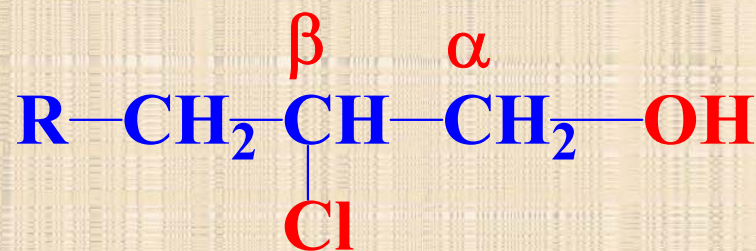


Alkollerin *alkoksitlere* dönüştürülmesinde bu bağ kırılır.

Alkollerin *alkil halojenürlere* dönüştürülmelerinde veya asit katalizli dehidrasyonlarında bu bağ kırılır.

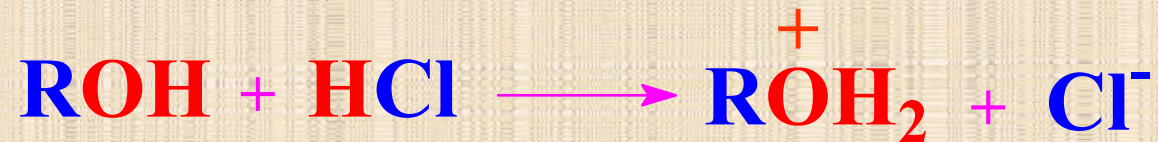
- Alkolat yapısındaki bileşikler bir **nükleofil** olarak reaksiyona girebilir.
- Alkali özelliklerinden dolayı birçok reaksiyonda **baz** olarak kullanılır.
- Alkol dallanmış yapıdaysa alkolatın **bazik** özelliği daha fazladır (tersiyerde en fazla).
- **Metalik Na** su ile temasta **patlar** ve artıklarının yok edilmesi için **alkolat** haline dönüştürülmesi gereklidir.

- Alkollerde **asitliği artıran** başka bir faktör zincir üzerinde elektronegatif bir grubun varlığıdır.
- Hidroksil hidrojeninin ayrılabilmesi için oksijen üzerindeki elektronların **elektronegatif bir grup** tarafından **indüktif yolla** çekilmesi gereklidir. Böylece alkol protonu H^+ halinde dışarı bırakır.



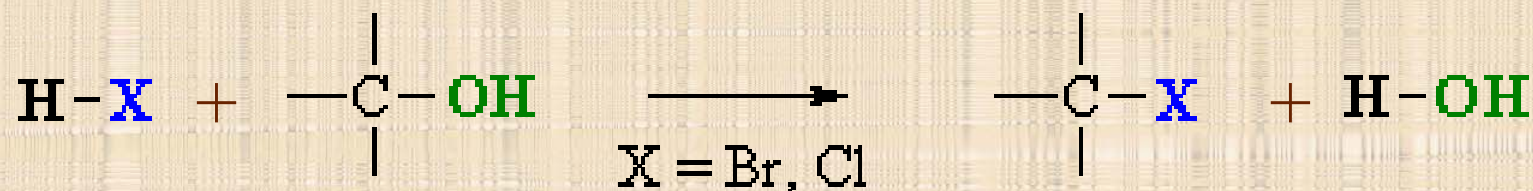
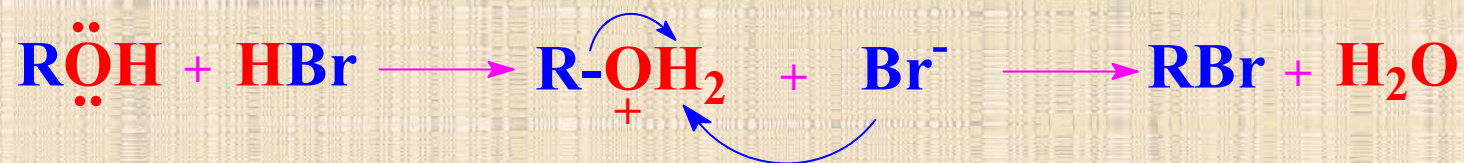
2. Alkollerin kuvvetli asitler karşısında baz özelliği:

- Alkoller kuvvetli asitlerle alkonyum tuzları yaparlar; asitlerin anyonlarından daha kuvvetli baz olan **alkol oksijeni** üzerine bir proton transferi olur.



3. Alkollerin inorganik asitlerle reaksiyonu

- Alkoller, halojenli asitlerle bir molekül su çıkışı ile **alkil halojenürleri** oluştururlar.

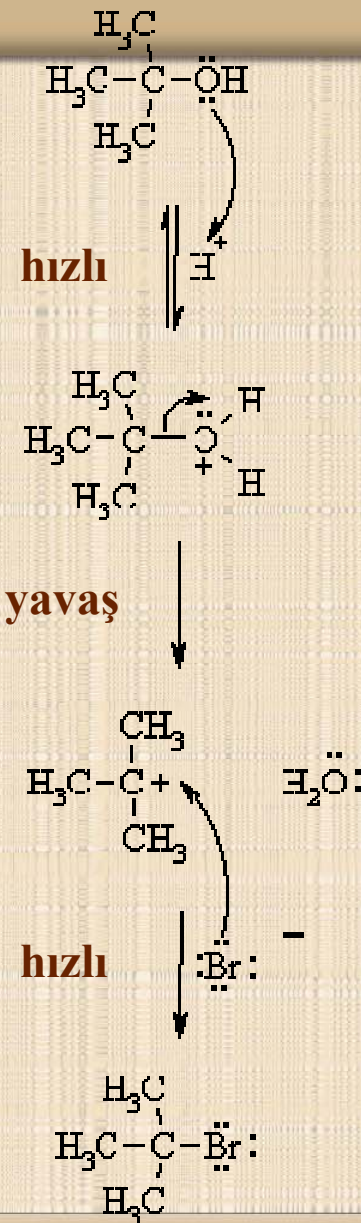




m-metoksibenzilalkol

m-metoksibenzilbromür

Mekanizma;

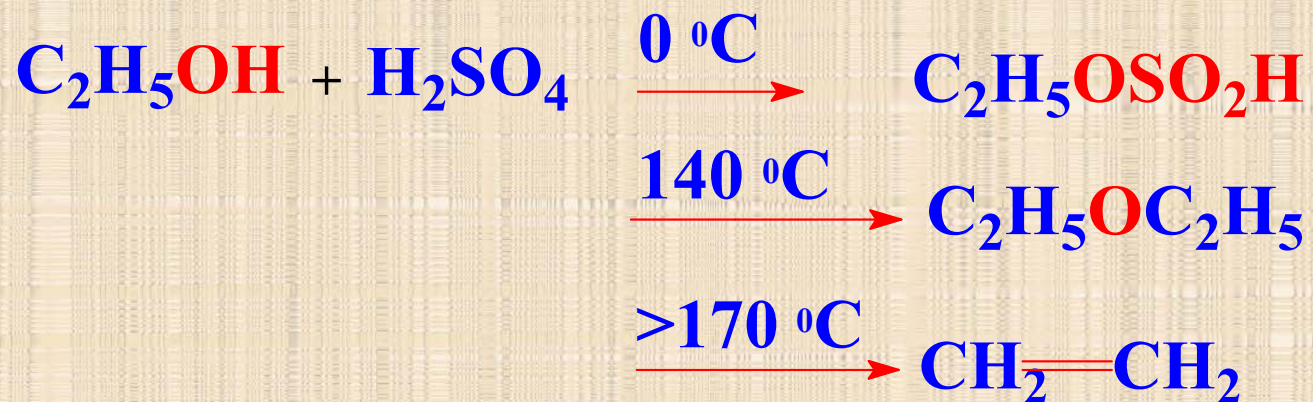


LUCAS TESTİ:

- Primer, sekonder ve tersiyer alkollerin birbirlerinden ayırımı için, **hidrojen klorürle** reaksiyon hızlarına dayanan kalitatif bir test geliştirilmiştir (Lucas testi).
- Çok hızlı reaksiyon veren tersiyer alkollerle hemen bir bulanıklık olur; sekonder alkollerle başlangıçta berrak çözelti oluşur fakat 5 dakika içinde bulanıklık ve faz ayrılması görülür; güç reaksiyon veren primer alkollerin ise çözeltileri saatlerce berrak kalır.

4. Alkollerin sülfürik asit ile reaksiyonu

- Alkoller, oksijenli inorganik asitlerle (H_2SO_4) su çıkışı ile alkil **ester**leri oluştururlar.
- Yüksek sıcaklıkta 2 mol alkol reaksiyona girerek **eter** oluşturur.
- Sıcaklık daha da yükselirse bir eliminasyon reaksiyonu sonucu **alken**ler oluşur.

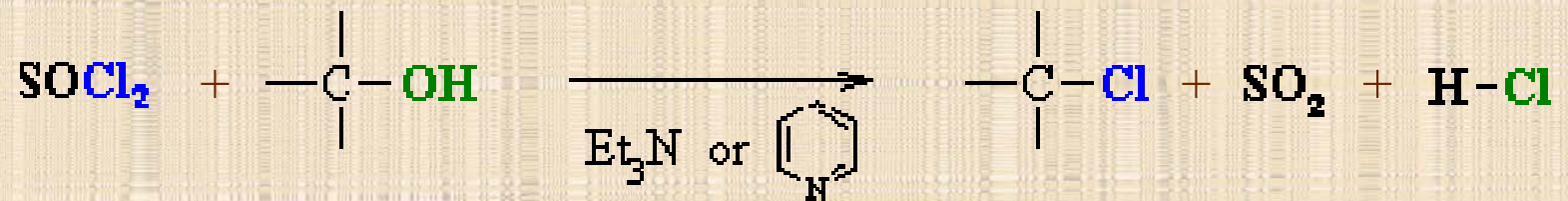


5. Alkollerin inorganik asit halojenürleri ile reaksiyonu

- Primer alkollerle fosfor tribromür 0° de alkil bromür oluşturur.
- Piridin karşısında bütün fosforlu halojen bileşikleri ile bütün alkoller alkil halojenür yaparlar.



