

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 radikalın ismine **alkol** kelimesi eklenerek yapılır.

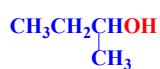


n-butil **alkol**

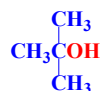


İzobutil **alkol**

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

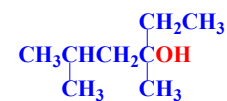


sek-butil **alkol**



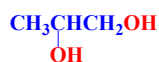
ter-butil **alkol**

- Geleneksel sistemde büyük ve karmaşık molekülü 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

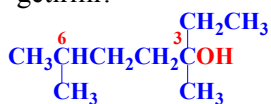
- Geleneksel sistemde dioller, oluştukları divalan radikal ismine glikol kelimesi eklenerek isimlendirilirler, poliollerin bu sistemle isimlendirilmeleri yapılmaz.



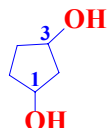
Propilen glikol

- 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)

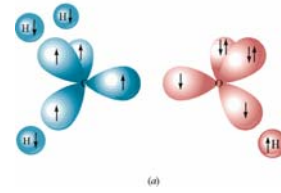


tersiyerbutilbromür
Üçüncül (tersiyer)

- Hidroksi grubunun bağlı olduğu karbondan 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

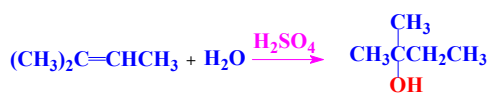
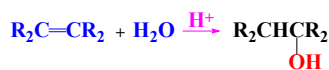
- Odunun kuru distilasyonundan asetik asit, aseton vb. bileşiklerin yanı sıra, metanol de elde edilebilir. Metanol çok zehirlidir, çok az bir miktarda içilmesi bile körlüğe, hatta ölüme sebep olur. Günümüzde sanayide kullanılan metanolün çoğunluğu, petrokimya tesislerinde doğal gazdan elde edilir.
-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

- 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.

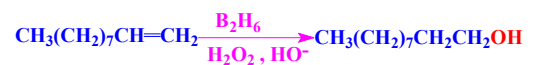
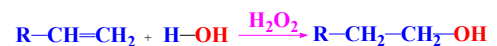
ALKOLLERİN ELDE EDİLİŞİ

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.



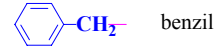
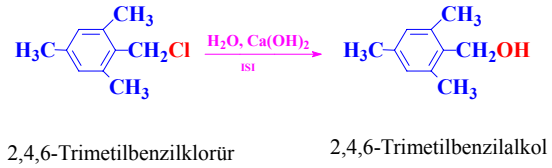
2. Alkil halojenürlerin hidrolizi:

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.



3. Aldehit ve ketonların redüksiyonu

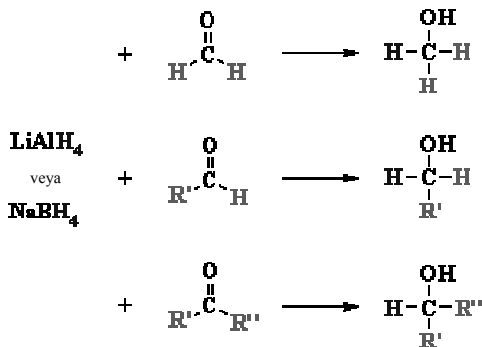
Aldehitlerin redüksiyonu (indirgenmesi) ile primer alkoller, ketonların redüksiyonu ile sekonder alkoller elde edilir.



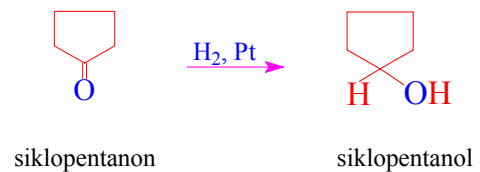
- İndirgenme karbon-hidrojen bağlarının sayısındaki artış ve/veya karbon-oksijen bağlarındaki azalışa karşılık gelir.



