

**ORGANİK KİMYA II**  
**DERS NOTLARI**

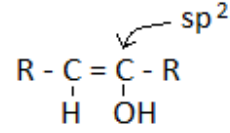
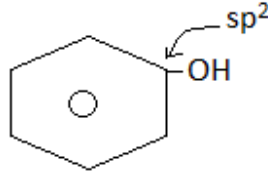
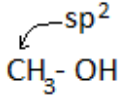
**PROF. DR. HALİL KÜTÜK**

**OCAK 2020**

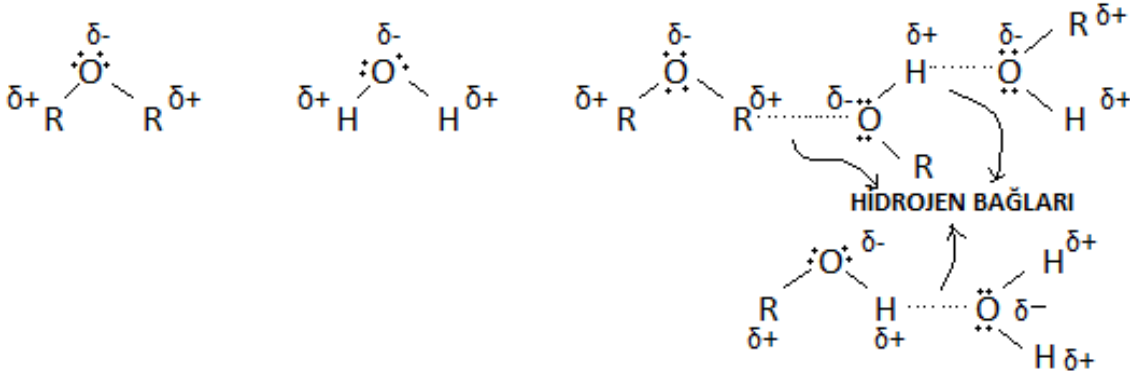
## ALKOLLER

Alkoller  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış bir alkanın bir hidrojeninin yerine OH grubunun bağlanmasıyla oluşmuş bir bileşiktir. R-OH Genel formülü R-OH dır.

Fenollerde OH grubu  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış karbon atomu üzerindedir.



Alkolün yapısı suya benzer. Ortaklanmamış 2 e çiftine sahiptir. Alkollerdeki OH grubu sudaki gibi polardır. Bu nedenden de alkollerde su gibi hidrojen bağı yapabilir.



### Alkollerin Fiziksel Özellikleri:

**1-Kaynama Noktaları:** Alkoller H bağı oluşturdukları için alkil halojenürlere göre daha yüksek sıcaklıklarda kaynarlar.

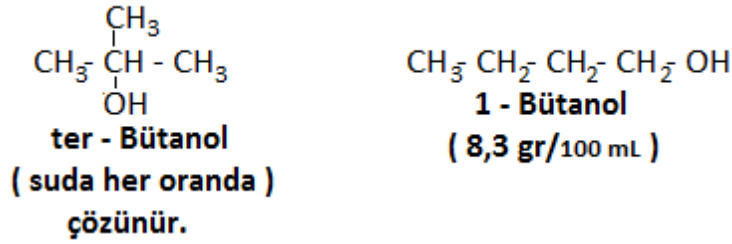
| ALKOL  | K.N. ( C ) | Alkil Halojenür  | K.N. ( C ) |
|--|------------|--|------------|
| CH <sub>3</sub> - OH                                     | 64,5       | CH <sub>3</sub> Cl                                       | - 24       |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - OH                   | 78,3       | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - Cl                   | 13         |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - OH | 97,2       | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - Cl | 46         |
| HO - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - OH              | 197        | Cl - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - Cl              | 83,5       |

**2-Sudaki Çözünürlükleri:** Düşük molekül ağırlıklı alkoller suyla karışabildikleri halde eş değer büyüklükteki alkil halojenürler suda çözünmezler. Bunun nedeni su ve alkol arasında hidrojen bağı oluşmasına bağlanabilir. Alkolün hidrokarbon kısmı hidrofobik bu yüzden alkil zinciri uzadıkça alkolün çözünürlüğü azalır. Hidrokarbon zinciri yeteri kadar uzunsa – OH grubunun hidrofilik özelliğine baskın gelir.

$\text{R-OH}$   
 (Suyu sevmeyen) HİDROFOBİK  $\leftarrow$   $\leftarrow$  (Suyu seven) HİDROFİLİK

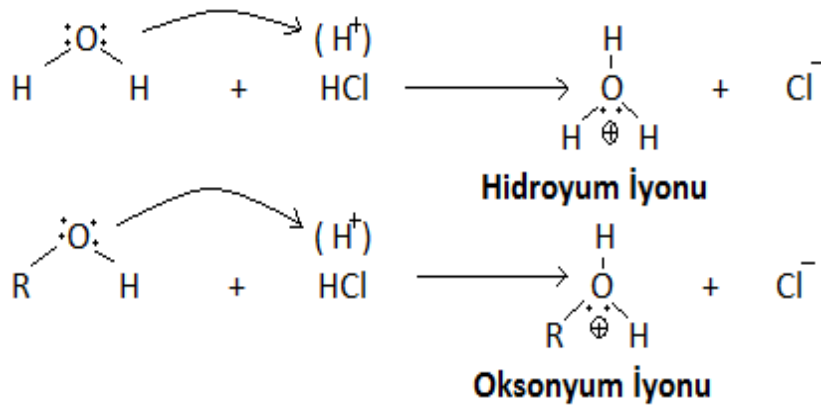
| ALKOL  | Yoğunluk ( gr/ml ) | Sudaki Çözünürlük |
|--|--------------------|-------------------|
| $\text{CH}_3\text{-OH}$  | 0,79               | $\infty$          |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$                              | 0,79               | $\infty$          |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$                  | 0,80               | $\infty$          |
| $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_3$ | 0,79               | $\infty$          |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$      | 0,81               | 8,3 gr/ 100 mL    |

Alkollerde dallanma sudaki çözünürlüğü artırır. Bunun nedeni ter-Bütıl grubunun n-Bütıl grubundan daha yuvarlak ve daha az hidrofobik olmasıdır. OH grubunun artması hidrofilik özellik ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır.

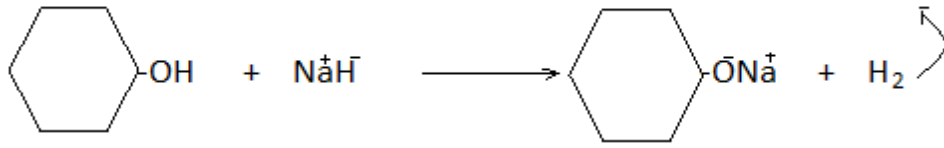


### Alkollerin Bazlığı ve Asitliği

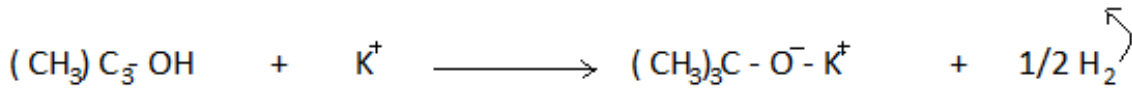
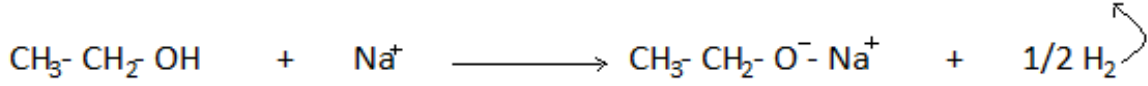
Asidik çözeltilerde alkoller protonlanır. Bu tepkime alkolün baz olarak etkilediği bir asit-baz tepkimesidir.



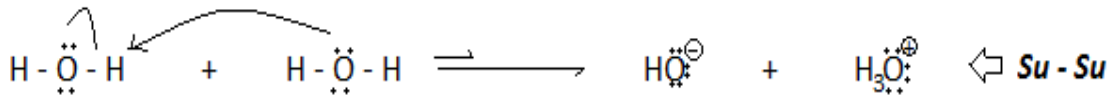
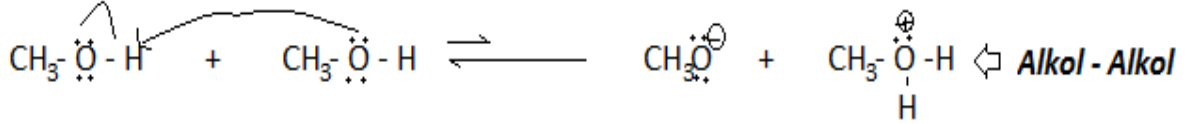
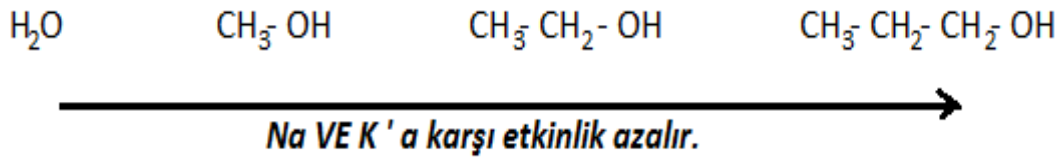
Bir alkol kuvvetli bir baza proton vererek de bir alkoksit iyonu oluşturabilir. Alkoksitler kuvvetli bazlardır ve genellikle hidroksitlerden daha kuvvetlidir. Bir alkolden alkoksit elde etmek için alkali metal hidrürü (NaH, KH) gibi alkoksitin kendisinden daha güçlü bir baza ihtiyacı vardır.



Diğer bir yöntem ise Na ya da K gibi alkali metal etkileşmesidir.

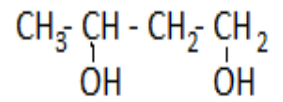
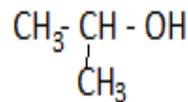
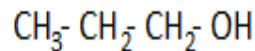
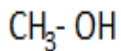


R grubu büyüklüğü arttıkça tepkimenin şiddeti azalır. Karbon sayısı 4 ve daha fazla olan alkollerin alkoksitlerinin eldesi için daha aktif olan **K metali** kullanılır.



#### Alkollerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması:

Alkoller IUPAC adları türetildikleri alkanın sonuna ‘-ol’ eki getirilerek yapılır.



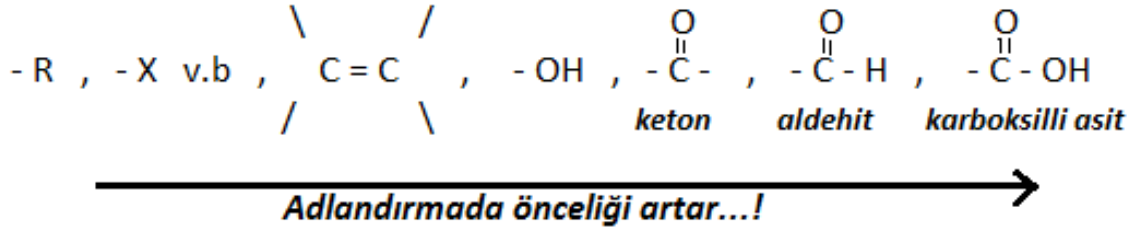
**Metanol**

**1 - Propanol (n - Propanol)**

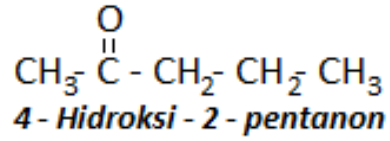
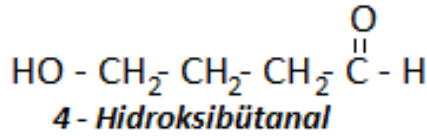
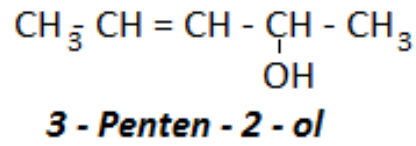
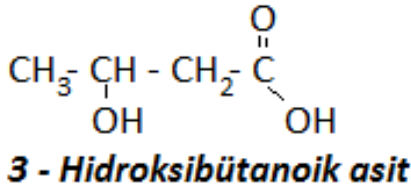
**2 - Propanol**

**1,3 - Bütandiol**

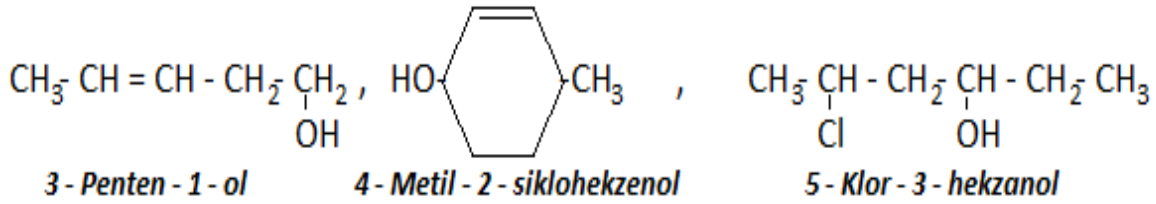
Çok fonksiyonel grup bulunduran bileşiklerin adlandırılmasında numaralama ve son ek takılması IUPAC sisteminde adlandırma önceliğiyle belirtilmektedir.



Karboksilli asitler, aldehitler ve ketonlar OH grubuna göre adlandırmada önceliği vardır. Bu gruplardan bir tanesi en küçük adlandırma numarasını alır ve ad o gruba özgü ek ile sonlanır.

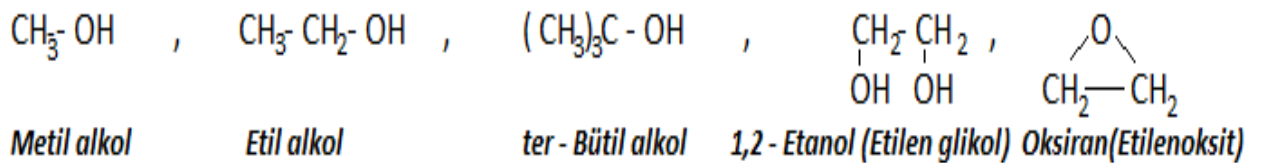


Bir bileşikte –OH grubunun yanında ikili bağ veya ön ekle anılan bir grup varsa –OH grubunun adlandırılmasında önceliği vardır ve isim ‘-ol’ ekiyle sonlanır.



### Genel Adlandırma:

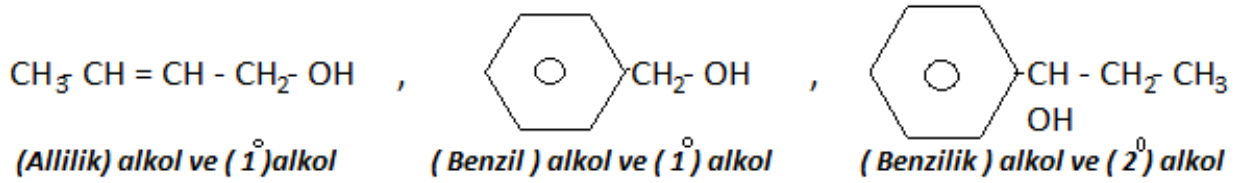
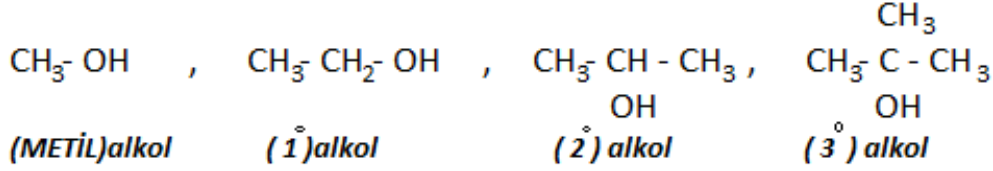
Genel adlandırmada alkandan türeyen alkil kökünün sonuna alkol kelimesi eklenerek adlandırma yapılır.



Bir diol ise çoğunlukla **glikol** olarak adlandırılır. Epoksitler de aynı şekilde adlandırılır.

### Alkollerin Sınıflandırılması:

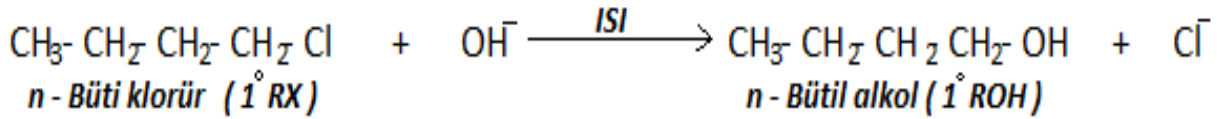
Alkoller, alkil halojenürler gibi metil, 1° , 2° , 3° , allilik ve benzilik alkoller olarak sınıflandırılabilir.



### Alkollerin Eldesi

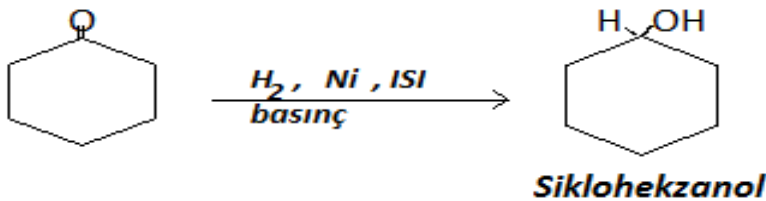
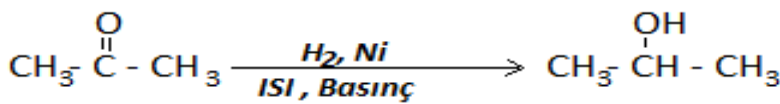
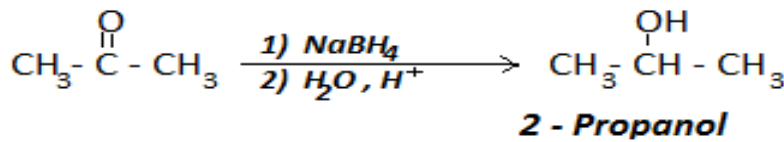
#### 1-Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri:

OH<sup>-</sup> iyonunun alkil halojenürlerle tepkimesi bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. 1° alkil halojenürler sulu NaOH ile ısıtıldığında S<sub>N</sub>2 tepkimesi verirler. 1° alkoller elde edilebilir. 2° ve 3° alkil halojenürlerden ayrılma ürünleri de oluşabileceğinden bunlar alkol eldesi için uygun değildir.



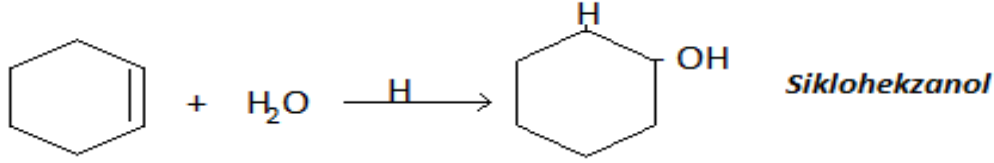
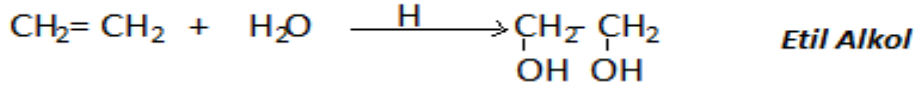
#### 2-Karbonil bileşiklerinin indirgenmesi:

Alkoller karbonil bileşiklerinden indirgeme yoluyla elde edilebilir. Örneğin; Asetonun katalitik hidrojenlenme veya metal hidrürleriyle indirgenmesi sonucu bir alkol olan 2-Propanol %90–100 verimle elde edilir.

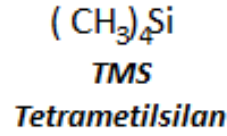
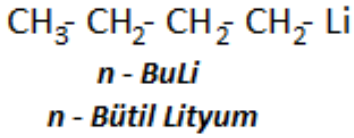


**3–Alkenlere su katılması:**

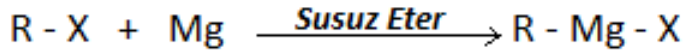
Bir alken kuvvetli asit varlığında suyla etkileşirse alkol oluşur.

**4–Grignard tepkimeleri:**

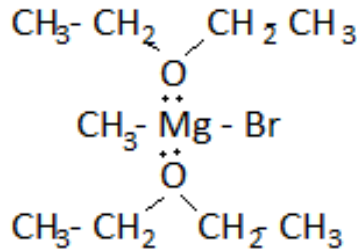
Karbonun bir metal atomuna (Hg, Zn, Pb, Mg, Li) gibi ya da metaloidlerin (yarı metaller) (Si, Ar, Se) doğrudan bağlı olduğu bileşiklere organometalik bileşikler denir.



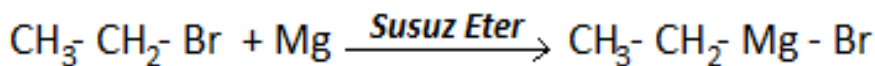
Bir Grignard bileşiği eterli ortamda Mg metaliyle bir organohalojen bileşiğinin tepkime ürünüdür.



Buradaki –R grubunun yapısından büyük ölçüde bağımsızdır. 1°, 2°, 3°, allilik ve benzilik halojenlerin hepsi de Grignard bileşiği oluşturabilir. Çözücü olarak dietileter kullanıldığında çözücü doğrudan reaksiyona girmez. Fakat alkil grubunun etil grubu yardımıyla çözünürlüğünü artırır.



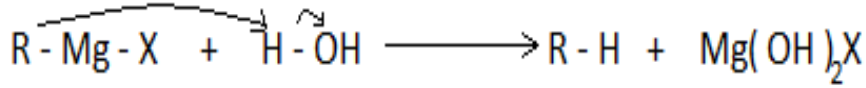
Organik bileşiklerde karbon ya yüksüz ya da  $\delta^+$  yüklüdür. Grignard bileşiğinde ise elektropozitif bir atom olan Mg ye bağlandığı için  $\delta^-$  yük taşır.



Grignard bileşiği kısmen negatif yük taşıdığı için çok kuvvetli bir bazdır. Alkil ve aril grubu üzerinden nükleofilik olarak tepkime verirler.

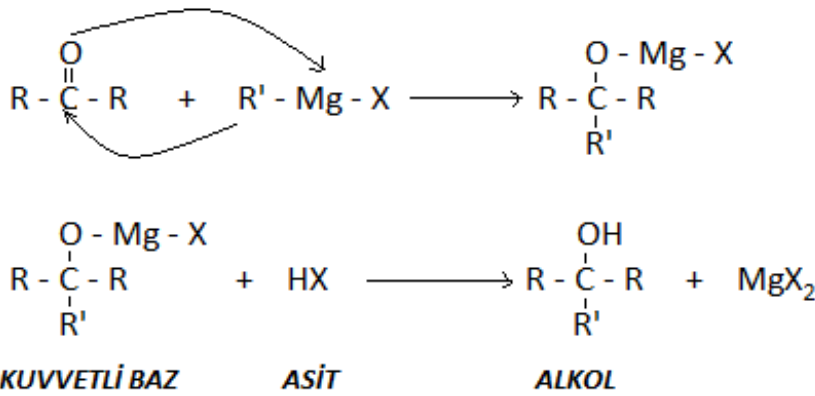
**Baz olarak Grignard bileşikleri:**

Grignard bileşikleri su, alkol, amin, karboksilli asit ve uç alkinler gibi asidik hidrojen içeren bileşiklerle çok hızlı tepkimeye girerek hidrokarbon ve metal tuzlarını oluştururlar.



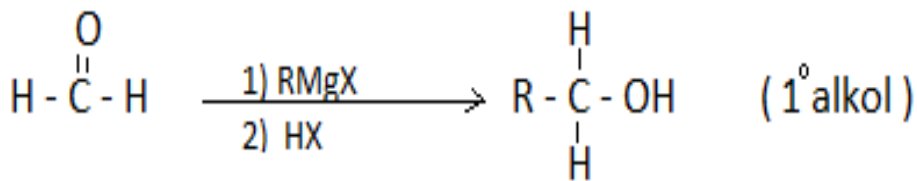
**Nükleofil olarak Grignard bileşikleri:**

Grignard bileşiklerinin en önemli tepkimesi karbonil bileşikleriyle olanıdır.

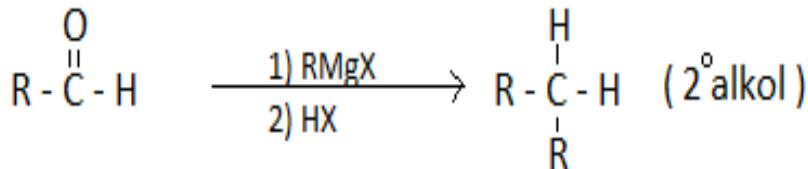


Grignard tepkimesiyle,

1) Formaldehit ile 1° alkoller elde edilir. (Sadece bununla)

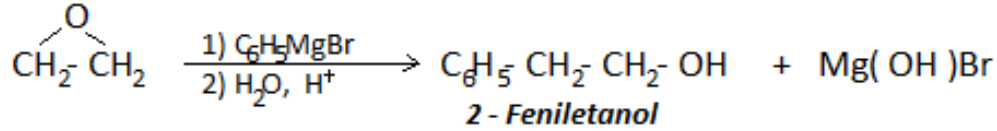
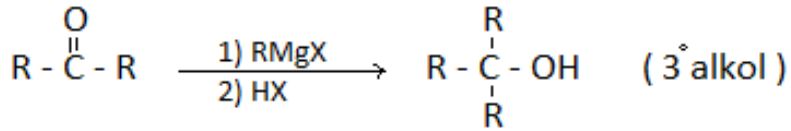


2) Diğer aldehitlerle 2° alkoller elde edilir.

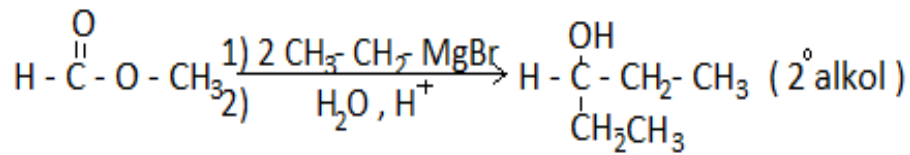


3) Ketonlar 3° alkollerini verirler.

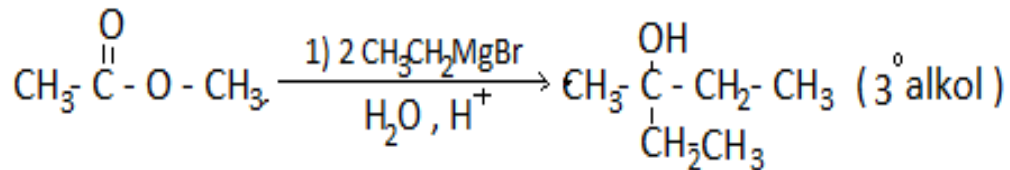




4) Formatesterlerinden 2° alkoller elde edilir.

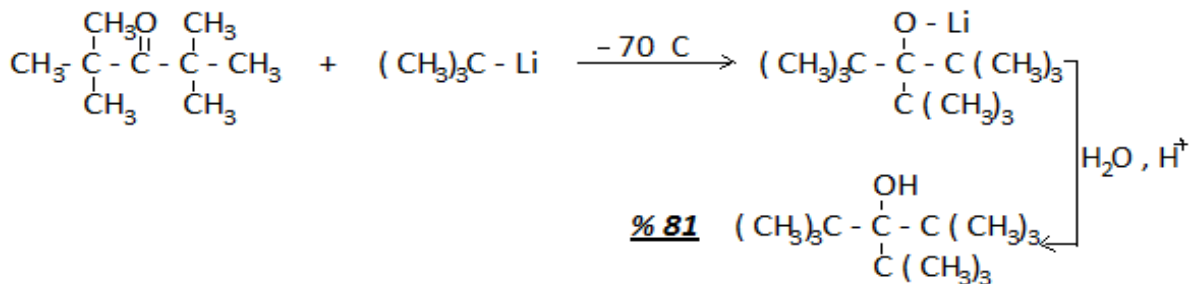
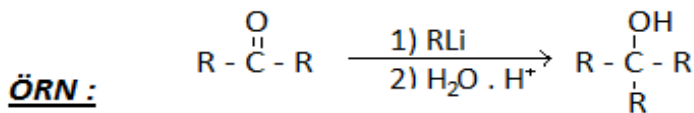


5) Diğer esterlerden 3° alkoller elde edilir.



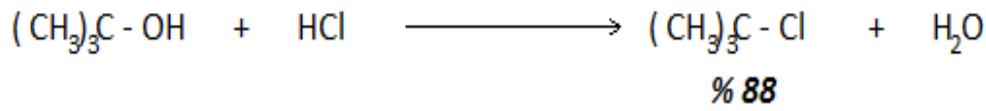
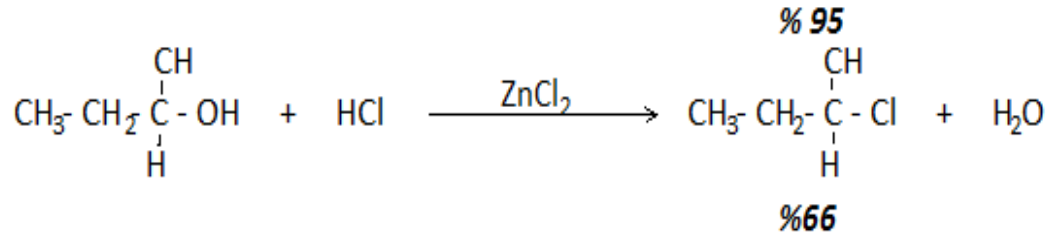
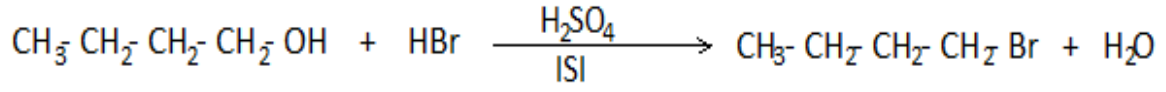
### Lityum (Li) Bileşikleri:

Li, Mg dan daha elektropozitif olması nedeniyle daha etkindir. Bu nedenle Li bileşikleri sterik engeli yüksek olan alkollerin sentezinde bile kullanılır ve aynı zamanda reaksiyon çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşir.

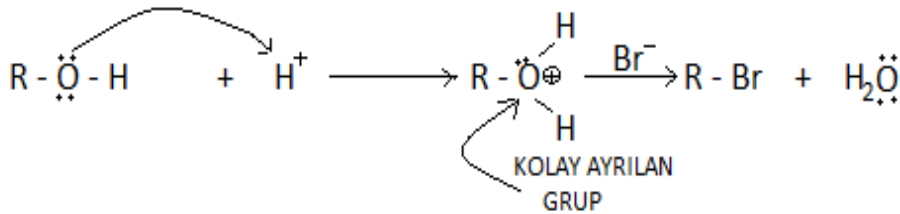
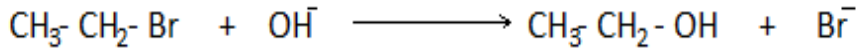


### Alkollerde Yerdeğiştirme Tepkimeleri

Asidik çözeltilerde alkoller yer değiştirme tepkimesi verirler.



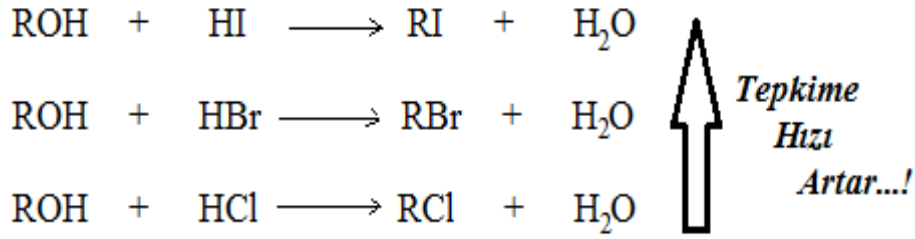
Alkoller, alkil halojenürlerden farklı olarak nötr ya da bazik çözeltilerde yer değiştirme tepkimesi vermezler.



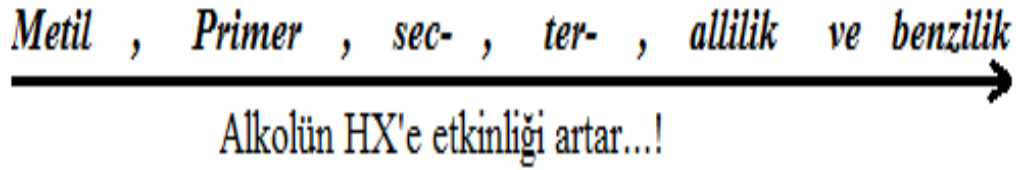
Alkollerin yer değiştirme tepkimelerinde hidrojen halojenürlerin etkinliği şu şekildedir.

|   | HF   | HCl | HBr | HI   |
|---|------|-----|-----|------|
| PKa   | 3,45 | -7  | -9  | -9,5 |
| <b>Asitlik kuvvetiyle anyonun nükleofilik gücü ve ROH'a karşı etkinliği artmaktadır</b> → |      |     |     |      |

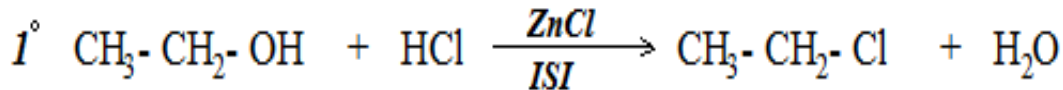
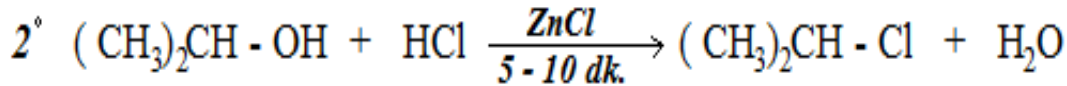
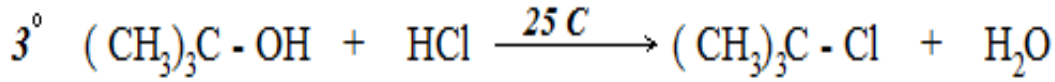
Seri içinde ‘I’ en kuvvetli ‘F’ ise en zayıf nükleofildir.