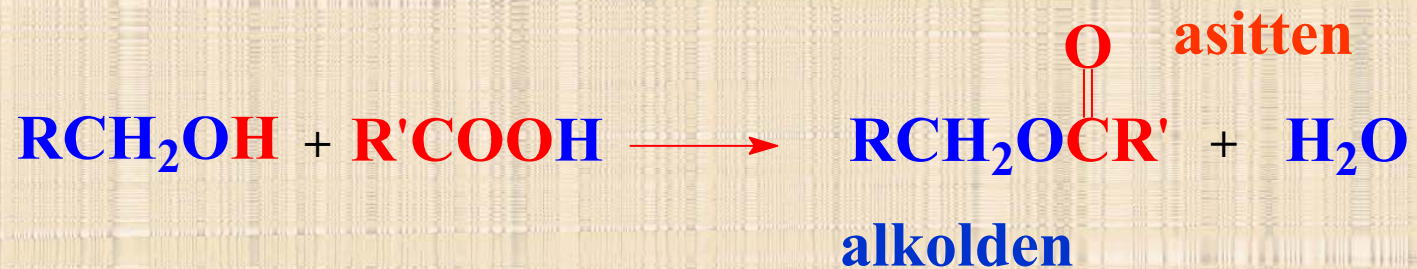
- Kükürtlü halojen bileşiklerinden tiyonil klorür ile reaksiyona girerek alkil klorürleri verir.



- Halojenleme amacıyla tiyonil klorür (SOCl_2), fosfor pentaklorür (PCl_5), fosfor tribromür (PBr_3) kullanılan diğer reaktiflerdir.

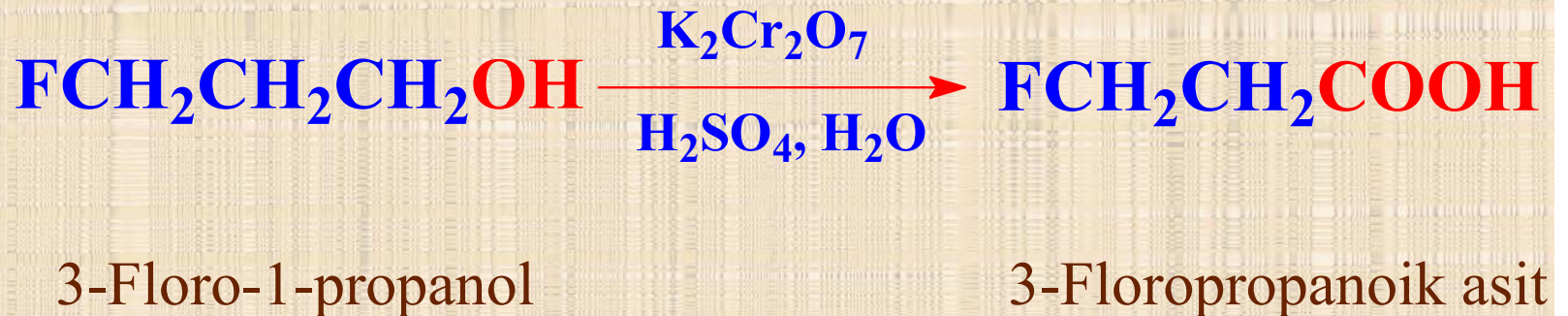
6. Alkollerin organik asitler ile reaksiyonu

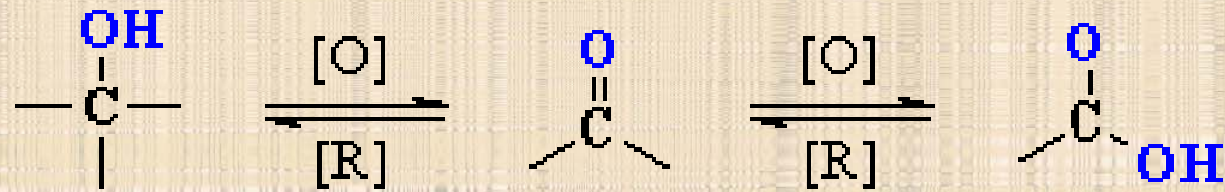
- Alkoller, organik asitlerle esterleri oluştururlar. Genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve p-toluensulfonik asit gibi katalizörler karşısında, sıcakta çalışılır.



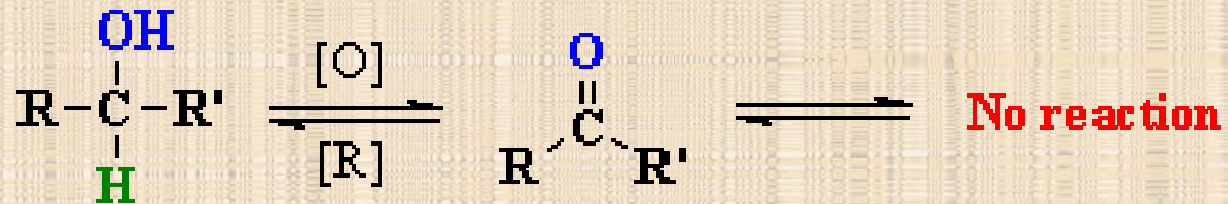
7. Alkollerin oksidasyonu

- Primer alkollerden **aldehitler** -ve daha ileri oksidasyon (yükseltgenme) aşamasında **karboksilli asitler**-, sekonder alkollerden ise **ketonlar** oluşur.

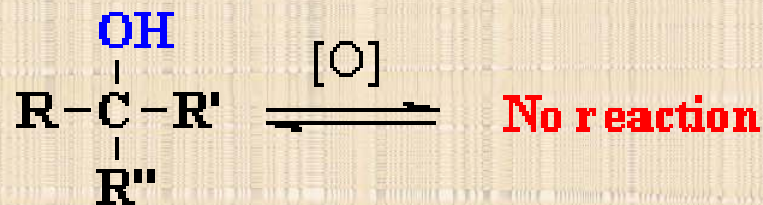




Aldehit veya keton

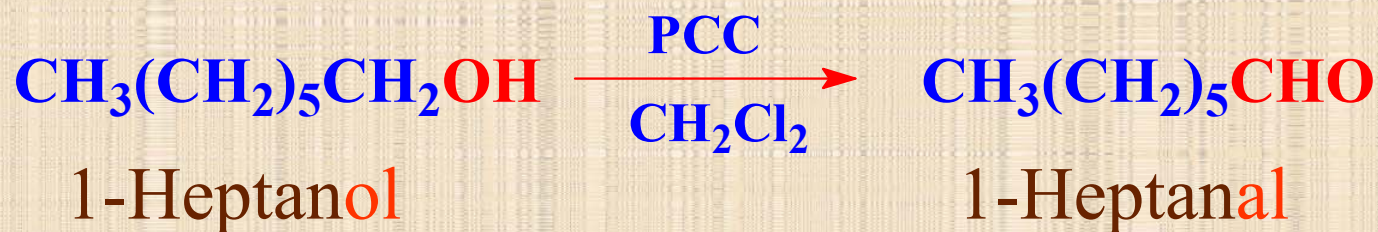


Sekonder alkol



- Tersiyer alkoller okside olmazlar. Zorlayıcı şartlarda parçalanırlar.

- Cr(VI) türlerinin susuz çözeltilerde yükseltgen olarak kullanıldıkları koşullarda, primer alkoller iyi verimle **aldehit**lere yükseltgenirler.

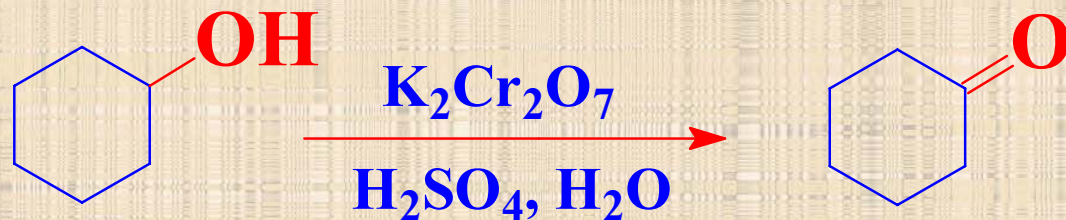


PCC: Piridinyumklorokromat

PDC: Piridinyumdikromat

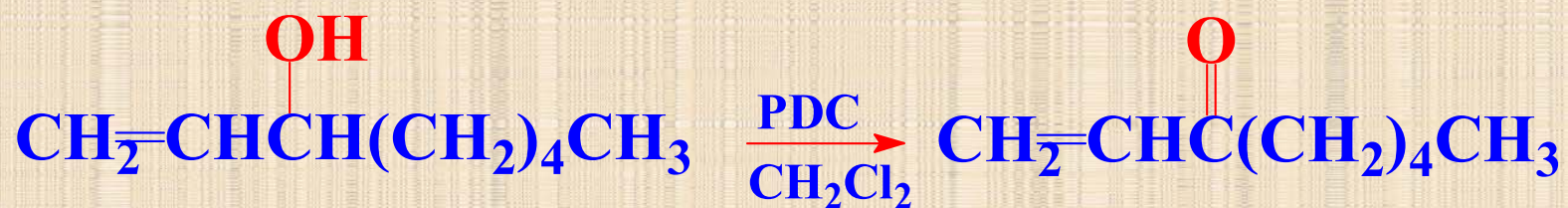
- Sekonder alkoller primer alkolleri yükseltgeyen reaktiflerle (KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PDC, PCC) ketonlara yükseltgenirler.





Sikloheksanol

Sikloheksanon



1-Okten-3-ol

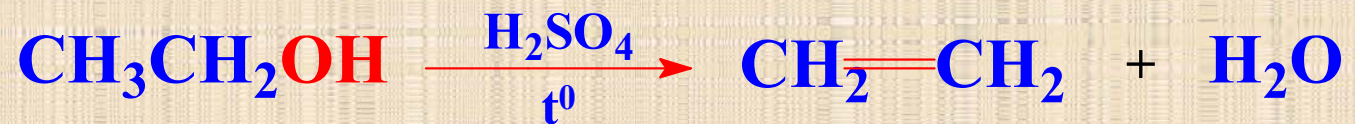
1-Okten-3-on

- Sarhoş sürücülerin belirlenmesinde kullanılan analizörlerin bir türünde kişinin nefesindeki alkol bir **krom reaktifi** ile tepkimeye sokularak, gözlenebilen bir değişime uğratılır. **Krom** bileşiğindeki **turuncu**dan **yeşile** olan bir renk değişimi, alkol miktarının belirlenmesi için kullanılır.



