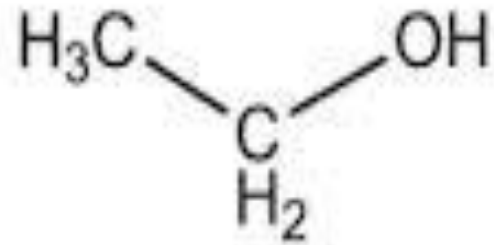


KİM0214 ORGANİK KİMYA II

BÖLÜM 1: ALKOLLER, ETERLER VE EPOKSİTLER

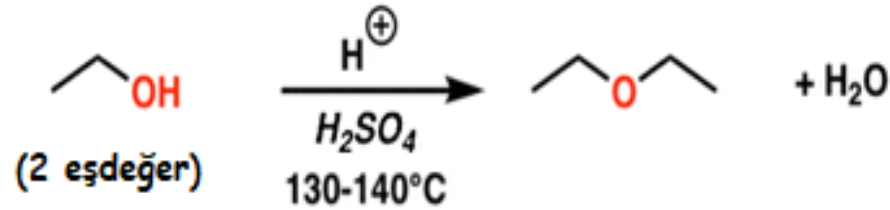
Ethanol

C_2H_6O



7. Alkollerin Eterlere Dönüştürülmesi

Asit katalizli Dehidrasyon Reaksiyonu

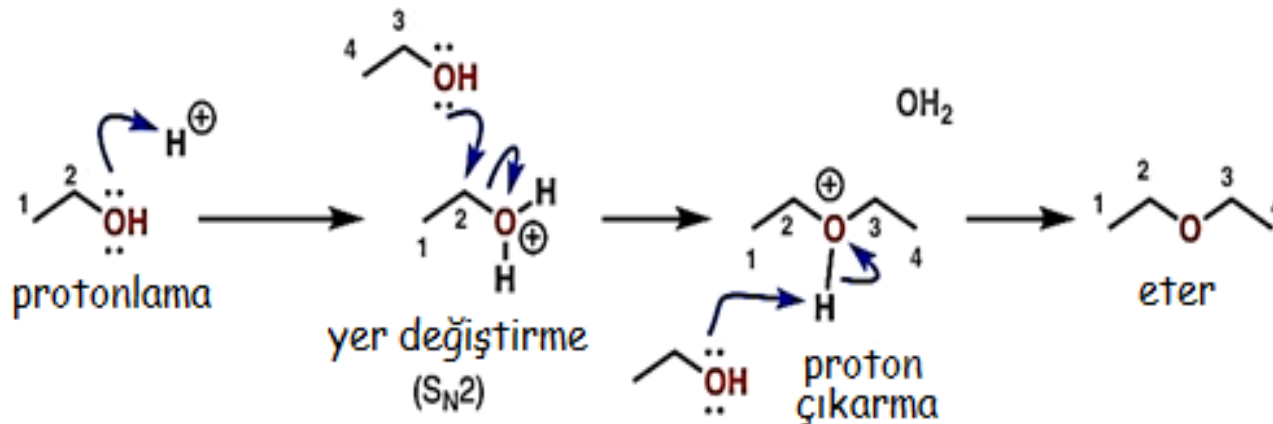


sentezler simetrik
eterlerle sınırlıdır

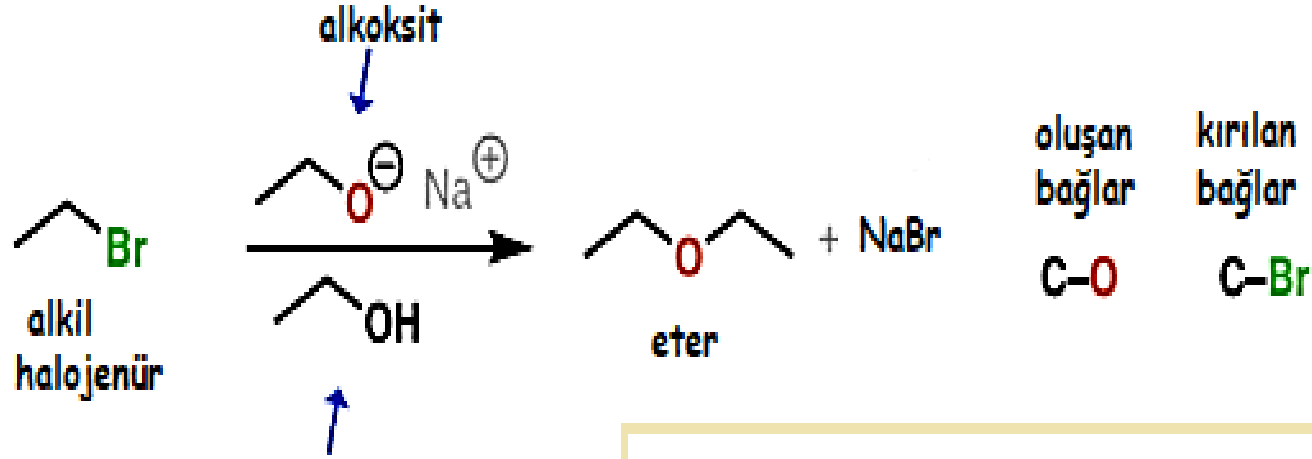
Reaksiyon 3 basamaklıdır:

- protonlama
- Nükleofilik yer değiştirme (S_N2)
- Proton çıkarma

Reaksiyonun Yürüyüşü (Mekanizma)



Williamson Eter Sentezi

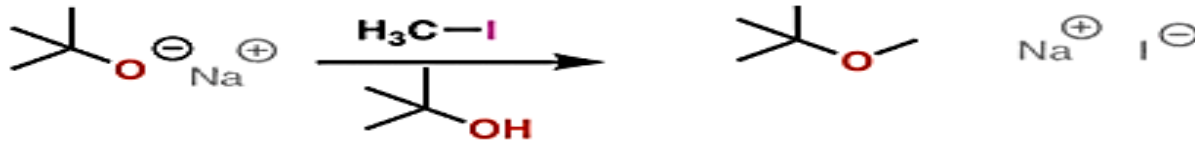


Çözücü
(genellikle alkoksitin
eşlenik bazı kullanılır)

- i. Nükleofilik yer değiştirme (S_N2) reaksiyonudur
- ii. Simetrik olmayan eter sentezleri için uygundur
- iii. Reaksiyon, en iyi metil ve primer alkil halojenürlerle yürür

Örnekler:

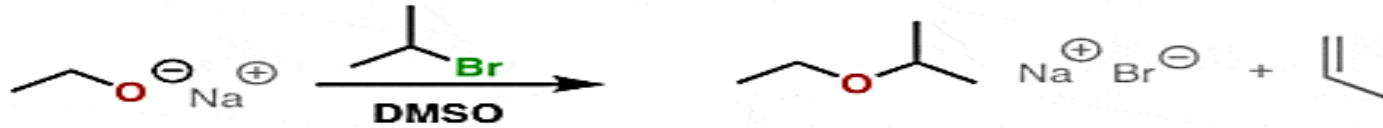
Metil halojenürlerle: reaksiyon iyi yürür



Primer alkil halojenürler: reaksiyon hızlı



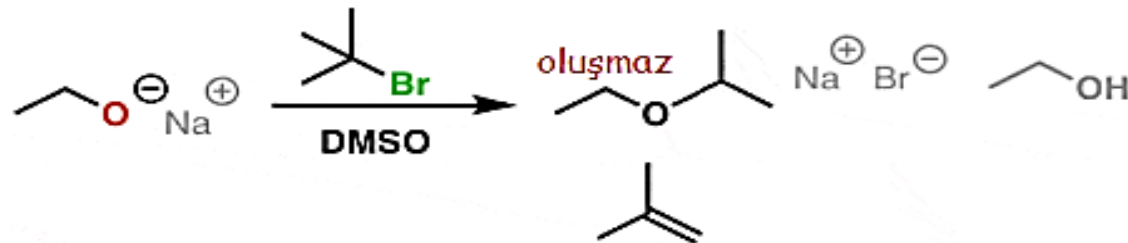
sekonder alkil halojenürler: sınırlı



E2 ile yarışmalıdır

E2 ürününü azaltmak için reaksiyon DMSO gibi polar aprotik çözücü ortamında yapılmalıdır.

Tersiyer alkil halojenürler: zayıf substrat



(Sadece E2 ürünü oluşur)

$\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonu olmaz, eliminasyon E2 olur.

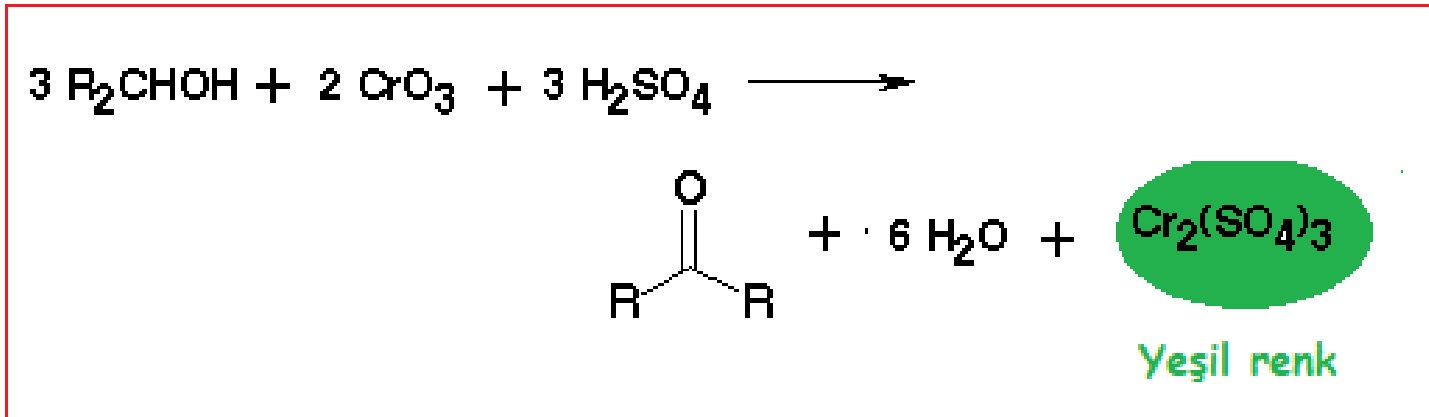
ALKOLLERİN TANINMA TESTLERİ VE SPEKTROSTOPİK ÖZELLİKLERİ

A. Jones Reaktifi ile Primer ve Sekonder Alkol Testleri

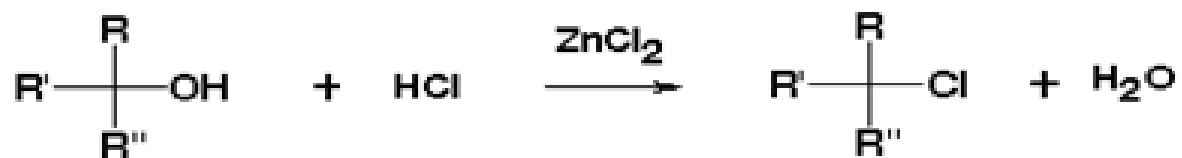
Pozitif Test: Aldehitler ve birincil veya ikincil alkoller için; yeşil ila mavi renkte opak bir süspansiyon gözlenir. Tersiyer alkoller 2 saniye içinde görünür bir reaksiyon vermez, çözelti turuncu renkte kalır. 15 saniye sonra herhangi bir değişim dikkate alınmaz.

Bu testi enoller de verebilir. Dikkat edilmelidir.

Fenoller ile koyu renkli bir süspansiyon gözlenir ancak renk pozitif testteki gibi mavi-yeşil değildir.

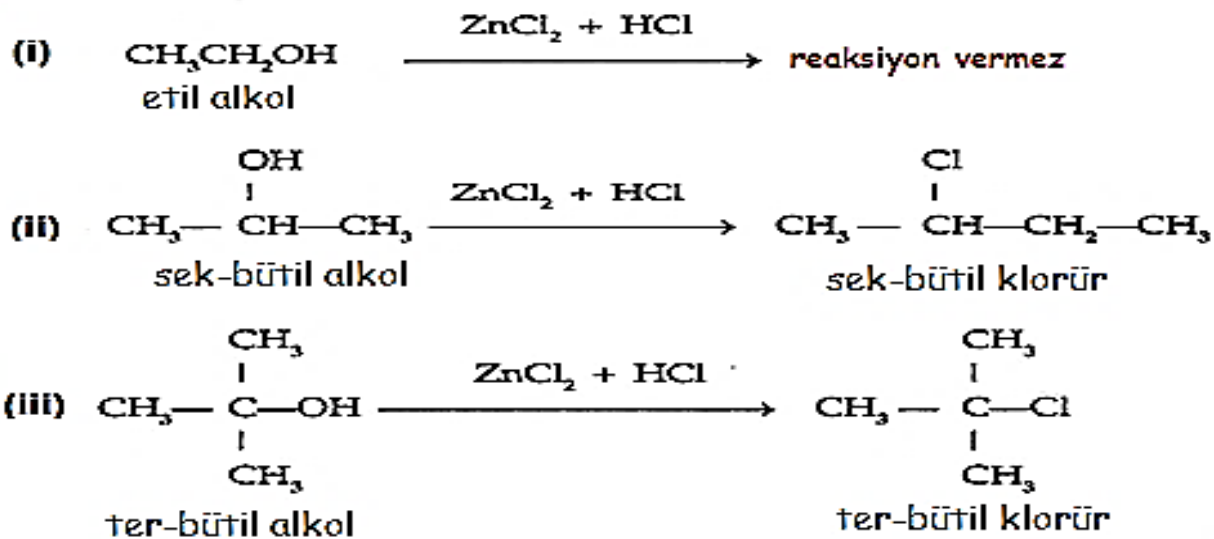


B. Sekonder ve Tersiyer Alkoller için Lucas Testi



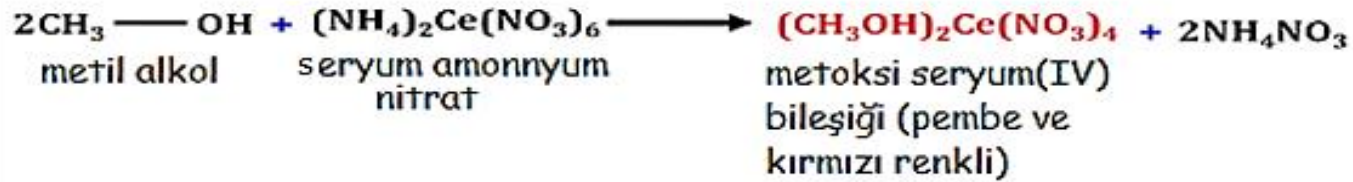
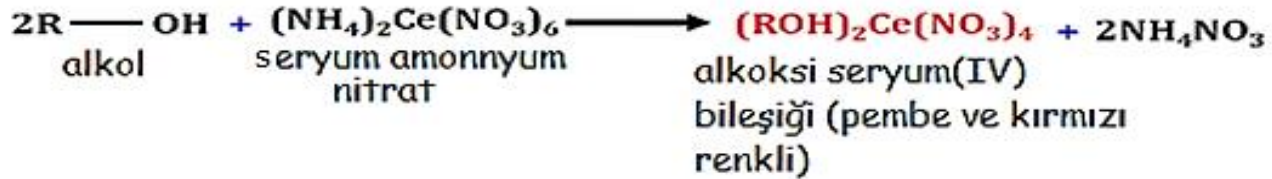
Pozitif Test : Bulanık bir faz veya emülsiyon gözlenmesi.

- i. tersiyer alkoller 2-3 dakikada hızlı sonuç verir.
- ii. sekonder alkoller 5-10 dakikada daha yavaş sonuç verir
- iii. **primer alkoller reaksiyon VERMEZ**



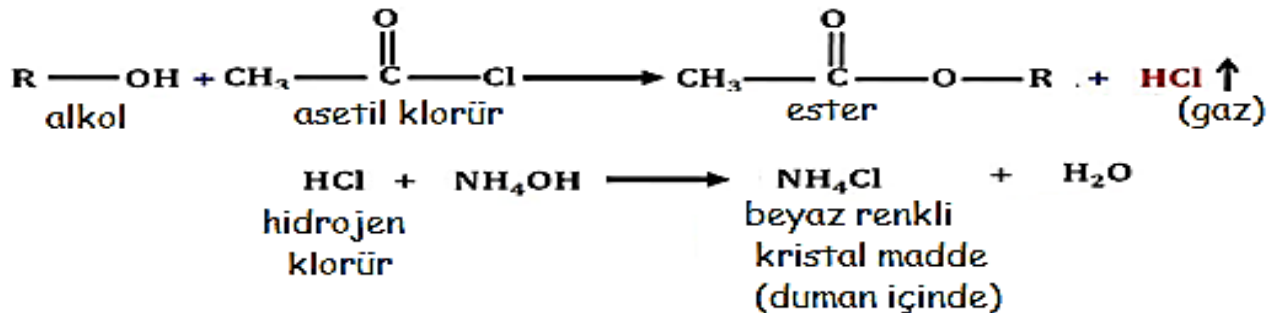
C. Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Testi

Alkoller, amonyum seryum(IV)nitrat ile renkli alkoksi seryum(IV) bileşiklerini oluşturmak üzere reaksiyon verir.



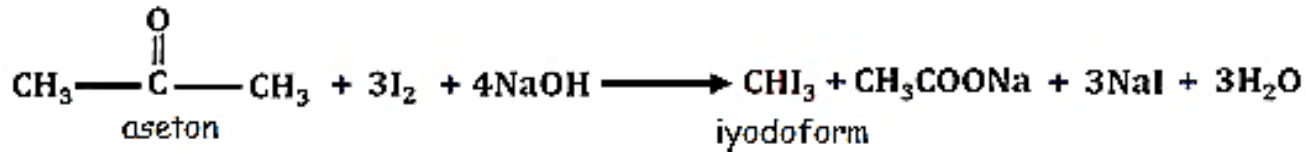
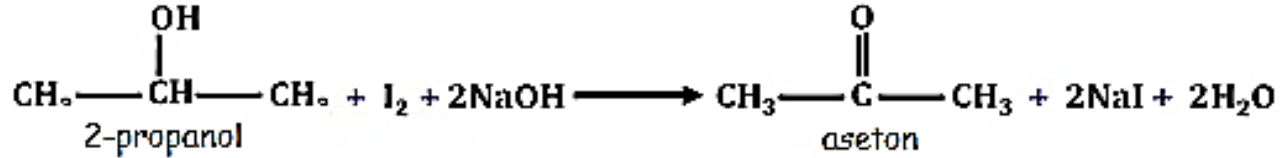
Ç. Alkollerin asetil klorür ile reaksiyonu

Alkoller, asetil klorür ile ester vermek üzere etkileşir, reaksiyon sonunda hidrojen klorür gazı salınır. Bu gaz, amonyum hidroksit ile amonyum klorür oluşturur (beyaz duman içinde).



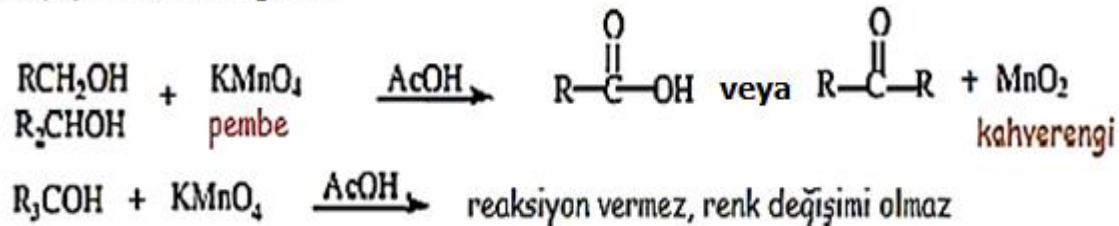
D. İyodoform testi

Bu test, asetaldehit, bütün metil ketonlar ve bütün alkollere ($\text{CH}_3\text{-CH-OH}$ grubu içeren) uygulanabilir. Alkol, sodyum hidroksit çözeltisi ile iyot ile hafifçe ısıtılır, sarı iyodoform çökeleği oluşur.



D. Ritter testi

Bu test, kromik asit ile yapılan yükseltgenmeye benzer. Bu yükseltgen ile primer ve sekonder alkoller, karboksilik asitlere ve ketonlara yükseltgenir. Tersiyer alkoller bu yükseltgen ile reaksiyon vermez, çünkü $-\text{OH}$ grubunu taşıyan karbon atomunda kavbedecek hidrojeni yoktur. Ritter testinde, Parlak pembe renkteki KMnO_4 daki Mn^{7+} iyonu Mn^{4+} (MnO_2 - kahverengi çökelek) iyonuna indirgenir.

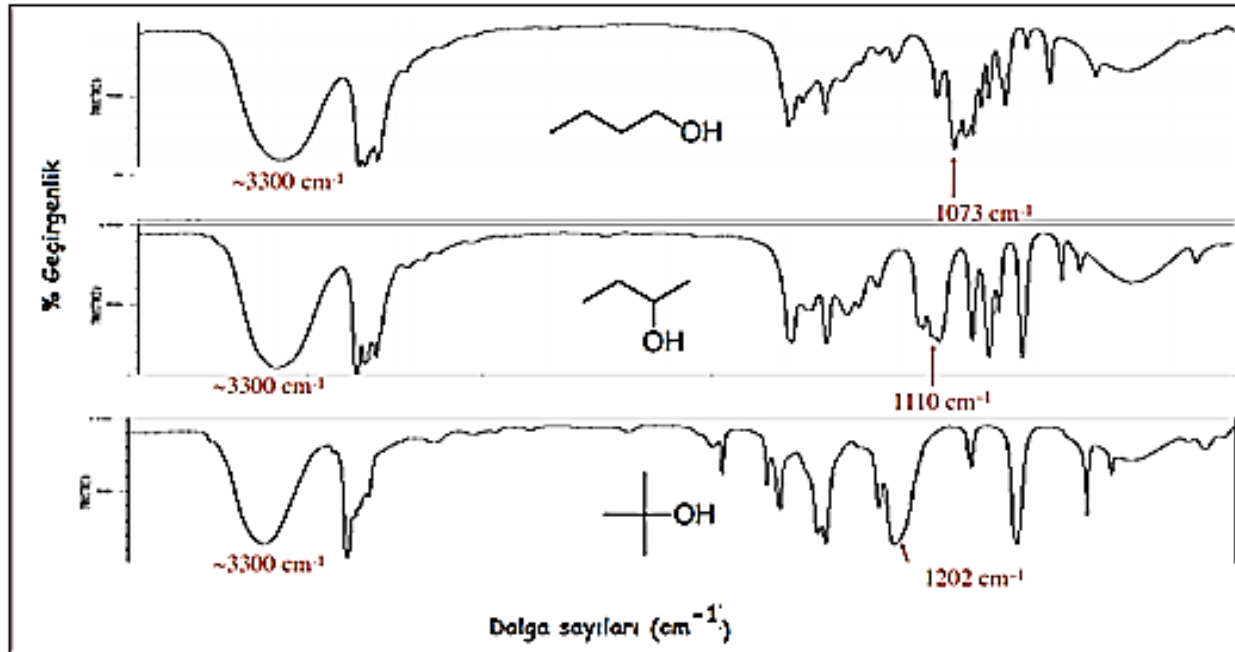


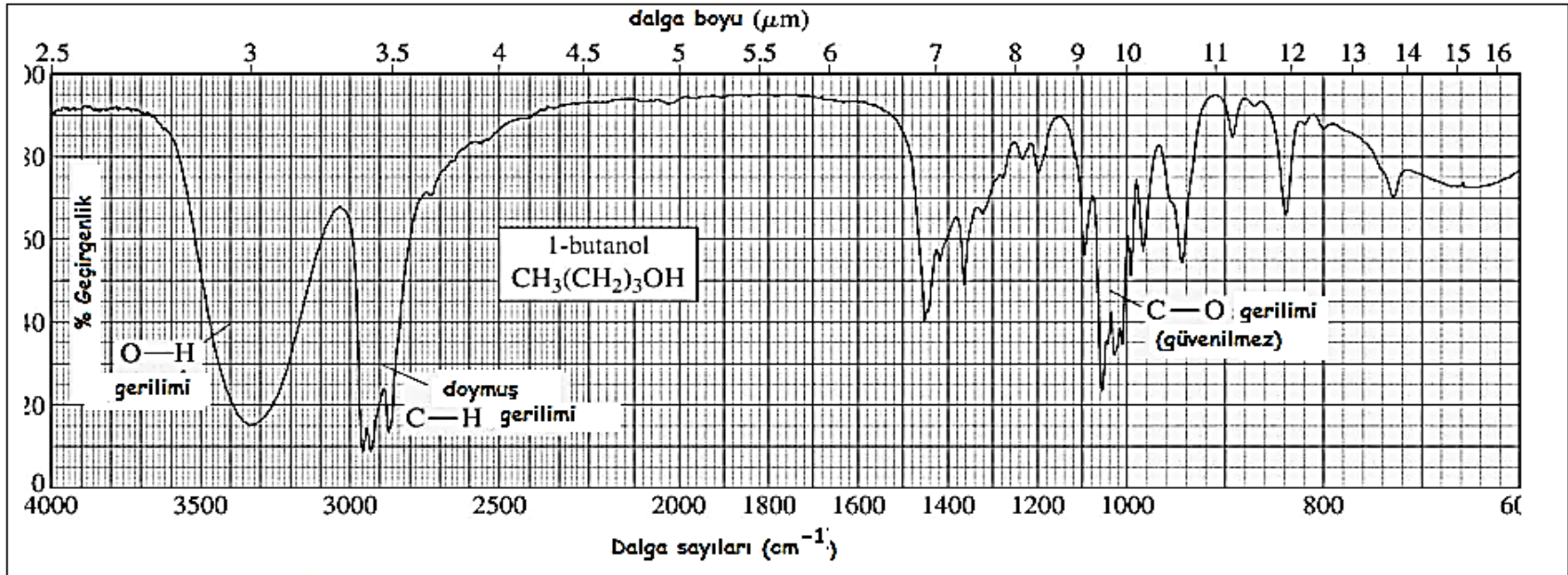
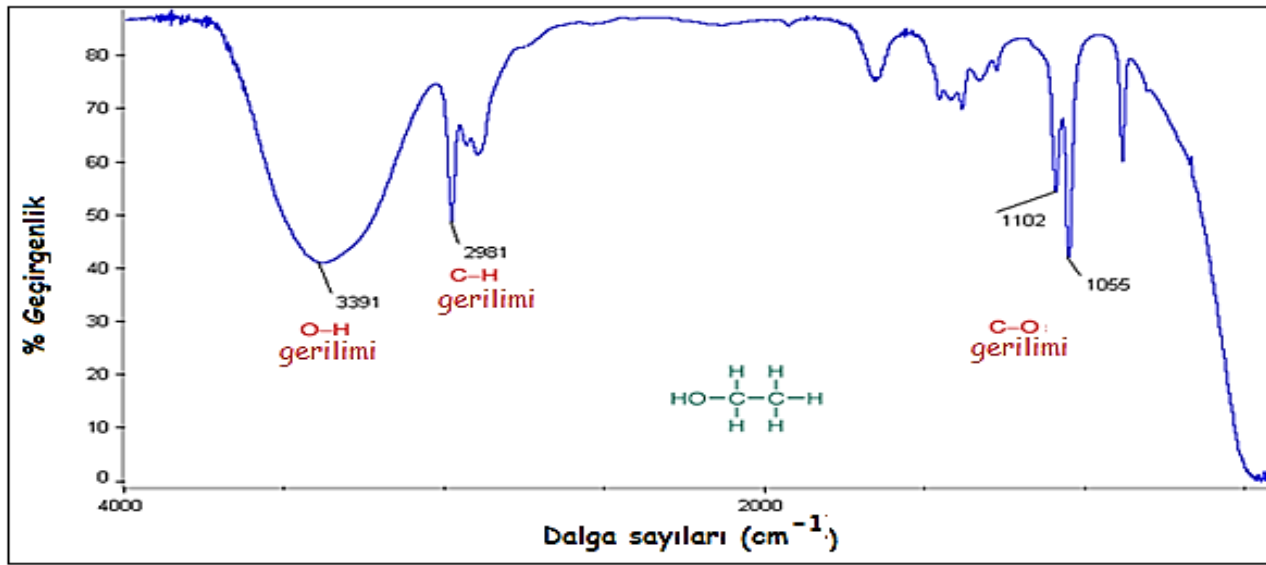
F. Infrared (IR) Spektrumları