Alkollerin hidrojen halojenürlere karşı etkinlik sırası şu şekildedir.

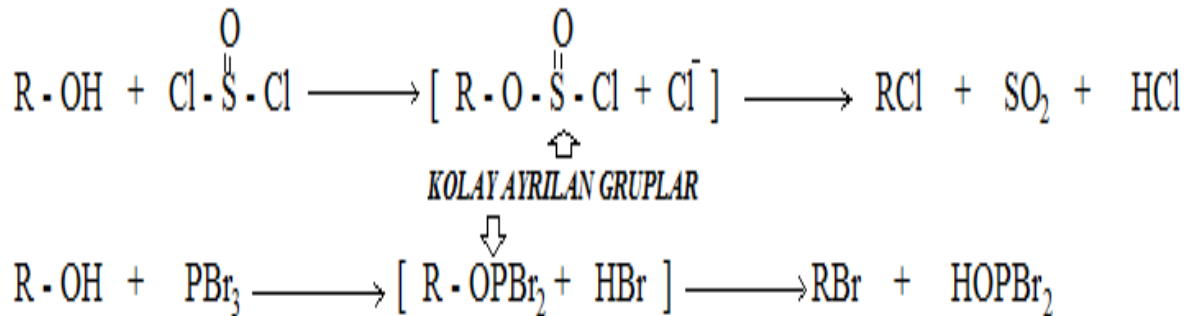


Bütün alkoller sulu der. HIr veya HBr ile kolaylıkla tepkime verir. 3°, allilik ve benzilik alkoller der. HCl ile tepkime verirler. Alkoller der. HCl ve ZnCl<sub>2</sub> karışımıyla muamele edildiğinde reaksiyon çok hızlıysa ter-alkol, 10 dk. sonra dönerse sec-alkol, oda sıcaklığında değişme olmazsa primer alkol olduğunu gösterir. HCl ve ZnCl<sub>2</sub> karışımına **Lucas reaktifi** yönteme de **Lucas Yöntemi** denir ve alkollerin kalitatif olarak tayininde kullanılır.



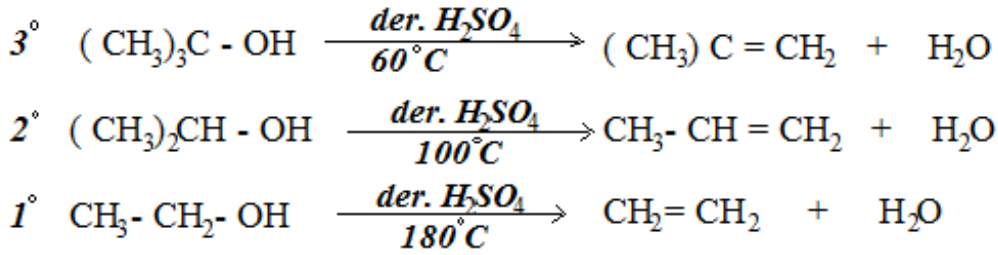
#### Alkollerin Alkil Halojenürlere Dönüştürülmesinde Kullanılan Diğer Etkin Bileşikler

Bu bileşiklerden en çok bilineni SOCl<sub>2</sub> ve PBr<sub>3</sub> bileşikleridir. Bu bileşikler sadece 1° ve 2° alkollerde kullanılır. 3° alkoller bu şartlarda genellikle ayrılma tepkimesi verirler.



### Alkollerde Ayrılma Tepkimeleri

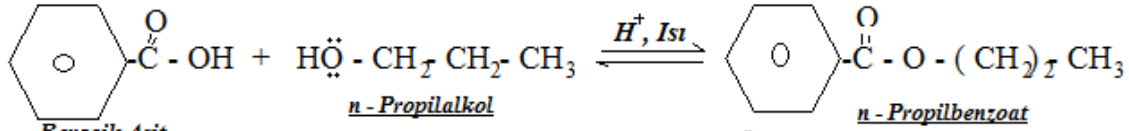
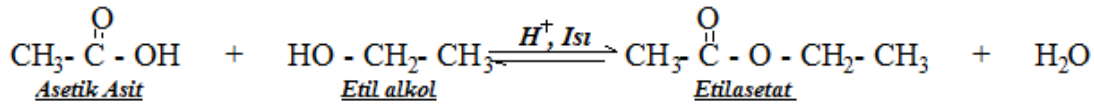
Alkollerden bir mol su ayırdığında alkenler oluşur. Bu tepkimeye **dehidrasyon tepkimesi** denir.



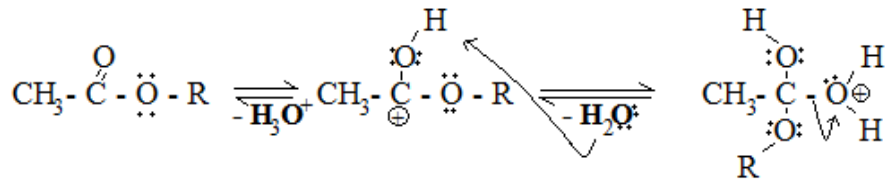
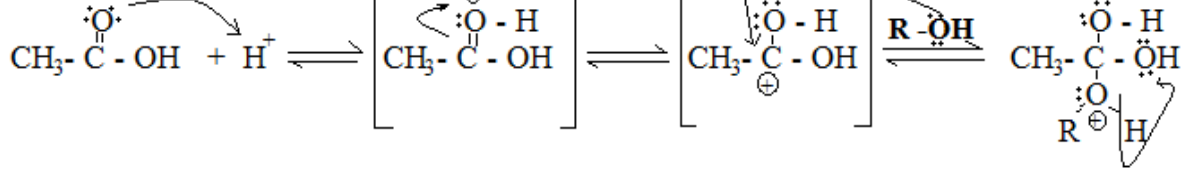
2° ve 3° alkollerde tepkime E<sub>1</sub> yolunu izler. 1 mol su ayrılarak alken oluşur. 2° ve 3° alkollerde yer değiştirme tepkimesi hemen hemen hiç oluşmaz. 1° alkollerde ise eterler ya da sülfatlar oluşabilir. 1° alkollerin dehidrasyonu E<sub>2</sub> yolunu izler.

### Karboksilli Asitler ve Esterleri

Alkoller, karboksilli asit türevleriyle reaksiyona girerek karboksilli asit esterlerini oluştururlar. Bu tepkimeye **esterleşme tepkimesi** denir.



**Mekanizma :**



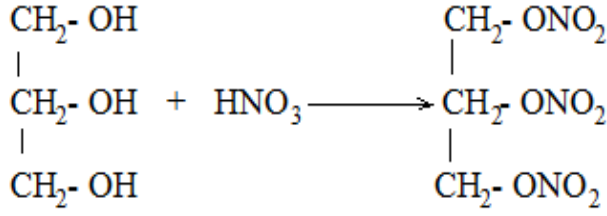
### İnorganik Esterler

Alkollerin inorganik esterleri alkollerin mineral asitleri (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) veya mineral asidi halojenürleri (SnCl<sub>2</sub>) ile verdikleri bileşiklerdir.

**Nitrat Esterleri:**

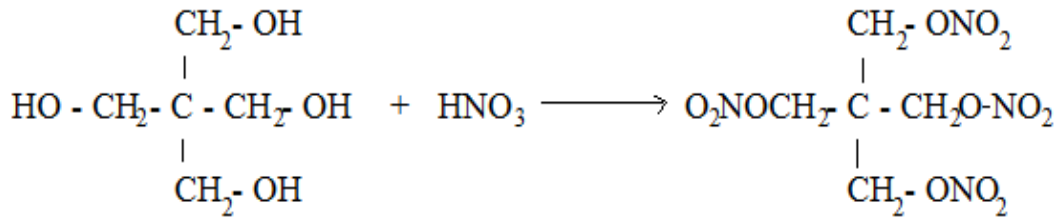
Nitrat esterleri ‘‘RONO<sub>2</sub>’’ genel formülüyle gösterilirler. Bunun yanı sıra ‘‘RONO’’ esterleri de mümkündür.

*örn :*



*Gliserin*

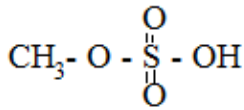
*Nitrogliserin*



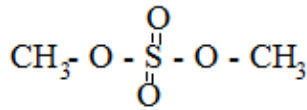
*Pentaertiritol tetranitrat*

**Sülfatlar:**

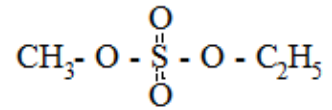
Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ün alkollerle reaksiyonu monoalkil ve dialkil sülfat esterlerinin oluşmasına yol açar. Monoesterler, alkil hidrojen sülfatlar, alkil sülfürik asitler ya da alkilbisülfatlar adını alırlar. Bu 3 terim eşdeğerdir. Alkil hidrojen sülfatlar kuvvetli asitlerdir. Dialkilsülfatlar asidik değildirler.



*Metilhidrojensülfat*



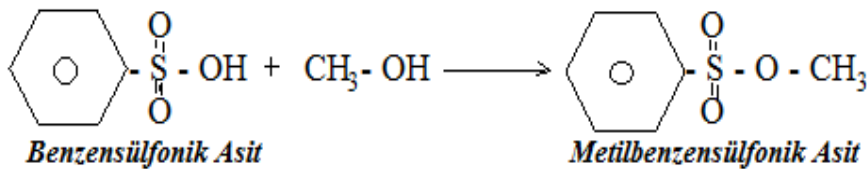
*Dimetilsülfat*



*Etilmetilsülfat*

**Sülfonatlar:**

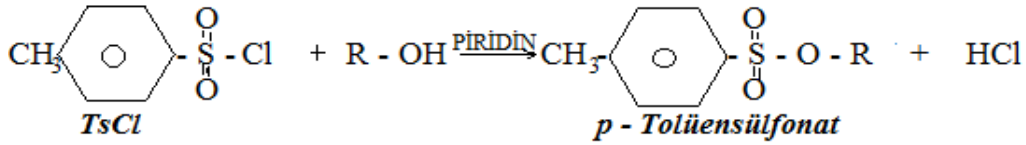
Genel formülleri ‘‘RSO<sub>2</sub>OR’’ olan inorganik esterlerdir.



*Benzensülfonik Asit*

*Metilbensensülfonik Asit*

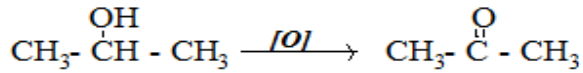
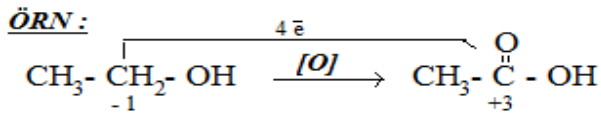
*p*-Toluen sülfonatlara **tosilatlar** denir ve ‘‘ROTs’’ şeklinde gösterilir. Tosilatlar bir alkolün tosil klorür ile tepkimesinden elde edilir.



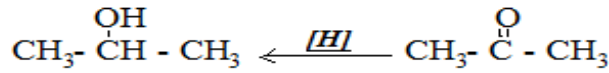
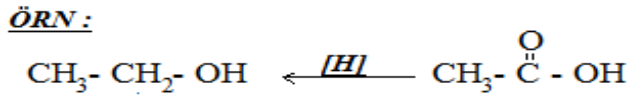
### Alkollerin Yükseltgenmesi

Organik tepkimelerde bir karbonun elektron aldığını ya da verdiğini belirlemek her zaman kolay olmayabilir. Organik bileşiklerde yükseltgenme ve indirgenme şu kuralların uygulanmasıyla belirlenebilir.

Eğer molekül "O" kazanır ya da "H" kaybederse yükseltgenir.



Eğer molekül "O" kaybeder ya da "H" kazanırsa indirgenir.



| -4              | -3                               | -2                 | -1   | 0                                | +1  | +2   | +3                                  | +4                                  |
|-----------------|----------------------------------|--------------------|--|----------------------------------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>2</sub> - | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH<br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl | CH <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> | CH≡CH<br>CH <sub>3</sub> CHCl<br>CH <sub>3</sub> <sup>O</sup> C-H | CH <sub>3</sub> - <sup>O</sup> C-CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> - <sup>O</sup> C-OH | CO <sub>2</sub><br>CCl <sub>4</sub> |

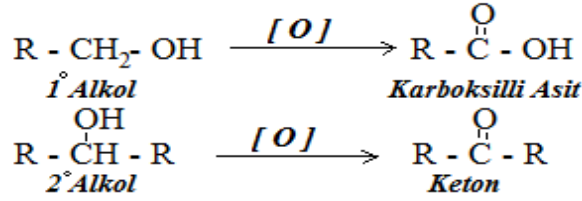
### Etanol'ün yanması:

Etanol benzine oktan numarasını yükseltmek amacıyla katılabilir. Böyle alkol-benzin karışımına **gazol** denir.



### Alkollerin Laboratuvarda Yükseltgenmesi:

Laboratuvarda kullanılan yükseltgenler genellikle 1° alkolleri karboksilli asitlere, 2° alkolleri ketonlara yükseltir.



Bu tür tepkimelerde kullanılan bazı yükseltgenler şunlardır;

1. Bazik ortamda  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi

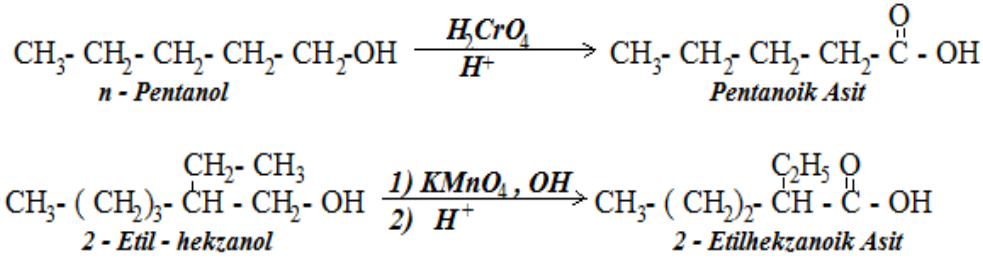
2. Sıcak der.  $\text{HNO}_3$

3. Kromik Asit :  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{CrO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ya da  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elde edilir.

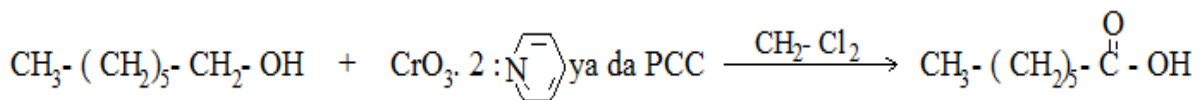
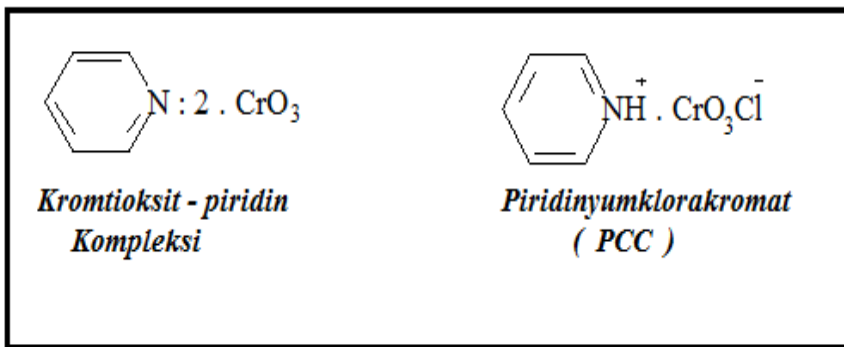
4.  $\text{CrO}_3$ : Piridin ya da Piridin/ $\text{HCl}$  kompleksi şeklinde kullanılır.

$1^\circ$  alkoller önce aldehitlere yükseltgenirler. Sulu çözeltilerde aldehitler alkollerden daha kolay yükseltgenmektedir. Bu nedenle yükseltgenme karboksilli asit oluşumuna kadar devam eder.

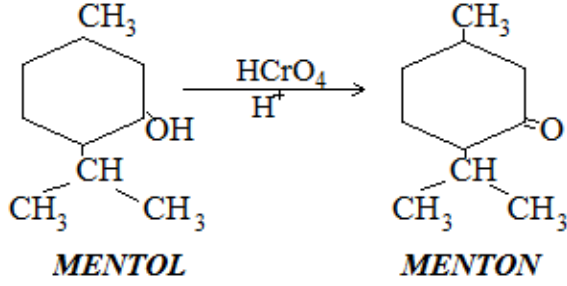
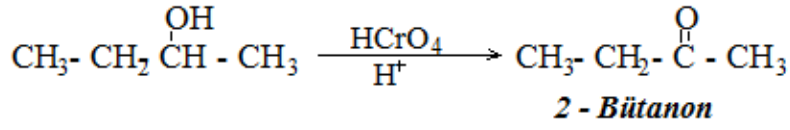
örn :



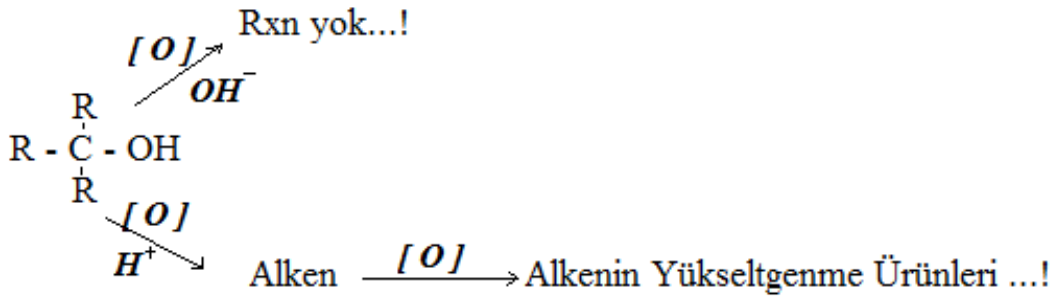
Oluşan aldehitin K.N. düşükse karboksilik aside yükseltgenmeden önce damıtılarak ayrılabilir. Ancak verim çok düşüktür. Eğer yükseltgeyici olarak  $\text{CrO}_3$ /Piridin kompleksi ya da Piridinyumklorokromat daha uygun yükseltgeyicilerdir. Çözücü olarak Diklormetan kullanılırsa aldehitlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesi engellenmiş olur.



2° Alkoller standart yükseltgenler kullanılarak ketonlara yüksek verimle yükseltgenirler. Ortamın asidik olması gerekir aksi takdirde yükseltgenme daha ileriye gidebilir.



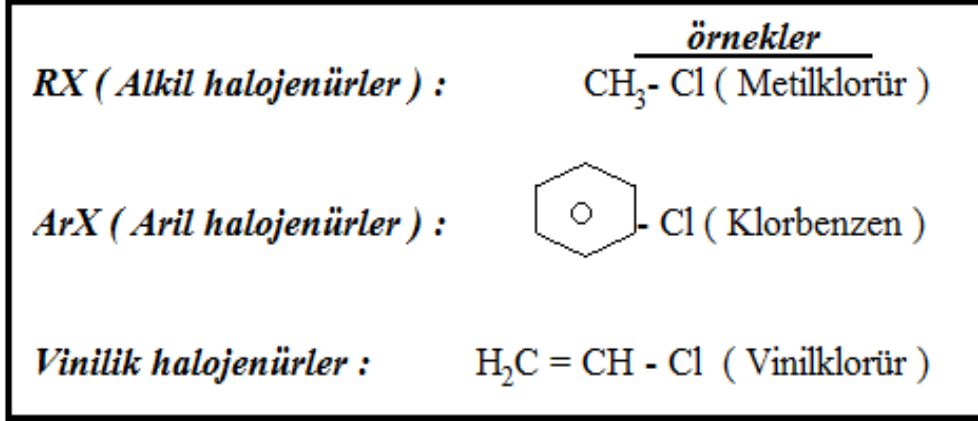
3° Alkoller bazik ortamda yükseltgenmezler. Reaksiyonun asidik ortamda yürütülmesi durumunda alken oluşur ve alken yükseltgenir.



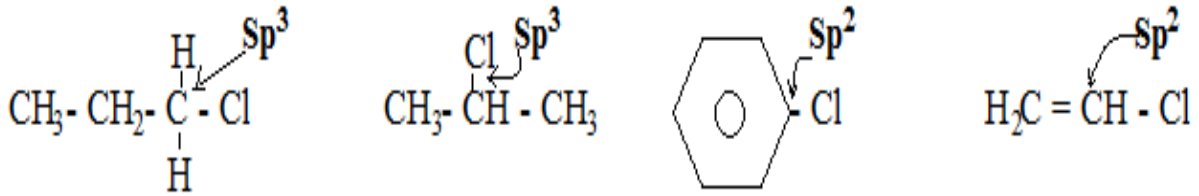


## Alkil Halojenürler

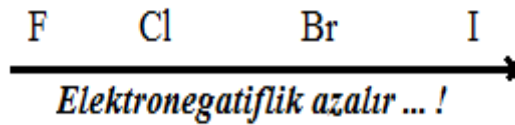
Sadece karbon, hidrojen ve halojen içeren bileşikler başlıca üç grupta toplanırlar. Bunlar alkil halojenürler, aril halojenürler ve halojenin çift bağ içeren bir karbona bağlı olduğu vinilik halojenürlerdir.



Halojenin bir karbona bağlanması bir hidrojen ya da bir başka karbon atomunu bağlamak için kullanıldığı türden bir hibrit orbitalini kullanmaktadır.



F, Cl ve Br atomları C atomuna göre daha elektronegatifdir. İyodun elektronegatifliği karbona yakın olmakla birlikte iyot atomunun, karbon ve diğer hidrojen atomlarından büyük olması nedeniyle bağ daha kolay polarize olur. Bunun için bütün alkil halojenürlerin bağları polardır.



Bir organik bileşikte halojen atomu, işlevsel (fonksiyonel) gruptur ve C-X bağı kimyasal etkinlik bölgesidir.

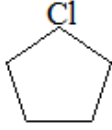
### Alkil Halojenürlerin Fiziksel Özellikleri

Florun dışında halojen atomları karbon ve hidrojene göre ağırdır. Halojen atomlarının hidrokarbon moleküllerine süstitüe olmalarıyla molekül ağırlığında ve polarlıkta artmalar olur. Böyle bir seri bileşikte kaynama noktalarının artmasına neden olur.

| <i>IUPAC ADI :</i> | <i>FORMÜL :</i>                  | <i>K.N. (°C)</i> | <i>YOĞUNLUK (gr/ml, 20°C)</i> |
|--------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Klormetan          | CH <sub>3</sub> -Cl              | -24              | gaz                           |
| Diklormetan        | CH <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> | 46               | 1,34                          |
| Triklormetan       | CH-Cl <sub>3</sub>               | 61               | 1,49                          |
| Tetraklormetan     | C-Cl <sub>4</sub>                | 77               | 1,60                          |
| Brommetan          | CH <sub>3</sub> -Br              | 5                | gaz                           |
| İyotmetan          | CH <sub>3</sub> -I               | 43               | 2,28                          |

### Alkil halojenürlerin adlandırılması ve sınıflandırılması:

IUPAC sisteminde alkil halojenürler, halojen ön ekiyle adlandırılır.

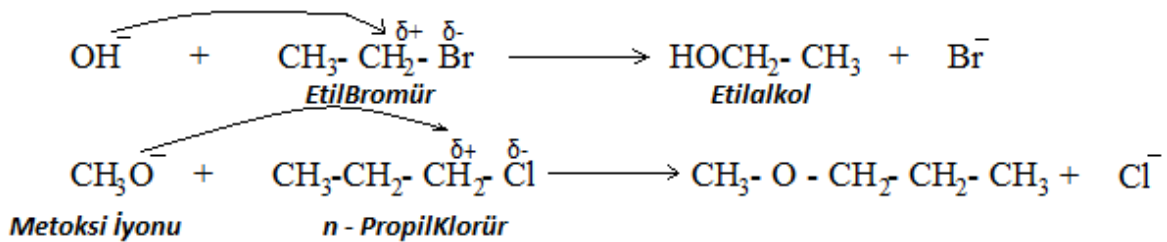
|                     |  |  |   |
|---------------------|--|--|---|
| <b>ÖRN :</b>        | $\text{CH}_3-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |  |
| <b>IUPAC :</b>      | 2 - Brompropan   | 2 - Klorbütan  | Klorsiklopentan   |
| <b>Yaygın Adı :</b> | İzopropilbromür  | sec - Bütilklorür  | Siklopentilklorür   |

Kimyasal tepkimelerde alkil halojenürlerin alkil kısmının yapısı önemlidir. Bu nedenle alkil halojenürleri metil, 1°, 2° ve 3° olarak dört grupta sınıflandırabiliriz.

|                               |                                      |  |   |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| CH <sub>3</sub> -Cl           | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl | $\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Cl}$ |
| <b>Metilklorür</b><br>(metil) | <b>Etilklorür</b><br>(1°)            | <b>İzopropilklorür</b><br>(2°)                           | <b>ter - Bütilklorür</b><br>(3°)  |

### Yer Değiştirme Reaksiyonları

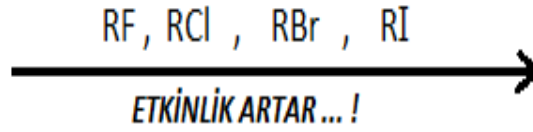
Karbon halojen bağı polardır ve alkil halojenürün halojenlenmiş karbonu kısmi pozitif yük taşır.



Alkil halojenürlerin yer değiştirme tepkimelerinde halojene **ayrılan grup** denir. Halojenür iyonları çok zayıf baz olduklarından kolay ayrılan grupturlar. OH<sup>-</sup> iyonu gibi güçlü bazlar ise zor ayrılan grupturlar.

Alkil halojenürlerin yer değiştirme tepkimelerinde iyodür en kolay yer değiştiren gruptur. Florun diğer halojenürlerden daha güçlü baz olması nedeniyle C-F bağı sağlamdır ve F<sup>-</sup> (florür) iyonu kolay ayrılan grup değildir.

Alkil halojenürlerin yer değiştirme tepkimelerinde en çok Cl, Br ve I kullanılır. RX denildiğinde Cl, Br ve I anlaşılır.

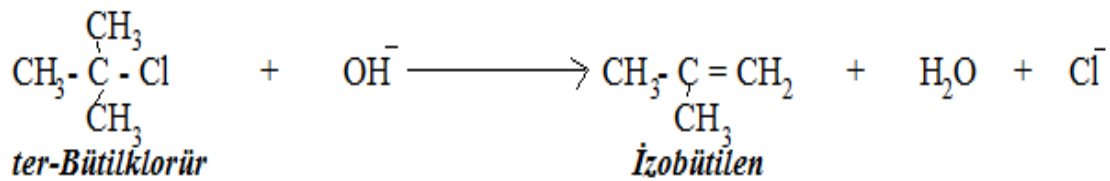
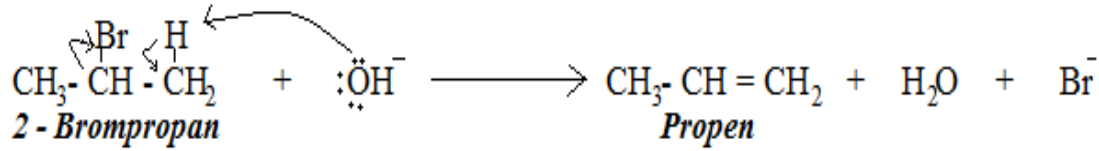


Alkil halojenüre etkileyen gruba **nükleofil** adı verilir ve N<sub>u</sub>: ile gösterilir. Genel olarak nükleofil pozitif bir merkez tarafından çekilen herhangi bir grup veya atomdur (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> veya OH<sup>-</sup> gibi). Çoğu nükleofiller anyon olmakla birlikte **H<sub>2</sub>O**, **ROH** ve **RNH<sub>2</sub>** gibi yüksüz ve polar bileşiklerde nükleofil olarak etkiyebilirler. Bütün bu nötral bileşikler  $\sigma$  (sigma) bağı yapabilecek ortaklanmamış elektron içerirler.

Nükleofillerle yapılan yer değiştirmeye **nükleofilik yer değiştirme** denir. Nükleofilin tersi olan elektrofil (elektron seven) "E<sup>+</sup>" ile gösterilir. Elektrofil negatif bir merkeze doğru çekilen herhangi bir atom veya gruptur. Yani elektrofil H<sup>+</sup> veya ZnCl<sub>2</sub> gibi bir Lewis asididir.

### Ayrılma Tepkimesi

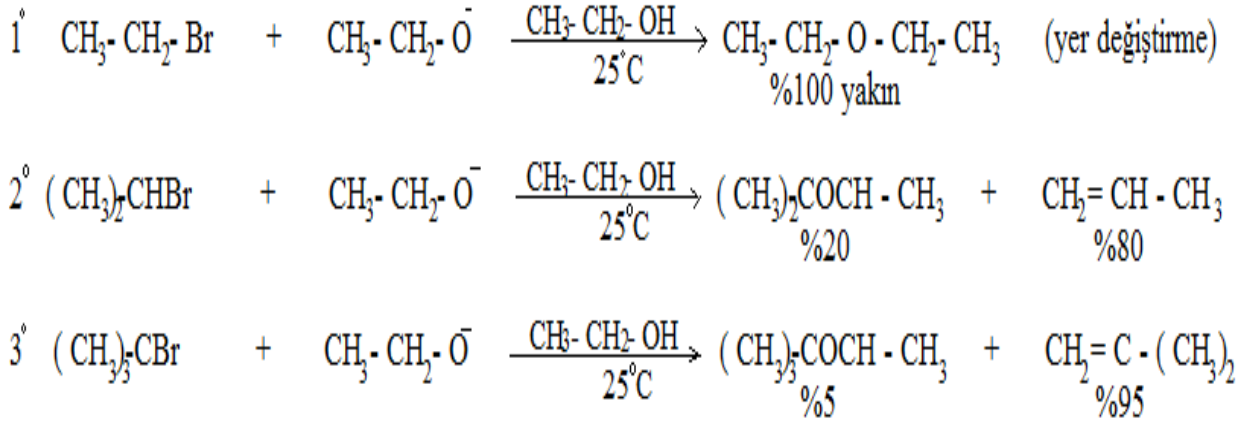
Bir alkil halojenür güçlü bir bazla reaksiyona girdiğinde ayrılma tepkimesi verir. Ayrılma tepkimesinin ürünü bir alkendir. Bu tür tepkimelere dehidrohaloijenleme tepkimeleri denir.



### Yarışan Tepkimeler

OH<sup>-</sup> iyonu veya alkoksit (RO<sup>-</sup>) iyonu yer değiştirme reaksiyonunda, nükleofil ayrılma tepkimelerinde ise baz olarak etkir. Hangi tepkimenin olduğu halojenürün yapısı (1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup>, 3<sup>o</sup>), bazın gücü, çözücünün özelliği (polarlık, apolarlık) ve sıcaklığa bağlıdır. Metil ve 1<sup>o</sup> alkil halojenürler yer değiştirme ürünü verirler.

Aynı şartlarda 3<sup>o</sup> alkil halojenürler ayrılma ürünleri verirler. 2<sup>o</sup> alkil halojenürler ise ara bir davranış gösterirler ve yer değiştirme ürününün ayrılma ürününe oranı büyük ölçüde deney şartlarına bağlıdır.



Bir alkil halojenürle bir nükleofil veya baz arasında birden çok tepkime olduğu için yer değiştirme ve ayrılma tepkimelerinin birbiriyle yarışan tepkimeler olarak belirtebiliriz.

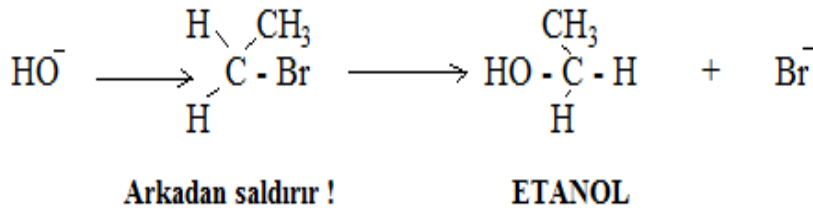
### S<sub>N</sub>2 Tepkimesi

Brometan'ın OH<sup>-</sup> iyonuyla etanol ve bromür iyonu verdiği tepkime tipik bir S<sub>N</sub>2 tepkimesidir (S<sub>N</sub>2 bimoleküler nükleofilik süstitüsyon). Hemen hemen bütün metil ve 1° alkil halojenürler su gibi zayıf bazlarla da tepkime verirler. 2° Alkil halojenürler de S<sub>N</sub>2 tepkimesi verebilirler. 3° Alkil halojenürler ise bu tür tepkimeleri vermezler.

#### Tepkime Mekanizması:

Bir tepkimenin nasıl meydana geldiğinin ayrıntılı olarak tanımlanmasına tepkime mekanizması denir. S<sub>N</sub>2 tepkimesi ayrıntılı olarak incelenmiş tepkimelerden biridir.

