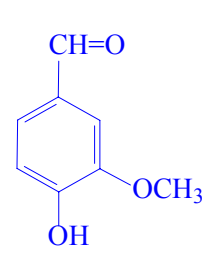
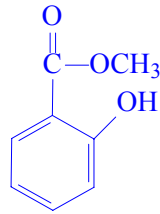


## 1.1. Giriş

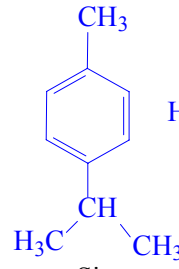
Eski tarihlerden beri doğal kaynaklardan elde edilen ve alifatik bileşiklerden çok farklı özelliklere sahip olan hoş kokulu bileşiklerin varlığı bilinmektedir. Bu bileşikler kokulu olmalarından dolayı (*aromatik*: güzel koku) *aromatik bileşikler* olarak adlandırılmışlardır. Birçok çiçeğin, tarçının, anasonun, acı bademin, vanilyanın ve benzer birçok uçucu yağın ana bileşeni bunlara örnek gösterilebilir. Aromatik bileşik olarak bilinen ve daha çok özel adlarıyla tanınan birçok bileşik elde edildikleri kaynaklar dikkate alınarak adlandırılmışlardır. Örneğin, benzoik asit *benzoin sakızından* elde edildiğinden, toluen ise *tolu balzamının* ısıtılmasıyla elde edildiğinden bu adları almışlardır. Günümüzde bu isimlerin çok genel bir anlam ifade ettiği, her sınıfın belirli bir özelliği olduğu ve bu özelliklerin elde edildiği kaynaklarla ilgili olmadığı ortaya çıkmıştır.



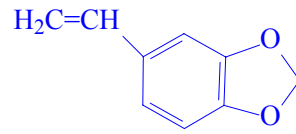
Vanilin  
(Vanilyadan)



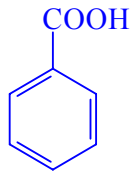
Metil salisilat  
(Keklik üzümü  
yağından)



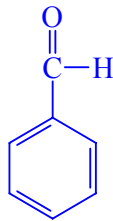
*p*-Simen  
(Karaman kimyonu  
yağından)



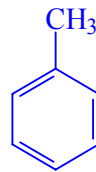
Safrol  
(Sassafras\* yağından)



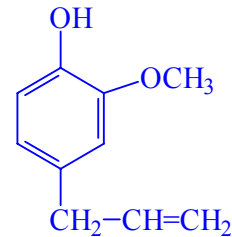
Benzoik asit  
(Benzoin sakızından)



Benzaldehit  
(Acı bademden)



Toluen  
(Tolu balzamından)

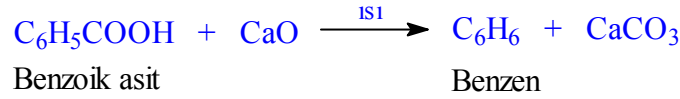


Öjenol  
(Karanfil yağından)

\* Amerika'da yetişen ufak bir ağaç

En basit tanımlama ile *aromatik bileşik* denildiğinde, kimyasal davranış bakımından benzene benzeyen bileşik akla gelmelidir. Organik kimyacıların aromatik bileşikler üzerindeki çalışmaları, *Michael Faraday*'ın 1820 yılında sokak aydınlatma gazında dikkatini çeken ve 1825 yılında izole etmeyi başardığı yeni bir hidrokarbonun bulunmasıyla başlamıştır. Bu gün benzen olarak adlandırdığımız bu bileşik ilk keşfedildiğinde Faraday tarafından *karbürleştirilmiş hidrojen* olarak adlandırılmıştır.

1834 yılında *Eilhardt Mitscherlich* benzeni, benzoik asidi CaO beraberinde ısıtarak sentezlemiş ve buhar yoğunluğunu ölçerek kapalı formülünün  $C_6H_6$  olduğunu göstermiştir. Mitscherlich bu bileşiğe *benzin* adını vermiştir.



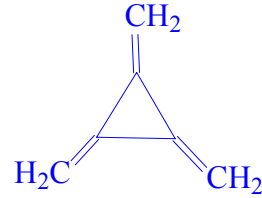
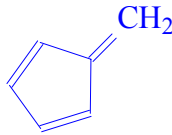
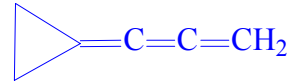
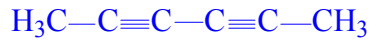
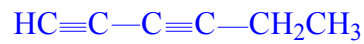
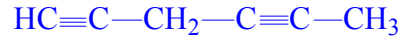
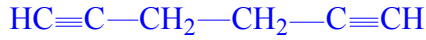
Benzoik asit, uzun yıllardan beri bilinmekte ve bazı ağaçların kabuklarında bulunan reçineli maddelerden izole edilmekteydi. Benzenin kendisi hoş kokulu bir bileşik olmamakla beraber kaynağının güzel kokulu olması benzen ve benzene benzer bileşiklerin aromatik bileşikler olarak adlandırılmasına yol açmıştır.

1845 yılında kömürün koklaştırılmasında ayrılan katranın bileşenlerinden birinin benzen olduğu tespit edildi ve 1940'lı yıllara kadar benzen ve bir çok aromatik bileşiğin ana kaynağı olarak kömür kullanıldı (Günümüzde benzen, sübstitüe benzen ve diğer aromatik bileşiklerin ana kaynağı petroldür).

1861 yılında *J. Loschmidt*, ilk olarak, çoğu aromatik bileşiklerin benzen türevi olarak kabul edilebileceğini ifade etmiştir. Böyle bir kabul benzenin aromatik bileşiklerin ana maddesi olduğu sonucuna işaret etmektedir.

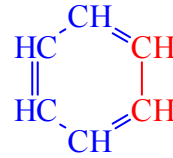
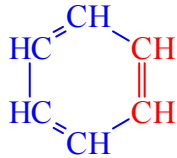
Benzen için belirlenen  $C_6H_6$  formülü çok şaşırtıcı idi. Molekülde sadece karbon atomu kadar hidrojen atomu vardı. O zamana kadar bilinen bileşiklerde hidrojen atomlarının karbon atomlarına oranı genellikle iki kat veya daha fazlaydı.  $C_nH_{2n-6}$  genel formülüyle de ifade edilebilen benzen,

hidrojen eksikliği indeksi dört olduğundan doymamışlığı oldukça fazla olan bir bileşik olabilirdi. Molekül yapısını göstermek üzere, benzenin formülüyle uyum halinde olan çeşitli formüller düşünülmüştür;



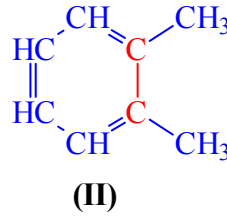
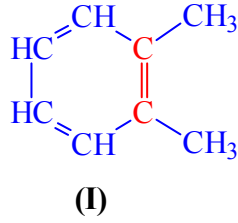
Kapalı formülleri benzenle aynı olan bu bileşiklerden hiçbiri benzenin tüm özelliklerini taşımaz.

İlk defa *August Kekulé* 1865 yılında benzenin halka yapısında olacağı fikrini ortaya attı. Önerilen yapıda altı karbon atomu tek ve çift bağlarla birbirine bağlanarak altılı bir halka oluşturmakta ve karbon atomlarının herbirine bir hidrojen atomu bağlanmaktaydı.



Benzenin yapısı önerilen şekilde olsaydı, aşağıda I ve II ile gösterilen disüstitüe benzen türevlerinin iki farklı izomer olması gerekirdi. Oysa iki farklı dimetilbenzen mevcut değil, tek bir dimetil benzen vardır. Tek bir disüstitüe benzen olmasını izah etmek üzere Kekulé *Osilasyon teorisini*

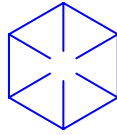
ortaya attı. Bu teoriye göre, çift bağlar halkalı yapı içinde sabit yerde durmuyor devamlı olarak yer değiştiriyorlardı.



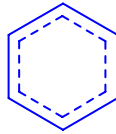
Kekulé den sonra birçok araştırmacı benzen için alternatif formüller önerdiler. Önerilen alternatif yapılar Kekulé'nin Osilasyon teorisinin uzun



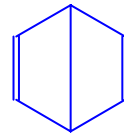
Ladenburg  
formülü



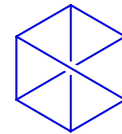
Armstrong  
formülü



Thiele  
formülü



Dewar  
formülü

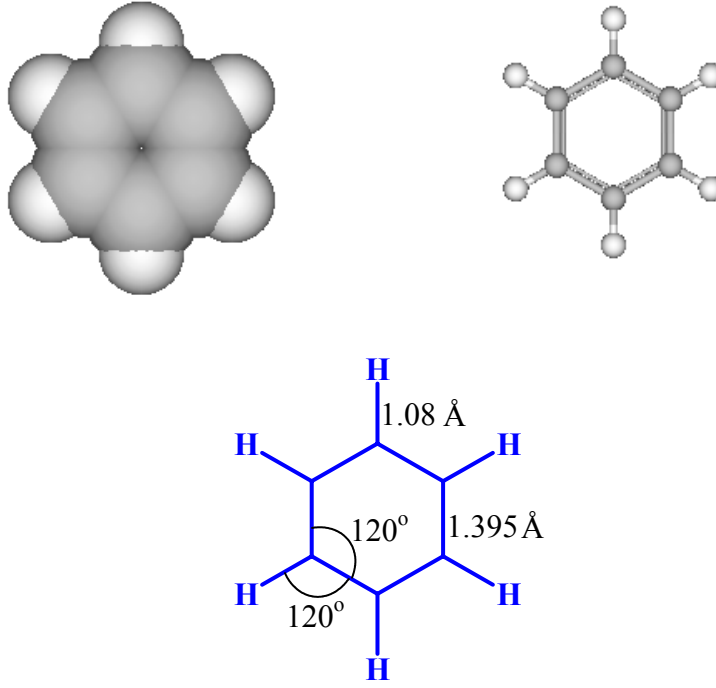


Claus  
formülü

yıllar sarsılmasına sebep olmuştur. Günümüzde, Osilasyon teorisi yetersiz görülmekle beraber, rezonans ve moleküler orbital teorilerine en yakın izah şeklidir.

## 1.2. Benzenin yapısı

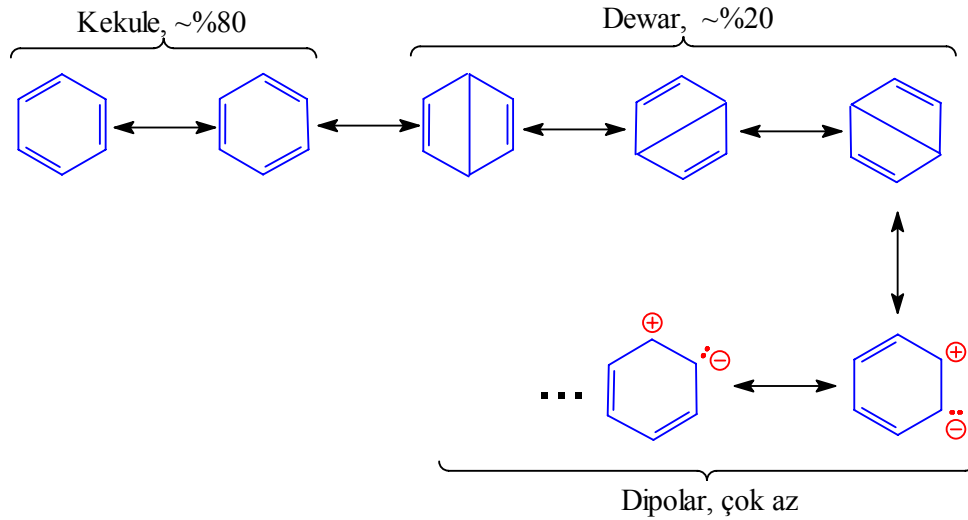
Benzenin yapısı Şekil 1.1'de gösterildiği gibidir. Şekil 1.1, benzenin tek tip karbon-karbon bağına sahip olduğunu ve bu bağın ( $1.395 \text{ Å}$ )  $sp^2-sp^2$  bağ uzunluğu olan  $1.46 \text{ Å}$  ile çift bağ uzunluğu olan  $1.33 \text{ Å}$  arasında olduğunu göstermektedir. Moleküldeki tüm atomlar aynı düzlemde yer alırlar. Benzenin Kekulé formülü benzende karbon-karbon tek bağ ve



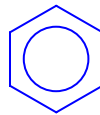
**Şekil 1.1.** Benzenin uzay-dolgu ve top-çubuk yapısı. Karbon iskeleti tüm C-C bağları eşit olan altıgen bir düzlemdir.

karbon-karbon çift bağı olmak üzere iki tip bağın olduğunu gösterir. Tüm karbon-karbon bağları eşit olan benzen için bu gösterim yapıyı tam olarak ifade etmez. Rezonans teorisine göre benzenin gerçek yapısı, büyük oranda Kekulé formüllerini de içeren bir çok rezonans sınır yapısının katkılarıyla oluşmuş bir melez yapıdır. Nötral yapıya karşılık gelen Kekulé ve Dewar rezonans sınır yapılarının katkıları yaklaşık %100 olmakla beraber reaksiyon mekanizmalarının izahında sıklıkla kullanılan dipolar yapıların çok az da olsa bir katkısı mevcuttur.

6	<i>Aromatik Hidrokarbonlar</i>
---	--------------------------------



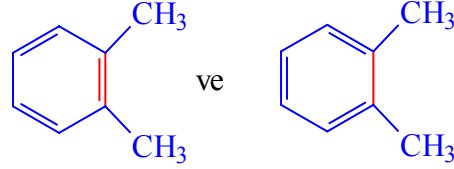
Tüm bu sınır yapılarını kapsayan melez yapı, düzgün altıgen içinde bir daire çizilerek gösterilen formül olup günümüzde benzen için en çok kullanılan formül bu formüldür. Ancak, reaksiyon



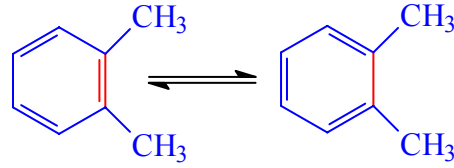
mekanizmalarının yazılmasında olduğu gibi, elektronların göz önüne alınmasını gerektiren durumlarda Kekulé formüllerinin herhangi biri kullanılabilir. Kekulé formüllerinde elektronlar açık bir şekilde seçilebilirken daire veya dairenin bir parçası olarak gösterilen elektronların sayıları belirsizdir. Benzenin formülündeki daire altı elektronun benzendeki altı karbon atomuna dağıldığını göstermektedir. Diğer aromatik sistemlerde ise daire altıdan farklı elektrona karşılık gelebilir.

Kekulé'nin önerdiği formüller başlangıçta kabul gördü ancak kısa bir süre sonra bu formüllerin benzenin gerçek yapısını karşılamadığı ortaya çıktı. Kekulé yapısı iki farklı 1,2-dimetilbenzen olması gerektiğini ifade

eder. Bu hayali bileşiklerden birinde metil gruplarının bağlı olduğu karbonlar arasında çift bağ varken diğerinde tek bağ vardır. Ancak, iki farklı



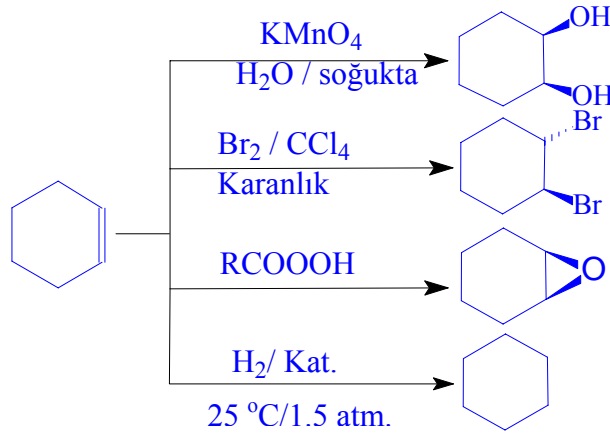
1,2-dimetilbenzen mevcut değildir. Kekulé, bu problemi çözmek üzere geliştirdiği Osilasyon teorisini ileri sürdü. Bu teoriye göre benzen ve türevleri birbiriyle denge halinde bulunan iki farklı şekilde bulunurlar. Denge o kadar hızlı bir şekilde gerçekleşir ki dengede olan bu iki bileşiğin



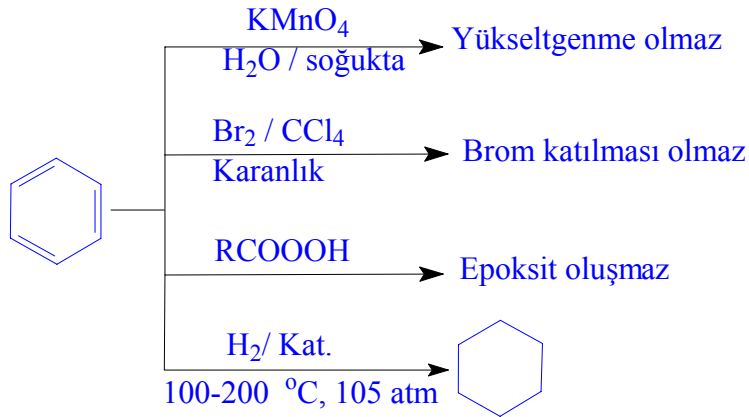
ayrılması mümkün olmaz. Bugün, bu açıklamanın doğru olmadığını ve işaret edilen dengenin de var olmadığını biliyoruz. Kekulé'nin önerdiği formül ve bu formülün doğruluğunu desteklemek üzere ortaya attığı Osilasyon teorisinin yanlışlığı benzeni 1,3,5-sikloheksatrien olarak kabulünden ileri gelir. Halbuki benzen alkenlerden çok farklı özelliklere sahiptir. Benzenin genel özellikleri alkenlerle karşılaştırılırsa önemli farklılıklar kolayca görülebilir. Benzen ve alkenlerin özelliklerinin farklılığını göstermek üzere, bir sikloalken olan siklohekzen ile benzenin genel özellikleri karşılaştırılırsa şu farklar ortaya çıkar;

Siklohekzen soğukta sulu permanganat çözeltisi tarafından hızla yükseltgenerek *cis*-1,2-dihidroksisikloheksana dönüşür. Bromun karbon-tetraklorürdeki çözeltisi ile karanlıkta etkileştirilen siklohekzen kolaylıkla *trans*-1,2-dibromsikloheksan verir. Hidrojen halojenürlerin katılması da aynı kolaylıkla gerçekleşerek sikloheksilhalojenürler meydana gelir. Çift

bağların bir diğer reaksiyonu da epoksitleşme reaksiyonudur. Perasetik asit veya perbenzoik asit gibi bir peroksiasitle etkileştirilen siklohekzen *cis* katılma ile sikloheksanoksit olarak adlandırılan bir epoksit oluşturur. Ayrıca, siklohekzen 25 °C de yaklaşık 1.5 atmosfer basınç altında kolaylıkla hidrojenlenerek sikloheksan meydana gelir.




Benzen ise aynı şartlarda bu reaksiyonların hiç birini vermez. Hidrojen katma reaksiyonu ise Ni ya da Pd katalizörlüğünde 100-200 °C de ve yaklaşık 100-200 atm basınç altında veya Rh ya da Pt katalizörlüğünde 50-100 °C de ve yaklaşık 5-10 atm basınç altında yavaş bir reaksiyon olarak meydana gelir.





C1=CCCCC1 + H2 >> C1CCCCC1

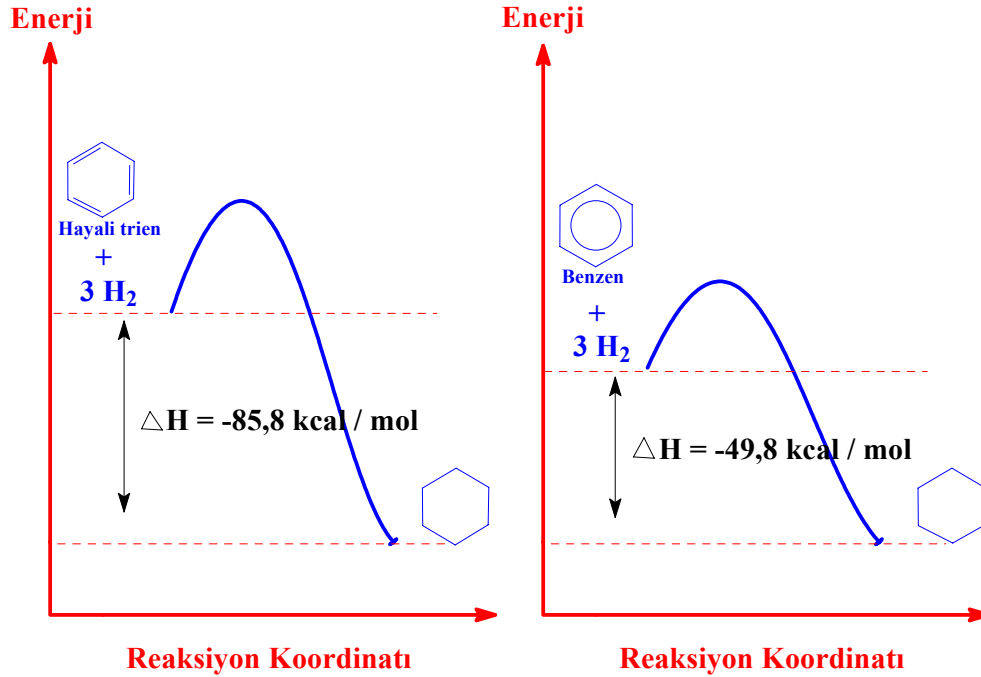
Siklohekzen + H<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{Pt}}$  Siklohekzan + 28.6 kcal/mol


C1=CCCC=C1 + 2H2 >> C1CCCCC1

1,3-Sikloheksadien + 2 H<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{Pt}}$  Sikloheksan + 55.4 kcal / mol  
 2. 28.6 = 57.2 kcal / mol

$$\text{Benzene} + 3 \text{H}_2 \xrightarrow[35 \text{ atm.}]{225^\circ \text{C, Pt}} \text{Siklohekszan} + 49.8 \text{ kcal/mol}$$

$3 \cdot 28.6 = 85.8 \text{ kcal/mol}$

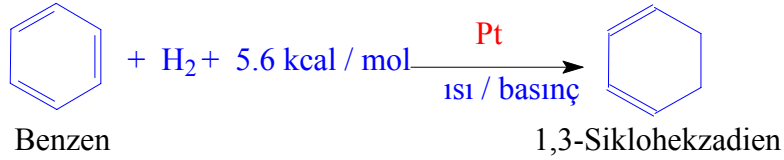


**Şekil 1.2.** Siklohezatrien (hayali) ve benzen için hidrojenlenme enerji grafiği

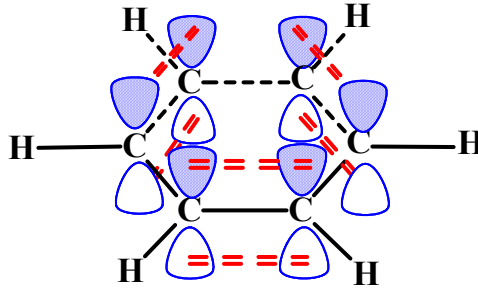
gerekiirdi. Oysa, benzenin hidrojenasyonunda açığa çıkan ısı miktarı 49.8 kcal/mol dür ki bu değer beklenenden 36 kcal/mol ( 85.8-49.8=36 kcal/mol) daha azdır. Hidrojenasyonda beklenenden 36 kcal/mol daha az enerjinin açığa çıkması benzenin beklenenden 36 kcal/mol daha az enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Bu sonuç benzenin olması beklenilen sikloheksatrienden 36 kcal/mol daha kararlı bir bileşik olduğunu gösterir. Bu enerjiye (36 kcal/mol) benzenin *rezonans enerjisi* veya *kararlılık enerjisi* adı verilir. Aslında bu terimi, *Moleküler Orbital Teoride* olduğu gibi, *delokalizasyon enerjisi* olarak tanımlamak daha doğru olur.

Farklı bir reaksiyonu dikkate alarak benzenin rezonans enerjisini bulmak mümkündür. Aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi benzene bir mol H<sub>2</sub> katmak için 5.6 kcal/mol enerjiye ihtiyaç vardır. Sikloheksene bir mol H<sub>2</sub> katıldığında ise 28.6 kcal/mol enerji açığa çıkar. Benzenin aromatik halini bozmak ve diene dönüştürmede iki yapı arasındaki enerji farkı

$5.6+28.6=34.2$  kcal/mol'dür. Sikloheksadienin kararlılık enerjisi de dikkate alınırsa;  $34.2+1.8=36$  kcal/mol bulunur ki bu değer benzenin kararlılık enerjisidir.

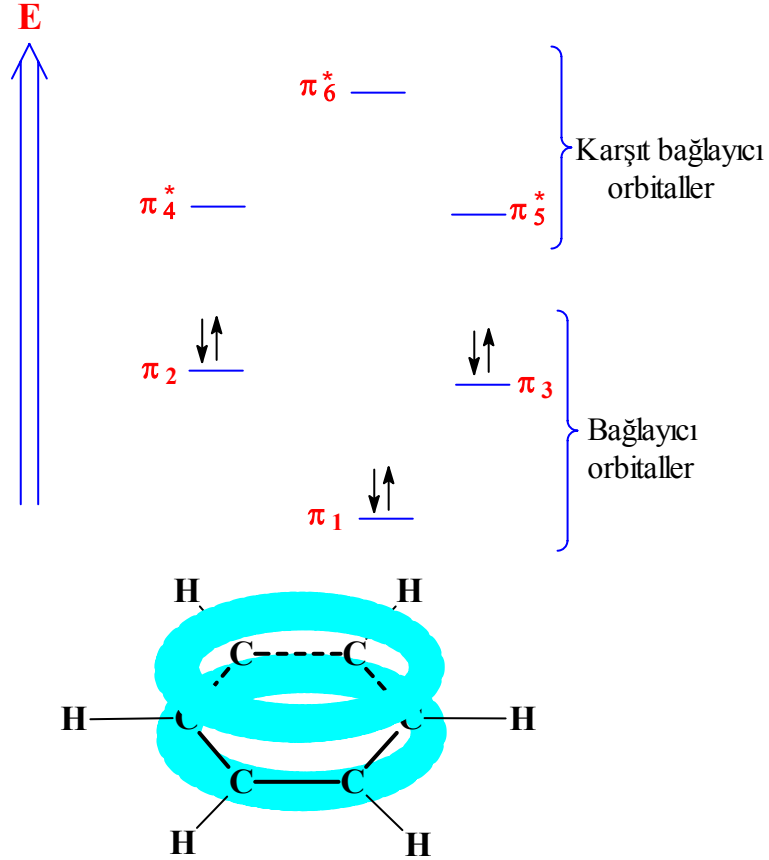


Moleküler Orbital Teoriye (MOT) göre benzende bulunan bağların  $120^\circ$  açılı olması, karbon atomlarının  $sp^2$  hibritleşmesine sahip olduğunun bir kanıtıdır. Bu düşüncede esas alındığında, Şekil 1.3 de gösterildiği gibi,  $sp^2$  hibritleşmesine sahip karbon atomlarından oluşan altı üyeli düzlemsel bir halka ve bu halkaya dik hibritleşmeye katılmayan  $2p_z$  orbitalleri  $1.395 \text{ \AA}$



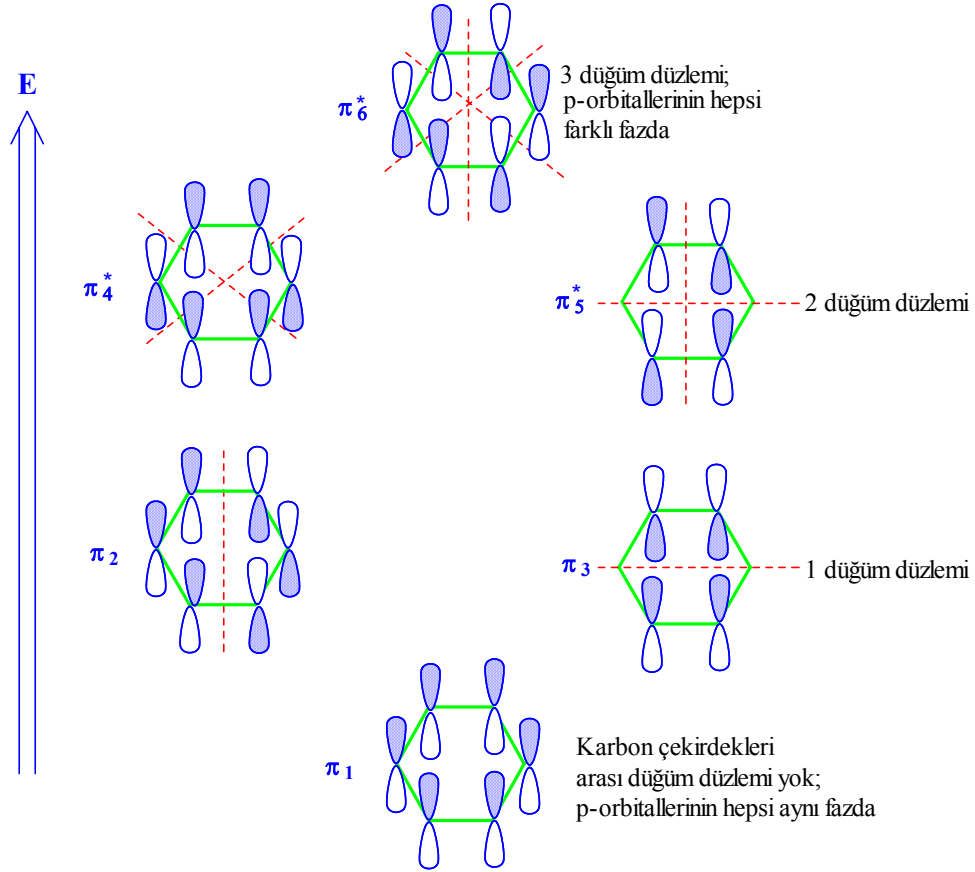
**Şekil 1.3.** Benzende stilize edilmiş  $p$ -orbitalleri. Orbital örtüşmeleri, loblar arası = = = ile gösterilmiştir.

uzunluğundaki C-C bağlarından dolayı birbirlerine oldukça yaklaşmışlardır. İki komşu  $2p_z$  orbitalinin örtüşmesi ile Kekulé formülleri meydana gelir. Altıgenin kenarları eşit uzunlukta olduğu için bu örtüşme bütün molekül yüzeyine yayılır. Butadiende olduğundan daha kuvvetli bir şekilde  $\pi$ -elektronlarının delokalizasyonu meydana gelir. Altı  $2p_z$  orbitali altı  $\pi$ -moleküler orbital takımını oluşturmak üzere birleşir. Altı  $\pi$ -moleküler orbitalinden en küçük enerjili olanlardan üçü ikişer elektronla doldurulmuş diğer üç  $\pi$ -moleküler orbital ise elektronsuzdur (Şekil 1.4). Toplam olarak





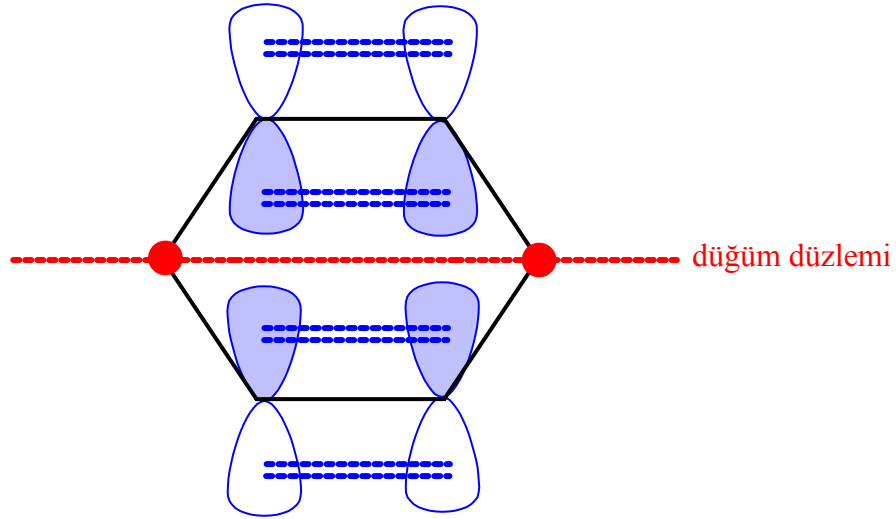
**Şekil 1.4.** MOT'a göre benzen molekülünde moleküler orbitaller

molekülün altında ve üstünde elektron yoğunluğu aynıdır ( $\sigma$ -bağları dikkate alınmamıştır). Benzendeki bağların tam eşdeğer olması ve bağ uzunluklarının tek ve çift bağ uzunluklarının arasında yer alması, yukarıdaki düşünceleri doğrulamaktadır. Benzen bir trien olsaydı çok reaktif olurdu. Benzen molekülünde görülen düşük reaktivite  $\pi$  elektronlarının her birinin karbon atomları üzerine delokalizasyonu ve buna bağlı olarak tamamiyle simetrik bir yapı göstermesinden doğan kararlılıktan ileri gelmektedir.



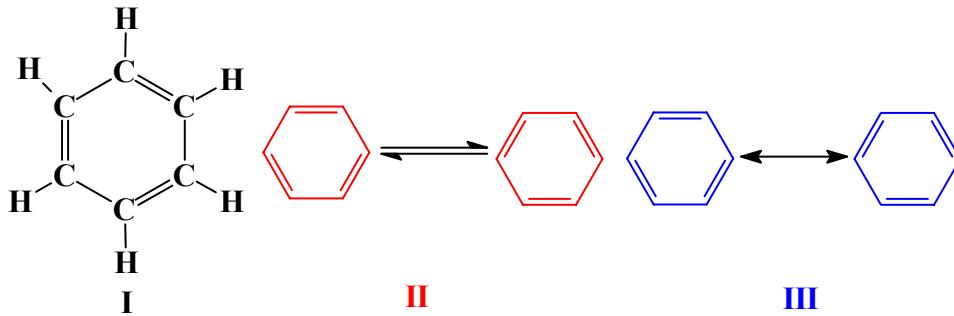
**Şekil 1.5.** MOT'a göre benzen molekülünde moleküler orbitaller.