C-O gerilme titreşimleri

- Alkoller (genel): 1260-1000 cm^{-1}
 - primer alkoller: 1050-1085 cm^{-1}
 - sekonder alkoller: 1085-1125 cm^{-1}
 - tersiyer alkoller: 1125-1200 cm^{-1}
- fenoller: 1800-1260 cm^{-1}

Moleküler hareket	Dalga sayısı (cm^{-1})
O-H gerilme	$\sim 3650, 3400-3300$
C-O gerilme	1260-1000
C-H gerilme	2950-2800
CH ₂ eğilme	~ 1465
CH ₃ eğilme	~ 1375
CH ₂ eğilme (≥ 4)	~ 720
C-C gerilme ve eğilmeler	1360-1470
C-C (...-CH ₂ -CH ₂ -...)	1450-1470
C-C (...-CH ₂ -CH ₃)	1360-1390
C-H gerilme	3020-3000



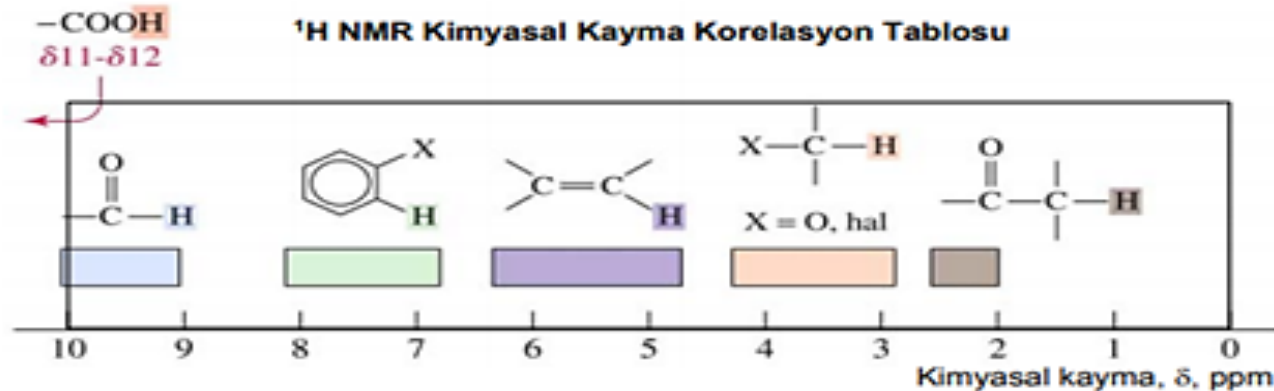
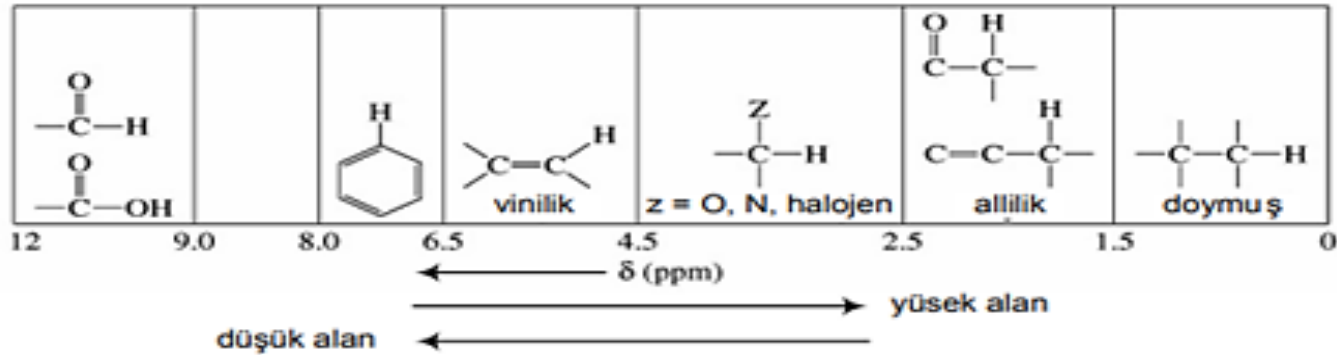


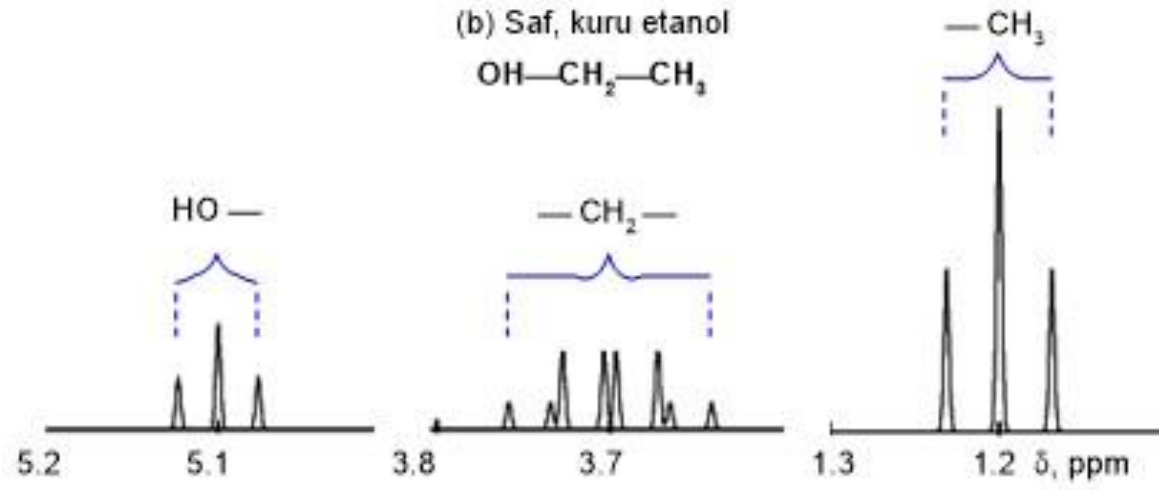
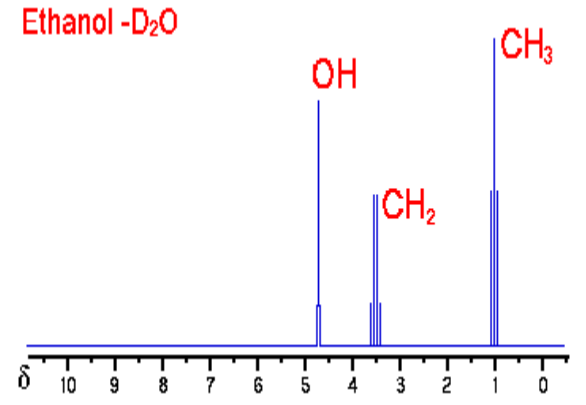
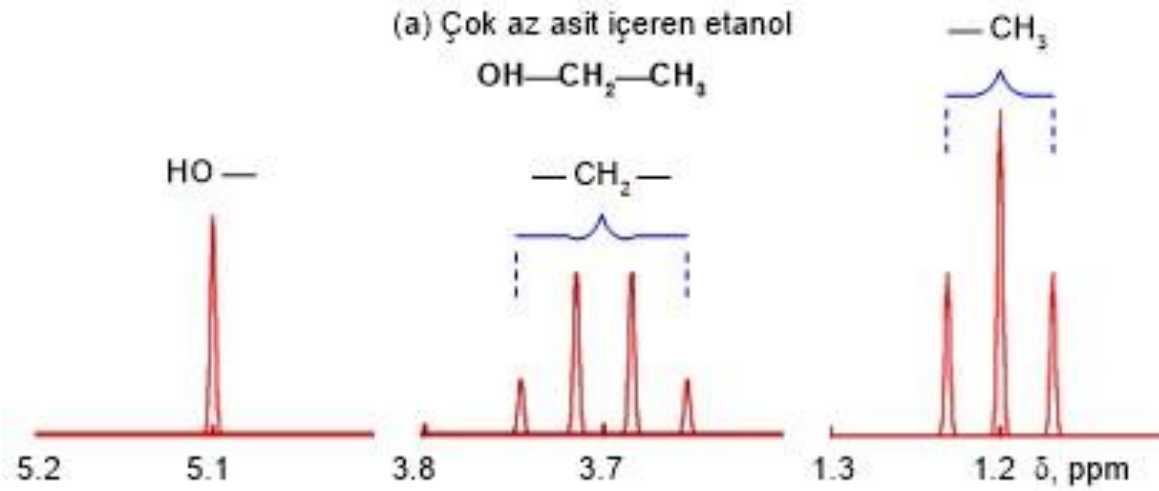
G. ^1H -NMR spektrumları

NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alanda organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin radyo dalgaları ile uyarılmasına dayanır.

Bir proton NMR spektrumdaki farklı sinyallerin sayısı, moleküldeki farklı hidrojenlerin sayısına eşittir. Bir sinyalin yeri (veya konumu) bu sinyali yaratan hidrojenin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Molekülde farklı kimyasal çevrelerdeki çekirdekler, farklı frekanslarda absorpsiyon yapar; spektrumdaki sinyallerin konumlarına 'kimyasal kayma' denir.

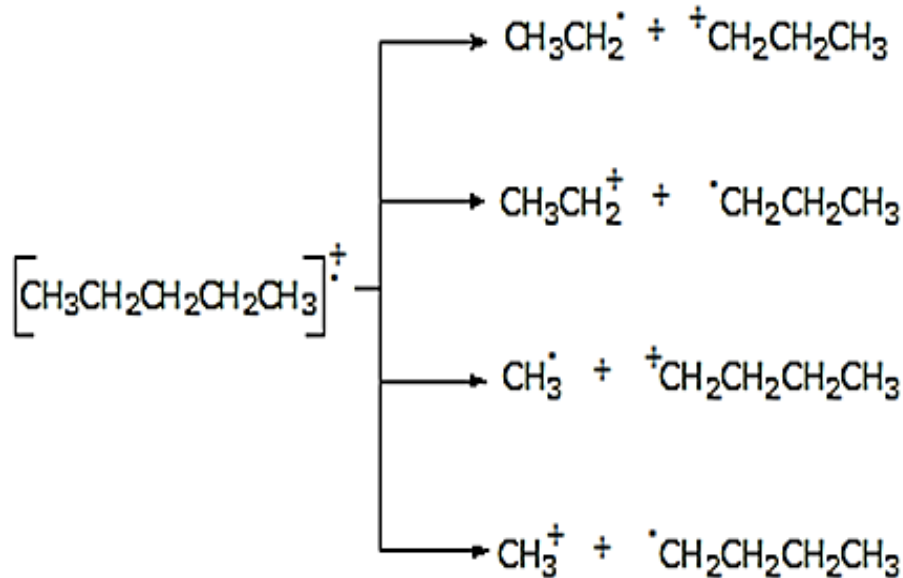
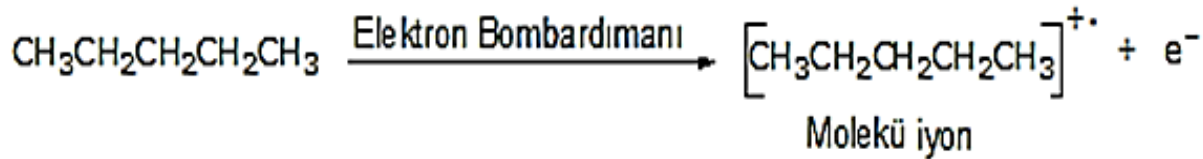
Bazı Grupların ^1H NMR Kimyasal Kayma Aralıkları

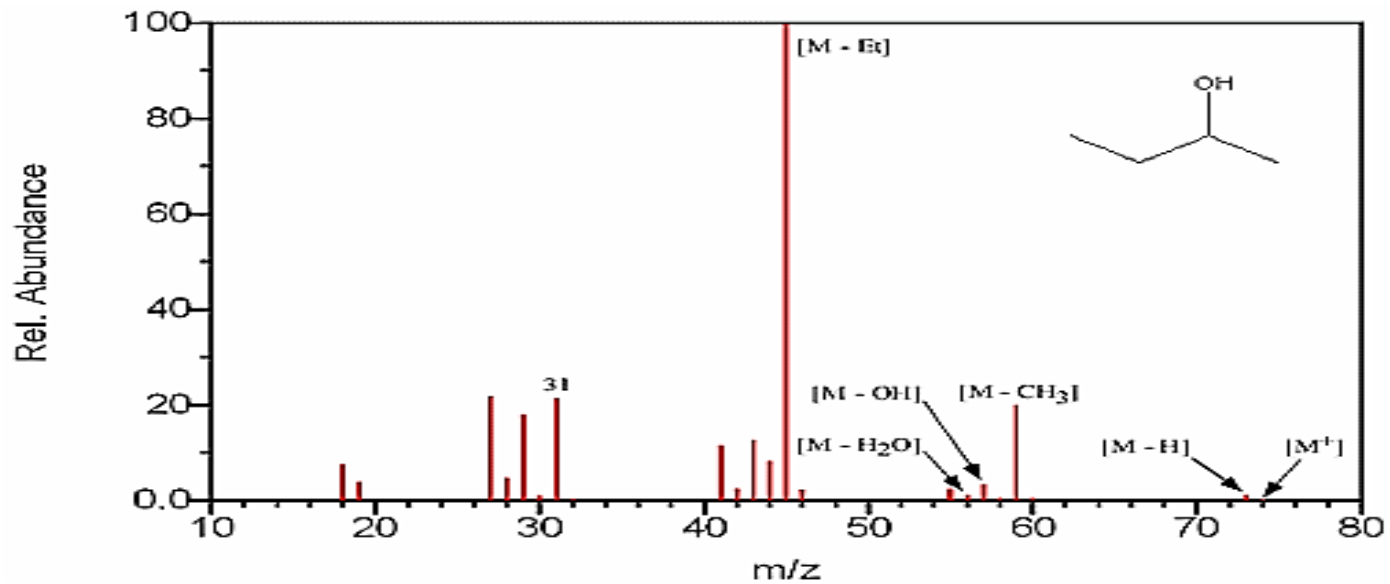
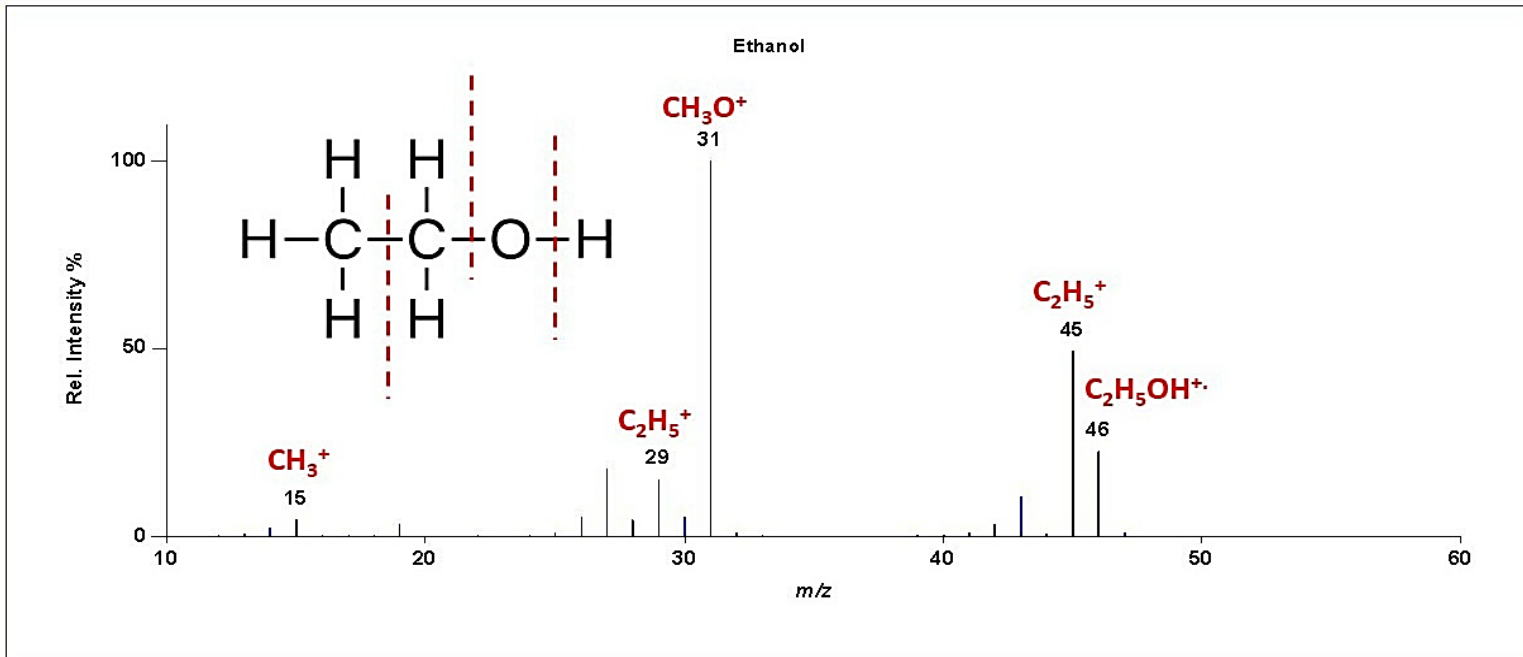




Ğ. Kütle spektrumları

Bu yöntem, gaz haline getirilmiş molekülün yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tabi tutularak iyonlaştırılmasını, ardından parçalanma sonucunda meydana gelen + yüklü iyonlara dönüştürülür. Genellikle ilk iyonlaşmada molekülden 1 elektron ayrılması ile molekül iyonu meydana gelir, daha sonra parçalanma devam eder. Molekül iyon kütesine ve diğer parçalanmış iyonların kütesine dayanılarak molekül kütlesi bulunur.

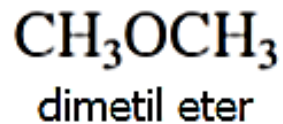




• ETERLER VE EPOKSİTLER






- Eterler–OR (alkoksil) grubuna sahip organik bileşiklerdir



- Alkollerdeki **-OH** grubu eterlerde **-OR** grubu ile yer değiştirmiştir (hidrojen yerine alkil veya aril grubu)
- Diğer bir deyişle, *iki alkil (veya aril) grubunun bir oksijen atomu ile bağlandığı moleküllerdir*

ETERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

- 1) Eterler göreceli olarak polar moleküllerdir (alkoller kadar polar değildirler)
- 2) Alkollerin aksine kendi molekülleri arasında hidrojen bağı yapamazlar – bu nedenle erime ve kaynama noktaları alkollere göre düşüktür

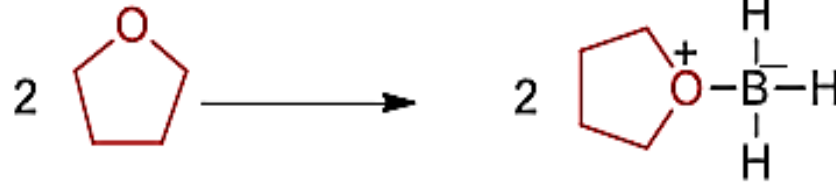
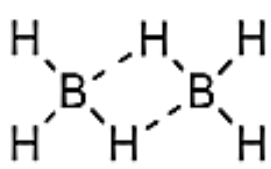
			
Mol. Kütlesi	74.12	74.12	96.1
Adı	Dietyl eter	n-bütanol	sodyum n-bütoksit
Güçlü moleküller arası kuvvetler	Dipol-dipol	hidrojen bağı	iyonik
Kaynama Noktası	35 °C	117 °C	> 260 °C

- 3) Su molekülleri ile hidrojen bağı yapabilirler – sudaki çözünürlükleri alkanlara göre daha çok, alkollere göre ise daha azdır
- 4) Oldukça uçucu ve yanıcıdır – dikkatli kullanılmaları gerekir

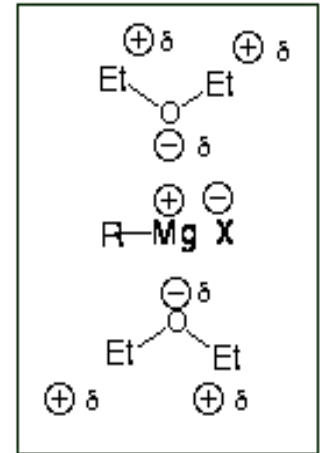
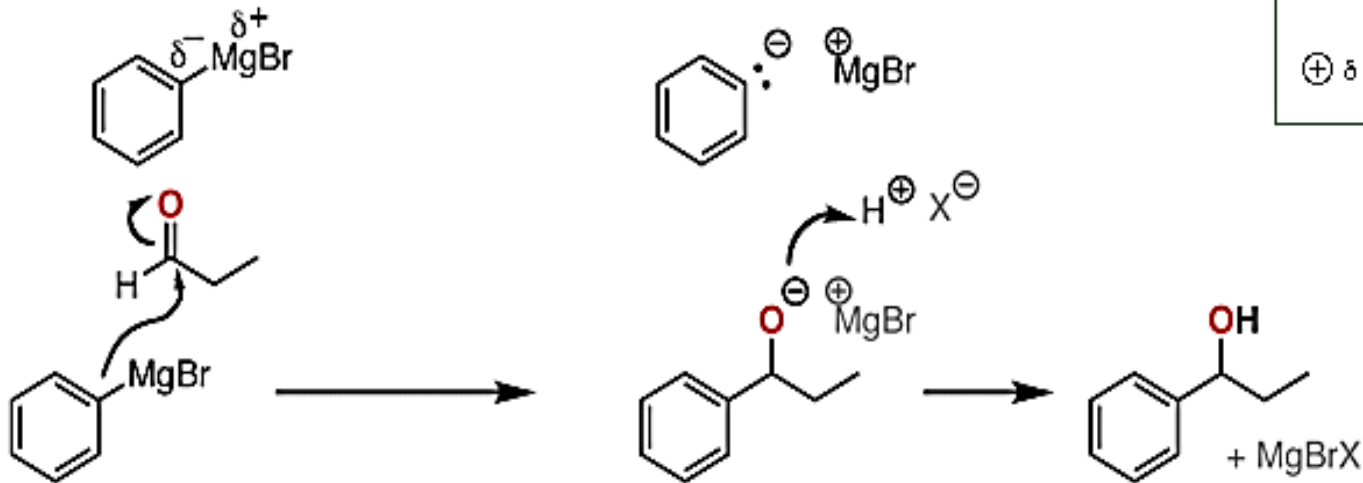
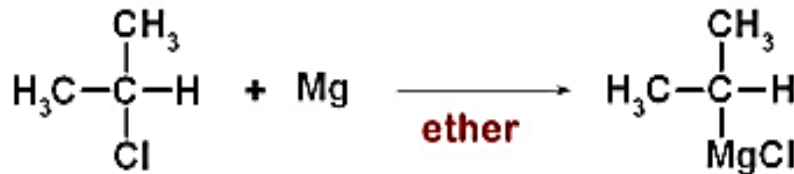
Adı	Formülü	E. N. (°C)	K. N. (°C)	Yoğ. (20 °C)
Metil eter	CH_3OCH_3	-138,5	-23	0,661
Etil eter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-116,2	34,5	0,714
Di-propil eter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	-122	91	0,736
İzopropil alkol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	-60	69	0,735
Metil etil eter	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-	10,8	0,697
Vinil eter	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$	-	35	-
Fenil eter	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$	27	258	1,075

Dietileter

- Eter denildiğinde, genellikle dietil eter anlaşılır. Bu bileşik çok eskiden beri bilinir.
- Kolay buharlaşan bir maddedir (K.N. 35 °C)
 - Renksiz,
 - kendine özgü bir kokusu olan,
 - akıcı bir sıvıdır.
 - Çok uçucudur.
 - Yanıcıdır.
 - Solunum yoluyla alındığında bayıltıcı etkisi vardır.
 - Halk arasında Lokman Ruhu olarak bilinir.