8. Asit Katalizli Dehidrasyon

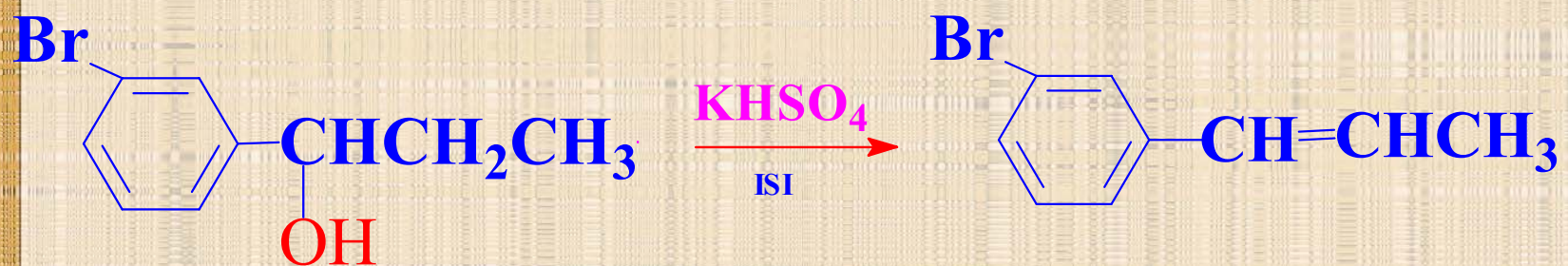
- Alkoller, dehidratan ajanlar karşısında intramoleküler (molekül içinden) su eliminasyonu ile **alkenlere**;



veya iki molekülden bir molekül su eliminasyonu ile **eterlere** dönüşebilirler.

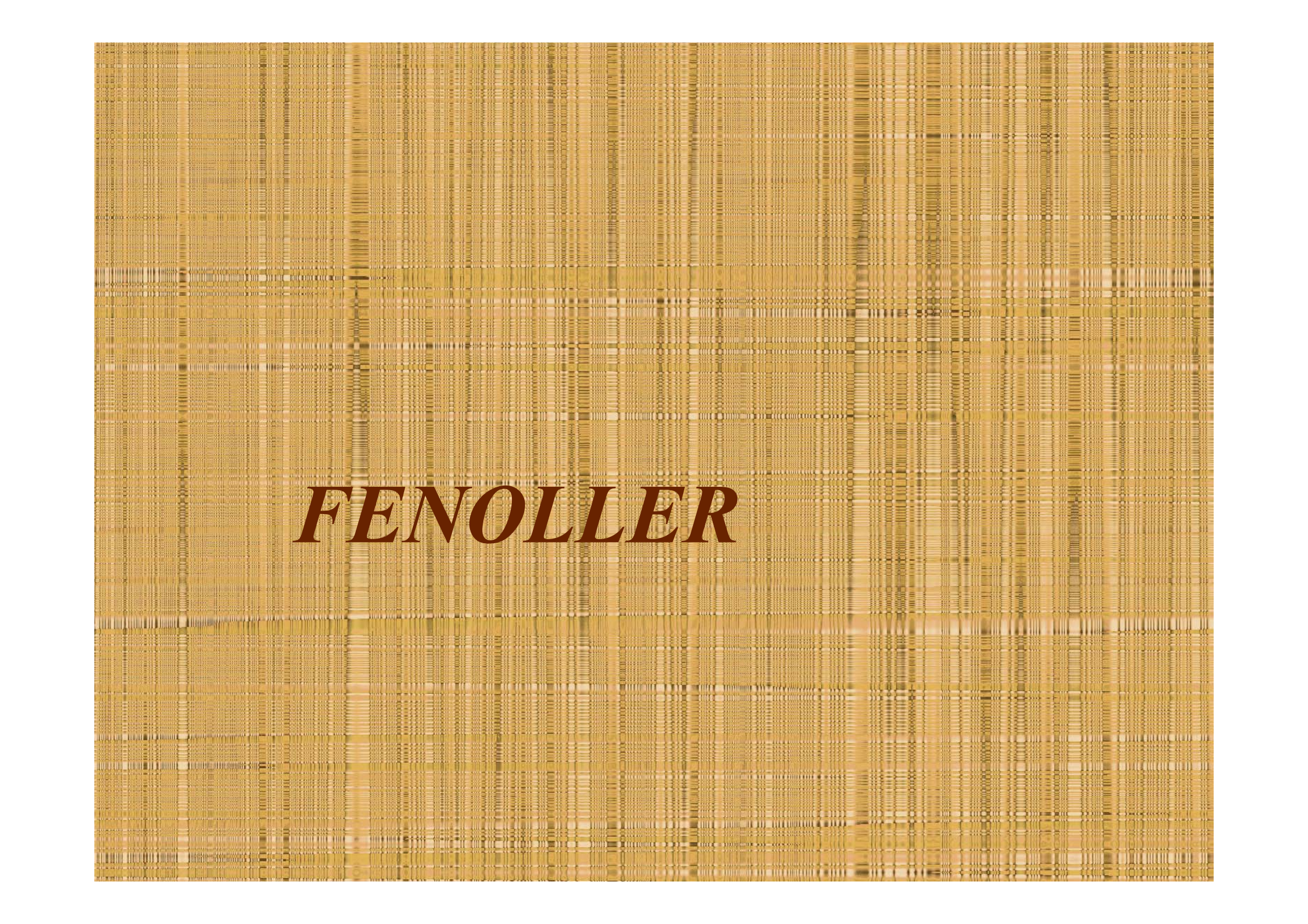


- Dehidratasyonla alkenlere dönüşme, **tersiyer** alkollerde **kolay** olup, **primer** alkollerde ise **zordur**.



1-(*m*-bromofenil)-1-propen

1-(*m*-bromofenil)-1-propanol



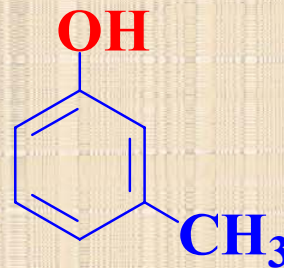
FENOLLER

İSİMLENDİRİLMELERİ

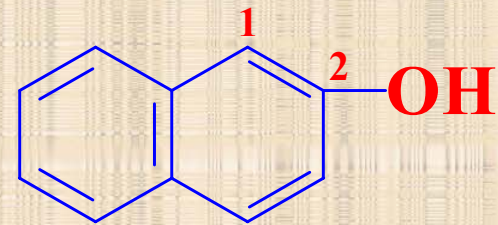
- *Fenoller*, benzen halkasına doğrudan hidroksil grubu bulunduran bileşiklerdir. Aynı şekilde bir tane hidroksil içeren diğer aromatik bileşikler de, halkanın ismine **ol** eklenerek isimlendirilebilir.



Fenol



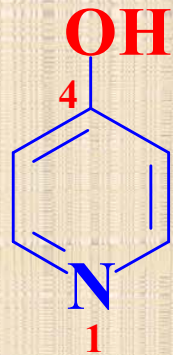
***m*-Krezol**



β-Naftol

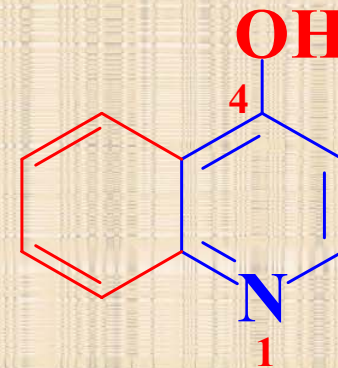
2-Hidroksinaftalen

- Ancak genellikle basit yapılı fenollerin dışında, fenol grubuna göre isimlendirme yapılmaz; fenol grubu sübstitüent olarak ana yapının isminin önünde **hidroksi** öneki ile belirtilir.



4-Piridinol

4-Hidroksipiridin



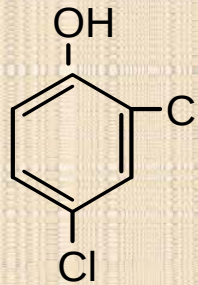
4-Kinolinol

4-Hidroksikinolin

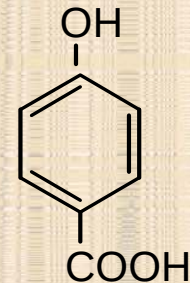
- Molekölde **aldehit**, **asit** vb. öncelikli gruplar olması halinde ise, isimlendirme bu gruplara göre yapılır.