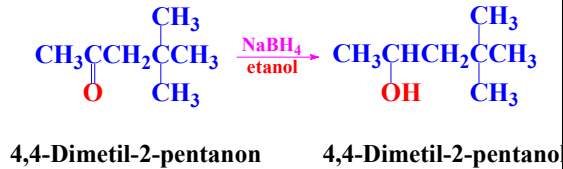
- Tersine, karbonun yükseltgenmesi karbon-oksijen bağlarının artması ve/veya karbon-hidrojen bağlarının azalmasına karşılık gelir.



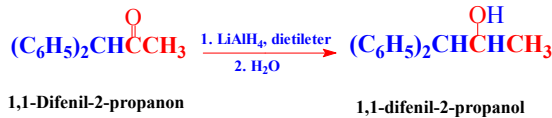
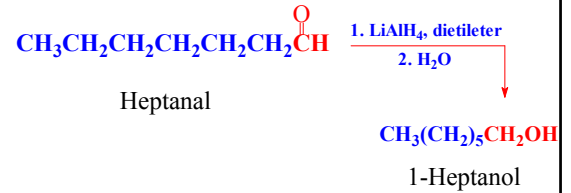
- Reaksiyon katalitik hidrojenasyonla platinyum oksit, nikel, bakır-krom oksit gibi katalizörler karşısında hidrojenle yapılabilir.



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

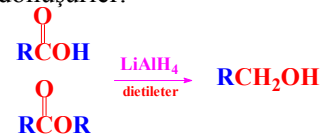


- Lityum aluminyum hidrür su ve alkollerle şiddetli reaksiyon vermesinden dolayı **diethyl eter** gibi *susuz* çözücülerde kullanılmalıdır.



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 aluminyum hidrürdür.

5. Esterlerin hidrolizi

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



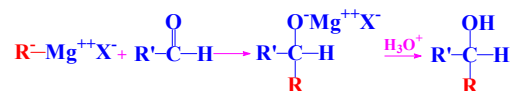
6. Eterlerin açılması

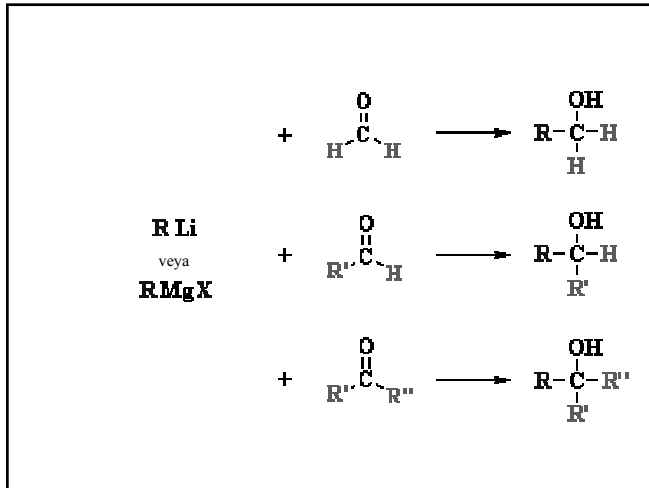
- Eterlerin asit ortamda ve yüksek sıcaklık, basınç altında reaksiyonu sonucu alkoller elde edilir.



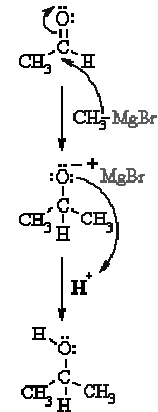
7. Aldehit ve ketonların Grignard reaktifi ile reaksiyonu

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



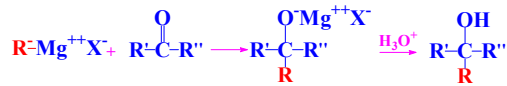


Mekanizma;



Metilmagnezyumbromür'ün (Grignard bileşiği) asetaldehit ile reaksiyonu

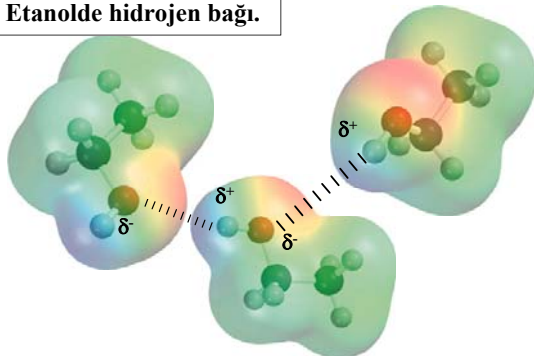
- Ketonlara Grignard bileşiklerinin katımı ile ise tersiyer alkoller oluşur. Burada oluşan ara ürünün hidrolizinde elde edilen tersiyer alkoller su eliminasyonu sonucu alkenlere dönüşmemesi için asit kullanılmaz.