Hidroborasyon ve Grignard reaksiyonlarında reaktif/ara ürün bileşikleri ile kompleks oluşturarak kararlılık sağlar.



Eterlerin Tıbbi Önemi

- Dietil eter, tarihte ilk kullanılan genel anestetiktir (1800'lü yıllarda) – ameliyatlarda kullanılmıştır
- Çalışma Mekanizması Nasıldır?
- Dietil eter merkezi sinir sistemindeki sinir hücrelerinin lipid kısmında birikerek sinir uyarısının iletimini engeller
- Bu durum aneljeziye (acı ve ağrı hissinin azalmasına) ve bilinç kaybına yol açar

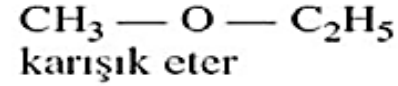
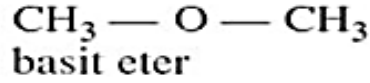


“William Morton, a Boston dentist, introduced diethyl ether into surgical practice in 1846. This painting shows an operation in Boston in 1846 in which diethyl ether was used as an anesthetic.

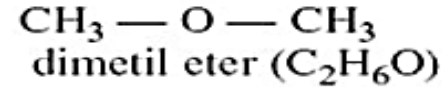
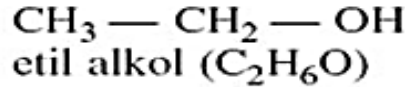
Inhalation of ether vapor produces unconsciousness by depressing the activity of the central nervous system”

ETERLERİN ADLANDIRILMASI

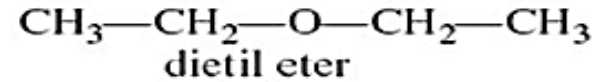
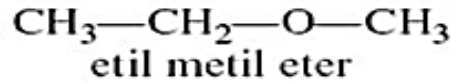
Genel formülleri $R_1 - O - R_2$ şeklindedir. R grupları aynı ise basit eterler, farklı ise karışık eterler olarak nitelendirilir.



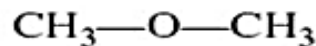
Molekülleri aynı sayıda C atomu içeren monoalkollerle eterler birbirinin yapı izomeridir.



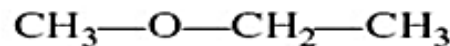
Adlandırılmalarında önce oksijene bağlı alkil ya da aril gruplarının adı alfabetik sıraya göre yazılır, sonra eter sözcüğü eklenir.



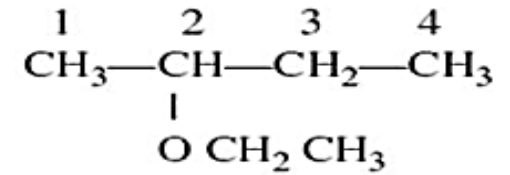
IUPAC sisteminde daha karmaşık eterlerin adlandırılmasında $-OR$ grubunu bir alkoksi grubu olarak adlandırmak gerekir. Bu durumda daha küçük alkoksi grubu ön ek olarak adlandırılırken, diğer alkil grubunun C sayısına karşılık gelen alkanın adı yazılır.



metoksimetan



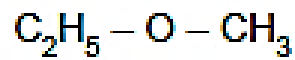
metoksietan



2 - etoksibütan



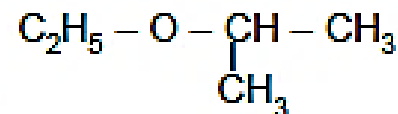
Dimetil eter



Etil metil eter



Metil propil eter



Etil izopropil eter

$\text{R} - \text{O} - \text{R}$ şeklinde gösterilirler. Kapalı formülleri $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ dur.

Eterlerde alkil grupları aynı ise basit veya simetrik eter, alkil grupları farklı ise karışık veya asimetrik eter diye adlandırılır.



Basit eter

Simetrik eter

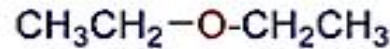


Karışık eter

Asimetrik eter

Simetrik eterler, yaygın adlandırma kuralına göre adlandırılırken, alkil veya aril gruplarının sonuna ETER yazılarak adlandırılır.

Örneğin,

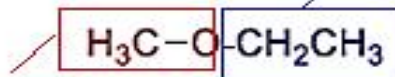


dietil eter (ETER diye bilinen
bileşiğin yaygın adı)

IUPAC kurallarına göre adlandırmada ise, temel grup olarak alkanın adı alınır, OR grubu ise yan grup (sübstitüent) olarak adlandırılır. RO- grubunun sistematik adı, "**alkoksi**" dir.

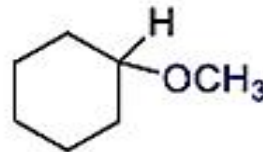
Örneğin;

Alkan (temel grup)
en uzun zincir

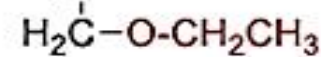
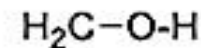


Yan grup (sübst.)
kısa zincir

metoksietan



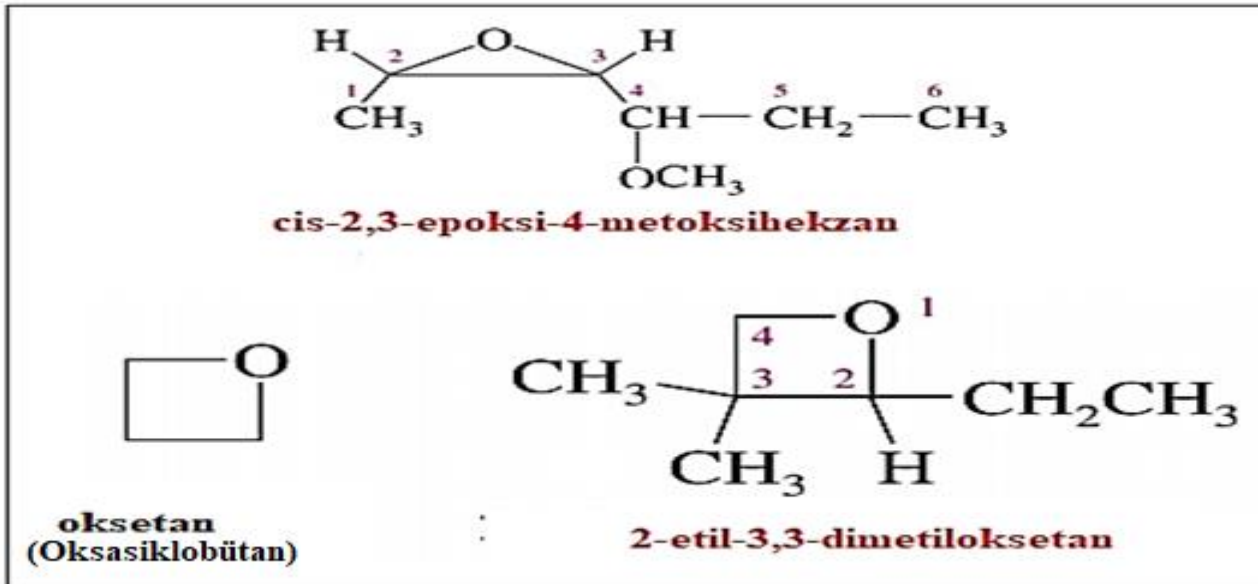
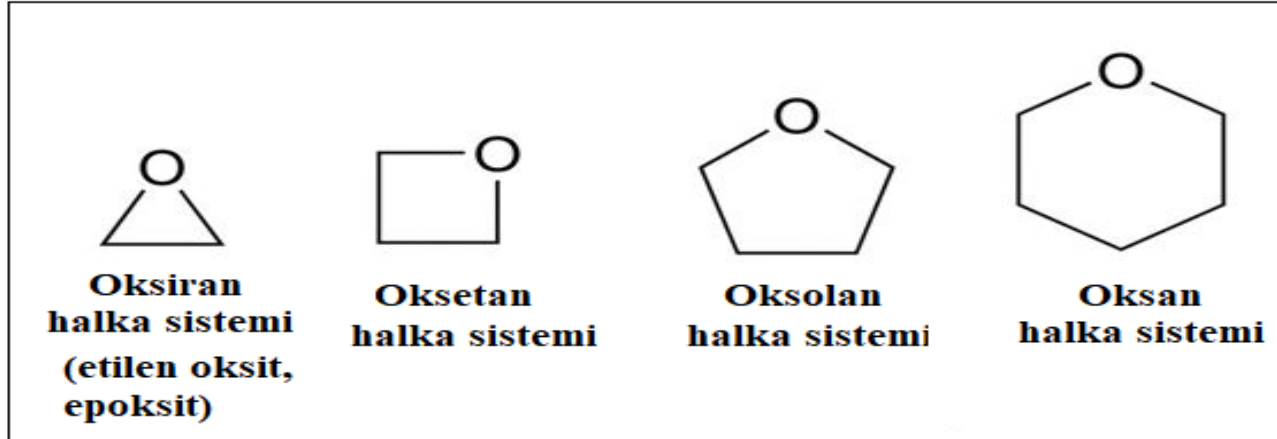
metoksisikloheksan



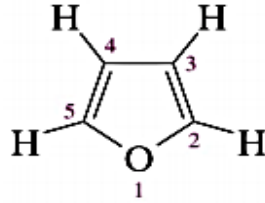
2-etoksietanol

Halkalı Eterler

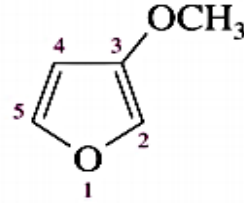
Bu heterohalkalı bileşiklerin adlandırılmasında, oksijen sayısı ve halkanın büyüklüğü gözönünde bulundurulur.



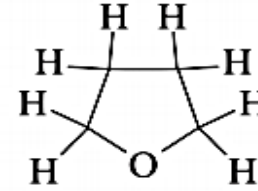
Furanlar: Sadece 1 tane oksijene sahip, 5 karbon atomu içeren halkalı bileşiklerdir (halka içindeki oksijen atomu "oksa" şeklinde okunur)



furan

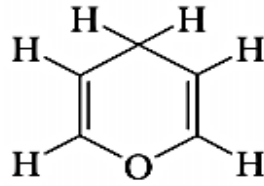


3-metoksifuran

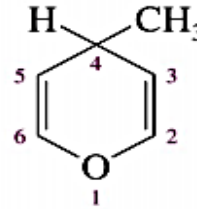


tetrahidrofuran (THF)
(oksolan)

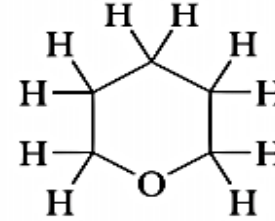
Piranlar: 6 karbon atomu içeren halkalı bir sistemde sadece 1 tane oksijen atomu içeren bileşiklerdir.



piran

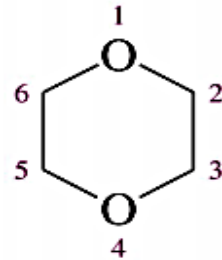


4-metilpiran

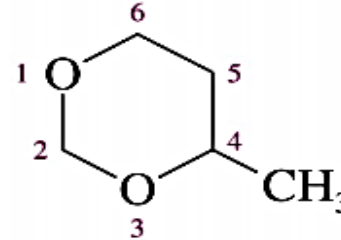


tetrahidropiran (THP)
(oksan)

Dioksanlar: 6 karbonlu halkalı bir sistemde iki tane oksijen atomu içeren bileşiklerdir.

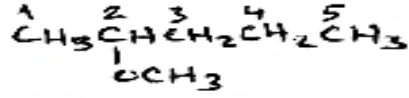


1,4-dioksan

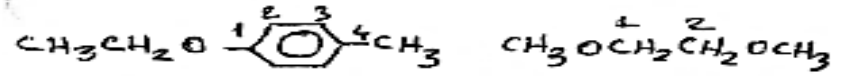


4-metil-1,3-dioksan

Örneğin;



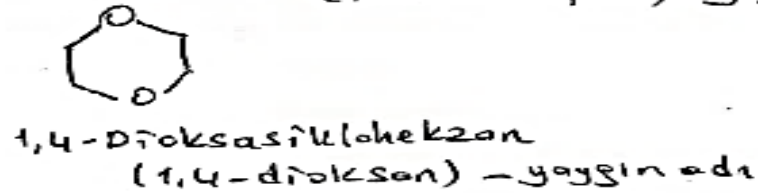
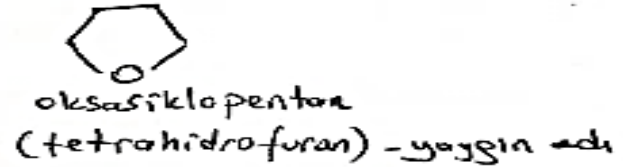
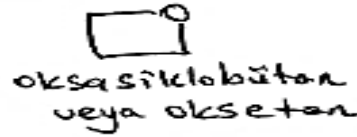
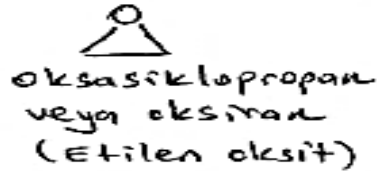
2-Metoksipentan



1-Etoksi-4-metilbenzen 1,2-dimetoksi etan

Halkalı eterler, değişik yollardan adlandırılabilir. Basit bir yol, "yerine geçme adlandırılmasının" kullanılmasıdır. Bu durumda halkalı eter, bir hidrokarbon halka sistemi gibi düşünülerek, oksijen atomunun bir -CH₂ grubunun yerine geçtiğini belirtmek için "oksa" ön takısı kullanılır. Bir diğer sistemdeyse, üç üyeli halkalı eter "oksiran", dört üyeli halkalı eter de "oksetan" olarak adlandırılır.

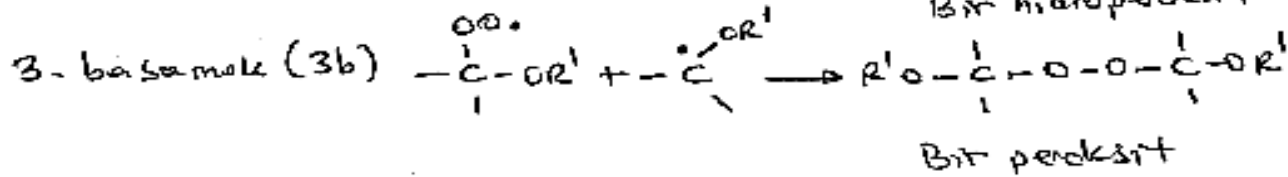
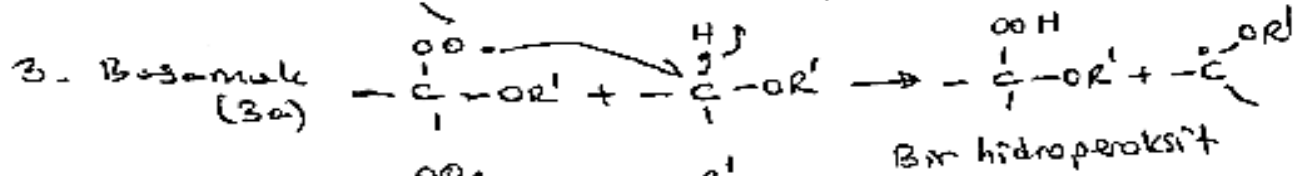
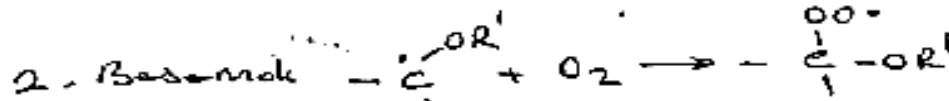
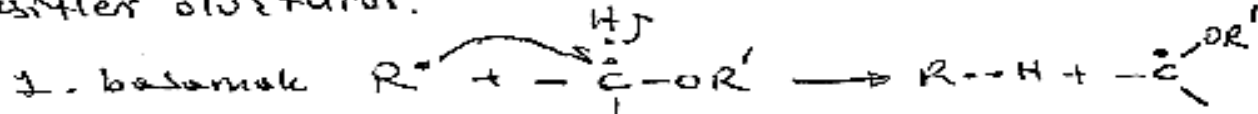
Örneğin;



Problem 1.1 - Molekül formülleri a) C₃H₈O ve b) C₄H₁₀O olan tüm alkollerin ve eterlerin bağ-sızgı formüllerini yazınız ve adlandırınız.

Dietil Eter

Dietil eter kaynama noktası düşük olan çok yanıcı bir sıvıdır. Eterlerin çoğu, oksijenle radikalite olarak otoksidasyon denilen yavaş bir reaksiyona girerek hidroperoksitler oluşturur.

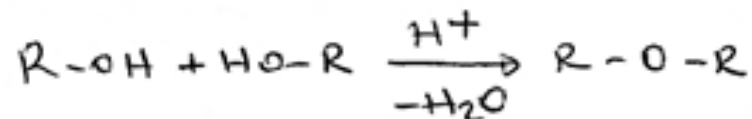


Dietil eter ilki kez 1842'de C. W. Long of Jefferson tarafından Georgia'da cerrahi anestetik olarak kullanılmıştır. Modern anestetik olarak günümüzde, halotan ($CF_3CHBrCl$) kullanılmaktadır.

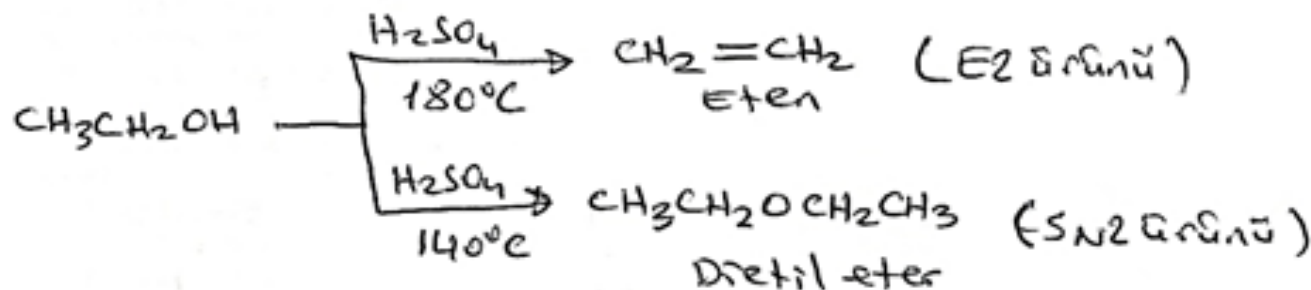
11.13. ETERLERİN SENTEZİ

13.A. Alkollerin Moleküller Arası Dehidrasyonu ile Eterlerin Sentezi

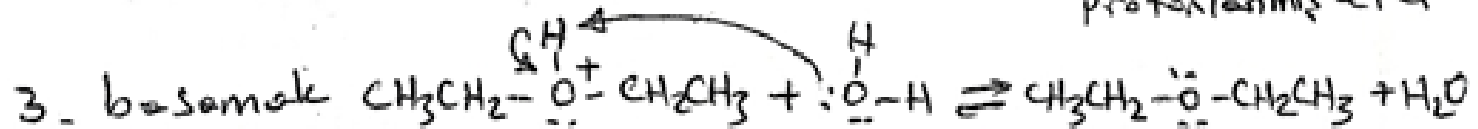
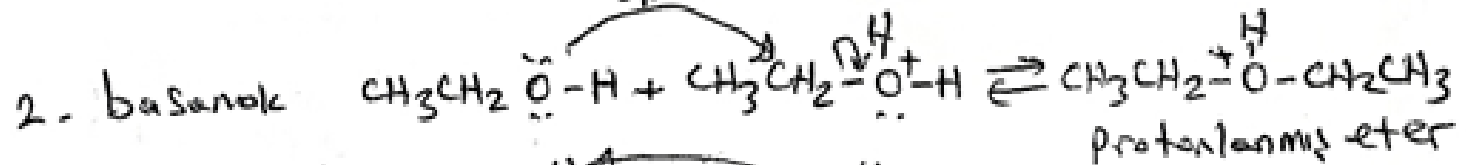
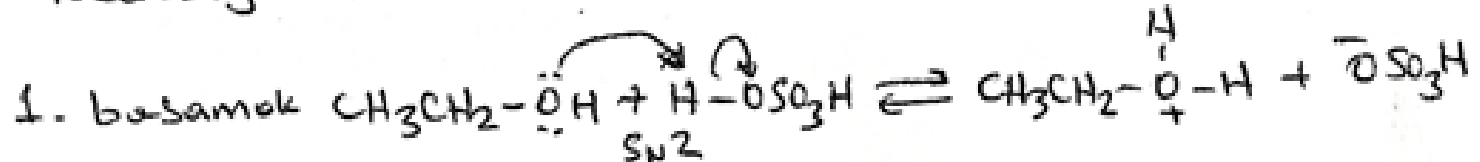
Alkoller, dehidrasyona uğrayarak alkenleri oluşturabilirler (Bkz. Ait bölüm 3, alkenler ve alkinler). Birincil alkoller, dehidrasyona eterleri de oluşturabilir.



Eter oluşumu için uygulanan dehidrasyon, genellikle alken oluşumu için uygulanan dehidrasyondan daha düşük sıcaklıklarda yapılır ve oluşan eter damıtılarak, reaksiyon eter oluşumu yönüne kaydırılabilir.



Reaksiyon Mekanizması

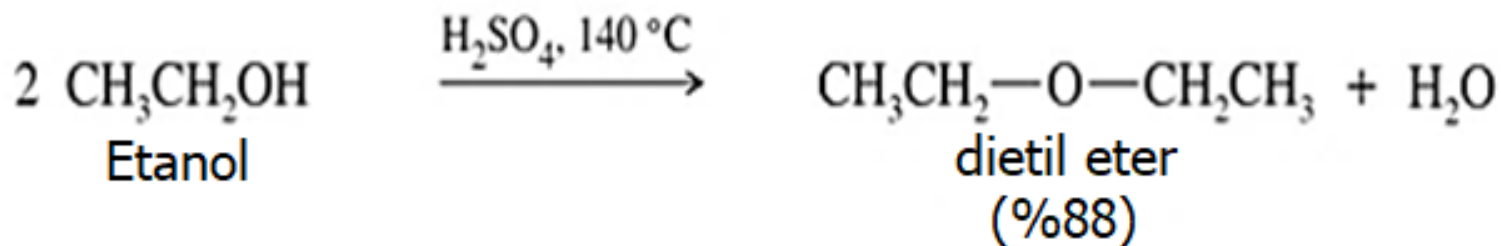
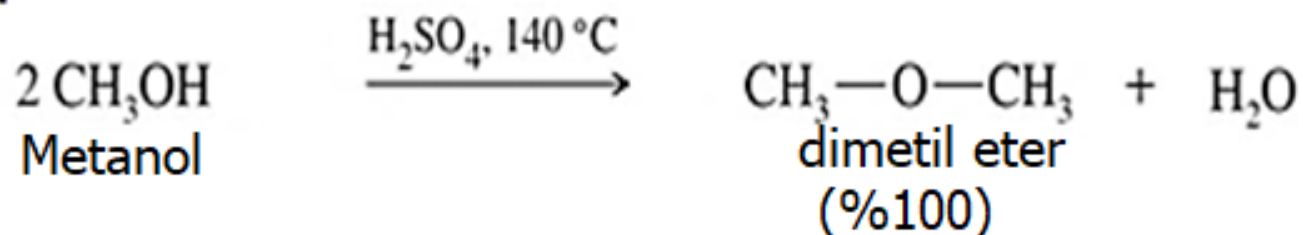


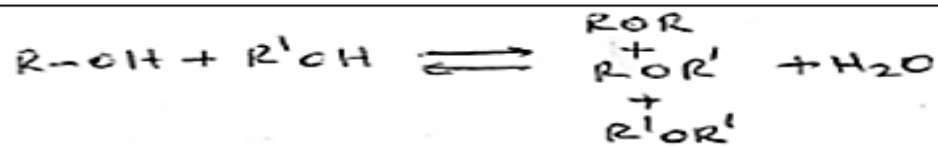
Bu sentez yöntemi sadece 1° alkoller kullanıldığında yararlıdır. İkincil alkollerin moleküller arası dehidrasyonu ile ikincil alkil grupları içeren eterlerin sentez girişimleri, alken oluşması sebebiyle genellikle başarısız olur.