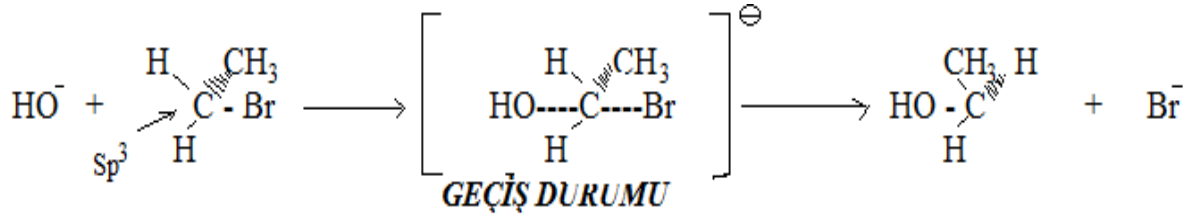
#### S<sub>N</sub>2 Tepkimesinin Stereokimyası:



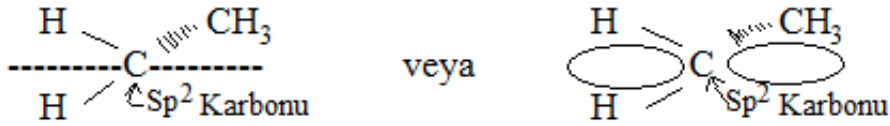
Bir nükleofil halojen atomuna bağlı tetrahedral karbon atomuna arka taraftan çarptığında aynı anda iki şey olur,

- 1) Yeni bir bağ oluşmaya başlar.
- 2) C-X bağı kopmaya başlar.

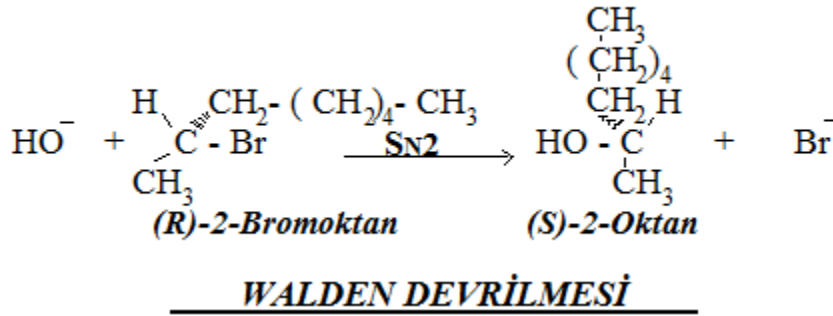
Bu işlemin tek basamaklı olduğu söylenir. Reaktifler ürünlere dönüştüklerine göre bunlar reaktiflerden de ürünlerden de daha yüksek enerjili bir hale geçerler. Bu hal geçiş durumu veya aktifleşmiş kompleks diye adlandırılır. Geçiş durumu her iki parçacığı da içerdiği için S<sub>N</sub>2 tepkimesinin bimoleküler olduğu söylenir.



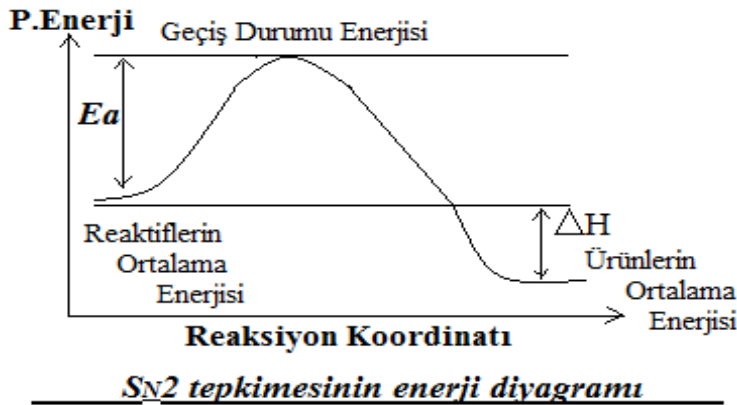
$\text{S}_{\text{N}}2$  tepkimesinde geçiş merkezi karbon atomunun  $\text{sp}^2$  sonuçta yine  $\text{sp}^3$  haline döndüğü geçici bir  $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$  hibritleşmesidir. Geçiş durumunda karbon atomu 3 tane düzlemsel  $\text{sp}^2$  bağı ve orbitallerini kullanan 2 yarı bağı sahiptir.



Geçiş halinde üç grup düzlemsel bir yapı alırlar. Daha sonra karbon atomunun diğer tarafına devrilebilirler. Bu devrilmeye **konfigürasyon devrilmesi** ya da **Walden devrilmesi** denir.  $\text{S}_{\text{N}}2$  tepkimesinde mutlaka bu devrilme görülür.



$\text{S}_{\text{N}}2$  tepkimesindeki potansiyel enerji değişimi şu şekildedir;



### **S<sub>N</sub>2 Tepkimesinin Hızı:**

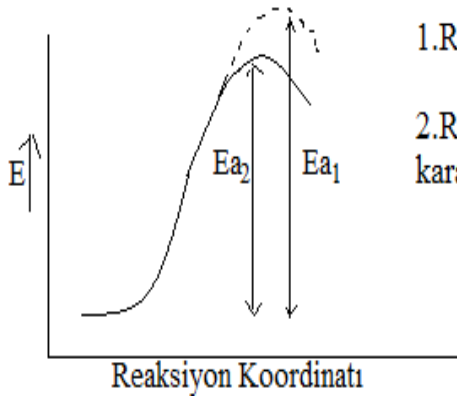
Tepkimenin hızı pek çok değişkene bağlıdır. Burada reaktiflerin derişimleri ve reaktiflerin yapıları incelenecektir.

$S_N2$  tepkimelerinde reaktiflerin derişimlerinin artmasıyla tepkime hızı artar. Çünkü çarpışmaların sıklığı artar. Tepkimedeki diğer değişkenler sabit tutulduğunda alkil halojenür ve nükleofilin derişimi iki katına çıkarılırsa ürünün oluşma hızı 4 kat artar.

$S_N2$  tepkimesinin hızı her iki taneciğinde derişimlerine bağlı olduğundan hızın ikinci dereceden olduğu ve  $S_N2$  tepkimesinin 2 derece kinetiği izlediği söylenir.

### Ea'nın Hız ve Ürünlere Etkisi:

Aynı şartlarda düşük  $E_a$ 'li tepkime daha hızlı yürür. Aynı başlangıç maddesinin farklı ürünlerin oluştuğu geri dönüşümsüz iki tepkime verdiğini düşünelim, böyle tepkimelerde  $E_a$ 'sı düşük olan ürünün oluşması önceliklidir. Böyle bir dönüşümsüz tepkime **kinetik kontrollüdür** denir.



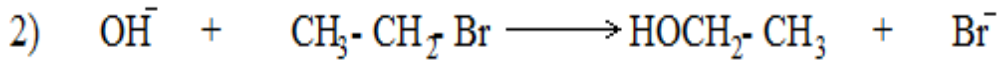
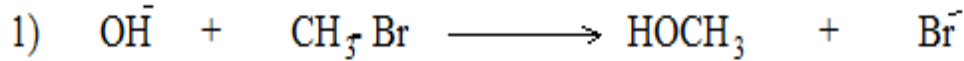
1.Reaksiyon: Daha düşük  $E_a$ , düşük hız, daha az ürün

2.Reaksiyon: Daha küçük  $E_a$ , yüksek hız, daha çok ürün, daha kararlı geçiş hali

^^ Termodinamik kontrollü ^^

Düşük enerjili bir tanecik yüksek enerjiliden daha kararlıdır. Bu nedenle daha kararlı geçiş hali yapısı olan tepkime daha hızlı olan tepkimedir.

### Yapının Hıza Etkisi:



Bunların her ikisi de  $S_N2$  tepkimesidir. Bu tepkime aynı şartlarda (aynı sıcaklık, aynı derişim, aynı çözücü) gerçekleştirilerek yapının etkisi belirlenebilir. Bu da hız sabitleri  $k_1$  ve  $k_2$  bulunarak veya daha genel olarak tepkimelerin bağlı hızları bulunarak olur.

$$\text{hız}_1 = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{-Br}] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{hız}_2 = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}] \cdot [\text{OH}^-]$$

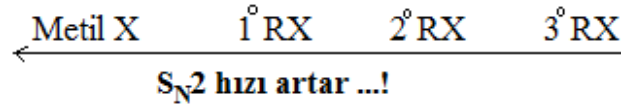
$$\text{CH}_3\text{-Br}' \text{ ün } \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}' \text{ e Bağlı hızı} = \frac{\text{Hız}_1}{\text{Hız}_2} = 30$$

Bazı alkil halojenürlerin  $S_N2$  hızları,

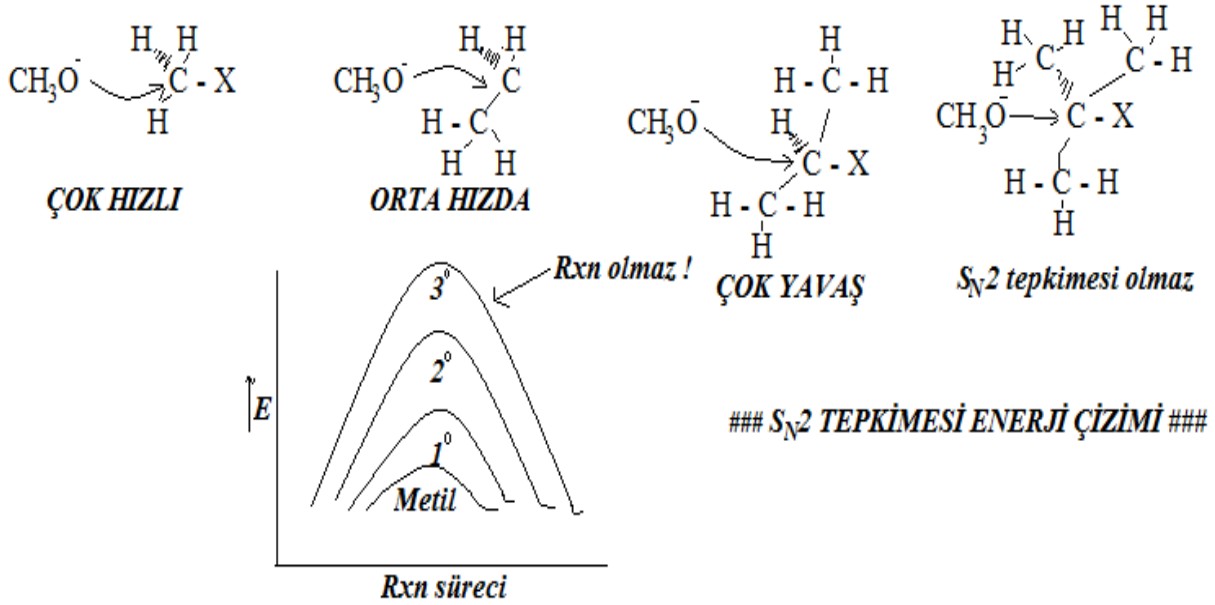
| <i>Alkil halojenür</i>   | <i>Bağlı hızı</i> |
|--|-------------------|
| CH <sub>3</sub> X  | 30                |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> X                                   | 1                 |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> X                  | 0,4               |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> X | 0,4               |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX                                  | 0,025             |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX                                   | 0                 |

### S<sub>N</sub>2 Tepkimelerinde Sterik Engel:

S<sub>N</sub>2 tepkimeleri içinde metil halojenürlerin ki en hızlıdır. Bunu 1°, 2° ve 3° alkil halojenürler izler.



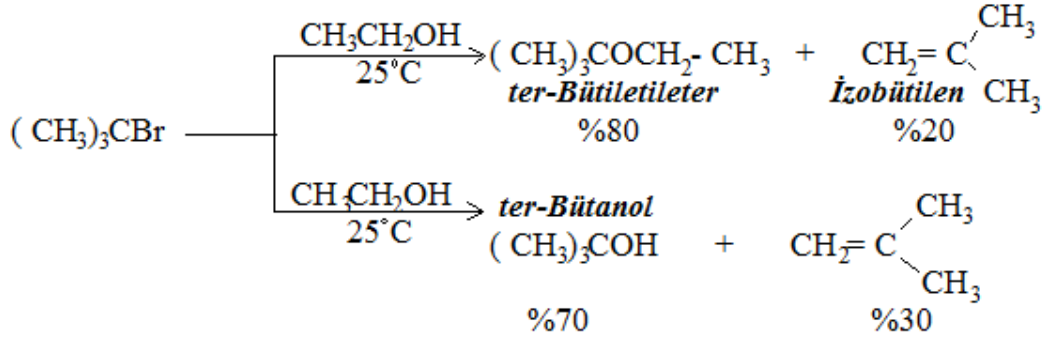
Merkezi karbon atomuna bağlı alkil gruplarının sayısı arttıkça geçiş hali giderek daha kalabalık bir yapı hali alır. Yapının her yönden kalabalıklaşması sterik engel olarak adlandırılır. Büyük gruplar küçük bir hacimde toparlanırsa gruplar arası itmeler önemli derecede artar ve sistemin enerjisi yükselir. Bu nedenle 3° alkil halojenürün enerjisi çok yüksek olduğundan S<sub>N</sub>2 tepkimesi ilerlemez.



### SN1 Tepkimesi

Sterik etki nedeniyle 3° alkil halojenürler S<sub>N</sub>2 tepkimesi vermezler. Eğer tert-Bütülbromür su veya CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH gibi çok zayıf bir bazla muamele edilirse ayrılma ürünleriyle birlikte yer değiştirme ürünleri de meydana gelir.

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH aynı zamanda çözücü olarak kullanıldıklarında bu tür yer değiştirme tepkimelerine **solvoliz** denir.



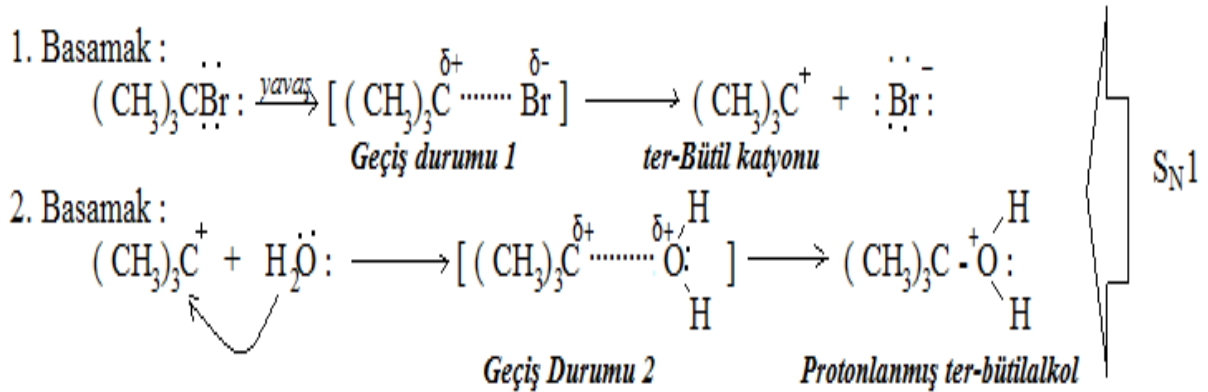
3° Alkil halojenürler S<sub>N</sub>2 tepkimesi vermedikleri halde yer değiştirme ürünleri oluştuğuna göre farklı bir mekanizma verdikleri anlaşılır. Bu tepkime S<sub>N</sub>1 tepkimesi ( monomoleküler nükleofilik süstitüsyon ) olarak adlandırılır.

S<sub>N</sub>1 tepkimelerinde nükleofil derişiminin hız üzerine çok az etkili olduğu görülmüştür. S<sub>N</sub>2 tepkimelerinde ise hız nükleofilin derişimi ile doğru orantılıdır.

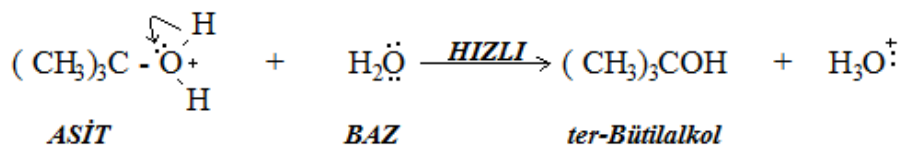
### Tepkime Mekanizması:

S<sub>N</sub>1 tepkimesi iyoniktir. Bir 3° alkil halojenürün S<sub>N</sub>1 tepkimesi iki basamaklı bir tepkimedir.

1.Basamak; alkil halojenürün bir çift iyona ayrışmasıdır. Bunlar halojenür iyonu ve karbon atomunun pozitif yük taşıdığı karbokatyondur. Bu tür tepkimelerde iyonlaşma olduğu için su gibi polar çözücüler S<sub>N</sub>1 tepkimesini kolaylaştırırlar. Yani iyonlar polar çözücüde solvolize olur ve kararlılık kazanırlar.

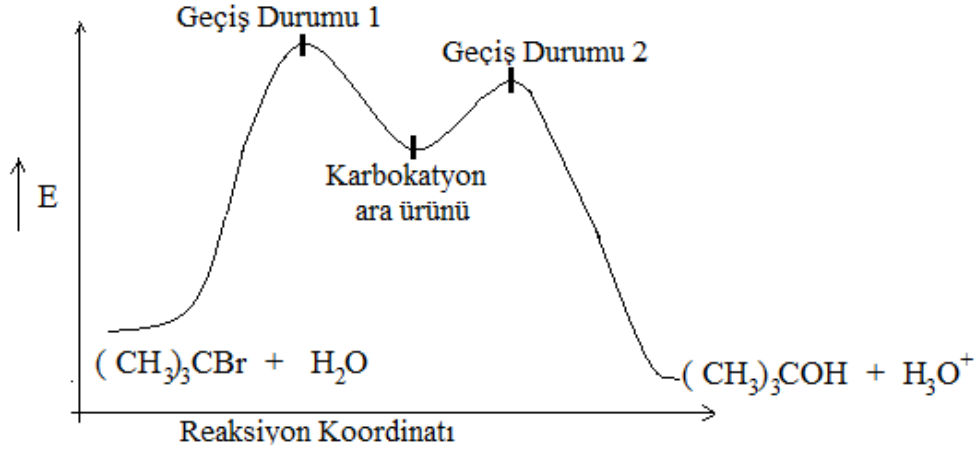


3.Basamak; Protonlanmış alkolün çözücüye hızlı bir asit–baz tepkimesiyle proton kaybetmesidir.



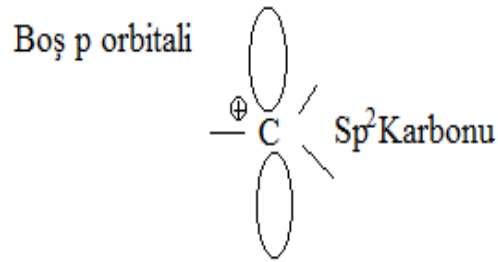
Buradaki 1 ve 2. Basamak S<sub>N</sub>1, 3. Basamak ise asit-baz tepkimesidir.





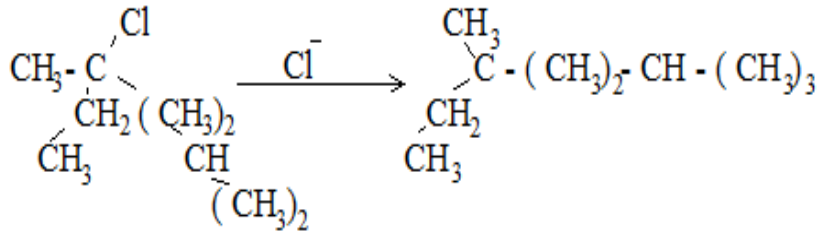
### S<sub>N</sub>1 Tepkimesinin Stereokimyası:

Karbokatyonda geriye kalan üç grup bir düzlem içinde bulunurlar ve pozitif yüklü karbonun bağları arasında yaklaşık 120° lik bir açı vardır. Bu durumda karbon sp<sup>2</sup> hibritleşmesi yapmıştır ve boş Pz orbitali içermektedir.



3-Klor-3,7-dimetiloktan'ın sulu aseton ile ısıtıldığı bir reaksiyonu düşünelim. Oluşan ürün solvoliz sonucu 3,7-Dimetil-3-oktanol'dür ve tamamen *rasem* şeklidir. Bu rasemleşmeyi açıklamak için S<sub>N</sub>1 mekanizması kullanılabilir.

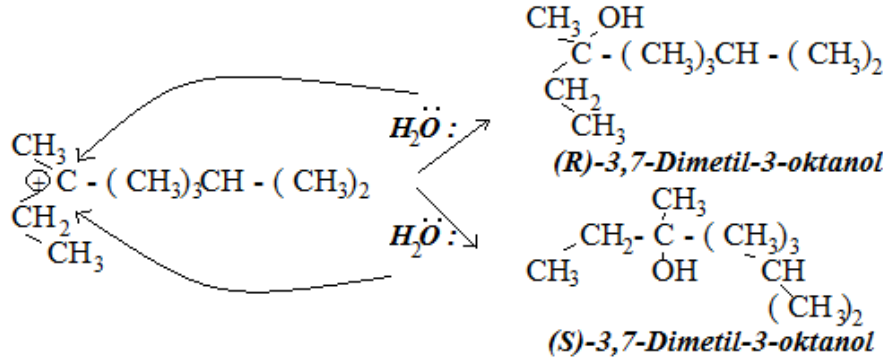
#### 1. Basamak :



*(R)*-3-Klor-3,7-dimetiloktan

*Düzlemsel Karbokasyon*

H<sub>2</sub>O molekülü boş p orbitaline yukarıdan saldırır ve karbokasyon R enantiyomerini oluşturur. Bununla beraber H<sub>2</sub>O molekülü alttan da yaklaşarak S enantiyomerini de oluşturur. Saldırı her iki taraftan da eşit olduğu için rasemleşme meydana gelir.

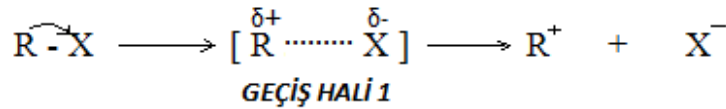


### S<sub>N</sub>1 Tepkime Hızı:

S<sub>N</sub>1 tepkimesinde hız sadece alkilhalojenürün derişimine bağlıdır.

### S<sub>N</sub>1 HIZI=k.[RX]

Bu davranışın nedeni ortamda karbokatyon varsa R<sup>+</sup> ve Nü: hızlı birleşmesidir. Bu yüzden toplam tepkimenin hızını RX den R<sup>+</sup> nın hangi hızla oluşacağı belirler. Bu iyonlaşma basamağı hız belirleyen basamak veya hız sınırlayıcı basamak olarak adlandırılır. S<sub>N</sub>1 tepkimesi 1. derecedendir. Çünkü hız sadece alkilhalojenürün derişimine bağlıdır. Bu aynı zamanda bir monomoleküler tepkimedir.



### S<sub>N</sub>1 Tepkimesinde Bağlı Hız

|  |                       |
|--|-----------------------|
| CH <sub>3</sub> - Br                   | 1,00                  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - Br | 1,00                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CHBr | 1,6                   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - CBr  | 1,2 x 10 <sup>6</sup> |

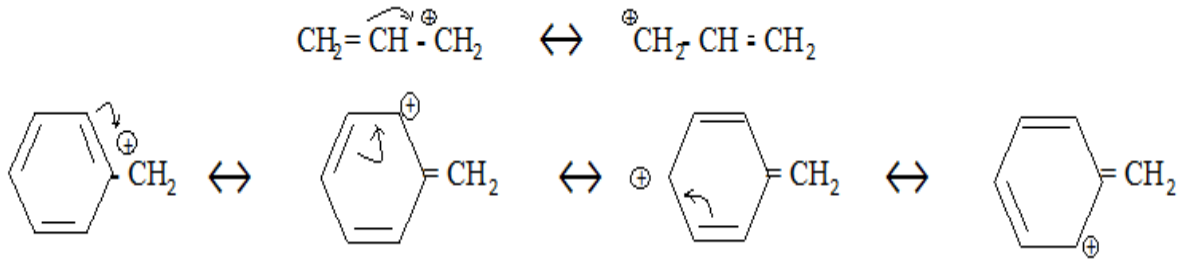
### Allilhalojenür ve Benzilhalojenürlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları

Bütün birincil(1<sup>o</sup>) alkilhalojenürler S<sub>N</sub>2 tepkimesi vermelerine rağmen 1<sup>o</sup> allilhalojenürler ve benzilhalojenürler hem S<sub>N</sub>1 tepkimesi hem de S<sub>N</sub>2 tepkimesi verirler.

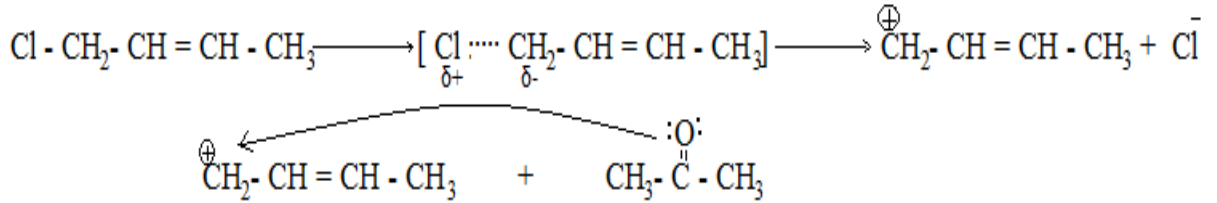
Bazı organik halojenürlerin tipik S<sub>N</sub>1 şartlarında bağlı hızları

| <i>Halojenür</i>                             | <i>Bağıl Hız</i> |
|--|------------------|
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$           | 1,0              |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-X}$ | 33               |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-X}$           | 380              |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH-X}$       | $10^5$           |

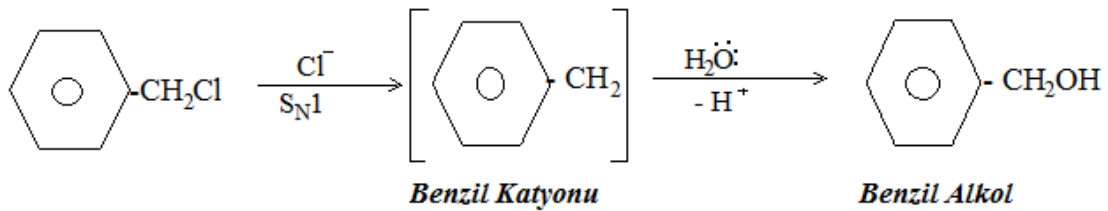
Allil ve benzilhalojenürlerin  $\text{S}_{\text{N}}1$  tepkimelerinin hızlı olmalarının nedeni karbokasyon oluşturan yapının ve oluşan karbokasyonun rezonans kararlılığıdır.



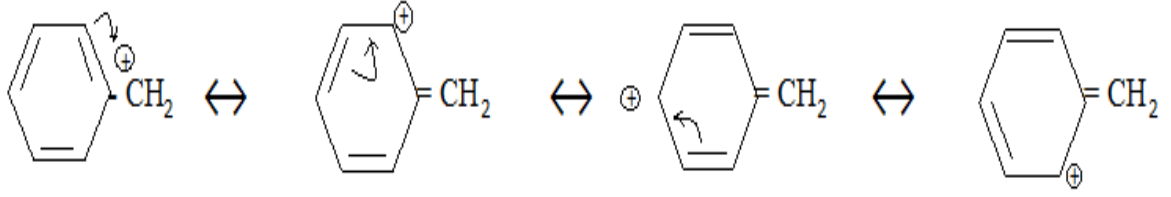
ÖRN: 1-Klor-2-büten'in sulu asetonda  $\text{H}_2\text{O}$  ile  $\text{S}_{\text{N}}1$  tepkimesi iki ürün verir. Bu iki ürünün allilik çevrilme ile oluştuğunu söyleyebiliriz.



Benzil halojenürlerde de  $\text{S}_{\text{N}}1$  tepkimesinin hızlı olmasının nedeni yine karbokasyon veren geçiş halinin rezonans kararlılığıdır. Buradaki benzen halkasının aromatik  $\pi$  bulutları yükün dağılmasına yardım eder.



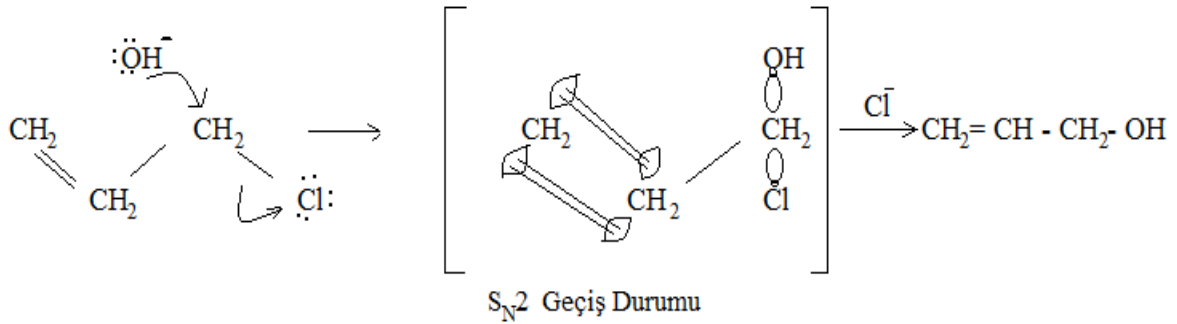
Ara üründe en pozitif karbon benzil karbonudur. Nükleofilin bağladığı karbondadır burasıdır.



Allil ve benzilhalojenürler 1° alkil halojenürler hatta metil halojenürlerden daha da hızlı olarak  $S_N2$  tepkimesi verirler.

| <i>Halojenür</i> | <i>Bağlı Hız</i> |
|------------------|------------------|
| $CH_3X$          | 30               |
| $CH_3CH_2X$      | 1                |
| $(CH_3)_2CHX$    | 0,025            |
| $CH_2=CH-CH_2X$  | 40               |
| $C_6H_5CH_2X$    | 120              |

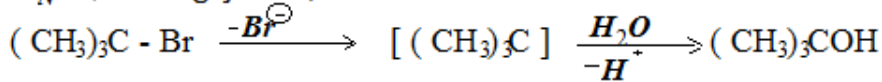
*Bazı halojenürlerin  $S_N2$  hızları*



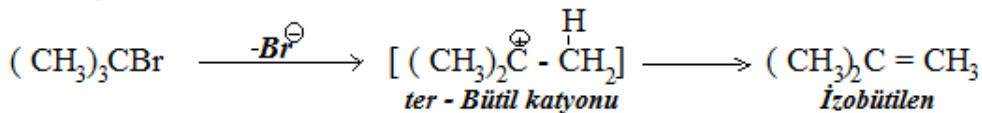
### E<sub>1</sub> Tepkimesi

Bir reaksiyon karbokatyon oluşuktan sonra karbokatyon bir ayırma tepkimesiyle bir baza proton verir. Bu durumda E<sub>1</sub>. Tepkimesiyle bir alken oluşur.

*S<sub>N</sub>1 (Yer değiştirme) :*

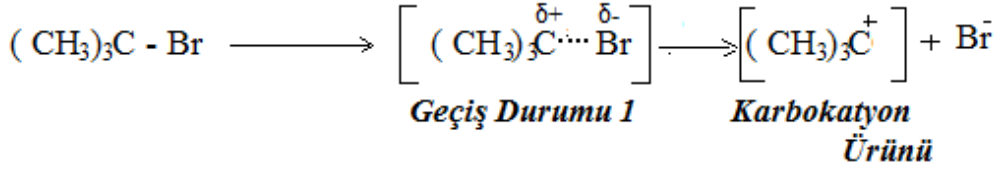


*E<sub>1</sub> (Ayrılma) :*



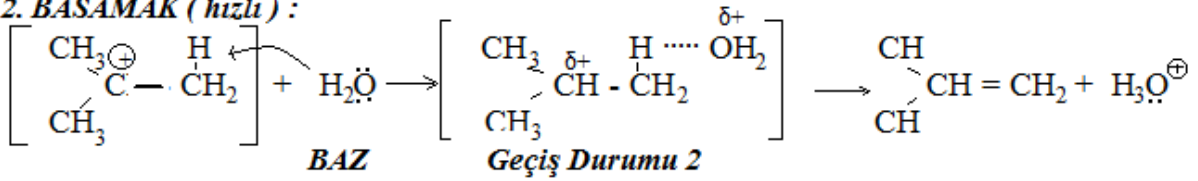
E<sub>1</sub> tepkimesinde ilk basamak alkilhalojenürün iyonlaşmasıdır ve bu basamak tüm tepkime için hız belirleyici basamaktır. Hız belirleyici basamakta sadece bir reaktant bulunduğu için E<sub>1</sub> tepkimesi de S<sub>N</sub>1 tepkimesinde olduğu gibi monomoleküler bir tepkimedir.

**1. BASAMAK (yavaş):**



Ayrılma tepkimesinin 2. Basamağında baz, pozitif karbona komşu bir karbondan proton koparır. Komşu karbon sp<sup>3</sup> hibrit halinde sp<sup>2</sup>'ye hibritleşir ve bir alken oluşur.