Benzenin farklı enerjiye sahip moleküler orbitalleri Şekil 1.5'de daha ayrıntılı olarak gösterilmiştir.  $2p_z$  orbitallerinde  ve  olarak gösterilen kısımlar bağlayıcı orbital oluşturmak üzere örtüşebilecek orbitalleri göstermektedir. Diğer bir ifadeyle, aynı işaretli orbitallerin örtüşmesiyle bağlayıcı orbitale, farklı kısımların örtüşmesiyle ise karşıt bağlayıcı orbitale katkı sağlanır.  $\pi_3$  ve  $\pi_5^*$  moleküler orbitallerinde karbon atomları üzerinde oluşan düğüm düzlemleri bu atomlara ait  $2p_z$  orbitallerinin  $\pi$ -sistemine dahil olmayacaklarını gösterir (Şekil 1.6). Bu konumda yer alan  $2p_z$  orbitalleri bağlayıcı orbitale ne kadar katkı sağlıyorsa karşıt bağlayıcı orbitale de aynı katkıyı sağlar ve toplam katkı sıfır olur.



**Şekil 1.6.**  $\pi_3$  moleküler orbitalinde düğüm düzlemi

Özetlenecek olursa, 1825 de keşfedilen benzenin molekül yapısı için ilk parlak öneri keşfinden 40 yıl sonra, 1865 yılında Kekulé tarafından **I** yapısı olarak önerildi. Disüstitüe benzenlerin yapısını izah etmede yetersiz kalan bu yapı, Kekulé tarafından 1872 yılında **II** yapısı şeklinde geliştirildi (Osilasyon Teorisi). Rezonans ve Moleküler Orbital Teorilerinin ortaya atılmasına kadar, yaklaşık 50 yıl, geçerliliğini koruyan Osilasyon Teorisi 1940'lı yıllardan sonra geçerliliğini kaybetmiş ve gerçek yapı **III** yapısı şeklinde düzeltilmiştir.

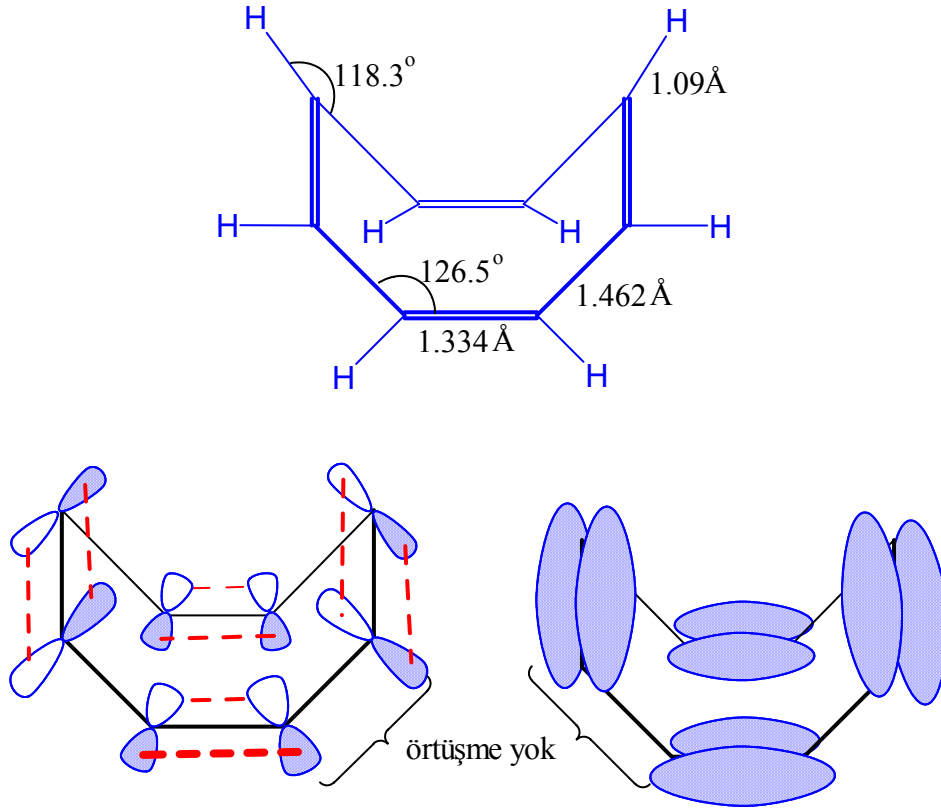


### 1.3. Benzen Halkasının Kararlılığı ve Aromatiklik

Benzenin katılma yerine yerdeğiştirme reaksiyonlarına yatkın oluşu aromatiklik kavramına yeni bir anlayış getirir. Bir bileşiğin aromatik olarak adlandırılması için yüksek derecede doymamış olmasına karşın katılma reaksiyonları yerine yerdeğiştirme reaksiyonlarını vermesi gerekir.

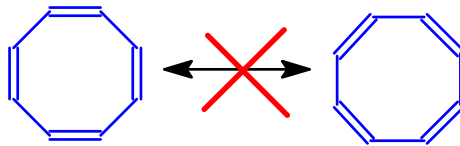
Yirminci yüzyıldan önce kimyacılar, bir bileşiğin aromatik olabilmesi için halkalı yapıda olması ve birbirini izleyen tek ve çift bağlara sahip olması gerektiğini kabul etmişlerdi. O yıllarda aromatik bileşik olarak tanımlanan benzen ve türevlerine yakın yapıya sahip olan siklooktatetraen, yukarıda aromatiklik şartı olarak kabul edilen, halkalı olma ve birbirini izleyen tek ve çift bağlara sahip olma şartlarını sağlıyordu. 1911 yılında siklooktatetraeni sentezlemeyi başaran *Richard Willstätter* bu bileşiğin özelliklerini incelediğinde tam olarak benzene benzemediğini buldu. Siklooktatetraen, bromla katılma reaksiyonu veriyor, permanganat çözültisiyle yükseltgeniyor ve hızla hidrojen katabiliyordu ve bundan dolayı da açık bir şekilde aromatik olmadığı anlaşıyordu. Bulgular Willstätter için bir hayal kırıklığıydı fakat, siklooktatetraenin aromatik olmayışı benzenin aromatikliğinin kaynağının bulunabilmesi için çok daha ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç olduğuna işaret etmesi bakımından oldukça önemliydi.

Benzen ve siklooktatetraenin kimyasal davranış bakımından oldukça farklı davranması bu bileşiklerin moleküler yapılarının ayrıntılı bir şekilde ortaya konulmasından sonra daha iyi anlaşılmıştır. Siklooktatetraenin Şekil 1.7 de gösterilen yapısı, benzenin yapısıyla karşılaştırılacak olursa bu iki bileşiğin çok farklı moleküler yapılara sahip olduğu kolayca anlaşılabılır. Birinci farklılık, siklooktatetraenin birbirini takip eden ve 1,3-butadienin tek ve çift bağ uzunluğu ile aynı olan, tek ve çift bağlar taşımasıdır. İkinci farklılık ise benzenin aksine siklooktatetraenin düzlemsel olmayıp tekne şeklinde oluşudur.



**Şekil 1.7.** 1,3,5,7-Siklooktatetraenin yapısı

Benzen ve siklooktatetraenin  $\pi$ -bağları da farklıdır. Benzende hibritleşmeye katılmayan  $2p$  orbitalleri aynı düzlemde ve birbirlerine paralel yöneldiğinden örtüşmeleri mümkün fakat siklooktatetraende farklı yönelime sahip  $2p$  orbitallerinin örtüşmesi mümkün değildir. Siklooktatetraen izole etilen molekülleri gibidir. Komşu çift bağlar arasında örtüşme mümkün olmadığından siklooktatetraende  $\pi$ -elektronları delokalizasyona katılamaz.





Yukarıda benzendeki kuvvetli rezonansın moleküle büyük bir kararlılık kazandırdığı ifade edilmişti. Siklooktatetraende benzende olduğu gibi bir rezonans olmadığına göre, kararlılık bakımından benzen ile karşılaştırıldığında, deneysel olarak bir farklılık gözlenmelidir. Her iki bileşiğin yanma entalpilerinin karşılaştırılması bu farklılığı açığa çıkarır. Benzen ve siklooktatetraen bileşiklerinin basit formülü CH dir. Benzenin *standart oluşum entalpisi* ( $\Delta H_f^\circ$ ) 19.82 kcal/mol olduğuna göre CH başına düşen *standart oluşum entalpisi*  $19.82/6=3.3$  kcal/mol olur. Siklooktatetraenin *standart oluşum entalpisi* ( $\Delta H_f^\circ$ ) 71.23 kcal/mol ve bu bileşikte CH başına düşen *standart oluşum entalpisi ise*  $71.23/8=8.9$  kcal/mol dür. Yani, benzendeki her CH grubu siklooktatetraendeki CH grubuna göre  $8.9-3.3 = 5.6$  kcal/mol daha karardır. Benzen sikloheksatrien olsaydı CH başına düşen *standart oluşum entalpisi* siklooktatetraen için bulunan değere eşit olacaktı. Aradaki enerji farkı  $5.6 \times 6 = 33.6$  kcal/mol benzenin kararlılık enerjisi ya da rezonans enerjisi olarak adlandırılır. Sikloheksadienin rezonans enerjisi dikkate alınacak olursa bulunan bu değer benzenin hidrojenasyonu sonucu bulunan kararlılık enerjisiyle aynı olduğu görülür ( $33.6 + 1.8 = 35.4$  kcal/mol).

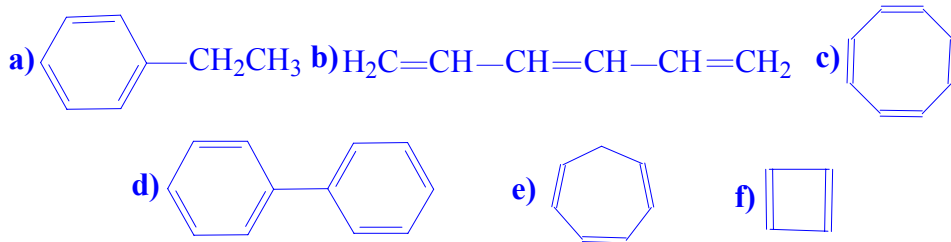
Buraya kadar yapılan tartışmalar, benzenin olağanüstü kararlılığının hibritleşmeye katılmayan  $2p$  orbitallerinin yan yana örtüşmesiyle  $\pi$ -moleküler orbitallerini oluşturmalarının bir sonucu olduğunu göstermektedir. 1931 yılında Alman teorik kimyacı *Erich Hückel* (1896-1980) yaptığı moleküler orbital hesaplamalar sonucunda, benzen ve benzeri moleküllerdeki kararlılığın kaynağının *aromatiklik* olarak adlandırılan  $\pi$ -sistemi olduğunu açıkladı. Hückel'in aromatiklik için belirlediği şartlar kullanılarak, benzen ve birçok bileşiğin aromatik olup olmadığını tespit etmek mümkündür. Bir bileşiğin aromatik olabilmesi için;

1. Halkalı (siklik) olmalı
2. Aromatik halkadaki her atom  $p$  orbitali taşımalı bu orbitallerde yer alan elektronlar konjuge olmalı.
3. Aromatik halka düzlemsel olmalı
4.  $n$ , 0,1,2,3..... gibi bir sayı olmak üzere, konjugasyona katılan  $\pi$ -elektronlarının sayısı  $(4n+2)\pi$  tane olmalı. Diğer bir ifadeyle, bir halkanın aromatik olabilmesi için 2, 6, 10, 14, .....  $\pi$ -elektronuna sahip olması gerekir.

Bu şartlar, çoğunlukla *Hückel  $4n+2$  kuralı* veya  *$(4n+2)\pi$  kuralı* olarak adlandırılır. Siklik  $\pi$ -elektronlu sistemlere uygulanabilen  *$4n+2$  kuralı* 1. ve 2. şart olarak siklik ve konjuge yapıyı vurgular. Düzlemsel olma şartı ise (3. şart) *p*-orbitallerinin yan yana üst üste gelmesiyle (örtüşmesiyle)  $\pi$ -moleküler orbitallerinin oluşması için gereklidir. Belirli sayıda  $\pi$ -elektronu taşıma şartı olan 4. şart, meydana gelecek olan *bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı moleküler orbitaller* ve bu moleküler orbitallerde yer alan  $\pi$ -elektronlarının sayısının önemine işaret eder. Örneğin, benzen molekülünde halkayı oluşturan altı karbon atomunun *2p* orbitalinin örtüşmesi sonucu üç tane *bağlayıcı moleküler orbital*, üç tane de *karşıt bağlayıcı moleküler orbital* olmak üzere altı  $\pi$ -moleküler orbitali meydana gelir (Şekil 1.5). Kuantum mekanik hesaplamalar, *aromatik  $\pi$ -elektron sistemlerinde* düşük enerjili moleküler orbitallerin bağlayıcı moleküler orbitaller olduğunu gösterir ve  $\pi$ -elektronları, atomik orbitallerin doldurulmasında olduğu gibi, düşük enerjili orbitalden başlayarak  $\pi$ -moleküler orbitallerini doldurur (Şekil 1.4).

Ayrıca, Hückel kuralına göre; siklik, konjuge, düzlemsel olan ve  $4n$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ )  $\pi$ -elektronu içeren bileşiklere anti aromatik bileşikler denir.

**Örnek Problem 1.1.** Aşağıda verilen bileşikler aromatik midir? Açıklayınız.

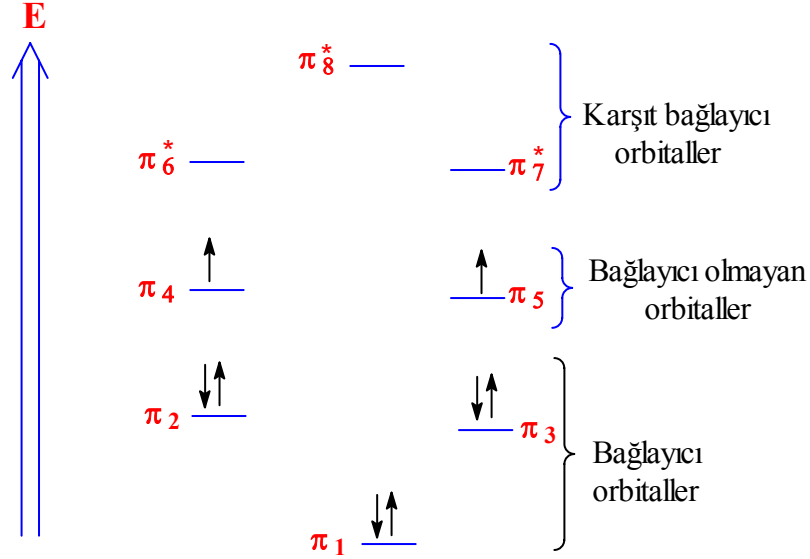


**Çözüm 1.1.**

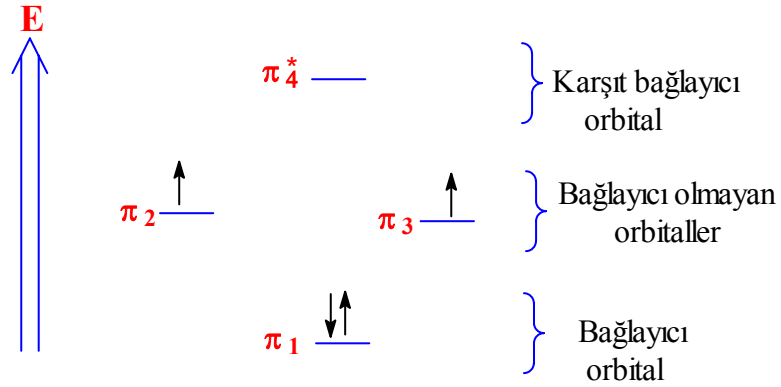
- a) Etil benzendeki halka, benzen halkasında olduğu gibi, düzlemsel olup konjuge altı  $\pi$  elektronu taşır. Bu sebeple, Etil benzendeki halka aromatiktir. Sübstitüe grup olan etil grubu, halkanın bir parçası değildir. Bu örnek, molekülün bir

kısının aromatik olabileceğini, diğer bir ifadeyle aromatik bir halkanın aromatik olmayan bir grup taşıyabileceğini gösterir.

- b)** 1,3,5-hekzatrien altı  $\pi$  elektronu taşımasına rağmen, aromatikliğin 1. şartını sağlamadığı, yani halkalı olmadığı için aromatik değildir.
- c)** 1,3,5,7-siklooktatetraen antiaromatiktir. Çünkü bu bileşik, siklik ve konjuge olduğu halde  $8\pi$  elektronu taşır.  $8\pi$  elektronu  $(4n+2)\pi$  şartını sağlamadığından bileşik aromatik değildir. Burada akla şöyle bir soru gelebilir; Neden altı ve on  $\pi$  elektronlu halkalar aromatik fakat sekiz  $\pi$  elektronu taşıyan bileşik antiaromatiktir? Bu sorunun cevabı  $\pi$  elektron sayısına karşılık işe yarar  $\pi$ -moleküler orbitallerinin sayısında yatar. Yukarıdaki şartlar dikkate alındığında molekülün aromatikliğinin aynı zamanda tüm  $\pi$  elektronlarının ortaklaşa kullanılması ve tüm bağlayıcı orbitallerin dolu olmaları ile de ilgili olduğu anlaşılabilir. Böyle bir sistem, aromatik kararlılık için gerekli tam ve maksimum örtüşmeyi sağlar.  $\pi$  orbitallerinden bazılarının tam dolu olmaması, molekülün düzlemsellikten sapmasına ve örtüşmenin tam olmamasına sebep olur ki böyle bir bileşik aromatik olamaz. Benzen ve yukarıda verilen örnek olan etil benzen halkasında altı  $\pi$  elektronu üç tane bağlayıcı  $\pi$ -orbitalini tamamen doldurur. Bütün elektronlar tamamen kullanılmış ve örtüşme maksimumdur.
- Siklooktatetraen için  $\pi$ -moleküler orbitaller ve elektronların orbitallere yerleşimi Şekil 1.8'de gösterildiği gibidir. Şekilden de görülebileceği gibi  $\pi$  elektronlarının hepsi ortaklaşa kullanılmamış ve örtüşme tam değildir. Şekil 1.8, molekülün Şekil 1.7'de gösterildiği gibi düzlemsel olmayacağını, düzlemsel olamayacağı için örtüşmenin ve konjugasyonun tam olamayacağını dolayısıyla bileşiğin aromatik değil antiaromatik bir bileşik olacağını gösterir.
- d)** Bifenil her biri aromatik olan iki halkadan meydana gelmiştir. Bu sebeple, bifenil aromatik bir bileşiktir.
- e)**  $p$  orbitali taşımayan  $sp^3$  hibritleşmesine sahip  $CH_2$  karbonundan dolayı aromatikliğin 2. şartı olan  $\pi$  elektronlarının konjuge olma şartı bu bileşikte sağlanmadığından, halkalı olup altı  $\pi$  elektronu taşıyan 1,3,5-sikloheptatrien aromatik değildir.
- f)** Şekil 1.9 siklobutadienin moleküler orbitallerini ve bu orbitalleri  $\pi$ -elektronlarının dolduruluşunu göstermektedir. Benzenin aksine siklobutadien bağlayıcı olmayan iki orbitale sahiptir. Bileşikte dört  $\pi$ -elektronu olduğundan bağlayıcı olmayan iki orbitalin her birinde çiftleşmemiş birer elektron bulunur.  $4\pi$  elektronu taşıyan siklobutadien  $4n+2$   $\pi$  şartını sağlayamadığından aromatik değil,  $4n$   $\pi$  elektron şartını sağladığından antiaromatik bir bileşiktir.



**Şekil 1.8.** MOT'a göre 1,3,5,7-siklooktatetraen molekülünde moleküler orbitallerin enerji dağılımı ve  $\pi$  elektronlarının moleküler orbitallere yerleşimi ( $\sigma$ -bağları dikkate alınmamıştır).

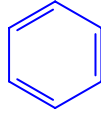


**Şekil 1.9.** MOT'a göre 1,3-siklobutadien molekülünde moleküler orbitallerin enerji dağılımı ve  $\pi$  elektronlarının moleküler orbitallere yerleşimi ( $\sigma$ -bağları dikkate alınmamıştır).

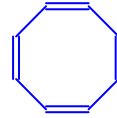
Birbirini takip eden tek ve çift bağ taşıyan tek halkalı bileşikler *Annulenler* olarak da adlandırılırlar. Bu bileşiklerde halka büyüklüğü köşeli parantez içindeki bir rakamla belirtilir. Buna göre, siklobutadien bir [4]annulen, benzen bir [6]annulen, siklooktatetraen [8]annulendir. Fakat, annulen olarak adlandırma daha çok 8 ve daha çok üyeli halkalar için kullanılır.



Siklobutadien  
{[4]annulen}

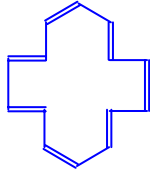


Benzen  
{[6]annulen}

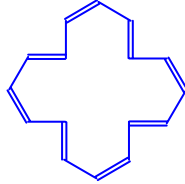


Siklooktatetraen  
{[8]annulen}

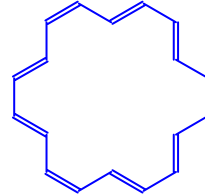
1960'dan önce Hückel teorisinin uygulanabileceği yalnız benzen ve siklooktatetraen bilinmekteydi. Bu tarihten sonra çok sayıda annulen sentezlenerek Hückel teorisi doğrulandı. Aşağıda verilen annulenlerden [14] ve [18]annulen  $(4n+2) \pi$  kuralına uyduklarından aromatik, [16]annulen  $4n \pi$  kuralına uyduğundan antiaromatik bir bileşiktir.



[14]annulen  
(aromatik)



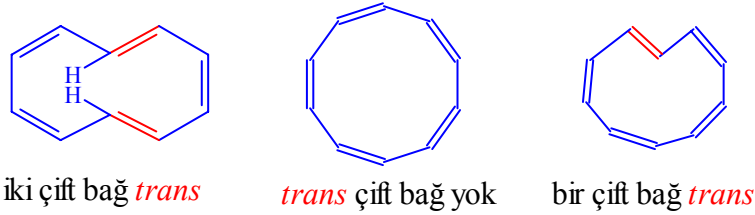
[16]annulen  
(antiaromatik)



[18]annulen  
(aromatik)

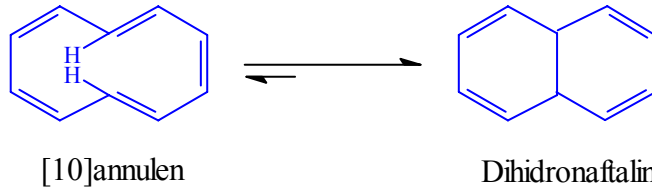
[10]annulen  $(4n+2)\pi$  elektronu taşır fakat molekül yapısı beklenildiği gibi düzlemsel olmadığından aromatik değildir. Molekülün düzlemsel olmayışı molekülde yer alan atomların yerleşme probleminden veya açı gerginliğinden kaynaklanır. İki trans çift bağ taşıyan [10]annulenin bağ açıları yaklaşık  $120^\circ$  olduğundan molekülde hissedilebilir bir açı gerginliği yoktur. Ancak, halkanın merkezinde yer alan birbirlerine çok

yakın iki hidrojen atomunun birbirlerini itmesi sonucu iskelet karbon atomlarının aynı düzlemde bulunmaları önlenir. Halka düzlemsellikten saptığından, siklooktatetraende olduğu gibi (Şekil 1.7), *p* orbitallerinin tam olarak örtüşmesi mümkün olmaz ki bu durum molekülün aromatik oluşunu engeller.

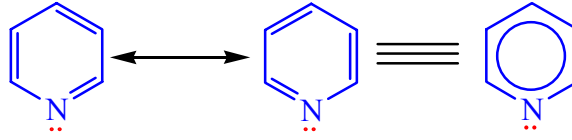


[10]annulen  
düzlemsel olmadıklarından aromatik değil

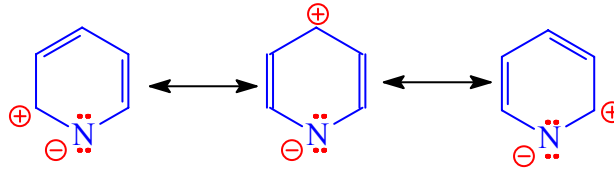
İkili bağlarının tamamı *cis* olan [10]annulen düzlemsel halde bulunursa C-C-C iç bağ açıları  $144^\circ$  olacağından büyük bir açı gerginliği meydana gelir. Bu yapıda, açı gerginliğinden kaynaklanan kararsızlık, molekülün aromatik olması halinde kazanacağı kararlılıktan daha büyük olduğundan molekül düzlemsellikten sapar ve aromatik özellik kaybolur. Bir *trans* çift bağ taşıyan [10]annulende de benzer problemler ortaya çıktığından molekül düzlemsel konumda bulunamaz. Yapılan araştırmalar iki *trans* çift bağ taşıyan [10]annulenin dihidronaftalin ile dengede bulunduğunu ve dengenin daha çok dihidronaftalin yönüne kaydığını göstermiştir.



Verilen örneklerden aromatikliğin yalnızca karbon iskeleti bulunduran bileşiklere ait olduğu sonucu çıkarılmamalı. Çünkü, N, S, O gibi heteroatom içeren bazı halkalı bileşiklerin de aromatik özellik taşıdığı bilinmektedir. Bu tür bileşikler beşli ya da altılı halka taşıyabilirler. Örneğin; piridin heteroatomlu altılı halka taşıyan bileşiklere örnektir.

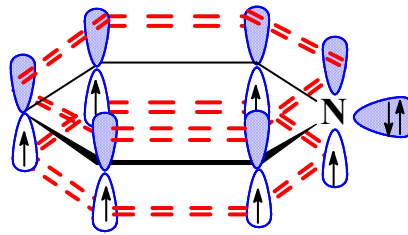


Piridinin Kekuléformülü benzenin Kekulé formülüne benzer. Fakat piridinde benzendeki bir CH grubunun yerini daha elektronegatif azot atomu aldığından, dipolar sınır formülleri de önemlidir. Piridin dipolar sınır formüllerinde elektronegatif azot atomu daima negatif yük taşıyarken



pozitif yük karbon atomları üzerine dağılır. Bu yüzden molekülün azot atomuna yakın kısmı elektronca daha zengindir.

Piridinde azot atomu üzerinde yer alan serbest elektron çifti, azot atomuna ait  $sp^2$  hibrit orbitalinde yer alır ve bu orbital halka ile aynı düzlemde bulunur. Halka ile aynı düzlemde bulunan serbest elektronlar, geometrisi gereği, halka  $\pi$  elektron sistemiyle rezonansa girmez (Şekil 1.10). Buna göre piridin, halkalı, konjuge, düzlemsel ve  $6\pi$  elektronu

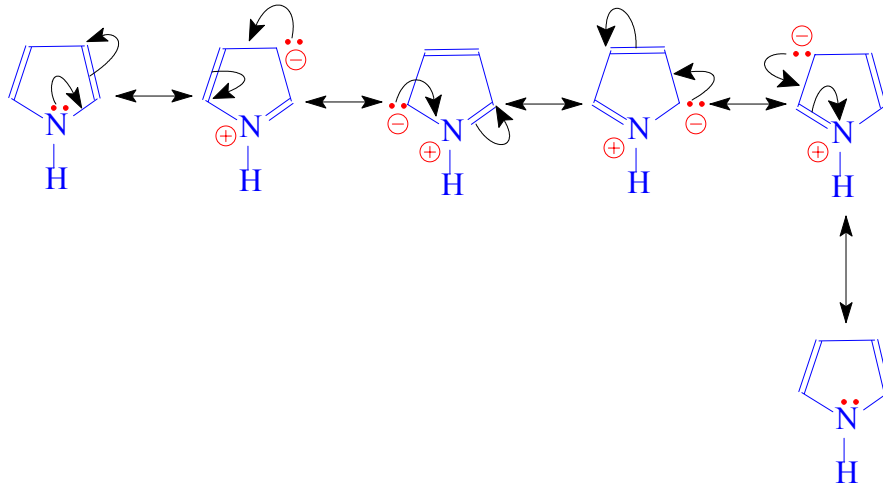


**Şekil 1.10.** Piridinde 2p orbitalleri. Serbest elektron çifti (*vinilik elektronlar*)  $sp^2$  orbitallerinde yerleşmiş olduğundan  $\pi$ -sistemine katılamaz.

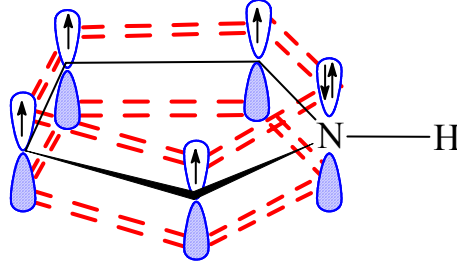
taşıdığından, diğer bir ifadeyle, aromatiklik için gerekli olan dört şartı sağladığından aromatiktir. Piridinde azot atomu üzerinde yer alan elektronlar *vinilik elektronlar* (çift bağlı atom üzerinde yer alan elektronlar) olarak da adlandırılırlar ki bu tür elektronların  $\pi$ -sistemine dâhil olması mümkün değildir. taşıdığından,

Beş üyeli heterosiklik bileşikler altı üyelilere göre daha yaygındır. Piyol beş üyeli heterosiklik bir bileşiktir. Kekulé formülü dikkate alındığında  $4\pi$  elektronuna sahipmiş gibi görülebilir. Fakat, elektron çiftinin  $\pi$ -sistemine dâhil olmasıyla molekülün büyük bir kararlılık kazanacak olmasından dolayı, azot atomu  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak elektron çiftinin  $2p$  orbitalinde yer almasını sağlar.  $2p$  orbitalinde bulunan serbest elektronlar diğer  $\pi$ -moleküler orbitalleriyle paraleldir.

Çift bağa komşu atom üzerinde yer alan elektronlar *allilik elektronlar* olarak da adlandırılırlar. *Allilik elektronların* yer aldığı orbitaller kolaylıkla komşu  $p$  orbitalleriyle örtüşebilecek konumda olduklarından  $\pi$ -elektronları olarak kabul edilirler.  $2p$  orbitalindeki elektron çiftinin  $\pi$ -sistemine katılması halinde piyol; halkalı, konjuge, düzlemsel özelliklerine ilave olarak 6 elektronlu bir  $\pi$  sistemine sahip olur ve aromatik özellik kazanır (Şekil 1.11).

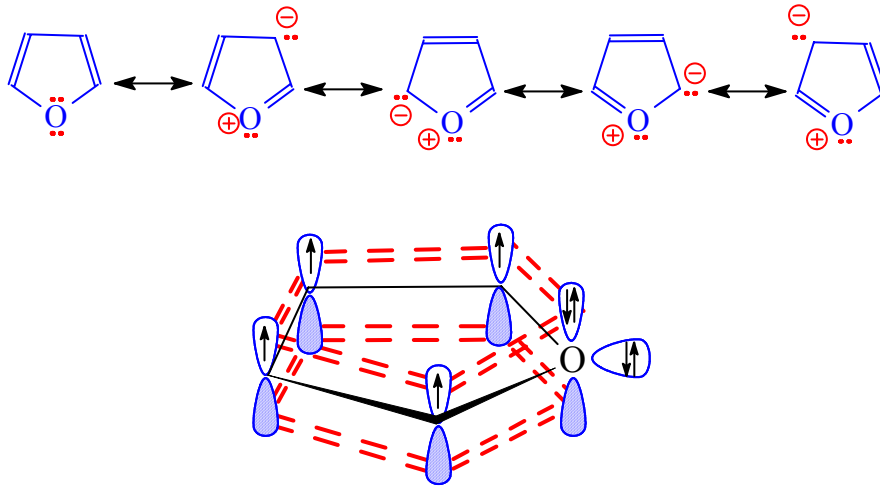






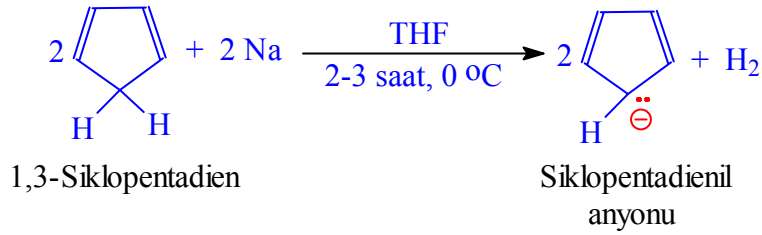
**Şekil 1.11.** Pirolda 2p orbitalleri. *Allilik elektronlar* aromatik  $\pi$ -sisteminin bir parçasıdır. Azot atomuna bağlı hidrojen halka düzleminde yer alır.

Beş üyeli diğer bir heterosiklik bileşik furandır. Furan, pirolda olduğu gibi, heteroatom olan oksijenin  $sp^2$  hibritleşmesi yapması sonucu serbest elektron çiftlerinden birini halkayla paylaşır (Şekil 1.12) ve  $6\pi$  elektron sistemine sahip olan aromatik özellik kazanır.

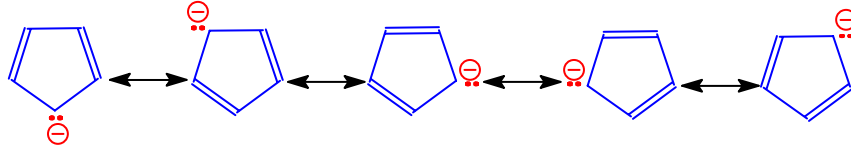


**Şekil 1.12.** Furanda 2p orbitalleri ve aromatik  $\pi$ -sistemi.

Aromatiklik nötral moleküllerle sınırlı değildir, bilinen bir çok aromatik iyon da mevcuttur. Aromatik iyonları en iyi karakterize edenlerden biri siklopentadienil anyonudur. Pirole benzeyen bu iyon, 1,3-siklopentadienin metalik Na ile etkileştirilmesiyle elde edilebilir.