Alkollerin bimoleküler Dehidratasyonu ile eter eldesi:



Örnekler:

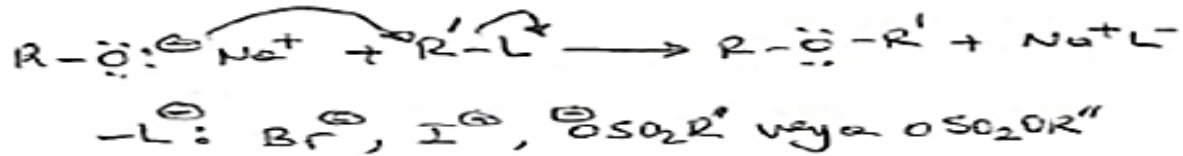




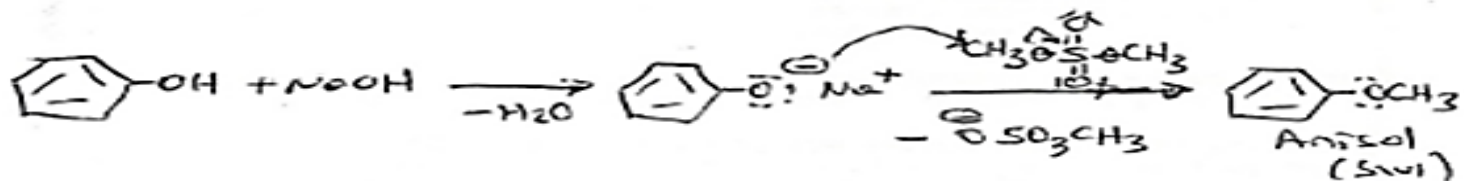
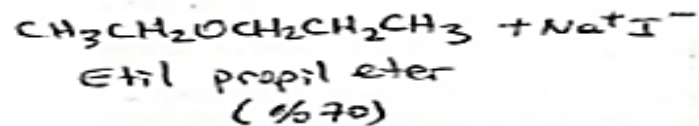
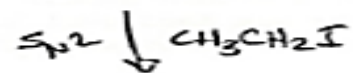
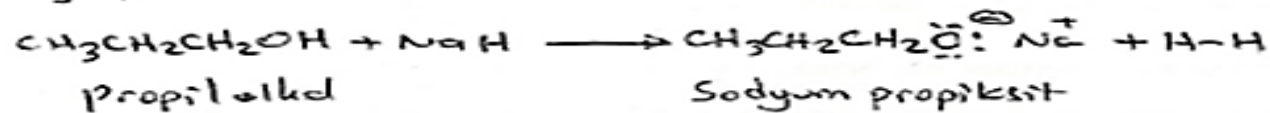
3° alkil grupları içeren eterlerin elde edilmesinde sadece alkenler meydana gelir.

13.B. Williamson Eter Sentezi

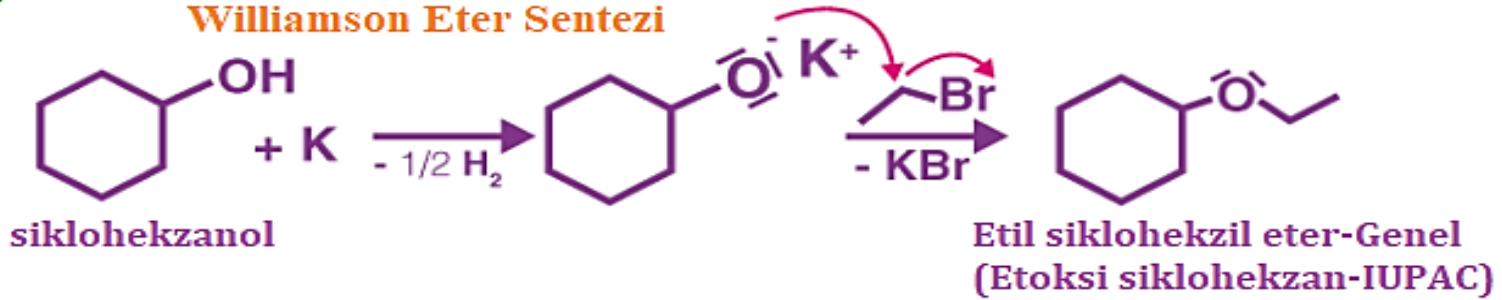
Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol. Reaksiyon S_N2 mekanizması üzerinden yürür.



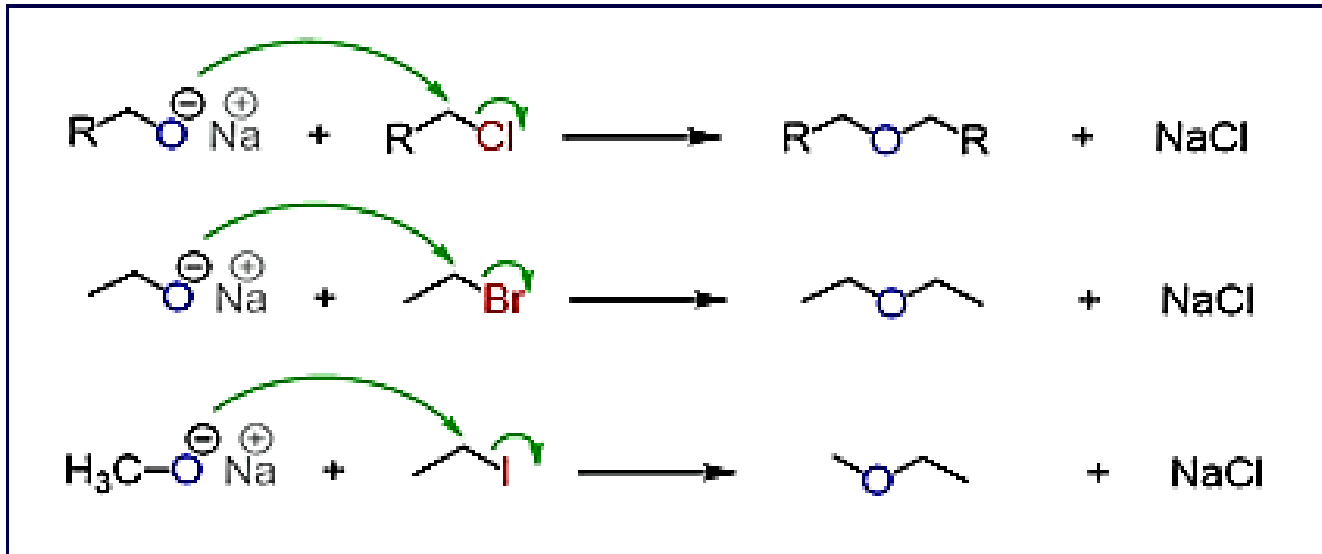
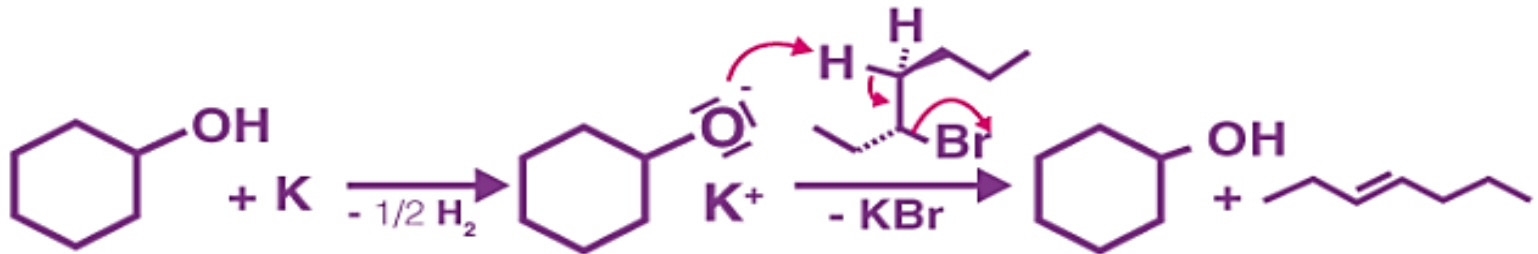
Örneğin;



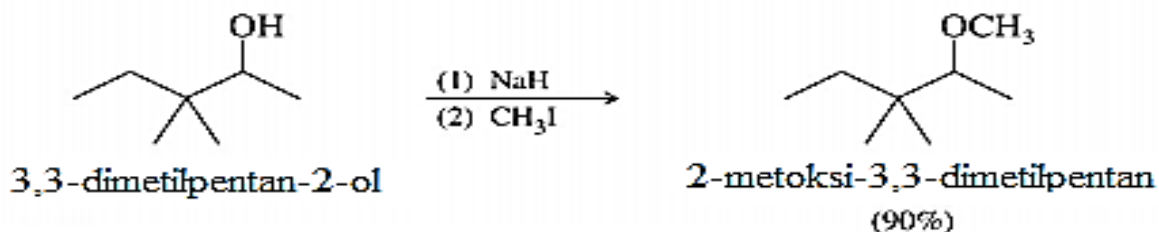
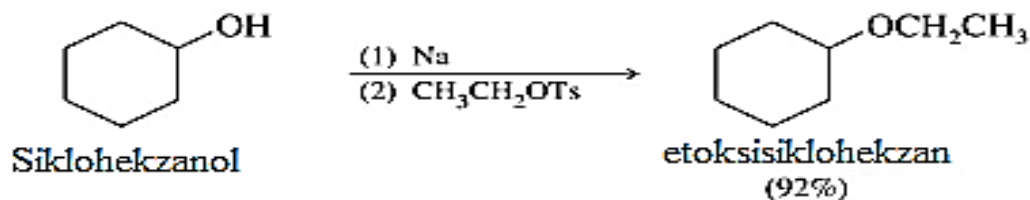
Williamson Eter Sentezi



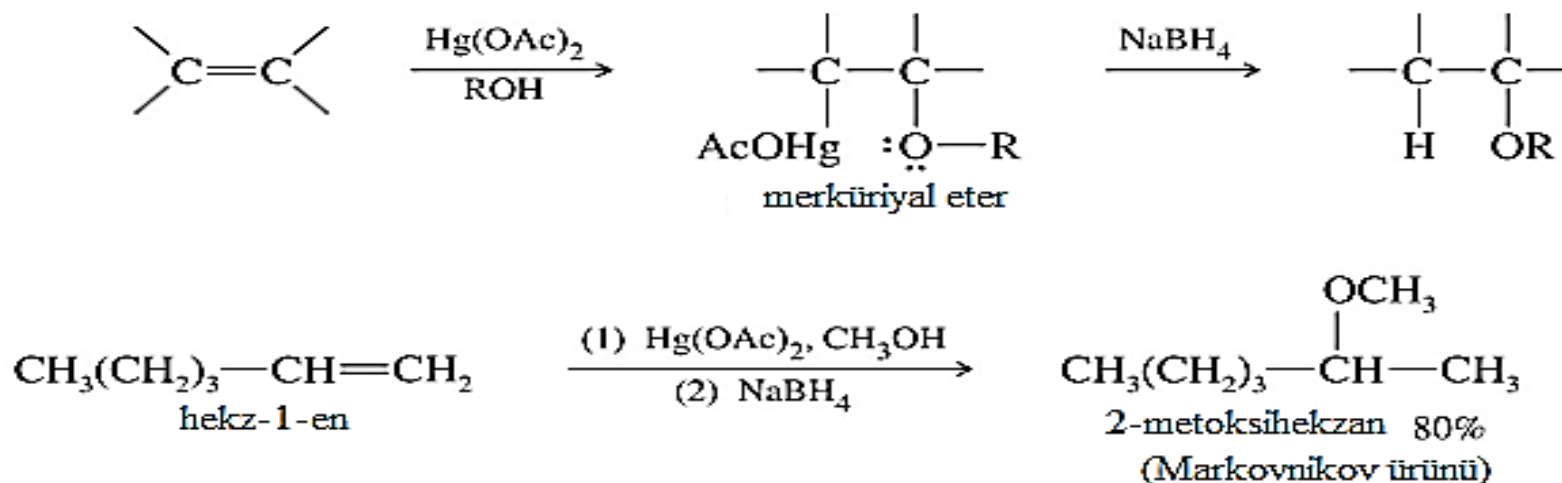
Yan Reaksiyon: İkincil alkil halojenürler ile reaksiyon E2 mekanizması üzerinden alken verebilir.



Williamson Sentezi :



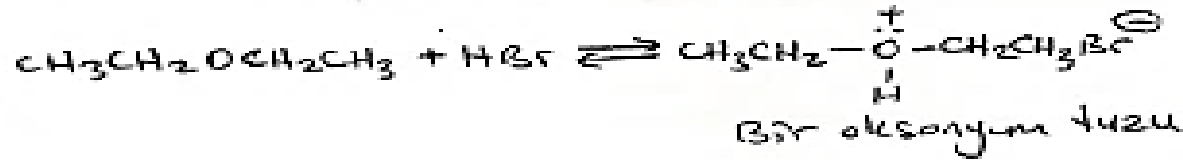
Alkoksimerkürasyon- Demercürasyon :



ETERLERİN REAKSIYONLARI

Diyalkil eterler, asitler dışında çok az reaktivite reaktivite gösterir. Eterler nükleofilik etallara ve bazılara duyarlıdır. Ancak, katyonları sarma (oksijen üzerindeki bir elektron çiftini vererek) yeteneği onları bir çok reaksiyon için uygun gözücü haline getirir.

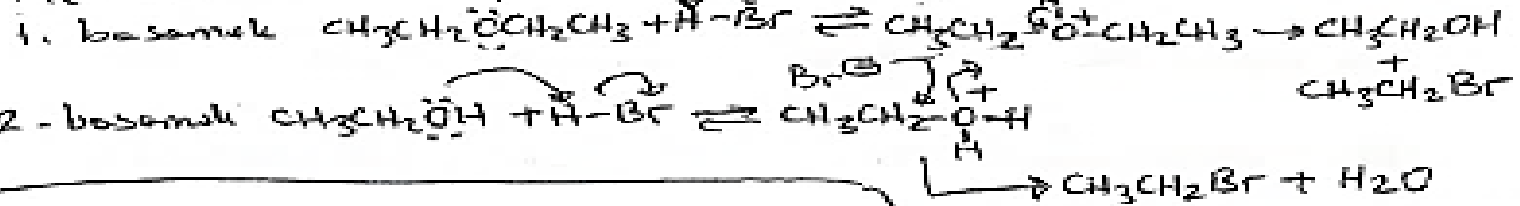
Eter bağının oksijen atomu eterleri bazile yapar proton verici reaktivite "oksonyum tuzları" oluşturur.



Diyalkil eterler çok kuvvetli asitlerle (HI, HBr ve H₂SO₄) ısıtıldığında, C-O bağının kırıldığı reaksiyonlara uğrar.



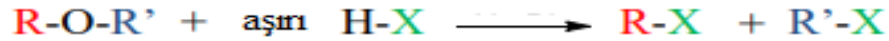
Mekanizma



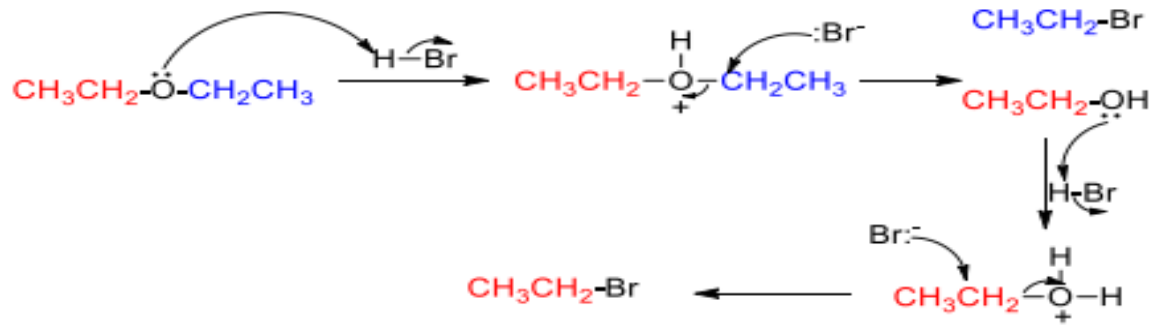
Eter bağının kırılması ile alkil halojenür eldesi:

Eterler, H-Br ve H-I gibi güçlü asitlerle etkileştirildiğinde, bir asit-baz reaksiyonunu takip eden nükleofilik katılma-ayrılma reaksiyonu sonucunda alkil halojenürlere dönüştürülür.

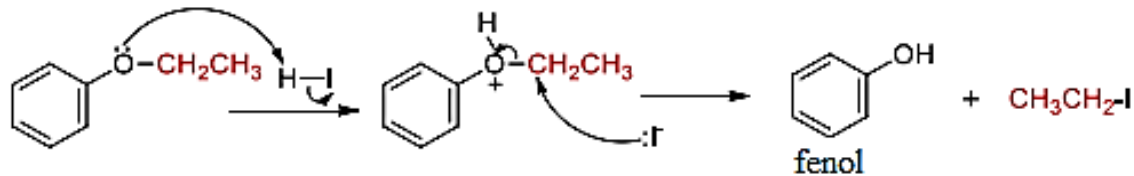
Genel:



Reaksiyonun Yürüyüşü (Mekanizma)



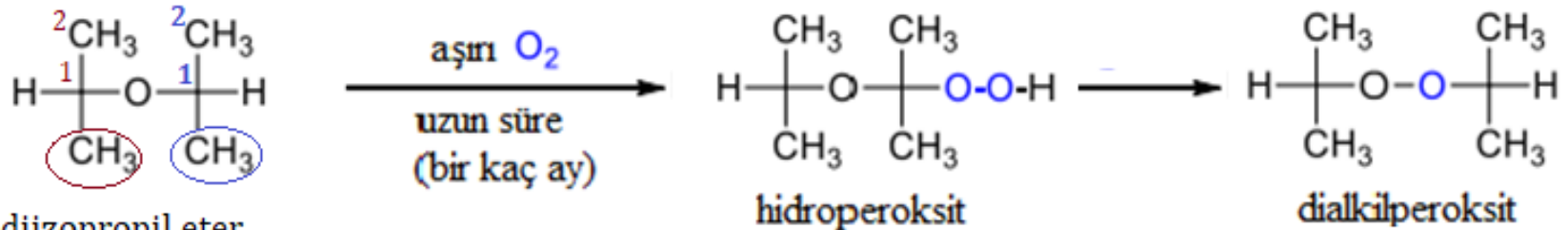
Fenil eterler, dialkil eterlerden biraz farklı olarak, güçlü asitlerle fenol ve alkil halojenür vermek üzere etkileşir.



Reaksiyonun fenol basamağında durmasının sebebi, fenolün C-OH (sp²) daki karbon atomu ikinci bir aril halojenür oluşturmak için gerekli olan SN₁ ve SN₂ reaksiyonu veremez.

Eterlerin Yükseltgenmesi:

Eterler, ortamda kalmış oksijen ile uzun süre temasta bulunduğu anda, kendiliğinden yükseltgenebilir (Laboratuvarda denemeyiniz, şiddetle patlayabilir). Çünkü oluşan hidroperoksit ve peroksitler kararsız ve çok patlayıcı bileşiklerdir.



diizopropil eter

2-izopropoksipropan

diizopropil oksit

1-metil-1-(metiletoksi)etan

(IUPAC)



Güvenlik uyarı etiketi

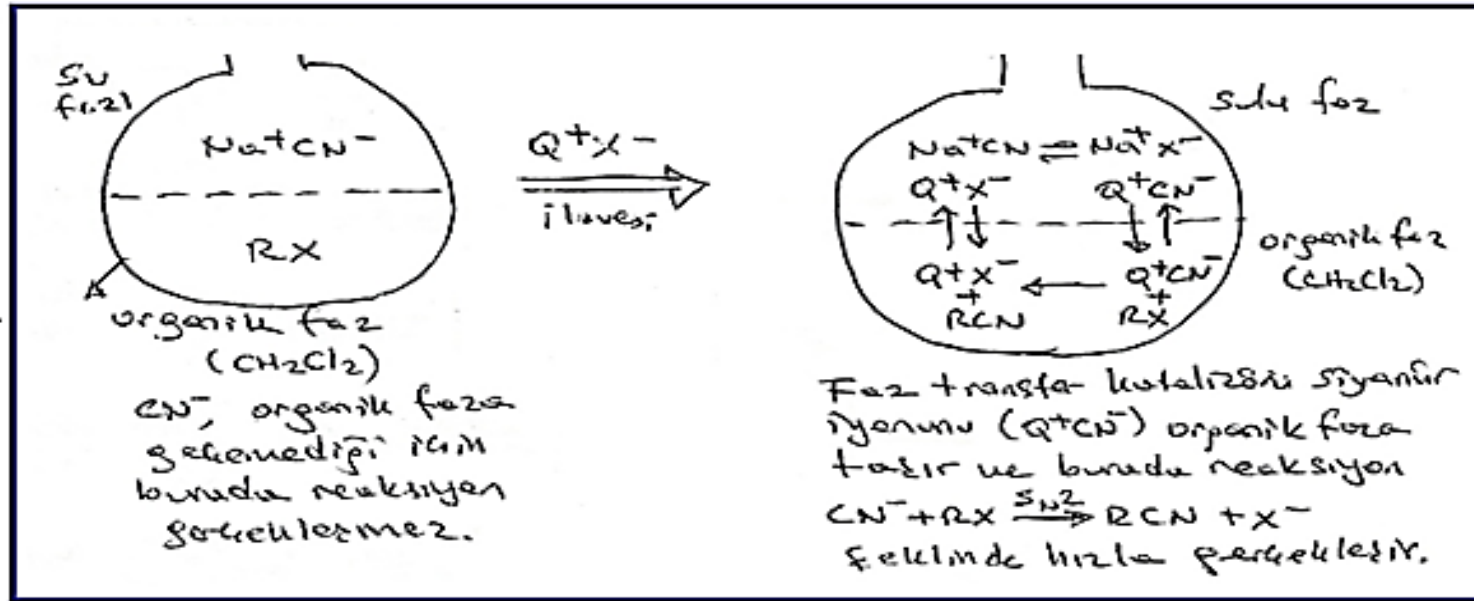
TAÇ ETERLER: BAĞIL OLARAK POLAR OLMAYAN ÇÖZÜCÜLERDE FAZ TRANSFER KATALİZÖRLERİYLE YER DEĞİŞTİRME REAKSİYONLARI

KİM0213 Org.Kim.I, Bölüm 4. Alkil Halojenürler ve Nükleofilik Yer Değişirme Reaksiyonları konusunda belirtildiği gibi, S_N2 reaksiyonları aprotik çözücülerde (Dimetilsülfoksit, DMSO, N,N-dimetilformamit (DMF) gibi) çok daha hızlı yürür. Çünkü, polar aprotik çözücüler, nükleofilik türü (anyon) sarmaz/daha az sarar. Yani, nükleofil serbest kaldığı için etkinliği ve hızı artar. Ancak çözücü olarak kullanılan bu aprotik maddelerin kaynama noktaları çok yüksektir [DMF (153 °C), DMSO (189 °C), and N-metilpirolidon, NMP (202 °C)]. Bu da reaksiyon tamamlandıktan sonra, bu çözücülerin ortamdan uzaklaştırılmasını zorlaştırır.

Bazı durumlarda, hidrokarbon veya bağıl olarak polar olmayan klorlu hidrokarbon çözücüler S_N2 reaksiyonlarında ideal çözücü olarak kullanılabilir. Çünkü, bu aprotik çözücülerin kaynama noktaları düşüktür, kararlı ve fiyatları ucuzdur.

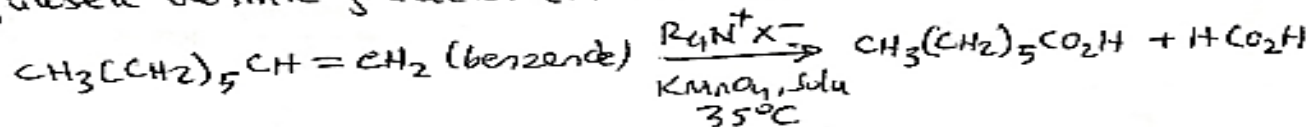
Yakın zamana kadar iyonik bileşikleri çözememeleri/yeterince çözememeleri sebebiyle, bu hidrokarbonlu ve klorlu hidrokarbon gibi aprotik çözücüler, S_N reaksiyonlarında çok nadir kullanılmıştır. Bu zorluklardan dolayı, günümüzde "**Faz Transfer Katalizi**" olarak adlandırılan yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

Faz transfer kataliziyle, genellikle birbiriyle karışmayan sadece temas eden iki faz kullanılır: Bunlar, iyonik reaktifi içeren *sulu faz* ve organik substratı içeren *organik fazdır* (Benzen, kloroform vb.). Normal olarak iki ayrı fazda bulunan maddelerin birbiriyle reaksiyona girerek ürün oluşturmaları gerçekleşmez. Bunun çözümü, iyonik bileşiğin bir faz transfer katalizörü ile organik faza taşınmasıyla gerçekleştirilir.



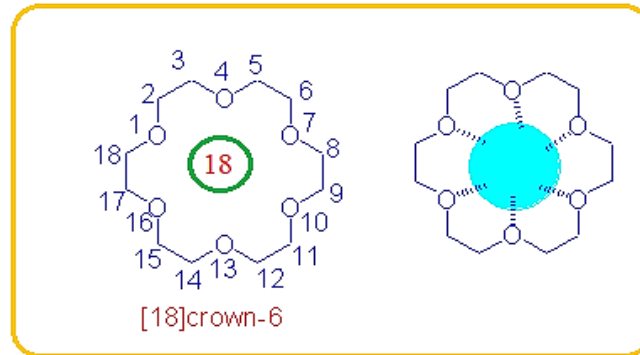
Faz transfer katalizörü (Q⁺X⁻) genellikle, tetrabutilamon-
yum klorürdür. $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+X^- \equiv R_4N^+X^-$

Faz transfer katalizörleri ile yapılan reaksiyonlar sadece nükleofilik yer değiştirme ile sınırlı değildir. Çok sayıda başka tür reaksiyonlar da faz transfer katalizle mümkündür. Benzende gözünmüş alkenlerin yükseltgenmesi, bir kuaterner amonyum tuzu varlığında KMnO₄ (suda) kullanılarak yüksek verimle gerçekleştirilebilir.



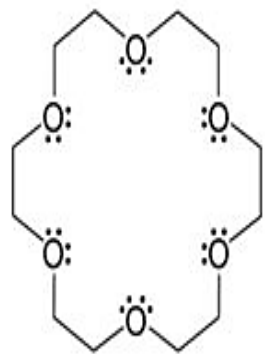
TAÇ ETERLER

Taç eterler olarak adlandırılan bileşikler faz transfer katalizörlerdir ve iyonik bileşikleri bir organik faza taşıyabilir. Taç eterler, **18-Crown-6** gibi etilen glikolün halkalı polimerleridir.