p-Aminofenol
4-Aminofenol



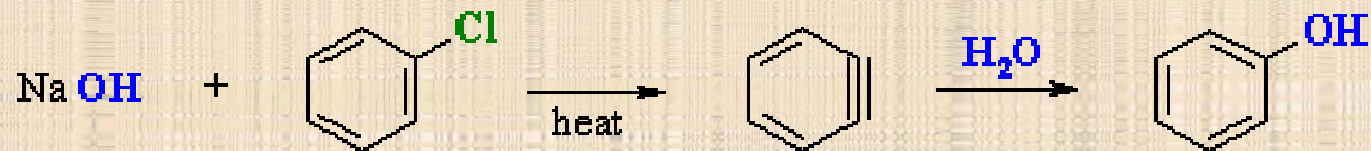
2,4-Diklorofenol



p-Hidroksibenzoik asit
4-Hidroksibenzoik asit

FENOLLERİN ELDE EDİLİŞİ

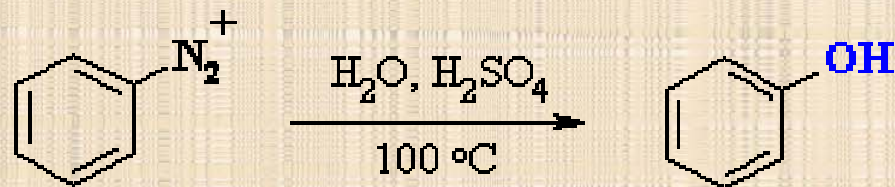
Klorobenzen

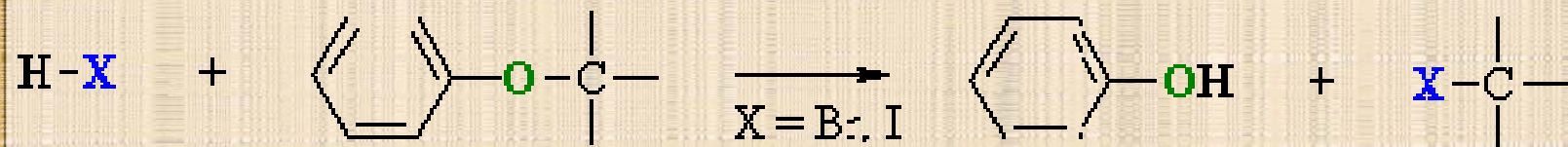


Benzen sülfonik asit



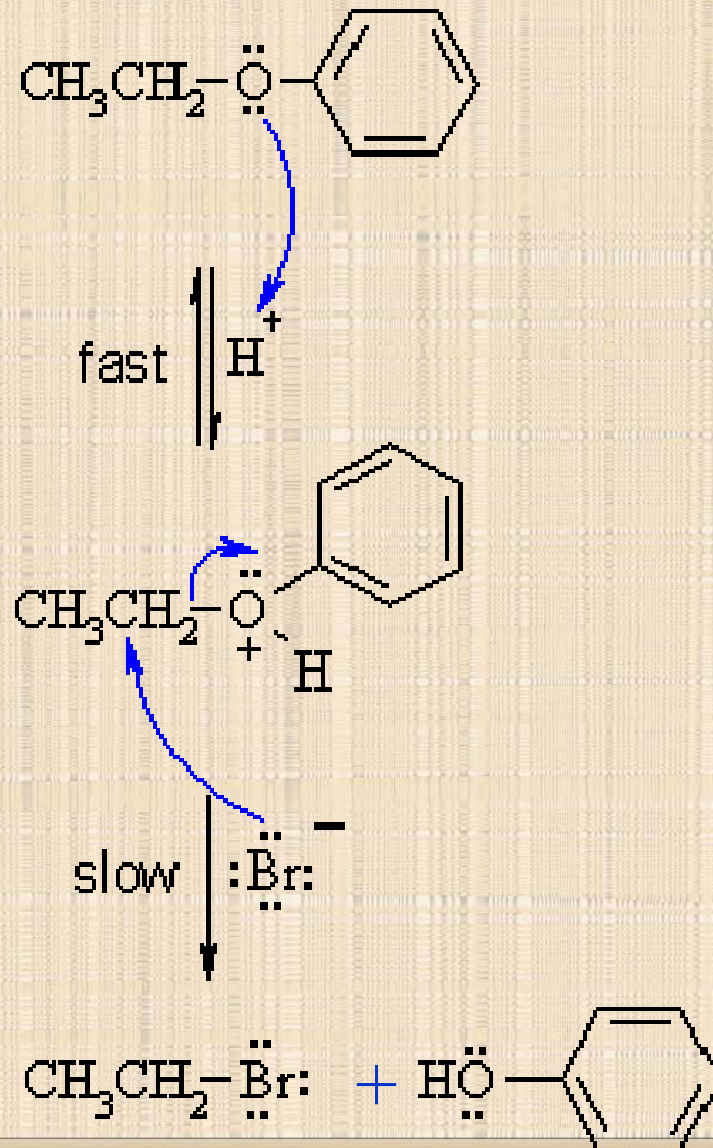
Aril diazonyum tuzları





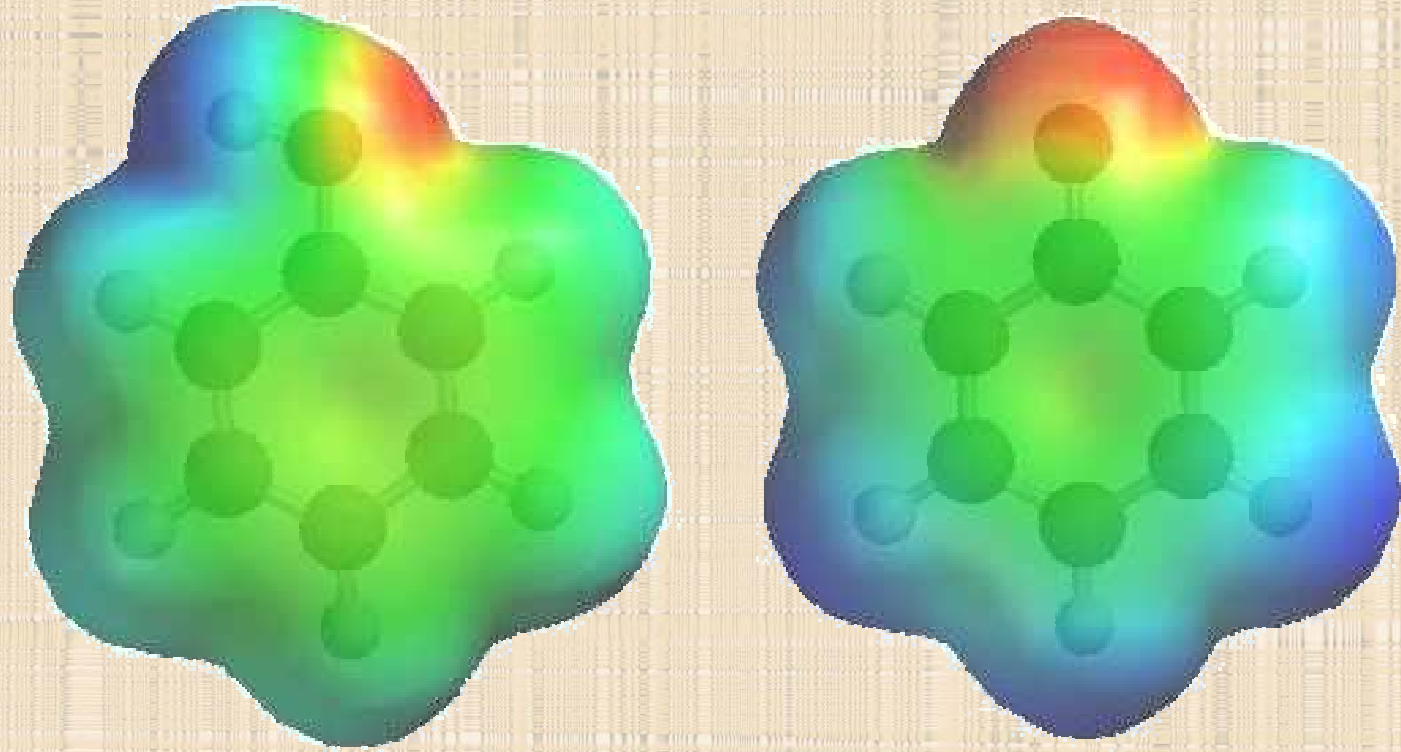
- Aril eterlerin **HI** veya **HBr** varlığında parçalanması sonucu alkil halojenür ve **fenol** elde edilir.

Mekanizması;



FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

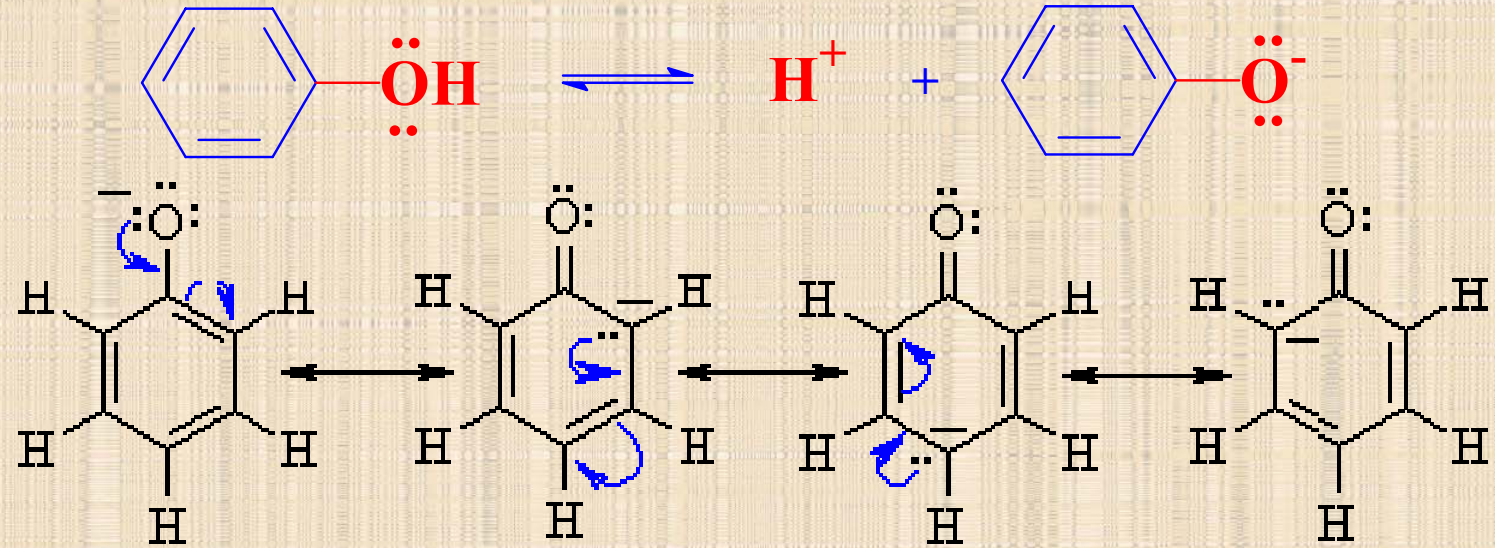
Fenolün ve fenolatın **elektrostatik potansiyel** haritaları



- **Kırmızı:** Yüksek elektron yoğunluğunu
- **Mavi:** Düşük elektron yoğunluğunu

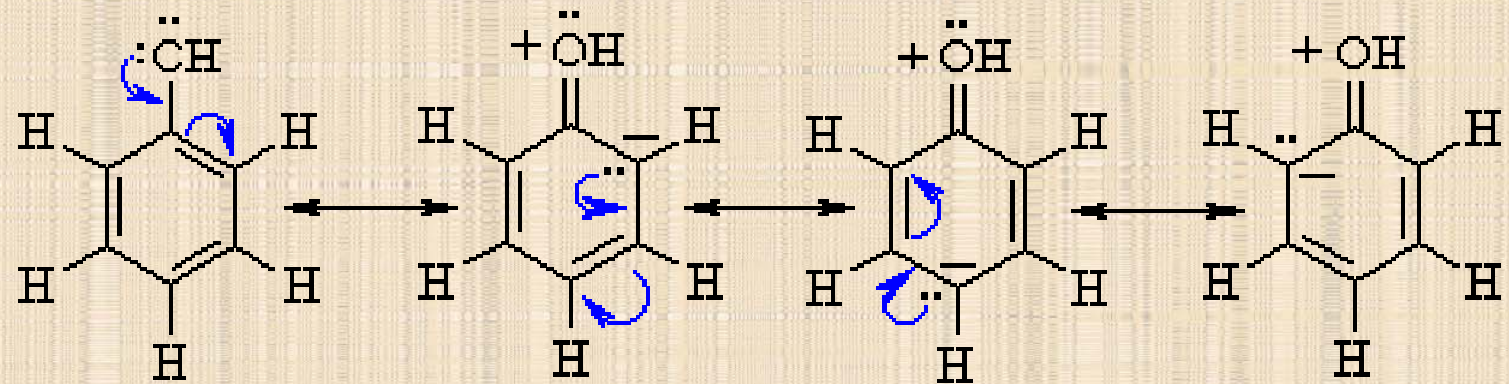
Fenollerin Asit Olarak Davranışı

Fenolün iyonlaşması **fenoksit** iyonunu verir.