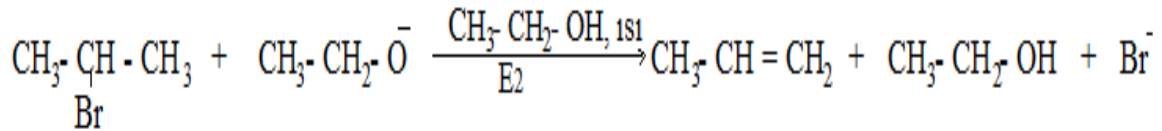
**2. BASAMAK (hızlı):**



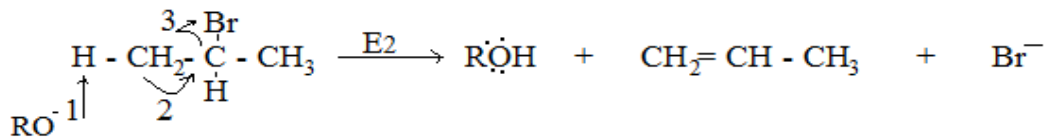
E<sub>1</sub> tepkimesi de S<sub>N</sub>1 tepkimesi gibi karbokasyon üzerinden yürüdüğünden 3<sup>o</sup> alkil halojenürlerin bu tepkimesi diğer halojenürlere göre daha hızlıdır. Alkil halojenürlerin E<sub>1</sub> tepkimeleri S<sub>N</sub>1 tepkimeleriyle aynı şartlarda meydana gelir (polar çözücü, zayıf baz). Bu yüzden S<sub>N</sub>1 ve E<sub>1</sub> tepkimeleri yarışan tepkimelerdir.

### E<sub>2</sub> Tepkimesi

E<sub>2</sub> tepkimesi bimoleküler ayrılma tepkimeleridir. E<sub>2</sub> tepkimesi OH<sup>-</sup> ve RO<sup>-</sup> gibi güçlü bazlarla ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir.

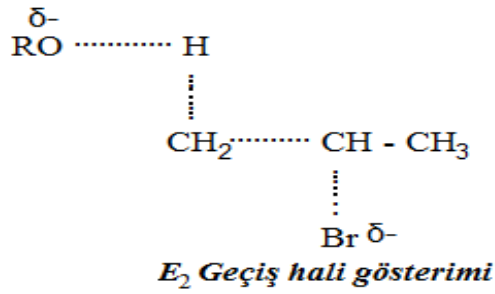


E<sub>2</sub> tepkimesi S<sub>N</sub>2 gibi tek basamaklı olan toplu bir tepkimedir.

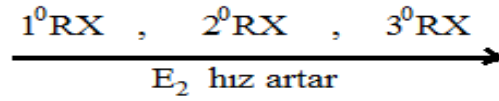


1. Baz hidrojenle baz oluşturuyor.
2. Karbon - Hidrojen elektronları π bağı oluşturuyor.
3. Brom - Karbon σ bağları elektron çiftini alarak ayrılır.

E<sub>2</sub> geçiş hali şu şekilde özetlenebilir;



E<sub>2</sub> tepkimelerinde, E<sub>1</sub> tepkimelerinde olduğu gibi 3<sup>o</sup> alkilhalojenürler en hızlı 1<sup>o</sup> alkilhalojenürler de en yavaş tepkime verirler.



İster E<sub>1</sub> olsun, ister E<sub>2</sub> her ikisi de ayrılma tepkimesidir ve sonuçta alken elde edilecektir.

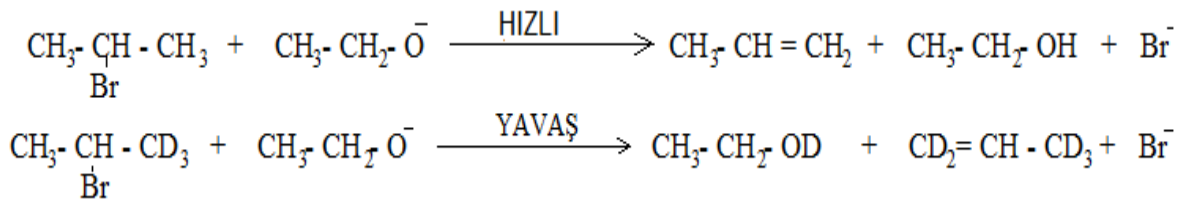
1<sup>o</sup> Alkilhalojenürler, baz çok kuvvetli ve hacimce büyük olmadıkça genelde kolayca yer değiştirme verirler ve çok az alken oluşur.

### E<sub>2</sub> Tepkimelerinde Kinetik İzotop Etki:

Farklı izotopları içeren bileşikler arasındaki hız farkı kinetik izotop etkisi olarak bilinir. Bu hız farkı E<sub>2</sub> mekanizmasının anlaşılmasında önemli bir rol oynar.

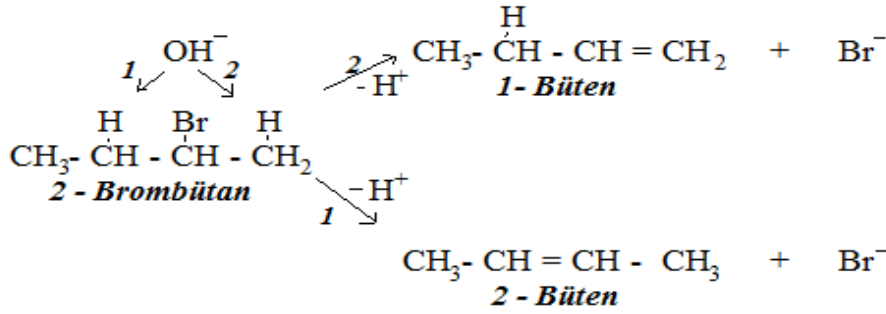
Karbon–hidrojen bağına göre, C– D bağını koparmak için daha fazla enerji gerekmektedir. (D:Döteryum)(1,2 kcal/mol).

E<sub>2</sub> tepkimesinin hız belirleyici basamağı C–H bağının koptuğu basamaktır. Eğer ayrılan hidrojen döteryum ile yer değiştirirse daha sağlam olan C–D bağını koparmak için daha fazla enerji gerekir. Yani aktivasyon enerjisi daha fazladır ve tepkimenin hızı daha yavaştır. Aşağıda verilen tepkimelerde döterolanmış bileşiğin diğer bileşikten 7 kat daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir ki bu da E<sub>2</sub> tepkime mekanizmasını destekler.



### Hangi Alken Oluşur?

*ter*-Bütülbromür'den bir hidrojen ayrıldığı zaman sadece bir tür alkan oluşur. Buna karşılık 2–Brombütan'ın E<sub>2</sub> tepkimesi 2 alken verir.



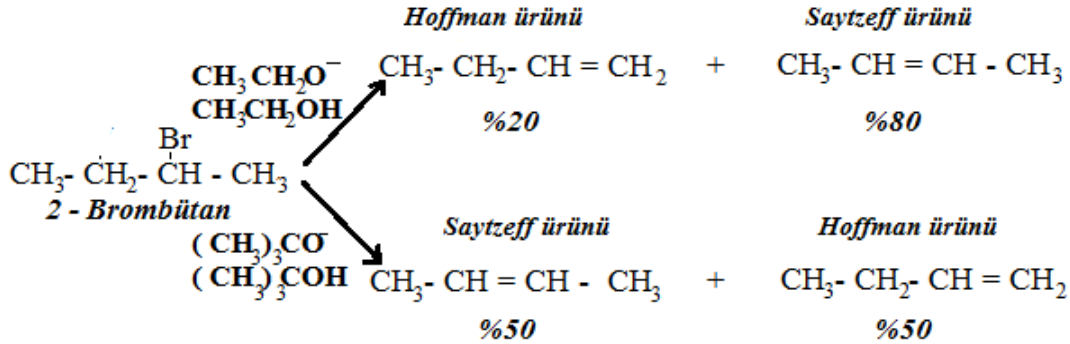
1875 yılında Alexander Saytzeff aşağıdaki kuralı koydu. Bu kurala göre, ayrılma tepkimelerinde çift bağlı karbonlarında en çok alkil grubu bulunan alken karışım içinde oluşumda en öncelikli olanıdır. Bu kurala göre, karşılık 2-Brombütan'ın E<sub>2</sub> tepkimesinde 2-Büten'in, 1- Büten' e göre öncelikli ürün olduğunu belirtir.

### Hoffman Ürünleri

Çoğu dehidrohalejenlemeler Saytzeff kuralına uyarlar. Buna karşılık bazı durumlarda E<sub>2</sub> de hidrohalejenlenmesinin ana ürünü daha az dallanmış ve daha az kararlı alkendir. Daha az dallanmış alken öncelikli ise tepkimenin Hoffman ürününü verdiğini söyleriz. Daha az dallanmış ürünün oluşmasının nedeni geçiş halindeki sterik engellemedir. Sterik engele üç faktör neden olabilir.

#### 1-Etkiyen bazın büyüklüğü;

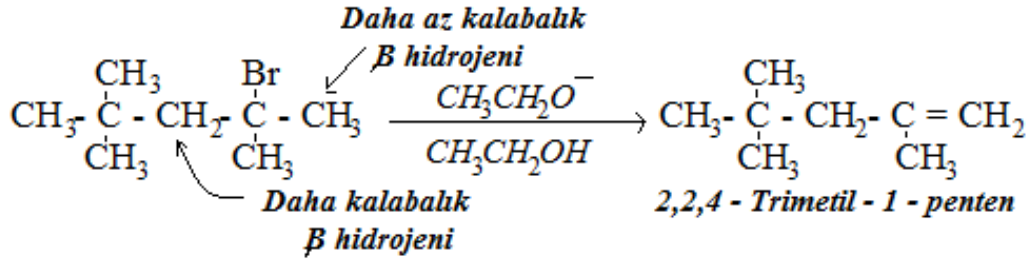
2-Brombütan'ın epoksitle etanolün içindeki ayrılma tepkimesinde en çok dallanmış alken önceliklidir. Eğer *ter*-Bütanol içinde *ter*-Bütoksit ile reaksiyona girse oran %50, %50' dir.



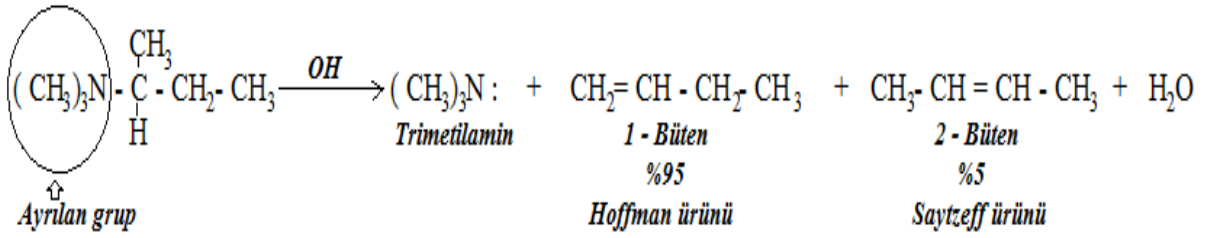
%50 - %50 olmasının sebebi; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>'nin CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> göre daha fazla hacme sahip olmasıdır.

#### 2-Ayrılan grubu çevreleyen grupların hacimce büyüklüğü

2-Brom-2,4,4-trimetilpentan, epoksit iyonu gibi küçük bir bazla bile E<sub>2</sub> tepkimesi sonucu daha az dallanmış alken verir.

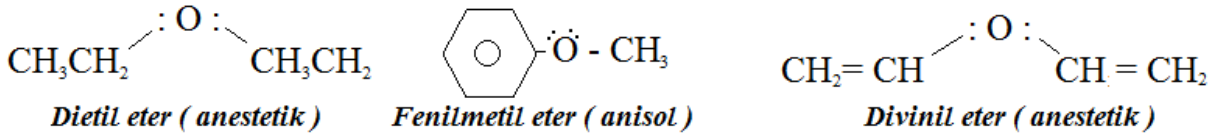


3-Ayrılan grubun kendisi büyük ve hacimli ise yine Hoffman ürünü öncelikli olabilir.



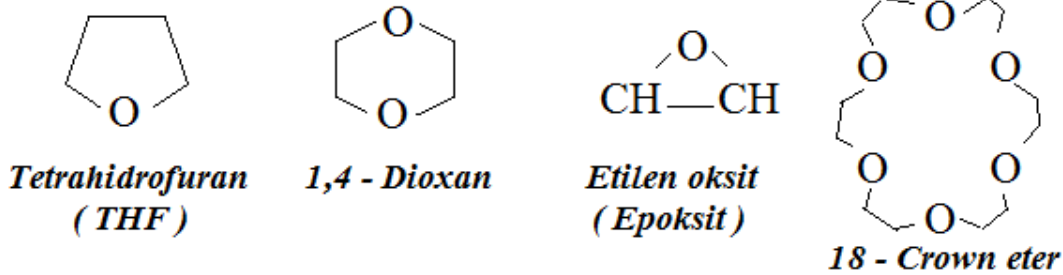
### ETERLER, EPOKSİTLER ve SÜLFİTLER

Eterler de  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış oksijen atomu içerirler. Genel formülleri "ROR" şeklindedir.



Eterler açık zincirli ve halkalı yapıda olabilirler. Halkada beş ya da daha fazla atom bulunduğu anda eterin kimyası açık zincirli bir eterinkine benzer.

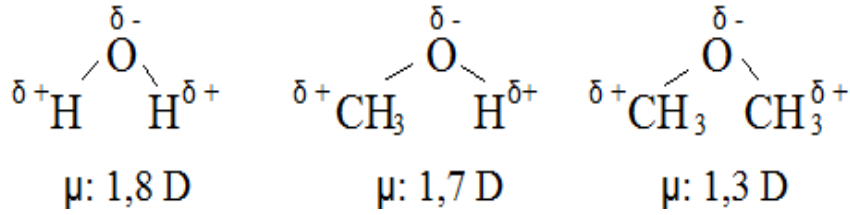
Epoksitler üç üyeli halkalı eterlerdir. Epoksitler küçük halkalı olduklarından diğer eterlerden daha etkindirler. -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- gruplarının yinelenmesiyle oluşan büyük halka sistemlerine *crowne eterler* denir. Bu bileşikler organik çözücülerde inorganik tuzları çözmek için kullanılan önemli maddelerdir.



### Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Eterler de su ve alkoller gibi polardır. Fakat polarlığı biraz düşüktür.


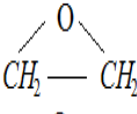
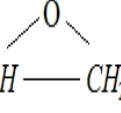




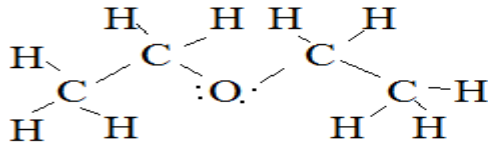
Eterler saf haldeyken H bağı oluşturamazlar. Fakat su, alkol ve fenollerle hidrojen bağı yapabilirler. Su ile yapılan hidrojen bağlarından dolayı dietil eter ve 1-Bütanol'un kaynama noktaları oldukça farklı olmasına rağmen çözünürlükleri aynıdır.

|                      |  |   |
|----------------------|--|---|
|                      | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ |
| MA :                 | 74   | 74  |
| K.N :                | 34,5   | 117   |
| Sudaki çözünürlüğü : | 8 g /100 mL  | 8 g /100 mL   |

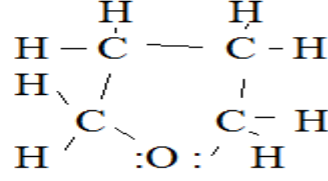
Bazı eter ve epoksitlerin fiziksel özellikleri :

| <u>Adı :</u>   | <u>Formül :</u>   | <u>K.N. (°C) :</u> | <u>Yoğunluk (g/mL), (20°C)</u> | <u>H<sub>2</sub>O da çözünürlük :</u> |
|----------------|---|--------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Dimetil eter   | $\text{CH}_3\text{OCH}_3$   | -24                | GAZ                            | $\infty$                              |
| Dietil eter    | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$                                     | 34,5               | 0,71                           | 8 g /100 mL                           |
| Tetrahirofulan |  | 66                 | 0,89                           | $\infty$                              |
| Oksiran        |  | 13,5               | 0,88 (10°C)                    | $\infty$                              |
| Metiloksiran   |  | 34,3               | 0,86 (0°C)                     | $\infty$                              |

THF'nin dietiler'den daha fazla çözünmesinin nedeni THF'nin halkalı bir yapıda olmasıdır. Halkalı yapıda olduğundan Oksijen açıkta kalır ve su ile daha kolay H bağı oluşturabilir.



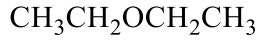
8 g / 100 mL



Her oranda Karışır.

### Adlandırma:

Basit açık zincirli eterlerin hemen hepsi alkil eterler olarak adlandırılır.

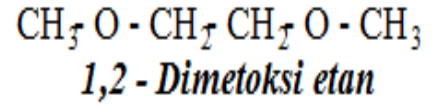
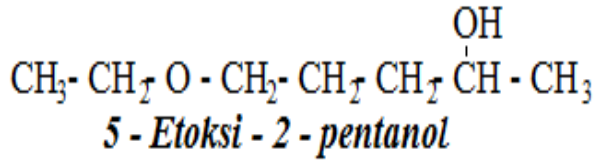


Dietil eter

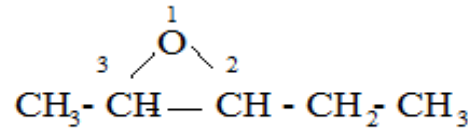


Diizopropil eter

Karmaşık eterlerin adlandırılması sistematik olarak yapılır. Birden fazla alkoksi (RO<sup>-</sup>) grubu ya da daha öncelikli bir işlevsel grup olduğu zaman bir alkoksi ön eki kullanılır. (OH grubu alkoksi grubuna göre önceliklidir.)

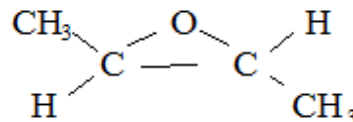
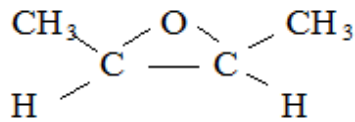


IUPAC sisteminde epoksitlere **oksiranlar** denir. Epoksit halkasının numaralanmasında oksijene daima 1 rakamı verilir.



*2 - Etil - 3 - metiloksiran*

Epoksitler halkalı yapıda olduklarından, süstitüe bir epoksit geometrik izomeri oluşturabilir.

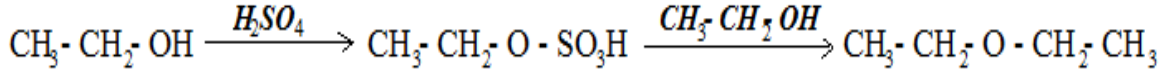


*cis - 2,3 - Dimetiloksiran trans - 2,3 - Dimetiloksiran*

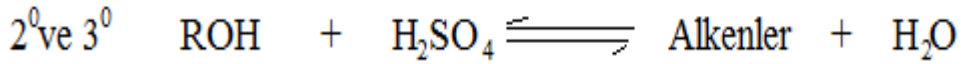
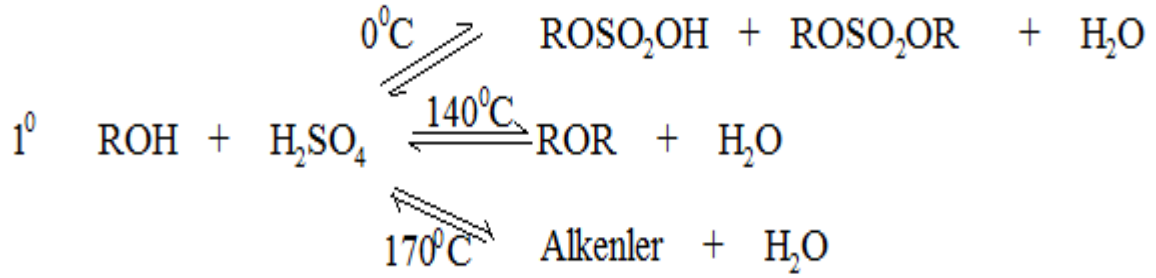
### Elde Edilişi:

Eter, anestetiktir. Bunu yanı sıra metilpropil eter ve etilvinil eter de kullanılır.

Endüstriyel olarak eter, etanol'den sülfürik asit yardımıyla elde edilir.

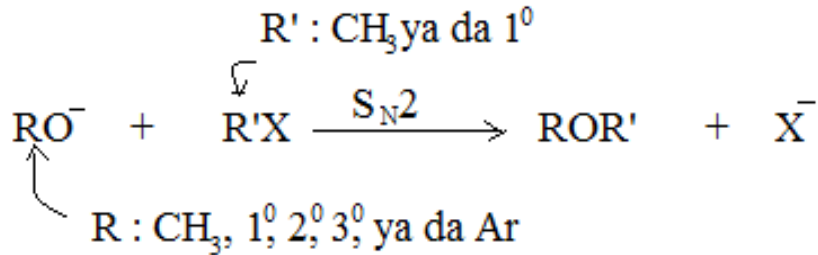


Bu tür tepkimeler alkollerin yapısına, bağıl konsantrasyonlarına ve tepkime karışımının sıcaklığına bağlıdır. Genel olarak, 1° alkoller düşük sıcaklıklarda sülfat eterleri ve yüksek sıcaklıklarda alkenleri verirler. 3° alkoller ve büyük oranda 2° alkoller alkenleri verirler.

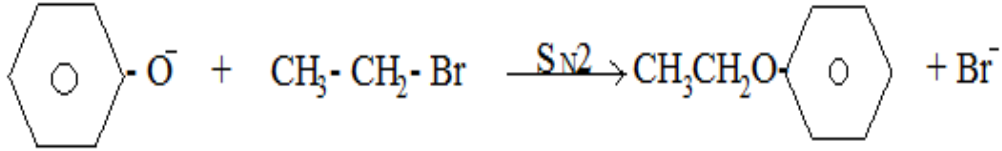
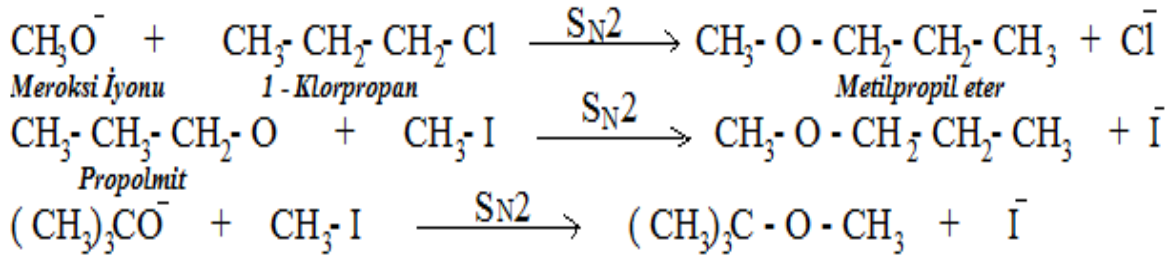


#### Williamson Eter Sentezi:

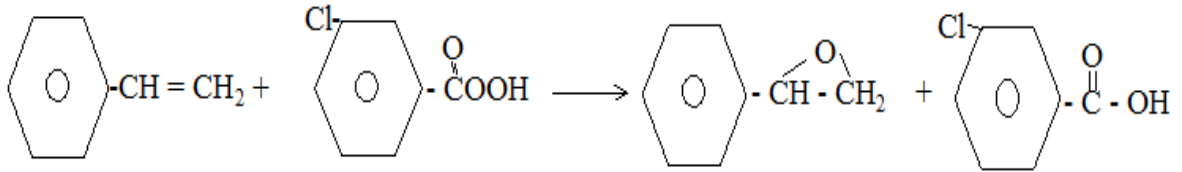
Williamson sentezi, bir alkil halojenür ile bir alkoksit ya da fenoksidin S<sub>N</sub>2 tepkimesidir.



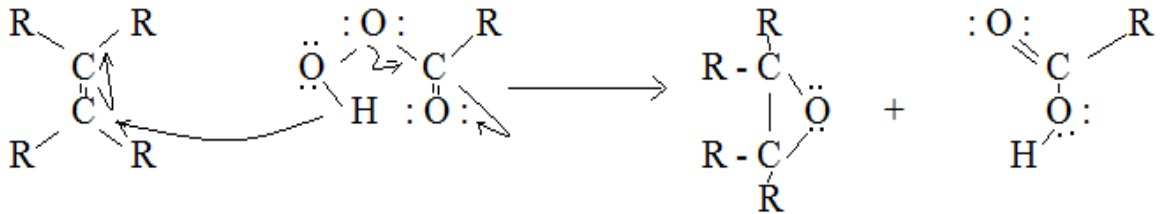
En iyi verim metil halojenürler ve 1° alkil halojenürlerden elde edilir. 2° ve 3° alkil halojenürler alken oluşmasına neden olur, aril ve vinil halojenürler S<sub>N</sub>2 tepkimesi vermezler. Williamson sentezinde kullanılan alkoksit daha az sınırlamalara sahiptir. Genellikle sodyum ve potasyum alkoksit ya da fenoksidin her ikisi de kullanılır.

**Dialkil Eterlerin Elde Edilmesi:****EPOKSİTLER**

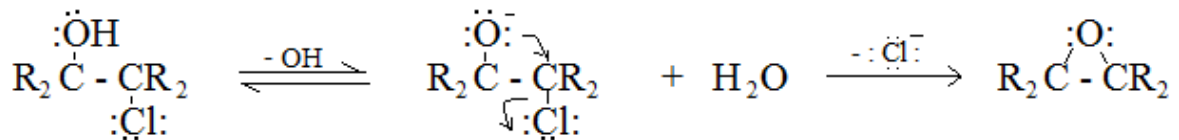
Bir alken ile bir peroksikarboksilli asidin (  $\text{RCO}_3\text{H}$  veya  $\text{ArCO}_3\text{H}$  )  $\text{CHCl}_3$  veya  $\text{CCl}_4$  içinde etkileşmesi sonucu epoksit (oksiran) oluşur. Peroksibenzoik asit (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$  ) ve m-Klorperoksibenzoik asit en çok kullanılan peroksi asitlerdir.



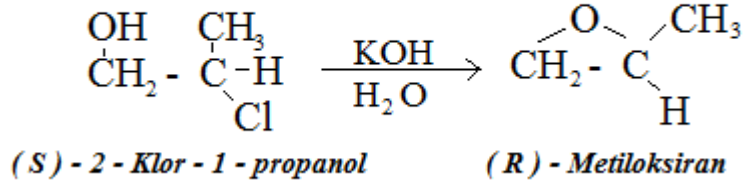
Bu etkileşme tek basamaklıdır ve peroksi asitten bir alkene oksijenin aktarılmasıdır.



Epoksiti elde etmekte ikinci bir yol, komşu karbonlarda bir halojen ve bir hidroksi grubu bulunduran 1,2-Halohidrinlerin molekül içi Williamson sentezidir.

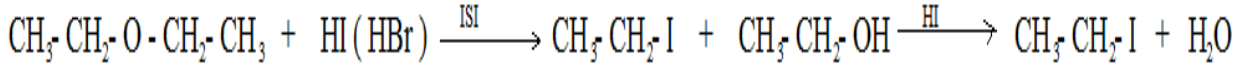


**ÖRN :**

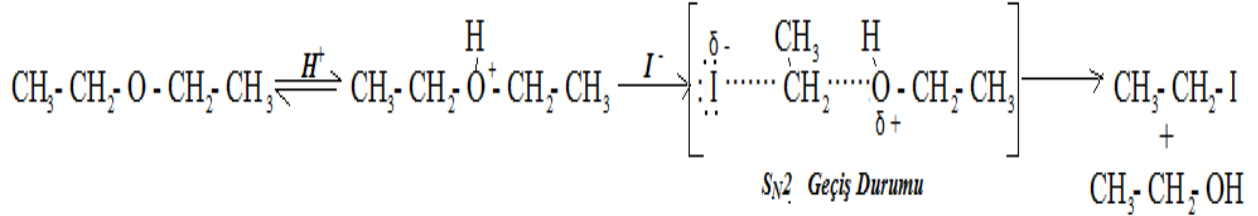


### ETERLERİN YER DEĞİŞTİRME TEPKİMELERİ

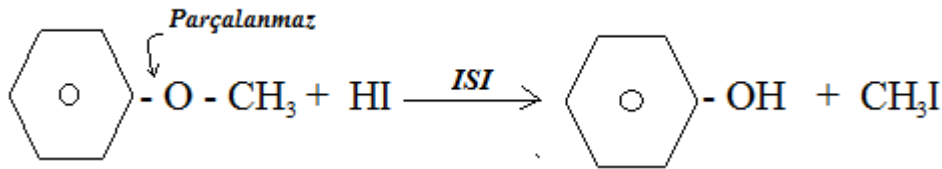
Eterler etkileşmelere karşı çok isteksizdirler, daha çok alkanlar gibi davranırlar. Eterler, kendiliğinden yükseltgenme ve yanma etkileşmesine uğrarlar. Fakat kimyasal bileşikler tarafından yükseltgenmezler, indirgenme, ayrılma tepkimeleri vermedikleri gibi bazlarla da etkileşmezler.



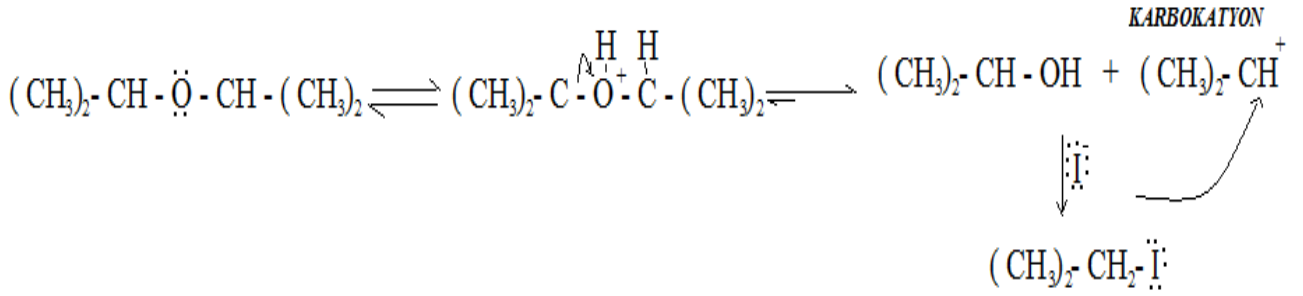
HI veya HBr ile eter parçalanması hemen hemen alkol ile HX' in etkileşmesiyle aynı yolu izler. Oksijenin protonlanmasını S<sub>N</sub>1 ya da S<sub>N</sub>2 etkileşmesi izler. ROH ve H<sub>2</sub>O kolayca yer değiştirme etkileşmesi verirken RO<sup>-</sup> ayrılması zor bir grup olduğundan protonlanma gereklidir.



Anisol gibi, bir alkil fenil eter, alkil iyodür ve fenol verir. Çünkü sp<sup>2</sup> hibritli karbonlar S<sub>N</sub>1 ve S<sub>N</sub>2 yoluyla tepkime vermezler.

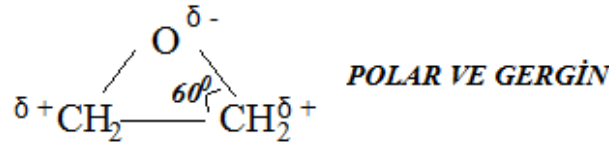


**Örnek :** Diizopropil eter' in HI ile parçalanmasının ( S<sub>N</sub>1 tepkimesiyle ) basamaklarını yazınız.



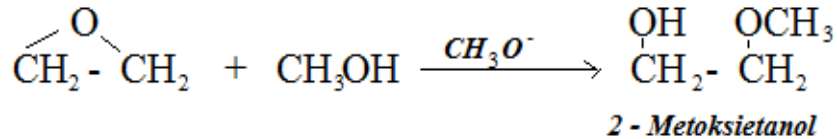
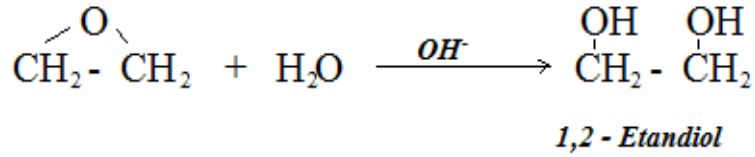
### EPOKSİTLERİN YER DEĞİŞTİRME TEPKİMELERİ

Epoksitlerin geometrik yapısı siklopropan gibi  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış  $109^\circ$  lik normal bağ açıları yoktur. Halkanın geometrisi sonucu  $60^\circ$  lik açılar vardır. halka bağlarını oluşturan orbitaller maksimum örtüşme yapamazlar. Bu yüzden epoksit halkaları gergindir. Bu halka gerginliğinden dolayı epoksitler diğer eterlerden daha etkindir.

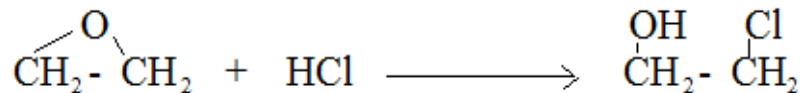
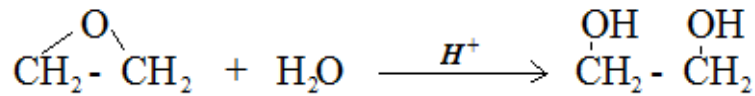


Epoksitlerin tipik tepkimesi, asidik ve bazik ortamda meydana gelen halka açılmasıdır.