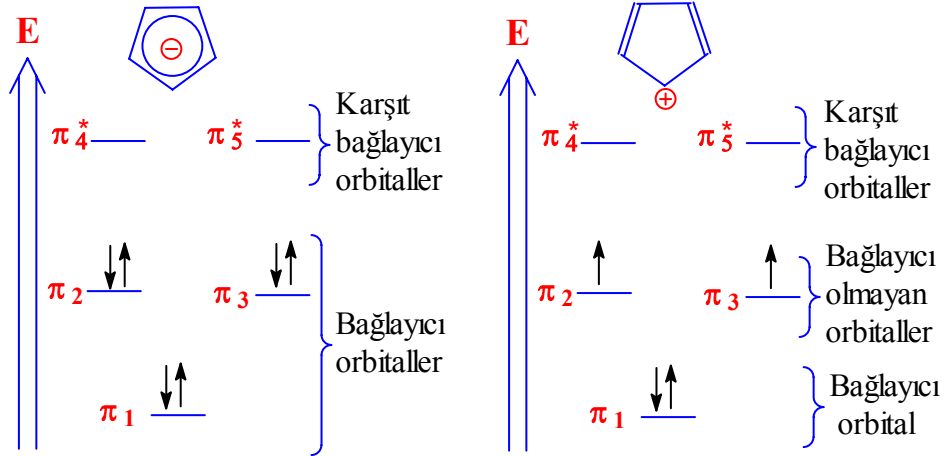


Beş eşdeğer rezonans sınır yapısına sahip olan siklopentadienil anyonunda negatif yük beş karbon atomuna eşit bir şekilde dağılmıştır.



Yukarıda gösterilen rezonans sınır formülleriyle kararlı duruma gelerek aromatik özellik kazandığı için siklopentadien pek çok hidrokarbondan daha kuvvetli asidik özellik gösterir. Siklopentadien, karboksilli asitler kadar asidik olmasa da, kuvvetli bazlarla kolayca proton kaybederek aromatik anyona dönüşür.  $pK_a=15$  olan siklopentadien bu asitlik kuvveti bileşiğin alkoller kadar asidik olduğunu gösterir (Bir sikloalkan olan siklopentan için  $pK_a=50$  dir).

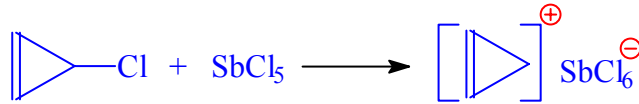
Siklopentadienil anyonunda olduğu gibi, siklopentadienil katyonunda da karbon atomlarının tümü  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış durumdadır. Fakat,  $2p$  orbitallerinden biri elektron taşımadığı için halkada dört  $\pi$ -elektronu vardır. Siklopentadienil anyonu aromatik olmasına karşın siklopentadienil katyonu  $(4n+2)\pi$  kuralını sağlamadığı için aromatik değildir (Şekil 1.13).



**Şekil 1.13.** Siklopentadienil anyon ve katyonunun  $\pi$ -moleküler orbitallerine ait enerji seviyeleri ve  $\pi$ -elektronlarının moleküler orbitallere yerleşimi.

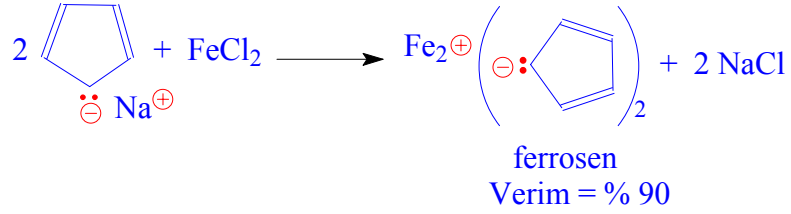
**Problem 1.1.**

- Sikloheptatrien ( $pK_a = 36$ )
- Sikloheptatrienil anyonu
- Sikloheptatrienil katyonunu
- 

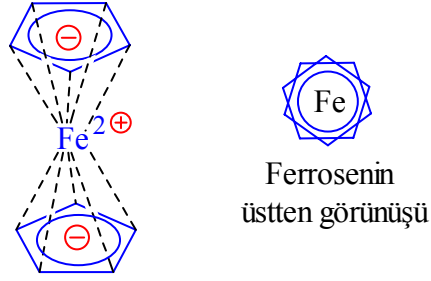


Yukarıda verilen reaksiyonla elde edilen siklopropenyum katyonu aromatik midir? Açıklayınız.

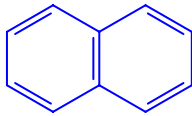
Siklopentadienil anyonunun aromatikliği bazı organometalik bileşiklerin özelliklerinin incelenmesiyle de ortaya konulabilir. Örneğin, birçok geçişmetal katyonuyla kararlı kompleksler meydana getiren siklopentadienil anyonunun iyi bilinen bileşiklerinden biri ferrosen'dir.  $FeCl_2$  ile siklopentadienil anyonu sodyum tuzunun reaksiyonundan yüksek verimle elde edilen ferrosen tuz özelliği göstermeyen moleküler yapılı



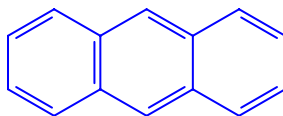
bir bileşik olup aromatiktir. Molekülde halka elektronları hem halka karbon atomları hem de  $\text{Fe}^{2+}$  iyonu ile paylaşılır.



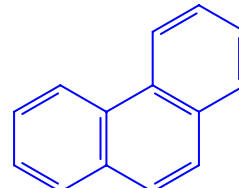
Buraya kadar verilen örneklerden başka aromatik bileşikler de vardır. *Benzenoit aromatik bileşikler* olarak adlandırılan bu bileşikler *çok halkalı aromatik hidrokarbonlar* olarak da bilinirler. Bu gruba dahil olan bileşiklerin hepsi birbirine bitişik (kaynaşmış) iki veya daha fazla benzen halkasından meydana gelmişlerdir.



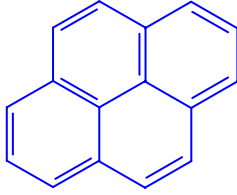
Naftalin



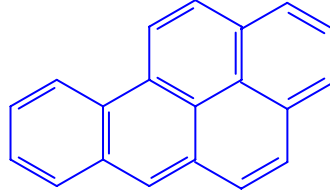
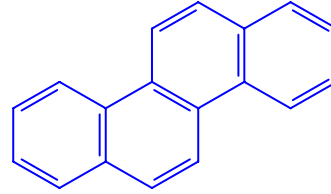
Antrasen



Fenantren

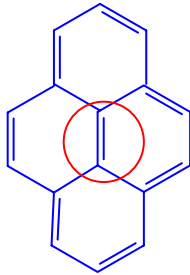


Piren

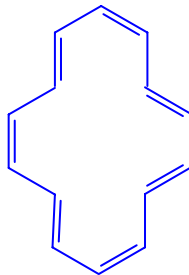
Benzo[a]piren  
(1,2-Benzopiren)

Krisen

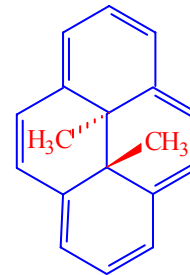
Aromatiklik için gerekli şartlardan ilk üçünün sağlandığı kolayca görülebilecek olan yukarıdaki örneklerden naftalin  $10\pi$ , antrasen ve fenantren  $14\pi$  sistemine dahil bileşikler olduğundan aromatiklerdir. Toplam  $16\pi$  elektronu içeren piren de aromatikdir. İlk bakışta bu bileşiğin  $(4n+2)\pi$  kuralını sağlamadığı düşünülebilir fakat, *unutulmaması gereken Hückel kuralının gerçekte yalnız tek halkalı bileşikler için türetilmiştir*. Bununla birlikte pirenin aromatik olduğunu aşağıda verilen bir başka Kekulé formülünden anlamak mümkündür. Pirenin içteki çift bağı dikkate alınmaz ise dış çift bağların  $[14]$ annulende olduğu gibi  $14\pi$  sistemi oluşturduğu görülebilir. Yani, pirenin içteki ikili bağı dikkate alınmazsa aromatik olduğu söylenebilir. Bu fikri destekleyen bir başka örnek *trans*-15,16-dimetildihidropirendir. Araştırmalar *trans*-15,16-dimetildihidropirenin aromatik olduğunu göstermiştir.



Piren

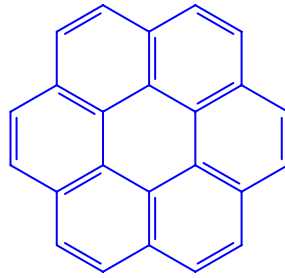


[14]annulen

*trans*-15,16-dimetil  
dihidropiren

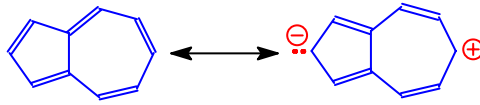
Benzenoit bileşiklere verilebilecek bir başka örnek ise koronendir. Koronen, toplam  $24\pi$  elektronuna sahip bir bileşik olmakla birlikte

aromatik olduğu bilinen bir bileşiktir. Koronende karbon atomlarının tamamı  $sp^2$  hibritleşmesi yapmışlardır. Bu tür hibritleşmede bağ açısı  $120^\circ$  dir ve koronende molekülün düzlemsel olması halinde hiç bir açı gerginliği meydana gelmez. Düzlemselliği bozacak herhangi bir etken olmadığından konjugasyon tamdır ve molekül bu yüzden aromatik özellik gösterir.



Koronen



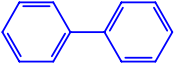
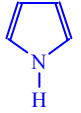
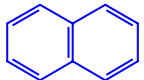

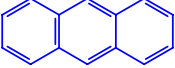

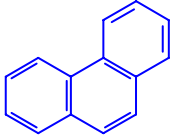
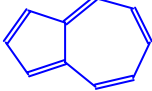
Annulenlerden başka benzen halkası içermeyen (benzenoit olmayan) bazı aromatik bileşikler de vardır. Bu tür bileşiklere azulen örnekler. Azulenin moleküler yapısına dipolar yapı önemli derecede katkı sağlar.

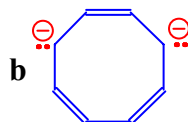
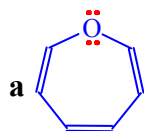


Azulen

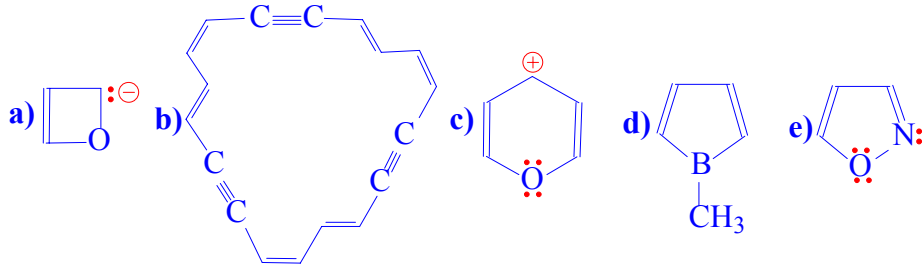
Aromatik heterosiklik bileşiklerde gözlenen elektron delokalizasyonu benzendeki kadar kuvvetli ve homojen değildir. Heteroatomun elektronegatifliği homojen elektron dağılımını etkiler ve dipolar yapıların moleküler yapıya olan katkıları artar ve rezonans enerjisi heteroatoma göre değişir (Tablo 1.1). Bitişik halkalı aromatik bileşiklerdeki rezonans da benzendeki rezonans kadar kuvvetli değildir. Tablo 1.1'den faydalanarak halka başına düşen rezonans enerjisi hesaplanacak olursa; naftalinde 30.5 kcal/mol, antrasende 28 kcal/mol, fenantrene ise 31 kcal/mol olarak bulunur.

**Tablo 1.1.** Bazı aromatik bileşiklerin kojugasyon enerjileri (Kcal / mol)

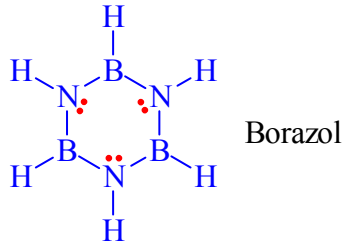
Bileşik	Rezonans enerjisi	Bileşik	Rezonans enerjisi
 Benzen	36	 Piridin	23
 Bifenil	71	 Piröl	21
 Naftalin	61	 Furan	16
 Antrasen	84	 Tiyofen	29
 Fenantren	93	 Azulen	49

**Problem 1.2.** Aşağıda verilenler düzlemsel midir? Açıklayınız.

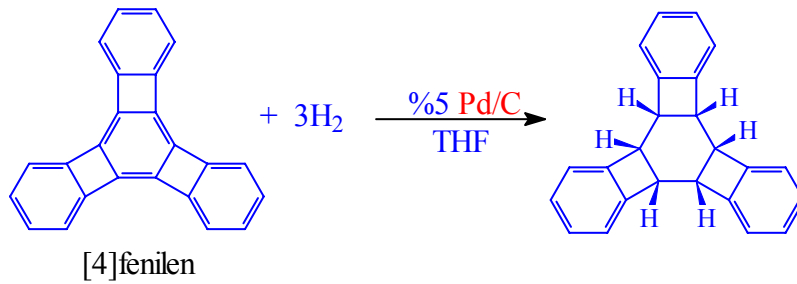
**Problem 1.3.** Hückel kuralını kullanarak aşağıda verilenlerin aromatik olup olmadıklarını bulunuz.



**Problem 1.4.** İnorganik benzen olarak da adlandırılan *borazol* neden çok kararlı bir bileşiktir?



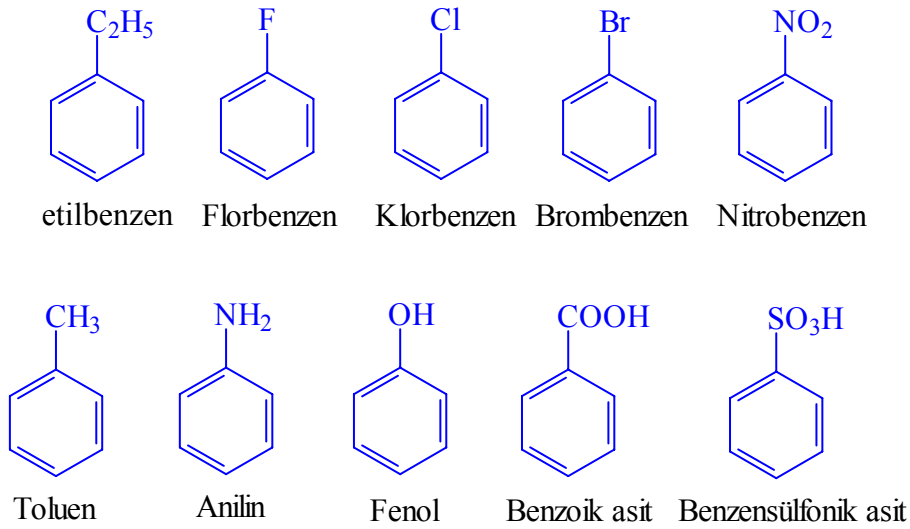
**Problem 1.5.** [4]fenilende merkezde bulunan benzen halkası alkenlerin hidrojenlenme şartlarında hidrojen kattığı halde diğer benzen halkaları reaksiyon vermez. Açıklayınız.



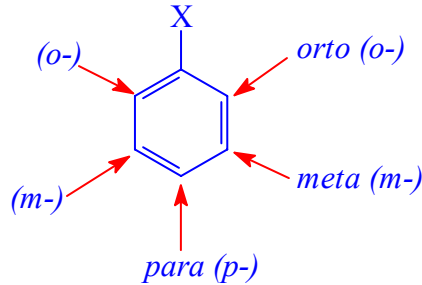


### 1.4. Benzen Türevlerinde İzomeri ve Adlandırma

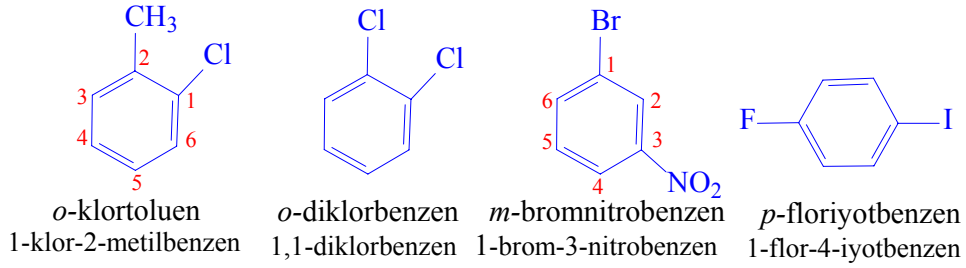
Genel olarak aromatik bileşikler özel adlarıyla adlandırılırlar. Birçok benzen türevinin de özel ismi olmakla beraber IUPAC isimleri de kullanılmaktadır. Monosüstitüe benzen olarak daima bir tek bileşik vardır. Bu bileşikler süstitüent adının benzen kelimesinin önüne getirilmesiyle adlandırılırlar. Örneğin:



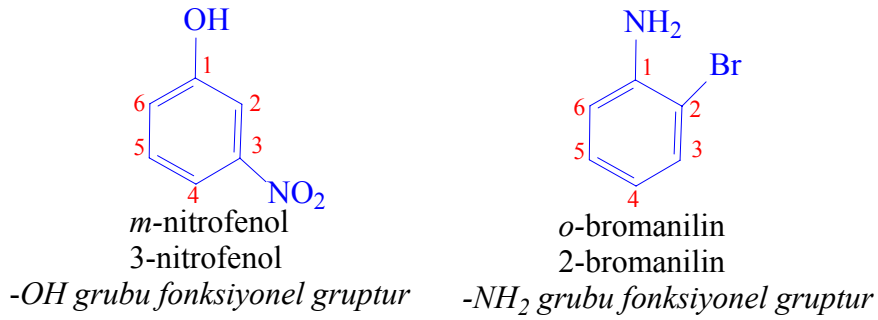
Monosüstitüe benzenlerdeki süstitüenti taşıyan karbon atomuna 1 numarası verilirse, halkaya bağlanacak ikinci süstitüentin bağlanabileceği konum 2-, 3- ve 4- konumları olabilir. Bu konumlar sırasıyla *orto* (*o*-), *meta* (*m*-) ve *para* (*p*-) ön ekleriyle de tanımlanabilir. Ön ekler yalnızca



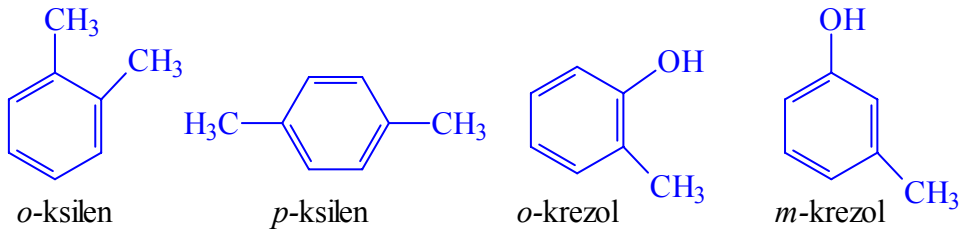
disüstitüe benzenler için kullanılır. Eğer iki süstitüent de aynı ise bileşiğin adına *di-* öneki ilave edilir. Örneğin:



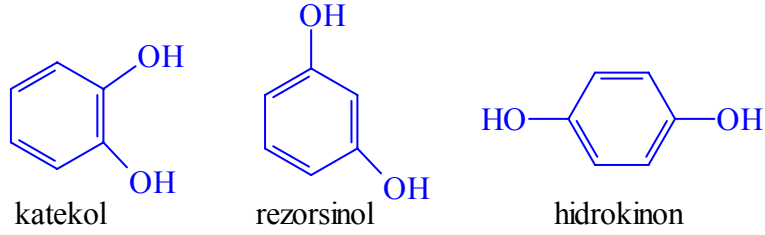
Bağlı gruplardan herhangi biri fonksiyonel grup değilse numaralandırma alfabetik sıra dikkate alınarak yapılır. Eğer gruplardan biri fonksiyonel grup ise bu grubun bağlı olduğu karbondan başlanılarak halka numaralandırılır.



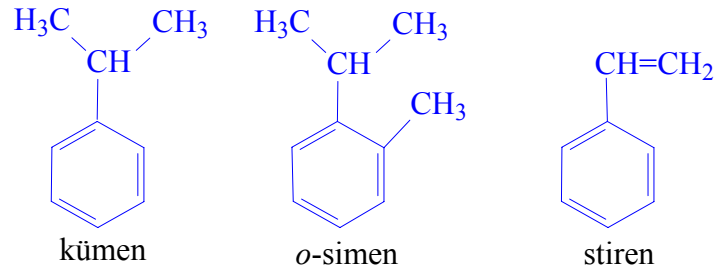
Bazı disüstitüe benzen türevleri genellikle özel adlarıyla adlandırılırlar. Örneğin, dimetilbenzenler *ksilenler*, metilfenoller ise *krezoller* olarak adlandırılır.



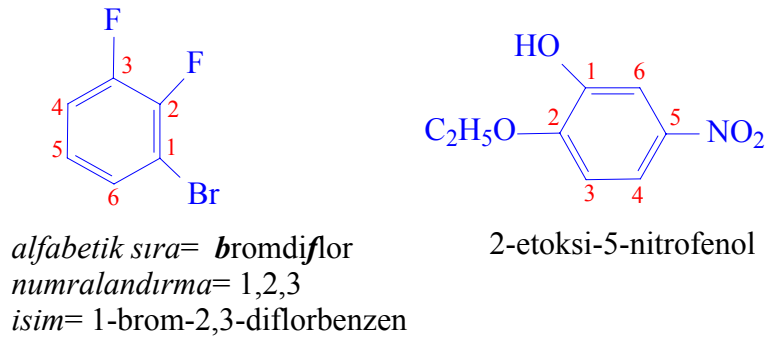
Hidroksifenoller de daha çok özel adlarıyla adlandırılırlar.



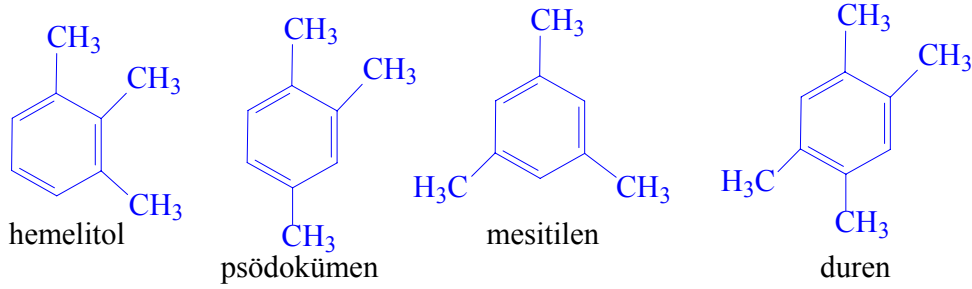
Bazı mono- ve disüstitüe hidrokarbonlardan çoğunlukla özel adları ile adlandırılan bileşiklerden bazıları aşağıda verilmiştir.



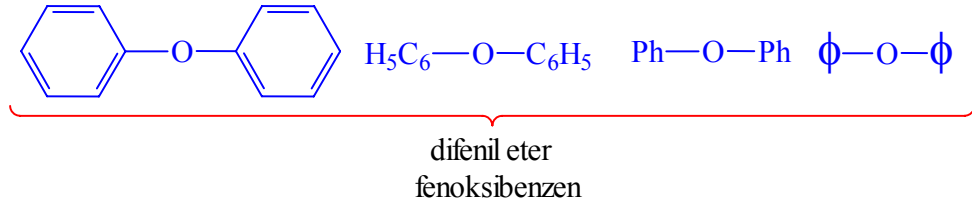
İkiden fazla sübtitüent taşıyan benzen türevinin adlandırılmasında normal adlandırma kuralları dikkate alınır ve halka numaralandırılarak adlandırma yapılır.



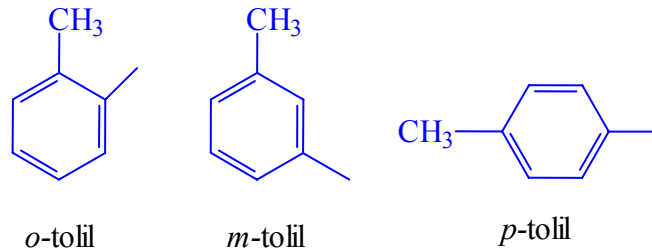
İkiden fazla süstitüent taşıyan bazı hidrokarbonlar daha çok özel adlarıyla bilinirler.

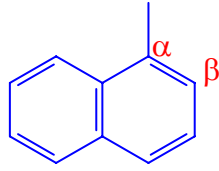
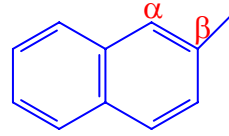
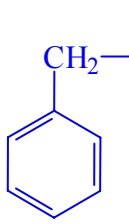


Aromatik hidrokarbonlardan bir eksik sayıda hidrojen taşıyanlara aril grupları denir ve genel olarak Ar- şeklinde gösterilirler. En basit aril grubu benzenden türeyen  $C_6H_5$ - grubudur.  $C_6H_5$ - grubu Ph- veya Ø- şeklinde de gösterilir. Bazen adlandırmada fenil adından faydalanılabilir.

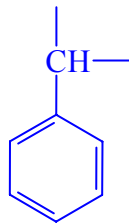


Toluenden türeyen aril gruplarına *tolil* ve naftalinden türeyenlere *naftil* adı verilir. (Benzil kökü aril değil bir alkil köküdür)

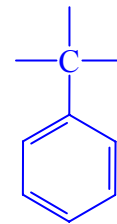


 $\alpha$ -naftil $\beta$ -naftil

benzil kökü

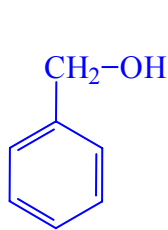


benzal kökü

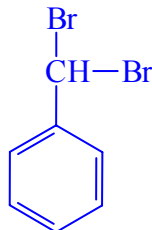
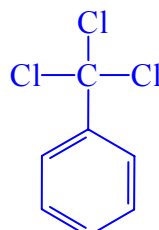
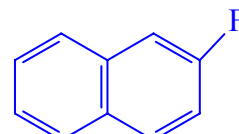
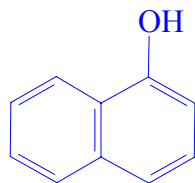
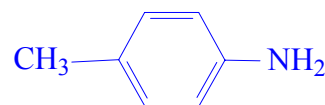


benzo kökü

toluenden türetilen alkil kökleri

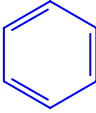
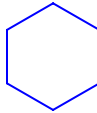
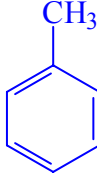
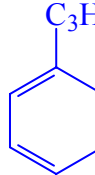


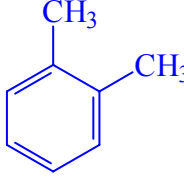
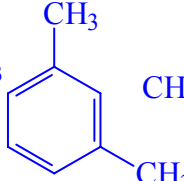
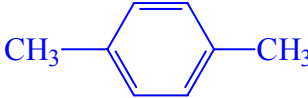
benzil alkol

benzal bromür  
(benziliden dibromür)benzo triklorür  
(benzilidin triklorür) $\beta$ -naftil florür $\alpha$ -naftol*p*-tolilamin  
*p*-toluidin

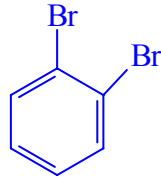
### 1.5. Benzen ve Hidrokarbon Türevlerinin Özellikleri

Aromatik hidrokarbonlar ve arenler\* polar olamayan veya düşük polarite gösteren bileşiklerdir. Bu sebeple, suda çözünmez, eter, petrol eteri ve karbondiklorür gibi polar olmayan ya da düşük polarite gösteren çözücülerde çözünürler. Bazı fiziksel özellikleri alifatik hidrokarbonlara benzer. Yoğunlukları suyun yoğunluğundan daha düşüktür. Molekül ağırlıkları arttıkça kaynama noktaları yükselir. Moleküler simetriden dolayı, *p*-disüstitüe benzenler diğer izomerlerine göre daha yüksek erime noktasına sahiptirler. Benzen, simetrik yapısından dolayı oldukça yüksek bir erime noktasına sahiptir. Kendisine özgü bir kokuya sahip olan benzen

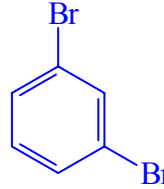
				
	benzen	sikloheksan	toluen	n-propilbenzen
kaynama noktası	80.1 °C	80.7 °C	110.6 °C	159.2 °C
erime noktası	5.5 °C	6.6 °C	-95.0 °C	-99.5 °C

			
	<i>o</i> -ksilen	<i>m</i> -ksilen	<i>p</i> -ksilen
kaynama noktası	144.4 °C	139.1 °C	138.3 °C
erime noktası	-25.5 °C	-47.9 °C	13.2 °C

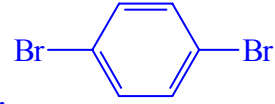
\* Genel olarak hem alifatik hem de aromatik birimler taşıyan bileşiklere *arom-alifatik bileşikler* ya da *alifatik-aromatik bileşikler* adı verilir. Bu tür hidrokarbonlara ise *alifatik-aromatik hidrokarbonlar* veya kısaca *arenler* denir.



o-dibrombenzen



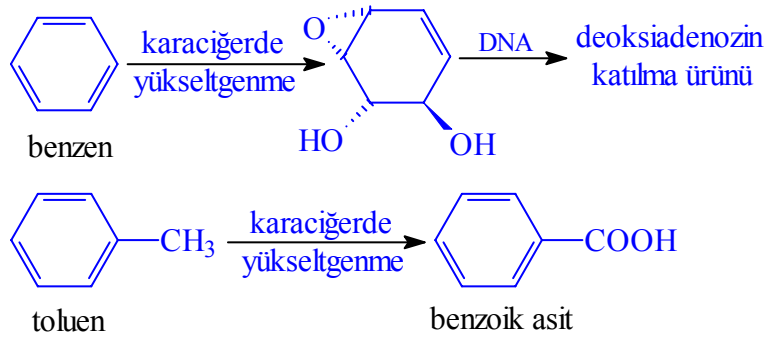
m-dibrombenzen



p-dibrombenzen

kaynama noktası	225 °C	218 °C	219 °C
erime noktası	7.1 °C	-7.0 °C	87.3 °C

kristalize halde, düzlemler arasındaki uzaklık yaklaşık 3.50 Å olacak şekilde paralel düzlemler halinde istiflenir. Karbon yüzdesinin yüksek oluşu nedeniyle, isli bir alevle yanar. Bir çok organik bileşik ve kauçuk için iyi bir çözücüdür. Kanserojen etkiye sahip olmasından dolayı, laboratuvar çalışmalarında deriye temas ettirilmemeli, buharları solunmamalı ve çözücü amaçlı kullanımlarda toluen tercih edilmelidir. Benzen ve polisiklikaromatik hidrokarbonlar, vücuttan atılma hazırlığı sırasında metabolitik işlemlerle aktifleşerek kanserojen hale gelir. Vücudun büyük bir kısmının su olması ve benzenin suda çözünmemesi kanserojen etkinin ortaya çıkmasına sebep olur. Vücutta çözünmeyen benzen çözünür hale dönüştürülerek vücuttan atılmak üzere, aşağıda verilen reaksiyonda görüldüğü gibi, yükseltgenir. Yükseltgenme sonucu oluşan diol-epoksit çok reaktif bir bileşik olduğundan DNA yı alkiler. DNA nın bu şekilde değişimi hastalığın başlamasına sebep olur. Toluen, aromatik halkada alkil grubu taşıdığından bu grubun



yükseltgenmesi hem daha kolay hem de oluşan benzoik asit kolayca vücuttan atıldığından kanserojen etki ortaya çıkmaz (Benzen polisiklikaromatik hidrokarbonlara göre daha az kanserojendir).

## 1.6. Aromatik Hidrokarbonların Kaynağı ve Elde Edilişleri

Boya, ilaç, patlayıcı maddeler, sentetik polimerler gibi endüstriyel organik maddelerin yüzde doksanını aromatik bileşikler oluşturur. Endüstriyel maddeler ise aromatik hidrokarbonlardan çıkılarak elde edilebilir. Aromatik hidrokarbonların başlıca kaynağı taş kömürü katranı ve petroldür.

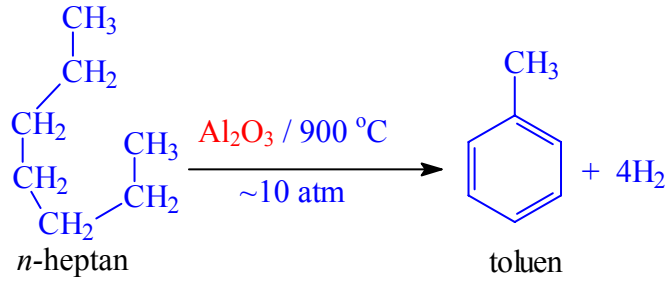
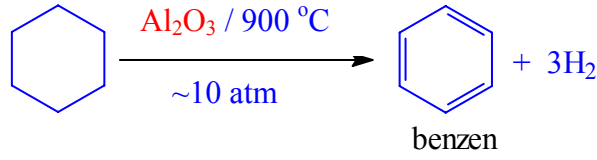
### 1.6.1. Taş kömürü Katranından

1940'lı yıllara kadar benzen ve diğer aromatik bileşikler için en önemli endüstriyel kaynak Taş Kömürü Katranıdır. Taş kömürü katranı, taş kömürünün havasız bir yerde damıtılmasıyla meydana gelen sıvı üründür. Bileşiminde 100'den fazla aromatik bileşik vardır. Taş kömürü katranının damıtılmasıyla benzen, toluen, ksilenler, naftalin ve antrasen gibi aromatik hidrokarbonlar ile piridin ve türevleri, fenol ve türevleri, anilin gibi diğer aromatik bileşikler ele geçer. Taş kömürü katranında en yüksek oranda bulunan hidrokarbon naftalindir. Günümüzde bu bileşiklerin pek çoğu petrol ürünlerinden elde edilir.

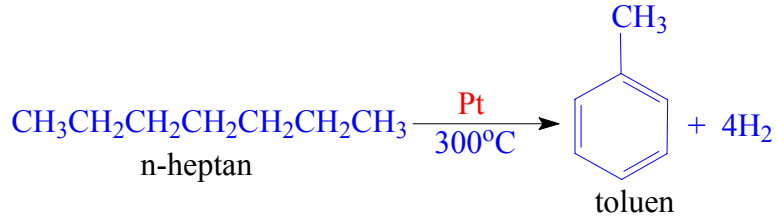
### 1.6.2. Petrol Ürünlerinden

Petrol ürünleri daha çok doymuş, düz zincirli, dallanmış veya halkalı hidrokarbonlardan ibarettir. Petrolden elde edilen alifatik hidrokarbonlar  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$  gibi ısıtılmış katalizörler üzerinden geçirilerek dehidrojenasyon (hidrojen ayrılması) ve siklizasyon (halka kapanması) reaksiyonlarıyla aromatik hidrokarbonlara dönüştürülürler.

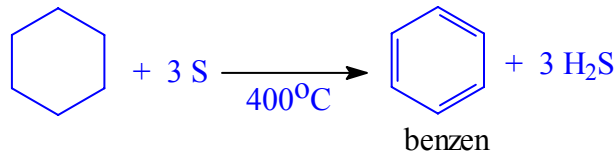




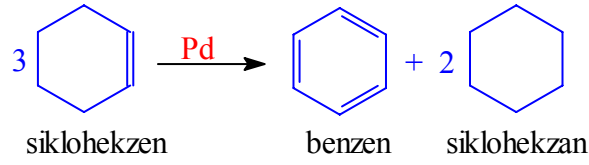
En az altı karbon taşıyan parafinler Pt katalizörlüğünde 300 °C de ısıtılırlarsa benzen ve türevlerine dönüşebilirler



Halkalı alifatik hidrokarbonların kükürt beraberinde ısıtılmasıyla da aromatik bileşikler sentez edilebilir.

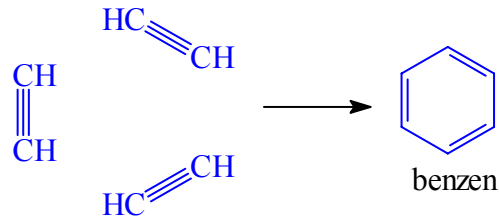


Siklohekzen veya sikloheksadien ve homologları Pt veya Pd katalizörü yanında, oda sıcaklığında bile, disproporsiyonlaşmaya uğrayarak aromatik bileşikler elde edilebilir.



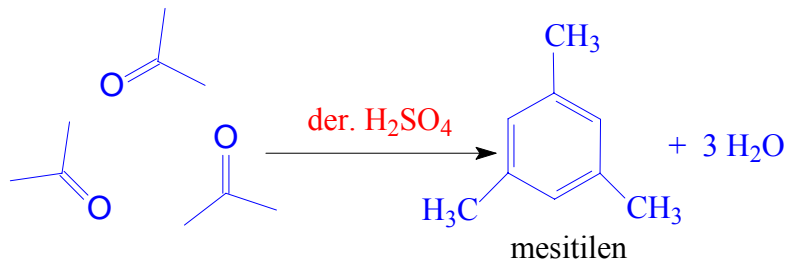
### 1.6.3. Asetilenden Benzen Elde Edilişı

Asetilenden benzen sentezi ilk defa *Bertholet* tarafından asetileni bir elektrik arkından geçirmek suretiyle gerçekleştirdi. Reaksiyonun verimi çok düşüktü. Daha sonra verimi artırmak için aktif kömür,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ve *Ziegler katalizörleri* ( $\text{TiCl}_4\text{-R}_3\text{Al}$  kompleksleri) kullanılarak benzen ve türevleri elde edilmiştir.

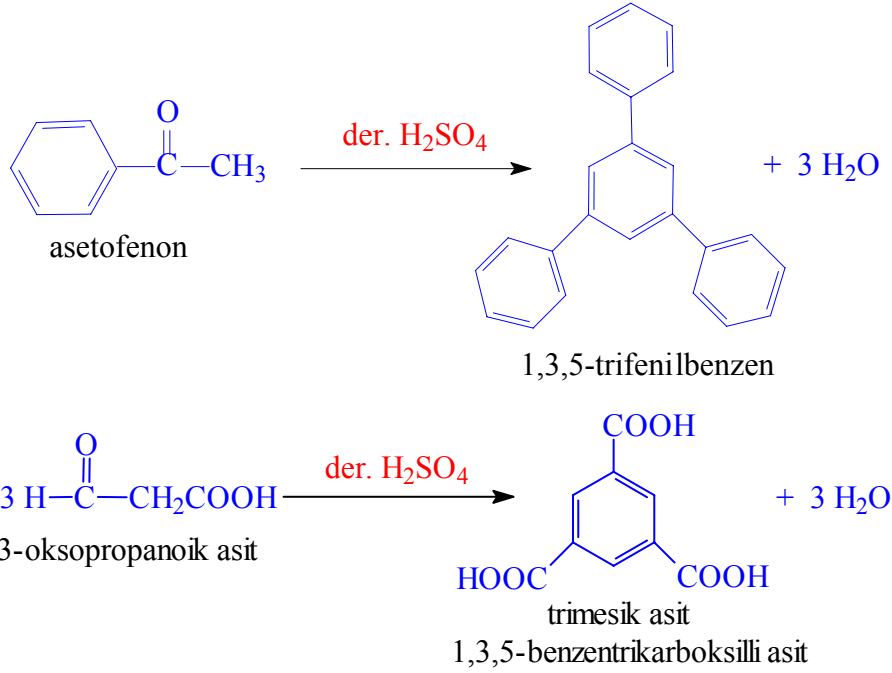


### 1.6.4. Karbonil Bileşiklerinden Benzen Türevlerinin Sentezi

Aseton, derişik sülfürik asitli ortamda kondenzasyon reaksiyonu ile mesitilene dönüşür. Bu reaksiyonu  $\alpha$ -karbonunda en az iki proton taşıyan



tüm karbonil bileşikleri verir. Reaksiyonda asetofenon kullanılırsa 1,3,5-trifenil- benzen, 3-oksopropanoik asit kullanılırsa trimesik asit elde edilir.

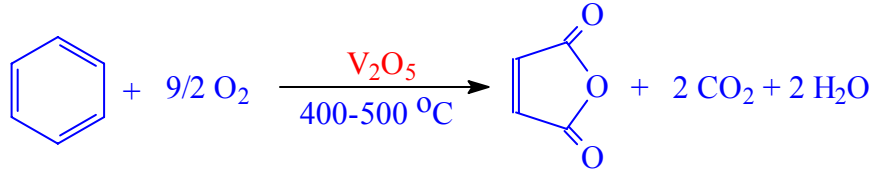


## 1.7. Benzenin Reaksiyonları

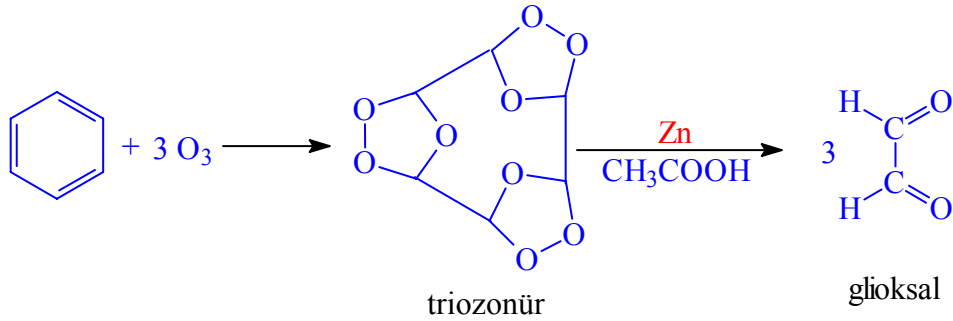
### 1.7.1. Benzenin Yükseltgenme Reaksiyonları

Bazık permanganat veya asidik dikromat çözeltileri oda sıcaklığında benzeni etkilemez. Genel olarak laboratuvar şartlarında yapılan yükseltgenme reaksiyonlarında benzen, ya değişmeden kalır veya çok güçlü yükseltgenlerin kullanılması halinde halka parçalanır.

Benzen teknikte, vanadyum katalizörlüğünde maleikanhidrite dönüştürülür.

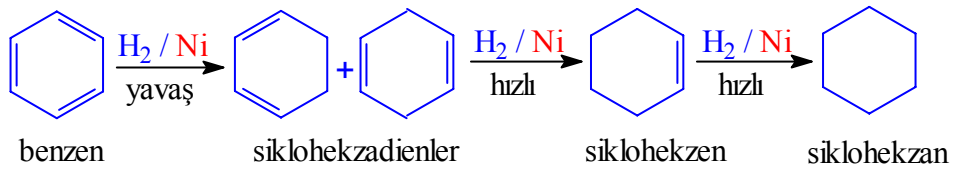


Benzenin yükseltgenme reaksiyonlarından biri de yüksek konsantrasyondaki ozon etkisiyle bir triozonüre dönüşmesidir. Triozonürün uygun şartlarda hidrolizi ise glioksalı verir

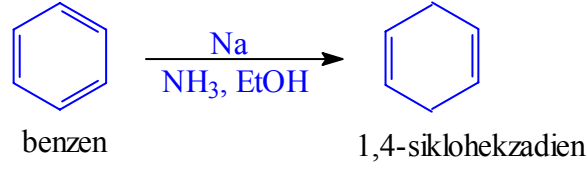


### 1.7.2. Benzenin İndirgenme Reaksiyonları

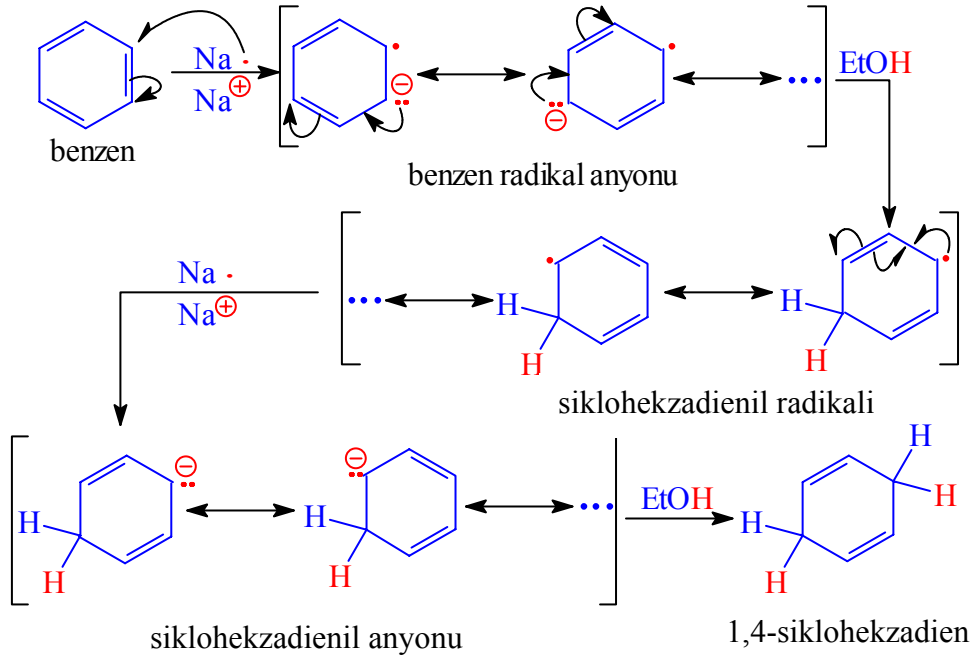
Daha önce belirtildiği gibi, basınç altında ve nikel katalizörlüğünde yapılan hidrojenleme reaksiyonundan sikloheksan meydana gelirken sikloheksadienler ve sikloheksen meydana gelmez.



Benzen sıvı amonyak ve alkol karışımında bir alkali metal (Li, Na, K) ile etkileştirilerek indirgenebilir. *Birch İndirgemesi* olarak bilinen bu reaksiyondan 1,4-sikloheksadien meydana gelir.

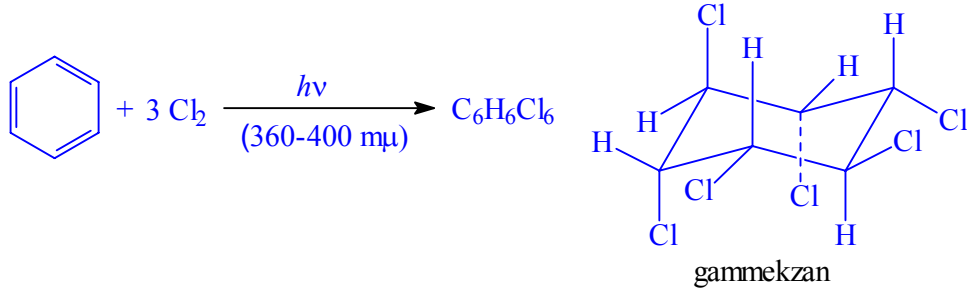


Mekanizması aşağıda verilen reaksiyondan daha kararlı olan 1,3-sikloheksadien değil de 1,4-sikloheksadienin oluşması tam olarak anlaşılamamıştır.



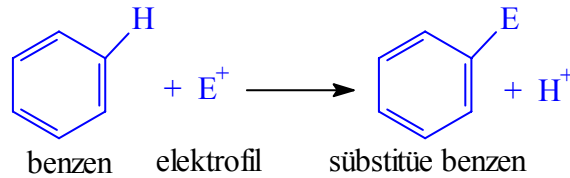
### 1.7.3. Benzenin Halojenlenmesi

Benzen normal şartlar altında klor ve bromla reaksiyon vermez, fakat serbest halojen radikallerinin oluşumu sağlanırsa, yani reaksiyon yeterli ısı veya ultraviyole ışık altında yapılırsa benzen altı halojen bağlar. Oluşan bileşik için dokuz stereoizomer mümkündür.  $\gamma$ -izomeri olarak tanımlanan ve klorlama reaksiyonunda az miktarda oluşan izomer *gammekzan* olarak adlandırılan veya 666 adı ile bilinen önemli bir insektisiddir.



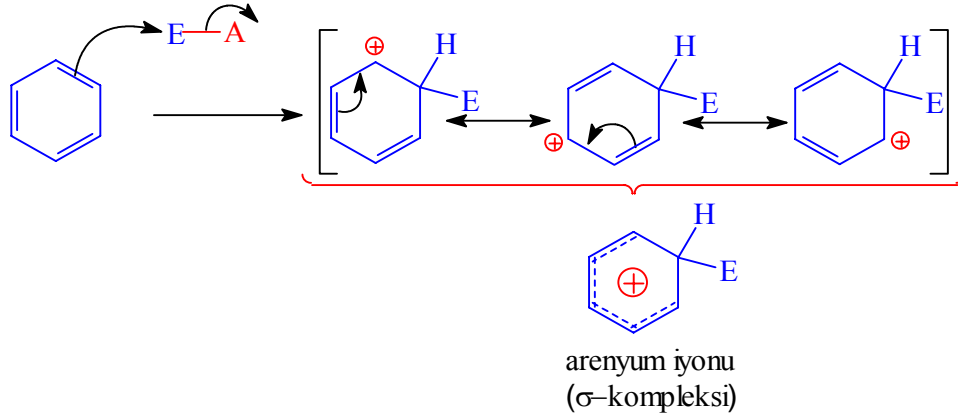
#### 1.7.4. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon ve Friedel-Crafts Alkilasyonu

Benzen ve diğer aromatik hidrokarbonların karakteristik reaksiyonları *elektrofilik aromatik süstitüsyon (yerdeğiştirme) reaksiyonlarıdır*. Reaksiyonda halkadaki bir hidrojen atomu ile bir süstitüent yer değiştirir ve rezonans ile kararlı halde bulunan aromatik halka daima korunur. Süstitüsyonda benzen elektron kaynağı, yani bir Lewis bazıdır ve bir Lewis asidini bağlar. Dolayısıyla süstitüsyon reaksiyonu Lewis sisteminde bir asit baz reaksiyonudur.



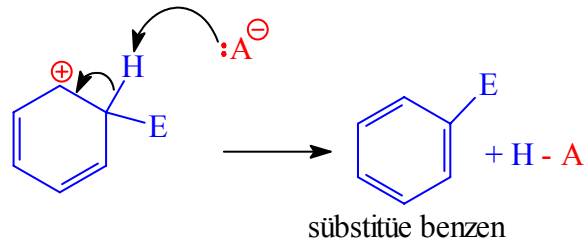
Bir çok deney, elektrofıllerin benzenin  $\pi$ -sistemine, *arenyum iyonu* ( $\sigma$ -kompleksi) olarak adlandırılan *aromatik olmayan bir karbokasyon* oluşturmak üzere saldırdığını göstermiştir. Reaksiyonun bu basamağını gösterirken  $\pi$  elektronlarının hareketini daha iyi izlemek için Kekulé formüllerinin kullanılması daha uygundur.

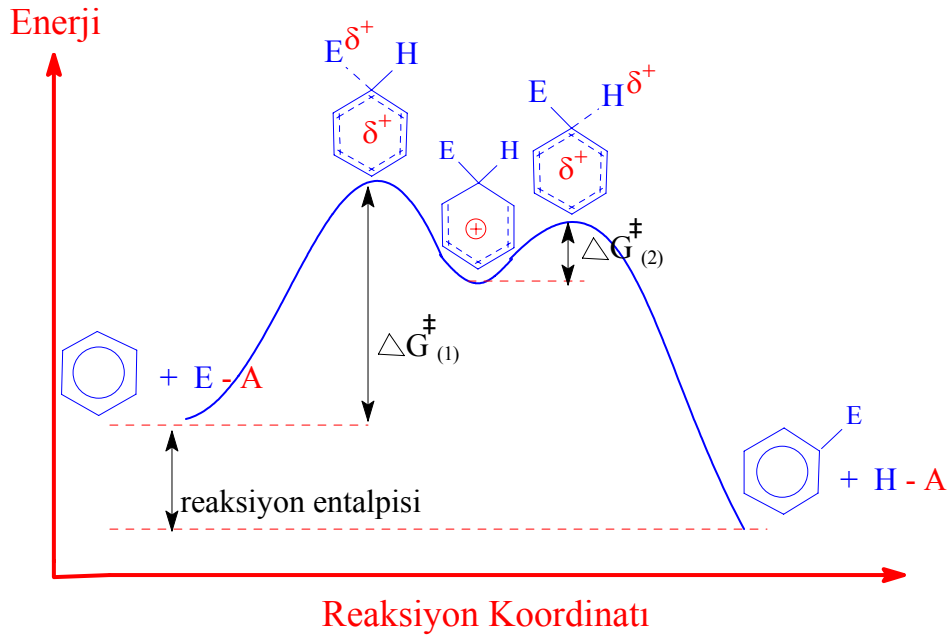
## 1. Basamak



1. Basamakta elektrofil, benzen halkasındaki bir karbonla  $\sigma$ -bağı oluşturmak için aromatik halkanın  $\pi$ -elektronlarını kullanır. Elektrofil halkaya bağlandığında halkaya aromatik özellik kazandıran  $\pi$ -elektron sistemi bozulur. Arenyum iyonunda, elektrofilin bağlı olduğu karbon atomu  $sp^3$  hibritleşmesi yaptığından halkanın düzlemselliği bozulmuş ve halkadaki  $\pi$ -elektron konjugasyonu kesilmiştir. Dolayısıyla, arenyum iyonu aromatik özellik taşımaz fakat  $\pi$ -elektronlarının beş karbon atomu üzerine delokalizasyonu halkaya kısmi bir kararlılık kazandırır.

## 2. Basmak





**Şekil 1.14.** Elektrofilik aromatik süstitüsyonda enerji diyagramı

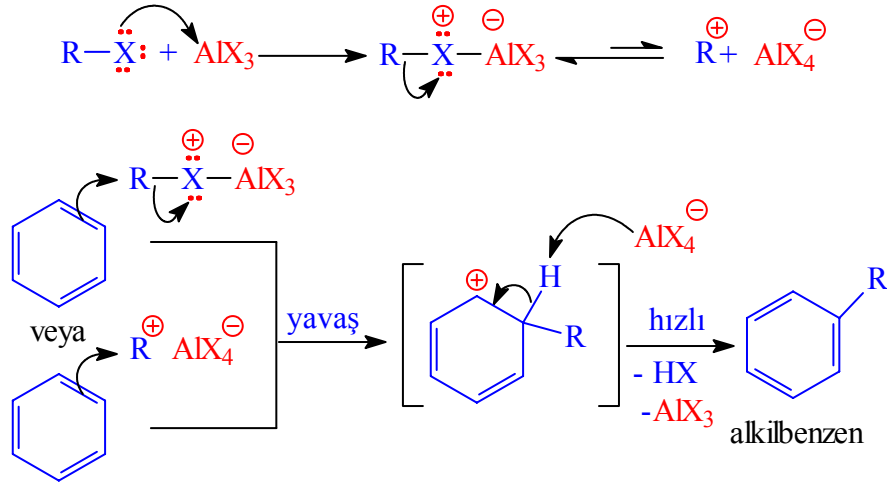
2. Basamakta, benzene göre daha yüksek enerjili arenyum iyonu, reaksiyon ortamında bulunan herhangi bir baz yardımıyla proton kaybeder ve C-H bağı elektronları  $\pi$ -sistemine dahil olur. Meydana gelen süstitüe benzen yeniden aromatik özellik kazanarak kararlı yapıya ulaşır.

Reaksiyon toplu olarak ele alındığında iki basamakta meydana geldiği ( Şekil 1.14) ve reaksiyonun hızını belirleyen basamağın yavaş basamak olan 1. basamak olduğu görülebilir.

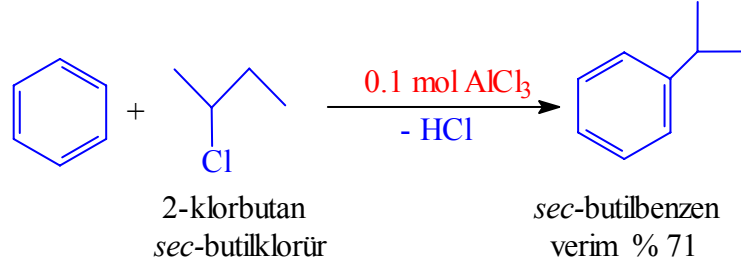
Benzenin alkillenmesi benzen halkasındaki bir hidrojen atomu yerine alkil grubunun geçmesidir. Alkilleme reaktifi olarak genellikle alkil halojenürler kullanılır. Reaksiyon ortamında bir elektrofili oluşturmak için  $AlCl_3$ 'ün katalizör olarak kullanıldığı bu reaksiyon, reaksiyonu 1877 yılında geliştiren Fransız Kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı Kimyacı James Crafts onuruna *Friedel-Crafts Reaksiyonu* olarak adlandırılır.



Alkilleme reaksiyonunda ilk önce alkil kation oluşur. Oluşan alkil kation, yukarıda genel olarak açıklanan elektrofilik katılmada olduğu gibi, benzene katılır ve arenyum araürün üzerinden alkil benzeni meydana getirir.



Benzenin  $AlCl_3$  katalizörlüğünde *sec*-butilklorür ile reaksiyonundan *sec*-butilbenzen sentezi bir Friedel-Crafts alkillemeye reaksiyonudur.



Friedel-Crafts alkillemeye reaksiyonunda reaksiyon karbokasyon veya polarize  $AlX_3$  kompleksleri üzerinden yürüdüğünden, karbokasyonların kararlılıkları reaksiyondan oluşacak olan ürünün niteliğine önemli derecede etki eder. Diğer bir ifadeyle, reaksiyonda en kararlı karbokasyon meydana geleceğinden, kullanılan alkil halojenürün aromatik halkaya bağlandığı yer daima halojenin bağlı olduğu karbon olmayabilir. Bilindiği gibi, karbokasyon kararlılıkları;

Allil, benzil  $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metil} > \text{vinil}$ , fenil

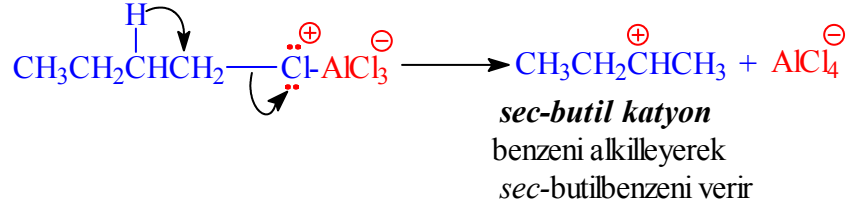
c1ccccc1.CCCCCl>>CC(C)Cc1ccccc1.CCCCc1ccccc1

1-klorbutan  
 n-butilklorür

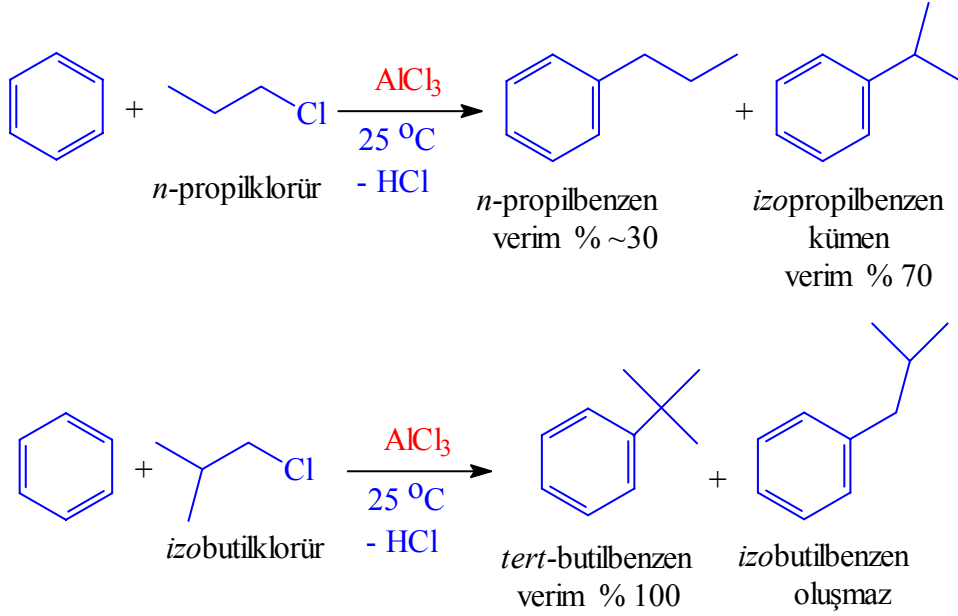
$\text{AlCl}_3$   $0^\circ\text{C}$   
 $-\text{HCl}$

*sec*-butilbenzen  
 verim % 49

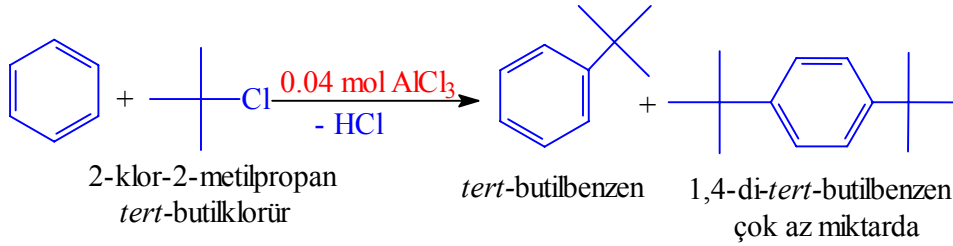
n-butilbenzen  
 verim % 27



n-Propil klorür ve izobutilklorürün 25 °C de AlCl<sub>3</sub> katalizörlüğündeki reaksiyonları düzenlenme ürünlerinin ana ürün olarak elde edildiği reaksiyonlardır.

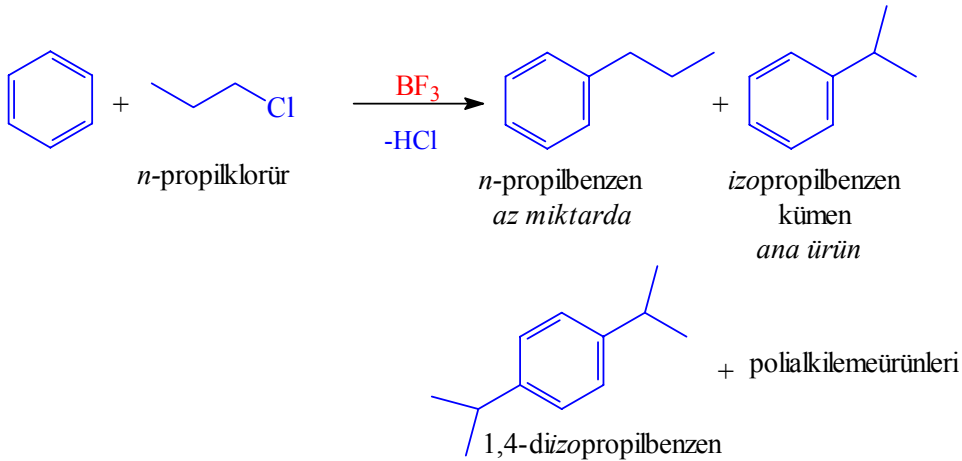


*Tert*-butilklorürün benzenle verdiği reaksiyonda olduğu gibi, karbokatyon daha kararlı bir karbokatyona dönüşemiyorsa düzenlenme olmaz.

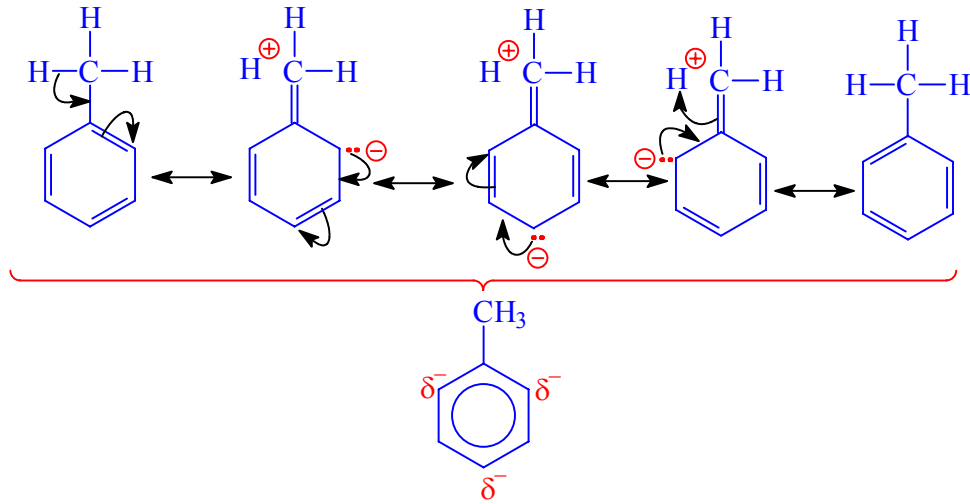


Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunda problemlerden biri düzenlenme ürünü oluşması, bir diğeri ise polialkilleme ürünlerinin de elde edilmesidir. Aşağıda verilen reaksiyonda olduğu gibi *n*-propilklorür kullanılarak benzen alkillenecek olursa reaksiyondan ana ürün olarak kümen oluşurken az miktarda *n*-propilbenzen diizopropilbenzen ve diğer polialkilleme ürünleri oluşur.

Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonundan polialkilleme ürünlerinin oluşması, oluşan alkilleme ürününün benzene göre daha kolay alkilleme reaksiyonu verdiğini gösterir. Aromatik elektrofilik süstitüsyonda aktivite  $\pi$ -elektronlarına bağlıdır. Aromatik halkada elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise halka o derece aktiftir. Öyleyse, alkil benzende aromatik halka benzene göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Alkil benzenlerin daha aktif oluşu alkil grubunun aromatik halkaya elektron vermesiyle mümkündür. İlk bakışta alkil gruplarında halkaya bağlanan atomun serbest



elektron taşımamasından dolayı verecek elektronu olmadığı düşünülebilir. Fakat, bu bileşiklerde alkil grupları  $\sigma$ -bağı elektronlarını halkaya sunarak halkanın elektron yoğunluğunu artırır.  $\sigma$ -Bağı elektronlarının kullanılmasıyla yapılan rezonans *hiperkonjugasyon* olarak adlandırılır. Hiperkonjugasyon, aşağıda toluen molekülünde gösterildiği gibi, kısa bir süre için C-H bağı elektronlarının karbon atomuna bırakılması ve bu elektronların halkaya sunularak rezonansa katılması olarak aromatik halka üzerinde gösterilebilir.



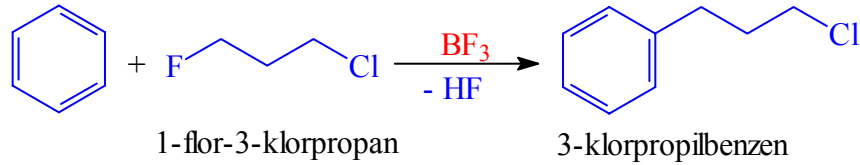
Rezonans sınır formülleri toluende metil grubunun halkaya elektron verdiğini ve özellikle *orto* ve *para* konumlarının elektronca daha zengin olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu formüller, ikinci alkilleme ürünü oluşurken bunun rastgele olamayacağını, bağlı grubun yönlendirme etkisi bağlanacak grubun yerini tayin edeceğini de gösterir. Alkillemede bağlanacak grup karbokasyon yani pozitif yüklü bir grup olduğundan yük yoğunluğunun fazla olduğu *orto* ve *para* bölgelerini tercih eder. İleride daha ayrıntılı olarak ele alınacağı gibi metil grubu ve diğer alkil grupları bağlanacak olan yeni bir elektrofil *orto* ve *para* konumlarına yönlendirir. Yukarıda verilen reaksiyonda 1,3- değil de 1,4-diizopropilbenzenin oluşmasının sebebi budur.

Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunda alkil halojenürlerin aktiflikleri halojenin türüne bağlı olarak değişir. Örneğin, alkil florürler alkil

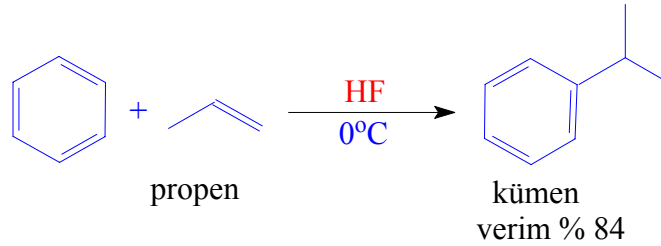
klorürlerden, alkil klorürler de alkil bromürlerden daha aktiftirler. Buna göre, alkil halojenürlerin aktiflik sırası;

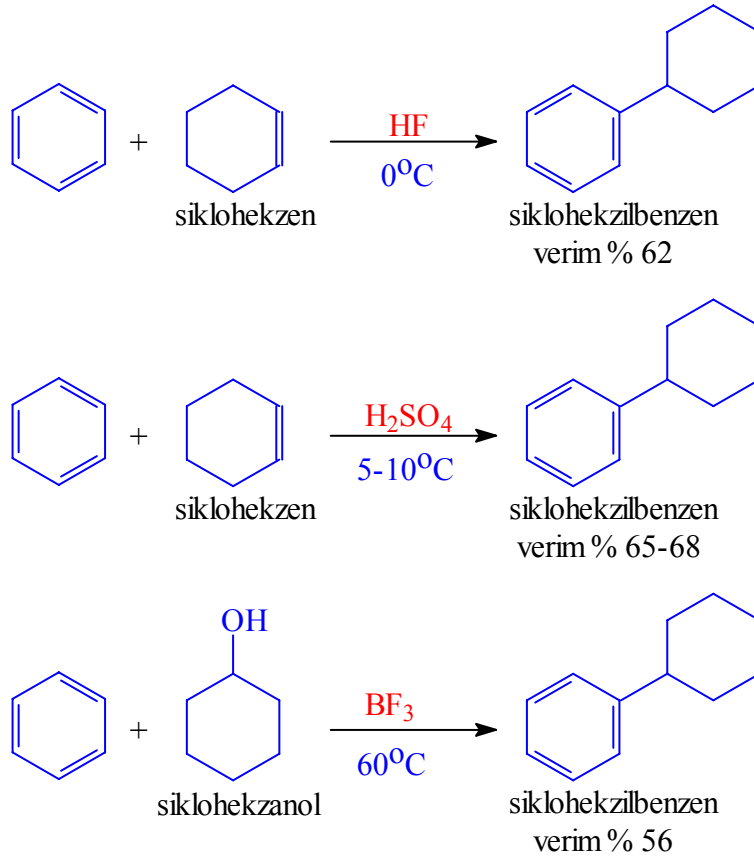


şeklinde sıralanır. Aşağıda verilen reaksiyonda olduğu gibi, 1-Flor-3-klorpropanın  $BF_3$  katalizörlüğünde benzenle reaksiyonunda 3-klorpropil benzenin meydana gelişi bu aktiflik sırasını deneysel olarak da doğrular.

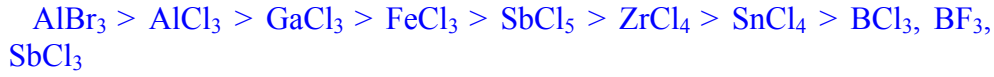


Alkillemeye reaktifi olarak alkil halojenürlerden başka alkenler, alkol ve karbokatyon veren diğer bileşikler de kullanılabilir. Özellikle alkol ve alkenler iyi birer alkillemeye reaktifidirler. Alkillemeye reaktifi olarak alkenler kullanıldığında katalizör olarak bir asit ya da Lewis asidi kullanılırken, alkolün alkillemeye reaktifi olarak kullanılması sırasında genellikle  $H_2SO_4$  kullanılır. Unutulmamalıdır ki Friedel-Crafts reaksiyonunda hangi alkillemeye reaktifi kullanılırsa kullanılsın aktiflik daima karbokatyon kararlılığı ile paralel yürür.

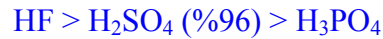




Friedel-Crafts alkimleme reaksiyonunun özelliklerinden biri mutlaka katalizöre ihtiyaç duymasıdır. Reaksiyonda çok çeşitli katalizörler kullanılmakla beraber en çok kullanılanı  $\text{AlCl}_3$  dür. En çok kullanılan protonlu asitler ise  $\text{HF}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dür. Hangi katalizörün seçileceği alkimleme maddesinin aktifliğine bağlıdır. Aktivitesi yüksek alkimleme reaktifleriyle  $\text{ZnCl}_2$  gibi düşük etkili katalizörler kullanılırken, metil halojenürler gibi düşük reaktiviteye sahip alkimleyiciler kullanıldığında  $\text{AlCl}_3$  gibi güçlü katalizörlere ihtiyaç vardır. Alkimleme reaksiyonlarında kullanılan katalizörün aktifliği alkimleme reaktifi, alkillenen aromatik bileşik ve alkimleme şartlarına göre değişmekle beraber aşağıda verildiği gibi sıralanabilir:



Protonlu asitlerin Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunu katalizleme gücü;



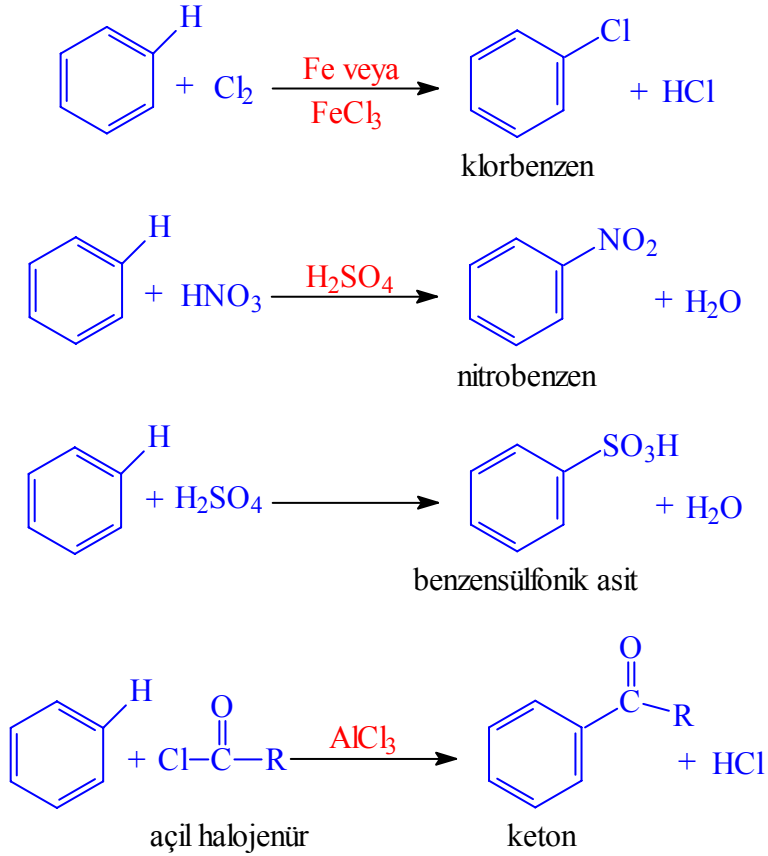
sırasını izler.

Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunun uygulamasında karşılaşılan problemlerden polialkilleme ürünü oluşmasıyla ilgili problem reaksiyona giren aromatik bileşiğin konsantrasyonu artırılarak bir dereceye kadar giderilebilir. Uzun zincirli alkil gruplarının halkaya bağlanması sırasında meydana gelen düzenlenme ürününün oluşmasını engellemek reaksiyon şartlarının değiştirilmesiyle mümkün değildir. Bu sebeple uzun zincirli alkil gruplarının aromatik halkaya bağlanması için Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu olarak adlandırılan farklı bir reaksiyondan faydalanılır (Aldehit ve Ketonlar Bölümünde incelenecektir).

Benzen, alkil katyondan başka birçok elektrofille süstitüsyon reaksiyonu verir ki bu reaksiyonlar, ayrıntılarına ilgili bölümlerde girilmek üzere, şunlardır:

Benzenin bir Lewis asidi katalizörlüğünde halojenler ile reaksiyonundan halojenobenzenler (Aromatik Halojen Bileşikleri Bölümünde incelenecektir), derişik nitrik ve sülfürik asitler karışımı ile reaksiyonundan nitrobenzen (Aromatik Nitro Bileşikleri Bölümünde incelenecektir), az miktarda kükürt trioksit içeren sülfürik asit ile reaksiyonundan benzensülfonik asit (Sülfonik Asitler Bölümünde incelenecektir) ve bir Lewis asidi katalizörlüğünde açıl halojenürler ile reaksiyonundan aldehit ve ketonlar (Aromatik Karbonil Bileşikleri Bölümünde incelenecektir) oluşur.

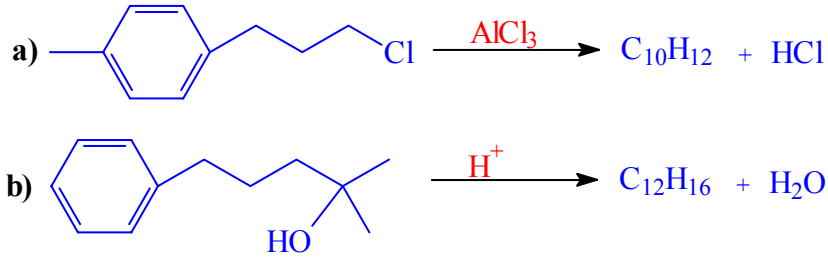




**Problem 1.6.** Aşırı miktarda benzen alınarak  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde (alken kullanıldığında  $\text{HF}$  katalizörlüğünde) **a)** 1-klorpentan; **b)** 2-metilpropen; **c)** neopentil klorür; **d)** diklormetan ile alkilleme reaksiyonlarında ana ürün olarak hangi bileşikler meydana gelir? Reaksiyonlarla gösteriniz.

**Problem 1.7.** Benzenin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalizörlüğünde sikloheksen ile sikloheksilbenzen verdiği reaksiyonu mekanizması ile gösteriniz. Reaksiyonda 1-metilsikloheksen ve 2-metilsikloheksanol kullanılırsa hangi ürünler oluşur?

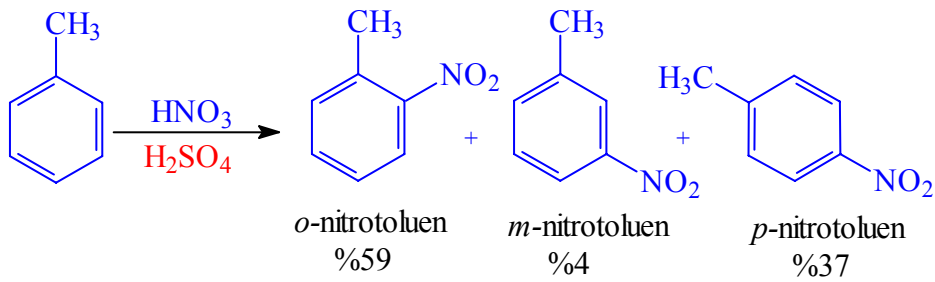
**Problem 1.8.** Aşağıda verilen reaksiyonun mekanizmasını yazarak kapalı formülleri verilen ürünlerin açık formüllerini gösteriniz.

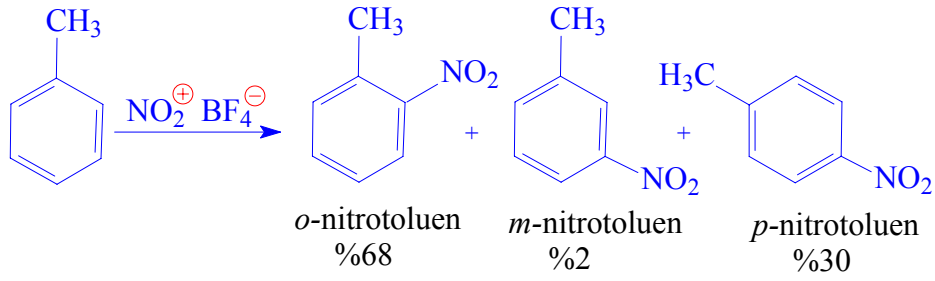


## 1.8. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonlarında Süstitüent Etkileri ve Yönelme

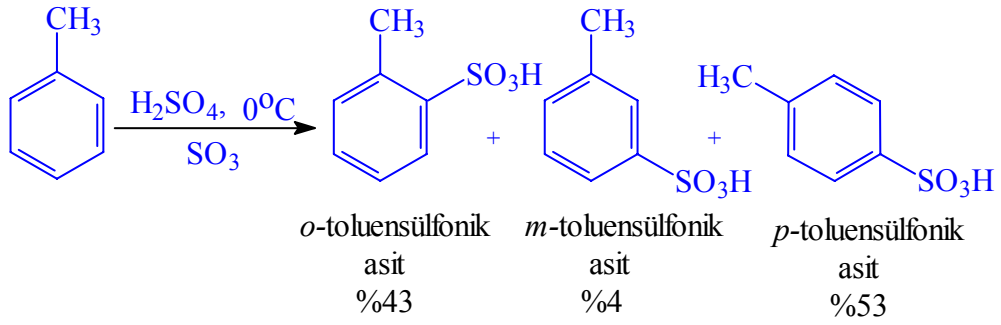
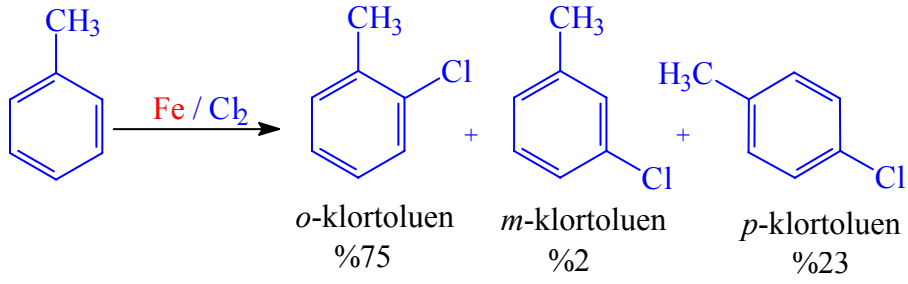
### 1.8.1. Süstitüentlerin Yönlendirme Etkileri

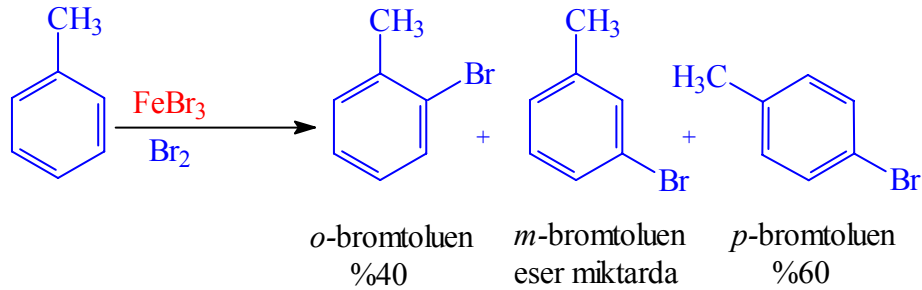
Monosüstitüe benzene elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu uygulandığında, muhtemel üç disüstitüsyon ürünü elde edilebilir. Örneğin, toluenin nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile nitrolanmasında ürün dağılımı; %59 *o*-nitrotoluen, %37 *p*-nitrotoluen ve %4 *m*-nitrotoluen şeklinde gerçekleşir. Nitrolama reaktifi değiştirilerek yapılan reaksiyondan da *orto* ve *para* ürünleri oranının *meta* ürüne göre çok fazla olduğunu göstermiştir.



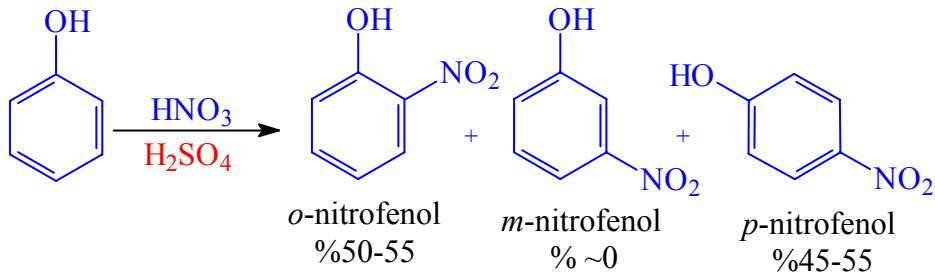


Aşağıda toluenin çeşitli elektrofillerle verdiği elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları ve bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin bağıl oranları verilmiştir.



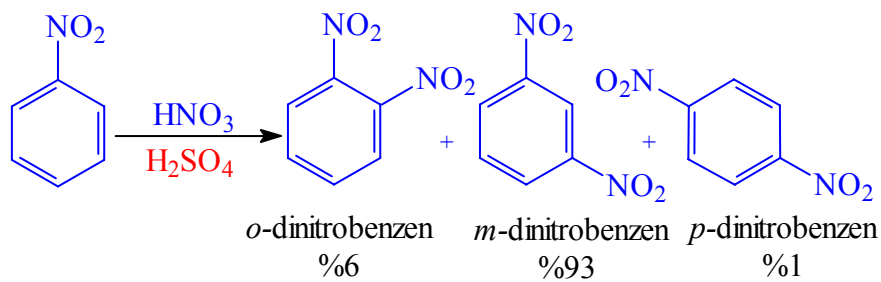
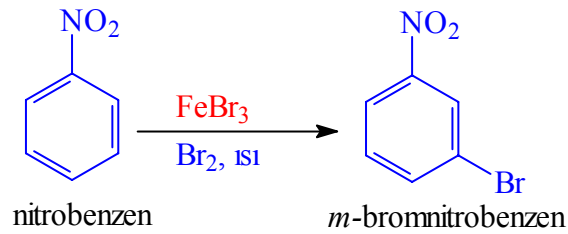


Elektrofilik aromatik süstitüsyonda tolüen yerine fenol kullanıldığında da yaklaşık %100 oranında *orto*, *para* ürünlerin meydana geldiği buna karşılık *meta* ürünün hemen hemen hiç oluşmadığı gözlenmiştir.

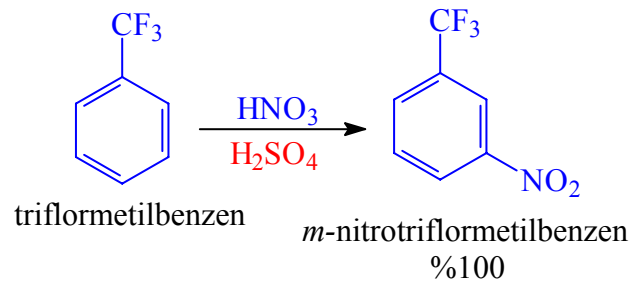
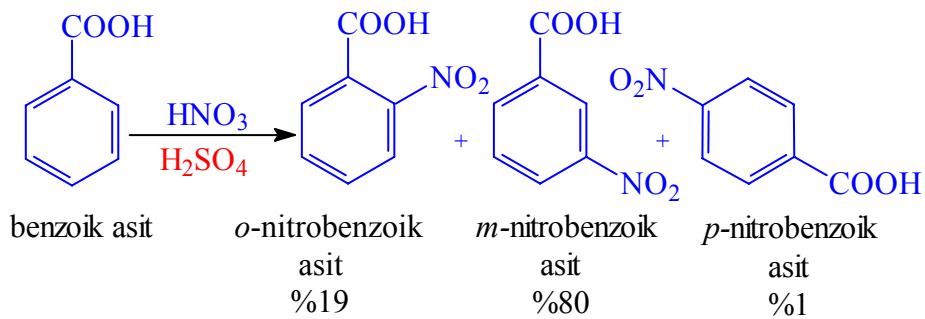


Yukarıda verilen reaksiyonlarda olduğu gibi elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonunda süstitüsyon çoğunlukla *orto* ve *para* konumlarında gerçekleşiyorsa aromatik halkadaki grup *orto*, *para*-yönlendirici grup ya da *1. Sınıf süstitüent* olarak adlandırılır.

Bazı süstitüe benzen türevleri de elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında anaürün olarak *meta* disüstitüe ürün verir. Örneğin, nitobenzenin bromlanması reaksiyonunda yalnız *meta* izomer meydana gelir. Ayrıca, nitobenzenin diğer elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında da başlıca *meta* ürün meydana gelir.



Benzoik asit ve triflormetilbenzenin nitrolanması sonucu da başlıca *meta* ürün meydana gelir.



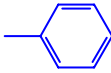
Nitrobenzen, benzoik asit ve triflormetilbenzende olduğu gibi, elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonunda, sübstitüsyon çoğunlukla *meta* konumunda gerçekleşiyorsa aromatik halkadaki grup *meta yönlendirici grup* ya da 2. sınıf sübstitüent olarak adlandırılır. Yani, nitro grubu, karboksil grubu ve triflormetil grupları, bütün elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının aromatik halkanın *meta* konumunda meydana gelmesine sebep olduklarından *meta yönlendiricidirler*.

Burada önemli nokta, bir sübstitüe grup bütün elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarında ya *orto*, *para-yönlendirici grup* ya da *meta-yönlendirici gruptur*. Yani, hiç bir grup bir reaksiyonda *orto*, *para-yönlendirici grup* diğerinde *meta yönlendirici grup* olamaz. Tablo 1.2 de yaygın sübstitüentlerin yönlendirme etkileri ve aromatik halkanın  $\pi$ -sistemine etkileri verilmiştir.

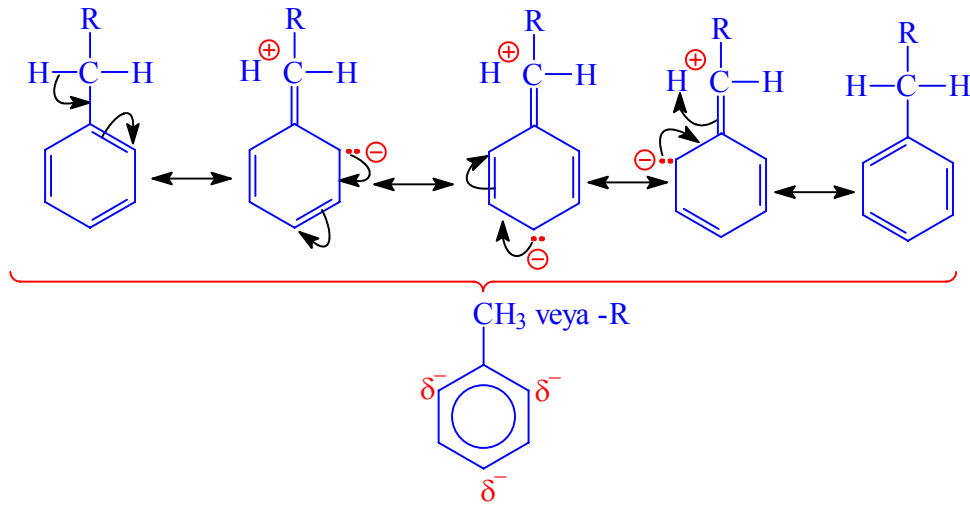
Buraya kadar incelenen örnek sübstitüsyon reaksiyonlarından, aromatik halkaya bağlı her grubun, kendinden sonra gelen grubu ya *orto* ve *para* konumlarına ya da *meta* konumuna yönlendirdiği ve aynı zamanda, bu yönlendirmenin aromatik halkaya bağlanacak grubun türüne hemen hemen hiç bağlı olmadığı söylenebilir. Tablo 1.2 de yer alan fakat burada örnek olarak incelenmeyen diğer gruplardan da aynı deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Burada cevaplanması gereken soru, aromatik halkaya bağlı grubun hangi özellik ya da özelliklerinin yönlendirmeyi etkiler sorusudur. Bu soru iki farklı yaklaşımla cevaplandırılabilir:

1. Bağlı grubun elektronik etkisinin bir sonucu olarak elektrofilin saldıracağı konumun belirlenmesi (Sübstitüentin Elektrofil Yönlendirmesi =SEY).
2. Reaksiyonda elektrofilin aromatik halkaya bağlanmasıyla oluşan  $\sigma$ -kompleksinin kararlılığının incelenmesi (Arenyum İyonunun Kararlılığı=ARİK)).

**Tablo 1.2.** Sübstitüentlerin yönlendirme ve aktifleştirme etkileri

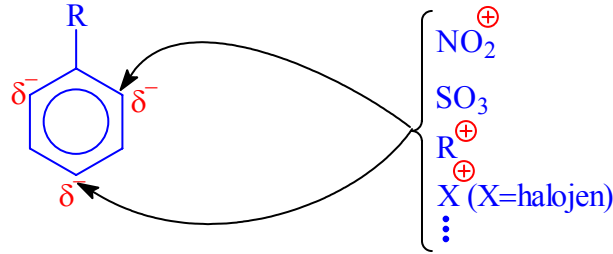
Aromatik Halkaya Bağlı Grup	Adı		
$\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	Amino	o- ve p- yönlendirici	aktifleştirici
$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$	Hidroksi		
$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$	Alkoksi		
$\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H—C}(=\text{O})\text{R}$	Açilamino		
$\text{—R}$	Alkil		
$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—C}(=\text{O})\text{R}$	Açiloksi		
	Fenil		
$\text{—C}(=\text{O})\text{O}^-$	Karboksilat		
$\text{—}\ddot{\text{F}}, \text{—}\ddot{\text{Cl}}, \text{—}\ddot{\text{Br}}, \text{—}\ddot{\text{I}}$	Halojenler	m- yönlendirici	deaktifleştirici
$\text{—C}(=\text{O})\text{OH}, \text{—C}(=\text{O})\text{NH}_2, \text{—C}(=\text{O})\text{OR}$	karboksi, karboksiamido, karboalkoksi		
$\text{—C}(=\text{O})\text{R}$	Açıl		
$\text{—SO}_3\text{H}$	sülfonik asit		
$\text{—CN}$	Siyano		
$\text{—NO}_2$	Nitro		
$\text{—}\text{NH}_3^+, \text{—}\text{NR}_3^+$	Amonyum		

SEY'e göre metil grubunun hangi tür yönlendirici olduğunu belirlemek için daha önce incelenen *hiperkonjugasyon* tekrar göz önünde tutulmalıdır. Daha önce ifade edildiği gibi, metil grubu ve diğer alkil grupları *hiperkonjugasyonla*  $\sigma$ -bağ elektronlarını aromatik halkanın  $\pi$ -sistemine sunar ve aromatik halkanın *orto* ve *para* konumları elektronca daha zengin hale gelir. Elektron bakımından fakir olan elektrofil doğal olarak elektronca zengin konumları tercih edeceğinden elektrofil, alkilben-



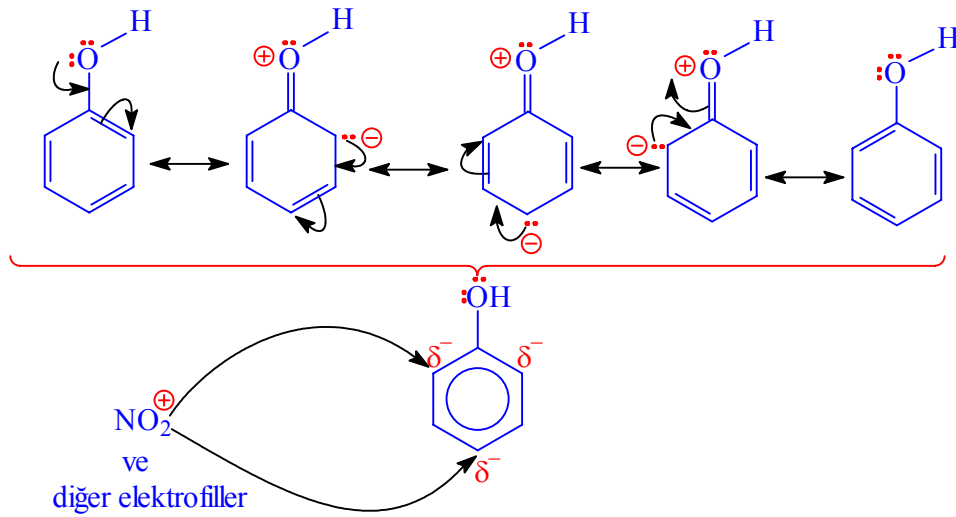
zenlerin *orto* ve *para*-konumlarına saldırırlar. Aşağıda gösterildiği gibi,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{R}^+$ ,  $\text{X}^+$ , ve Tablo 1.2 de yer alan diğer elektrofillerin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında saldıracakları yer *orto* ve *para* konumları olduğundan, süstitüsyon ürünleri olarak, büyük bir oranda *o*- ve *p*-disüstitüe benzenler meydana gelirken *m*-disüstitüe benzen ya hiç oluşmayacak ya da çok az oranda meydana gelecektir.





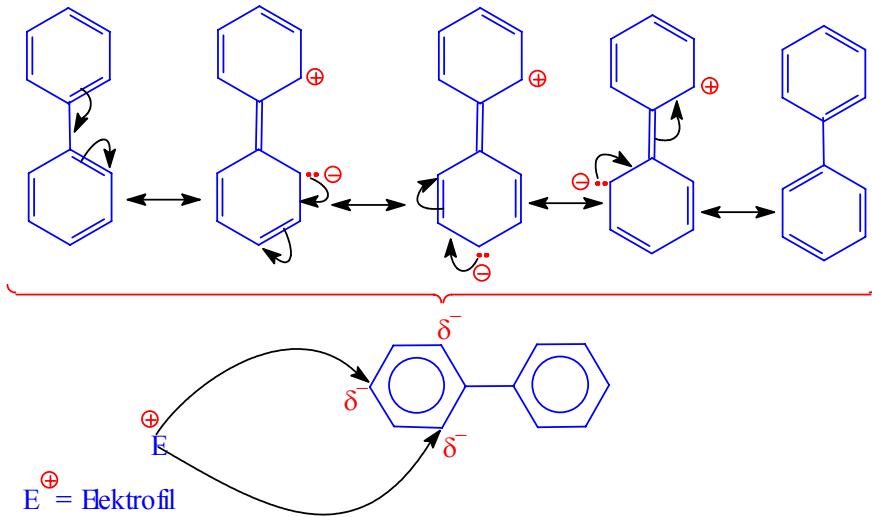
**Problem 1.9.** Tablo 1.2 den faydalanarak, aşırı miktarda etilbenzenin  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde metilklorürle etkileştirilmesiyle oluşacak ürün veya ürünleri yazınız.

*Orto* ve *para* yönlendirici gruplar incelendiğinde alkil ve aril grupları hariç diğer süstitüentlerin tümü ortaklaşmamış elektron taşırlar. Aromatik halkaya bağlı atomlar üzerinde bulunan bu elektronlar, süstitüe grubun tek bağ etrafında dönmesi sonucu aromatik halka  $\pi$ -sistemine paralel yönelerek rezonansa katılabilirler. Bu şekilde gerçekleşen rezonans sonucu, alkil benzenlerde olduğu gibi, aromatik halkanın *orto* ve *para* konumları elektronca zengin hale gelir ki böyle bir halka ile reaksiyona girecek olan elektrofil bu konumları tercih eder. Fenolün nitrolanması reaksiyonunda  $\text{NO}_2^+$  grubunun neden *orto* ve *para* konumlarını tercih ettiğini aşağıda verilen rezonans sınır formülleri açık bir şekilde ortaya koyar.

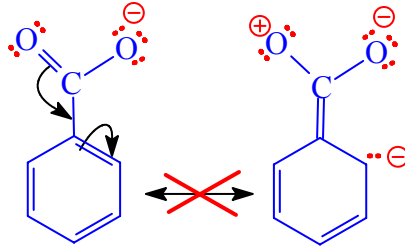


**Problem 1.10.** Anisol (metoksi benzen), asetanilit (fenilasetat), brombenzen, N-metilanilin (fenilmetil amin) ve difenil eter bileşiklerinin rezonans sınır formüllerini yazarak metoksi, asetilamino, brom, metilamino ve fenoksi gruplarının hangi tür yönlendirici olduklarını belirleyiniz.

Fenil grubu ve diğer aromatik gruplar da aromatik halkaya bağlanacak yeni grubu *orto* ve *para* konumlarına yönlendirir. Bu grupların yönlendirme etkileri sahip oldukları  $\pi$ -elektronlarını bağlı oldukları halkaya sunarak rezonansa katılmalarının bir sonucudur.

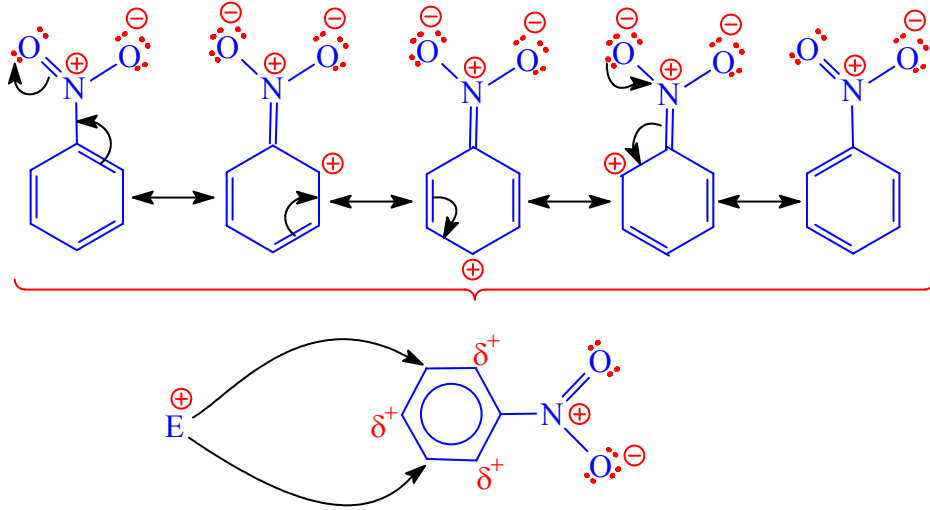


Bu yaklaşımla karboksilat gruplarının,  $-\text{COO}^-$ , *orto* ve *para* yönlendirme etkilerini izah etmek mümkün görünmemektedir. Çünkü karboksilat grubunun halkaya sunabileceği elektron yoktur. Halka ile rezonansa katılamıyorsa aromatik halkanın *orto* ve *para* konumlarında yük ayrımı olan rezonans sınır formülleri yazmak mümkün değildir. Bu sebeple yönlendirme etkilerini izahında dikkate alınan SEY karboksilat grubunun yönlendirme etkisini izah için yetersiz kalır. İleride ARİK ile karboksilat



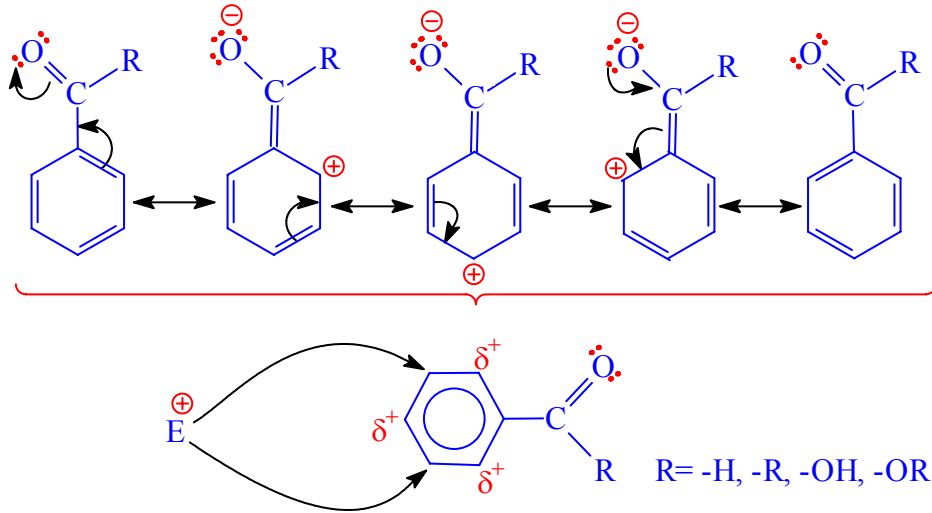
grubunun yönlendirme etkisinin neden *orto* ve *para* olduğu izah edilecektir.