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 ketonlarınkinden çok daha yüksektir.
- Bu durum, oksijen ve hidrojeninin oluşturduğu dipol nedeniyle, intermoleküler hidrojen bağları yapmalarından kaynaklanmaktadır.

Etanolde hidrojen bağı.



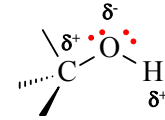
Etanolde çekim kuvvetleri, bir molekülün oksijeni ile diğer molekülün OH grubunun protonlarından kaynaklanır.

- 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 moleküllu bileşikler suda kolayca çözünürler.

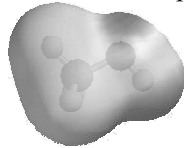
- Alkoller, polar yapıdaki organik bileşiklerdir. Ancak inorganik tuzlar, alkollerde sudaki kadar kolay çözünmezler; bu da alkollerin dielektrik sabitinin daha küçük olmasındandır (suda 81, metanolde 34).

Alkollerin Tepkimeleri

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



Metanolün bir elektrostatik potansiyel haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

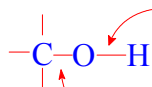
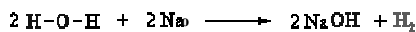
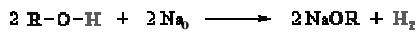
Alkolün oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Böylece oksijeni hem bazik ve hem de nükleofilik yapar.

Zayıf asidik bileşiktir $pK_a \sim 16$

1. Alkollerin Asit Olarak Davranışı

- Oksijen atomunun elektronegativite özelliğinden dolayı zayıf asidik bileşiklerdir, pK_a 16-18. HCl ve H_2SO_4 'ün asitliği alkole göre 10^{20} kat daha fazladır.
- Alkoller hidroksil hidrojeninin asidik oluşu nedeniyle **Na** ve **K** gibi alkali metallerle su gibi reaksiyona girerek hidrojen çıkışı ile sonuçlanan ekzotermik bir reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu alkoksitler (alkolatlar) oluşur.

- Alkoksitler organik kimyada önemli bazlardır.

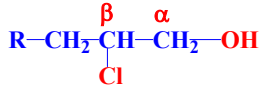


Alkollerin *alkoksitlere* dönüştürülmesinde bu bağ kırılır.

Alkollerin *alkil halojenürlere* dönüştürülmesinde 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).
- Metallik 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.



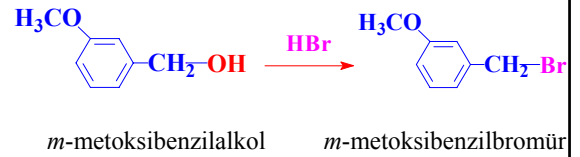
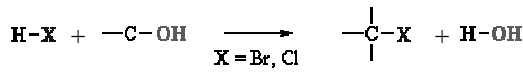
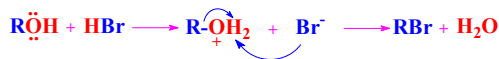
2. Alkollerin kuvvetli asitler karşısında baz özelliği:

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

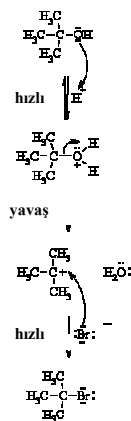


3. Alkollerin inorganik asitlerle reaksiyonu

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



Mekanizma;

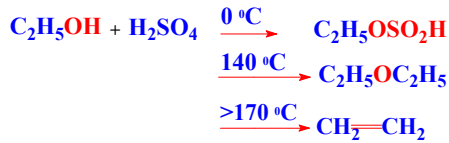


LUCAS TESTİ:

- 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.