*Bazik Ortam :*

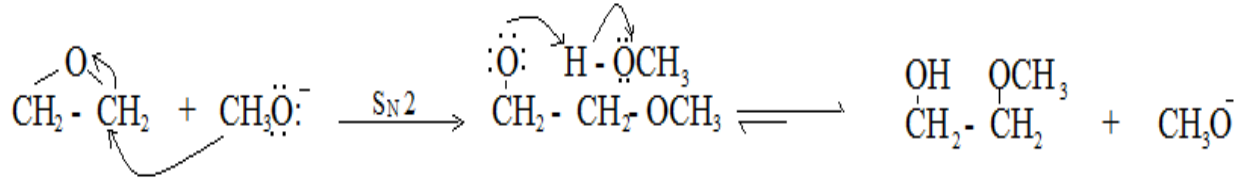
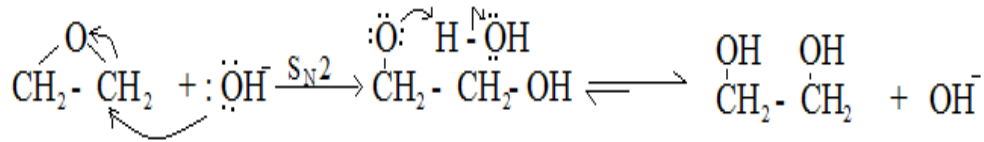


*Asidik Ortam :*

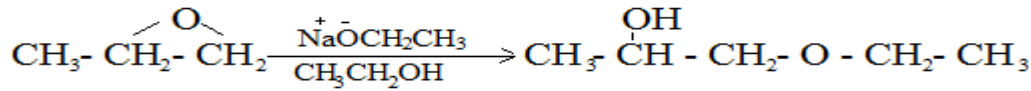
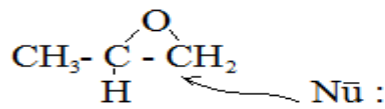


### BAZ KATALİZLİ PARÇALANMA

Epoksitler hidroksit iyonu veya alkoksitler gibi nükleofillerle  $S_N2$  tepkimesi verirler.

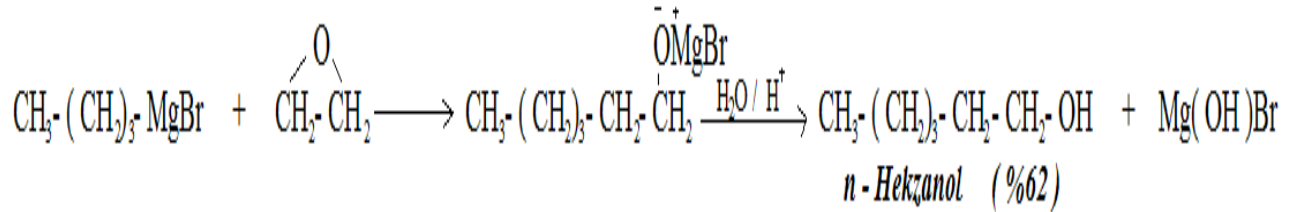


Baz katalizli parçalanmada, nükleofil daha az sterik engelli karbona, aynen bir  $S_N2$  saldırısında olduğu gibi saldırır. Yani  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  dür.

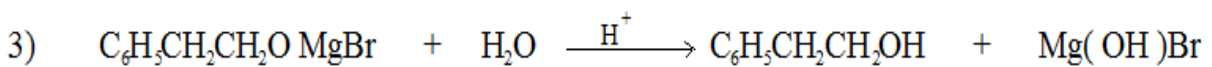
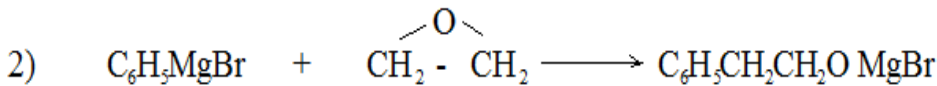
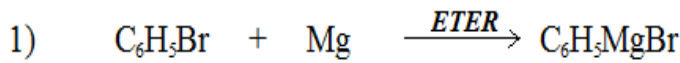


Bir grignard bileşiği kısmen negatif bir karbon atomu taşır vebir epoksit halkasına diğer nükleofiller gibi saldırır.

Hidrolizle alkol elde edilir. Bir grignard bileşiğinin etilenoksit ile etkileşmesi hidrokarbon zincirini iki karbon uzatır.

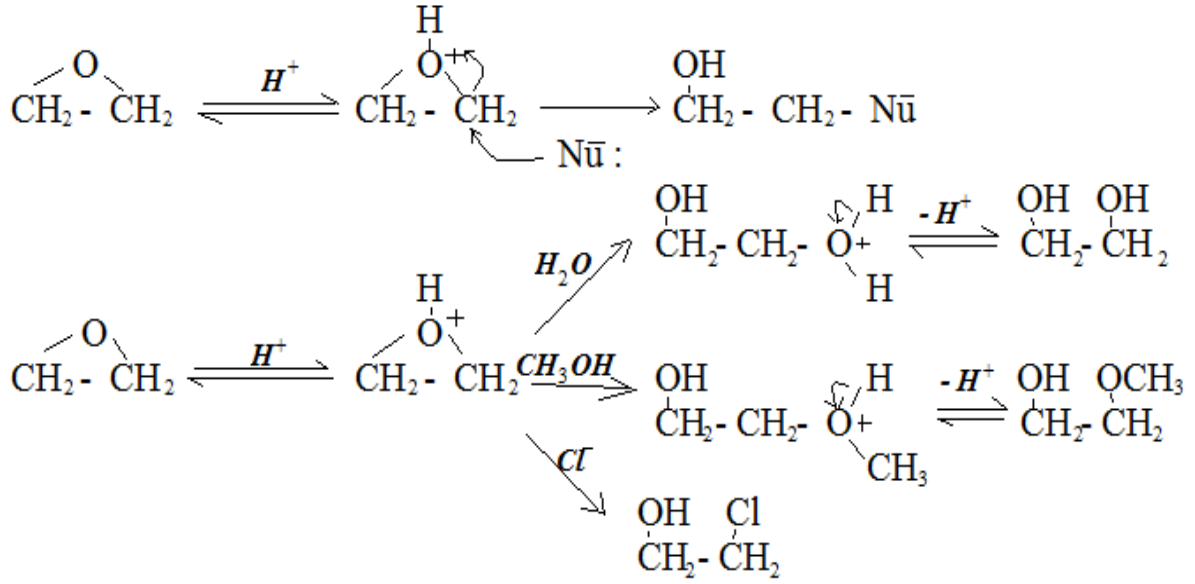


**ÖRNEK :** Brombenzen' den çıkarak 2 – Fenil – etanol elde ediniz.

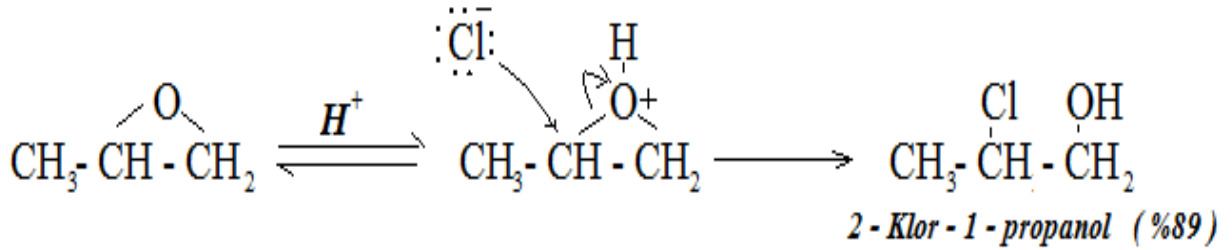


### ASİT KATALİZLİ PARÇALANMA

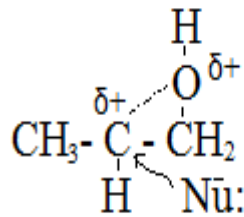
Asidik çözeltide epoksit önce protonlanır. Protonlanmış epoksit, su, alkol ya da halojenür iyonları gibi zayıf nükleofillerin saldırısına uğrar.



Baz katalizli parçalanmanın aksine saldırı daha fazla sterik engelli karbona yapılır.



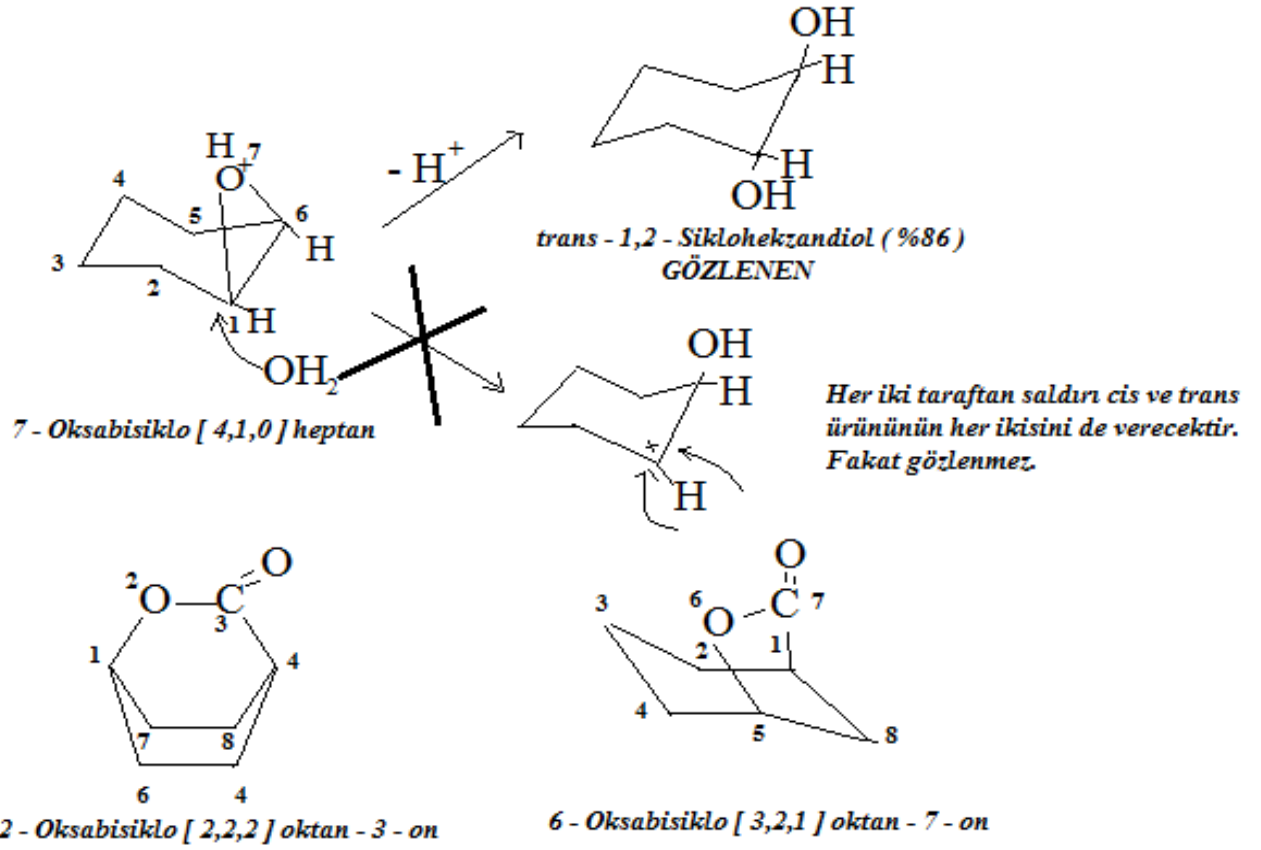
Protonlanmış epoksidin daha çok bir karbokatyon özelliği taşıdığını kabul etmeliyiz. Karbokatyonların kararlılığı  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  şeklinde olduğundan nükleofilik saldırı, daha fazla sterik engelli olmasına rağmen daha pozitif karbonu yeğler.



Gerçek bir karbokatyonun oluşmadığını nasıl anlarız?

Bir epoksit parçalanma tepkimesinin ürünü geometrik izomeri teşkil ediyorsa, sadece trans – ürün gözlenir. Eğer gerçek karbokatyonu oluşsaydı hem cis hemde trans ürünleri gözlerdik.



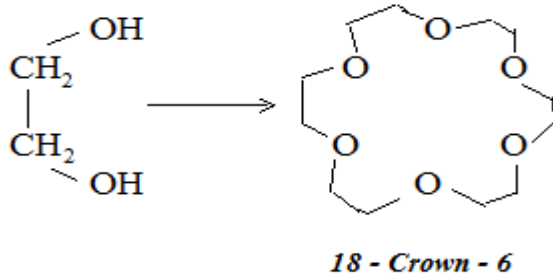


### CROWN ETERLER

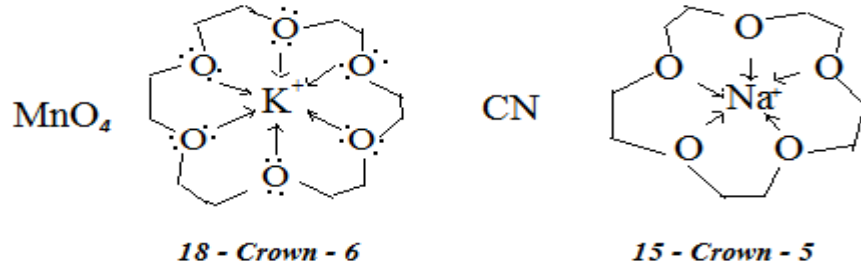
Crown eterler 1,2 – etandiol’ den türeyen – OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> birimlerinin tekrarlanmasıyla oluşan halkalı eterlerdir. Bu bileşikler **X – Crown – Y** olarak adlandırılır.

X : Halkadaki toplam atom sayısı

Y : Halkadaki oksijen atomu sayısı

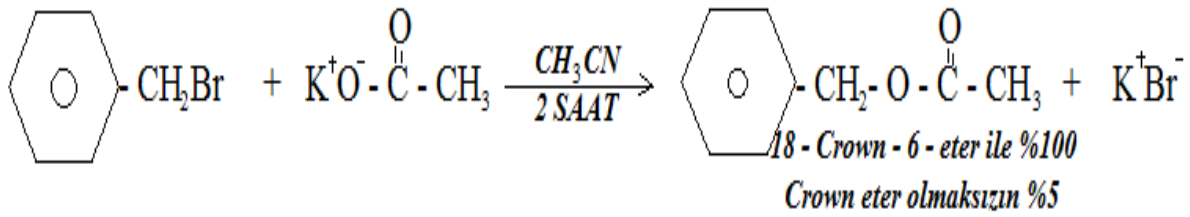


Crown eterlerin özelliği, farklı büyüklükteki halkalı eterlerin farklı büyüklüklerdeki metal iyonlarıyla şelat oluşturabilmesidir. Böylece 18 – Crown – 6 K<sup>+</sup> ile , 15 – Crown – 5 daha küçük olan Na<sup>+</sup> ile ve 12 – Crown – 4 ise Li<sup>+</sup> ile şelat oluşturur. Eğer çözeltide uygun metal iyonu varsa crown eterlerle yol açan halka kapanması kolayca gerçekleştirilir. Şelat oluşturulması halka koparmadan öncede olabilir ve böyle durumlarda iki uç grup daha kolayca kapanır.



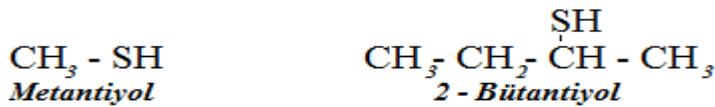
Metal iyonlarıyla bir crown eter şelat oluşturduğunda meydana gelen iyonik bileşik, apolar organik çözücülerde çözünür.

Örneğin, 18 – Crown – 6 ile kompleks oluşturmuş  $\text{KMnO}_4$  benzende çözünür. İyonik bileşik organik çözücüde çözülmüş olduğundan suda çözünmeyen organik bir bileşik ile etkileşebilir. İkinci bir önemi ise  $\text{CN}^-$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  gibi bir anyonunu nükleofil özelliği apolar çözücüler içinde büyük oranda artırılır. Çünkü, anyon çok zayıf solvalize edilir. Aşağıda verilen etkileşme bir crown eterin, iyonik bileşikleri çözmeyen ve polar bir çözücü olan  $\text{CH}_3\text{CN}$  içinde yer değiştirme etkileşmesinin hızını nasıl artırdığını gösteren bir örnektir.



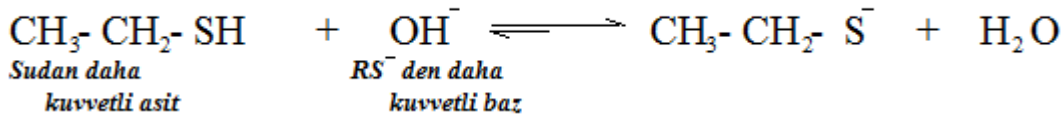
## TİYOLLER ve SÜLFİTLER

Bir alkolün kükürt analoguna alkantiyol veya kısaca tiyol denir. Eski adı merkaptan' dır. – SH grubuna tiyol grubu ya da sülfhidril grubu denir.



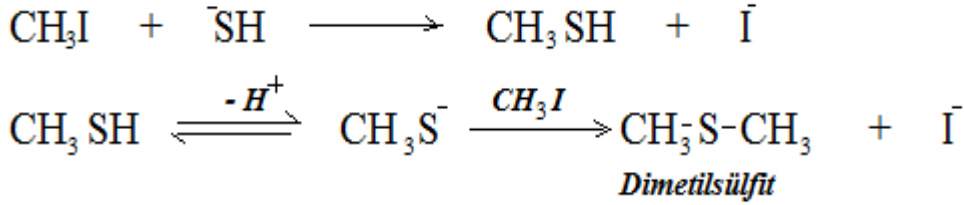
Tiyolün en tipik özelliği kokusudur, insanlar eğer havada  $2/10^{11}$  oranında tiyolün kokusunu hissedebilir.

Hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$   $\text{pK}_a = 7,04$ ) sudan ( $\text{pK}_a = 15,7$ ) daha kuvvetli bir asittir. Tiyollerde alkollerden daha kuvvetli asittirler. Tiyoller için  $\text{pK}_a \approx 8$  alkoller için  $\text{pK}_a \approx 16$  dır.

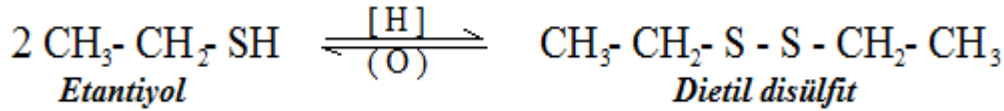


Kükürtün elektronegatifliği oksijenden daha azdır, bu yüzden kükürt atomları oksijen atomundan daha zayıf hidrojen bağı yaparlar. Bu nedenle H<sub>2</sub>S' nin K.N'sı sudan daha düşüktür. H<sub>2</sub>S : K.N. 61°C dir. Genel olarak tiyoller alkollerden daha uçucudur.

Bir alkil halojenürün hidrojen sülfür iyonu ( HS<sup>-</sup> ) ile etkileşmesi tiyolleri verir. En iyi verim sadece hidrojen sülfürün aşırısı kullanıldığında elde edilir. Çünkü, meydana gelen asidik tiyol, iyi bir nükleofil olan RS<sup>-</sup> iyonunu oluşturmak üzere iyonlaşır. Alkil halojenürle RS<sup>-</sup> yeniden reaksiyonu eter benzeri olan sülfid, R<sub>2</sub>S verir.

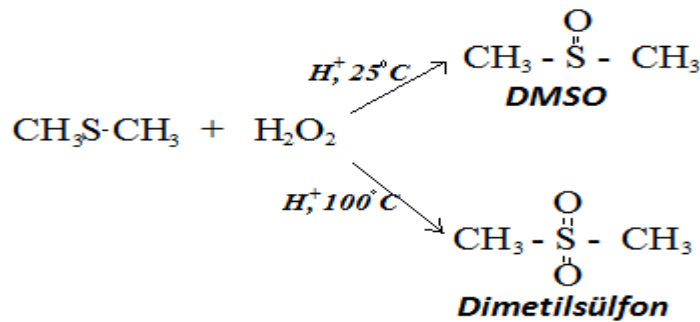


Bir tiyol I<sub>2</sub> veya K<sub>3</sub>Fe( CN )<sub>6</sub> gibi zayıf yükseltgenlerle muamele edildiği zaman S – S bağı içeren bir disülfid vermek üzere dimerleşir. Bu etkileşme NH<sub>3</sub> içinde Li metali gibi bir indirgenle disülfidin etkileşmesiyle tersine çevrilebilir.



Bu disülfid bağı, protein zincirlerinin bir yapı özelliğidir. Disülfid bağlarının düzeni saçların kıvrıkcık ya da düz olmasını belirler.

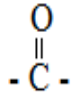
Sülfidleri etkileşme şartlarına bağlı olarak bir sülfoksit veya bir sülfona yükseltgenir. Örneğin, % 30 luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, asit katalizörlüğünde bir sülfidi 25°C de sülfoksit, 100°C de ise sülfona yükseltger.



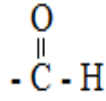
DMSO, kağıt sanayide bir yana ürün olan dimetil sülfid' in hava ile yükseltmesinden endüstriyel olarak elde edilir. DMSO iyi bir çözücüdür, yüksek dielektrik sabitine ( 49 D ) sahiptir. Hem organik hem de inorganik bileşikler için güçlü bir çözücüdür. DMSO deriden kolayca geçer ve ilaçların deriden emilmesini arttırmak için kullanılır.

## ALDEHİT VE KETONLAR

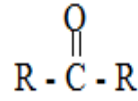
Bir aldehitte karbonil karbona bağlı olan gruplardan birisi hidrojenidir.



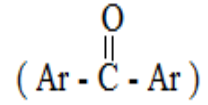
**Karbonil**



**Aldehit**



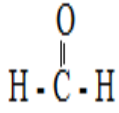
**Keton**



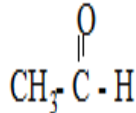
Ketonda karbonil grubunda iki alkil ya da aril grubu vardır.

### Adlandırılması :

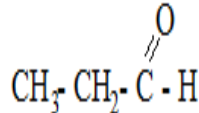
IUPAC sistemine göre aldehitlerin adı karşılık gelen alkanın adına “- al ” eklenerek türetilir. 1 numaralı karbon daima karbonil karbonudur. Bu nedenle numara vermeye gerek yoktur.



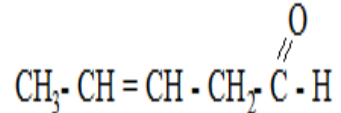
**Metanal**



**Etanal**

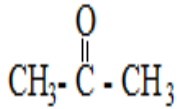


**Propanal**

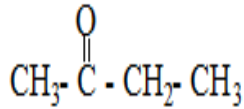


**3 - Pentenal**

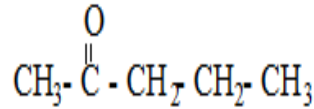
Ketonlar alkanın adına “ -on ” eklenerek adlandırılır. Gerektiğinde karbonil yeri sayılarla belirtilir.



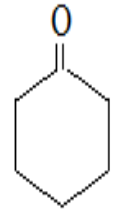
**Propanon**



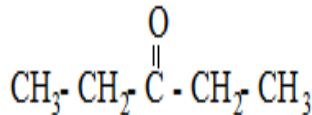
**Bütanon**



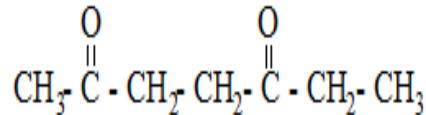
**2 - Pentanon**



**Siklohezanon**

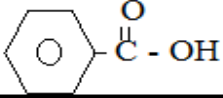
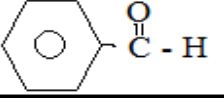


**3 - Pentanon**

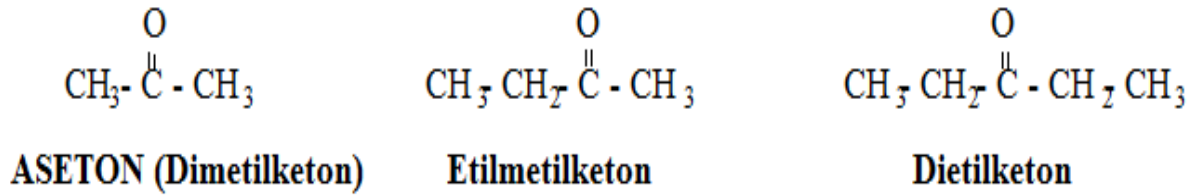


**2,5 - Heptadion**

Çok sayıda aldehit ve ketonun yaygın olarak genel adları kullanılır. Aldehitler karşılık gelen karboksilli asitlerin “ - oik asit ” ya da “ ik asit ” ekleri “ aldehit ” ile değiştirilir.

| <u>Karboksitli Asit</u>   | <u>Aldehit</u>   |
|---|--|
| $\text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$ <b>formik asit</b>                                 | $\text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ <b>formaldehit</b>                                 |
| $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$ <b>asetik asit</b>                              | $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ <b>asetaldehit</b>                              |
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$ <b>propiyonik asit</b>            | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ <b>propiyonaldehit</b>            |
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$ <b>bütirik asit</b> | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ <b>bütiraldehit</b> |
|  <b>benzoik asit</b>               |  <b>benzaldehit</b>              |

Propanon genel olarak aseton adıyla bilinir. Karbonil grubuna bağlı olan alkil ya da aril gruplarının sonuna keton kelimesi eklenerek özel adlandırılması yapılır.

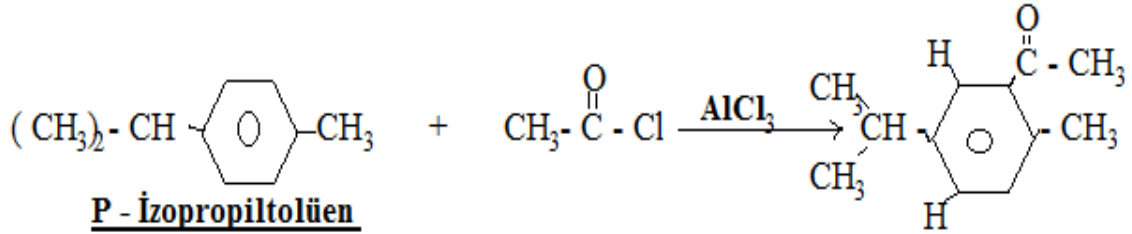
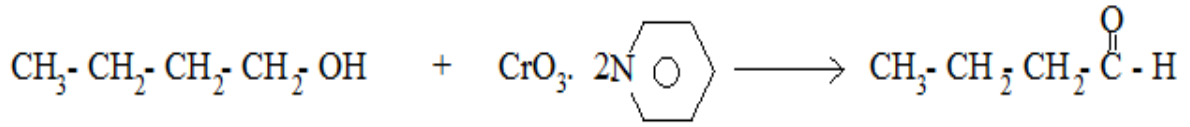


Karbonil grubuna göre moleküldeki diğer konumlar yunan harfleriyle gösterilir. Karbonil grubuna bitişik olan karbona "α", bir sonra ki "β", "γ", "δ" denir. Kaç karbondan oluştuğuna bakılmaksızın uzun bir zincirin en sonundaki karbonu (W) ile gösterilir.

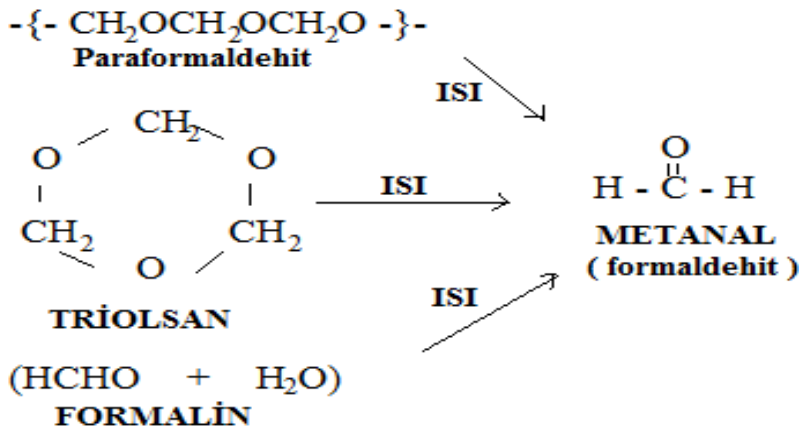


#### Aldehit ve Ketonların Elde Edilmesi :

Aldehit ve ketonların eldesinde kullanılan yöntem alkollerin yükseltgenmesidir. Aril ketonlar ise Friedels – Crafts açillendirilme tepkimesi yardımıyla hazırlanabilir.



Formaldehit gaz olduğu için depolanması zordur. Bu yüzden %37 formaldehit su içinde ‘‘**formalin**’’ ve % 7 – 15 metanol için ya da katı haldeki polimerleri ya da trimerleri halinde depolanır. Bunların her biri ısıtıldığında gaz formaldehit oluşur.



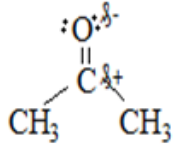
### Fiziksel Özellikler :

Karbonil grubu Sp<sup>2</sup> hibritleşmesi yapmış. Bir karbon atomu ve buna bir σ ve π bağı oksijen atomundan meydana gelir. Karbonil karbonunun σ bağları aynı düzlemedir. π bağı bu σ bağları düzleminin altında ve üstünde yer alır.

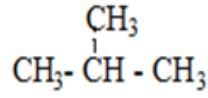


Aldehit ve ketonlar polar olduklarından ve bu nedenle dipol dipol çekimi olduğundan benzen molekül ağırlığına sahip apolar bileşiklerden daha yüksek kaynama noktasına sahiptir.

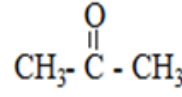
Aldehit ve ketonlar iyonik bileşikleri 1. Dereceye kadar çözebilir.



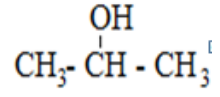
$$u = 2.85 \text{ D}$$



$$\text{K.N.} : -12^\circ\text{C}$$



$$\text{K.N.} : 56^\circ\text{C}$$



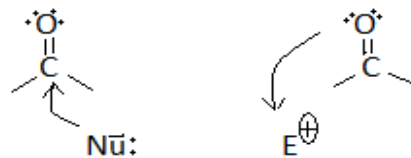
$$\text{K.N.} : 82.5^\circ\text{C}$$

Hidrojen bağı için gerekli olan bir asidik hidrojen varsa karbonil bileşikleri oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronlardan dolayı hidrojen bağı oluşturabilirler. Küçük molekül ağırlığına sahip aldehit ve ketonlar hidrojen bağı yapabildiğinden alkoller gibi suda çözünürler.

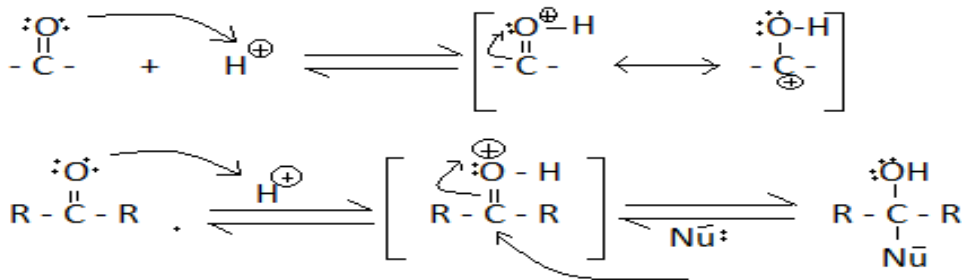
| <u>ALDEHİT</u>  | <u>K.N. ( C )</u> | <u>Sudaki Çözünürlüğü</u> |
|-----------------|-------------------|---------------------------|
| Formaldehit     | -21               | sınırsız                  |
| Asetaldehit     | 20                | sınırsız                  |
| Propiyonaldehit | 49                | 16 gr/100 ml suda         |
| Bütiraldehit    | 76                | 7 gr / 100 ml suda        |
| Benzaldehit     | 178               | çok az                    |
| <u>KETON</u>    | <u>K.N. ( C )</u> | <u>Sudaki Çözünürlüğü</u> |
| Aseton          | 56                | sınırsız                  |
| Metiletilketon  | 80                | 2 gr / 100 ml suda        |
| Benzofenon      | 306               | çözünmez                  |

### Aldehit ve Ketonların Katılma Reaksiyonları :

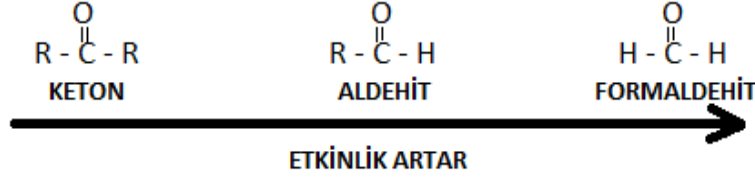
Bir karbonil bileşiğine hem nükleofiller hem de elektrofiller saldırabilir.



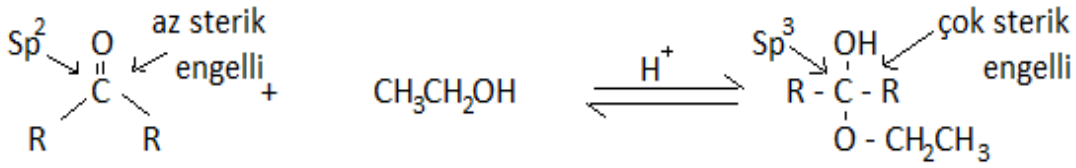
Karbonil grubu tepkimelerinin çoğu karbonil grubundaki oksijen atomunun protonlanmasıyla başlar.



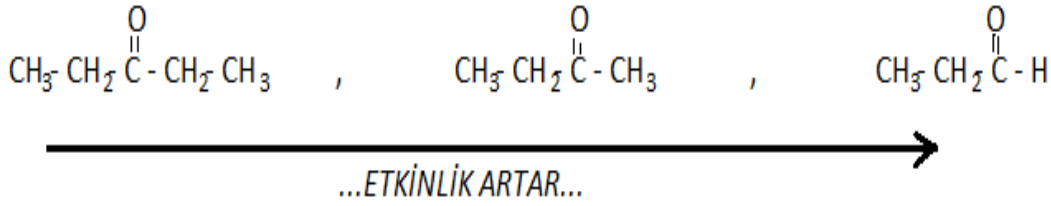
Katılma tepkimelerinde aldehit ve ketonların bağıl etkinlikleri kısmen karbonil karbonundaki pozitif yük miktarına bağlıdır. Pozitif yük ne kadar büyükse etkinlikte o kadar fazladır. Alkil grubu taşımayan formaldehit aldehit ve ketonlar içinde en etkin olanıdır.