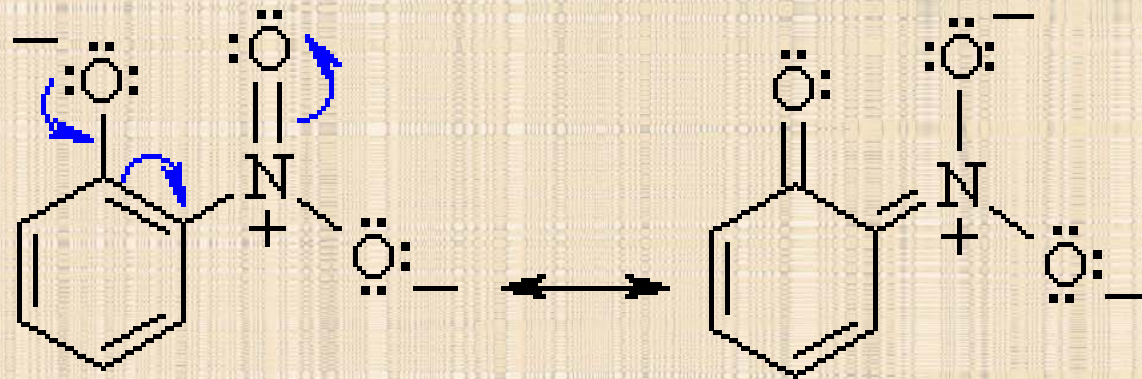


Negatif yükün delokalizasyonu **fenoksit** iyonunu kararlı kılar ve iyonlaşma dengesinin sağa kaymasına, böylece fenoksit iyonu oluşumunun artmasına sebep olur.

Fenoller **alkollerden** daha **çok**
karboksilli asitlerden daha **az** asidiktirler.

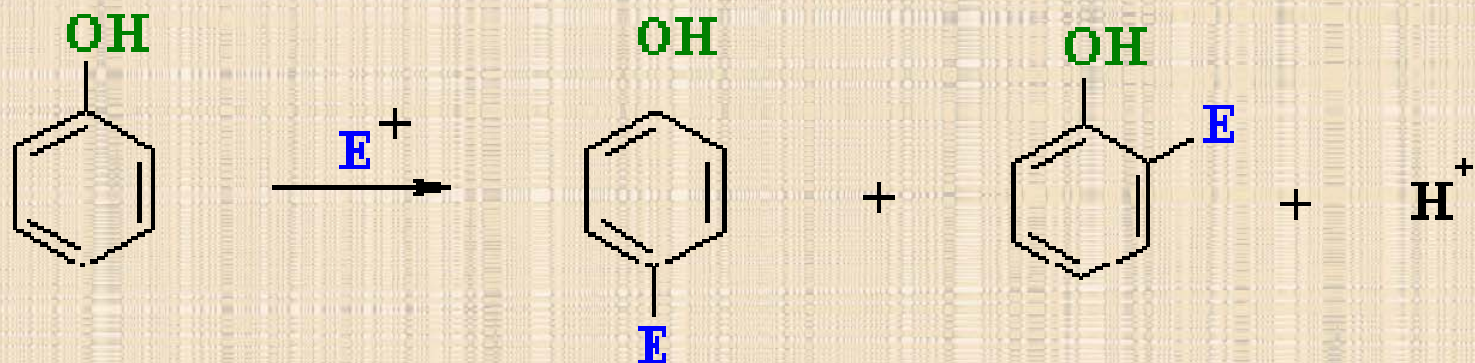


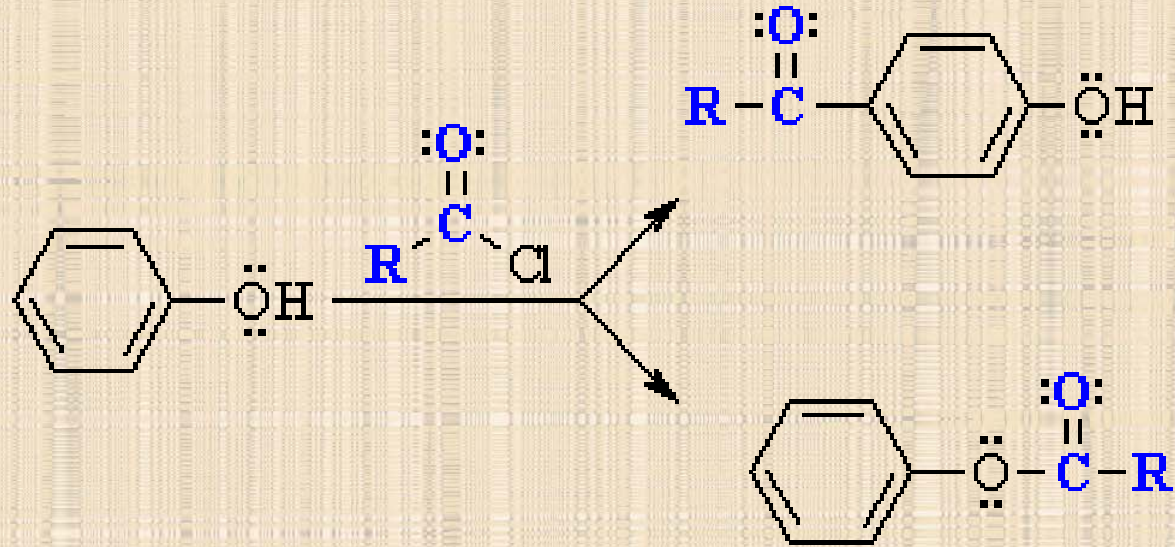
- o-Nitrofenoksit iyonundaki elektron delokalizasyonu



Nitro grubu kuvvetli elektronegatif özelliğinden dolayı; negatif yükün bir kısmını kendi oksijenleri üzerine alarak fenoksit iyonunu çok daha karalı kılar.

- Elektrofilik aromatik sübstitysyon;

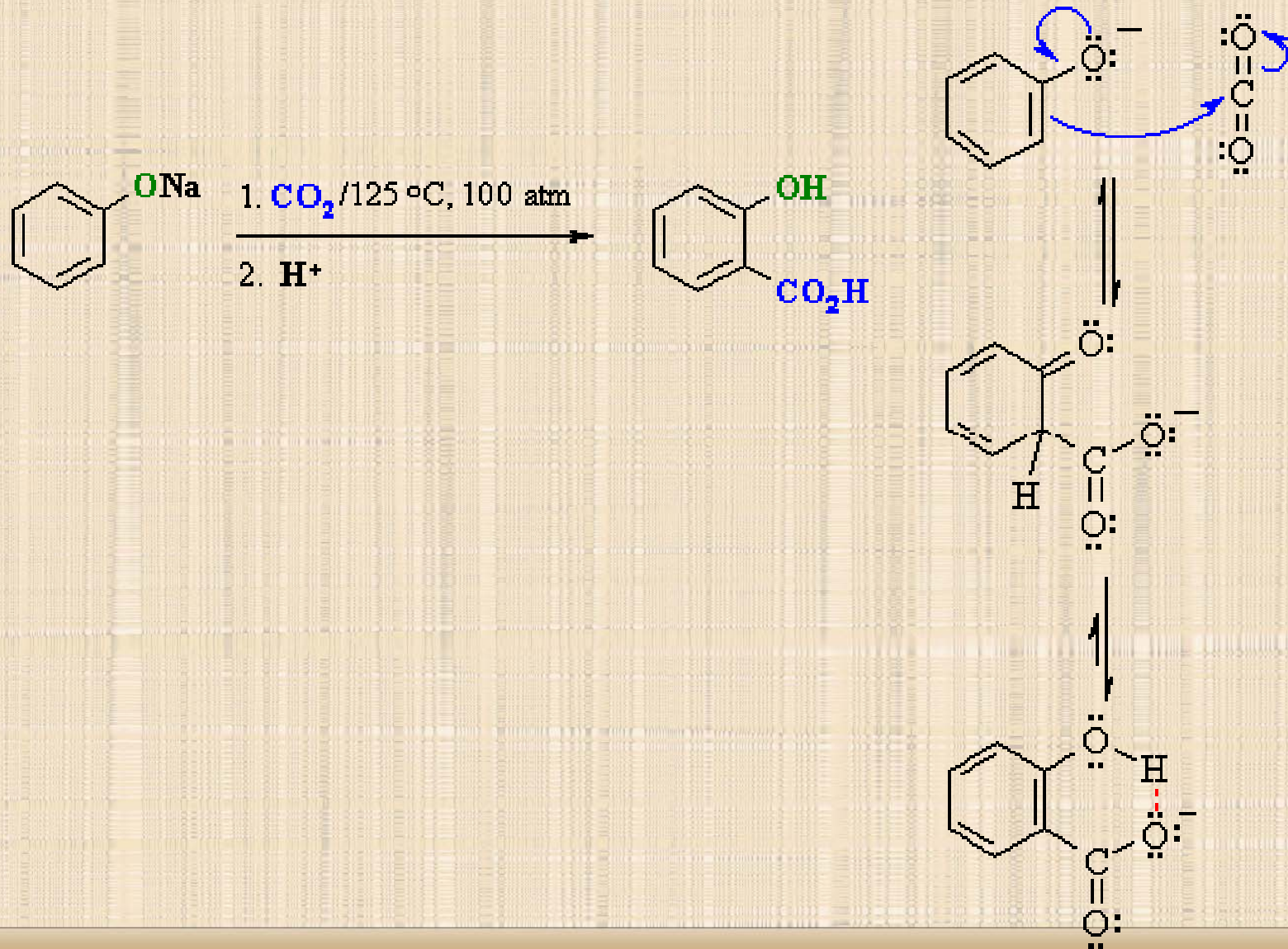




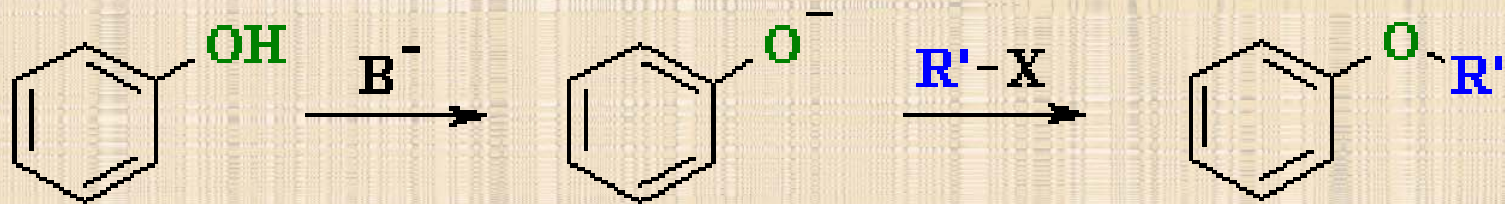
C-açılasyonu: Elektrofilik aromatik sübstitüsyon
(Friedel-Craft Reaksiyonu-AlCl₃)