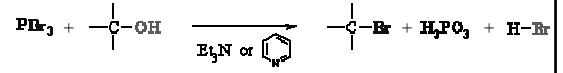
4. Alkollerin sülfürik asit ile reaksiyonu

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

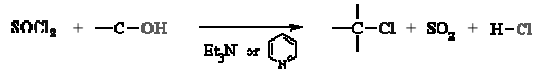


5. Alkollerin inorganik asit halojenürleri ile reaksiyonu

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



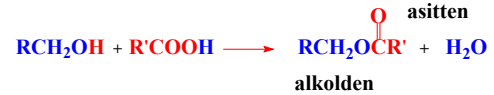
- Kükürtlü halojen bileşiklerinden tiyonil klorür ile reaksiyona girerek alkil klorürleri verir.



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

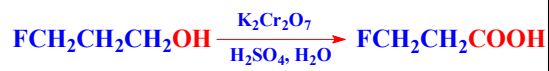
6. Alkollerin organik asitler ile reaksiyonu

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



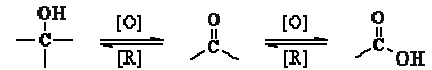
7. Alkollerin oksidasyonu

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

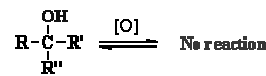
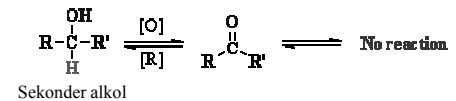


3-Floro-1-propanol

3-Floropropanoik asit

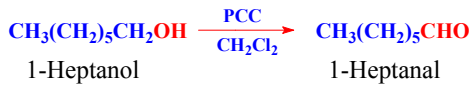


Aldehyt veya keton



- Tersiyer alkoller okside olmazlar. Zorlayıcı şartlarda parçalanırlar.

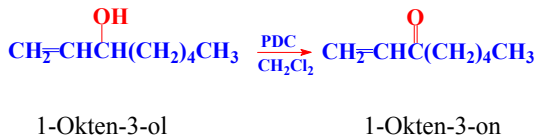
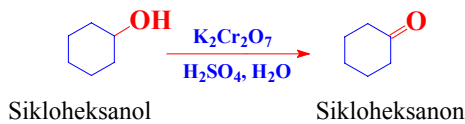
- Cr(VI) türlerinin susuz çözeltilerde yükseltgen olarak kullanıldıkları koşullarda, primer alkoller iyi verimle aldehitlere yükseltgenirler.



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.

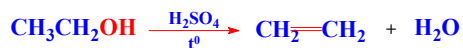


- Sarhoş sürücülerin belirlenmesinde kullanılan analizörlerin bir türünde kişinin nefesindeki alkol bir krom reaktifi ile tepkimeye sokularak, gözlenebilen bir değişime uğratılır. Krom bileşiğindeki **turuncudan yeşile** olan bir renk değişimi, alkol miktarının belirlenmesi için kullanılır.



8. Asit Katalizli Dehidrasyon

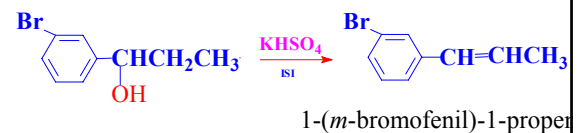
- Alkoller, dehidratan ajanlar karşısında intramoleküler (molekül içinden) su eliminasyonu ile alkenlere;



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-propanol

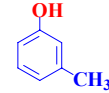
FENOLLER

İSİMLENDİRİLMELERİ

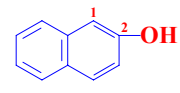
- Fenoller, benzen halkasına doğrudan hidroksil grubu bulunduran bileşiklerdir. Aynı şekilde bir tane hidroksil içeren diğer aromatik bileşikler de, halkanın ismine ol eklenerek isimlendirilebilir.