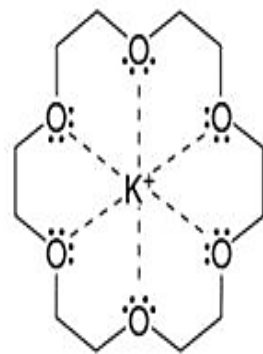
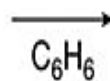
Taç eterler, **x-Crown-y** şeklinde adlandırılır. Burada, x; halkadaki toplam atom sayısını, y; ise oksijen atomlarının sayısını gösterir. Taç eterlerle taşıyacağı iyon arasındaki ilişkiye, “konukçu-konuk ilişkisi” denir. Burada, taç eter, **konukçu** olarak, tutunan iyon da **konuk** olarak davranır.

Taç eterler, birçok tuzun polar olmayan çözücülerde çözünmesini sağlar. Örneğin, KF, KCN ve $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{K}^+$ gibi tuzlar katalitik miktarda 15-Crown-6 kullanılarak aprotik çözücülere geçirilebilir. Organik fazda bağıl olarak çözünmeyen bu tuzların anyonları, organik substratla nükleofilik yer değiştirme (S_N) reaksiyonuna girer.



18-crown-6

+ KCN

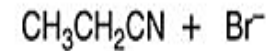
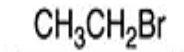


ev sahibi - host (konukçu) -
misafir - guest (konuk)
apolar çözücünde çözünür.

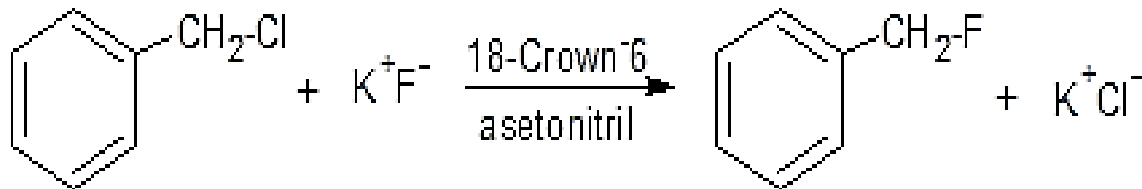
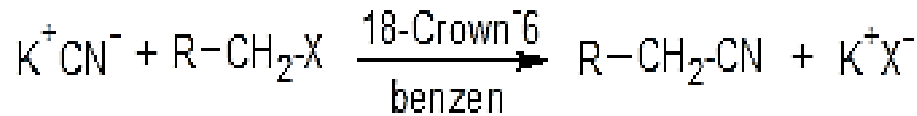
güçlü nükleofil

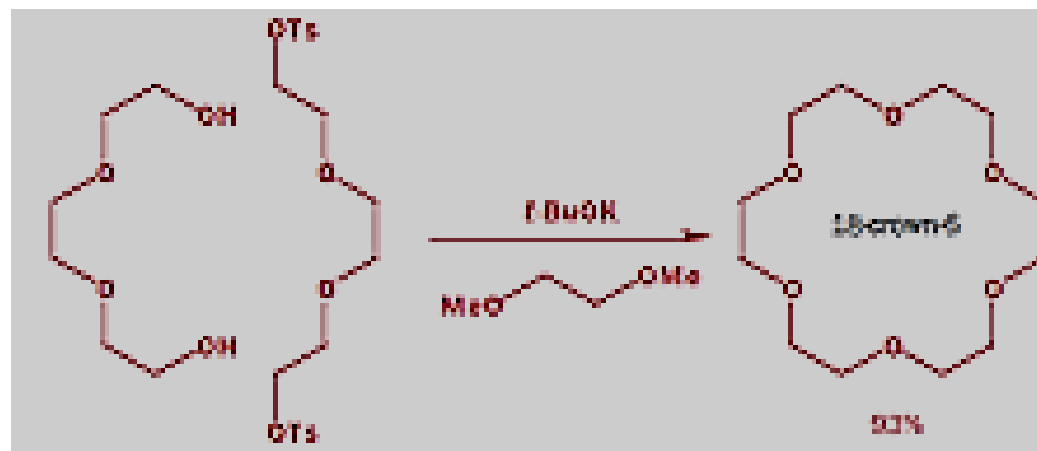
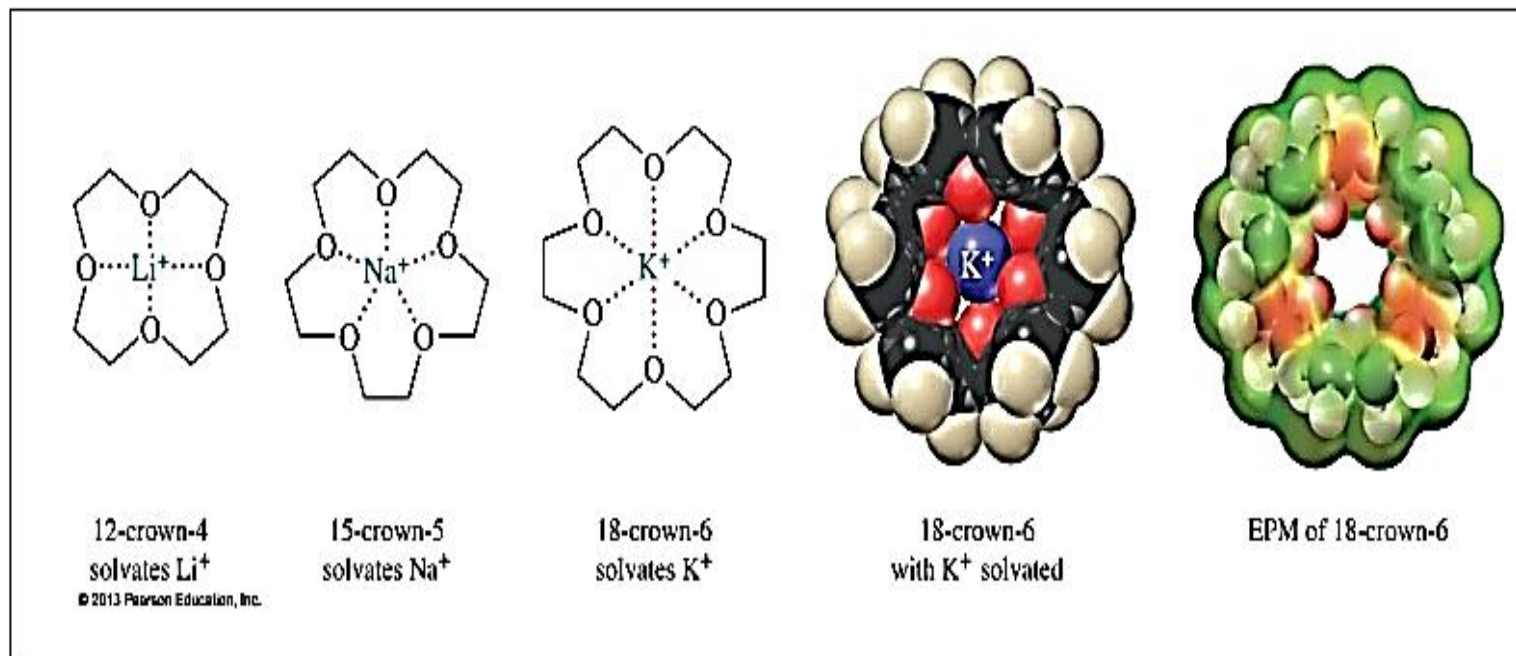


+



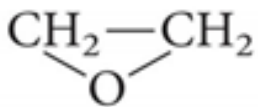
Taç eter ilave edilince, apolar çözücünde hızlı bir nükleofilik yer değiştirme (SN) reaksiyonu gerçekleşir.



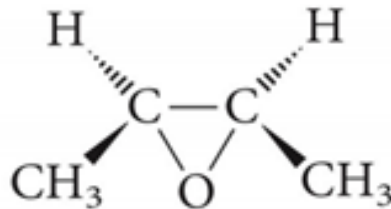


EPOKSİTLER (OKSİRANLAR=ETİLEN OKSİT TÜREVLERİ)

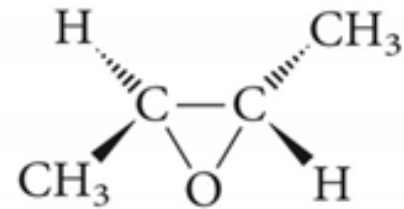
Epoksitler, merkezinde O atomu içeren üç üyeli halkalı bir bileşiktir. Yani halkalaşmış eter türevleridir. Siklapropan gibi eş kenar üçgen düzlemsel yapısından dolayı oldukça gergindir ve bu yüzden çok reaktiftir ve bu özelliği ile normal eterlerden ayrılır. Asidik ve bazik ortamda halka açılması reaksiyonları ile değerli organik ara ürün ve ürün oluştururlar. Düşük mol küteleli epoksitler, renksizdir ve genellikle uçucudur. Etilen oksit ekonomik olarak en önemli epoksittir ve etilenin bir gümüş katalizör üzerinde yükseltgenmesi ile elde edilir. Dezenfektan gaz (Fumigant), antifriz, etilen glikol ve diğer faydalı bileşiklerin eldesinde kullanılır.



etilen oksit
(oksiran)
k.n 13.5°C



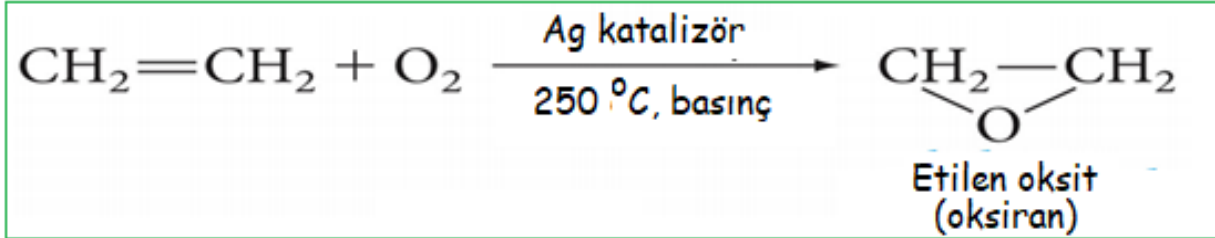
cis-2-büten oksit
(cis-2,3-dimetoksioksiran)
k.n 60°C



trans-2-büten oksit
(trans-2,3-dimetiloksiran)
k.n 54°C

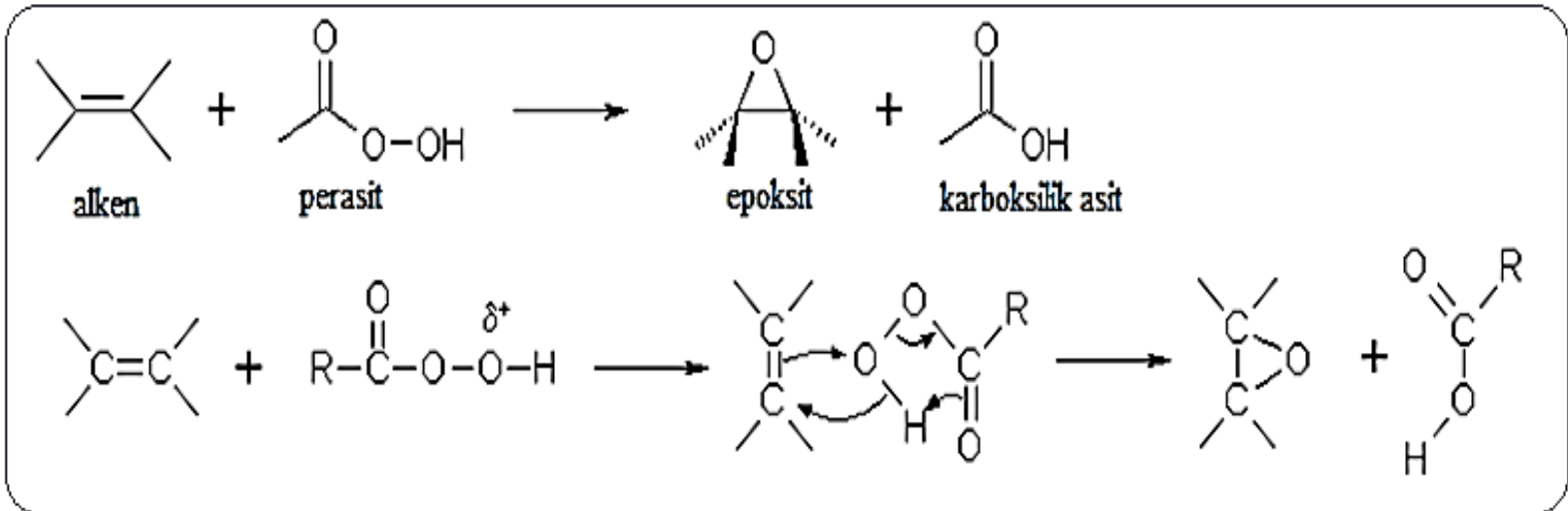
ELDE EDİLME REAKSIYONLARI

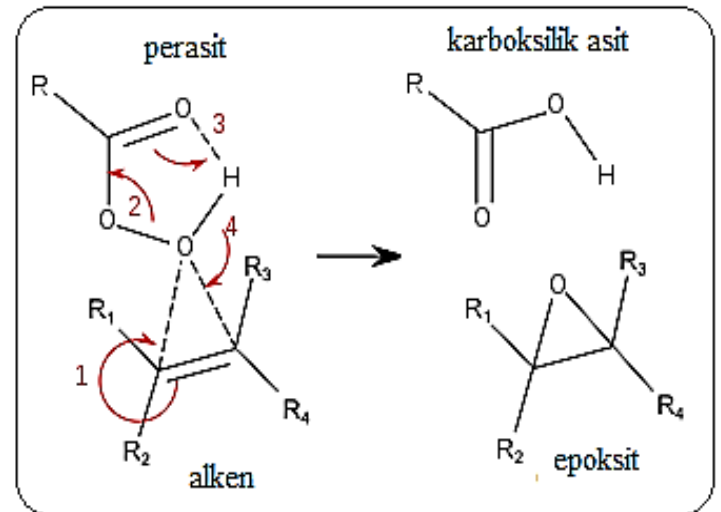
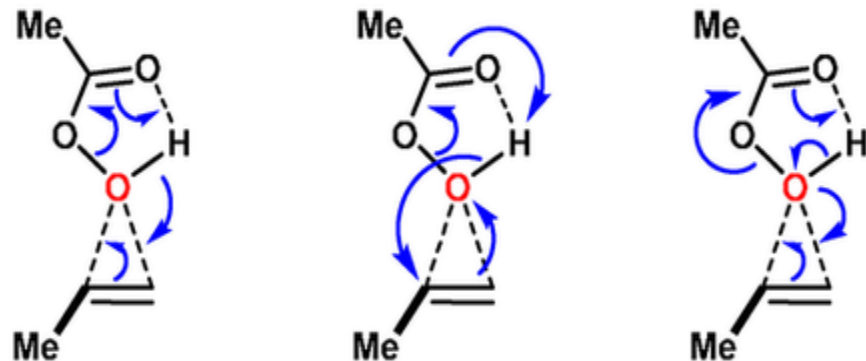
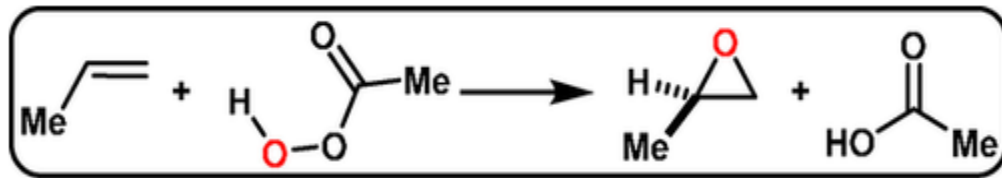
1. ALKENLERİN GÜMÜŞ KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE YÜKSELTGENMESİ İLE



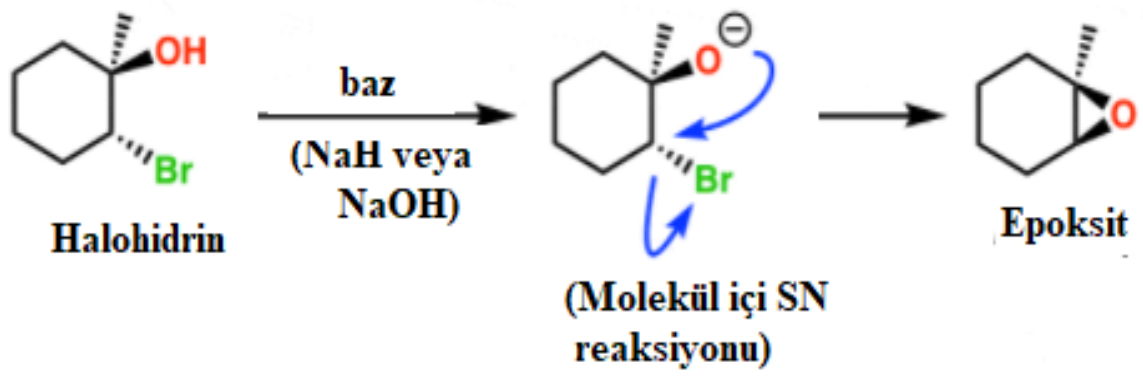
2. ALKENLERİN PEROKSİ ASİTLER (PERASİT) İLE YÜKSELTGENMESİ İLE

Daha karmaşık epoksitler, genellikle bir peroksiasit (RCO_3H) kullanılarak alkenlerin **epoksitletmesi** ile yapılır





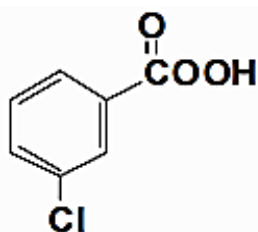
3. Halohidrinlerin bazik ortamda molekül içi nükleofilik katılma-ayırılma reaksiyonları ile:



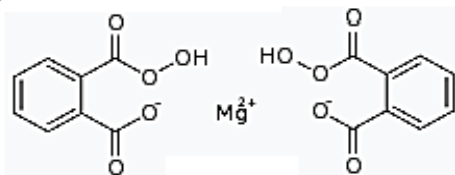
peroksi asit, halkalı tek basamaklı bir mekanizmayla bir oksijen atomunu alkene aktarır. Bu, sin- katılma şeklinde olur.

Kararlı olması sebebiyle günümüzde en çok kullanılan peroksi asit, magnezyum monoperoksi ftalattır (MMPP)

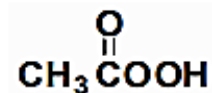
peroksi asitler (perasitler)



meta-kloroperoksi
benzoik asit (MCPBA)

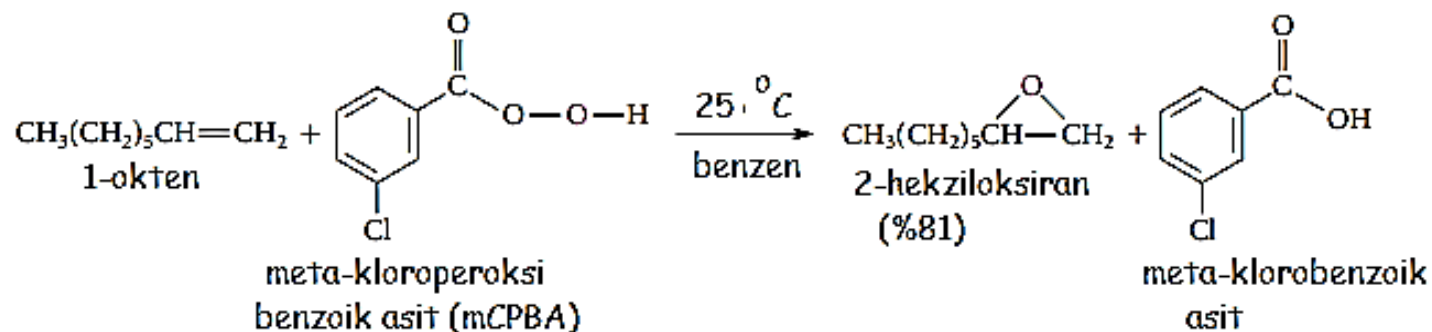


magnezyum monoperoksifthalat
(magnesium monoperoxyphthalate)
Magnesium bis(monoperoxyphthalate)
(MMPP)



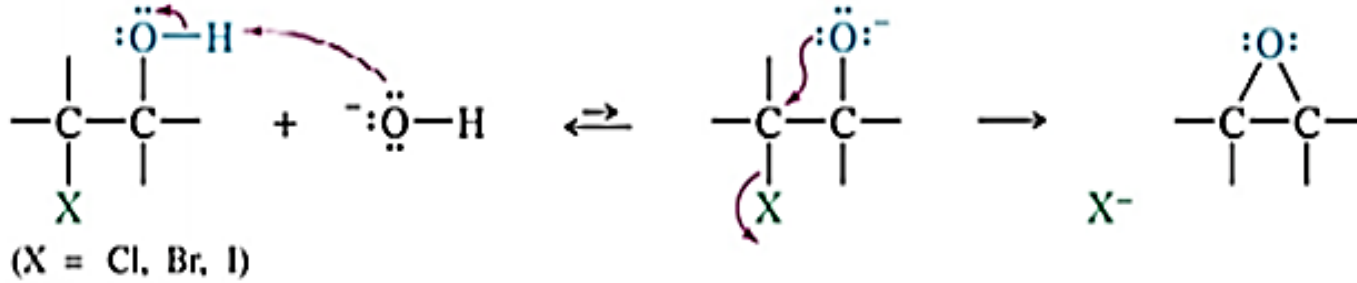
peroksiasetik asit
(perasetik asit)

örnek



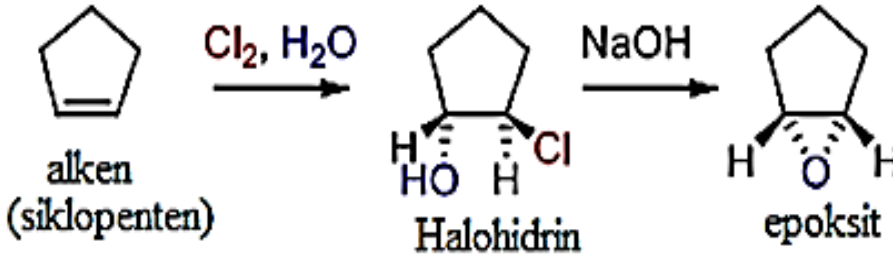
3. HALOHİDRİNLERDEN SENTEZİ

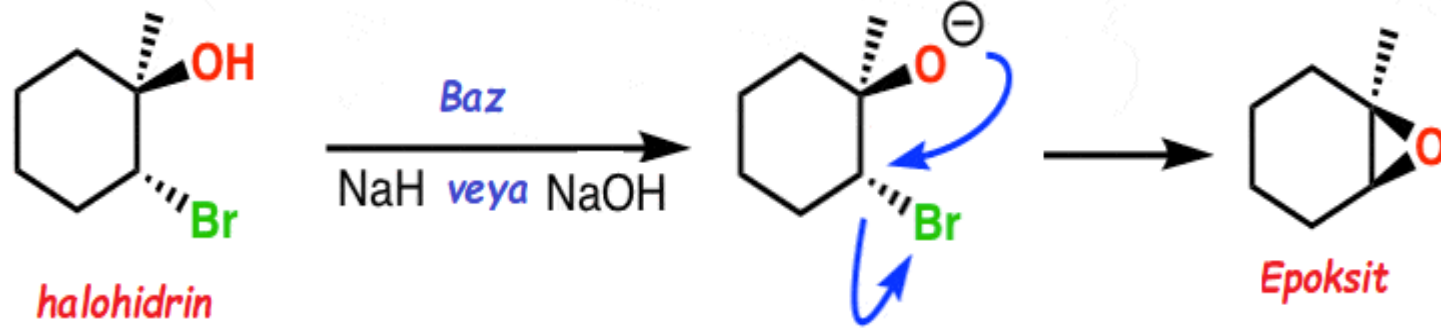
Halohidrinler bir baz ile etkileştirildiğinde, molekül içi (intramoleküler) bir halkalaşma ile epoksitler oluşur.



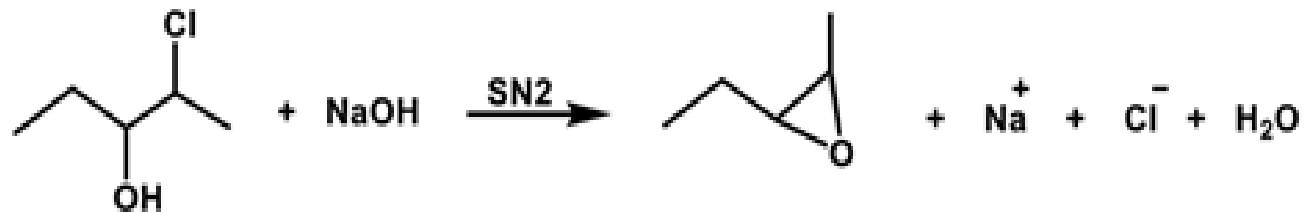
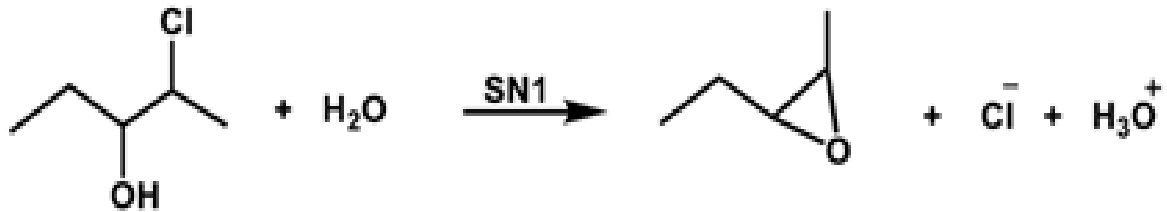
Halohidrin oluşumu hatırlayalım:

Alkenlerin sulu ortamda halojenler ile reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerdir.