O-açılasyonu: Nükleofilik açıl sübstitüsyon
(Esterleştirme)

Kolbe-Schmitt Reaksiyonu



- Fenolün NaCO_3 ile muamelesi ile **fenoksit** bileşiği hazırlanır ve alkil halojenürle reaksiyonu sonucunda **aril eterler** elde edilir.

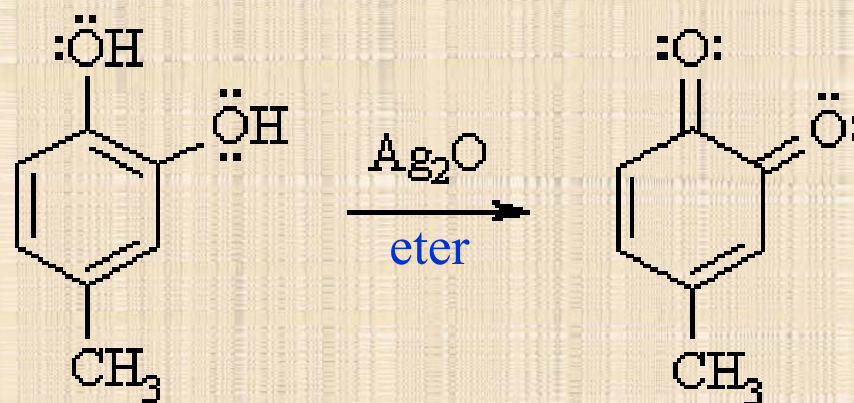
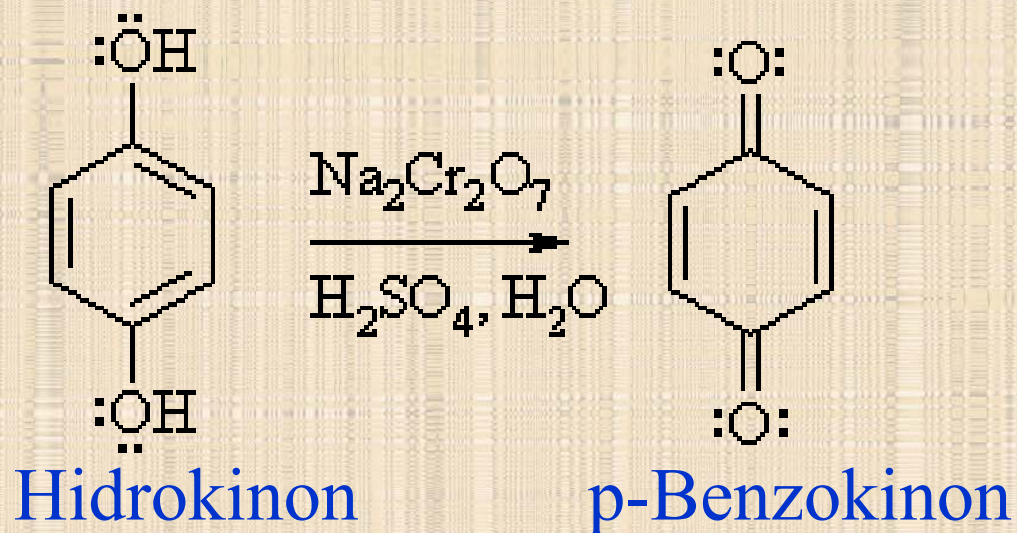


Fenol

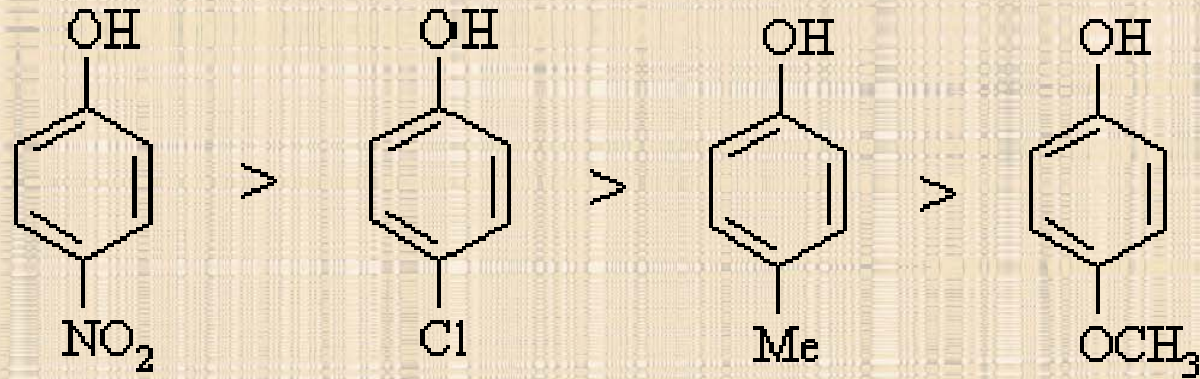
Fenil propil eter

Fenollerin Oksidasyonu

- Sodyumkromat ve gümüşoksit ile oksidasyonu



- Aşağıdaki bileşiklerin asitlik sıralaması;

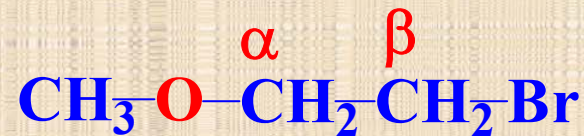


Fenol ve krezollerin *antiseptik* özellikleri vardır ve seyreltik sulu çözeltileri evlerde dezenfektanlar olarak kullanılırlar. Fenol ayrıca *aspirinin* hammaddesidir.

ETERLER

İsimlendirilmeleri

- Geleneksel sistemde eterlerin isimlendirilmeleri, molekülde bulunan radikallerin isimlerinin sonuna **eter** kelimesi getirilerek yapılır.



β-bromo etil metil eter

- Simetrik eterlerde radikal ismi tekrarlanmaz, isminin başına **di** öneki konabilir; fakat bu ekin kullanılması zorunlu değildir.



Metil etil eter



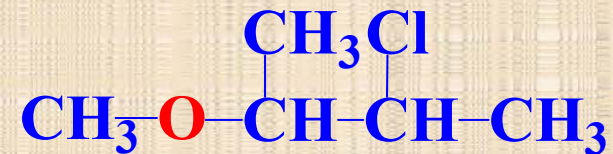
Dietil eter

Etil eter

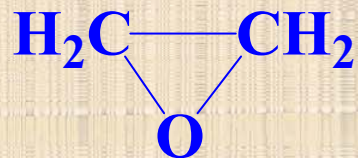
Bu radikaller birbirinin aynı (**simetrik eter**) veya farklı (**asimetrik eter**) olabilir.

- **IUPAC** sisteminde ise isimlendirmeye esas olarak radikallerden büyük olanı alınıp, bu grup hidrokarbon gibi veya başka fonksiyonel grup taşıyorsa taşıdığı fonksiyonel gruba göre isimlendirilir; bu ismin başına, bağlanma konumu da belirtilerek küçük grubun oksijenle oluşturduğu kısmın ismi (**alkoksi** veya **fenoksi**) ilave edilir.

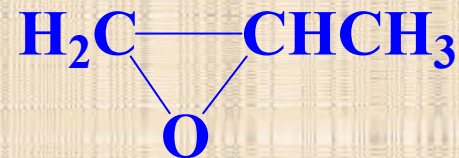
2-**metoksi**-3-**kloro** bütan



- Basit yapıdaki siklik eterler, oksijen köprüsü ile bağlanmış divalan radikalın ismine **oksit** kelimesi eklenerek isimlendirilirler; karmaşık yapıdaki siklik eterlerin ise heterosiklik halka sistemi olarak özel isimleri vardır.

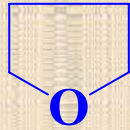


Etilen oksit

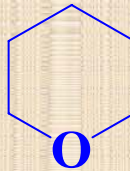


Propilen oksit

- Bazı aromatik ve siklik eterler için sistematik isimlendirme yapılmaz; kendi özel isimleri kullanılır.



Tetrahydrofuran



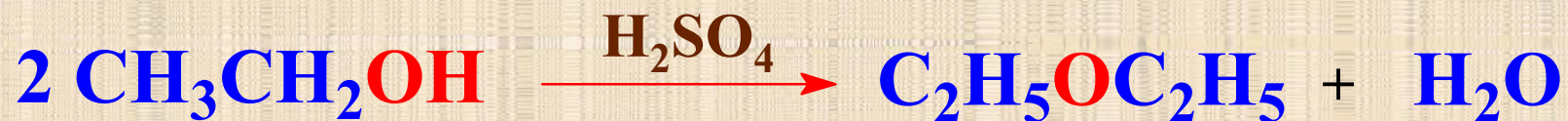
Tetrahydropiran

- Eterler, iki radikalın bir oksijen köprüsü ile bağlanarak meydana getirdiği **R-O-R** yapısındaki bileşiklerdir.
- Gruplardan bir tanesi veya her ikisi alifatik, sikloalifatik, aromatik veya heterosiklik yapıda olabileceği, oksijen köprüsü bir halka içinde de bulunabilir (**siklik eter**); bu son grup, oksijenli heterosiklik halka sistemlerini oluşturur.