Fenol



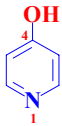
m-Krezol



β-Naftol

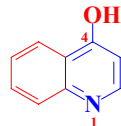
2-Hidroksinaftalen

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



4-Piridinol

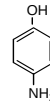
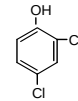
4-Hidroksipiridin



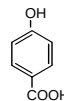
4-Kinolinol

4-Hidroksikinolin

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

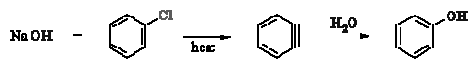
p-Aminofenol
4-Aminofenol

2,4-Diklorofenol

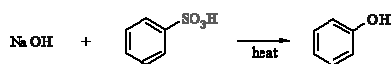
p-Hidroksibenzoik asit
4-Hidroksibenzoik asit

FENOLLERİN ELDE EDİLiŞİ

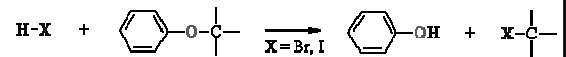
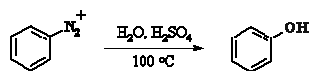
Klorobenzen



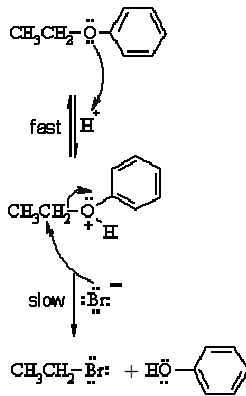
Benzen sülfonik asit



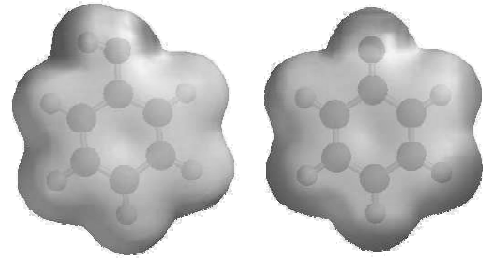
Aril diazonyum tuzları



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

Mekanizması;**FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

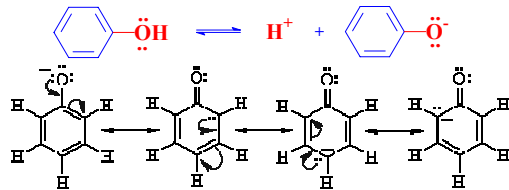
Fenolün ve fenolatın elektrostatik potansiyel haritaları



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

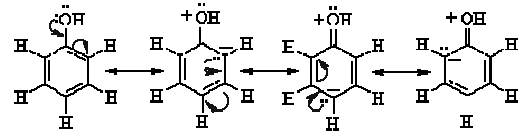
Fenollerin Asit Olarak Davranışı

Fenolün iyonlaşması fenoksit iyonunu verir.

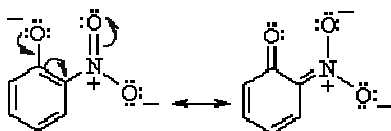


Negatif yükün delokalizasyonu fenoksit iyonunu kararlı kılar ve iyonlaşma dengesinin sağa kaymasına, böylece fenoksit iyonu oluşumunun artmasına sebep olur.

Fenoller alkollerden daha çok karboksilli asitlerden daha az asidiktirler.

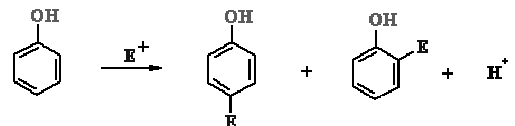


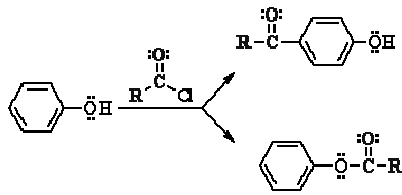
- o-Nitrofenoksit iyonundaki elektron delokalizasyonu



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

- Elektrofilik aromatik süstitüsyon;

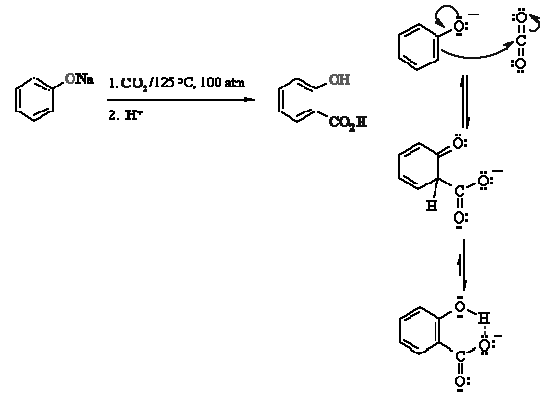




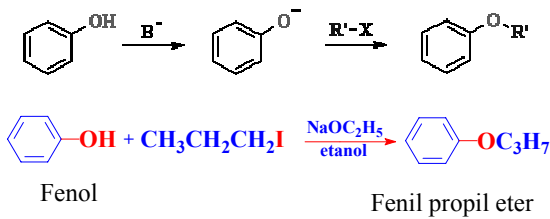
C-açılaması: Elektrofilik aromatik süstitüsyon
(Friedel-Craft Reaksiyonu- AlCl_3)

O-açılaması: Nükleofilik açıl süstitüsyon
(Esterleşirme)

Kolbe-Schmitt Reaksiyonu

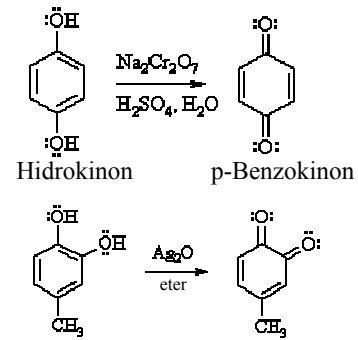


- Fenolün NaCO_3 ile muamelesi ile fenoksit bileşiği hazırlanır ve alkil halojenürle reaksiyonu sonucunda aril eterler elde edilir.

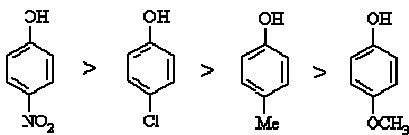


Fenollerin Oksidasyonu

- Sodyumkromat ve gümüşoksit ile oksidasyonu



- Aşağıdaki bileşiklerin asitlik sıralaması;

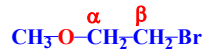


Fenol ve krezollerin *antiseptik* özellikleri vardır ve seyreltik sulu çözeltileri evlerde dezenfektanlar olarak kullanılırlar. Fenol ayrıca aspirinin hammaddesidir.

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



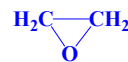
Dietil eter
Etil eter

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

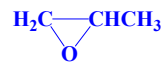
- IUPAC sisteminde ise isimlendirmeye esas olarak radikallerden büyük olanı alınıp, bu grup hidrokarbon gibi veya başka fonksiyonel grup taşıyorsa taşıdığı fonksiyonel gruba göre isimlendirilir; bu ismin başına, bağlanma konumu da belirtilerek küçük grubun oksijenle oluşturduğu kısmın ismi (alkoksi veya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



- 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.



Tetrahidrofuran



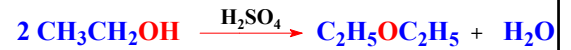
Tetrahidropiran

- 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.

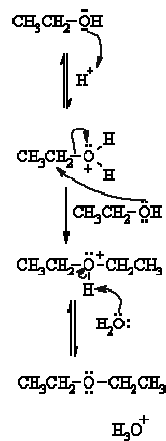
Elde Edilişleri

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

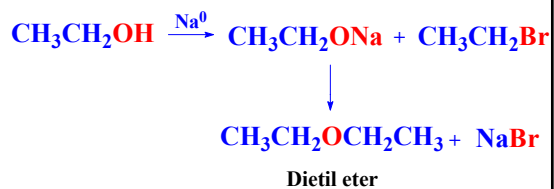
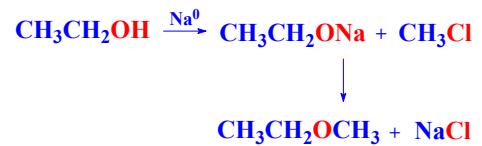


Genellikle primer alkoller kullanılır. Çünkü sekonder ve tersiyer alkoller aynı reaksiyon şartları altında alkenleri verir.

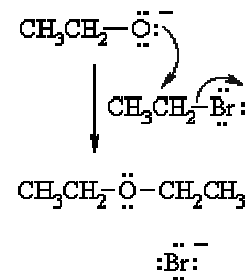
Mekanizması;



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



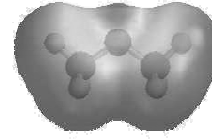
Mekanizması;



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 alkolleinkı kadardır.

- Dimetilelerin bir elektrostatik potansiyel haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

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

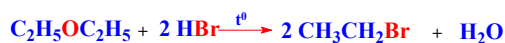
- Eterlerin en önemli reaksiyonu HI ya da HBr gibi güçlü asitlerle bölünmeleridir.
- Alkol -OH fonksiyonel grubu gibi, -OR fonksiyonel grubu da zayıf bir ayrılan gruptur ve süstitüsyon meydana gelmeden önce daha iyi ayrılabilir gruba dönüştürmek gerekir.
- Molekülde bulunan gruplar arasında, oksijenin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

Kimyasal Özellikleri

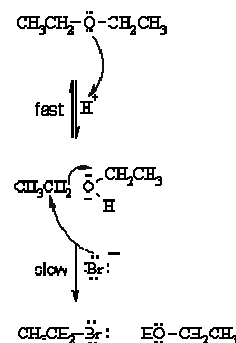
- Eterler -bazı siklik eterler hariç- kimyasal reaksiyonlara karşı, alkanlardan sonra en dayanıklı bileşiklerdir.
- Bu nedenle bazı kimyasal işlemler esnasında alkol ya da fenol grupları, bu işlemlerden etkilenmemeleri için eter oluşturularak korunmaya alınır; söz konusu işlemler bitince eter bağı açılarak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

1. Dialkil eterlerin HI ve HBr ile verdikleri okzonyum tuzları, sıcakta kolaylıkla parçalanır; halojenür iyonları ile nükleofilik süstitüsyon 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.

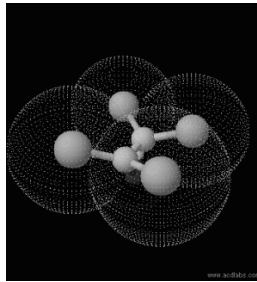


4. Eterler redüktörlerden etkilenmezler. Buna karşılık oksidasyona oldukça hassastırlar. Havada otooksidasyon sonucu radikalik bir mekanizma ile hidroperoksit ve peroksit oluşturlar.

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

Epoksitler

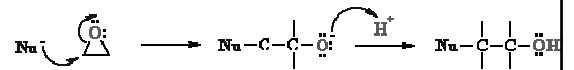
- Epoksitler üç üyeli halkalı eterlerdir ve genellikle kararlı olmayan bileşiklerdir.



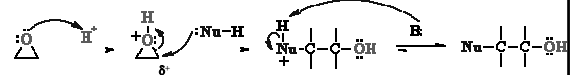
Etilen oksit

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

Güçlü nükleofiller; RMgX , RLi gibi

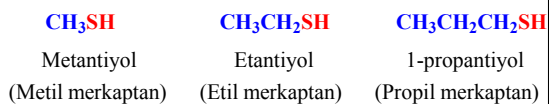


Zayıf nükleofiller; H_2O , ROH , RNH_2



TİYOLLER

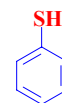
- Alkollerin kükürt benzeri $-\text{SH}$ fonksiyonel grubunu içerirler ve tiyoller olarak bilinirler.
- Bir tiyolün yaygın adı "civa yakalayıcı" anlamında olan merkaptandır.
- IUPAC sistemine göre $-\text{SH}$ grubunun bağlı olduğu alkanın adının sonuna tiyol sözcüğü eklenerek isimlendirme yapılır.



- İsimlendirme başka gruba göre yapıldığında merkapt oñeki kullanılır.



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



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



Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

- Metantiyol (gaz) dışındaki tiyoller renksiz, kötü kokulu, ucucu sıvılardır.
- Tiyollerin su ile *hidrojen bağı* *oluşturamamaları* 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.

- Tiyollerin kaynama noktaları karşılık gelen alkollerden daha düşüktür. Bunun nedeni oksijenden daha az elektronegatif olan kükürtün hidrojen bağı oluşturması 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