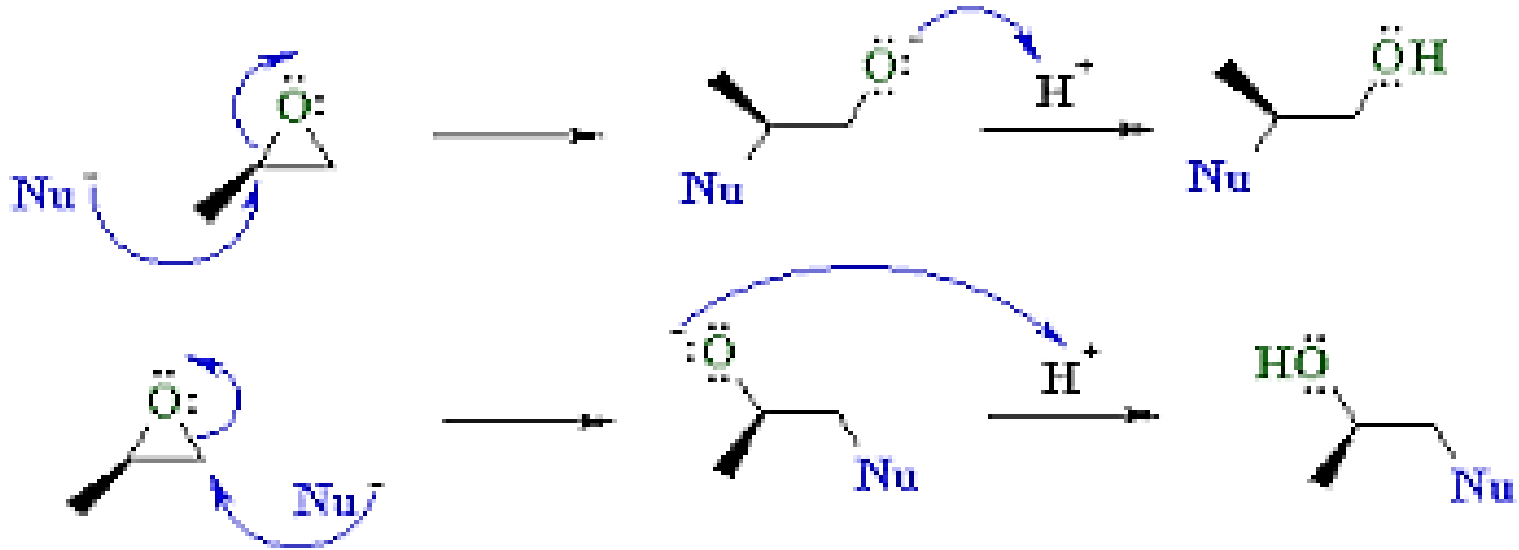
molekül içi yer değiştirme reaksiyonu SN_1 ve SN_2



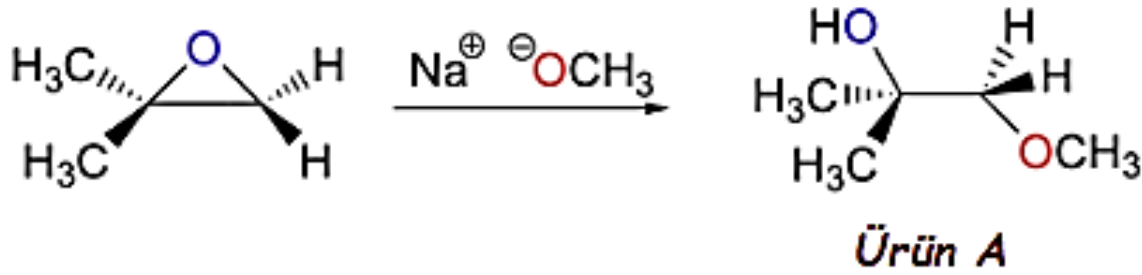
EPOKSİTLERİN REAKSİYONLARI

1. Epoksit halka açılma reaksiyonları

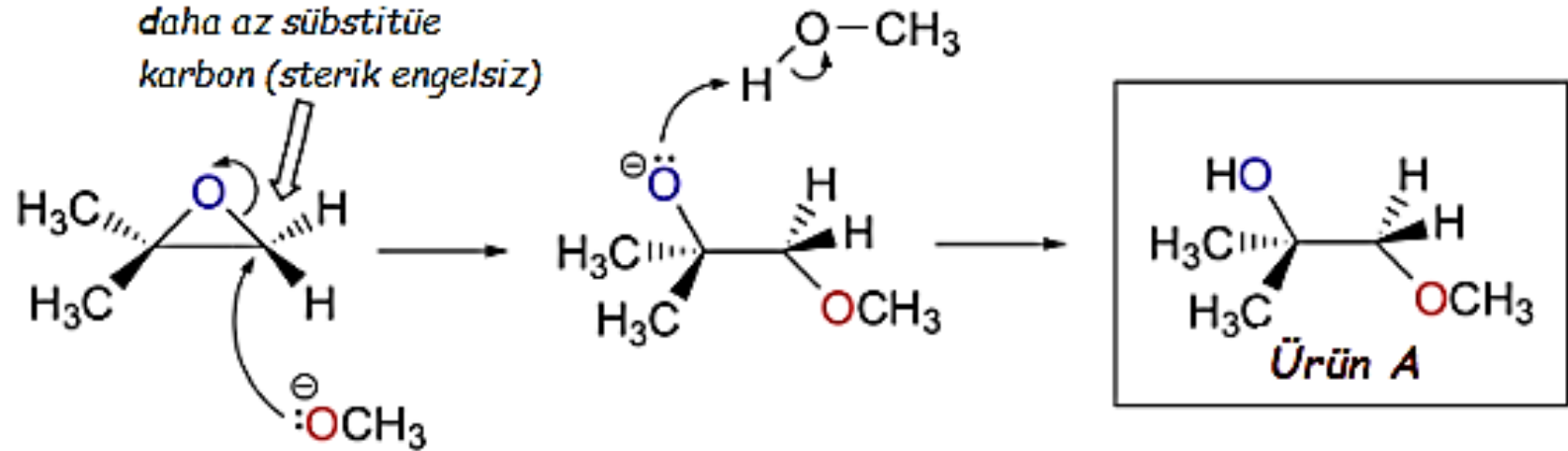
Halka açma reaksiyonları, epoksitin doğasına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak S_N2 veya S_N1 mekanizmaları ile yürür. Epoksit asimetrik ise ürünün yapısı hangi mekanizmanın hakim olduğuna göre değişecektir. Bir asimetrik epoksit, bazik metanolde solvolize uğradığında, bir S_N2 mekanizması tarafından halka açılması meydana gelir ve daha az süstitüe olmuş karbon üzerinden nükleofilik reaksiyon yürür.



bazik ortamda halka açılması reaksiyonu

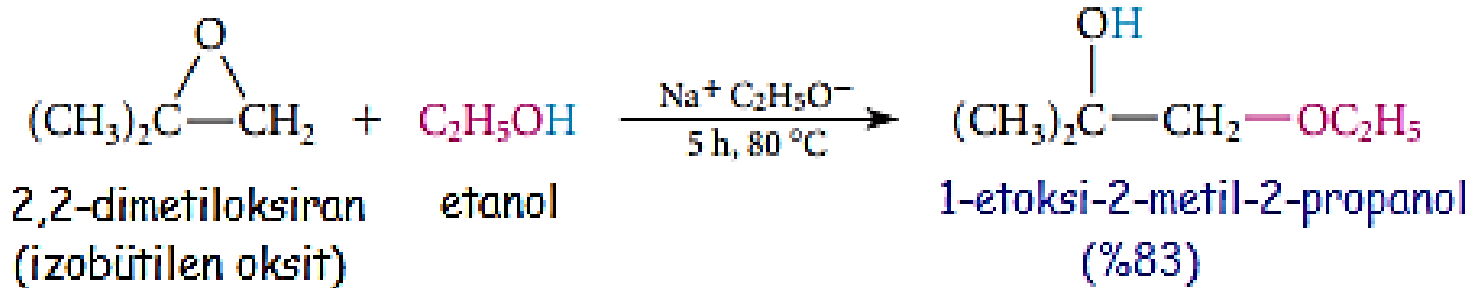
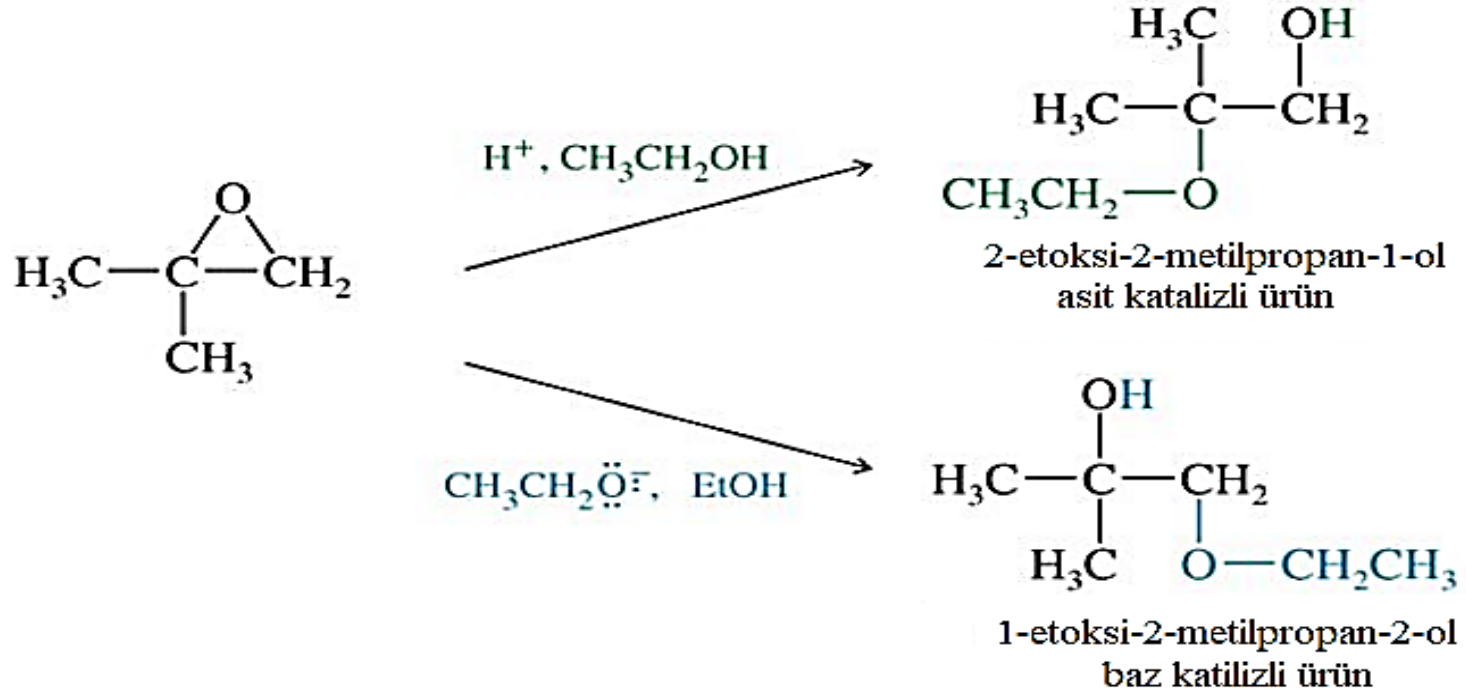


mekanizma



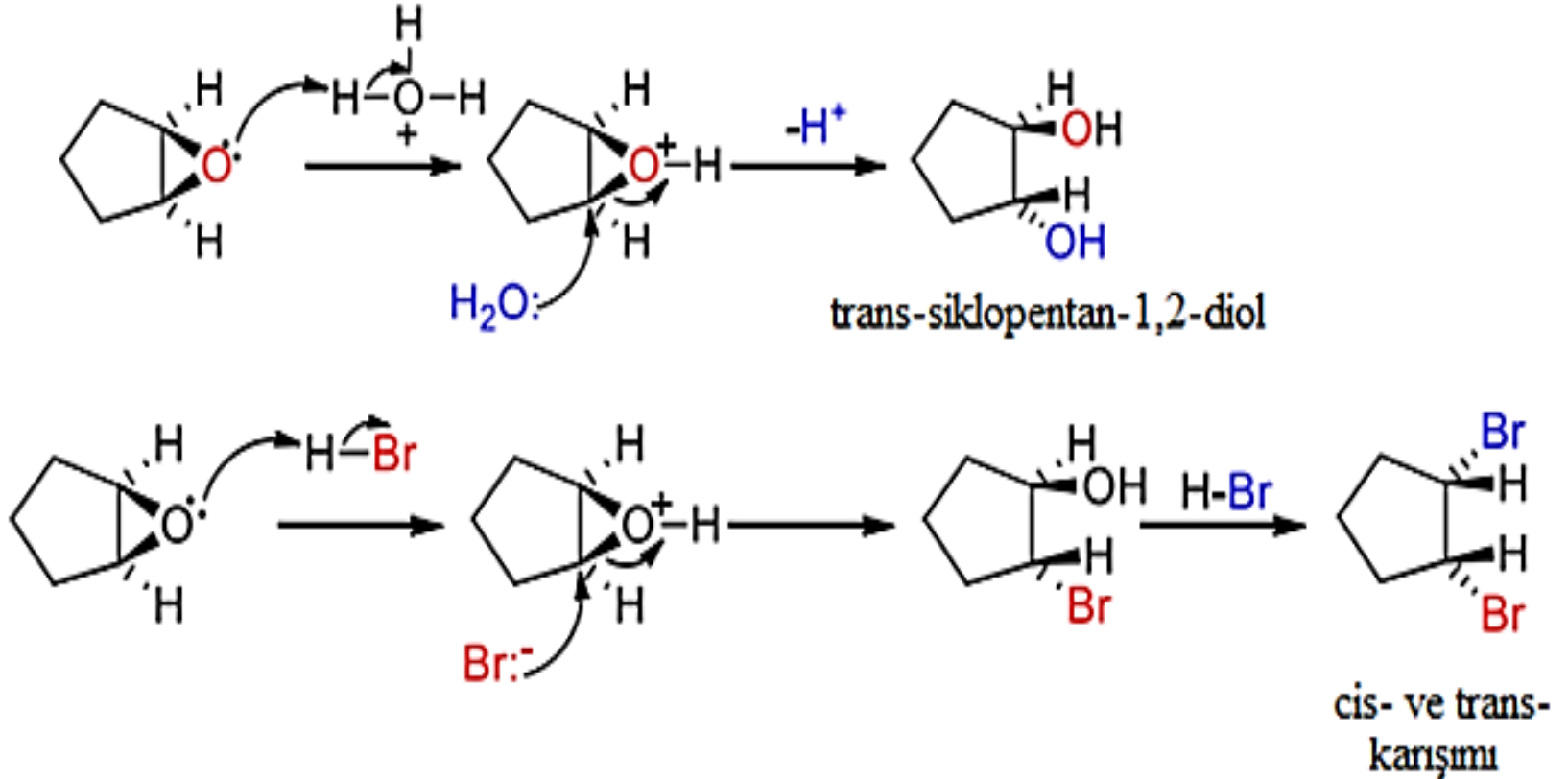
güçlü bazlar ile reaksiyon $\text{S}_{\text{N}}2$ şeklinde yürür ve nükleofil daha az kalabalık karbon atomuna etki ederek halkayı açar.

simetrik olmayan epoksitlerde, bazik ve asidik koşullarda iki farklı ürün oluşmaktadır.

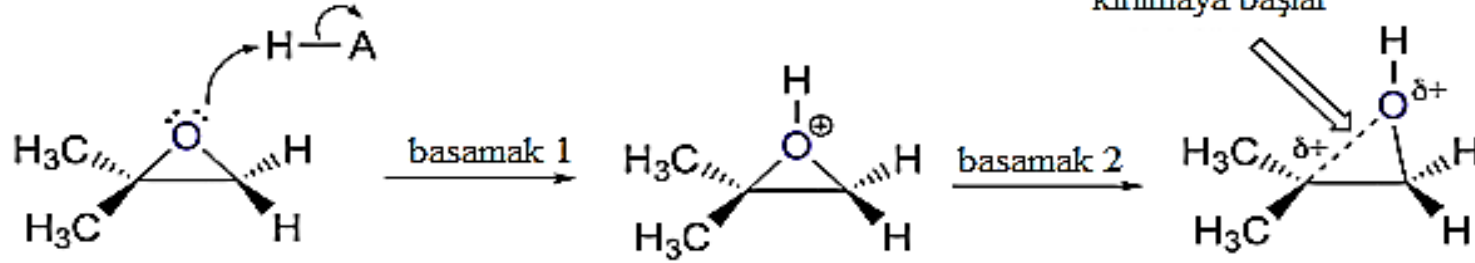


Asit katalizli halka açılması:

epoksitlerin asidik hidrolizinde, anti dioller oluşur.

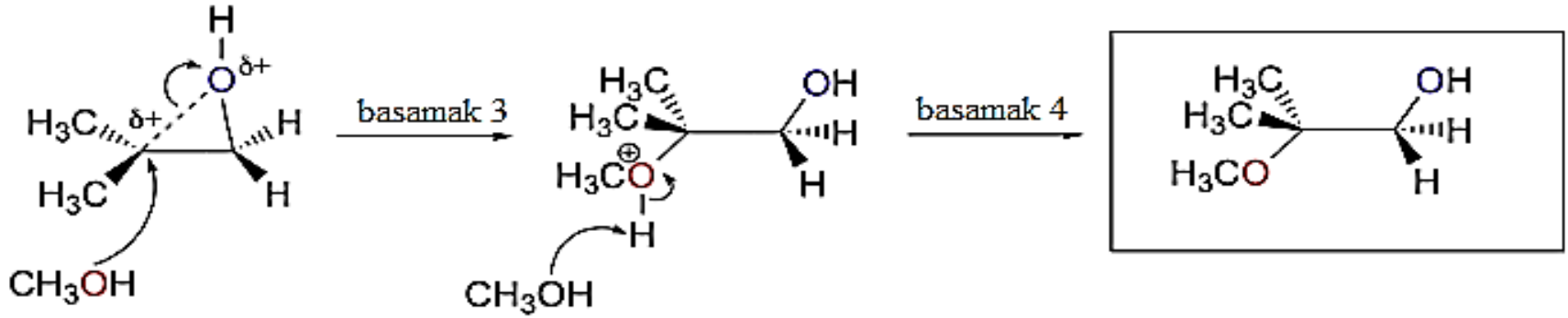


Asit katalizli reaksiyonun mekanizması:



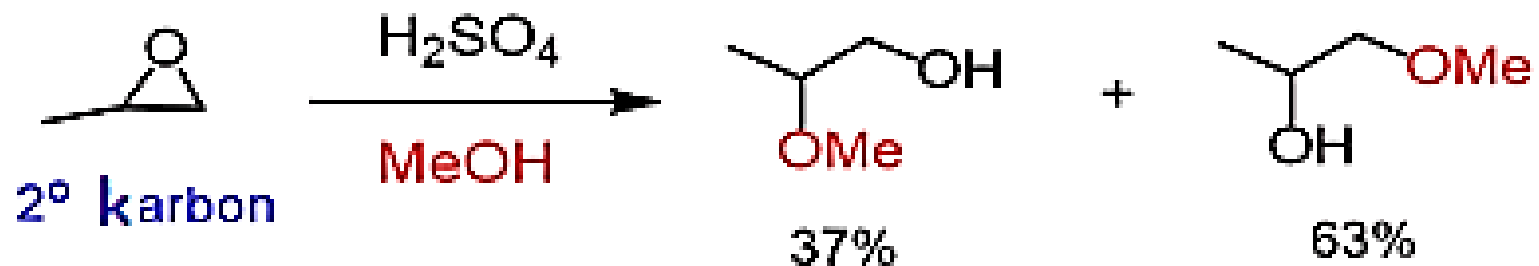
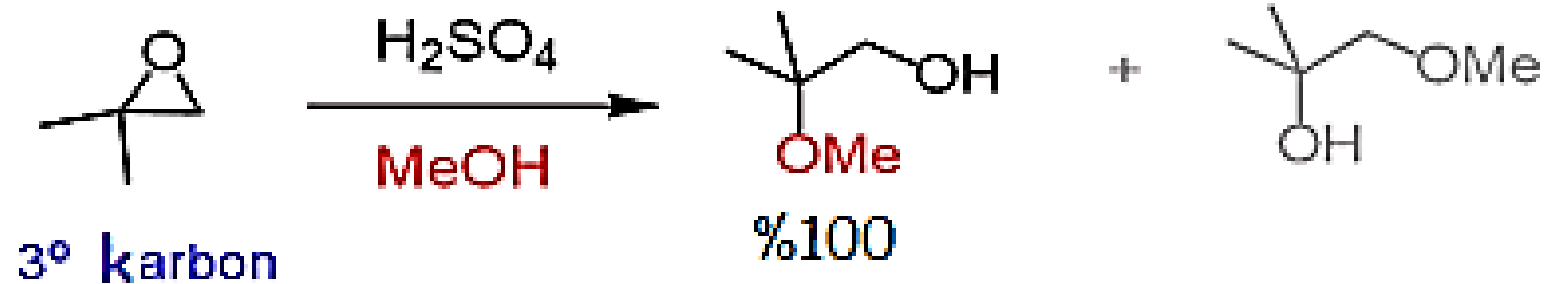
Epoksit baz gibi davranır
H-A asitinden bir proton
koparır.

O atomu üzerindeki yük, iki alkil grubunun
elektron salıcı özelliğinden dolayı onları
taşıyan karbon atomuna dağılır. Yani bu alkil
gruplarını taşıyan C daha çok pozitif olur. Bağ
kopmaya hazırdır.



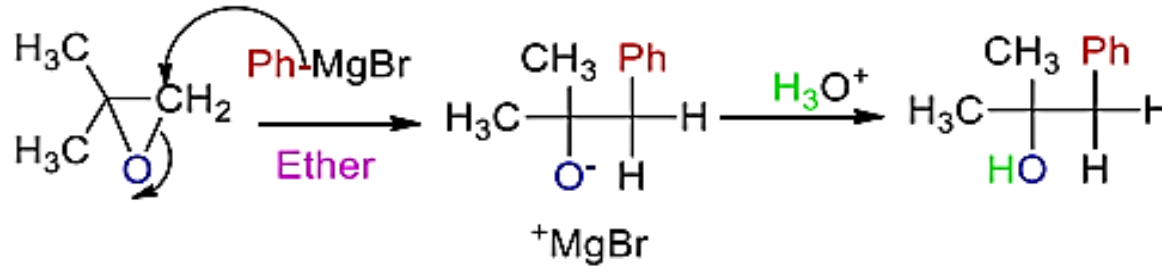
Nötral nükleofil, epoksit halkasındaki
en fazla süstitüe olmuş karbon (daha pozitif)
atomuna etki ederek, zayıflamış olan C-O
bağının kopmasına sebep olur (halka açılması)

Asidik ortamda 3° ve 2° karbon atomlarına göre yer seçicilik (rejyoselektiflik)

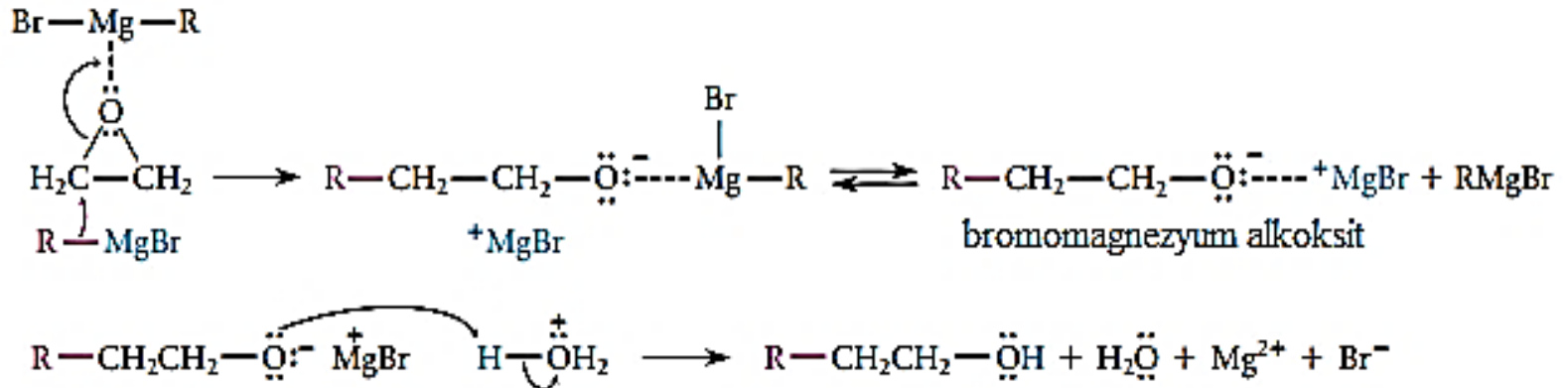
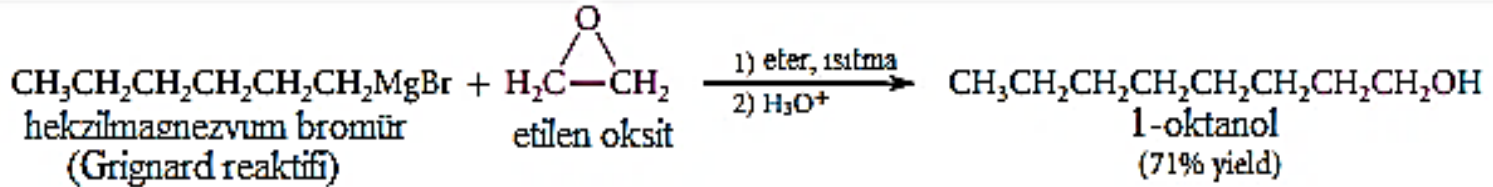


2. Organometalik reaktiflerin epoksit halkasına nükleofilik katılması:

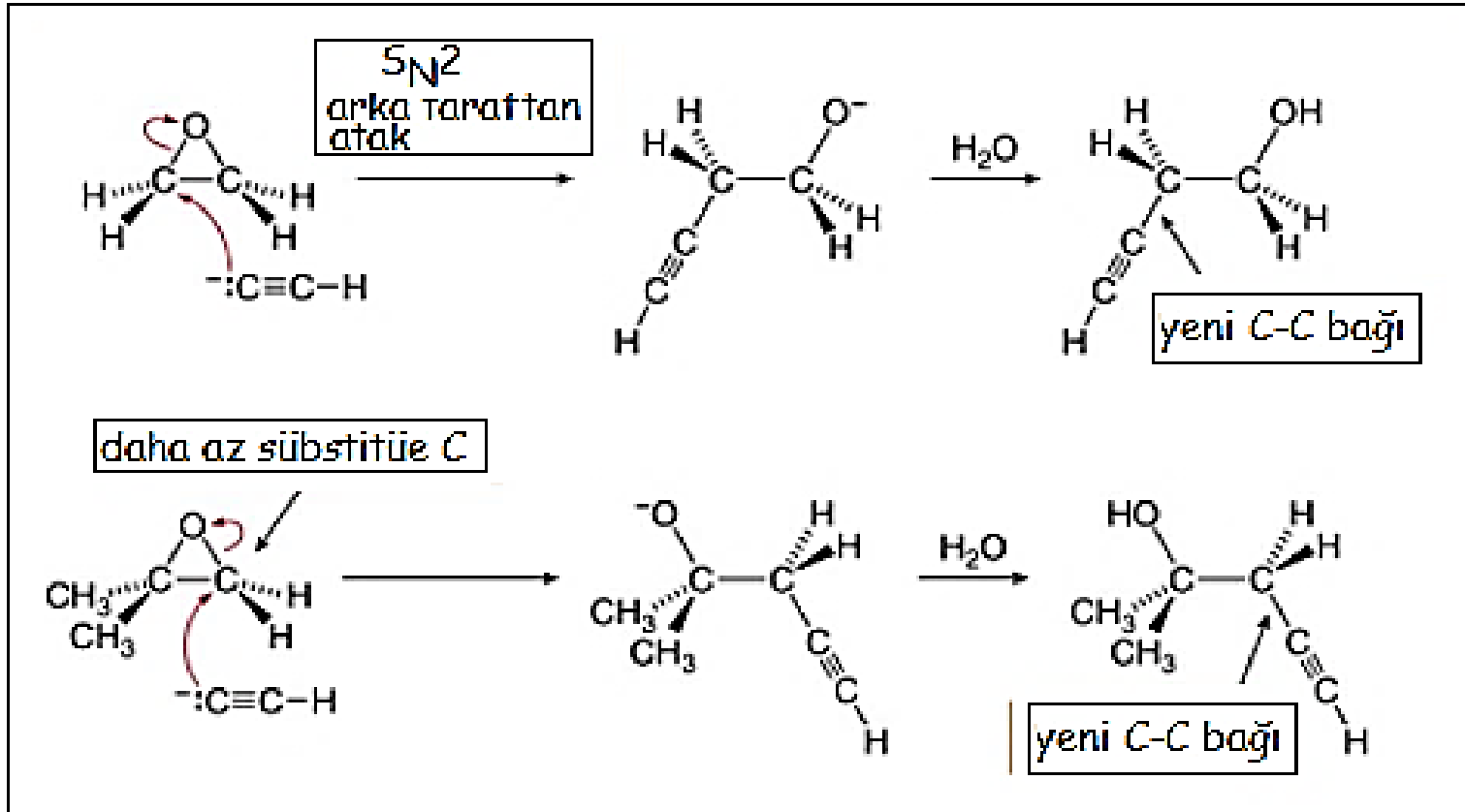
Grignard reaktifinin nükleofil olarak katılması



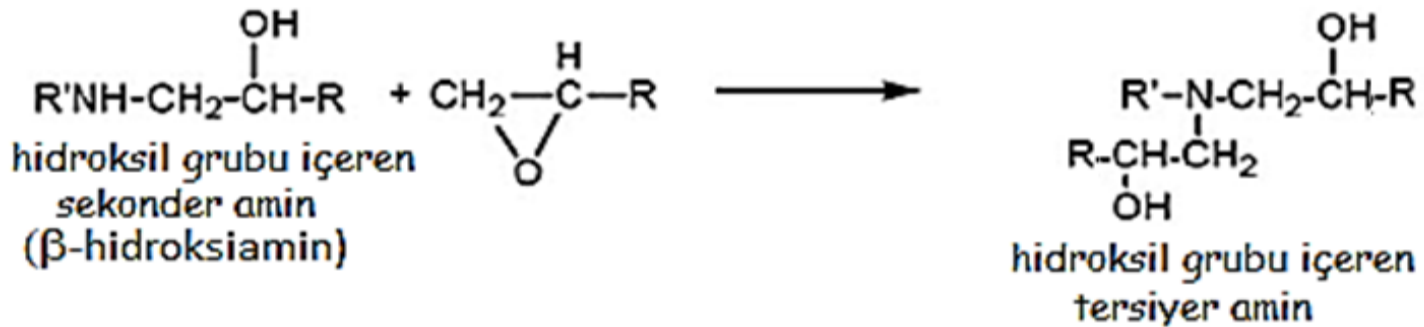
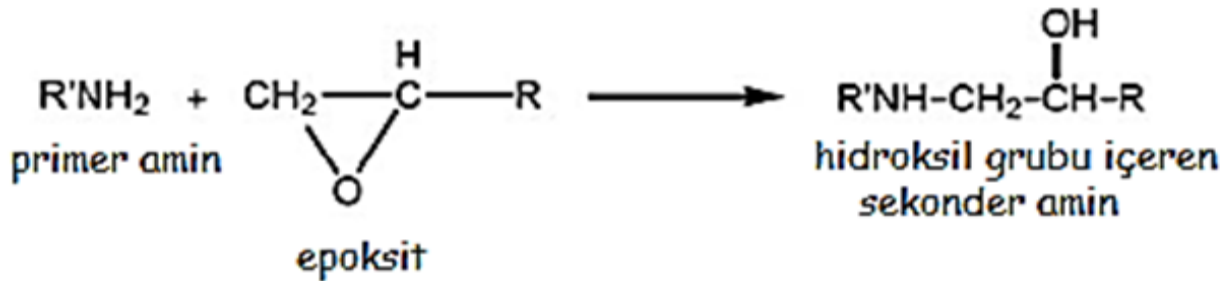
Organometaller güçlü nükleofilik özelliklerinden dolayı, epoksit halkasının en az sterik engelli karbonuna etki ederek halkayı açar.



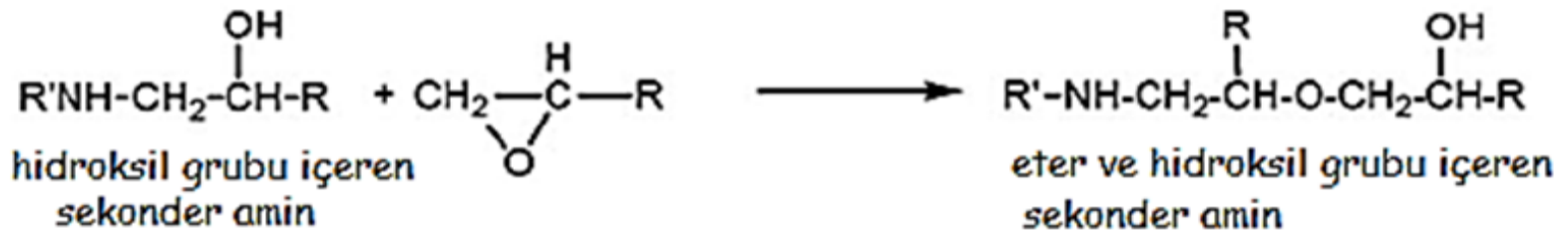
3. Epoksitlere asetilenin nükleofilik atağı



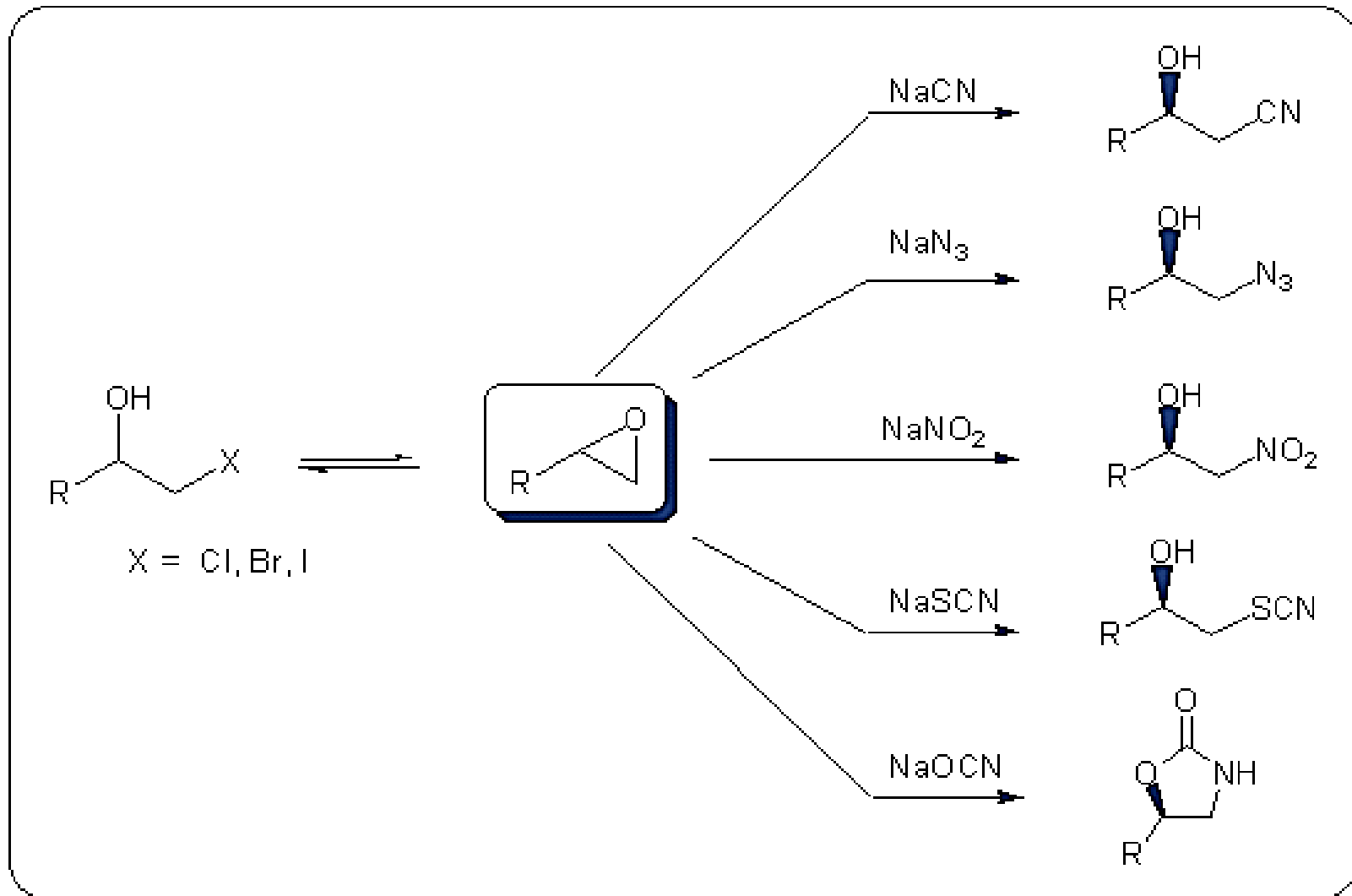
4. Aminlerin nükleofilik katılması reaksiyonları



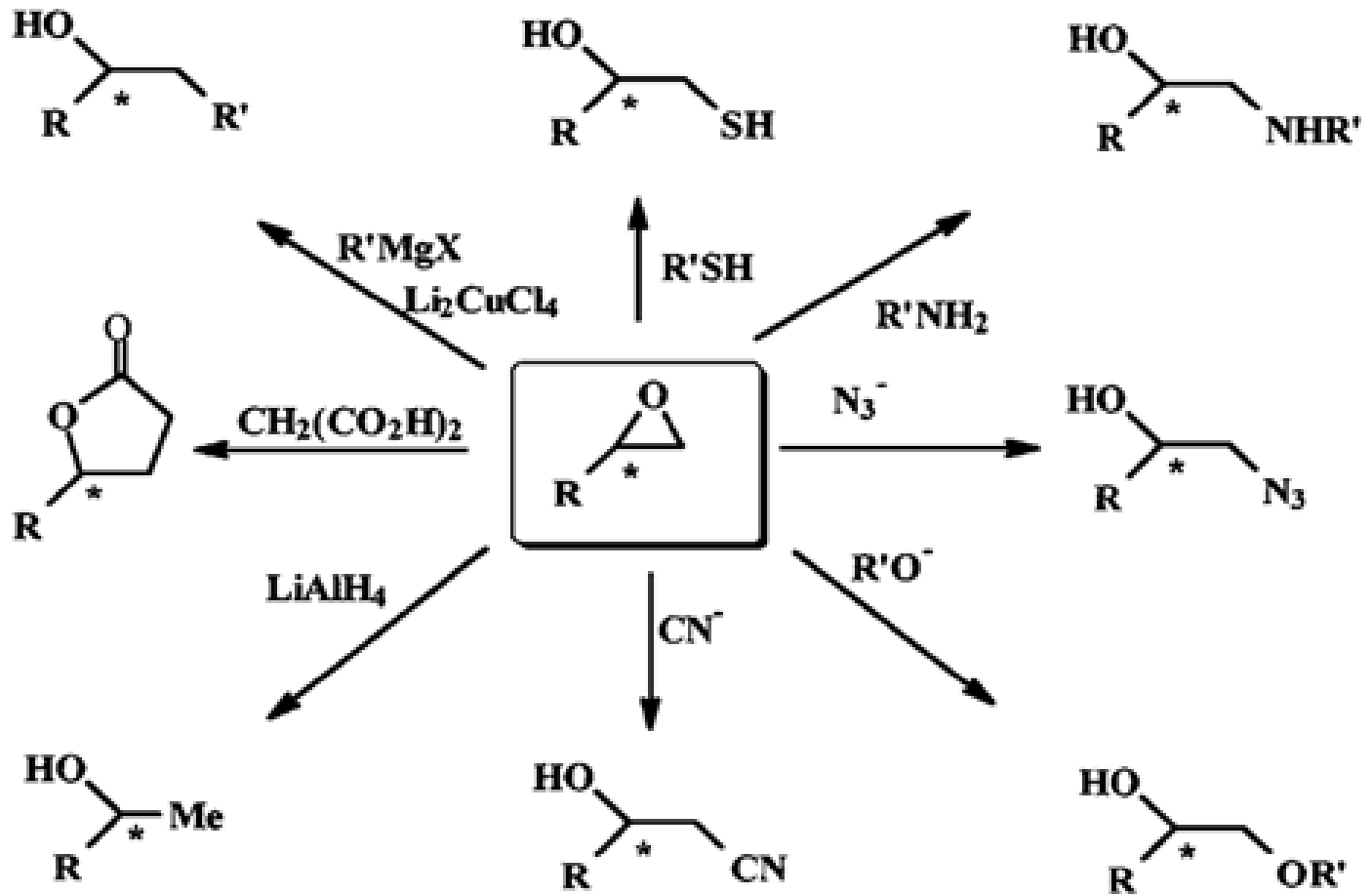
Eterleşme Reaksiyonu



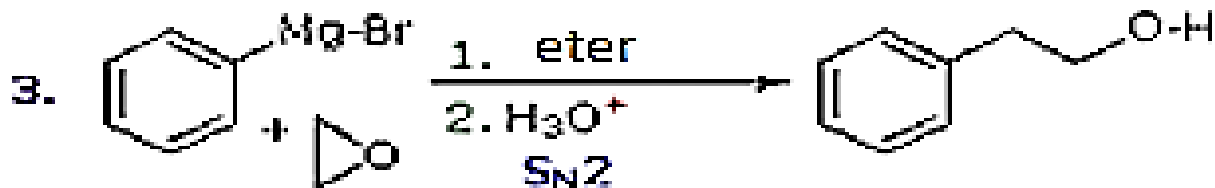
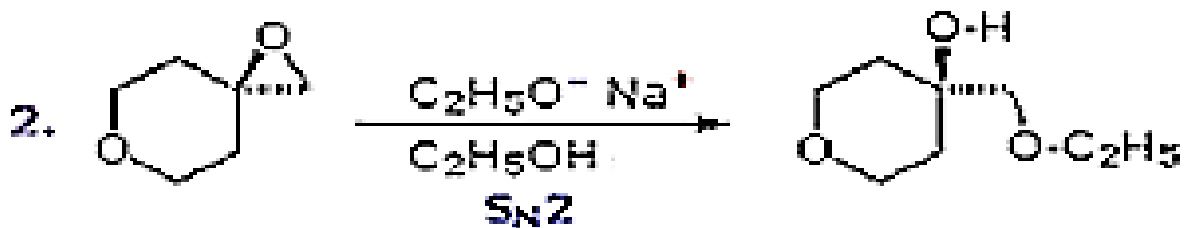
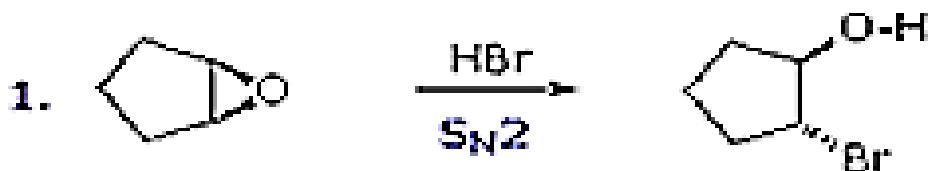
4. Epoksitlerin diğer nükleofillerle reaksiyonu



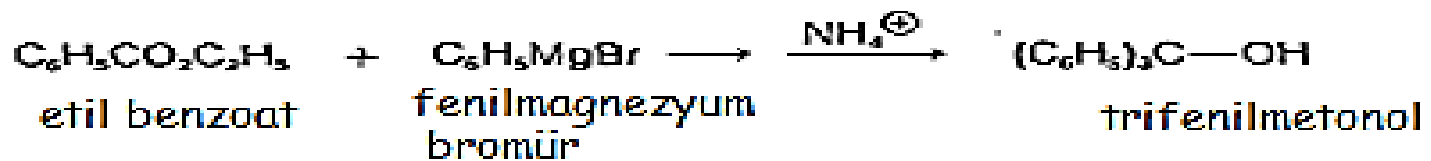
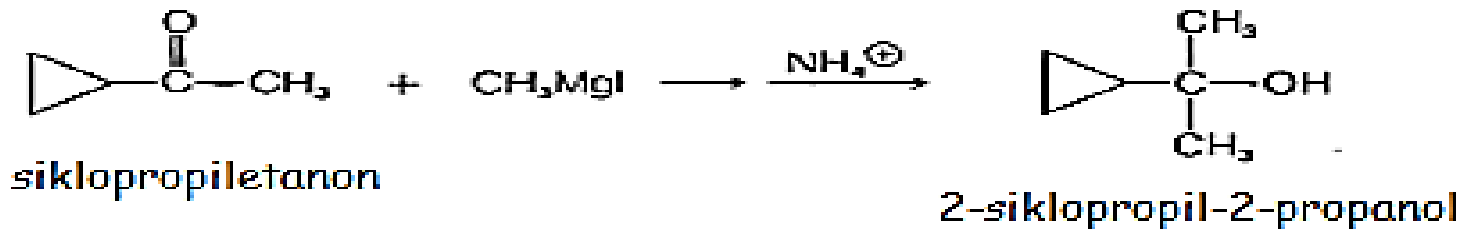
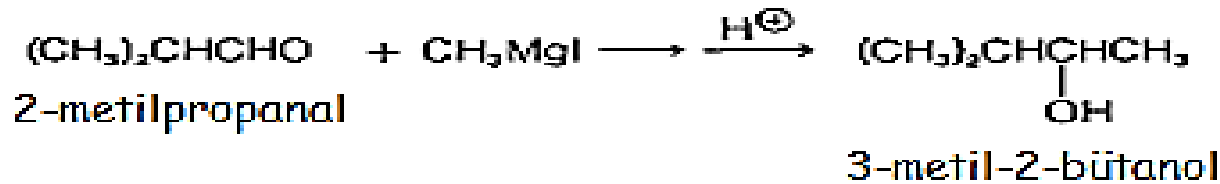
Epoksitlerin reaksiyonları (özet)



örnekler

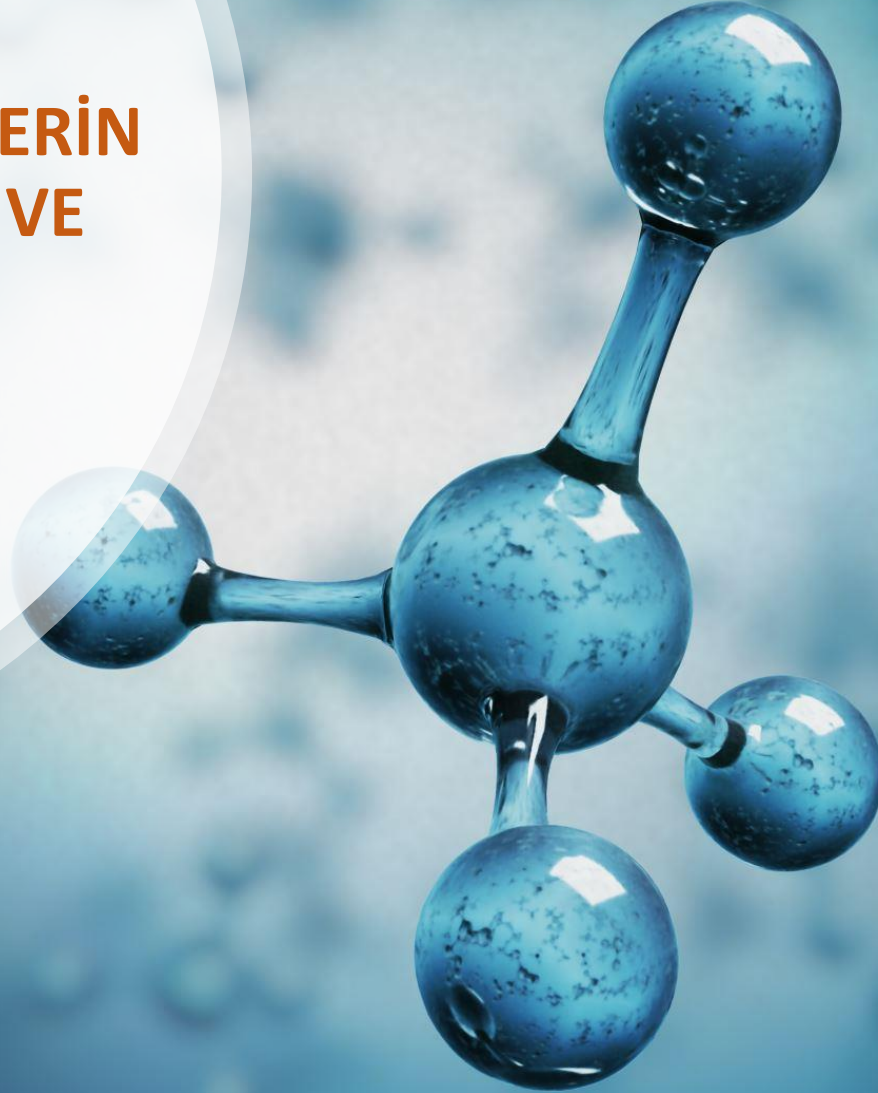


Örnek reaksiyonlar

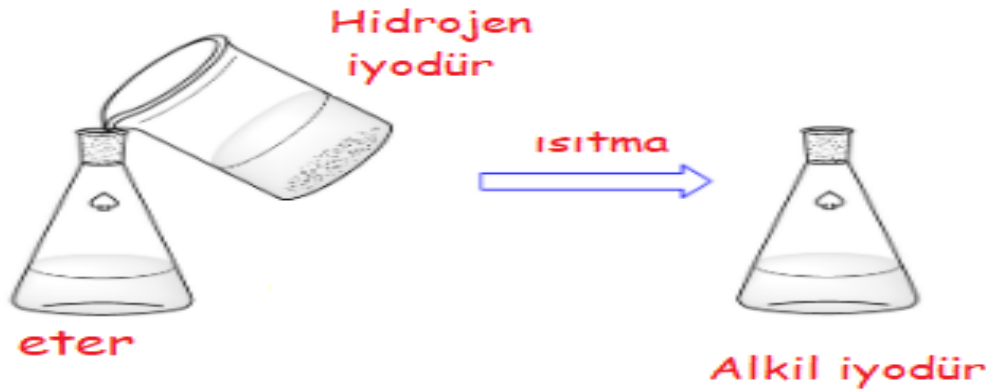


• ETER VE EPOKSİTLERİN TANINMA TESTLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

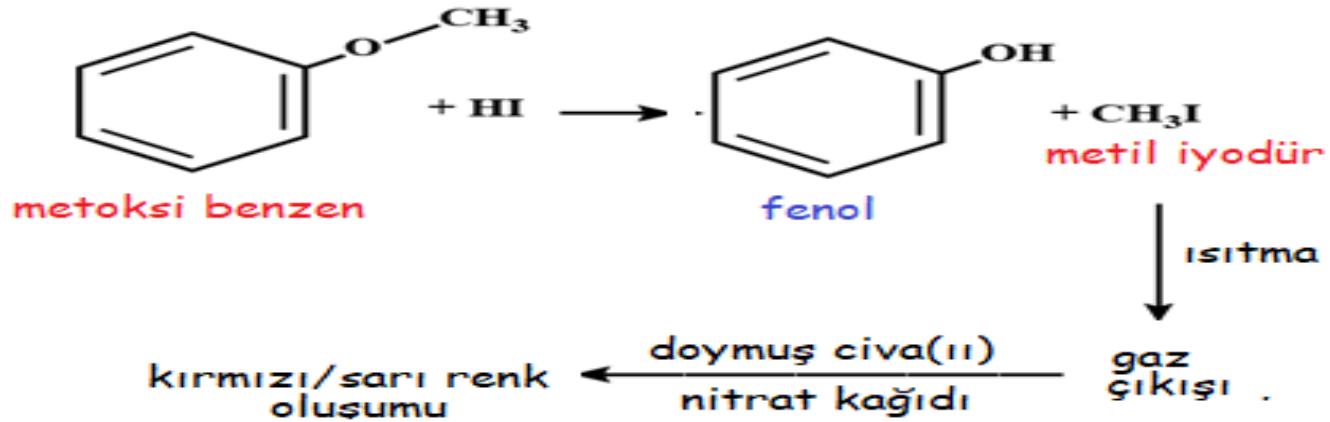
KİM0214 ORGANİK KİMYA II (B) DERS NOTLARI -
DOÇ.DR.KAMRAN POLAT



Hidrojen iyodür ile eter bölünmesi reaksiyonu



Öncelikle, eter üzerine H-I ilave edilir ve ısıtılır.

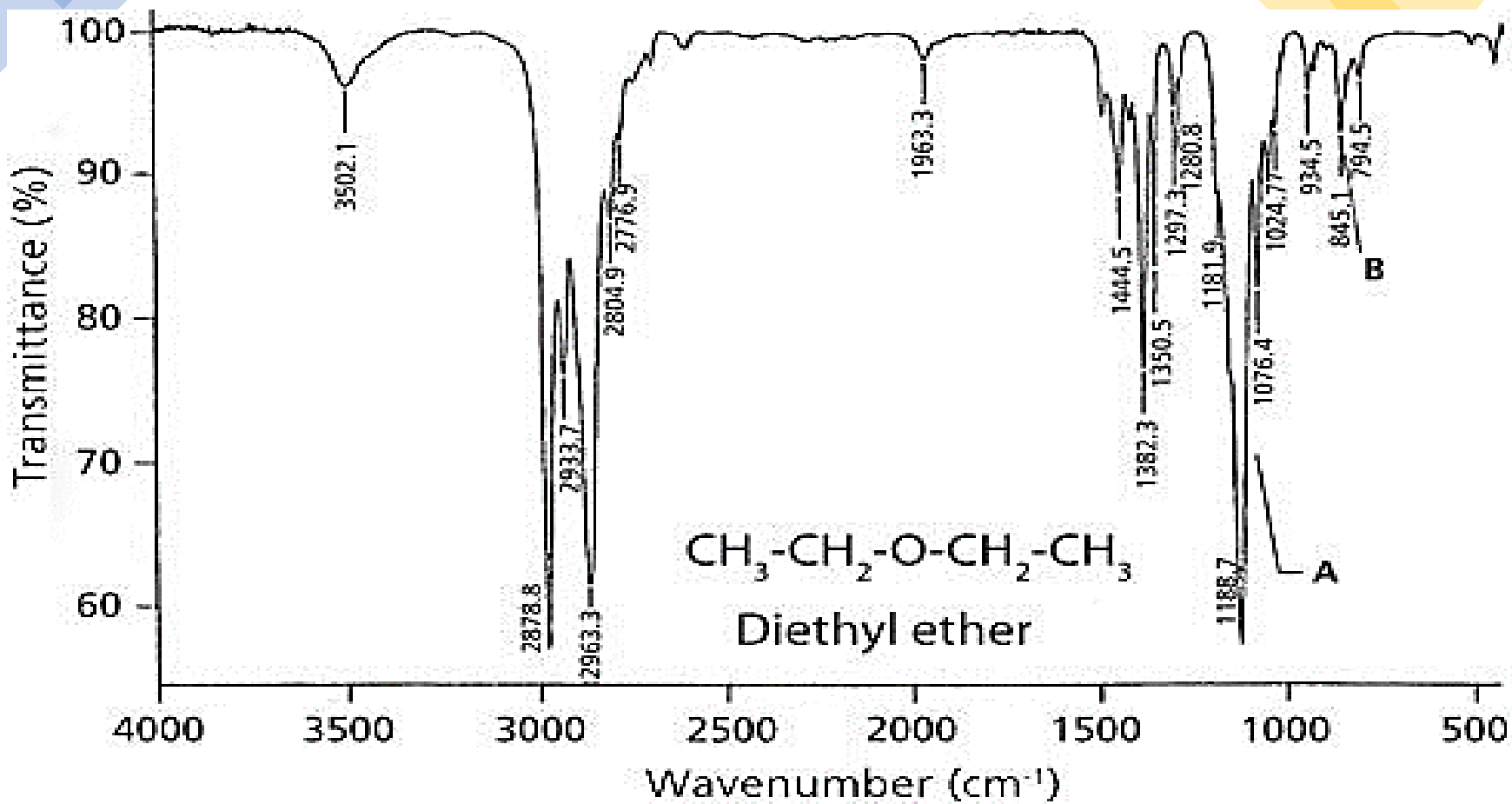


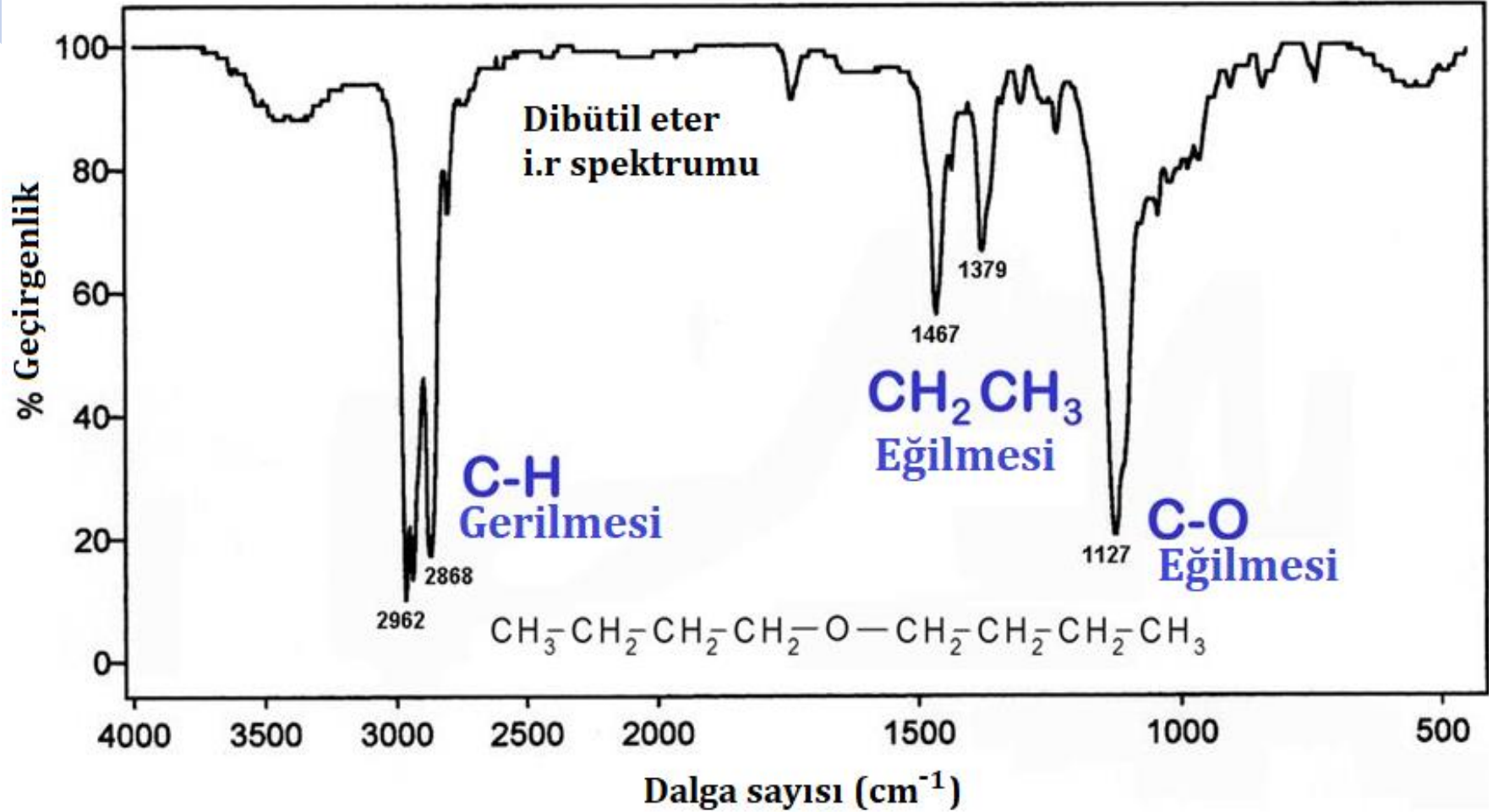
Kağıdın kırmızı/sarı renge dönmesi eter oluşumunu gösterir. Renk oluşumuna HgI₂ bileşiği sebep olur.

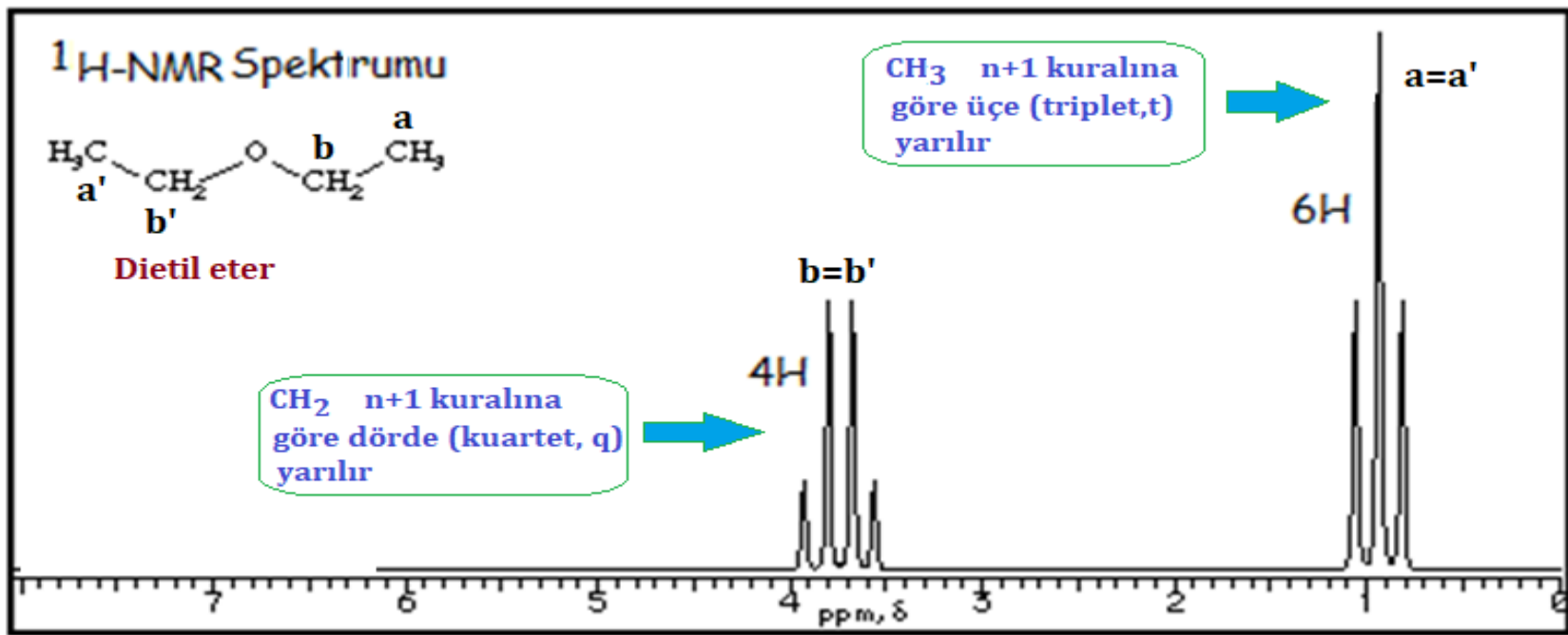
Ziesel Testi



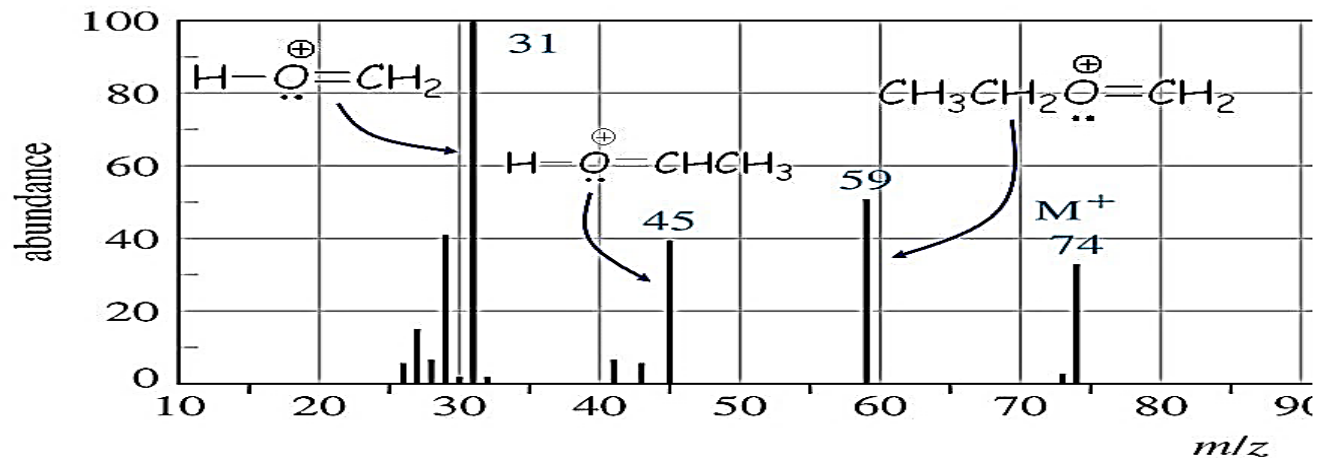
Bu test ile bir organik bileşimin metoksi ($-\text{OCH}_3$) gruplarını içerdiği veya içermediği bulunabilir. Eter bileşiği hidroiyodik asidin aşırısı kullanılarak ısıtılır, alkol ve iyodometan oluşur. İyodometan destillenir ve alkolik gümüş nitrat çözeltinin içine ilave edilir, eğer gümüş iyodür (AgI) ayrılırsa testin sonucu pozitif kabul edilir. Bu tanımlama yöntemini 1886 yılında Ziesel geliştirmiştir.







MS of diethylether (CH3CH2OCH2CH3)



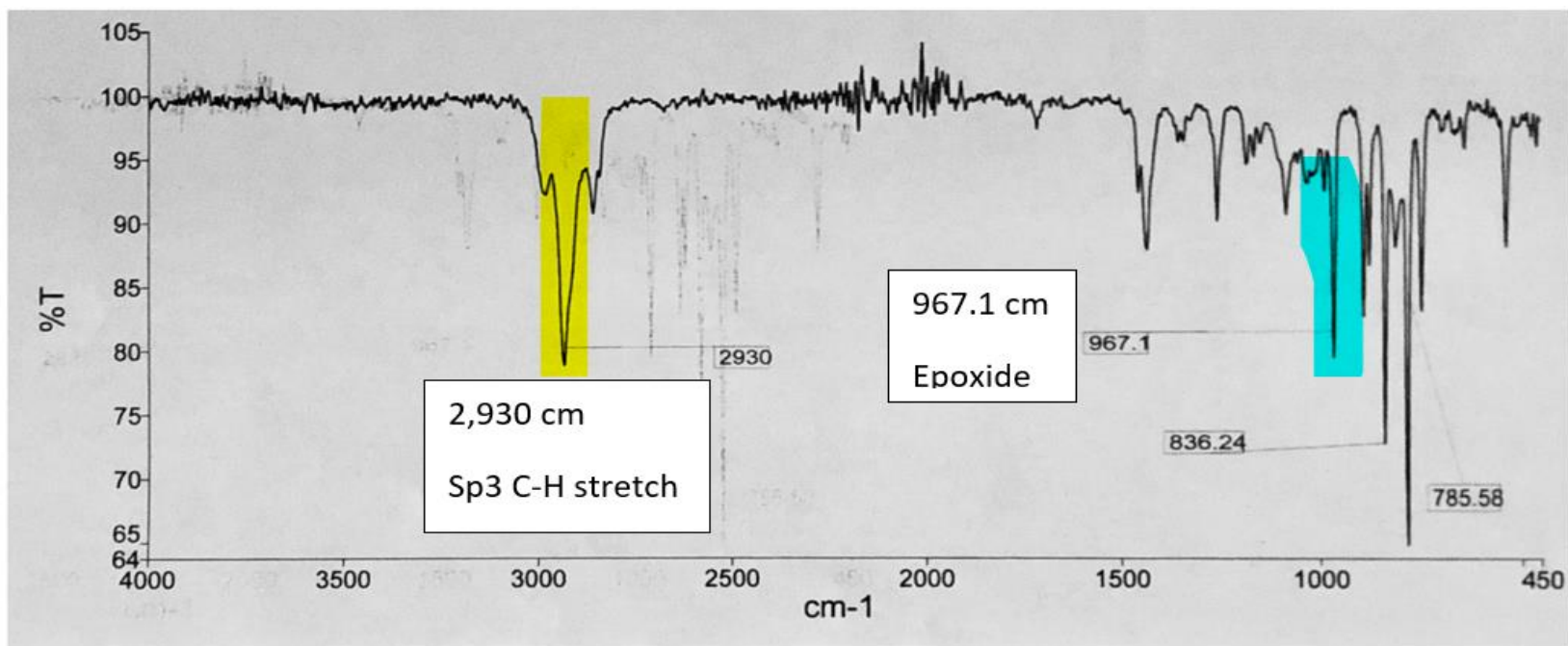
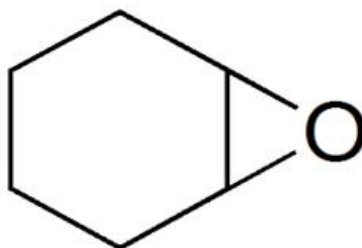
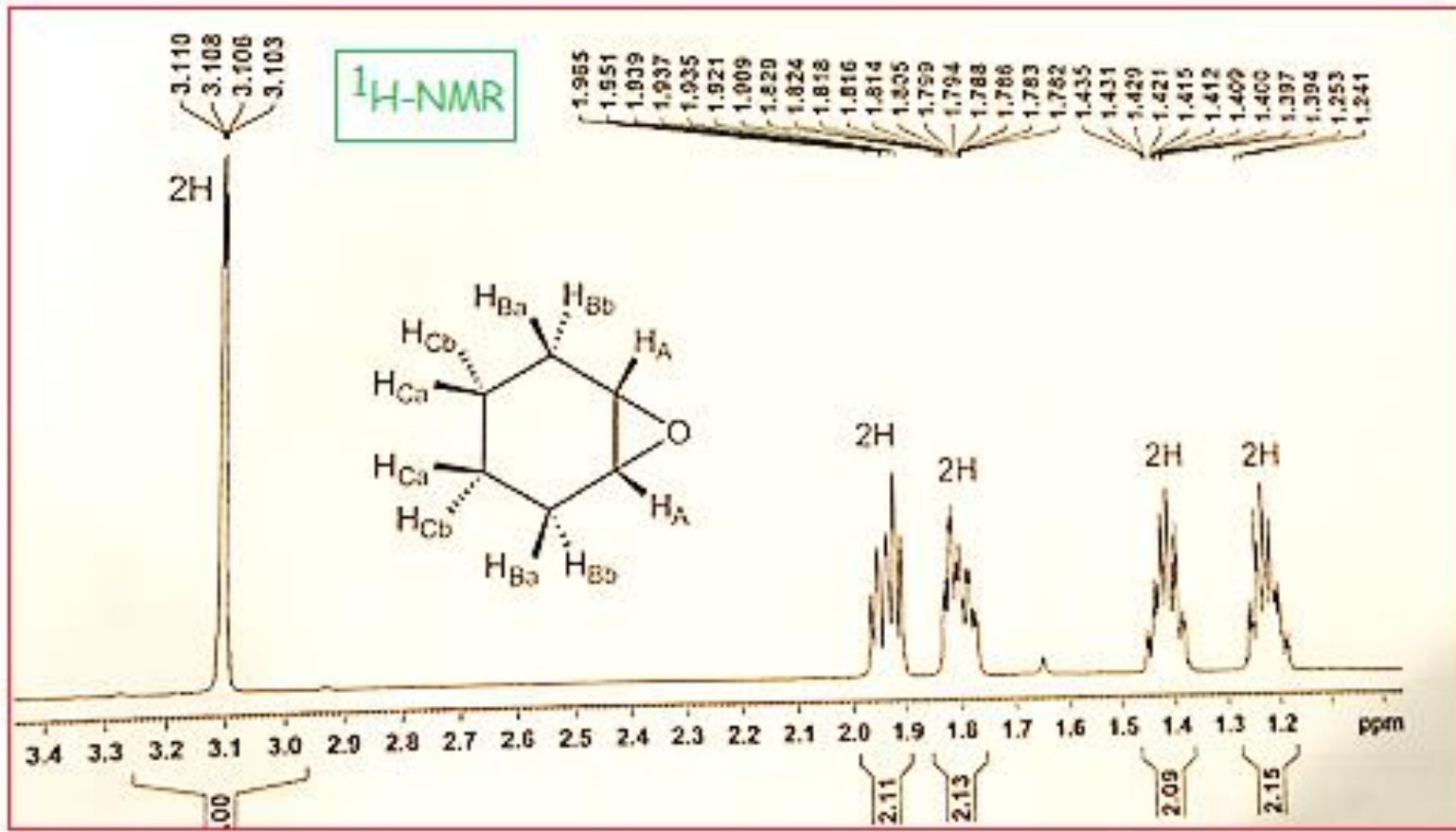
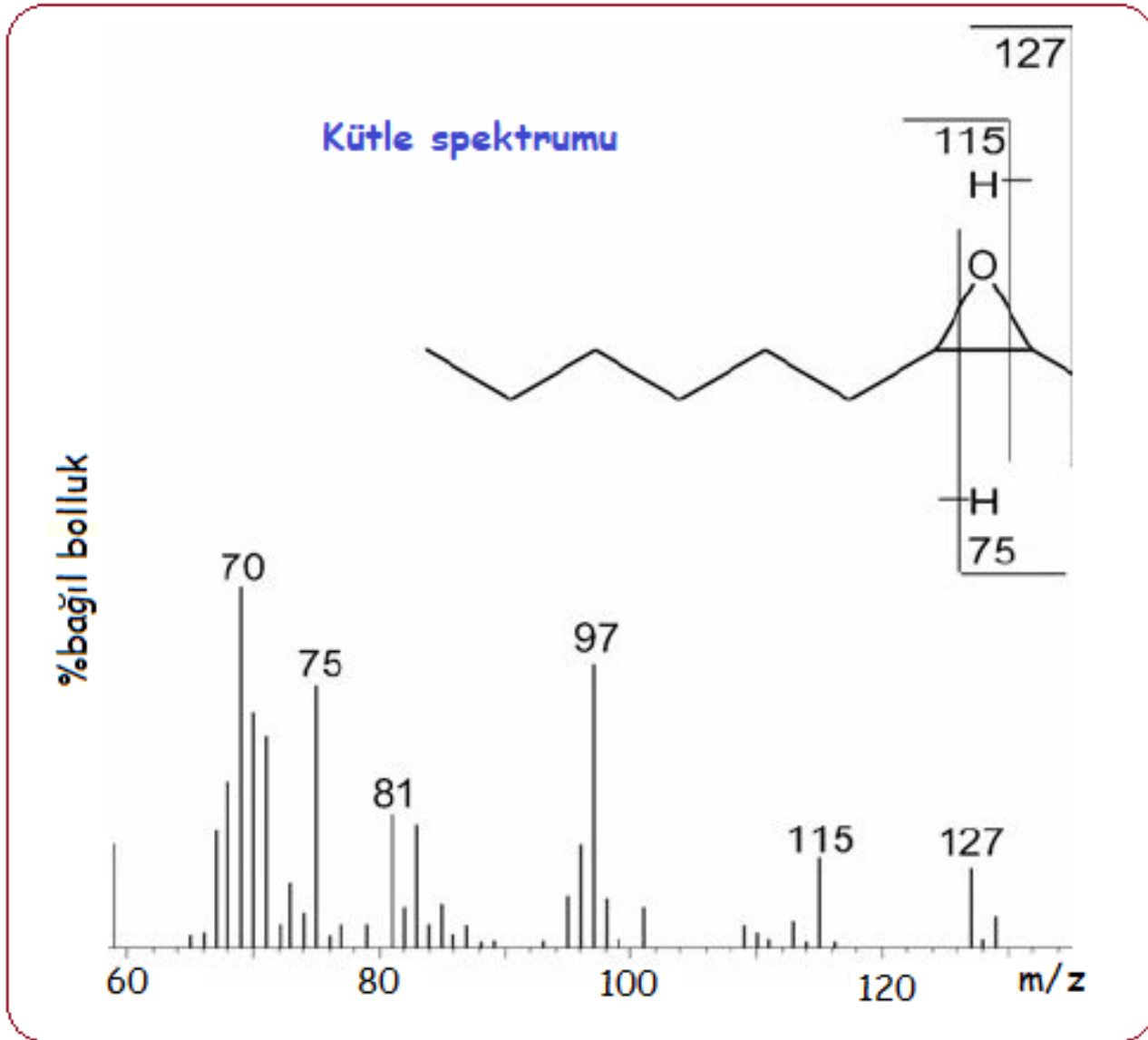


Figure 3: IR spectrum of epoxycyclohexane.









BÖLÜM SONU