- Grubun ilk üyesi **dietil eter** veya yaygın söylenişle eter ve diğer bazı alifatik ve siklik eterler, çok kullanılan organik çözücülerdir. Eter ayrıca 1846'dan bu yana **genel anestezi** olarak da kullanılmaktadır.

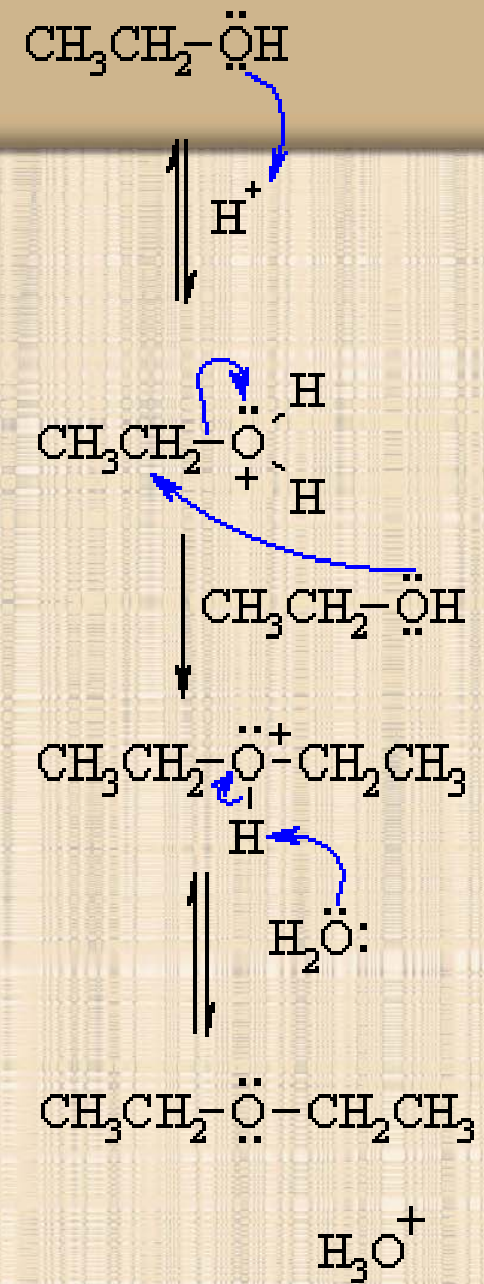
Elde Edilişleri

1. Alkollerin sıvı fazda dehidratasyonu genellikle sülfürik asit katalizörlüğünde yapılır.

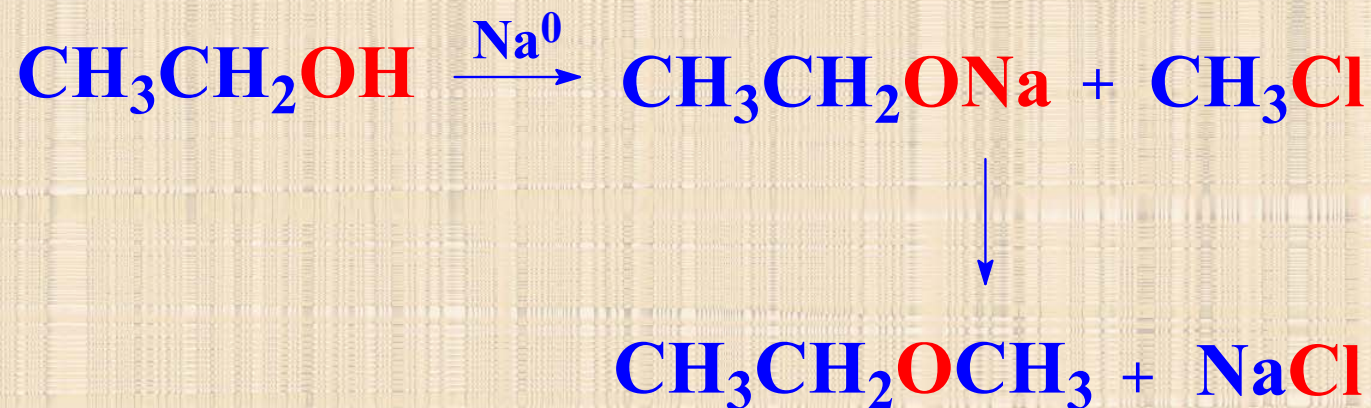


Genellikle **primer alkoller** kullanılır. Çünkü sekonder ve tersiyer alkoller aynı reaksiyon şartları altında **alkenleri** verir.

Mekanizması;



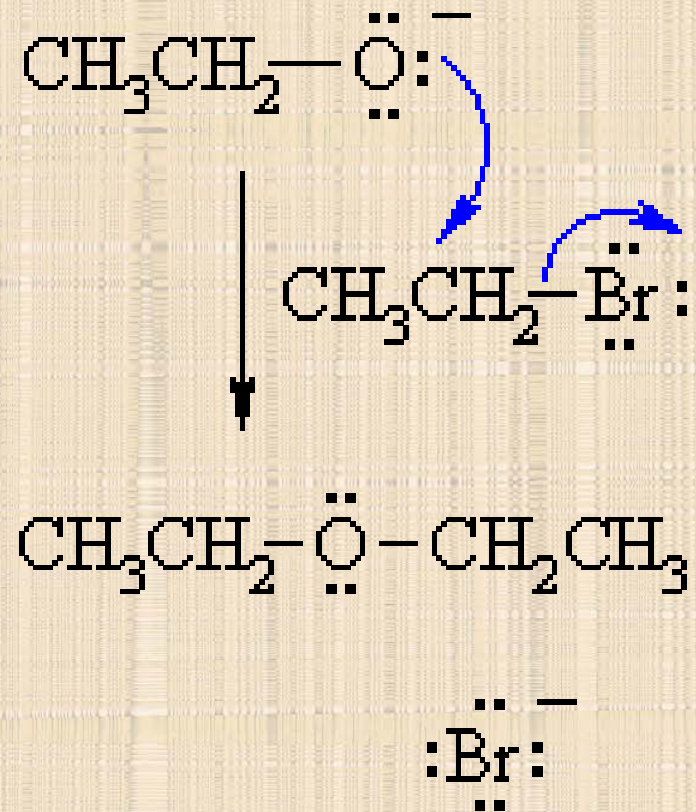
2. **Williamson eter sentezi:** Eterlerin eldesinde çok uygulanan bir yöntem, alkol ve fenollerin alkillenme veya arillenmeleridir. Bu amaçla çoğunlukla alkil veya aril halojenürler kullanılır.





Dietil eter

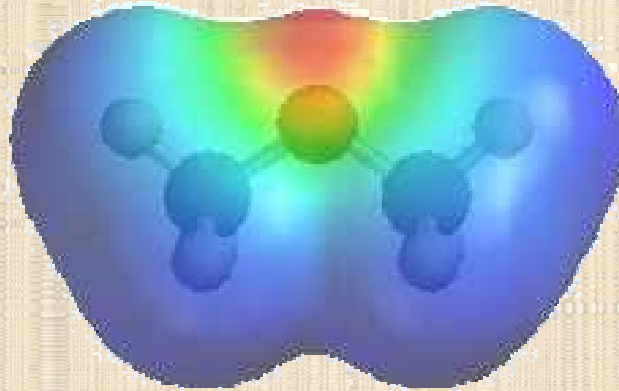
Mekanizması;



Fiziksel Özellikleri

- Eterlerin çoğu, özel **hoş** kokuda maddelerdir.
- Alifatik eterlerin **yoğunluğu** genellikle suyunkinden azdır.
- Kaynama dereceleri molekülün büyüklüğü ile orantılı olarak artar. Hidrojen bağı yapmakta kullanılabilecek **hidrojen içermediklerinden**, alifatik eterlerin kaynama dereceleri aynı sayıda karbon içeren alkanlarınkı ile hemen hemen aynıdır.
- Organik çözücülerde çözünürler; oksijen üzerindeki ortaklaşmamış elektronlar çiftleri nedeni ile suyla da etkileşip, çözünebilirler; sudaki çözünürlükleri aynı sayıda karbon içeren alkollerinkı kadardır.

- Dimetileterin bir **elektrostatik potansiyel** haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Eterin oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Eter oksijen atomları **Lewis bazlarıdır.**

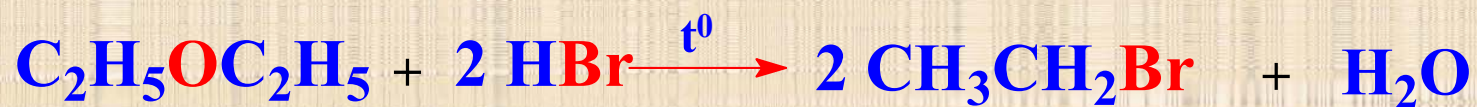
- Eterlerin en önemli reaksiyonu **HI** ya da **HBr** gibi güçlü asitlerle bölünmeleridir.
- Alkol **-OH** fonksiyonel grubu gibi, **-OR** fonksiyonel grubu da zayıf bir ayrılan gruptur ve sübstitüsyon meydana gelmeden önce daha iyi ayrılabilen gruba dönüştürmek gerekir.
- Molekülde bulunan gruplar arasında, oksijenin sp^3 hibrit orbitalleri arasındaki açı nedeniyle 110° civarında açı bulunur.