Aromatik halkaya bağlı nitro grubuna ait *p* orbitalleri aromatik halka ile aynı düzlemde yer aldığından  $\pi$ -sistemiyle rezonansa katılır. Nitro grubunun rezonansı halkadan elektron çekerek gerçekleştiğinden, aromatik halkanın *orto* ve *para* konumlarında elektron eksikliği meydana getirir. Elektronu ihtiyaç duyan elektrofil böyle bir halkanın *orto* ve *para* konumlarını değil, elektronca daha zengin olan *meta* konumunu tercih eder ve nitro grubu 2. sınıf yönlendirici olur.

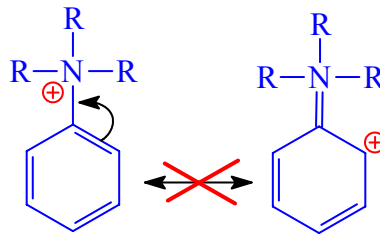


$\text{-C=O}$  grubu taşıyan aldehit, keton, ester ve asitlerde oksijen atomu karbondan daha elektronegatif olduğundan elektronları çekerek aynı düzlemde bulunan aromatik halka ile rezonansa girer. Benzer rezonans  $\text{-C}\equiv\text{N}$  ve  $\text{-SO}_3\text{H}$  grubundaki  $\text{S=O}$  bağında da görülür.  $\text{-NO}_2$  grubunda

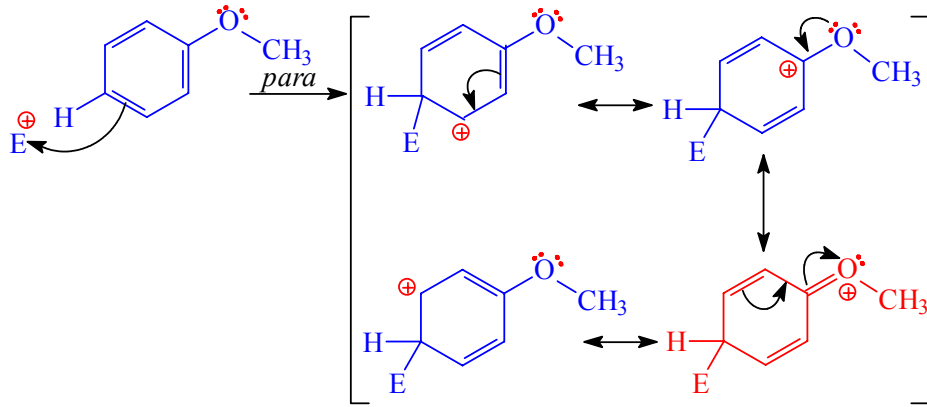
olduğu gibi elektrofil,  $-C=O$ ,  $-C\equiv N$  ve  $-S=O$  gruplarının  $\pi$ -sistemiyle rezonansı sonucu *orto* ve *para* konumları pozitifleşen aromatik halkanın *meta* konumuna saldırır ve süstitüsyon bu merkezde meydana gelir.



$-NR_3^+$  ve  $-NH_3^+$  gruplarında azot atomu dört bağ yaptığından aromatik halkanın  $\pi$ -elektronlarını çekerek beşinci bağ yapamaz.  $-CF_3$  grubunda ise rezonansa katılacak ortaklanılmamış elektron yoktur. Dolayısıyla nitro, karbonil ve  $\pi$ -bağına sahip diğer *meta* yönlendirici gruplar için yazılan rezonans sınır formülleri bu gruplar için yazılamaz. Yani, SEY dikkate alınarak bu grupların *meta* yönlendirici grup olduklarını göstermek mümkün değildir. Bu grupların neden *meta* yönlendiriciler oldukları ileride ARİK yaklaşımıyla izah edilecektir.

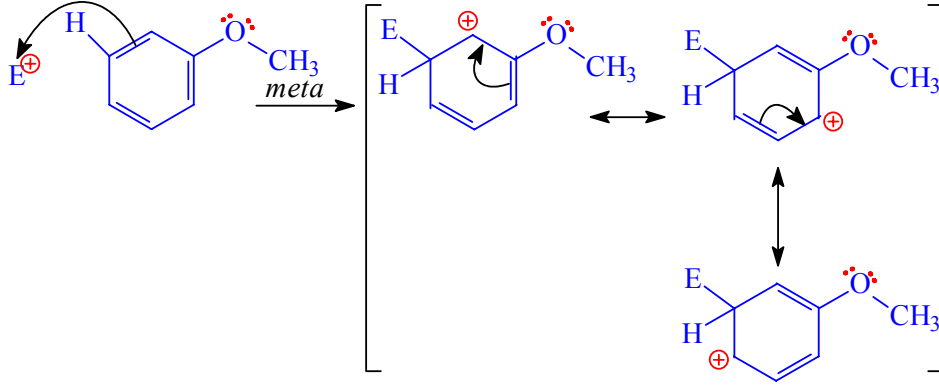


$\sigma$ -kompleksinin kararlılığını dikkate alarak aromatik halkaya bağlı grupların yönlendirme etkilerinin belirlenmesine örnek olması bakımından anisol (metoksibenzen) incelenebilir. Elektrofilin *para* konumuna saldırmasıyla oluşan karbokatyon ( $\sigma$ -kompleksi) araürünün rezonans yapıları yazılacak olursa dört rezonans sınır yapının yazılabileceği görülür.



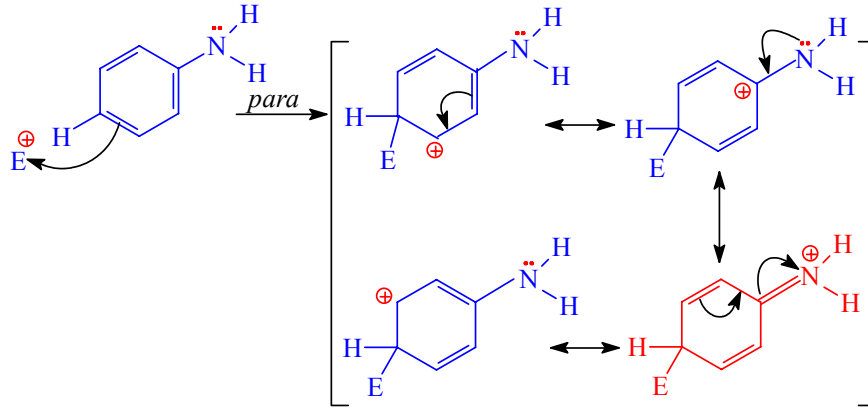
Üçüncü rezonans sınır yapı oksijen atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektronların  $\sigma$ -kompleksiyle (arenyum iyonu, karbokatyon) paylaşıldığını göstermektedir. Yazılan rezonans sınır yapıları içinde en kararlı yapı bu yapıdır çünkü, diğer sınır yapılarından daha fazla bağ içerir ve her atom oktetini tamamlamıştır. Elektrofil *orto* konumuna saldırırsa da aynı rezonans sınır yapıları meydana gelir.

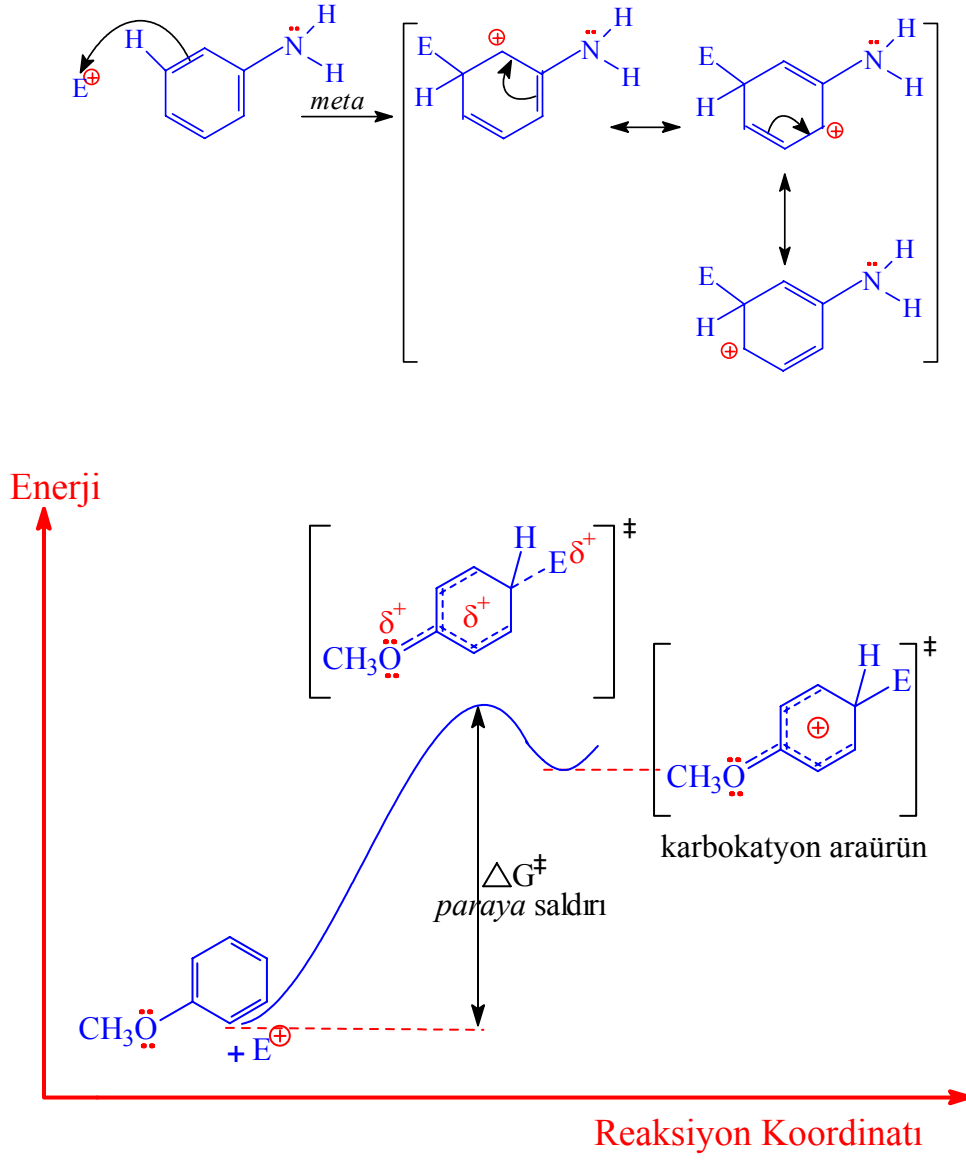
Eğer elektrofil anisolün *meta* konumuyla reaksiyona girecek olursa oluşan  $\sigma$ -kompleksi için üç rezonans sınır formülü yazılabilir. Elektrofilin *para* konumuna saldırmasıyla oluşan  $\sigma$ -kompleksinin rezonans sınır yapılarından daha az sayıda rezonans yapısı yazılabilmesi ve özellikle yükün  $-OCH_3$  grubu üzerine dağılamaması bu yapının kararlılığını azaltır. Reaksiyonlar daima daha kararlı yapıları oluşturmak üzere gerçekleştiğinden elektrofil *orto* ve *para* konumlarına saldırır. Yani metoksi grubu *orto*, *para* yönlendiricisidir.



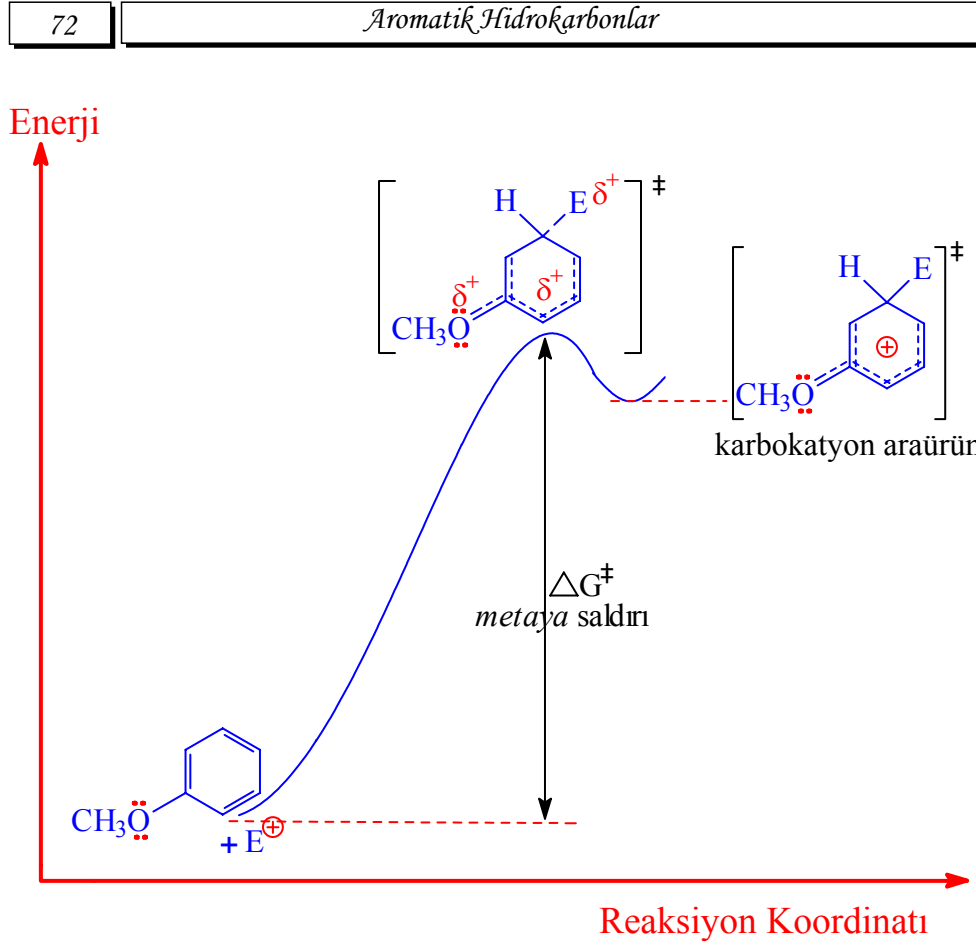
Özet olarak, metoksi grubunda olduğu gibi, süstitüent aromatik halkaya bağlı atomunda ortaklaşılmamış elektron çifti taşıyorsa bu elektron çiftlerini aromatik halkayla paylaşarak oluşan karbokatyon araürünü kararlı hale getirdiğinden, aromatik süstitüsyon *orto*, *para* konumlarında meydana gelir. Şekil 1.15 ve Şekil 1.16 anisoldeki reaksiyonların enerji diyagramlarını göstermektedir.

Aynı rezonans amino grubunun korunduğu reaksiyonlarda anilin de de görülür.





**Şekil 1.15.** Anisolün *para* konumunda meydana gelen elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonunda reaksiyon koordinatı-enerji profili

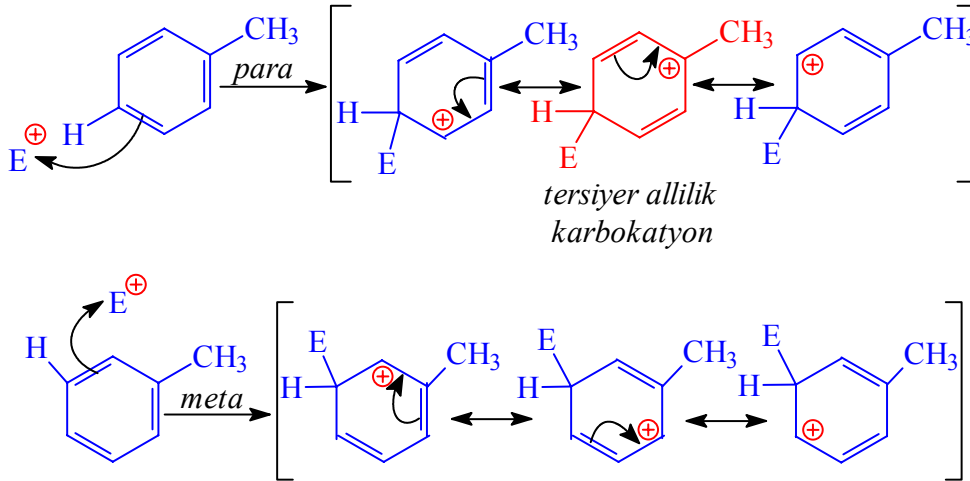


**Şekil 1.16.** Anisolün *meta* konumunda meydana gelen elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonunda reaksiyon koordinatı-enerji profili

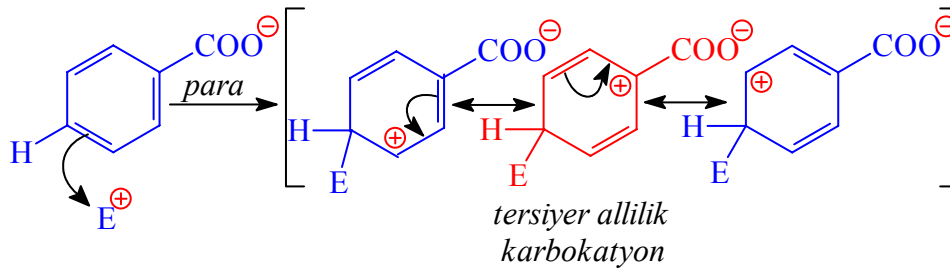
Bir elektrofilin alkil benzen olarak tolüen ile reaksiyonu incelenirse, metil grubu ortaklaşmamış elektron çiftine sahip olmadığından yukarıda verilen genellenin dışında kalacağı düşünülebilir fakat bu grupların yönlendirme etkilerinin izahı benzerdir. Elektrofilin *orto* ya da *para* konumlarına saldırması neticesinde oluşan karbokatyon araürünün rezonans sınır yapıları dikkate alındığında, bu rezonans sınır yapılarından birinin *tersiyer allilik karbokatyon* olduğu görülür. Eğer elektrofil *meta* konumuna saldırarak olursa meydana gelen karbokatyon *sekonder allilik karbokatyon* olur. Reaksiyonda oluşacak karbokatyon en karalı karbokatyon olacağına göre, aromatik halkada alkil grubunun bulunması *tersiyer allilik katyonun*

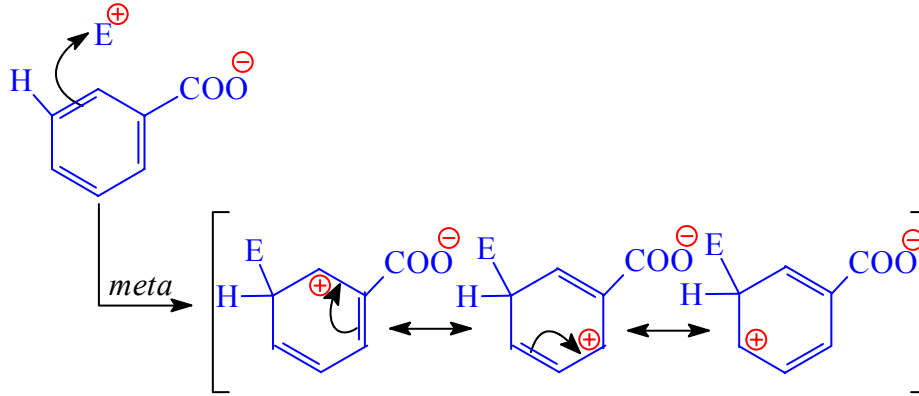


oluşmasına imkan tanır ve alkil grupları aromatik halkaya bağlanacak olan elektrofil *orto*, *para* konumlarına yönlendirir.

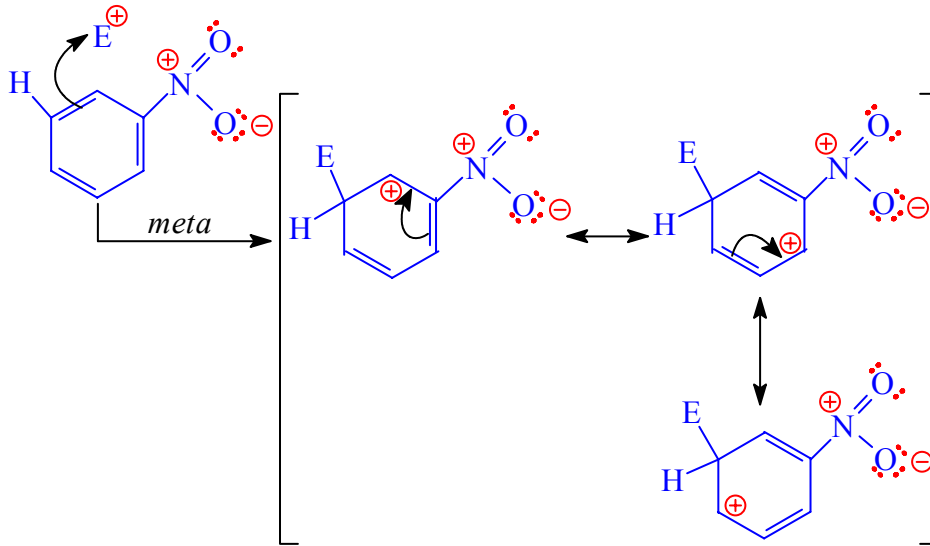


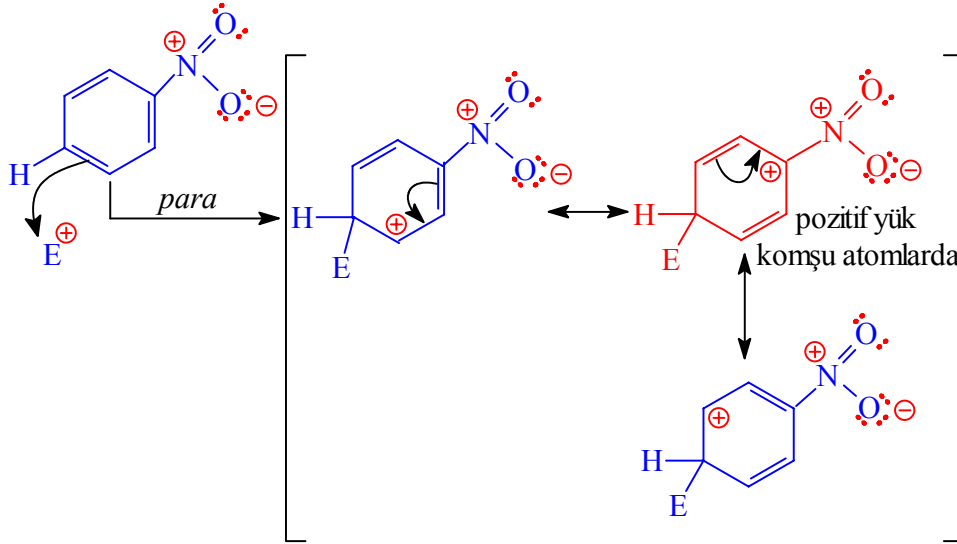
SEY yaklaşımıyla yönlendirme etkisi tayin edilemeyen karboksilat iyonunun yönlendirme etkisi *kararlı karbokatyon araürün yaklaşımı* ile (ARİK yaklaşımı) izah edilebilir. Bir elektrofilin fenil karboksilat iyonunda *orto* ya da *para* konumlarına saldırması, alkil benzenlerde elektrofilin *orto* ya da *para* konumlarına saldırmasında olduğu gibi *tersiyer allilik karbokatyon* oluşumuna sebep olurken, elektrofilin *meta* konumuna saldırması halinde *sekonder allilik karbokatyon* meydana gelir. Reaksiyonda oluşacak karbokatyon en kararlı karbokatyon olacağından, aromatik halkada karboksilat grubunun bulunması *tersiyer allilik katyonun* oluşmasına imkan tanır ve karboksilat grubu aromatik halkaya bağlanacak olan elektrofil *orto*, *para* konumlarına yönlendirir.





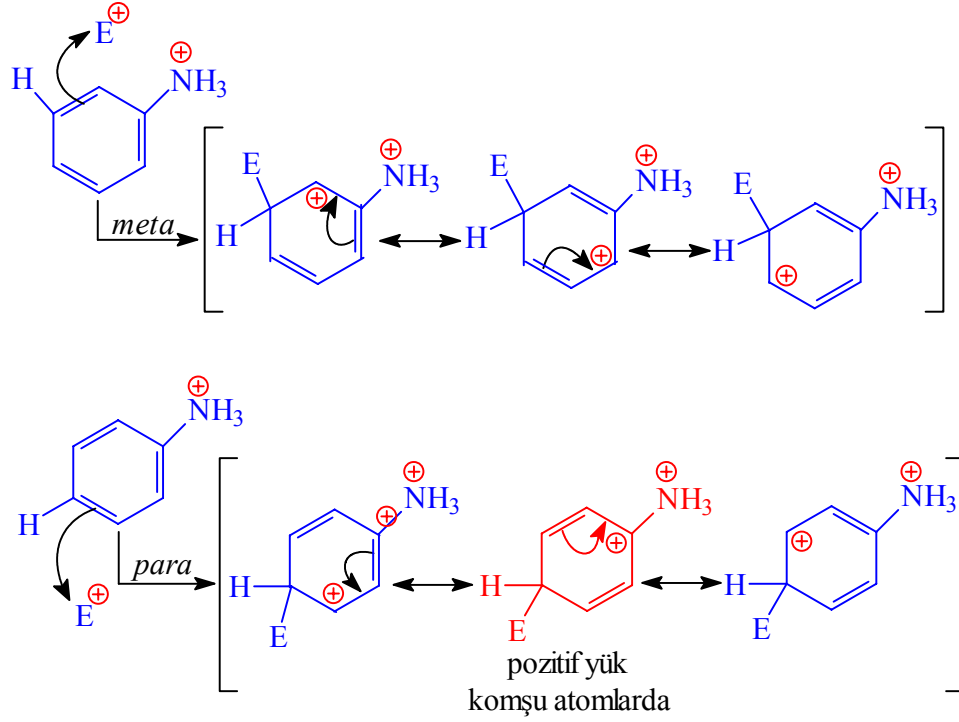
Tüm *meta* yönlendirici gruplar, aromatik halkaya bağlandıkları atom üzerinde ortaklanılmamış elektron çifti taşımayan elektronegatif gruplardır. Bu grupların yönlendirme etkileri, bir elektrofilin nitrobenzenin *meta* ve *para* konumlarına saldırmasıyla oluşan karbokatyon araürünlerin kararlılıklarının karşılaştırılması ile açıklanabilir. Elektrofil nitrobenzenin *orto*-, *para*- ya da *meta* konumuna saldırarak olursa her iki durumda da üç rezonans sınır yapısı meydana gelir. Fakat elektrofilin nitrobenzenin *para*



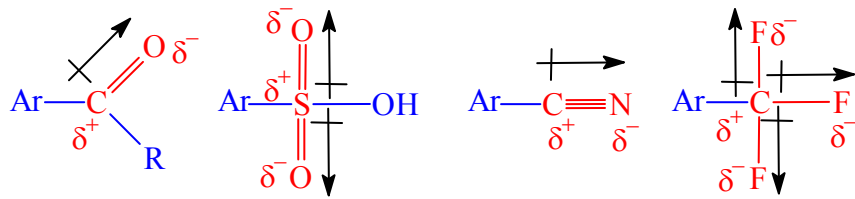


konumuna bağlanmasıyla meydana gelen karbokatyon kararlı değildir. Bu yapıda, komşu atomlar üzerinde yer alan pozitif yükler birbirlerini ittiğinden karbokatyonun enerjisi yükselir ve elektrofilin *meta* konumuna bağlanmasıyla meydana gelen karbokatyona göre oluşma ihtimali azalır. Yani, elektrofilin *para* konumuna saldırmasıyla oluşan karbokatyon *meta* konumuna saldırmasıyla oluşan karbokatyona göre daha kararsız olduğundan oluşması çok daha zordur. Sonuç olarak nitro grubu, elektrofilin *meta* konumuna saldırmasıyla daha kararlı karbokatyonun meydana gelmesine sebep olduğundan *meta* yönlendirici gruptur.

SEY'e göre yönlendirme etkisi tayin edilemeyen  $-NR_3^+$  ve  $-NH_3^+$  iyonlarının yönlendirme etkileri, nitro grubunun yönlendirme etkisinin izahında olduğu gibi, ARİK ile izah edilebilir. Bir elektrofilin anilinyum kationunda *orto*, *para* ya da *meta* konumlarına saldırmasıyla oluşan karbokatyonlar aşağıda gösterildiği gibidir. Elektrofilin *para* konumuna saldırmasıyla oluşan araüründe pozitif yükleri yan yana bulunduran karbokatyon meydana geldiğinden böyle bir reaksiyonun oluşması mümkün değildir. Daha kararlı araürünü veren reaksiyon elektrofilin *meta* konumuna saldırması sonucu olduğundan  $-NR_3^+$  ve  $-NH_3^+$  grupları *meta* yönlendirici gruplardır.



Diğer *meta* yönlendirici gruplar  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_3^+$  ve  $-\text{NR}_3^+$  grupları gibi tam bir pozitif yüke sahip değildir fakat, bu grupların aromatik halkaya bağlandığı atomda kısmi bir pozitif yüke sahiptirler. Bu sebeple  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  ve  $\text{CF}_3$  gruplarının yönlendirme etkilerini belirlerken karbokatyon kararlılıkları aynı düşüncelerden hareketle izah edilir.



### 1.8.2. Alkil Benzenlerin Reaksiyonunda Orto/Para Oranı

Elektrofilik aromatik süstitüsyon rastgele meydana gelseydi, benzen türevi bir bileşiğin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan, aromatik halkaya bir *orto*, *para* yönlendirici grubun bağlı olması halinde *para* ürün *orto* ürünün yarısı oranında meydana gelmesi gerekirdi. Çünkü, benzen türevi bileşiklerde bir *para* konumuna karşılık iki *orto* konumu vardır. Böyle bir ürün dağılımı pratikte çok nadir gözlenir. Deneysel veriler *para* ürün oranının daha büyük olduğuna işaret etmekle beraber her deneyden bu sonuç elde edilemez. Tablo 1.3 de toluenin elektrofilik aromatik süstitüsyonlarda oluşturduğu *orto* ve *para* ürünler ve bunların oranları verilmiştir.

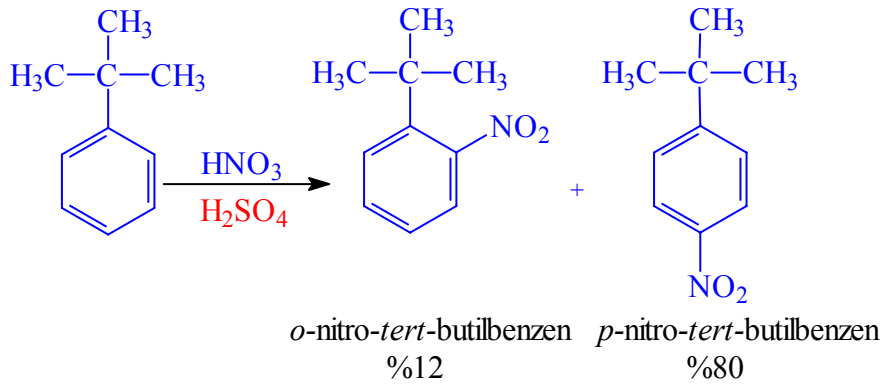
**Tablo 1.3.** Toluenin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları

Reaksiyon	Reaktif	<i>Orto</i> ürün (%)	<i>Para</i> ürün (%)	<i>Orto/Para</i>
Halojenleme	Cl <sub>2</sub> / Fe	75	23	3.261
Halojenleme	Br <sub>2</sub> / Fe	37	63	0.587
Sülfolama	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / SO <sub>3</sub> / 0 °C	43	53	0.811
Sülfolama	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / SO <sub>3</sub> / 50-60 °C	32	62	0.516
Sülfolama	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / SO <sub>3</sub> / 100 °C	13	79	0.165
Nitrolama	HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58	38	1.526
Nitrolama	NO <sub>2</sub> PF <sub>4</sub>	68	30	2.266

Tablo 1.3 ürün dağılımı için bir genelleme yapmanın çok zor olduğunu, ürün dağılımının reaksiyon şartlarından ve elektrofilin yapısından da etkilendiğini göstermektedir. Halojenleme reaksiyonlarından elde edilen verilere göre elektrofil hacminin büyümesiyle, *orto* konumda *van de Waals* itmesi arttığından, *para* ürün oranı artar. Sülfolama reaksiyonlarında ürün dağılımı üzerine sıcaklık önemli derecede etkilidir. Sülfolama reaksiyonlarına sıcaklığın etkisi ayrıntılı bir şekilde Aromatik Sülfonik Asitler Bölümünde incelenecektir. Reaktifin kısmen etkili olduğu nitrolama reaksiyonlarında, nitro grubunun *orto* ve *para* konuma bağlanması için gerekli enerji yaklaşık eşit olmalı ki *orto/para* ürün dağılımı yaklaşık 2 dir. Yani, reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşir ki reaktifin toluenle her karşılaşması nitrolamayla sonuçlanır. Aromatik halkada iki *orto* konumuna

karşılık bir *para* konumu olduğundan *orto/para* ürün dağılımı yaklaşık iki kat olur.

*Tert*-butilbenzenin nitrolanmasından oluşan ürünler reaksiyonda belirtildiği gibi %12 *o*-nitro-*tert*-butilbenzen, %80 *p*-nitro-*tert*-butilbenzen şeklindedir. Bu değerler toluenin nitrolanmasından elde edilen ürünlerin oranıyla karşılaştırıldığında (%38 *orto*, %58 *para*) *tert*-butilbenzenin nitrolanmasında *para* ürün oranının arttığı görülür. Bu artış, metil ve *tert*-butil gruplarının farklı büyüklükte olmalarının bir sonucudur. *Tert*-butil grubu hacimsel büyüklüğü ile elektrofilin *orto* konuma yaklaşmasını engellediğinden (*sterik etki* veya *sterik engel*) elektrofil, sterik engelsiz *para* konumunu tercih eder.

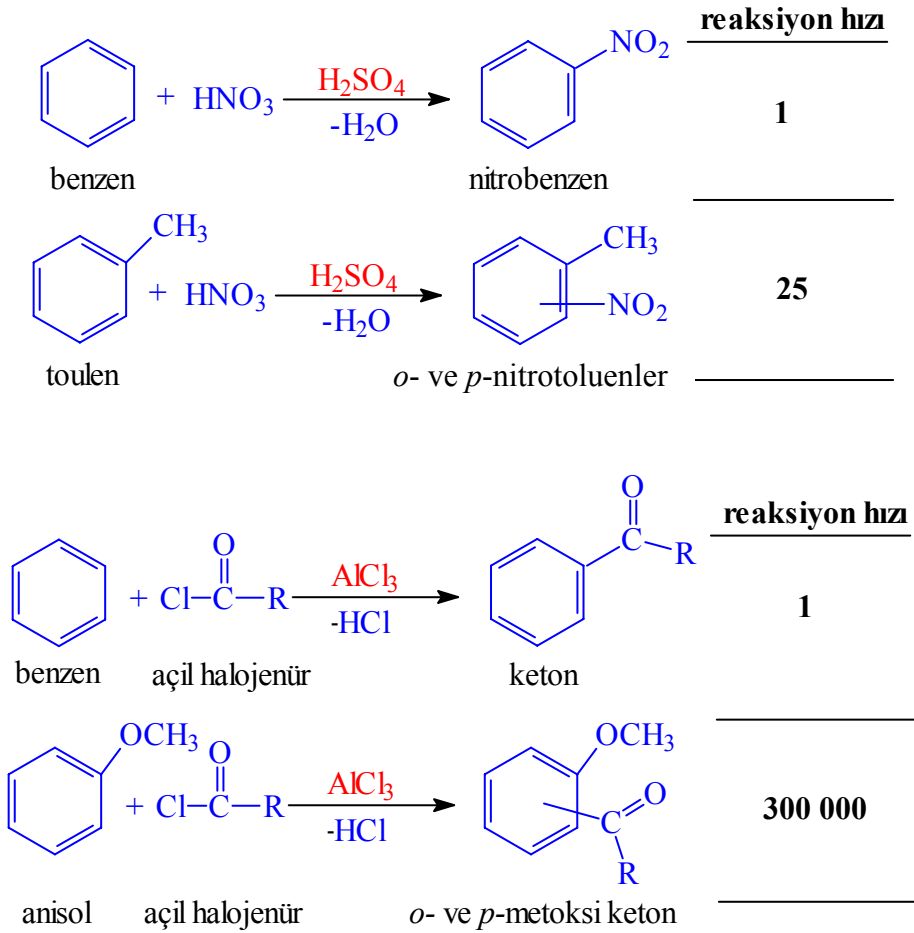


*Orto*, *para* ürün dağılımının 2:1 oranında olmayışının izahı her zaman yukarıdaki kadar kolay değildir. *Orto*, *para* ürün dağılımını etkileyen sebepler çeşit çeşit olup bazı durumlarda bu sebepler tam olarak anlaşılamaz.

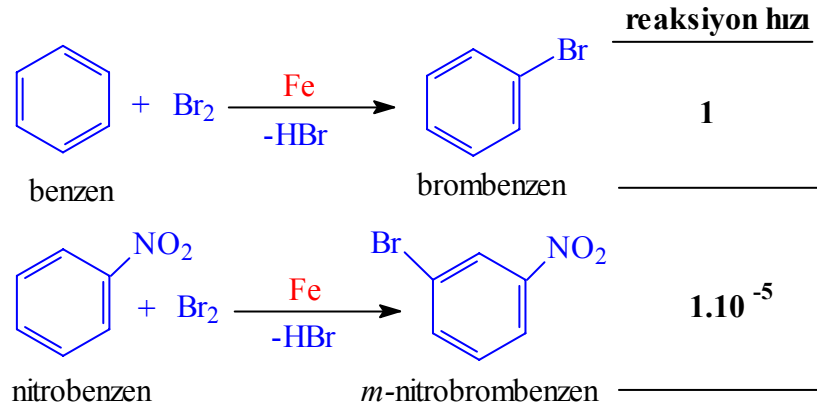
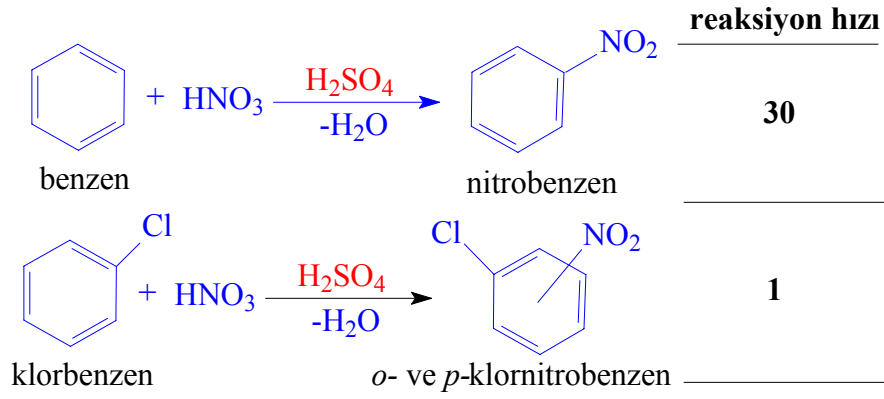
### 1.8.3. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyonda Reaktivite

Aromatik halkaya bağlı bir grup halka reaktivitesini büyük ölçüde etkiler ve elektrofilik aromatik sübstitüsyon ana hidrokarbona göre daha hızlı veya daha yavaş, daha ılımlı veya daha kuvvetli şartlar altında meydana gelir. Eğer bir sübstitüe benzen türevi benzenden daha hızlı reaksiyon veriyorsa, sübstitüe grup *aktifliği artırıcı* (*aktive edici*) bir gruptur.

Örneğin, toluen ve benzenin nitrolanma reaksiyonları incelenirse, toluenin nitrolanmasının 25 kat daha hızlı olduğu görülür. Anisol ve benzenin Friedel-Crafts Açılaması incelendiğinde ise anisolün açılmasının 300 000 kat daha hızlı gerçekleştiği ortaya çıkar. Bu iki örnek toluendeki metil grubu ve anisoldeki metoksi grubunun benzen halkasını daha aktif hale getirdiğini gösterir. Aromatik halkaya bağlı grupların etkisi şüphesiz tüm elektrofilik aromatik süstitüsyonlar için geçerlidir. Yani, metil ve metoksi grupları tüm reaksiyonlarda *aktifliği artırıcı gruplardır*.



Eğer bir süstitüe benzen türevi, benzenden daha yavaş reaksiyon veriyorsa, süstitüe grup *aktifliği azaltıcı (deaktive edici)* bir gruptur. Tanımdan da anlaşılacağı gibi, aromatik halkaya bağlı gruplardan bazıları halkanın aktifliğinin azalmasına sebep olurlar. Örneğin, benzen ve klorbenzenin mono nitrolanma hızlarına bakılacak olursa, benzenin klorbenzenden 30 kat daha hızlı reaksiyon verdiği görülür. Nitrobenzenin bromlanması ise benzenin bromlanmasından  $10^{-5}$  kat daha yavaştır. Yani, halkaya bağlı nitro ve klor süstitüentleri benzen halkasını daha az reaktif yapar, bir başka deyişle deaktive ederler. Bu sebeple klor ve nitro grupları *aktifliği azaltıcı gruplar* olarak tanımlanır.





Elektrofilik aromatik süstitüsyonda halkanın aktifliğinin artırılması ya da azaltılması, süstitüentün elektron verme veya elektron çekme özelliklerine bağlıdır. Elektron veren bir grup aromatik halkanın elektron yoğunluğunu artırır ve halkaya bağlanacak olan elektrofilin saldırmasını kolaylaştırır. Diğer bir yaklaşımla; elektron veren bir grup  $\sigma$ -kompleksine (karbokasyon araürün) kararlılık kazandıracağından oluşumunu kolaylaştırır. Aromatik halkadan elektron çeken bir grup ise halkanın elektron yoğunluğunu azaltacağı için elektrofilin halkaya saldırısı güçleşir. Farklı bir bakış açısıyla, elektron çeken bir grup  $\sigma$ -kompleksinin (karbokasyon araürün) kararlılığını azaltacağından oluşumu güçleşir ve reaksiyon daha yavaş bir şekilde meydana gelir.

Elektrofilik aromatik süstitüsyonda süstitüentlerin aromatik halkaya etkileri Tablo 1.4 de gösterilmiştir.

**Tablo 1.4.** Süstitüentlerin aromatik halkaya etkileri

Süstitüent	Aromatik Halkaya Etkisi
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ , $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ , $-\ddot{\text{O}}\text{H}$	Kuvvetli Aktifleştirici Gruplar
$-\ddot{\text{O}}\text{R}$ , $-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ , $-\ddot{\text{O}}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	Orta Derecede Aktifleştirici Gruplar
$-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ , $-\text{C}_6\text{H}_5$ , $-\text{R}$	Zayıf Aktifleştirici Gruplar
$-\text{NH}_3^+$ , $-\text{NR}_3^+$ , $-\text{NO}_2$ , $-\text{SO}_3\text{H}$	Kuvvetli Deaktifleştirici Gruplar
$-\text{CN}$ , $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ , $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ , $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ , $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	Orta Derecede Deaktifleştirici Gruplar
$-\ddot{\text{F}}:$ , $-\ddot{\text{Cl}}:$ , $-\ddot{\text{Br}}:$ , $-\ddot{\text{I}}:$	Zayıf Deaktifleştirici Gruplar

Tablo 1.4 üç grup altında toplanabilir;

1. *Meta* yönlendirici grupların hepsi aktifliği azaltıcı gruplardır
2. Halojenler hariç, *orto*, *para* yönlendirici gruplar aktifliği artırıcı gruplardır
3. Halojenler aktifliği azaltıcı gruplardır

Aktifliğin artması ve azalması, süstitüentlerin elektron çekme ve vermesinden (itmesinden) kaynaklandığı yukarıda vurgulanmıştı. Öyleyse, elektron çekme ve itme nasıl gerçekleşir sorusunun cevabı aktifliğin nasıl arttığı ve azaldığını anlamaya yardımcı olacaktır. Süstitüentlerin elektron çekme ve itmeleri iki şekilde olabilir:

1. *İnduktif Etki*; Elektronegatiflik farkının bir sonucu olarak  $\sigma$ -bağ elektronlarının itilmesi ve çekilmesi şeklinde gerçekleşen etkilere *İnduktif Etkiler* denir. Bazı atom ya da gruplar *Elektron Çekici İnduktif Etkiye* (-I) sahipken bazıları *Elektron Verici (İtici) İnduktif Etkiye* (+I) sahiptirler. Bir C-X bağında X karbondan daha elektronegatif ise X in induktif etkisi (-I)  $C \rightarrow X$  şeklinde, buna karşın, X karbondan daha az elektronegatif ise X in induktif etkisi (+I)  $C \leftarrow X$  şeklinde gösterilir. Tablo 1.5’de bazı atom ve grupların induktif etkileri verilmiştir.

Tablo 1.5. Bazı süstitüentlerin induktif etkisi

-I Etkili Gruplar ( $=C \rightarrow X$ )	+I Etkili Gruplar ( $=C \leftarrow X$ )
-Halojen ( F > Cl > Br > I )	-S <sup>-</sup> , -O <sup>-</sup> , -NH <sup>-</sup>
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub> , -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NH <sub>2</sub> R <sup>+</sup>	-MgX, -Na, -Li,..
-NO <sub>2</sub> , -NO	-R
-OH, -OR, -OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , -OHR <sup>+</sup>	
>C=O, >C=N-, -C≡N	

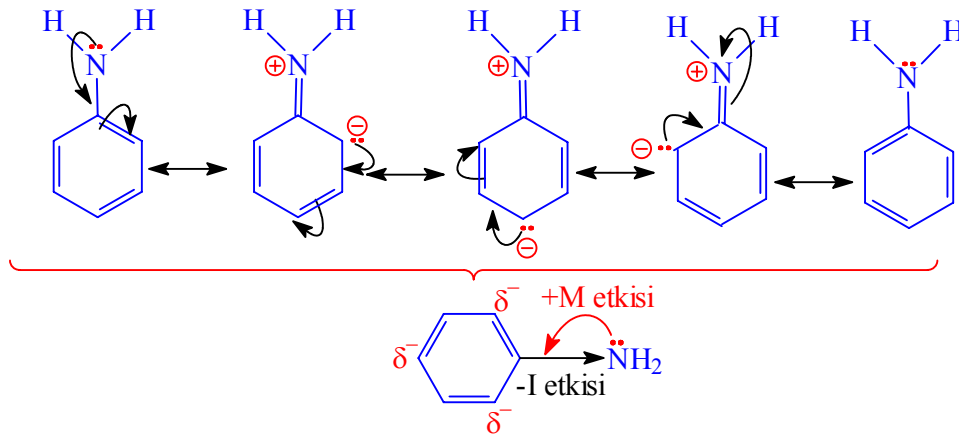
2. *Mezomerik Etki (Rezonans Etkisi)*;  $\pi$  ya da ortaklaşmamış elektronlarının (*n*-elektronları) aromatik halkanın  $\pi$ -sistemiyle rezonansa katılması şeklinde ortaya çıkan etkilere *mezomerik etki* ya da *rezonans etkisi* denir. Ortaklaşmamış elektronların halkaya sunulmasıyla elektrofilik süstitüsyonda meydana gelen  $\sigma$ -kompleksini kararlı kılan

mezomerik etki  $+M$  etkisi, halkadan elektron çekilerek süstitüsyonda meydana gelen  $\sigma$ -kompleksinin kararlılığını azaltan mezomerik etki ise  $-M$  etkisi olarak tanımlanır. Tablo 1.6'da bazı atom ve grupların mezomerik etkileri verilmiştir.

**Tablo 1.6.** Bazı süstitüentlerin mezomerik etkisi

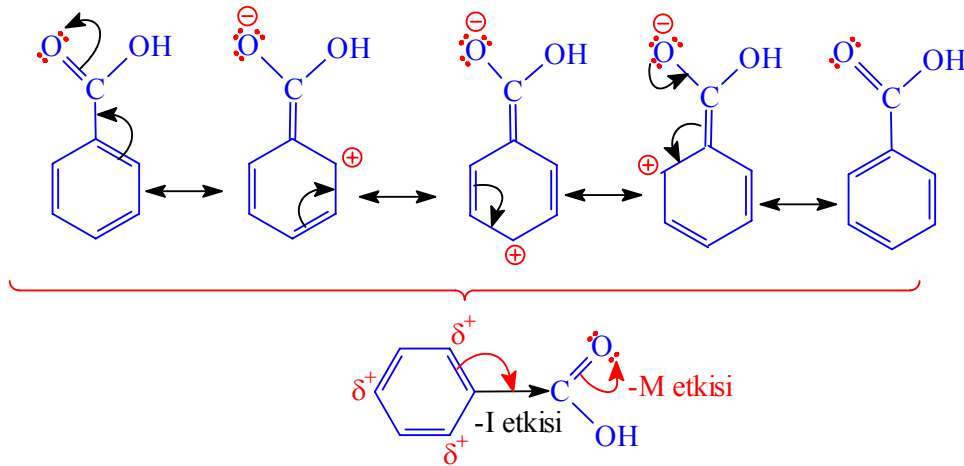
$-M$ Etkili Gruplar ( $\text{=C-X}$ )	$+M$ Etkili Gruplar ( $\text{=C-X}$ )
$-\text{NO}_2$ , $-\text{NO}$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $>\text{C=O}$ , $>\text{C=N-}$ , $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{C}\equiv\text{C-}$ , $-\text{N}\equiv\text{N}^+$	$-\text{Halojen}$ ( $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ) $-\text{NH}_2$ , $-\text{NHR}$ , $-\text{NR}_2$ $-\text{OH}$ , $-\text{OR}$ , $-\text{S}^-$ , $-\text{O}^-$ , $-\text{NH}^-$ $-\text{R}$

Anilin için yazılabilecek rezonans sınır formülleri aşağıda verilmiştir.  $-\text{NH}_2$  grubu halkaya elektron vererek rezonansa katıldığı için mezomerik etkisi  $+M$  dir.  $-\text{NH}_2$  grubu halkanın her konumunun elektron yoğunluğunu artırır fakat *orto* ve *para* konumlarının aktivitesini daha çok artırır ve netice olarak, yukarıda grupların yönlendirme etkileri kısmında izah edildiği gibi, elektrofillerin bu pozisyonlara yönelmesini sağlar.



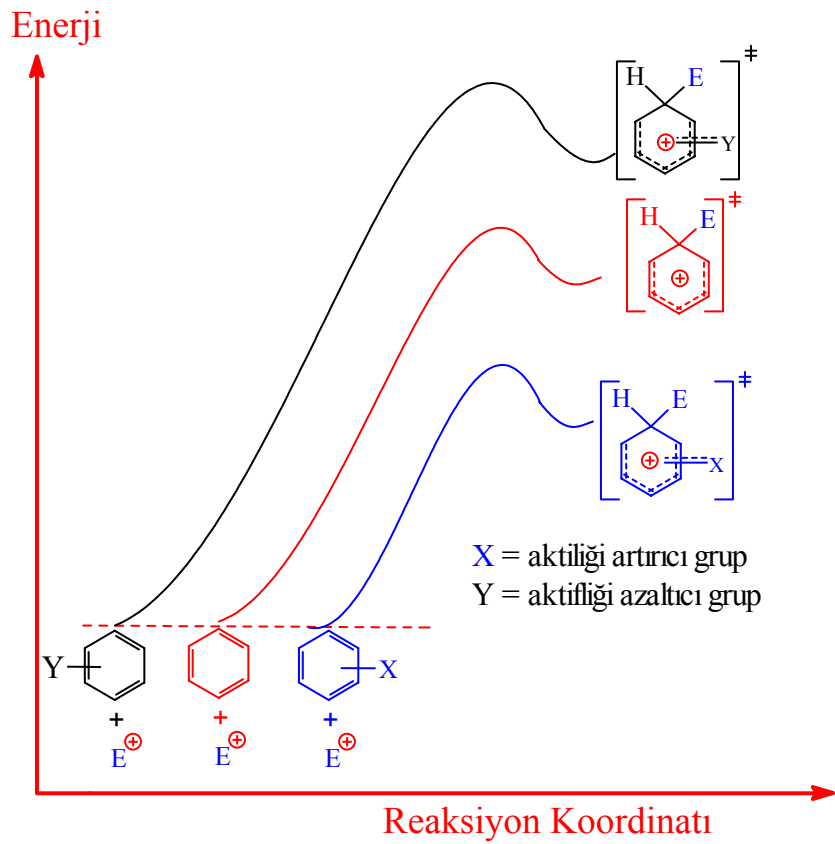
Dolayısıyla, aktifliği artıran etki ne ise yönlendirmeyi sağlayan etki de odur denilebilir.  $-\text{NH}_2$  grubunda C-N bağ elektronları, azot atomunun daha elektronegatif olması sebebiyle, azot atomuna doğru çekilmektedir.  $-\text{NH}_2$  grubunun bu özelliği dikkate alındığında, induktif etkisinin  $-I$  olduğu ve halka reaktivitesini azaltıcı bir etki gösterdiği ortaya çıkar.  $-\text{NH}_2$  grubunda olduğu gibi,  $-\text{OH}$  ve halojenler için de induktif ( $-I$  etkisi) ve mezomerik ( $+M$  etkisi) etkiler birbirine zıttır.  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  grupları ile bunların türevlerinin mezomerik etkisi ( $+M$  etkisi) induktif etkisinden ( $-I$  etkisi) çok daha etkili ve önemli olduğu için, bu gruplar elektrofilik aromatik süstitüsyonda halka reaktivitesini artırırlar. Halojenlerde ise induktif etki ( $-I$  etkisi) mezomerik etkiden ( $+M$  etkisi) daha etkin olduğu için bu atomlar halka reaktivitesini azaltırlar.

Halojenler hariç aromatik halkanın aktifliğini azaltan gruplarda, süstitüenti halkaya bağlayan atomlar karbon atomundan daha elektronegatif olduğu için induktif ( $-I$  etkisi) ve mezomerik ( $-M$  etkisi) etkiler paraleldir. Paralel olan bu etkilerle aromatik halkanın aktifliğinin azalması, elektrofilik süstitüsyonda meydana gelen  $\sigma$ -kompleksinin oluşmasını zorlaştırır ve reaksiyonların çok daha yavaş ve kuvvetli şartlarda gerçekleşmesine sebep olurlar.



Aynı elektrofilin oluşturduğu  $\sigma$ -komplekslerinin kararlılıklarının benzen halkasında bulunan süstitüentlerin elektronik etkilerine göre

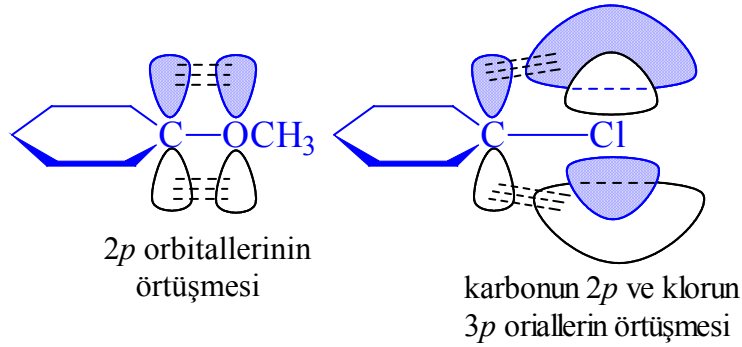
karşılaştırılması Şekil 1.17 de gösterilmiştir. Şekilden kolayca görülebileceği gibi, elektron çekici gruplar benzene göre daha yüksek enerjili araürün meydana getirdiklerinden benzene göre daha yavaş ve daha güç şartlarda reaksiyon verirler. Halkada elektron verici grupların bulunması halinde ise daha düşük enerjili araürün meydana geldiğinden, bu bileşiğin reaksiyonu benzene göre daha hızlı ve daha ılımlı şartlarda meydana gelir.



**Şekil 1.17.** Aynı elektrofilin benzen ve sübtitüe benzen halkalarında meydana getirdiği  $\sigma$ -kompleksinin bağıl kararlılıkları

Halojenlerin elektonegatif atom olmaları sebebiyle halkadan elektron çektikleri, ortaklaşmamış elektronlara sahip oldukları için de halkaya elektron verdikleri yukarıda ifade edilmiştir. Konunun iyice anlaşılması

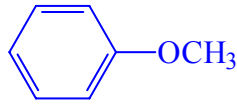
bakımından halojenlerin aromatik halkaya etkilerinin biraz daha irdelenmesinde fayda vardır. Klor grubu ele alındığında, klor ve oksijenin aynı elektronegatifliğe sahip olmasından dolayı benzer induktif etkiye sahip olacakları tahmin edilebilir. Her iki atom da ortaklaşmamış elektronlar taşır fakat oksijene göre klorun elektron çiftlerini halkaya sunması, bu elektron çiftlerinin daha yüksek kuantum numaralı orbitalde ( $3p$  orbitalleri) bulunmasından dolayı, çok daha güçtür. Klorun  $3p$  ve halkadaki karbonun  $2p$  orbitalleri farklı büyüklüklerde olduklarından etkin bir şekilde örtüşmezler (Şekil 1.18). Mezomerik etkinin (rezonans etkinin) temeli bu örtüşmeye dayandığından klorun mezomerik etkisi zayıftır. Klor, zayıf mezomerik (+M) ve kuvvetli induktif (-I) etkilere sahip olduğundan aktiflik azaltıcı bir gruptur. Brom ve iyodun elektronegatiflikleri klordan küçük olduğundan klora göre daha küçük induktif etkiye sahiptirler fakat elektron çiftlerini sırasıyla  $4p$  ve  $5p$  orbitallerinde taşıdıklarından mezomerik etkileri de küçüktür. Bu sebeple bu gruplar da aktiviteyi azaltıcı grupturlar. İkinci periyot elementi olmasından dolayı flor, diğer halojenlere göre en kuvvetli rezonans etki gösterir fakat, en elektronegatif element olması sebebiyle aynı zamanda hepsinden daha büyük induktif etkiye de sahiptir. Bu yüzden flor da aktiflik azaltıcı bir gruptur. Kuvvetli mezomerik etkiden dolayı florbenzen elektrofilik süstitüsyona daha yatkındır.



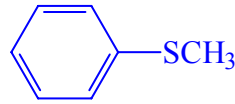
**Şekil 1.18.** Klorbenzen ve anisolde elektron çiftlerinin halkaya sunulması

**Problem 1. 11.** Genel bir elektrofille,  $E^+$ , **a)** klorbenzen; **b)** nitrobenzenin süstitüsyon reaksiyonları ile ilgili reaksiyon koordinatı-enerji profillerini çiziniz.

**Problem 1. 12.** Aynı şartlarda, anisölün nitrolanma reaksiyonunun tiyoanisölünkinden çok hızlıdır. Neden?

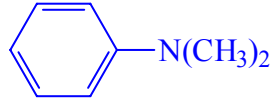


anisöl



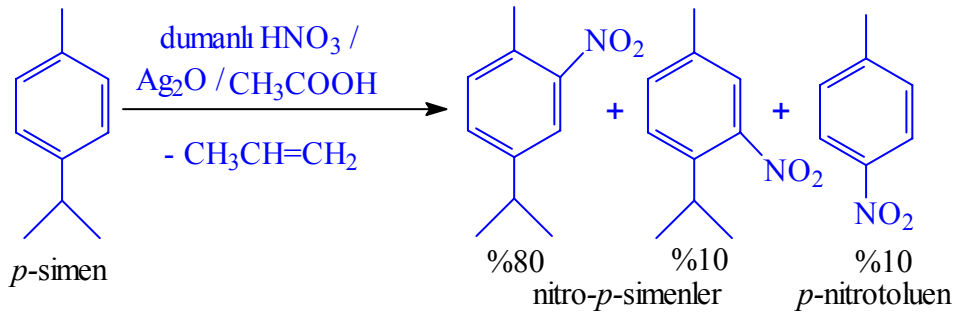
tiyoanisöl

**Problem 1. 13.** Benzenin bromlanması mı yoksa *N,N*-dimetilanilininki mi daha hızlıdır? Açıklayınız.

*N,N*-dimetilanilin

#### 1.8.4. *İpso* Sübstitüsyon

Aromatik halkada sübstitüentin bağlı olduğu karbon *ipso* karbonu olarak adlandırılır. Elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarının büyük bir kısmında ayrılan grup protondur. Ancak bazı reaksiyonlarda az da olsa, bazı hallerde kararlı karbokatyon oluşturabilecek alkil grupları ayrılır ve ayrılan grubun yerine yeni bir sübstitüent geçebilir; buna *ipso sübstitüsyon* veya *ipso etki* denir. Örneğin, *p*-simen asetilnitrat ile nitrolandığında oluşan nitro-*p*-simenler yanında %10 kadar da *p*-nitrotoluen

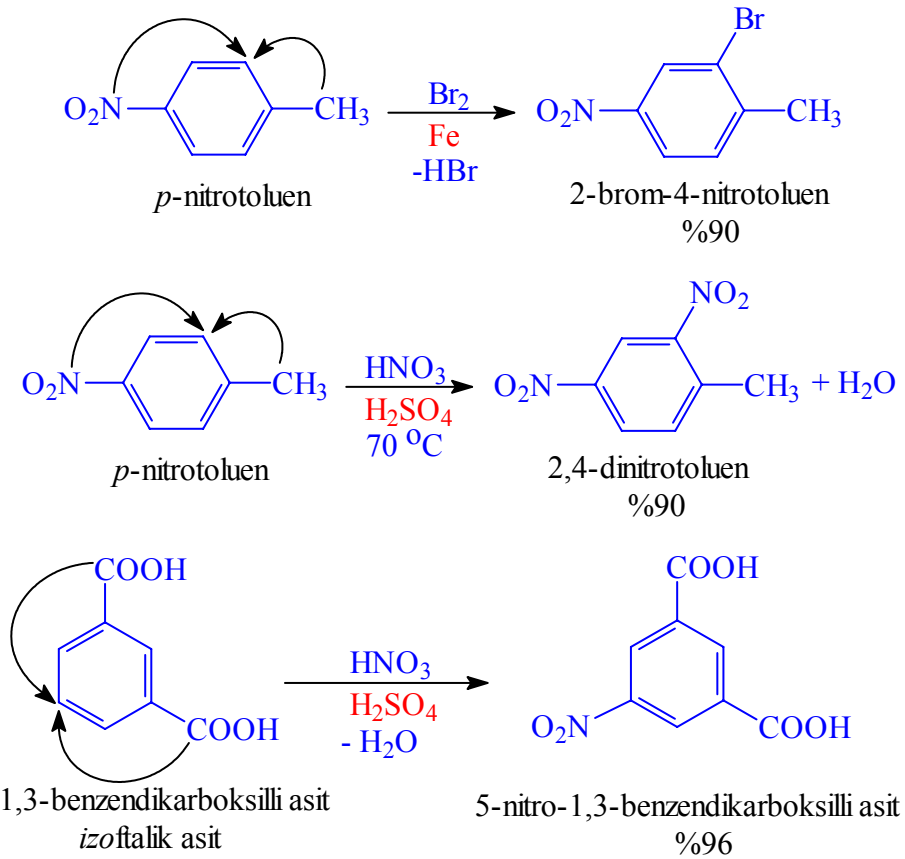


meydana gelir. Propen aromatik halkadan karbokatyon olarak ayrılan *izopropil* kationun proton kaybetmesiyle oluşmuş bir yan üründür. 1-metil-4-*tert*-butilbenzen de nitrolanırsa normal nitrolama ürünleri yanında *ipso süstitüsyon* da meydana gelir.

### 1.8.5. Disüstitübenzenlerde Süstitüsyon

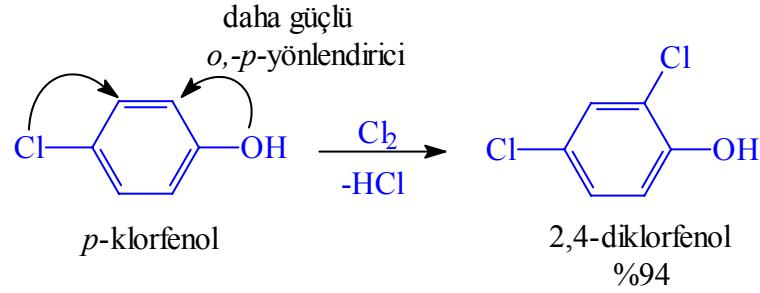
Benzen halkasında iki süstitüent varsa üçüncü süstitüentin bağlanacağı konumla ilgili bazı genellemeler yapmak mümkündür.

1. İki süstitüent gelen grubu aynı konuma gönderiyorsa, bu konum üçüncü grubun gireceği ana pozisyonudur.

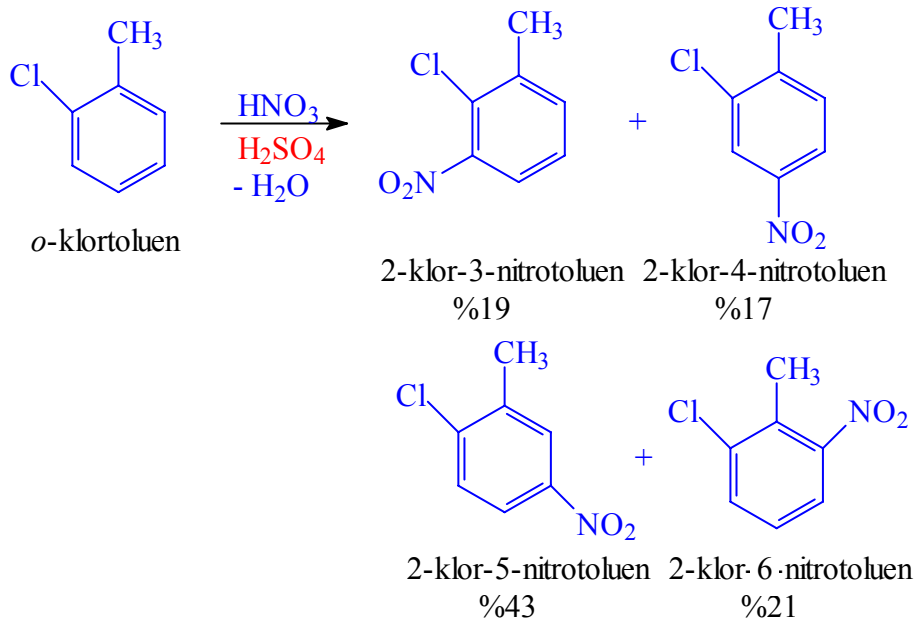
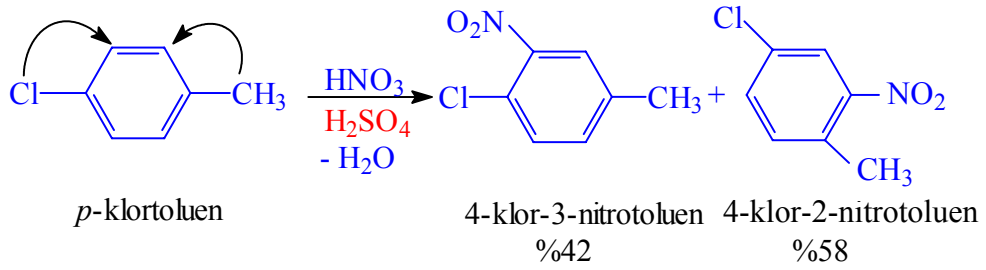




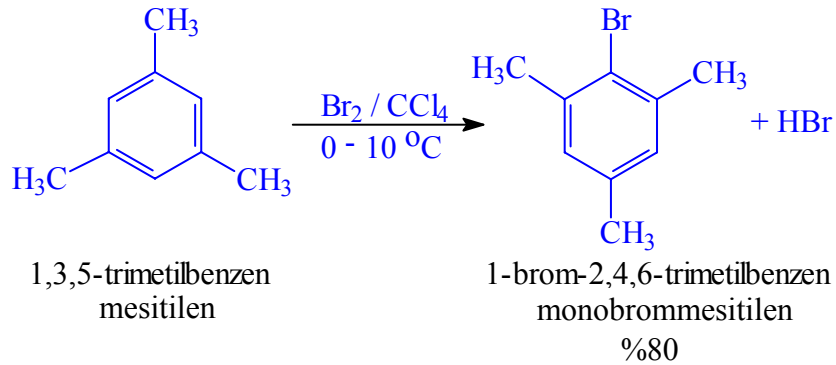
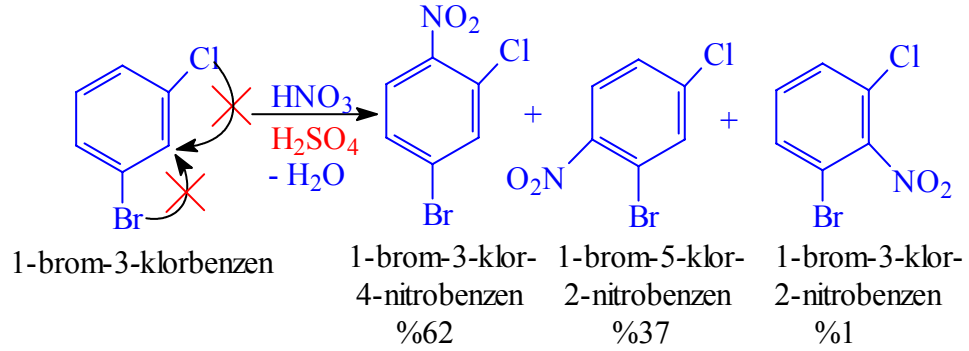
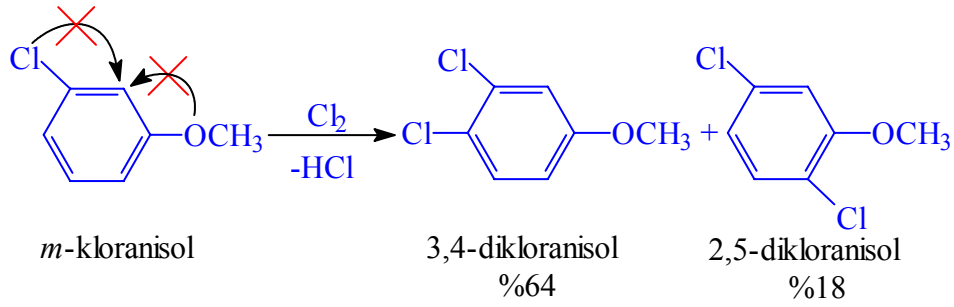
2. İki süstitüent gelen grubu farklı konumlara gönderiyorsa, yönlendirmede etkin olan grup daha güçlü olan gruptur.



Yaklaşık aynı güce sahip iki grup taşıyan bileşikler izomer karışımlarını oluştururlar.

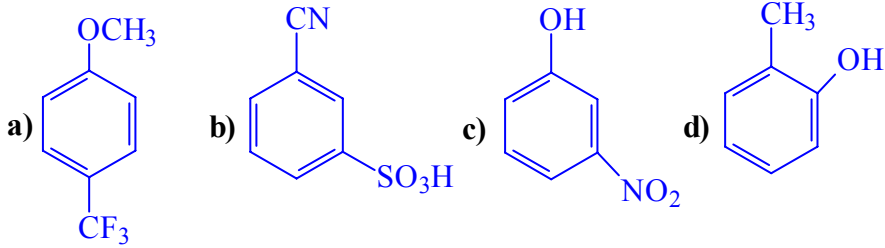


3. Halkadaki iki süstitüent birbirine göre *meta* konumda ise, sterik engelden dolayı, üçüncü grup bu iki grup arasına bağlanamaz. Bu ifade *meta* konumunda bulunan iki grup arasına üçüncü grup girmez şeklinde yorumlanmamalı, üçüncü grup, eğer varsa, daha sterik engelsiz pozisyonları tercih eder şeklinde yorumlanmalıdır. Nitekim mesitilen ılımlı şartlarda bile bromlanabilir.



4. Halkada aktifliği azaltan iki grup varsa üçüncü grubun bağlanacağı yeri tayin etmek zor olabilir.

**Problem 1. 14.** Aşağıda verilen bileşikler nitrolanırsa hangi ürünler meydana gelir?



## 1.9. Aromatik Hidrokarbonların Tanınmaları

### 1.9.1. Kimyasal Yöntemlerle Tanınmaları

Aromatik hidrokarbonlar, alkanlar ve sikloalkanlardan derişik soğuk  $H_2SO_4$  içerisinde çözünmeleriyle ayırt edilebilirler. Bilinmeyen bir bileşik üzerine bir damla formalin (formaldehitin %40 lık çözeltisi) ve derişik  $H_2SO_4$  karışımı damlatıldığında renklenme meydana geliyorsa (toluen ve benzende kırmızı renk oluşur) bilinmeyen numunenin aromatik bileşik olduğunu gösterir.

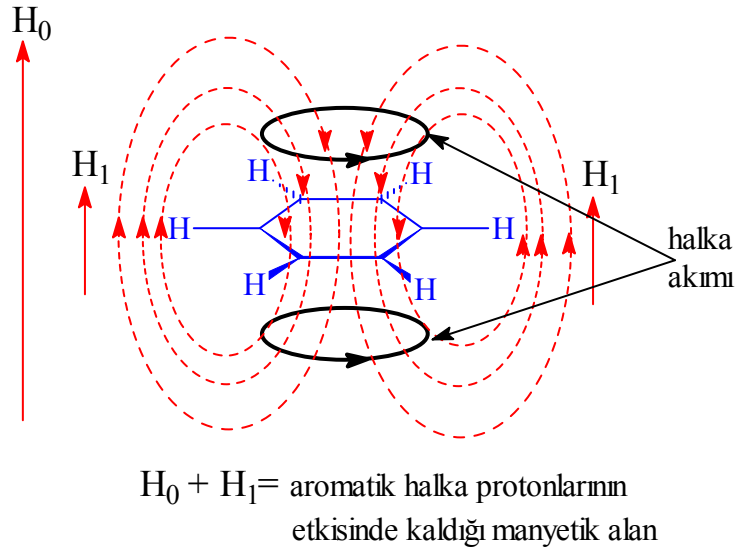
### 1.9.2. Spektroskopik Yöntemlerle Tanınmaları

#### 1.9.2.1. NMR Spektrumları

Aromatik bileşiklerin  $^1H$ -NMR spektrumları karakteristiktir. Benzenin  $^1H$ -NMR spektrumu  $\delta 7.4$  de gözlenen bir singletten ibarettir. Alken protonları ise daha yüksek alanda absorpsiyon yaparlar ve vinilik protonlar  $\delta 5.0$ - $5.7$  bölgesinde rezonansa gelirler. Yani, aromatik protonların kimyasal kayma değerleri alken protonlarına göre 1.5-2 ppm kadar büyüktür.

Bu sebeple, doymamışlık derecesi  $\geq 4$  olan bir bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu 7-8 ppm bölgesinde absorpsiyon gösteriyorsa bu bileşik büyük bir ihtimalle aromatik bir halka taşıyor denilebilir.

Benzenin alkenlerden farklı bir kimyasal kayma değerine sahip olmasının sebebi, aromatiklik kavramını izah ederken geniş bir şekilde ele alınan aromatik halkanın  $\pi$ -sistemidir. Şekil 1.19 da gösterildiği gibi,  $\pi$ -elektronları halkanın altında ve üstünde dairesel yörüngede hareket ederek kuvvetli bir rezonans gösterir. Elektron akımının oluşturduğu elektrik ve buna dik manyetik alandan dolayı aromatik halka protonları daha yüksek manyetik alan etkisi altında kalırlar. Aromatik halkadan dışarıya doğru yönelen protonlar, uygulanan manyetik alan ( $H_0$ ) ve halka akımının oluşturduğu manyetik alan ( $H_1$ ) etkisinde olduğundan alkenlere göre daha aşağı alanda rezonansa gelir. Pek çok kimyacı aromatik halka akımından dolayı kimyasal kaymanın olağanüstü büyümesini aromatik karakterin deneysel bir ispatı olarak kabul eder.

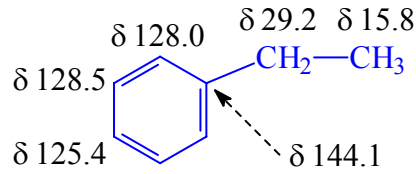


**Şekil 1.19.** Benzendeki aromatik halka akımı ve oluşturduğu manyetik alan.

Süstitüe benzendeki protonlar eşdeğer olmadığından birbirlerini etkilerler. Protonların etkileşme sabitleri Tablo 1.7 de verildiği gibidir. Bu

etkileşmeler sonucu monosüstitüe benzenlerin NMR spektrumları aromatik bölgede oldukça karmaşık bir hal alabilir.

Aromatik bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları incelendiğinde halka karbonlarının çift bağ bölgesinde (110-160 ppm) absorpsiyon yaptıkları görülür. Süstitüe olmamış benzen halkasındaki karbonların kimyasal kayma değeri 128.5 ppm dir. Süstitüe benzenlerde süstitüentin özelliğine bağlı olarak halka karbonları farklı kimyasal kaymalar gösterebilir. Etilbenzenin karbonları  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda aşağıda verilen değerlerde absorpsiyon yapar.

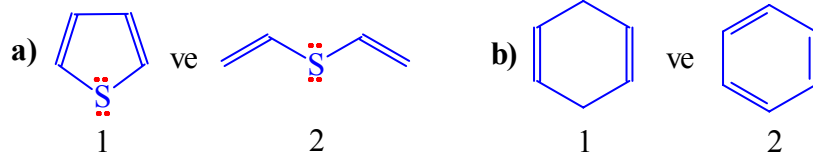


**Tablo 1.7.** Aromatik protonların etkileşme sabitleri

protonlar	etkileşme sabiti (Hz)
	$J_{ortho} = 6-10$
	$J_{meta} = 1-3$
	$J_{para} = 0-1$

Halkadaki kuarterner karbon atomunun kimyasal kayması en büyüktür. Hidrojen taşımayan bu karbon atomu spektrumda en küçük pik olarak kendini gösterir.

**Problem 1. 15.** Aşağıda verilen bileşiklerden hangisi daha düşük alanda absorpsiyon yapar? Açıklayınız.

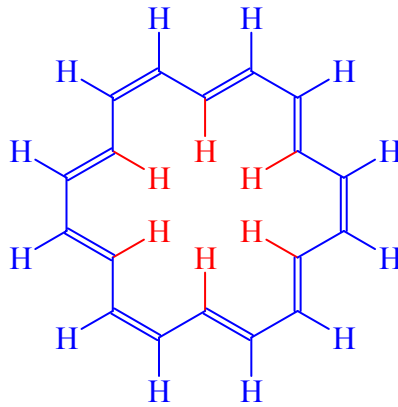


**Problem 1. 16.** Aşağıda verilen izomerleri NMR spektroskopisiyle nasıl farklılaştırırsınız? Açıklayınız.

a) mesitilen ve *p*-etiltoluen b) 1-brom-4-etilbenzen ve 2-brometilbenzen

**Problem 1. 17.** Kapalı formülü  $C_9H_{12}O$  olan bileşğin NMR spektrumu;  $\delta 1.27$  ( $3H, d, J = 7$  Hz);  $\delta 2.26$  ( $3H, s$ );  $\delta 3.76$  ( $1H$ , geniş singlet,  $D_2O$  ile çalkalandıktan sonra kayboluyor);  $\delta 4.60$  ( $1H, q, J = 7$  Hz);  $\delta 6.95, \delta 7.10$  ( $4H$ , dubletler olarak görülür,  $J = 10$  Hz)

**Problem 1. 18. a)** Açık formülü verilen  $C_{12}H_{18}$  bileşiği aromatik midir?



- b)  $C_{12}H_{18}$  bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumu iki grup multipletten ibaret olup bunlardan biri  $\delta 9.28$  diğeri ise  $\delta(-2.99)$  da gözlenir. Son multipet TMS den yaklaşık 3 ppm düşük kimyasal kaymaya sahiptir. Multipletlerin integral değerleri sırasıyla 2:1 şeklindedir. Bu kimyasal kayma farklılığını izah ediniz. (İp ucu= Şekil 1.19 dan faydalanınız).

### 1.9.2.2. IR Spektrumları

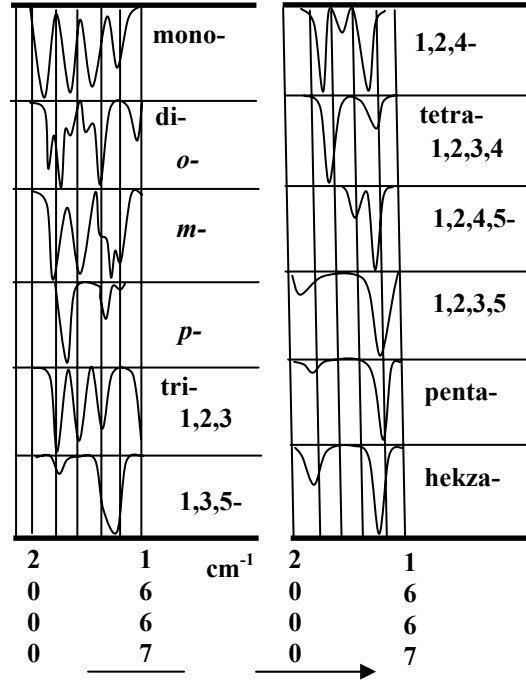
Aromatik bileşiklerde en önemli ve en fazla bilgi veren bandlar düşük frekansta,  $900-675\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen ve halkadaki C-H bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimleri sonucu meydana gelen kuvvetli bandlardır. Düzlem içi eğilme titreşimleri ise  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkar. Halkanın karbon – karbon gerilme titreşimlerinden ibaret olan iskelet titreşimleri  $1600-1585\text{ cm}^{-1}$  ve  $1500-1400\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde absorpsiyon yapar. İskelet titreşim bandları halkadaki süstitüentlerin yapısına bağlı olarak çoğunlukla dubletler şeklinde görülür.

Aromatik C-H gerilme bandları  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkar.

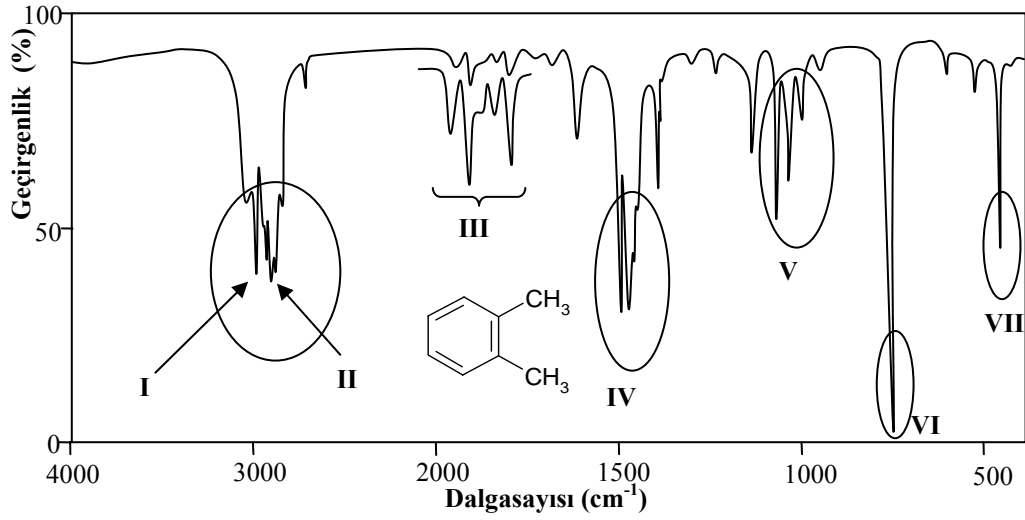
Zayıf kombinasyon ve katlı ton (overtone) bandlarının şekli halkadaki süstitüentlere göre karakteristiktir ( Şekil 1.20 ). Zayıf overtone ve kombinasyon bandları kalın numune diskleri ve konsantre çözeltilerde çok kolay ortaya çıkar. Şekil 1.21 tipik bir benzenoid bileşiğe ait IR spektrumuna örnektir.

Halkada bulunan hidrojen atomlarının aynı fazda düzlem dışı eğilme titreşimleri komşu hidrojen atomlarından kuvvetli bir şekilde etkilenir. Bu sebeple, düzlem dışı eğilme bandlarının absorpsiyonları, halkadaki komşu hidrojen atomları sayısına göre karakteristiktir. Şiddetli olan bu absorpsiyon bandları karışım halinde bulunan izomerlerin bağıl konsantrasyonlarının kantitatif olarak belirlenmesinde de kullanılabilir.

Süstitüe benzenlerin spektrumlarında  $710-675\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen absorpsiyon bandları halkanın düzlem dışı  $=C-H$  eğilme titreşimlerinden ileri gelir. Bazı aromatik bileşiklere ait IR spektrumları Şekil 1.22, 1.23 ve 1.24' de verilmiştir.



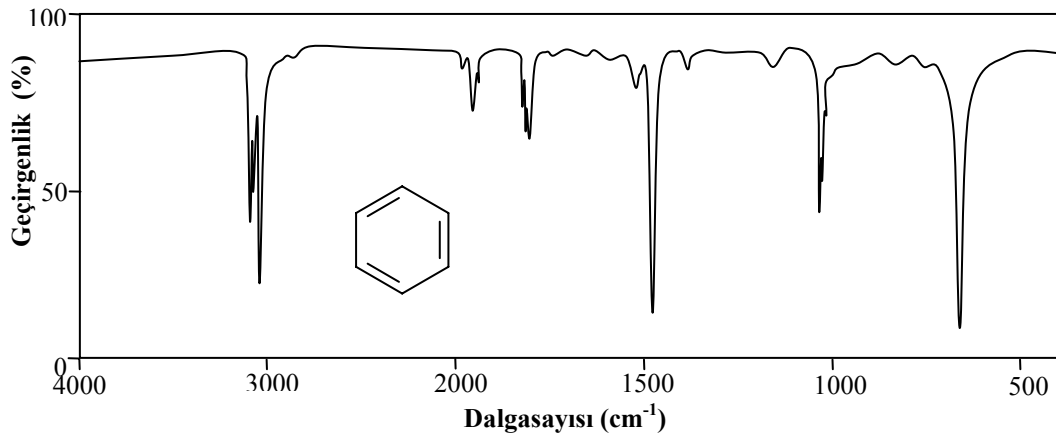
Şekil 1.20. Süstitüe benzenlerin katlı ton bandları



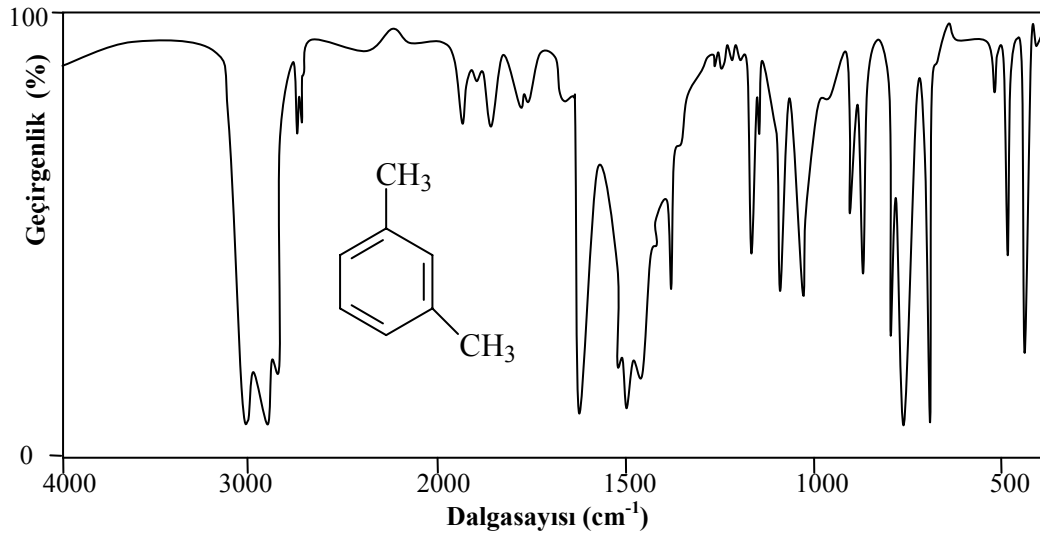
Şekil 1.21. *o*-Ksilenin IR spektrumu

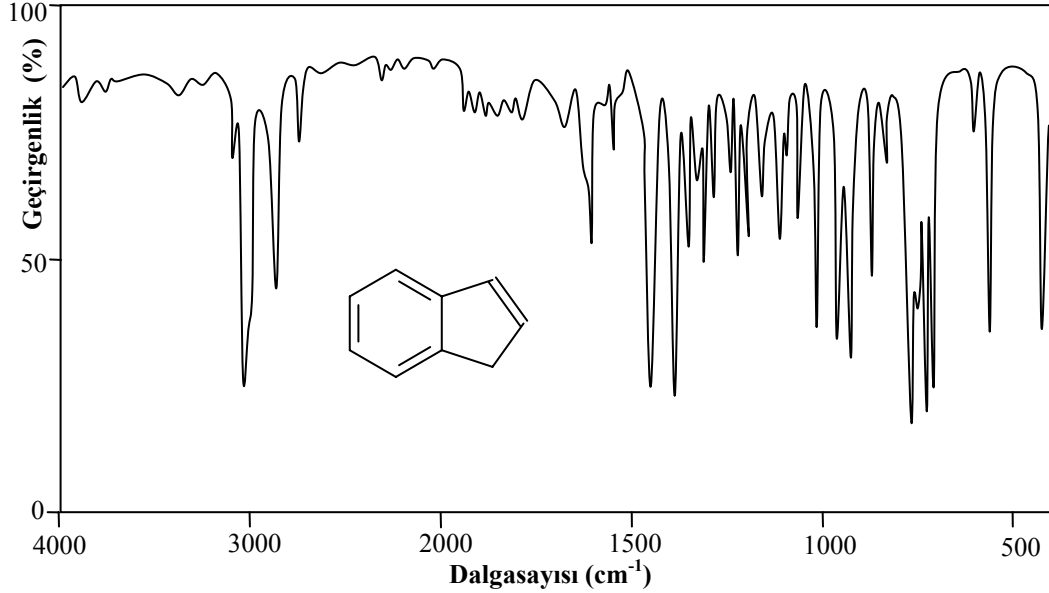


- I :** Aromatik C – H gerilmesi;  $3008\text{ cm}^{-1}$   
**II:** Metil C – H gerilme titreşimleri;  $2965, 2938, 2918, 2875\text{ cm}^{-1}$   
**III:** Katlı ton veya kombinasyon bandları;  $2000\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$   
**IV:** C = C Halka gerilme titreşimleri;  $1605, 1495, 1466\text{ cm}^{-1}$   
**V:** Düzlem içi C – H eğilme titreşimleri;  $1052, 1022\text{ cm}^{-1}$   
**VI:** Düzlem dışı C – H eğilme titreşimi;  $742\text{ cm}^{-1}$   
**VII:** Düzlem dışı halka C = C eğilme titreşimi;  $438\text{ cm}^{-1}$



Şekil 1.22. Benzenin IR spektrumu

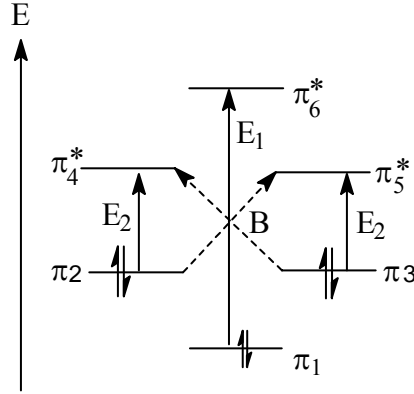
Şekil 1.23. *m*-Ksilenin IR spektrumu



**Şekil 1.24.** İndenin IR spektrumu

### 1.9.2.3. UV-VIS Spektrumları

Benzen kromoforu; 184, 204 ve 256 nm dalga boylarında sırasıyla 60000, 7900 ve 200  $\epsilon_{\max}$  değerlerinde üç absorpsiyon gösterir. 256 nm de  $\epsilon_{\max} = 200$  olan absorpsiyon katsayısından da anlaşılacağı gibi yasaklanmış bir geçiştir. Bilindiği gibi, yasaklı olan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin burada gözlenmesi, molekülde  $n$  elektronlarının olmaması sebebiyle mümkün değildir. Tüm geçişler  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ancak  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri molar absorptiviteyi yüksek geçişlerdir ( $\epsilon_{\max} > 10000$ ). Öyleyse benzendeki geçişler nasıl izah edilebilir? Şekil 1.25'in incelenmesi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin anlaşılmasına yardımcı olacaktır. Şekilde  $\pi_1 \rightarrow \pi_6^*$  geçişi en yüksek enerjili geçiş olup 180 nm civarında gözlenen geçişi temsil ederken  $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$  ve  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$  geçişleri daha düşük enerjili geçiş olan 204 nm geçişine karşılık gelir.  $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$  ve  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$  geçişlerinin yalnız 204 nm de değil 200-252 nm bölgesinde ve molar absorptiviteyi 7500–15400 şiddetinde olabileceği unutulmamalıdır.  $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$  ve  $\pi_2 \rightarrow \pi_5^*$  geçişleri molar absorptiviteyi 160-2250 arasında değişen en düşük enerjili geçişler olup 254-280 nm bölgesinde gözlenirler. Bu geç



**Şekil 1.25.** Benzenin moleküler orbitalleri ve elektronik geçişler

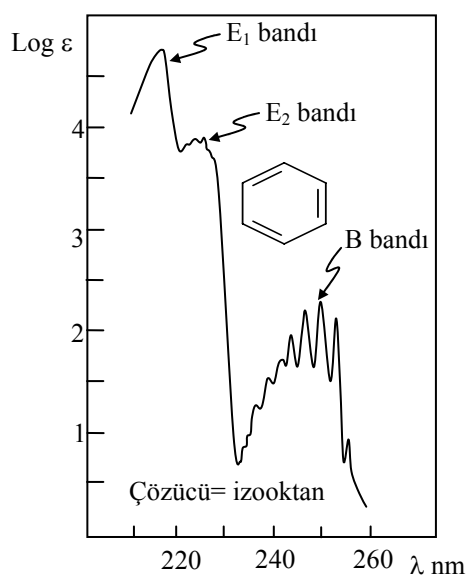
işlerin yasaklı geçiş olmasının sebebi dikey geçiş olmamalarıdır. Bilindiği gibi elektronik geçişler dikey geçişlerdir. Benzende gözlenen geçişler Tablo 1.8 de gösterildiği gibi farklı şekillerde adlandırılmaktadırlar (Bu kitapta Braude adlandırması daha çok kullanılacaktır). 256 nm bandı apolar çözücülerde ince yapı gösterdiğinden çoğu kez ince yapı bandı olarak da adlandırılır (Şekil 1.26). 204 nm bandının primer band olarak da adlandırılmasının sebebi  $E_1$  bandının uzak UV bölgeye düşerek gözlenemeyişidir. Bu band polinükleer aromatik bileşiklerde kırmızıya kaydığından yakın UV bölgede gözlenebilir.

Benzen halkasına alkil gruplarının süstitüsüyonu B-bandını kırmızıya kaydırırken E-bandları üzerindeki etkileri pek açık değildir. Bazı alkilbenzenlerin absorpsiyon karakteristikleri Tablo 1.9 da gösterilmiştir.

Tablodan da görülebileceği gibi, alkil grupları absorpsiyonu daha büyük dalga boylarına kaydırırken absorpsiyon şiddetini de artırır. Alkil gruplarının absorpsiyonu kırmızıya kaydırması, alkil gruplarında bulunan C–H bağı  $\sigma$ -elektronlarının aşağıda gösterildiği gibi aromatik halka ile hiperkonjugasyonundan ileri gelmektedir.

**Tablo 1.8.** Benzenin n-hekzanda gözlenen absorpsiyonları

$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Adlandırma		
		Braude <sup>†</sup>	Buraway <sup>‡</sup>	Doub-Vandenbelt <sup>§</sup>
184	60 000	E <sub>1</sub>	E	2.Primer
204	7 900	E <sub>2</sub>	K	1.Primer (Primer)
256	200	B	B	Sekonder (İnce Yapı)

**Şekil 1.26.** Benzenin UV spektrumu ( Çözücü: izooktan )

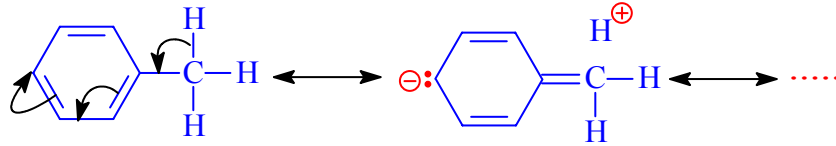
<sup>†</sup> Braude, E.A., *Ultraviolet and Visible Light Absorption in Determination of Organic Structures by Physical Methods*. New York - 1955

<sup>‡</sup> Bruaway, A., *J Chem. Soc.* 1177(1939)

<sup>§</sup> Doub, L. and Vandenbelt, J.M., *J Am. Chem. Soc.* 77,4335(1955)

**Tablo 1.9.** Alkilbenzenlerde B-bandlarının absorpsiyon verileri

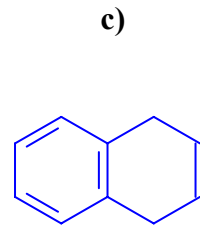
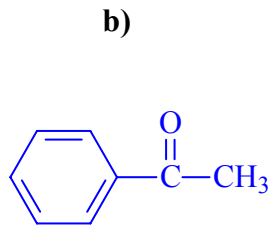
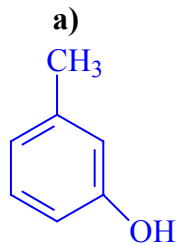
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)*	$\epsilon_{\max}$
Benzen	256	200
Toluen	261	300
m-Ksilen	262,5	300
1,3,5-Trimetilbenzen	266	305
Hekzametilbenzen	272	300

\* ince yapıda en şiddetli pikin  $\lambda_{\max}$  değeri

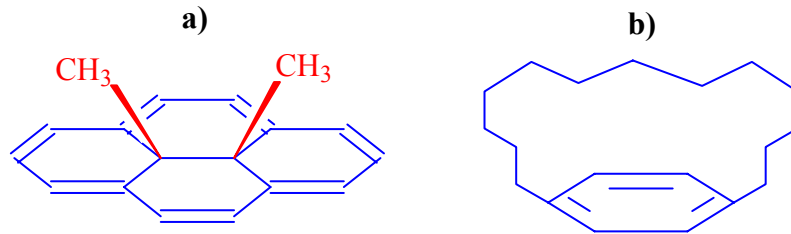
Moleküle ikinci bir alkil grubunun bağlanması kırmızıya kaymayı daha da artırır. Bu etki bağlanan alkil grubunun *para* pozisyonuna bağlanması halinde en fazla gözlenir. *Para* izomerin absorpsiyonu en büyük dalga boyunda ve en büyük şiddette, ( $\epsilon_{\max}$ ), gerçekleşir. *Orto* izomerin absorpsiyonu ise genellikle en kısa dalga boyuna ve en küçük  $\epsilon_{\max}$  değerine sahiptir. Bu etki *orto* sübstitüentler arasındaki sterik engelin hiper-konjugasyonu azaltmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

## Problemler

**Problem 1. 19.** Aşağıda verilen bileşiklerde hangi tür elektronik geçişler gözlenir?



**Problem 1. 20.** Aşağıda verilen bileşiklerdeki protonların kimyasal kayma değerlerini tahmin ediniz.



**Problem 1. 21.** Üç dimetilbenzenin (ksilenler) kaynama noktaları 144°C, 139°C ve 138°C dir. Hiçbir fiziksel özellikler tablosunu kullanmadan aşağıda verilenleri kullanarak kaynama noktalarına karşılık gelen ksilenin hangisi olduğunu bulunuz.

- a) Kaynama noktası 138 °C olan bileşik  $C_2H_5Cl/AlCl_3$  ile etkileştirilince yalnız bir trialkil benzen türevi oluşuyor.
- b) Kaynama noktası 139 °C olan bileşik  $C_2H_5Cl/AlCl_3$  ile etkileştirilince ürünlerden biri yüksek verimle olmak üzere üç farklı trialkil benzen türevi oluşuyor.
- c) Kaynama noktası 144 °C olan bileşik  $C_2H_5Cl/AlCl_3$  ile etkileştirilince iki farklı trialkil benzen türevi oluşuyor.

**Problem 1. 22.** Kaçtane trimetilbenzen vardır? Bunlardan hangisi  $C_2H_5Cl/AlCl_3$  ile etkileştirilince yalnız bir tetraalkil benzen türevi oluşur?

**Problem 1. 23.** Toluen, 2,4-dinitrotoluen ve 2,4,6-trinitrotoluende metil gruplarının asitliği karşılaştırılacak olursa asitlikler nasıl sıralanır? Nedenleriyle izah ediniz.