Aldehit ve ketonların bağıl etkinliklerinde sterik etkenlerde rol oynar. Karbonil grubunun katılma tepkimesi karbonil karbonu etrafında sterik engelin artmasına yol açar.

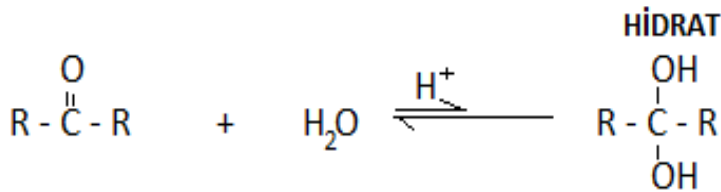


Sıralama sterik engele göredir.

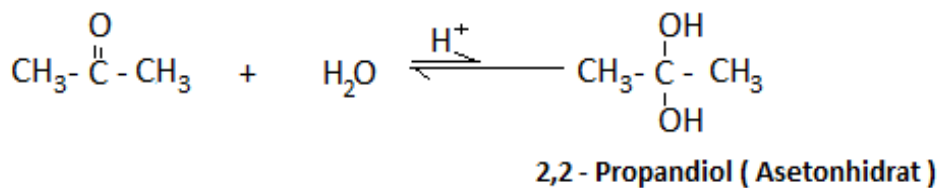


### 1 – Su ile Tepkimesi :

Karbonil grubuna su katılması “ gem diol ” ya da “ hidrat ” denen “ 1,1 – Diol ” meydana gelir. Tepkime tersinirdir ve denge genellikle karbonil yönündedir.

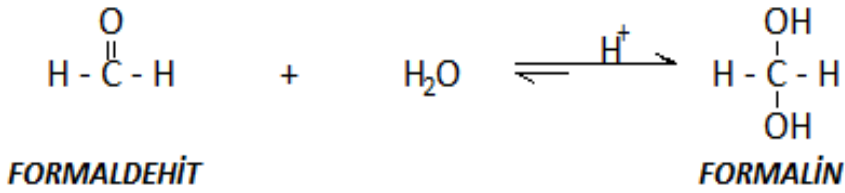
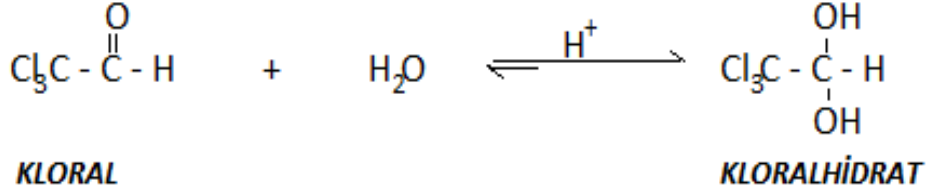


Örneğin :

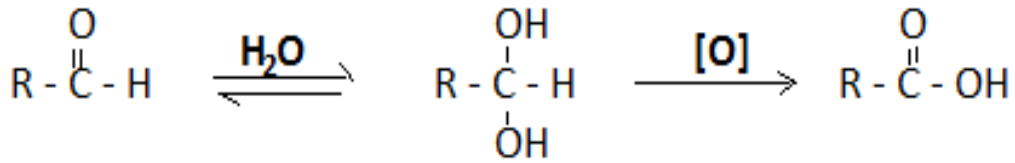




Hidratlar genellikle kararsızdır. Fakat bunun yanı sıra kararlı olanları da vardır. örneğin kloralhidrat kararlı katı hidratlara bir örnektir. Formalin ise formaldehitin kararlı sulu hidratını içerir.



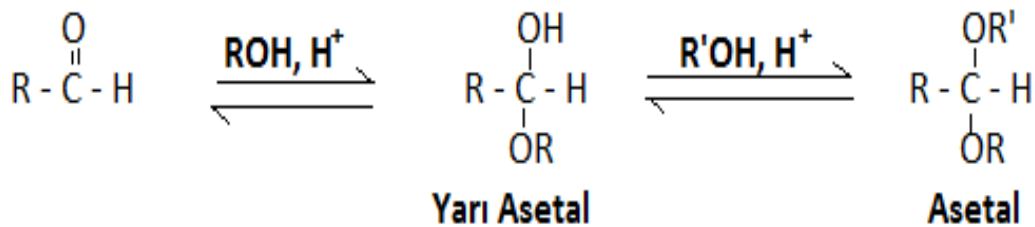
Aldehitlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesinin sulu ortamda susuz ortamdakinden daha çabuk olmasının nedeni hidrat oluşumdur.



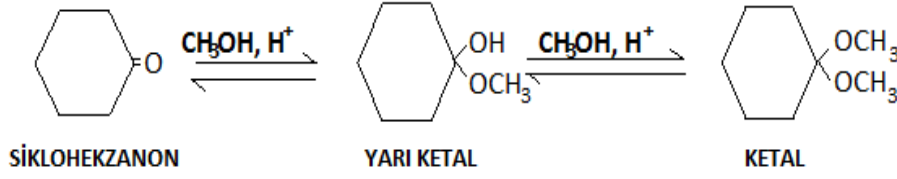
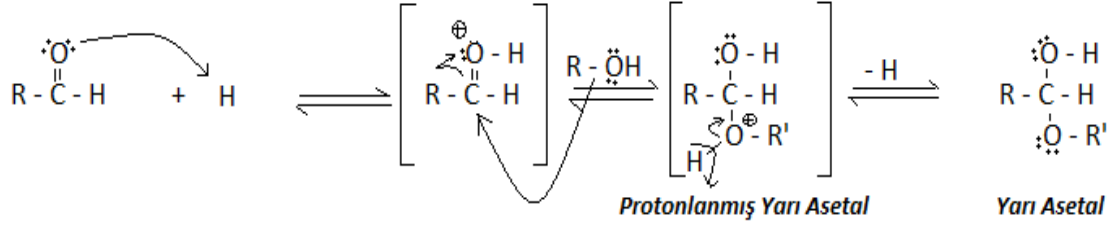
### 2- Alkoller ile Tepkimesi :

Bir alkolün aldehite katılmasıyla oluşan ürüne **yarı asetal** denir. Buna karşılık iki molekül alkolün katılmasıyla oluşan ürüne **asetal** denir.

Keton ürünleri için **yarı ketal**, iki molekül alkolün katılmasıyla oluşan ürüne de **ketal** denir.

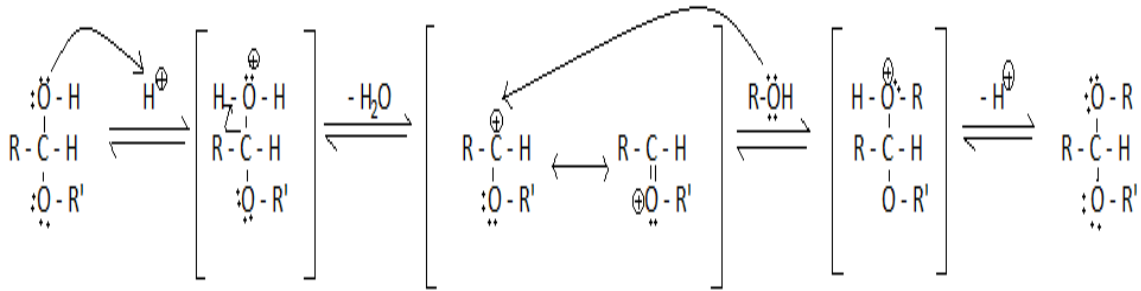


Örneğin ; Sikloheksanon' ün az miktarda HCl içeren metanol içerisindeki çözeltisinde bulunan organik bileşiklerin yapılarını yazınız.

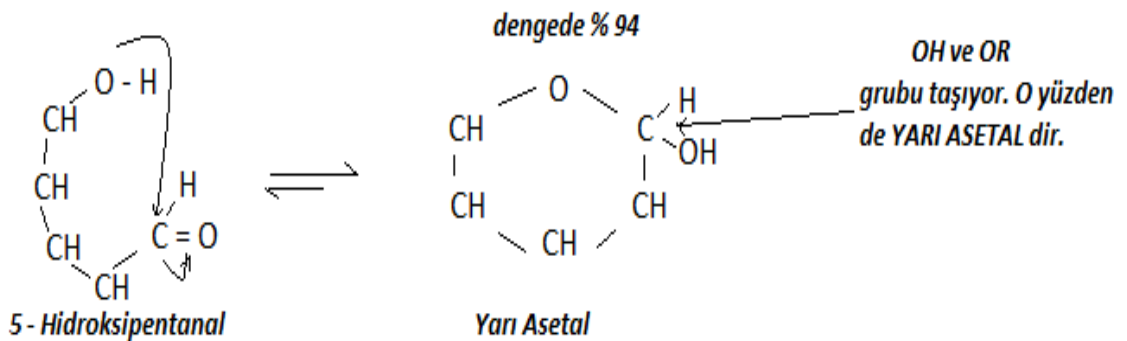
**MEKANİZMA :**

Yarı asetalden asetal oluşumu,

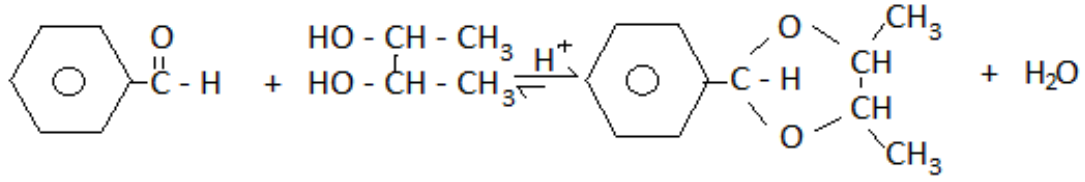
OR' grubunun –OH ' ın yerine geçtiği iki basamaklı bir yerdeğiştirme tepkimesidir.



Bir aldehit ya da karbonil grubuna  $\gamma$  ya da  $\delta$  pozisyonunda ( 1,4 veya 1,5 ) bir – OH grubu varsa molekül içi tepkime sonucu 5 ya da 6 üyeli yarı asetal halkası oluşur. Bu halkanın yarı asetal yapısı açık zincirli aldehit yapısına tercih edilir.

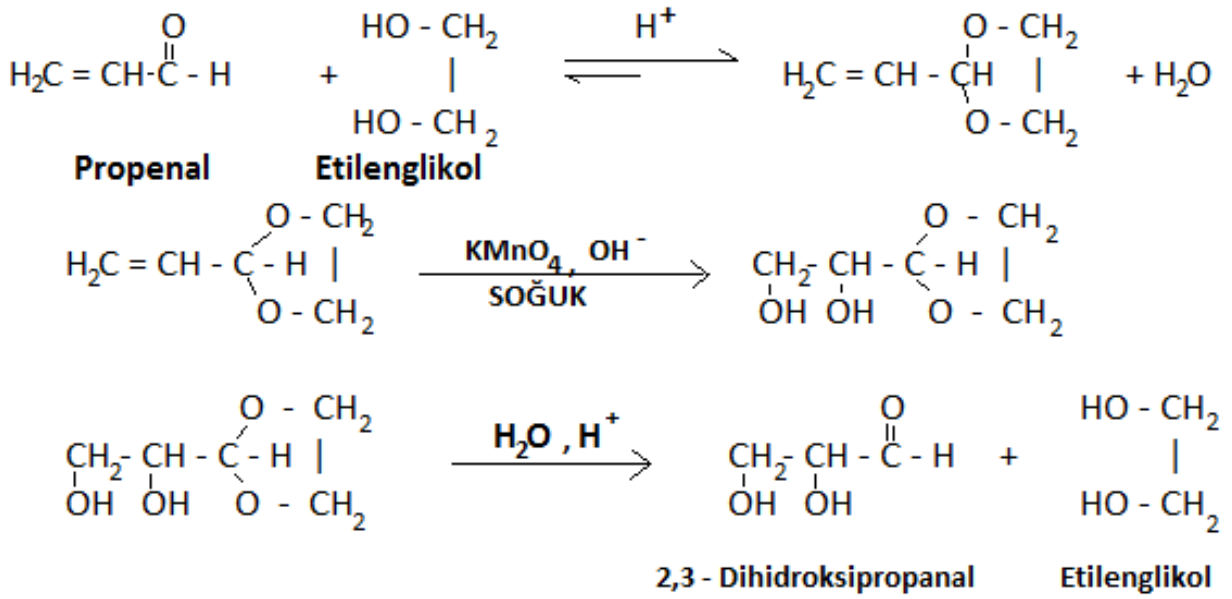


Yarı asetal çoğu kez izole edilemez, asetaller ise asidik olmayan çözeltilerde dayanıklıdır ve izole edilebilirler. Bir aldehit ve alkolün tepkimesinde istenen ürün bir asetal ise tepkimeye alkolün aşırısı kullanılır. Açığa çıkan suyun uzaklaştırılması da yine tersinir tepkimenin asetale yönelmesine yardım eder.



**SİKLİK ASETAL % 96 Denge**

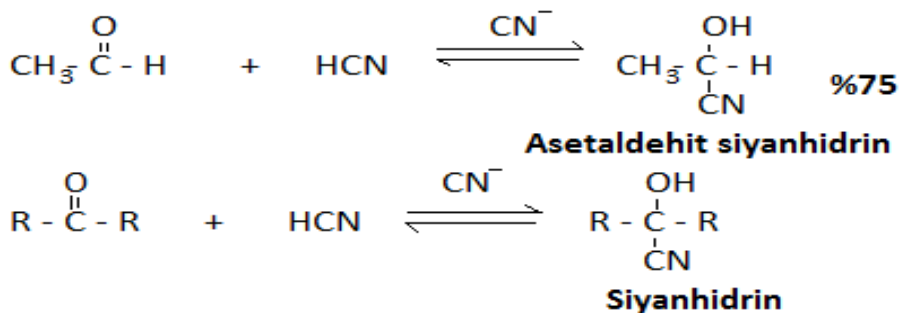
Eğer bir molekülün başka bir molekül yerinde, bazik ortamda bir tepkime gerçekleştirilecekse aldehit ve keton grupları asetal ve ketal gruplarına çevrilerek korunur. Örneğin ; bir çift bağı yükseltgenerek istersek aldehit ve keton gruplarının korunması gerekir.



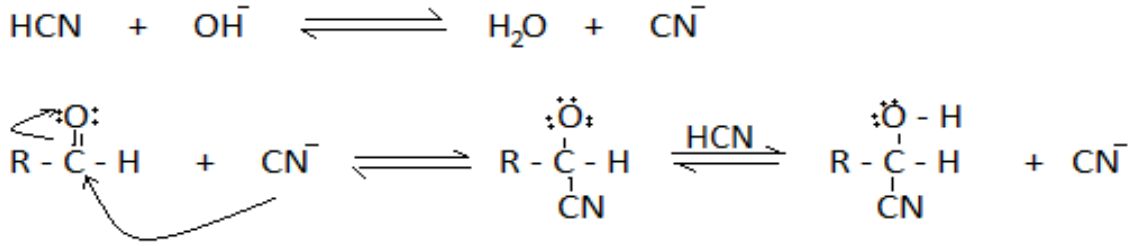
### 3 – HCN Katılması :

HCN 'in kaynama noktası düşük olduğu için gaz kabul edilebileceği gibi sıvı olarak da kabul edilebilir.

HCN çoğu çalışmalarda KCN ve NaCN ile güçlü bir asidin reaksiyon ortamında elde edilir. Çok zehirli bir gazdır. Öldürücü düzeye geldiğinde ancak kokusu duyulur. HCN de su gibi karbonil grubuna katılabilir. Oluşan grup bir **siyanohidür** 'dir.

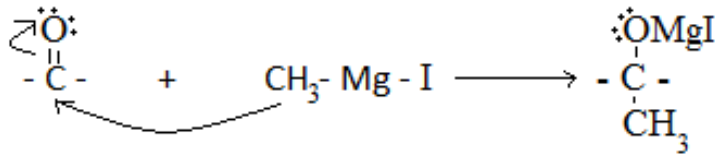


HCN karbonil grubuna doğrudan katılmaz. Katılma tepkimesi için NaCN – HCN tampon çözeltisinde olduğu gibi hafif bazik ortam gerekmektedir. Çünkü bazik çözeltide CN<sup>-</sup> iyonlarının değişimi artar. Zayıf nükleofillerin ( su veya alkol ) katılabilmesi için asit katalizörüne ihtiyaç vardır. Fakat güçlü bir nükleofil olan CN<sup>-</sup> anyonu katalizör olmadan katılabilir.

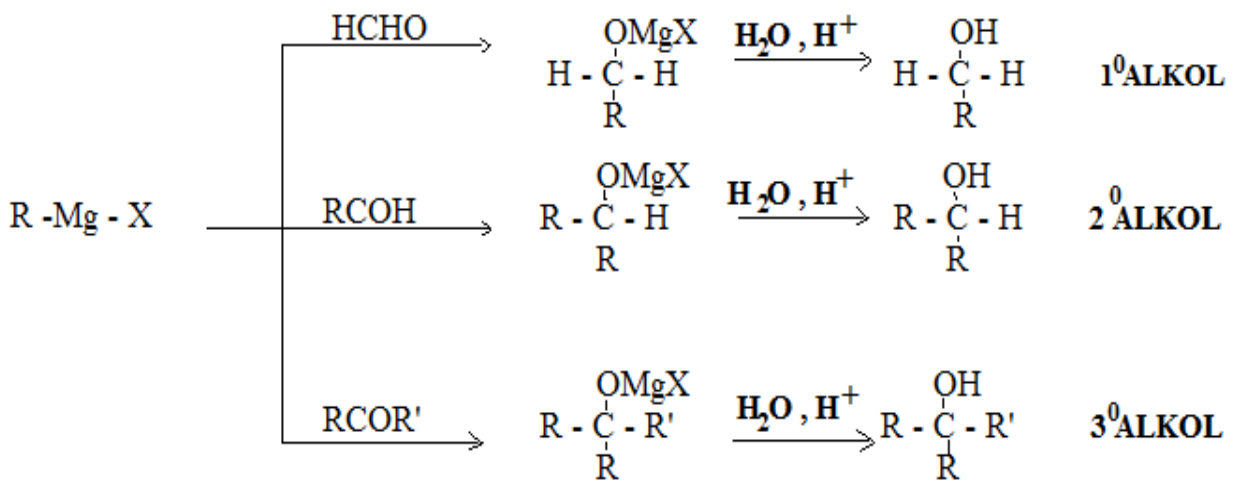


#### 4 – Grignard Bileşikleriyle Tepkimesi :

Grignard bileşiklerinin karbonil katyonuna nükleofilik olarak katılması tersinir bir tepkime değildir.

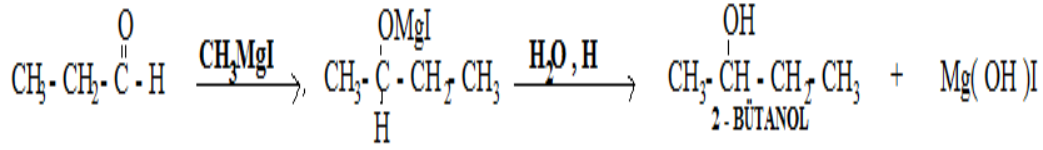


Grignard bileşiklerinin bir aldehit ya da ketonla tepkimesi alkollerin sentezi için iyi bir yöntemdir.

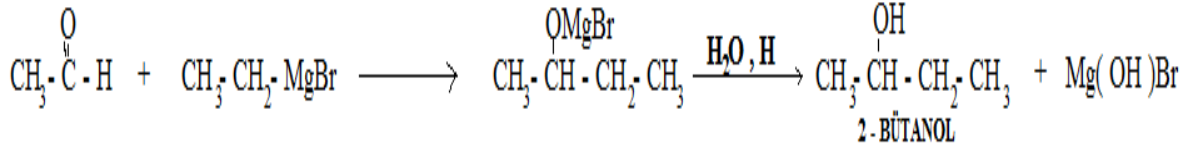


Örneğin ; bir aldehit ya da ketonla grignard bileşiğinden çıkarak 2 – **Bütanol** elde etmek için iki yöntem öneriniz.

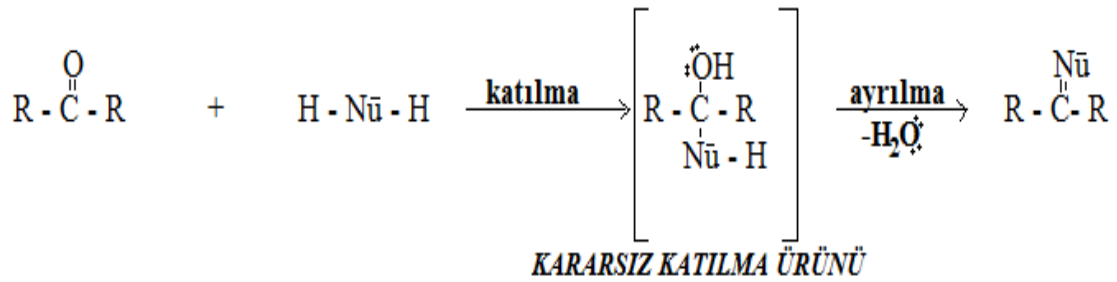
1. YÖNTEM:



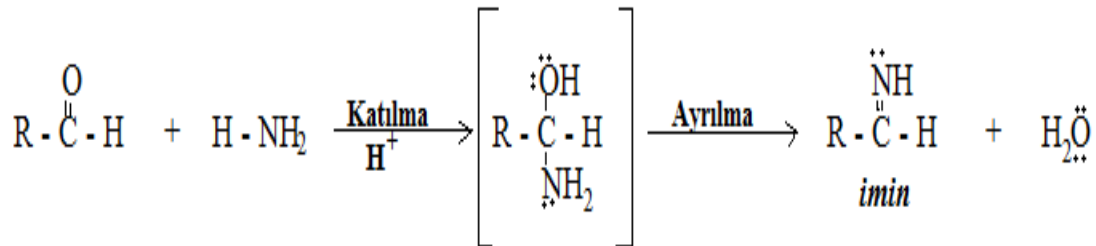
2. YÖNTEM:

**Aldehit ve Ketonların Katılma – Ayrılma Reaksiyonları :**

Bazı maddeler önce aldehit ve ketonlarla katılma tepkimesi verirler ve sonra suya da diğer küçük molekül ayrılarak çift bağ taşıyan bir ürün oluşur.

**A – 1<sup>o</sup> Aminlerle ve Amonyak ile Reaksiyonu :**

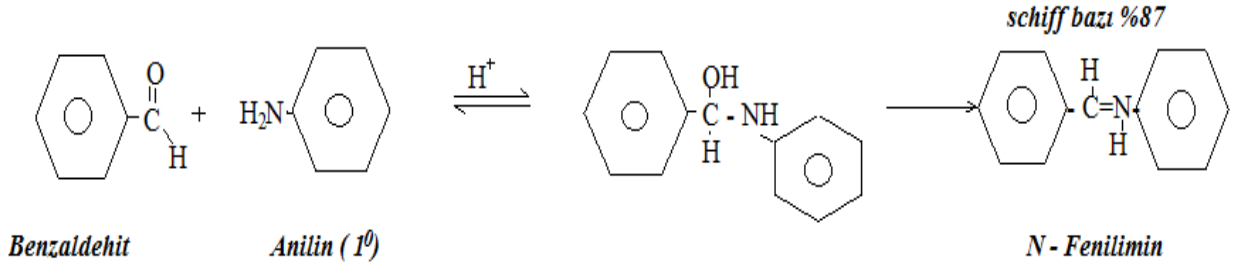
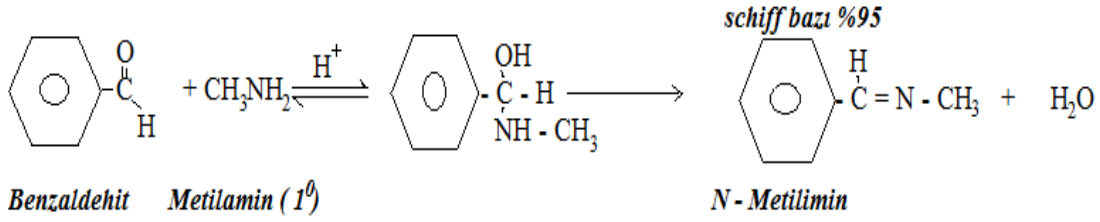
NH<sub>3</sub> aldehit ve ketonlarla katılma ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Oluşan ürün ‘‘ – C = N ‘‘ içeren bir bileşik olan **İMİN** dir.



NH<sub>3</sub> ile reaksiyondan oluşan iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler.

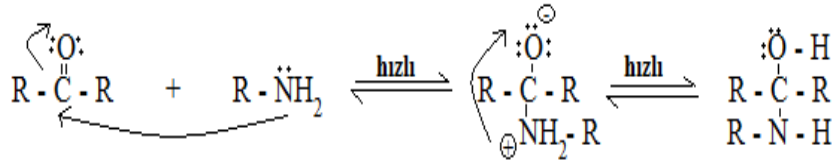
NH<sub>3</sub> yerine 1<sup>o</sup> aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan sübstitüe iminler elde edilir. (Schiff Bazı elde edilir.)

Aromatik aldehitler ya da aril aminler daha dayanıklı iminler oluştururlar. Bunun yanı sıra diğer aldehit ve keton ve primer aminlerde kullanılabilirler.

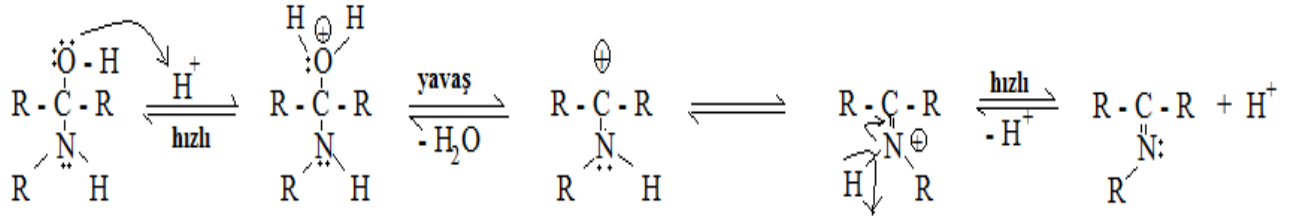


İmin oluşumunun mekanizması 2 basamaklı bir işlemdir.

### 1. Basamak : (KATILMA)



### 2. Basamak : (AYRILMA)



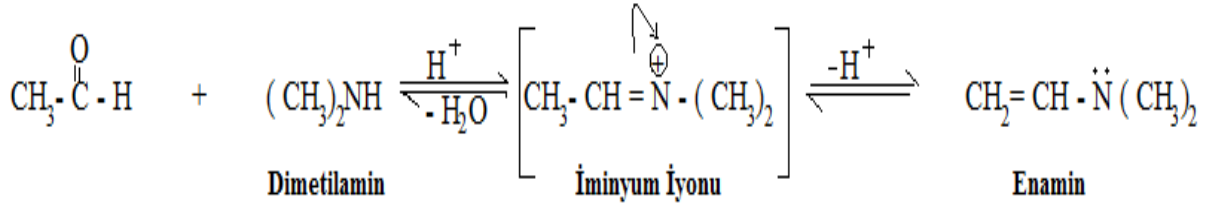
İmin oluşumu PH ya bağlı bir tepkimedir. Çünkü ilk basamak protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Eğer çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda normalde hızlı olan bu basamak yavaşlar ve tepkime dizisinde hızı belirleyen basamak haline gelir.



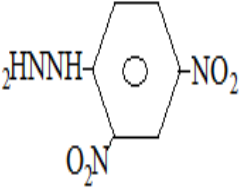
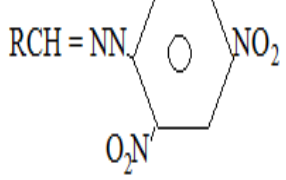
Tepkimedeki ikinci basamak protonlanmış OH 'ın su olarak ayrılmasıdır. Birinci basamağın aksine asit derişimin artması ikinci basamağın hızını artırır. Bu nedenle en uygun PH bu iki aşırı ucun arasındaki PH dır. ( PH  $\approx$  3 - 4 ) uygun PH ta tepkimenin hızı en yüksek olur.

**B - 2° Aminlerle Reaksiyonu :**

2° aminler ( R<sub>2</sub> NH ) aldehit ve ketonlarla iminyum iyonlarını oluştururlar. Bu da daha sonraki bir tepkimeyle enaminleri ( vinilaminleri ) verir. Enaminler azota göre β konumundaki C atomundan bir proton ayrılmasıyla oluşur. Böylece α ve β karbon atomları arasında bir çift bağ meydana gelir.

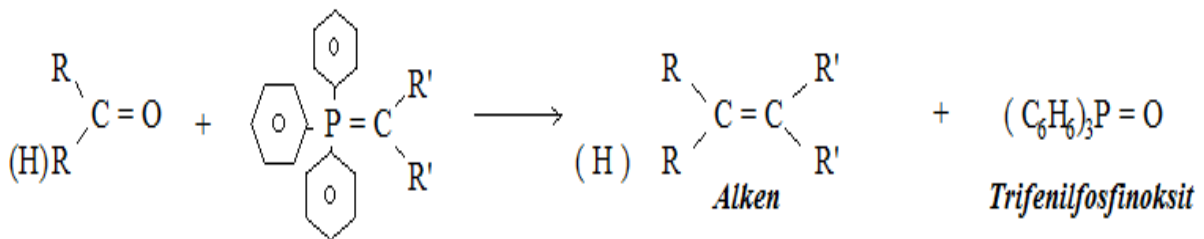
**C – Hidrazin ve Benzer Bileşiklerle Reaksiyonu :**

İminler kolaca hidroliz olurlar. Hidrolizin başlama basamağı imin azotunun protonlanmasıdır. Aldehit ve ketonlarla dayanıklı yer değiştirme ürünleri veren bazı azot bileşikleri şunlardır ;

| <u>adı</u>                 | <u>yapı</u>   | <u>RCHO ile tepkime ürünü</u>   |
|----------------------------|---|---|
| Hidroksilamin              | HONH <sub>2</sub>   | RCH = NOH ( Oksim )   |
| Hidrazin                   | H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>   | RCH = NNH <sub>2</sub> ( Hidrazon )   |
| Fenilhidrazin              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NHNH   | RCH = NNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( Fenilhidrazon )  |
| 2,4 - Dinitrofenilhidrazin |  | <br>( 2,4 - Dinitrofelhidrazon ) |

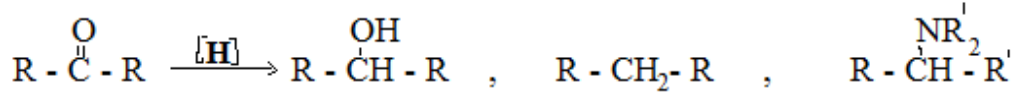
**D – Fosfonyumilürler İle Reaksiyonu :**

1954 te George Wittig fosfonyumilürler kullanılarak karbonil bileşiklerden alkenlerin eldesi için genel bir sentez yöntemi bulmuştur. Bu sentez Wittig Tepkimesi adıyla bilinir.

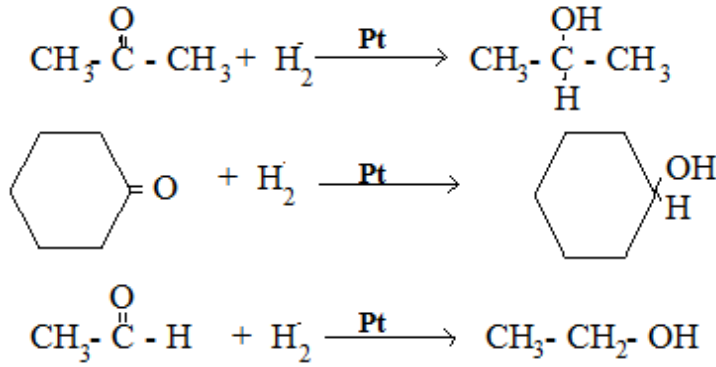


**Aldehit ve Ketonların İndirgenmesi :**

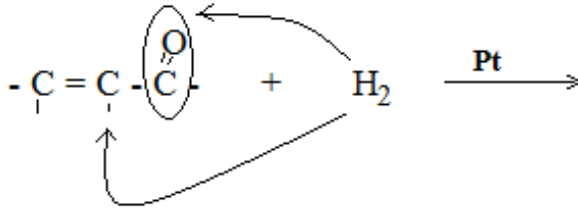
Aldehit ve ketonlar alkole, hidrokarbona ya da amine indirgenebilir. Hangi ürüne oluşacağı indirgenen ve karbonil bileşiğinin yapısına bağlıdır.

**A)Hİdrojenleme :**

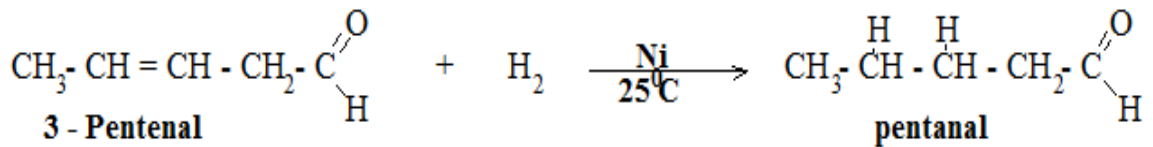
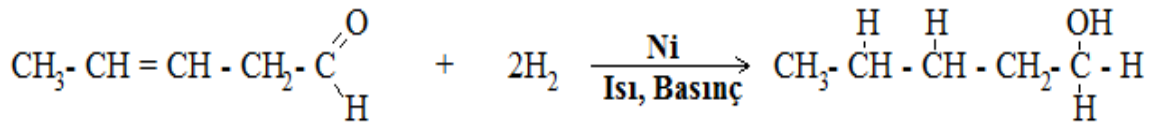
Tepkime şartları indirgenen bileşiğe ve katalizöre bağlıdır.



Bir yapıda hem çift bağ hem de karbonil grubu varsa karbona dokunulmaksızın çift bağ hidrojenlenebilir ya da her ikisi de birden hidrojenlenir. Ancak karbonil grubunun çift bağdan bağımsız olarak katalitik hidrojenlenmesi mümkün değildir.



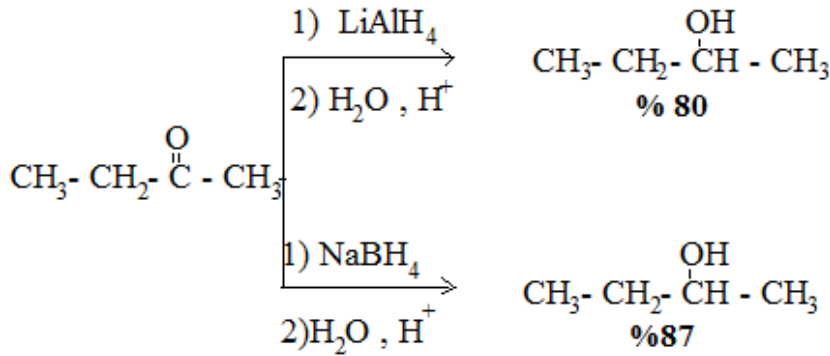
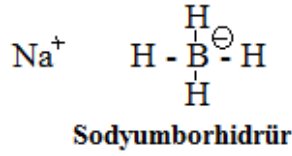
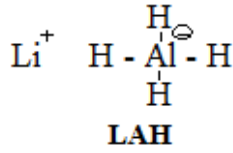
Karbon – karbon çift bağına dokunulmaksızın karbonil grubun indirgenmesi için en uygun yol **metahidrür** ile indirgenmektedir.



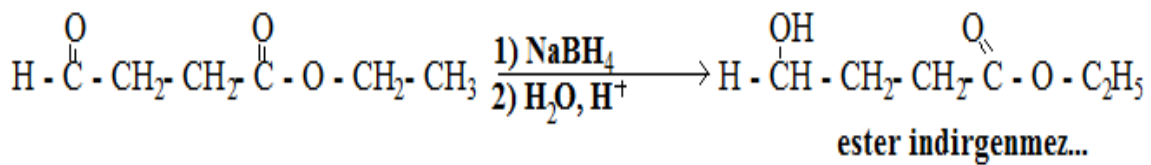


**B) Metal Hidrürler :**

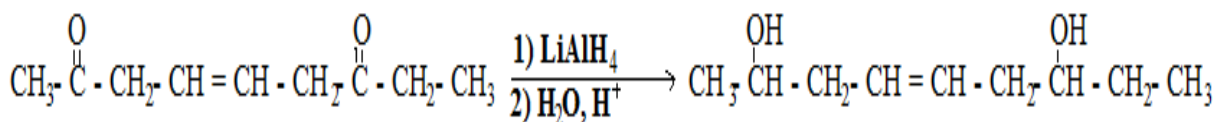
$\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  kıymetli iki indirgendir. Her ikisi de aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesinde kullanılır.



Bu iki metal hidrürün etkinlikleri birbirinden tamamen farklıdır.  $\text{LiAlH}_4$  güçlü bir indirgen olup yalnızca aldehit ve ketonların değil karboksilik asit, amin, ester ve nitrilleri de indirger.  $\text{LiAlH}_4$  suyla şiddetli bir tepkime verdiği için indirgeme genelde susuz eterin içinde yapılır.  $\text{NaBH}_4$  daha ılıman bir indirgendir.  $\text{NaBH}_4$  le yapılan tepkimelerde çözücü olarak su ya da alkol kullanılır. Aldehit ve ketonların indirgenmesinde tercih edilen bir indirgendir.  $\text{NaBH}_4$  aldehit ve ketonları çabuk indirgerken esterleri yavaş indirger. Bu nedenle aldehit ve ketonun karbonil grubunu aynı moleküldeki ester grubuna dokunulmaksızın indirgemek mümkündür.

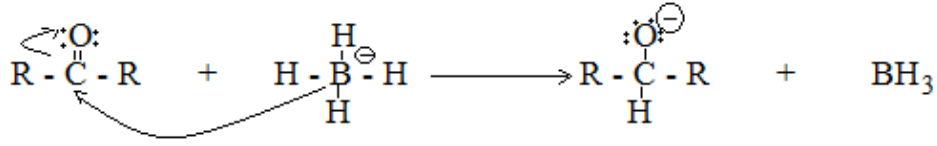


Her ne kadar karbonil grubuyla konjuge bir çift bağ bazen etki etmesi söz konusu ise de ne  $\text{NaBH}_4$  ne de  $\text{LiAlH}_4$  izole karbon – karbon çift bağını indirgemezler.

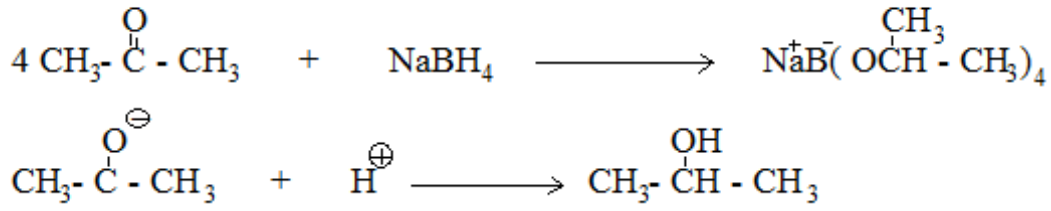


Diizobütillityum hidrür (DBAH) yeni bir indirgendir ve lityum alüminyum hidrüre benzeyen bir indirgeme gücüne sahiptir. DBAH aldehit ve ketonları alkole indirgemenin yanı

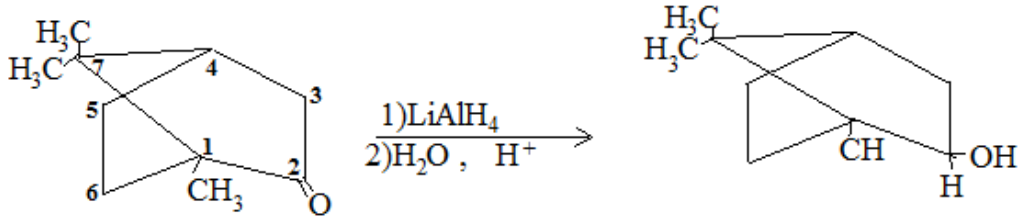
sıra karboksilik asitleri de aldehit ve ketonlara indirger. Metal hidrürler karbonil grubunun pozitif karbonuna tıp ki grignard bileşiklerinin R bağladığı gibi hidrürü iyonu da bağlanabilir.



Her hidrür iyonu bir karbonil grubunu indirgeyebilir. Bu nedenle teorik olarak 1 mol NaBH<sub>4</sub> 4 mol aldehit ya da ketonu indirgeyebilir.



Kafur keton grubu taşıyan köprülü halkalı bir bileşiktir. Kafur' un LiAlH<sub>4</sub> ile indirgemesi sonucu %90 oranında köprüye göre cis olan izomer elde edilir.

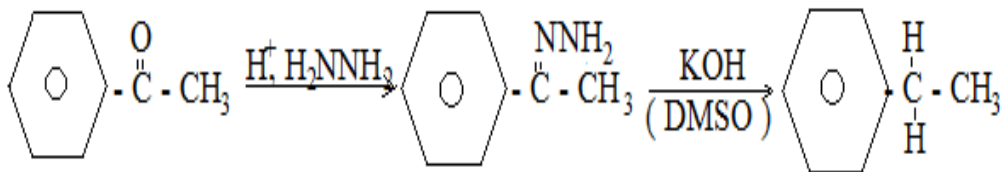


1,7,7 - Trimetilbisiklo [ 2,2,1 ] heptan - 2 - on  
" KAFUR "

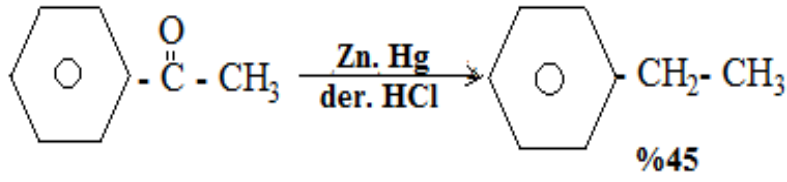
Köprüye göre cis konumunda

### C) Wolf-Kischner ve Clemmensen İndirgemesi :

Bu yöntemlerin her ikisinde de karbonil grubu etilen grubuna dönüşür. Wollf- kischner indirgemesinde aldehit ve keton önce hidrazin ile hidrazona dönüştürülür. Daha sonra hidrazon DMSO içinde KOH ya da KTB ( Potasyumtersiyerbütoksit ) gibi kuvvetli bir bazla muamele edilir. Bu yüzden tepkime ancak bazık ortamda dayanıklı karbonil bileşiklerine uygulanabilir.

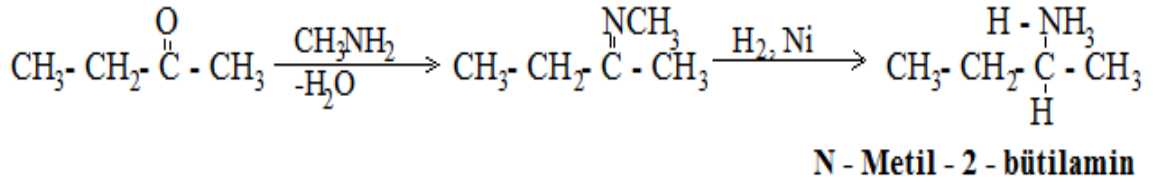
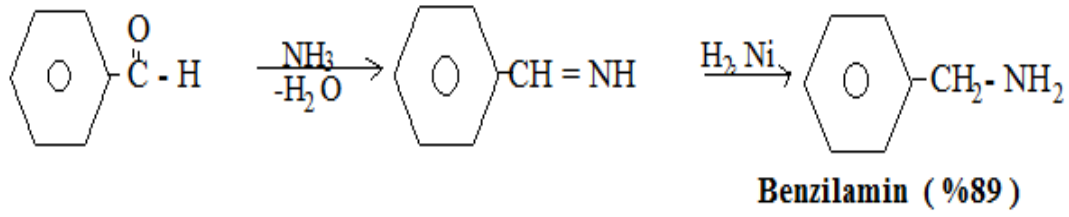


Clemmensen indirgenmesinde Zn(Hg) amalgam ve derişik HCl kullanılmaktadır. Bu madde baz karşısında dayanıksızdır.



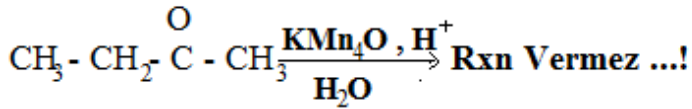
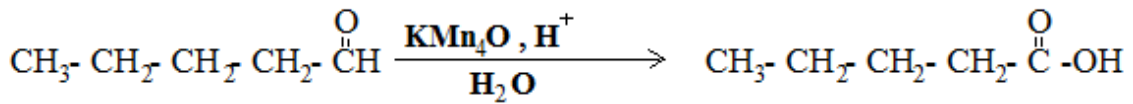
#### D) İndirgeyerek Aminleme :

İndirgeme ürünü amin olduğunda karbonil bileşiği imin oluşturmak üzere  $\text{NH}_3$  ya da  $1^\circ$  amin ile reaksiyona sokulur. Oluşan imin grubu katalitik yolla hidrojenlenir.

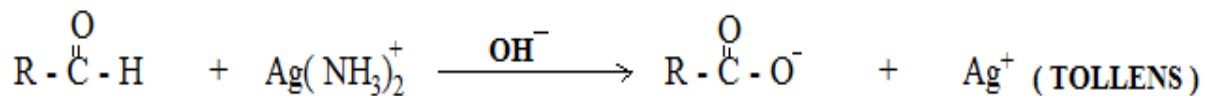


#### Aldehit ve Ketonların Yükseltgenmesi :

Aldehitler ketonlara göre karboksilik asitlere çok kolay yükseltgenirler. Alkolü yükseltgeyen hemen her madde aldehiti de yükseltir. En çok kullanılan  $\text{MnO}_4^-$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  tuzlarıdır.

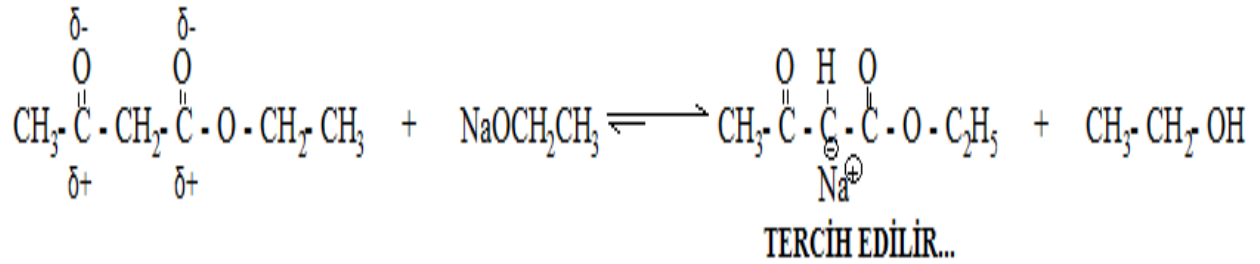
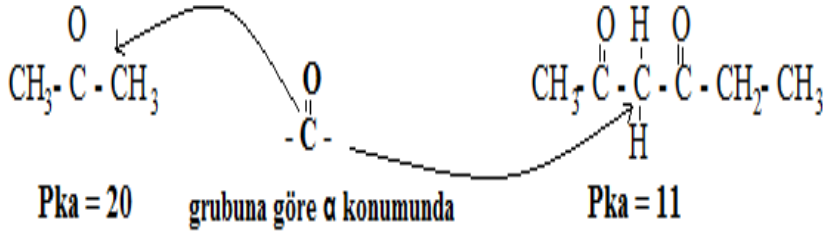


Aldehitler bu yükseltgenlerin yanı sıra  $\text{Ag}^+$  ya da  $\text{Ba}^{2+}$  gibi çok ılıman yükseltgenlerle de yükseltgenebilirler.



**$\alpha$  – Hidrojenlerinin Etkinliği :**

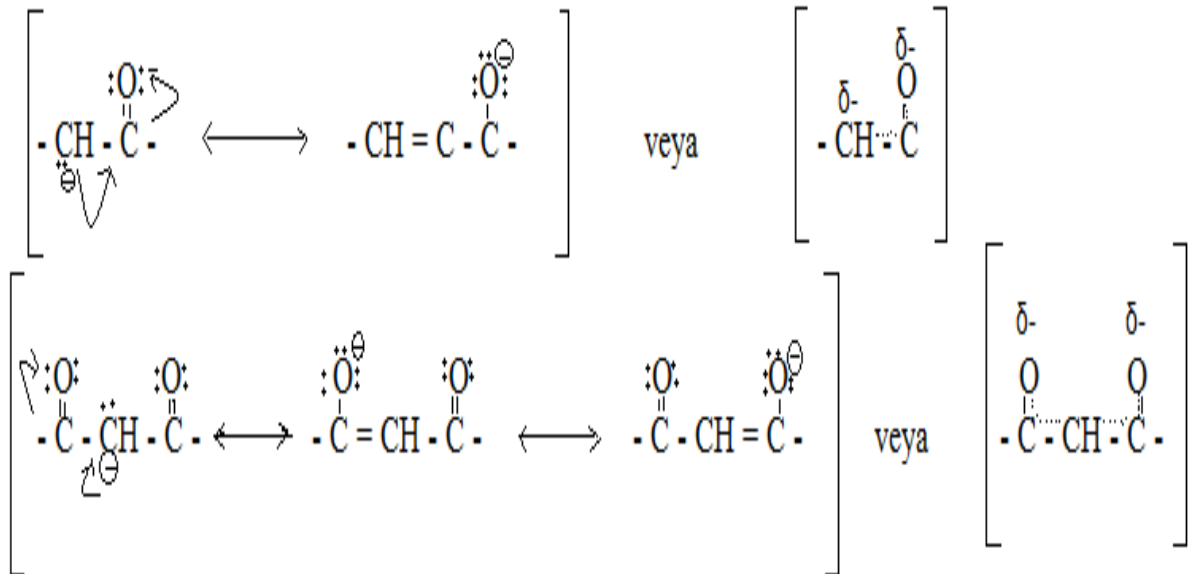
C – H bağı genel olarak dayanıklıdır. Apolardır ve doğal olarak asidik değildir. Oysa bir karbonil grubunun varlığı  $\alpha$  – hidrojenlerine asidik özellik kazandırır. İki karbonil grubuna bir de  $\alpha$  – konumdaysa alkoksitlerle muamele edildiğinde tuz oluşturmaya yetecek düzeyde asitliğe sahip olur.



$\alpha$  – hidrojenlerinin asidik olmasının nedenini iki şekilde açıklayabiliriz;

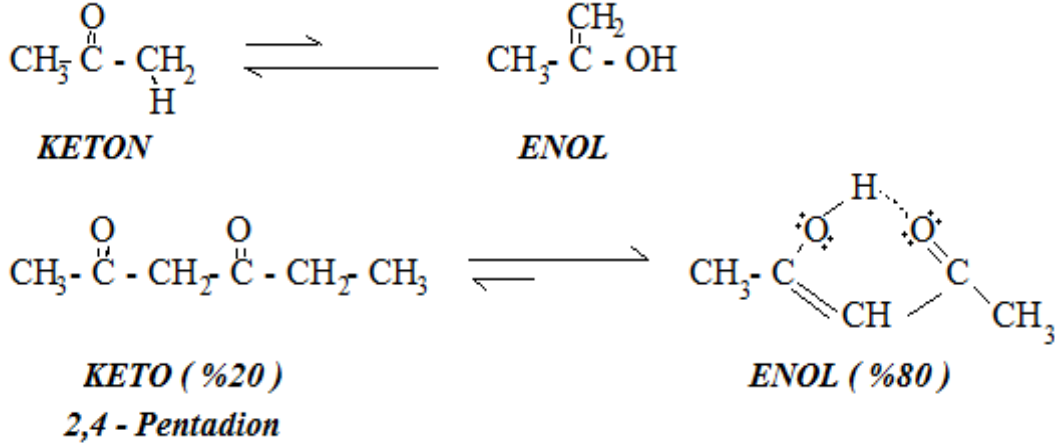
1 –  $\alpha$  karbonu bir ya da daha fazla kısmi pozitif karbon atomuna komşudur.  $\alpha$  – karbon bu pozitif y¼k¼n¼n bir kısmını paylaşır ve sonuç olarak karbon hidrojen bağları zayıflar.

2 – Daha önemlisiyse proton ayrıldığı zaman oluşan enolat iyonlarının rezonans kararlılığıdır.



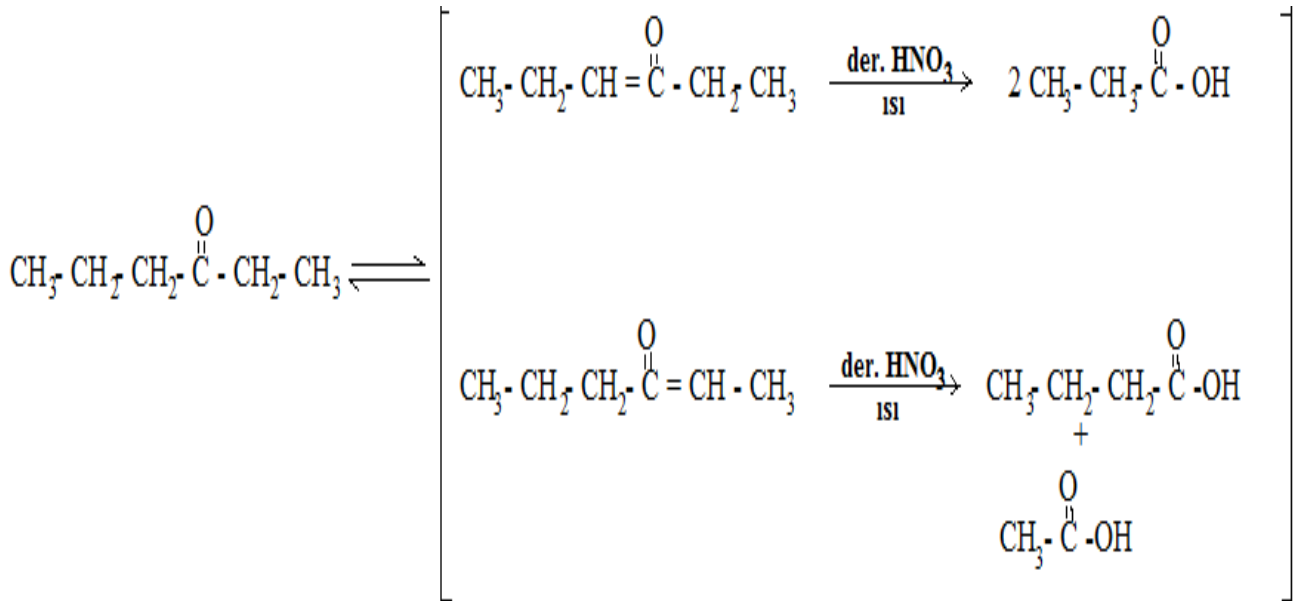
**Tautomerizm :**

Asidik  $\alpha$  – hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri tautomerler adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve  $\alpha$  – hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonun iki tautomeri vardır. Bunlar, keto tautomer ve enol tautomer olarak adlandırılır.



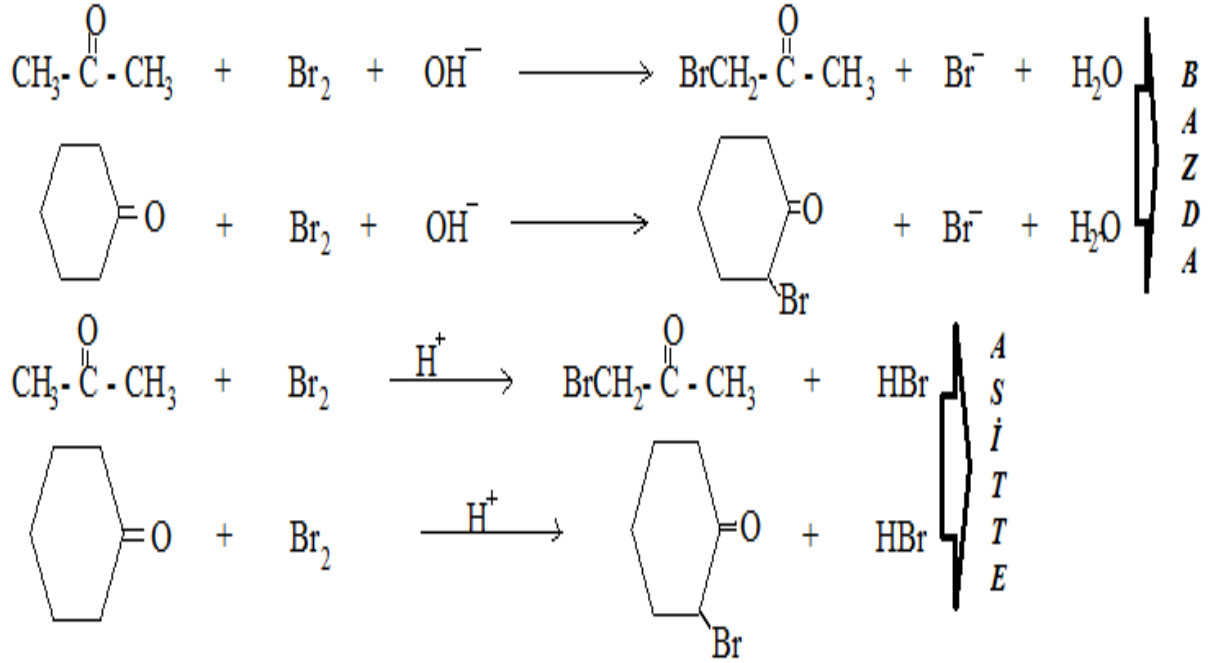
Enol şekli yalnızca kararlılığa küçük katkısı olan bir konjuge çift bağ taşımaz. Aynı zamanda molekül içi bir hidrojen bağı içerir ve bu durum söz konusu tautomerin kararlılığına yardımcı olur.

Tautomerizm bir bileşiğin etkinliğini etkileyebilir. Genel olarak ketonların kolay yükseltgenemediği bir gerçektir. Ancak en azından bir  $\alpha$  – hidrojeni taşıyan ketonlar bu kuralın dışındadır.

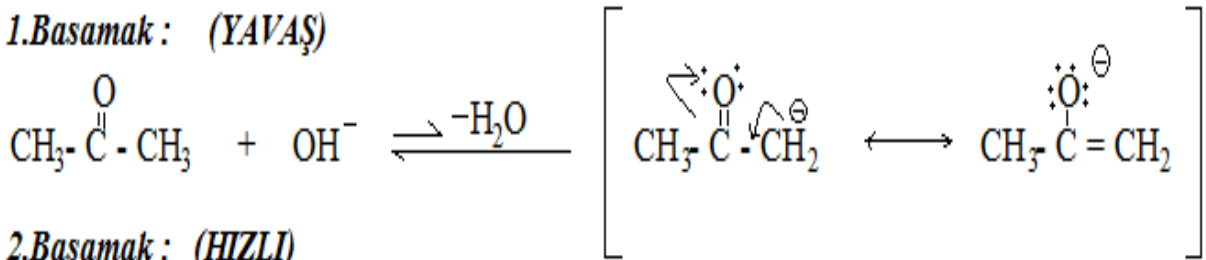
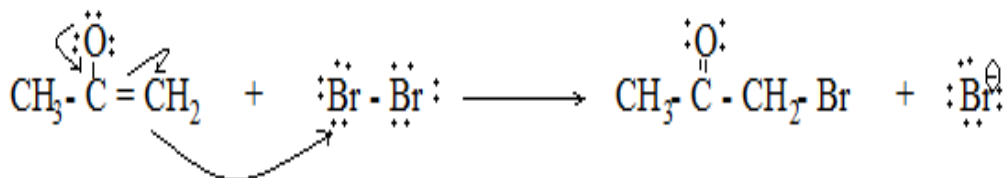


**$\alpha$  – Halojenleme :**

Ketonların  $\alpha$  – karbonu kolayca halojenlenebilir. Tepkime hem asidik hem de bazik ortamda gerçekleşebilir.



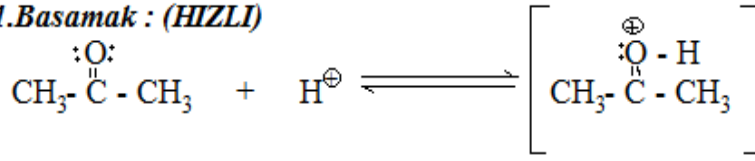
Bazik ortamda tepkimenin ilk basamağı enolat iyonu oluşumudur. Yalnızca bir karbonil grubu taşıyan bir ketonun anyonu hidroksit iyonundan çok daha kuvvetli bir bazdır. Bu nedenle asit – baz dengesi enolat iyonundan çok hidroksit iyonu tarafından kaymıştır.

***Baz içerisinde :*****1.Basamak : (YAVAŞ)****2.Basamak : (HIZLI)**

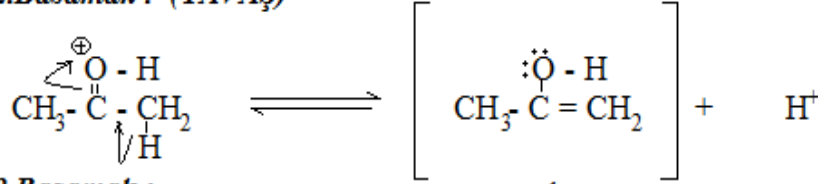
Asidik ortamdaki  $\alpha$  – halojenleme genel olarak bazik ortamdakinden daha yüksek verimle olur. Asitle katalizlenen tepkime enol üzerinden yürür ve enol oluşumu hız belirleyici basamaktır.

**Asit içerisinde :**

**1.Basamak : (HIZLI)**

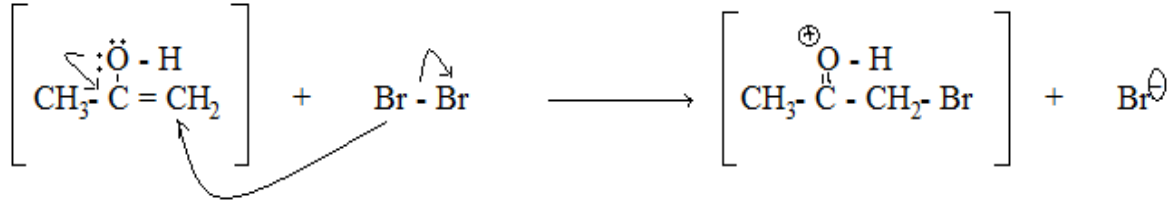


**2.Basamak : (YAVAŞ)**

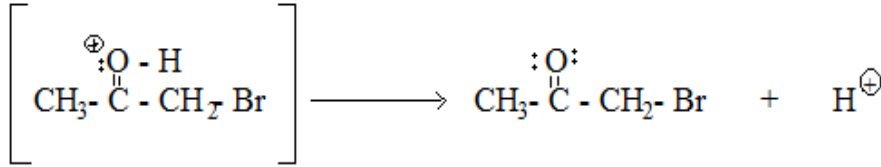


**3.Basamak :**

*enol*

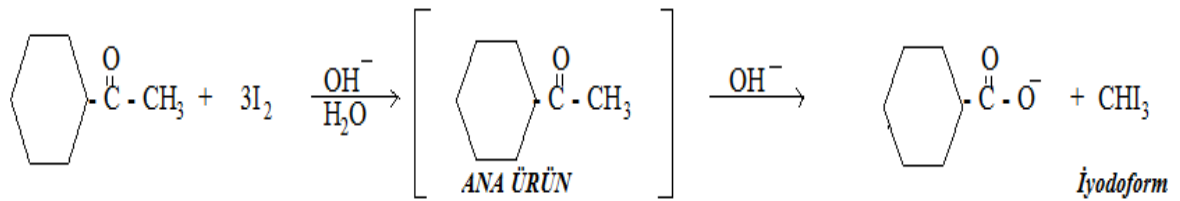


**4.Basamak :**

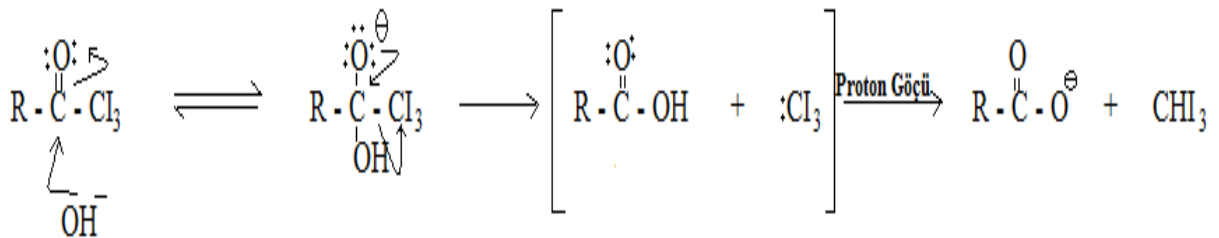


**Haloform Tepkimesi :**

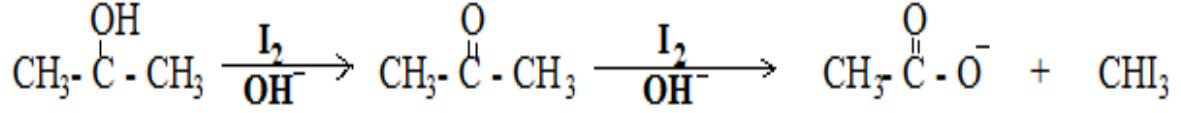
Metilketonların tanınmasında kullanılan iyodoform denemesinin temeli  $\alpha$  – halojenlemesine dayanır. Metil ketonun metil grubu sarı renkli iyodoform oluşuncaya kadar basamak basamak iyotlanır.



Ana ürün baza karşı dayanıksızdır.

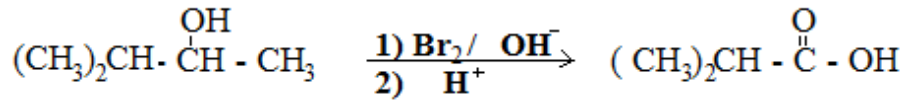


Bu deneme yalnızca metil ketonlara özgü değildir. İyot ılıman bir yükseltgendir ve metil karbonil bileşiginde yükseltgenebilen her bileşik bu denemede olumlu sonuç verir.



Brom ve klor da metil ketonlarla reaksiyona girer ve sırasıyla bromoform ve kloroform verir. Bunların hepsine birden genel olarak **haloform tepkimesi** denir. Bromoform ve kloroform karakteristik olmayan sıvılar oldukları için bunların oluşumu deneme amacına yönelik olarak kullanışlı değildir.

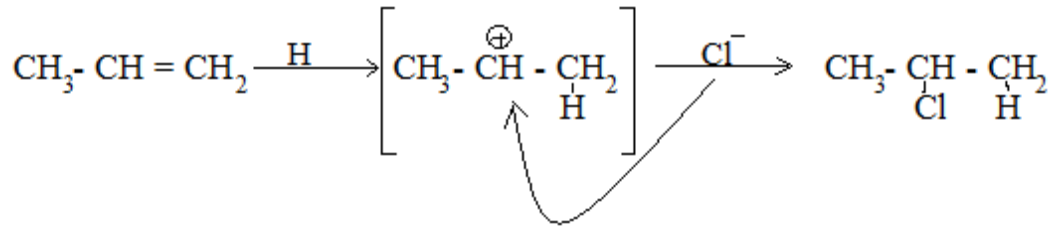
Ancak metil ketonların bu halojenlerden birisiyle tepkimesi bu bileşiklerin karboksilik asitlere dönüşümünü sağlayan bir yöntemdir.



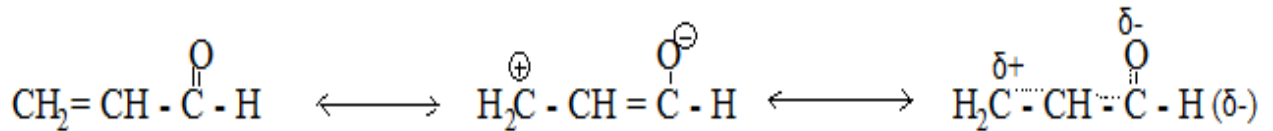
**$\alpha$ ,  $\beta$  - Doymamış karbonil bileşiklerine 1,4 katılması :**

**Elektrofilik 1,4 Katılması :**

Bir alkenin HCl ile tepkimesi önce protonun daha kararlı karbokatyon verecek şekilde saldırısıyla başlar daha sonra bunu klor anyonunun bağlanması izler.



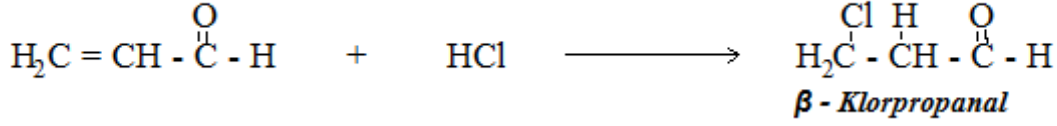
$\alpha$ ,  $\beta$  doymamış bir aldehit ya da keton karbonil grubuna konjuge bir karbon-karbon çift bağı içerir. Bir alkendeki C = C çift bağı apolardır. Ancak karbonil grubuyla konjuge olan C = C çift bağı polardır.



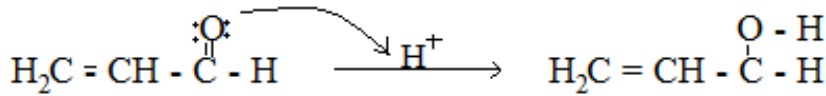
Rezonans yapılarında görüldüğü gibi karbonil oksijeni kısmi negatif yük taşıırken  $\beta$  karbonu  $\delta+$  yük taşır.



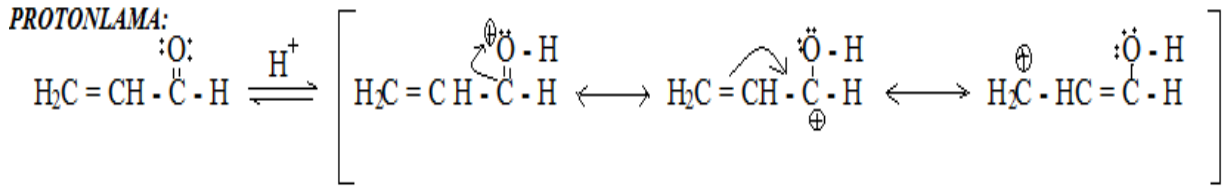
$\alpha$ ,  $\beta$  doymamış karbonil bileşiğindeki karbon-karbon çift bağı grubu polarize olduğundan elektrofilik katılmanın mekanizması izole bir apolar alken çift bağına katılmanın mekanizmasından biraz farklıdır.



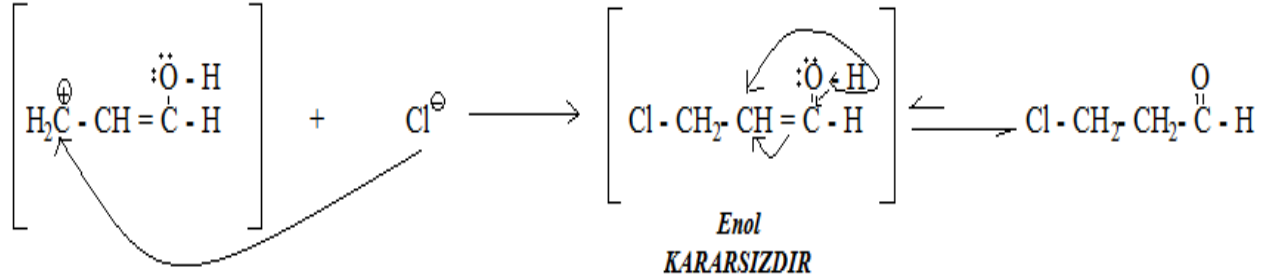
Bunun nedeni,  $\beta$  karbonunun  $\delta^+$  yük taşımasıdır. Protonun saldırısı bu pozitif karbona olmaz.  $\delta^-$  yük taşıyan karbonil grubunun oksijenine olur.



Protonlanmış ana ürün rezonansla kararlı kılınır. Bu ana üründe  $\beta$  - karbonu hale  $\delta^+$  yük taşımaktadır ve nükleofil tarafından etkilenir.

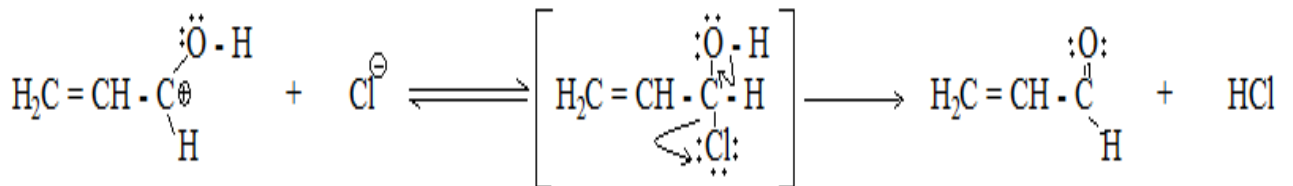


**NÜKLEOFİLİN SALDIRISI:**



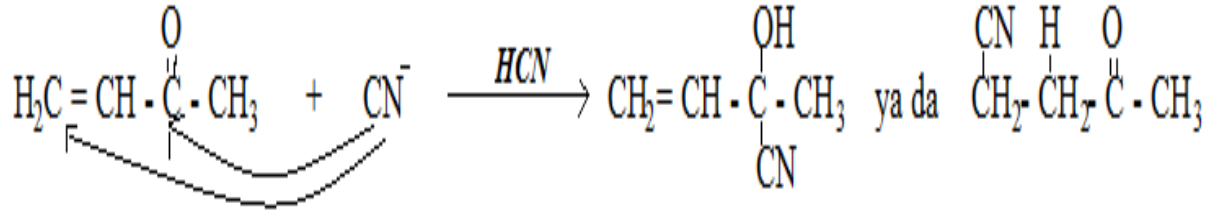
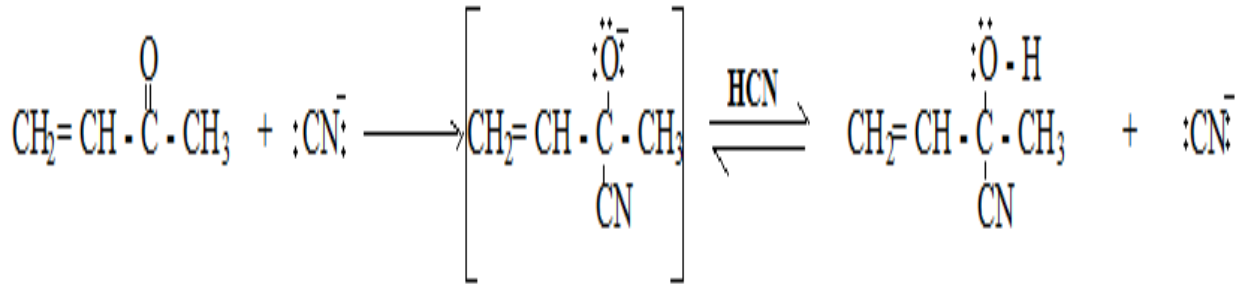
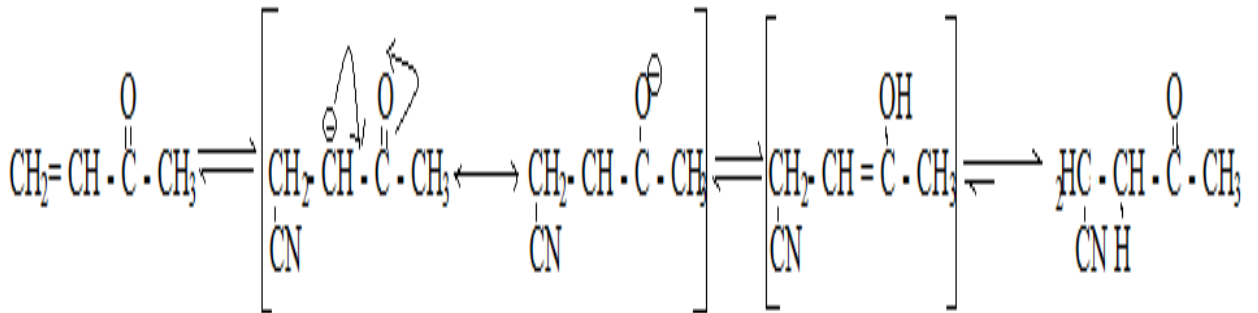
Bu katılma konjuge dienlerde de gözlenen 1,4 katılması ya da konjuge katılmasıdır. Konjuge dienlerden farklı olarak başlangıç katılma ürünü bir enoldür. Ancak sonuçta tautomerleşmeyle aldehitin keto şekli oluşur.

Nükleofil karbonil karbonunada saldırabilir. Ancak ara ürün kararlı değildir ve yeniden başlangıç maddesine dönüşür.



**Nükleofilik 1,4 Katılması :**

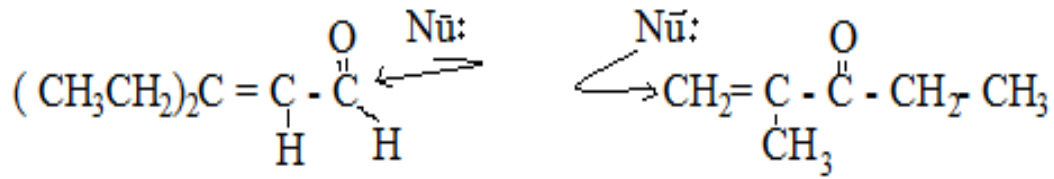
Bir alkenin  $\pi$  bağından daha önceden bir elektrofilik yoksa normal olarak nükleofilik saldırı olmaz. Ancak karbonil grubuyla konjuge olan bir çift bağ polarize olduğundan nükleofilik katılma ya  $C = C$  çift bağına ya da karbonil çift bağına olur.

**Nitrilin Karbonil Karbonuna Etkisi :****Nitril Grubunun  $\beta$  Karbonu Üzerine Etkimesi :**

Bu iki katılma tepkimesinin her ikisi de olmaktadır. Sonuçta ürünlerin bir karışımı elde edilir.

Ancak çoğu kez ürünlerden biri diğerinden ağırlıklıdır. Çift bağın ya da karbonil grubu çevresindeki sterik engeller, engellenmemiş bölgeye saldırımın tercih edilmesini sağlayabilir.

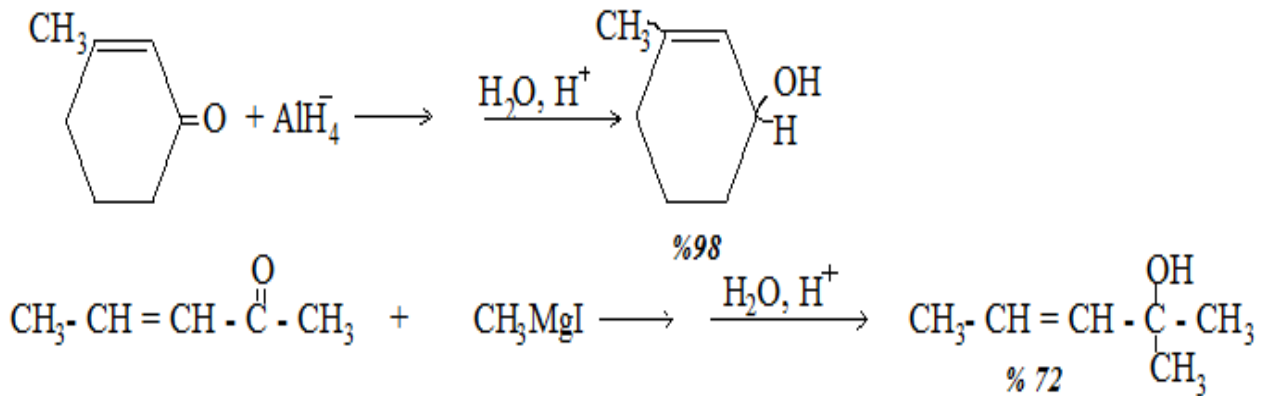
Aldehitler ve az engellenmiş ketonlarda saldırı genellikle karbonil grubu üzerindedir.



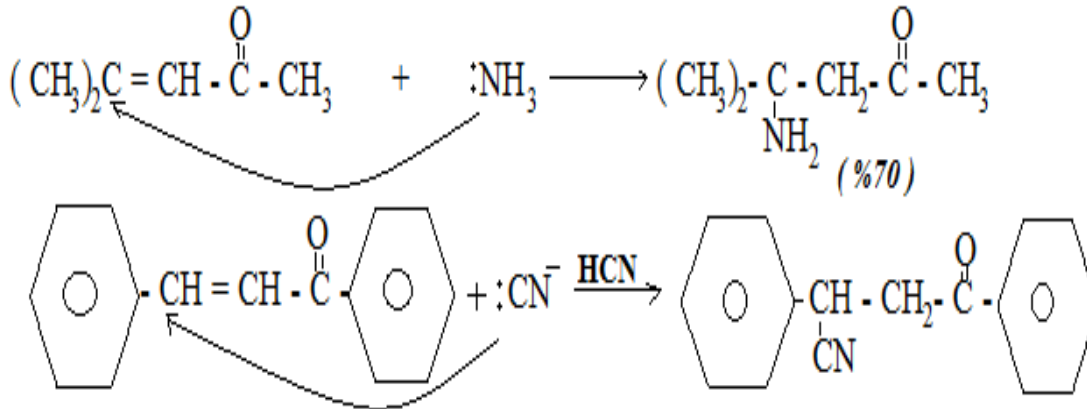
**Kuvvetli Bazik Nükleofiller ( Grignard Bileşikleri ve  $\text{LiAlH}_4$  ) :**

Karbonil grubuna saldırıyı yeğlerler. Bu karşılık daha zayıf bazlar (  $\text{CN}^-$  ve ya  $\text{R}_2\text{NH}$  ) genellikle  $\text{C} = \text{C}$  çift bağına etkirler.

**Kuvvetli Bazın 1,2 Saldırısı (  $\text{C} = \text{C}$  ) ' da ,**



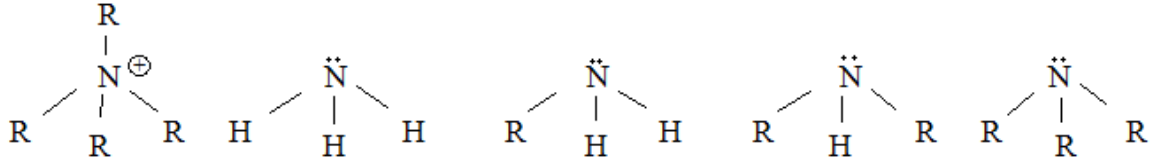
**Zayıf Bazın 1,4 Saldırısı (  $\text{C} = \text{C}$  ) ' da,**



## AMİNLER ve HETEROSİKLİK BİLEŞİKLER

### AMİNLER

Aminler ,NH<sub>3</sub> 'n alkillenmiş veya arillenmiş türevleridir. Amonyakın hidrojeni yerine 1, 2, 3 veya alkil grubu bağlanabilir ve sırasıyla primer, sekonder, tersiyer aminler ve kuveterner amonyum katyonu meydana gelir.



**Kuveterner  
amonyum katyonu**

**Amonyak(NH<sub>3</sub>)**

**Primer Amin(RNH<sub>2</sub>)**

**Sekonder amin(R<sub>2</sub>NH)**

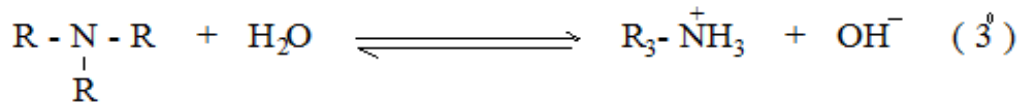
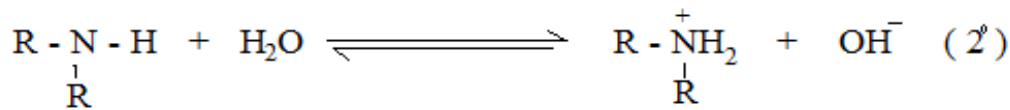
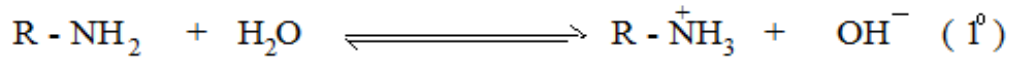
**Tersiyer Amin(R<sub>3</sub>N)**

### ADLANDIRILMASI :

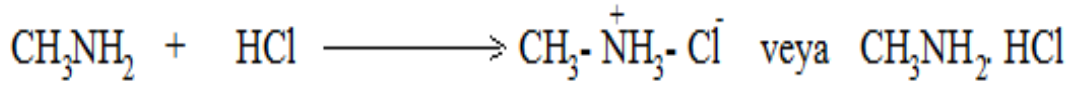
Aminler " N " yani azot üzerine bağlanan alkil grubu ve bunların sayısına göre, IUPAC sistemindeyse alkan adları kullanılarak " - amino " ön ekiyle adlandırılabilir.

| <b>FORMÜL</b>   | <b>Alkile göre adlandırma</b> | <b>IUPAC'a göre adlandırma</b> |
|---|-------------------------------|--------------------------------|
| CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>                            | Metilamin                     | Aminometan                     |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>            | Etilamin                      | Aminoetan                      |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH                         | Dimetilamin                   | Metilaminometan                |
| CH <sub>3</sub> -NH<br> <br>CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Etilmetilamin                 | Metilaminoetan                 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N                           | Trimetilamin                  | Dimetilaminometan              |

Aminler, NH<sub>3</sub> ün alkil türevi olduğundan aynı şekilde bunlarda baz özelliği gösterirler. Yani sulu çözeltide su molekülünden bir proton alarak hidroksil iyonu oluştururlar.



Aminler güçlü asitlerle tuz oluştururlar.



**Metilamonyum klorür**

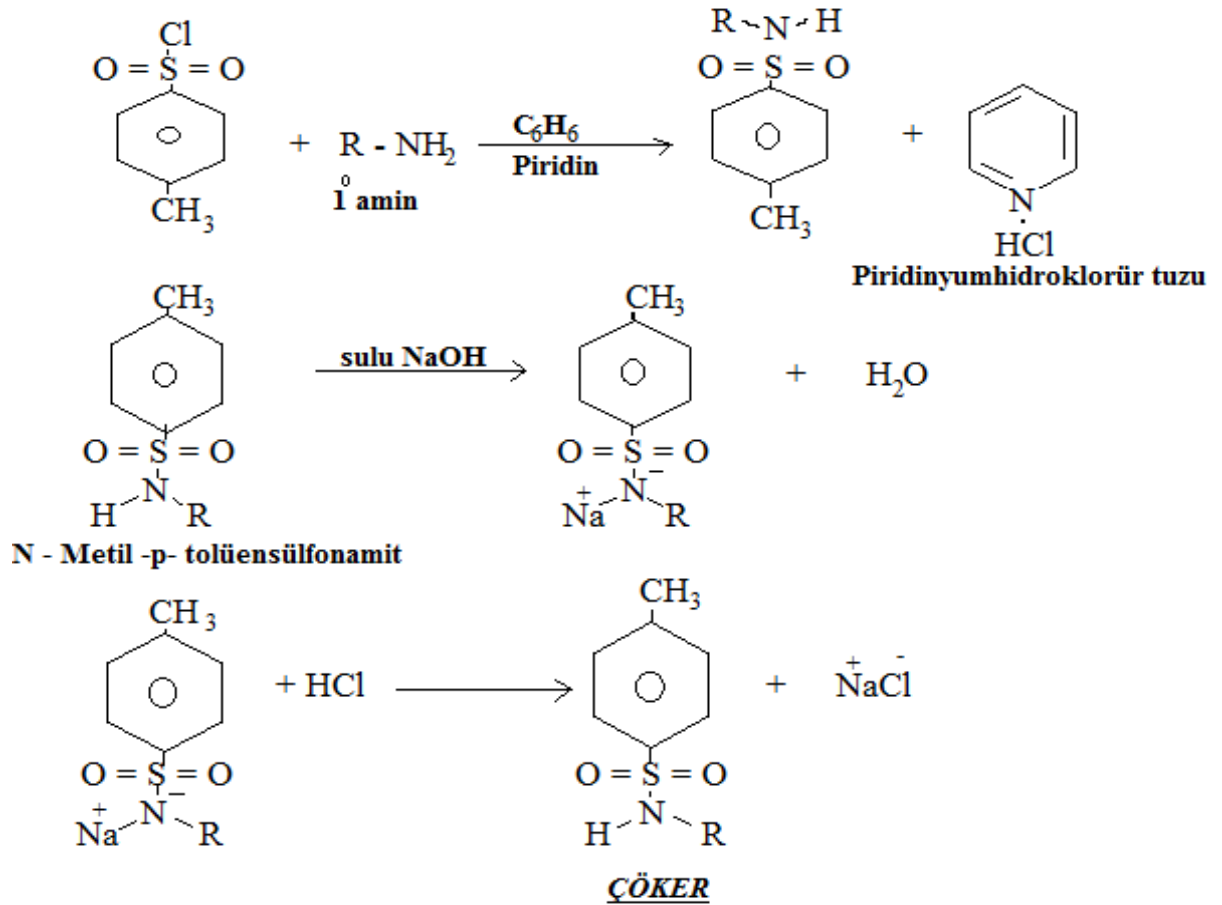
Bu tuzlar katı olup, suda çözünürler ve hidrolizi sonucunda asit verirler.

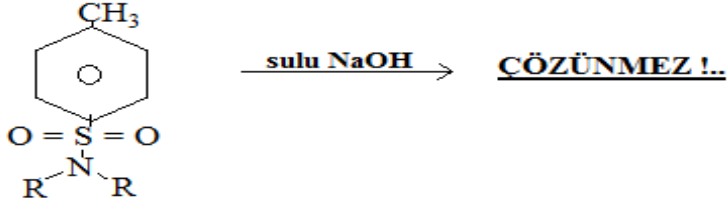
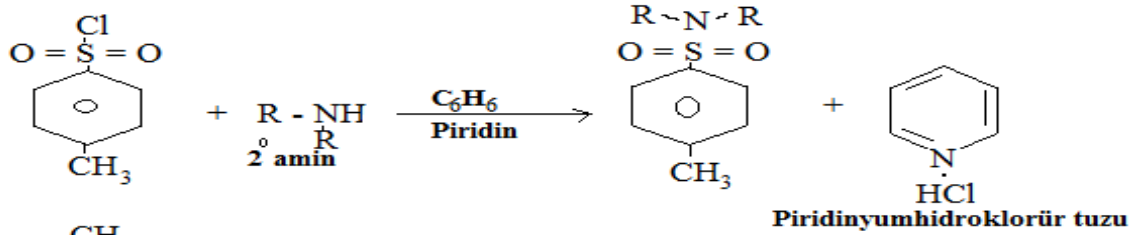


### HİNSBERG YÖNTEMİYLE PRİMER, SEKONDER VE TERSİYER AMİN TAYİNİ

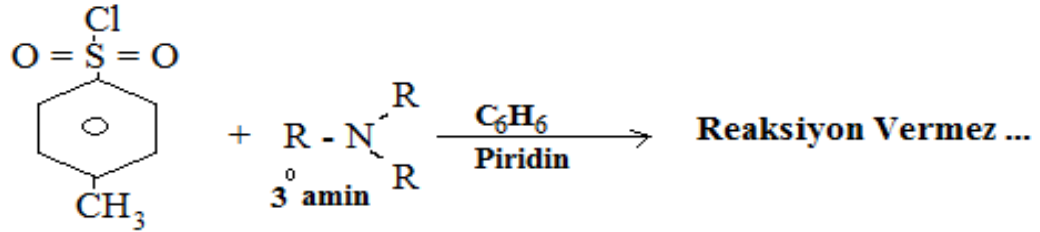
Bu yöntemle aminler birbirinden ayrılabilir. Bunun için tosilklorür ( Ts-Cl ) kullanılır.

#### 1. Aminler için :

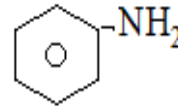
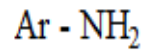
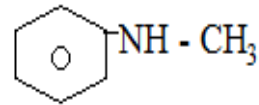
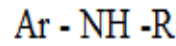
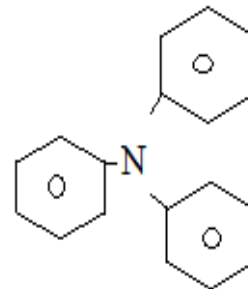
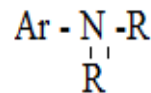


2. Aminler için :

N,N -Dialkil - p - tolüensülfonamit

3. Aminler için :

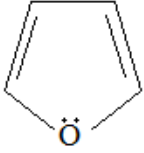
Aromatik aminler ; monoarilaminler, diarilaminler, triarilaminler şeklinde ve primer, sekonder ve tersiyer olabilirler.

Primer Aromatik Amin :AnilinSekonder Aromatik Amin :N-MetilanilinTersiyer Aromatik Amin :N, N - Difenilanilin

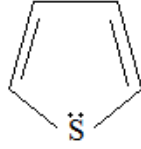
## HETEROSİKLIK BİLEŞİKLER

Halkalı bir bileşiğin halkadaki bir veya daha çok karbon atomu yerine O,S,N gibi bir hetero atom geçmişse bunlara heterosiklik bileşikler denir. Eğer tek halkadaki çiftbağ elektronları  $(4n+2)$  kuralına uyuyorsa bunlara **hetero anomatik bileşikler** denir.

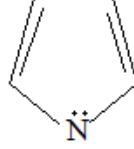
Örn :



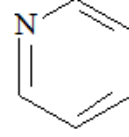
**Furan**



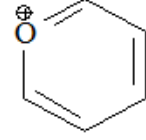
**Tiyofen**



**Pirol**

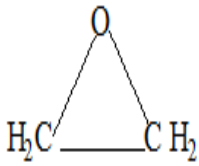


**Piridin**

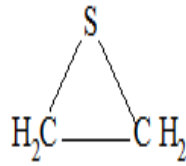


**Pirilyum  
Katyonu**

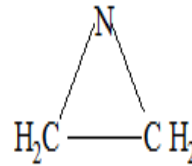
Üçlü ve dördlü halkalı heterosiklik bileşikler açılı gerginliğinden dolayı fazla kararlı yapıya sahip değildir.



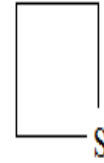
**OKSİRAN  
(Epoksit)**



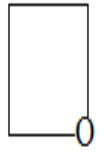
**ETİLENSÜLFÜR  
(Tiiran)**



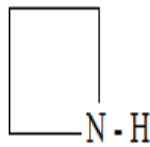
**ETİLENAMİN  
(Aziridin)**



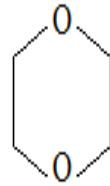
**TİETAN**



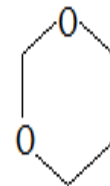
**OKSETAN**



**AZEDİTİN**



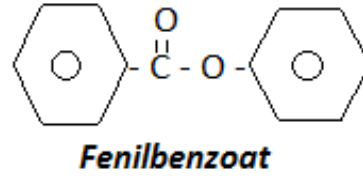
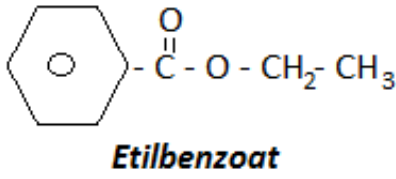
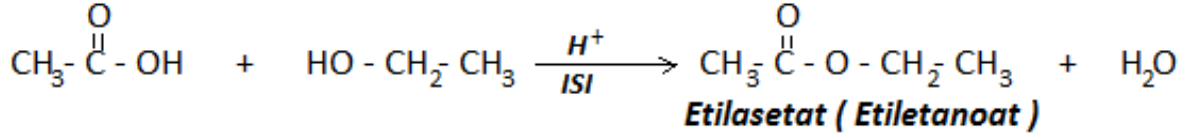
**1, 4 -Diokan**



**1, 3 - Dioksan**

## ESTERLER

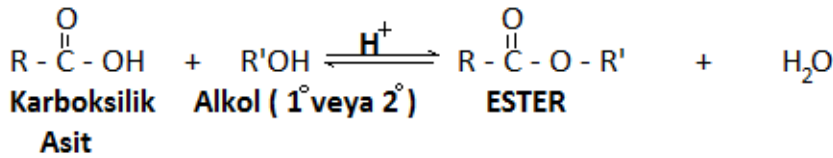
Karboksilik asit esterleri bir mol karboksilik asit ve bir mol alkol veya fenol arasında bir mol su ayrılmasıyla oluşur. Adlandırılmasında ise karboksilik asitin sonundaki ‘ – asit ‘ sözcüğü kaldırılır ve ‘ ik ‘ son eki yerine ‘ – at ‘ son eki konulur ve böylece oluşan sözcüğün önüne de alkolden gelen alkil veya fenolden gelen aril grubu yerleştirilir.



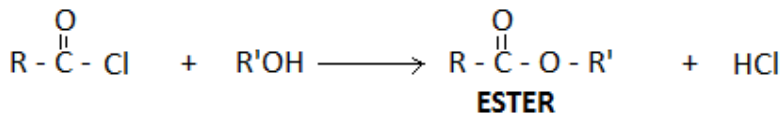
Uçucu esterlerin karakteristik ve hoş bir kokuları vardır. Bunların bazıları parfümlerin, sentetik tat ve koku verici karışımların yapımında kullanılır. Ayrıca etilasetat çözücü olarak ve kimyasal temizleme işlerinde kullanılır.

### Esterlerin Elde Edilme Yöntemleri :

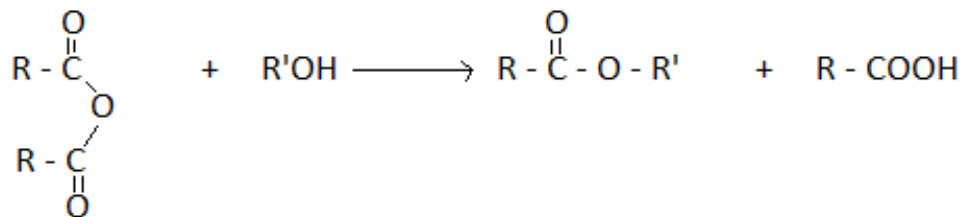
**1 – Karboksilli asitlerden karboksilli asitlerin aşırı bir 1° veya 2° alkol ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya HCl yanında ısıtılmasından ESTERler oluşur.**



**2- Karboksilli asit klorürlerden ESTER elde edilir.**



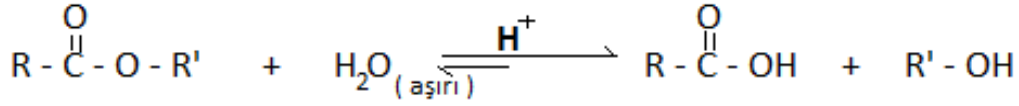
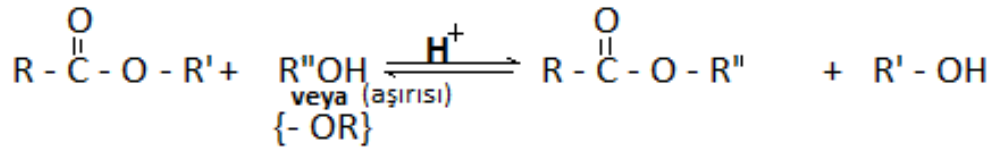
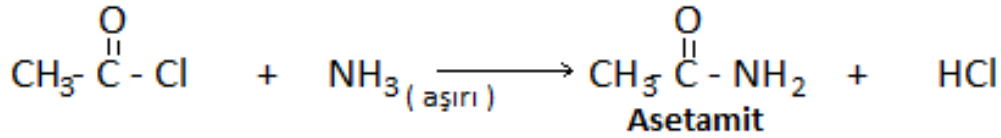
**3– Karboksilli asit anhidritlerinden ESTER elde edilir.**





**Esterlerin Kimyasal Reaksiyonları :****1 – Hidroliz :**

Karboksilli asitler sulu asit ya da alkali hidroksitler ile ısıtıldıklarında karboksilli asitlere dönüşürler.

**2 – Ester Değişimi :****3 – Amit Oluşumu :****4 – Alkollere İndirgeme :**

Karboksilli asitler yüksek basınç ve sıcaklık altında H<sub>2</sub> ile indirgenmesinden veya kimyasal olarak indirgenmesinde 1° alkoller oluşur.