Kimyasal Özellikleri

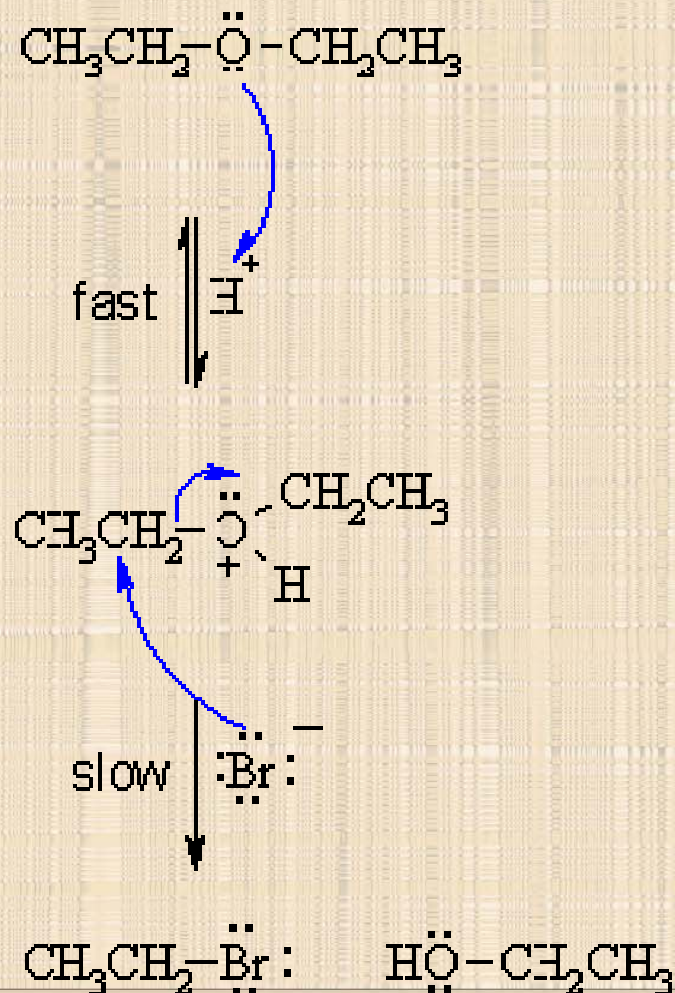
- Eterler -bazı siklik eterler hariç- kimyasal reaksiyonlara karşı, alkanlardan sonra en **dayanıklı** bileşiklerdir.
- Bu nedenle bazı kimyasal işlemler esnasında alkol ya da fenol grupları, bu işlemlerden etkilenmemeleri için eter oluşturularak **korunmaya** alınır; söz konusu işlemler bitince eter bağı açılarak grup serbest hale getirilir.

1. Dialkil eterlerin **HI** ve **HBr** ile verdikleri **okzonyum tuzları**, sıcakta kolaylıkla parçalanır; halojenür iyonları ile nükleofilik sübstitüsyon olur, ve **alkil halojenürler** oluşur.

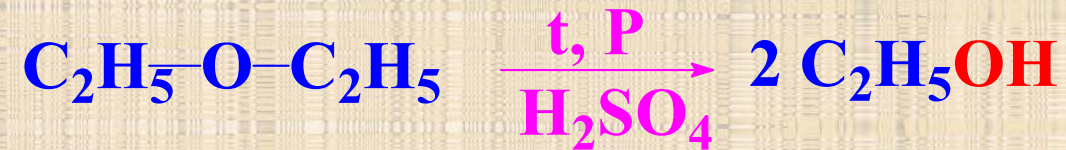
Eter Bölünmesi



Eter soğuk derişik HI ile etkileştirildiğinde ise;



2. Eterler derişik sülfürik asit, fosfor pentaklorür ve alüminyum klorürle ısıtıldıklarında da eter bağı açılır.



3. Eterler, fosfor pentaoksit karşısında ısıtıldıklarında, alkol eliminasyonu ile alken yapısında bileşiklere dönüşürler.

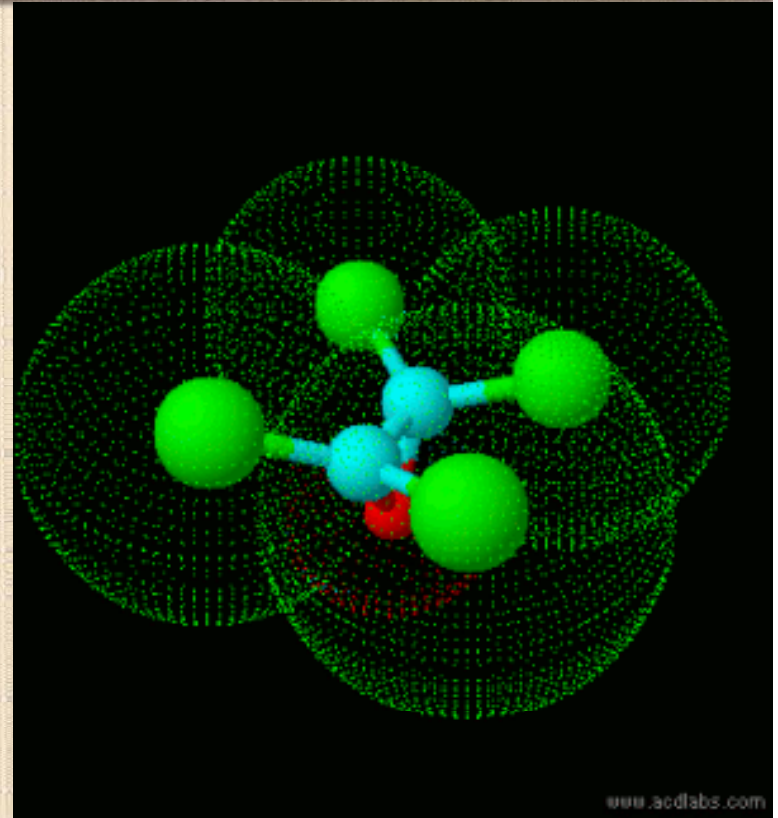


4. Eterler redüktörlerden etkilenmezler. Buna karşılık oksidasyona oldukça hassastırlar. Havada otooksidasyon sonucu radikalik bir mekanizma ile **hidroperoksit** ve **peroksit** oluştururlar.

Bu bileşikler **patlayıcı** özellikte olup içerisinde peroksit oluşmuş eterler ısıtıldıklarında tehlikeli kazalar ortaya çıkar.

Epoksitler

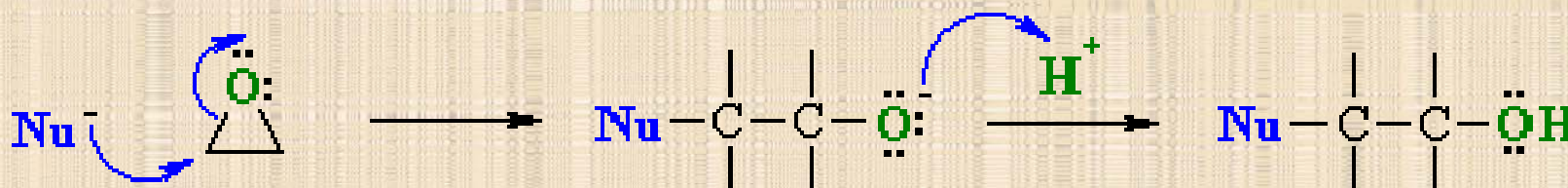
- Epoksitler üç üyeli halkalı eterlerdir ve genellikle kararlı olmayan bileşiklerdir.



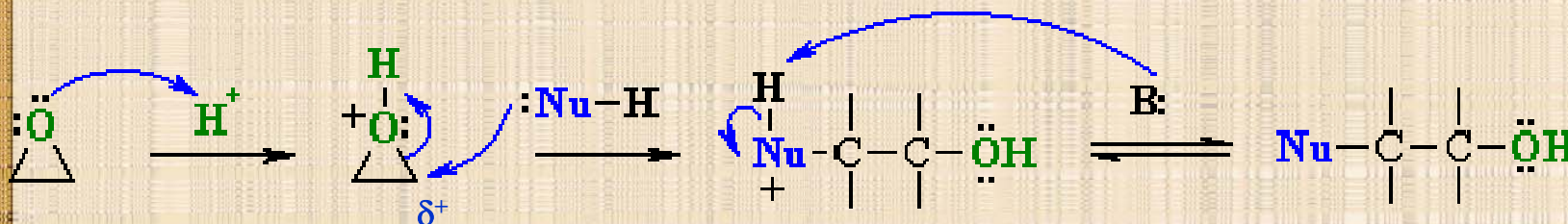
Etilen oksit

- Siklik bir eter olan **etilen oksidin** (oksiran), bazı temel kimyasal maddelerin elde edilmelerinde kullanılan önemli reaksiyonları aşağıda şematize edilmiştir.

Güçlü nükleofiller; RMgX , RLi gibi



Zayıf nükleofiller; H_2O , ROH , RNH_2



TİYOLLER

- Alkollerin kükürt benzeri -SH fonksiyonel grubunu içerirler ve **tiyoller** olarak bilinirler.
- Bir tiyolün yaygın adı “civa yakalayıcı” anlamında olan **merkaptan**dır.
- **IUPAC** sistemine göre -SH grubunun bağlı olduğu alkanın adının sonuna **tiyol** sözcüğü eklenerek isimlendirme yapılır.



Metan**tiyol**

(Metil **merkaptan**)



Etan**tiyol**

(Etil **merkaptan**)



1-propan**tiyol**

(Propil **merkaptan**)

- İsimlendirme başka gruba göre yapıldığında **merkpto** öneki kullanılır.



Merkptoasetik asit

- Tiyollerdeki **R** grubu yerine aromatik halka olması durumunda bileşik **tiyofenol** olarak adlandırılır.



- Tiyoller kötü kokulu ve zehirli bileşiklerdir.
- Kokusuz olan doğal gaz (metan) -gaz kaçağının uyarıcısı olması için- az miktarlarda **tiyoller** ilave edilir.
- Civa zehirlenmelerinde *dimerkaprol* denen bir tiyol kullanılır.

Dimerkaprol



Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

- Metantiyol (gaz) dışındaki tiyoller renksiz, kötü kokulu, ucucu sıvılardır.
- Tiyollerin su ile *hidrojen bağı oluşturmamaları* suda çözünürlüğünün karşılık gelen alkollere göre daha *az* olmasına neden olmaktadır.
- Asitlikleri *alkollerden* daha *fazladır*. Bunun nedeni S-H bağının O-H bağından daha zayıf ve bağ uzunluğunun daha uzun olmasıdır.

- Tiyoollerin kaynama noktaları karşılık gelen alkollerden daha **düşüktür**. Bunun nedeni oksijenden daha az elektronegatif olan kükürtün **hidrojen bağı** oluşturmaları daha **zor** olduğundandır.

Kaynaklar

- **Organik Kimya** Robert C. Atkins, Francis A.Carey – **Çeviri Editörü:** Gürol OKAY, Yılmaz YILDIRIR
- **Organik Kimya** Graham SOLOMONS, Craig Fryhle- **Çeviri Editörü:** Gürol OKAY, Yılmaz YILDIRIR
- **Organic Chemistry** John McMurry
- **Organic Chemistry Structure and Function** K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore