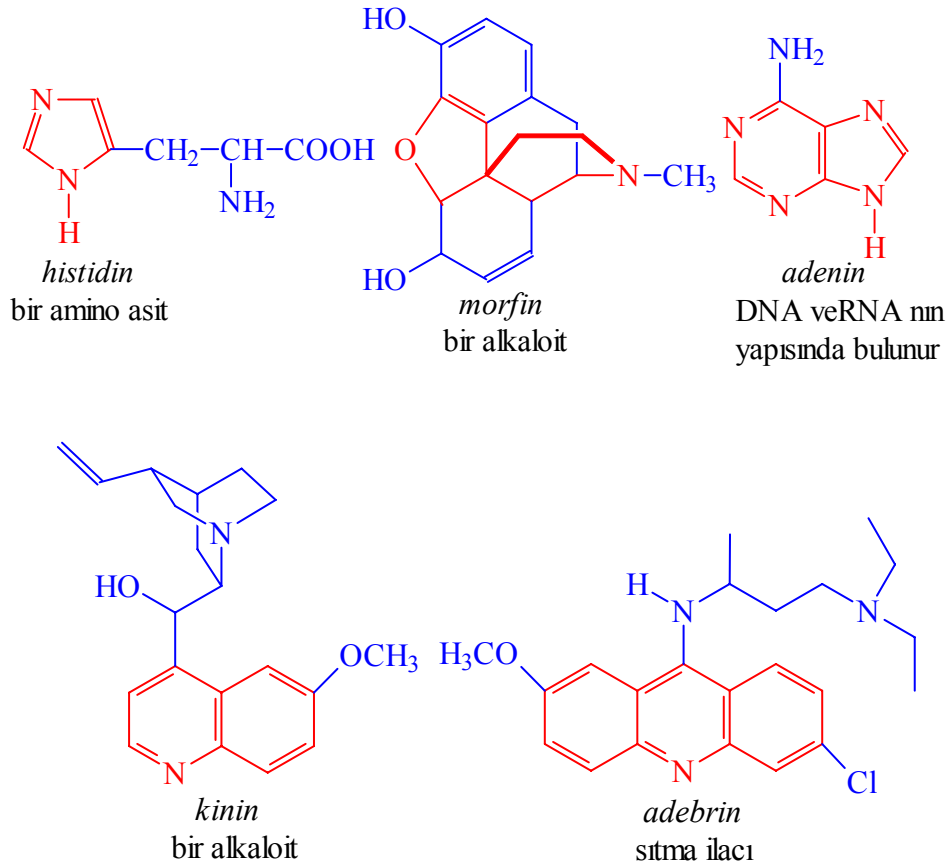
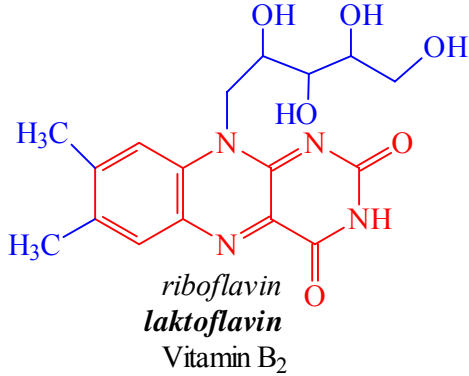
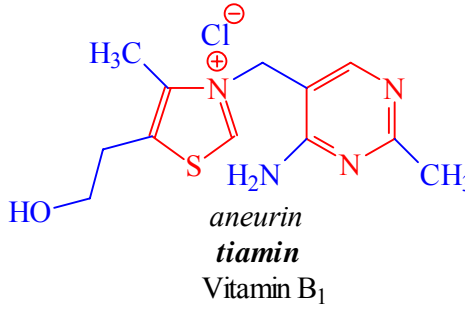
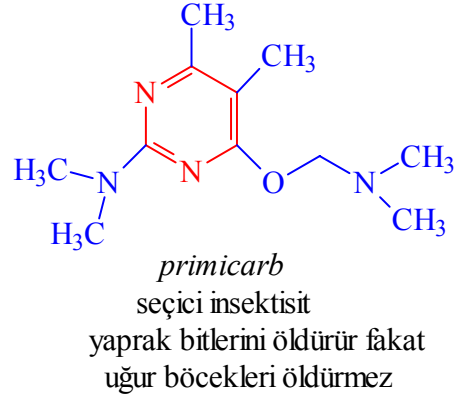
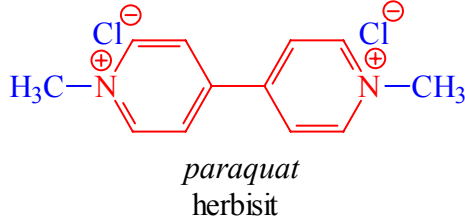


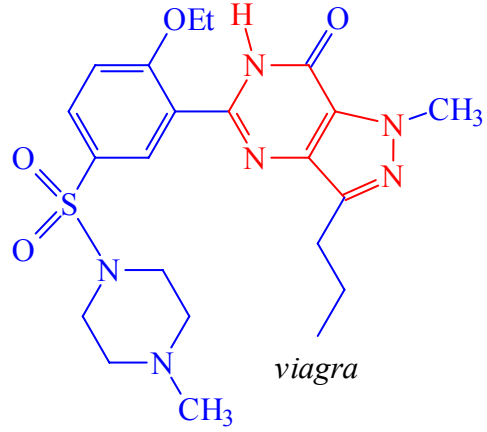
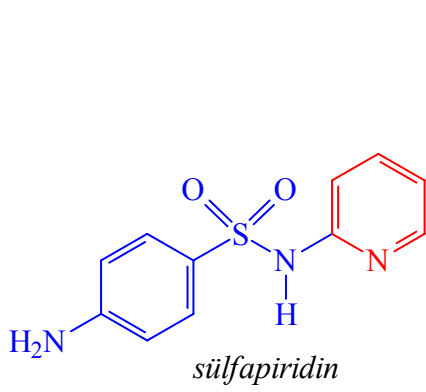
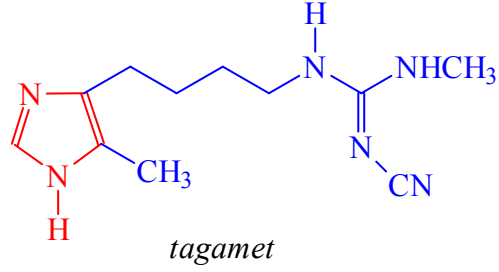
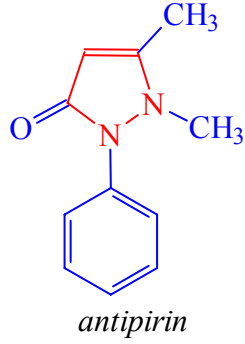
10.1. Giriş

Heterohalkalı bileşikler halkalarında en az iki farklı atom taşıyan bileşiklerdir. Organik kimyada yapılan çalışmaların yaklaşık %75'i heterohalkalı bileşikler üzerinedir. Halkalarında hetero atom bulunduran aromatik bileşiklere *heterohalkalı aromatik bileşikler* denir. Heterohalkalı bileşikler pek çok alanda kullanılan bileşiklerdir. Bir amino asit olan *histidin*, alkaloid olan *morfin* ve *kinin*, genetik şifreyi taşıyan *nükleik asitler*, pek çok ilaç, *herbisit*, *insektisit* ve *vitamin* heterohalkalı bileşiklerdir.

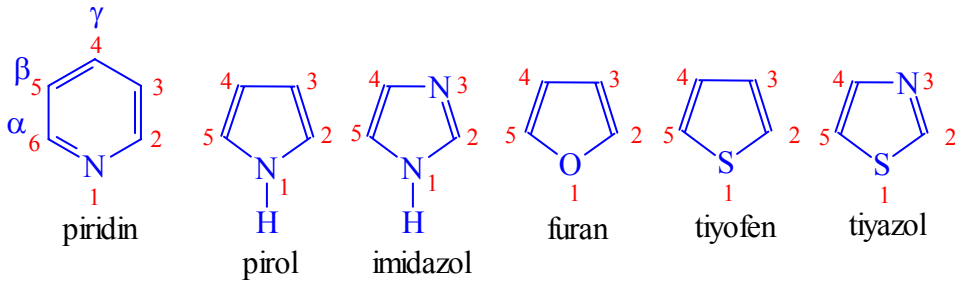


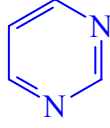


Yapılarında heteroatom taşıyan bileşikler insanoğlu için oldukça önemlidir. Yalnız ilaçlar dikkate alındığında, yeni ilaçların keşfi heterosiklik bileşikler hakkındaki bilgilerin artmasıyla paralellik gösterdiği görülür. Örneğin, onaltıncı yüzyılda *kinin* sıtma ilacı olarak kullanılmış olmasına rağmen o tarihlerde yapısı bilinmemektedir. İlk sentetik ilaç (1887) olan *antipirin* ateş düşürücü bir ilaçtır. İlk etkili antibiyotik olan *sülfapiridin* 1938 de sentezlenmiştir. Milyarlarca dolar kazanç elde edilen ülser ilacı *tagamet* (1970) ve iktidarsızlık tedavisinde kullanılan *viagra* (1997) birer heterohalkalı bileşik türevidir.

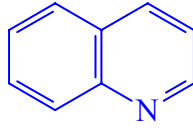


Genellikle özel adlarıyla adlandırılan heterohalkalı aromatik bileşiklerden önemli olanları aşağıda adlandırılmıştır.

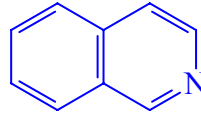




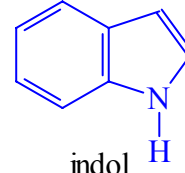
pirimidin



kinolin



izokinolin

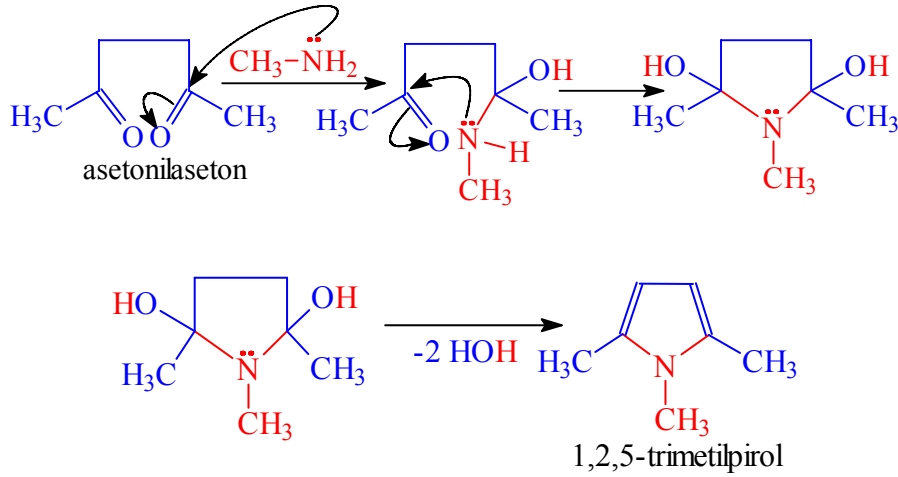


indol

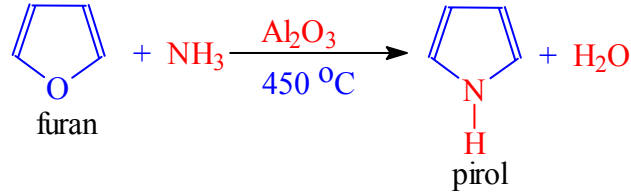
10.2. Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Sentezi

10.2.1. Beş Üyeli Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Sentezi

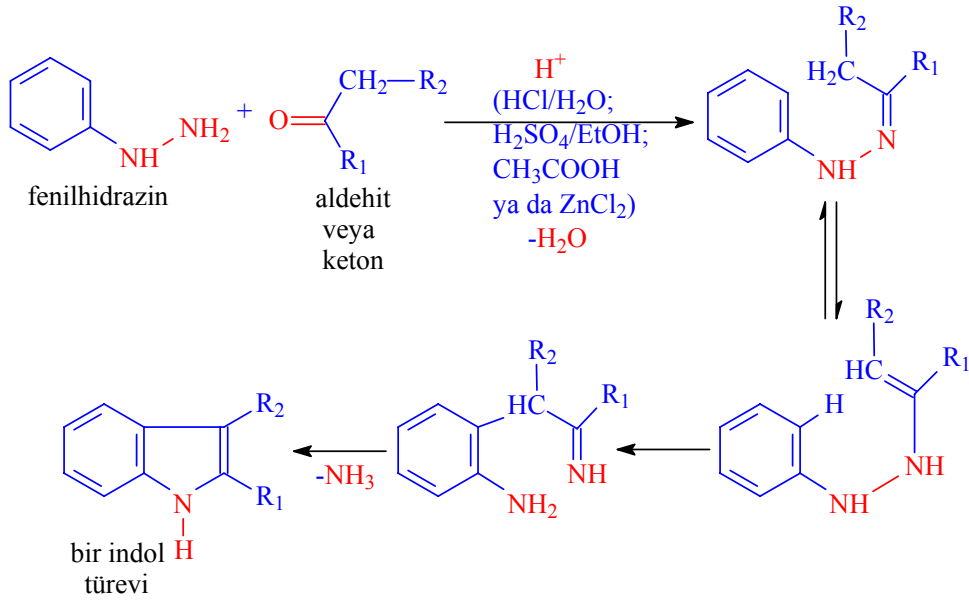
Pirol ilk kez kemiğin ısıyla bozunmasından elde edilmiştir. Taş kömürü katranında da bulunan ve kaynama noktası 131°C olan pirol ve basit alkil türevleri renksiz sıvılardır. 1,4-Diketon veya 1,4-dialdehitlerin amonyak ya da primer aminler ile reaksiyonundan önce bir nükleofilik katılma ve bunu izleyen su ayrılma basamağından sonra pirol ya da pirol türevleri meydana gelir. Bu yöntem *Paal-Knorr sentezi* olarak bilir.



Endüstride pirol, furanın 450 °C de Al₂O₃ yanında amonyak ile ısıtılmasından elde edilir.



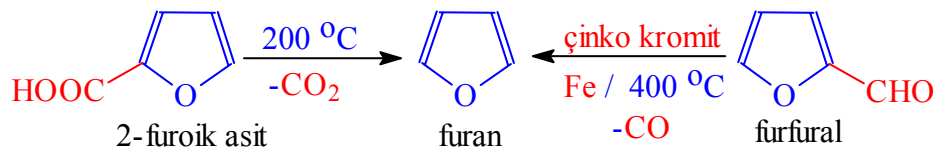
Pirolün 2,3-benzo türevi olan bileşik indol olarak adlandırılır. İlk olarak *Baeyer* tarafından indolün parçalanma ürünü olan oksiindolün indirgenmesiyle elde edilmiştir. Pirole benzer özellikler gösteren indol *Fischer İndol Sentezi* olarak bilinen yöntemle, 100-200 °C de fenil hidrazin ve bir karbonil bileşiğinin reaksiyonundan da sentezlenebilir.



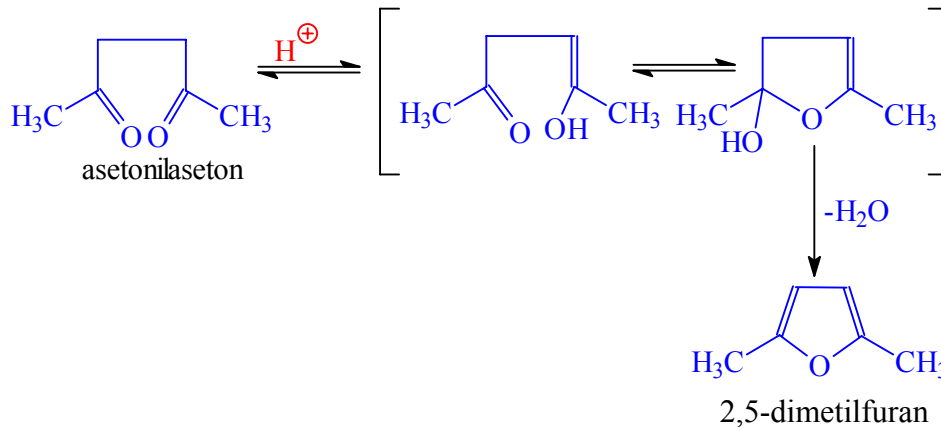
Birçok halde bu reaksiyon, bir aldehit ya da ketonun eşdeğer miktarda fenil hidrazin ile karıştırılması ve asidik ortamda ısıtılmasıyla kolaylıkla meydana gelir. Reaksiyonun ilk basamağında oluşan fenilhidrazon asitle katalizlenen bir çevrilme ile meydana gelen NH₃ eliminasyonu ile halka kapanır ve indol oluşur.

Reaksiyonda aseton kullanılırsa α -metilindol, propiyonaldehit kullanılırsa β -metilindol, 2-butanon kullanılırsa 2,3-dimetilindol meydana gelir.

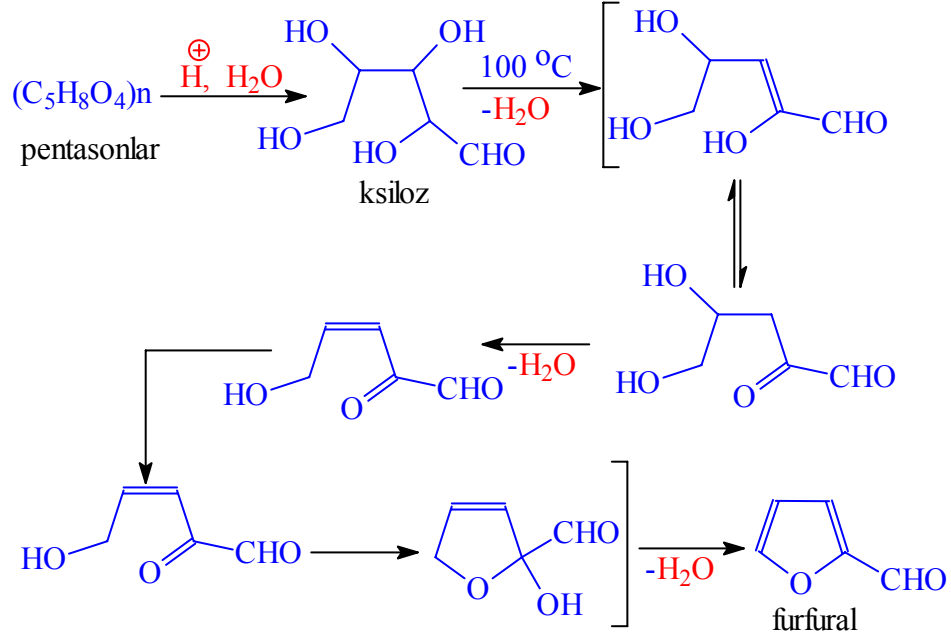
1870 yılında bulunan furan, laboratuvarıda genellikle furan-2-karboksilli asidin dekarboksilasyonu, endüstride ise furfuralın (furan-2-aldehit) dekarbonilasyonu ile elde edilir ve kaynama noktası 31 °C olan renksiz bir sıvıdır.



Paal-Knorr yöntemiyle, 1,4-dikarbonil bileşikleri genellikle sulu olmayan asidik şartlarda furana dönüşürler (Bazik ortamda siklopentenonlar oluşur). 1,4-dikarbonil bileşiği olarak süksindialdehit kullanılırsa furan, 1,4-diketonlar kullanılırsa 2,5-dialkilfuranlar meydana gelir.

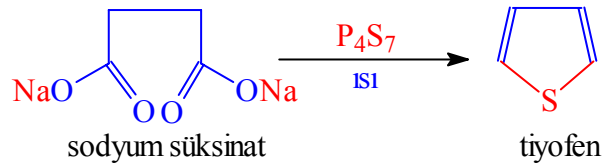
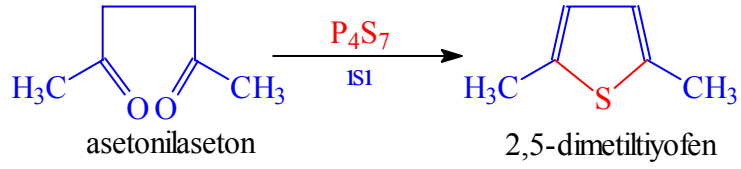


Furfural, furanın çok önemli bir türevi olup kepek, mısır koçanı, pamuk tohumu kabuğu, yer fıstığı kabuğu ve fındık kabuğu gibi pentozanlar içeren doğal ürünlerden elde edilir. İlk kez 1840 da kepeğin (Latince de furfur=kepek) seyreltik sülfürik asitle destillenmesinden elde edilmiştir. HCl ya da H_2SO_4 ile yapılan reaksiyonun aşağıdaki gibi yürüdüğü kabul edilmektedir.

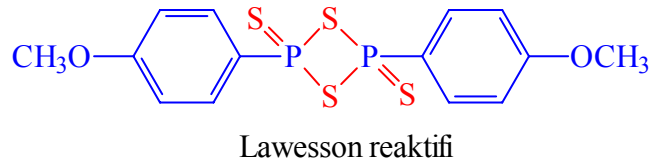


Taş kömürü katranından elde edilen benzenin az miktarda başka bir madde içerdiği ve bu maddenin tiyofen olduğu 1882 yılında *Victor Meyer* tarafından belirlenmiştir. Kaynama noktası $84\text{ }^\circ\text{C}$ olan tiyofen fiziksel özellikler bakımından benzene benzerlik gösterir. Tiyofuran da denilen tiyofen endüstride daha çok dört karbonlu hidrokarbonların kükürt ile yüksek sıcaklıklarda etkileştirilmesinden elde edilmektedir.

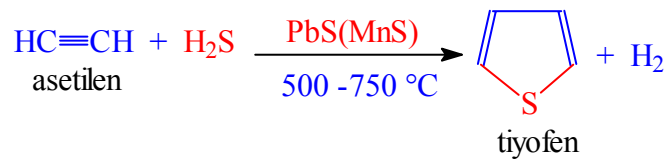
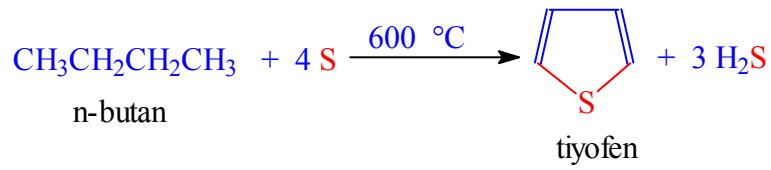
Tiyofen ve türevleri laboratuvarında Paal-Knorr sentezi ile sentezlenebilir. Bu sentezde 1,4-dikarbonil bileşikler P_2S_3 , P_2S_5 veya P_4S_7 ile etkileştirilerek tiyofenler elde edilir. Sentezde karboksilat tuzları da kullanılabilir. Sodyum süksinatın P_2S_3 veya P_4S_7 ile ısıtılmasından tiyofen elde edilir.

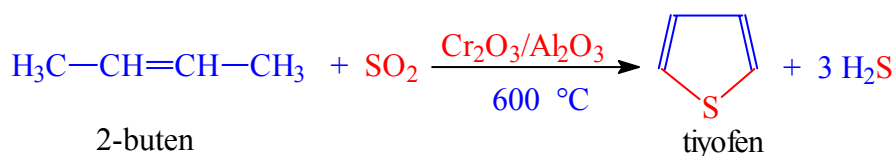


P_xS_y yerine *Lawesson reaktifi* de kullanılabilir.



Tiyofen sentezi için bütan, asetilen ve 2-büten gibi hidrokarbonlar da kullanılabilir. Bütanın 600 °C de elementel kükürt ile, asetilenin 500-750 °C de PbS ile 2-bütenin $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlüğünde SO_2 600 °C de ısıtılmasıyla tiyofen elde edilir.



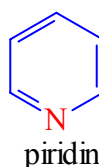
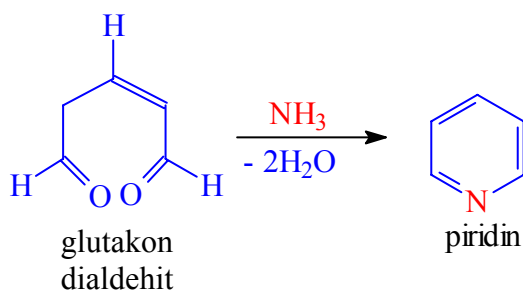
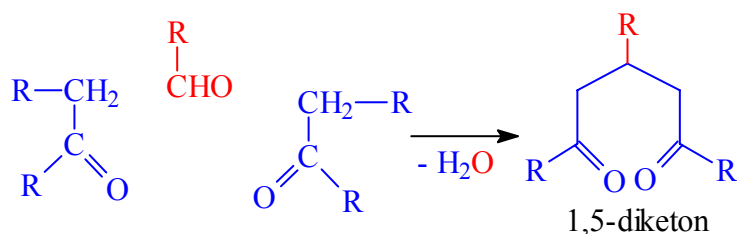


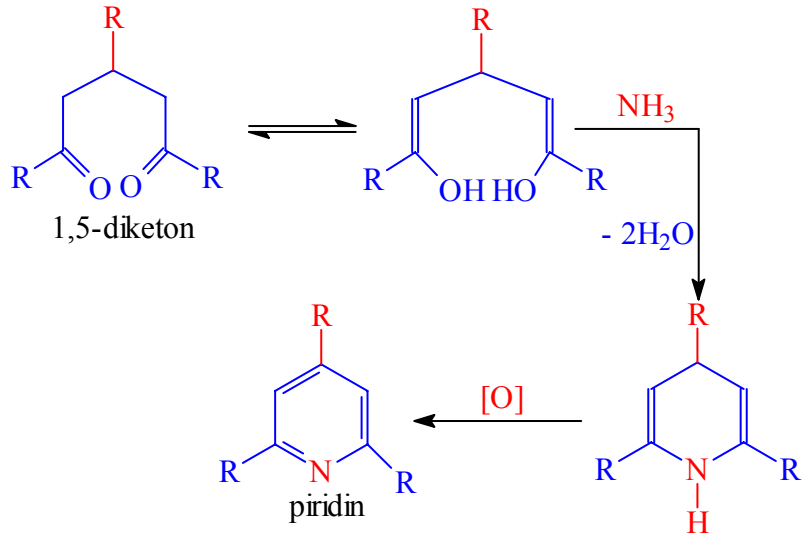
10.2.2. Altı Üyeli Heterohalkalı Bileşiklerin Sentezi

Piridin kaynama noktası 116 °C olan karakteristik pis kokulu bir bileşiktir. İlk olarak kemiğin pirolizinden elde edilmiştir. Piridin ve türevleri uzun süre taş kömürü katranından elde edilmişler de günümüzde bu yöntemler yerini sentetik elde edilmiş yöntemlerine bırakmıştır. Birçok reaksiyonda baz olarak kullanılan piridin çözücü olarak da büyük değer taşır.

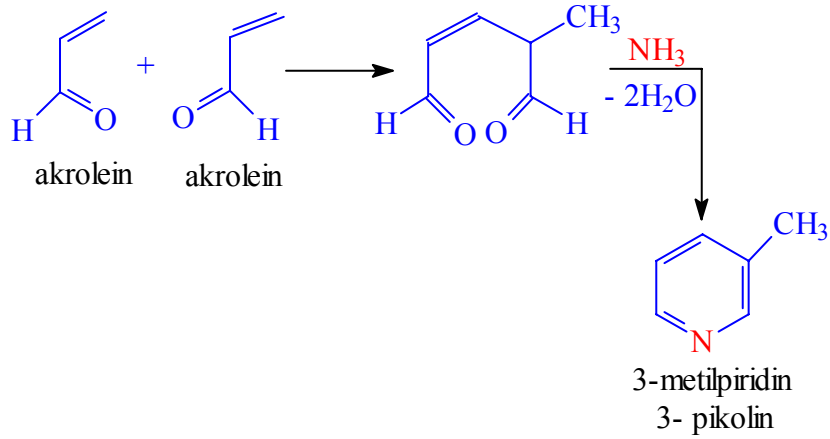
1,5-diketonların azot nükleofillerle reaksiyonundan piridin ve türevleri elde edilir. 1,5-diketonlar, genellikle, reaksiyon ortamında *Aldol* ya da *Michael tipi reaksiyonlar* ile oluşturulur.

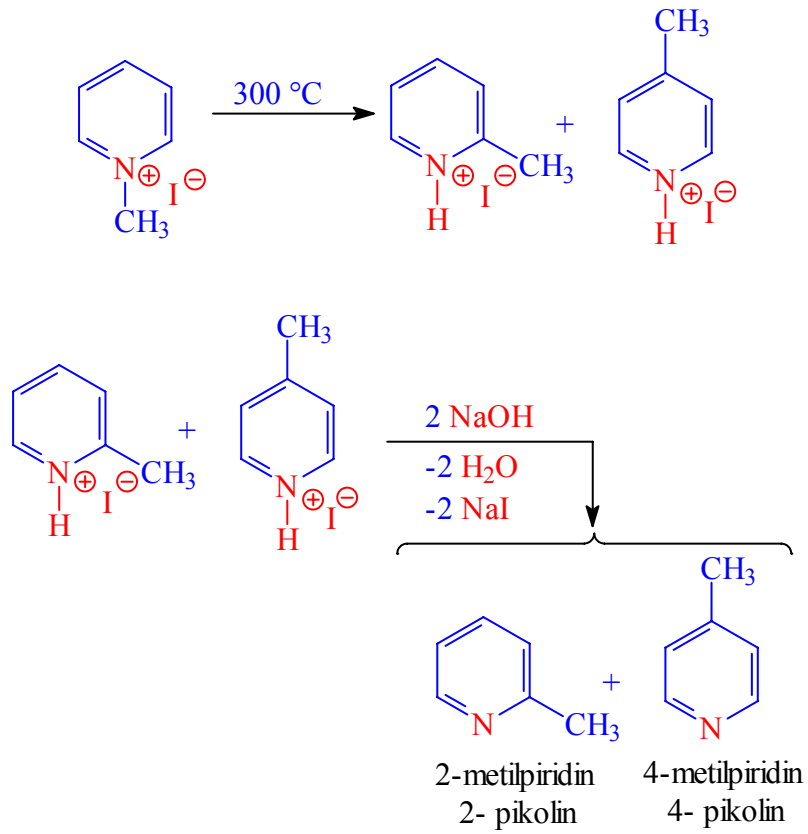
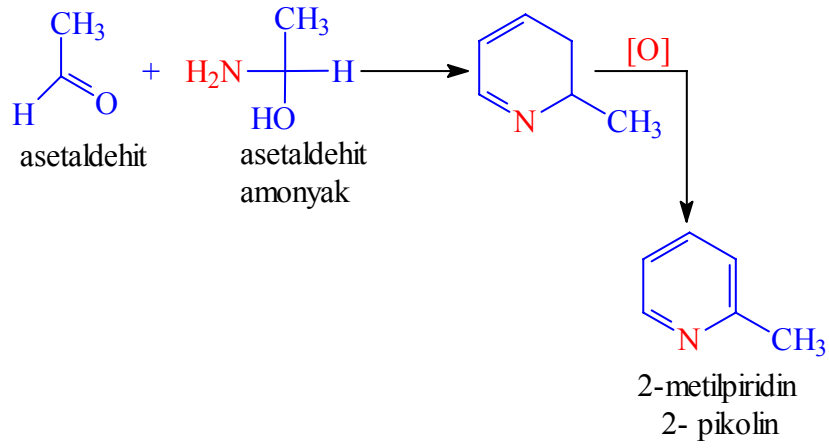
Reaksiyondan meydana gelen dihidropiridin HNO_3 , Ce(IV) ya da bir kinonla yükseltgenerek piridine dönüştürülür.



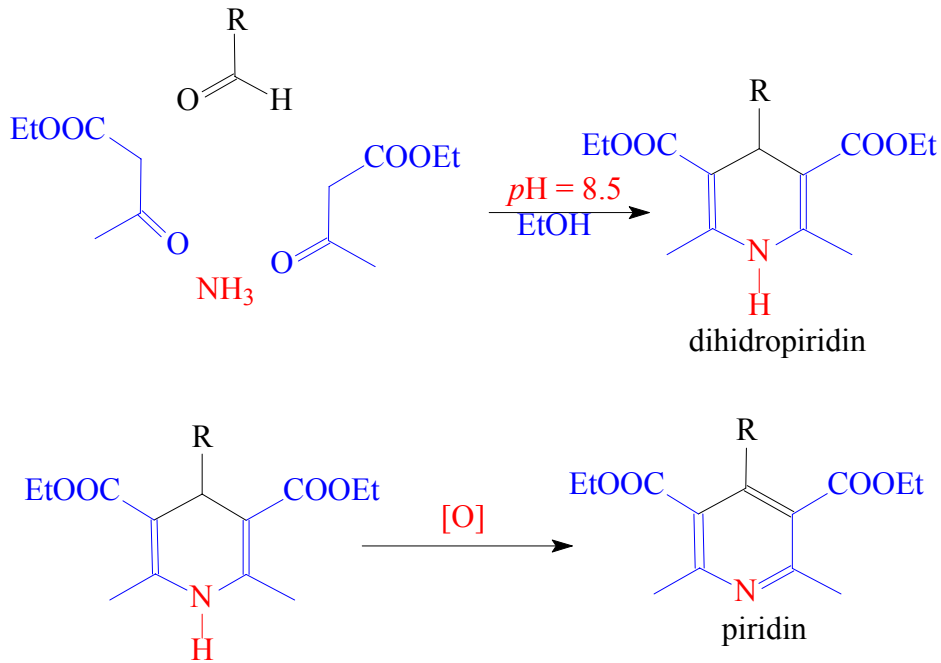


Akroleinden çıkılarak 3-metilpiridin (3-pikolin), asetaldehit ve asetaldehit amonyak katılma ürününden 2-pikolin, 1-metilpiridinyum tuzlarının ısıtılmasıyla da 2- ve 4-pikolinler elde edilir ki son reaksiyon *Ladenbug çevrilmesi* olarak bilinir.

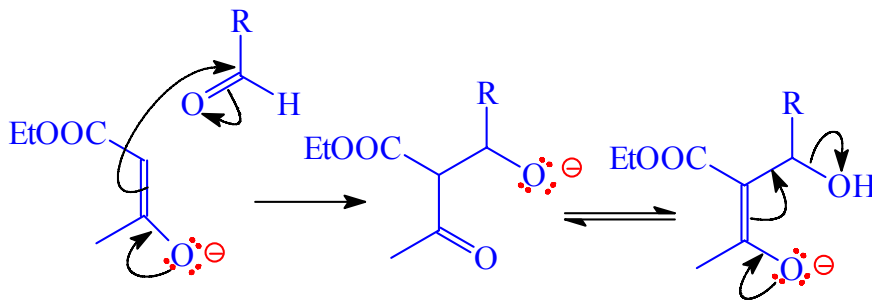


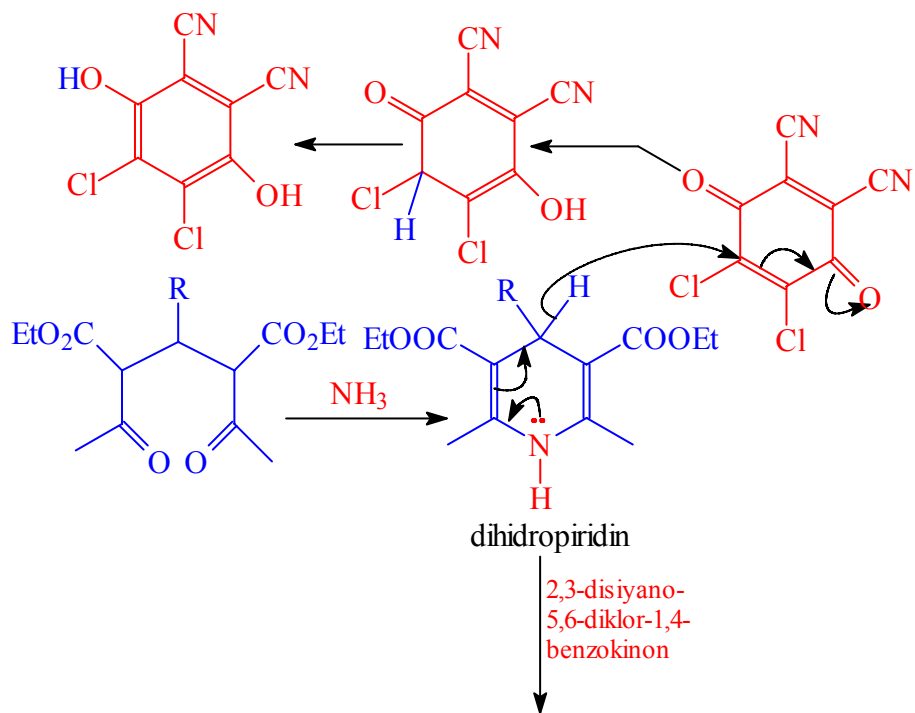
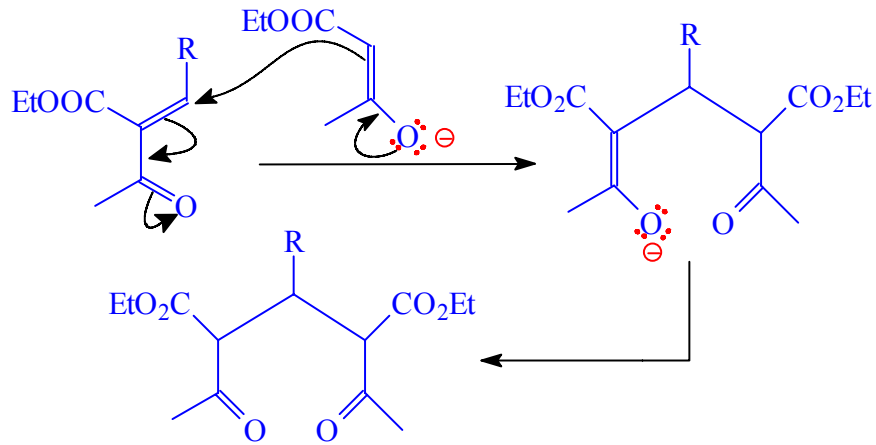


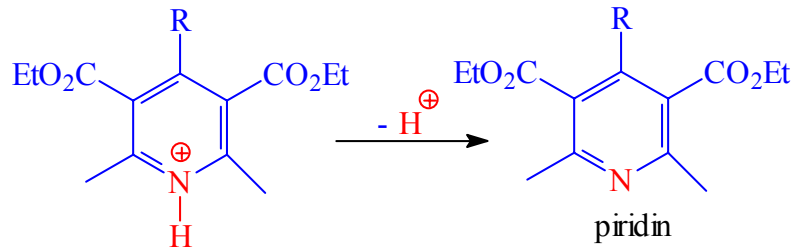
Hantzsch piridin sentezi olarak bilinen bir başka yöntemle göre pH=8.5 de β -ketoester, aldehit ve amonyak etkileştirildiğinde dihidropiridin meydana gelir. Dihidropiridin HNO₃, Ce(IV) ya da kinonla yükseltgenmesi ile piridin sentezlenmiş olur.



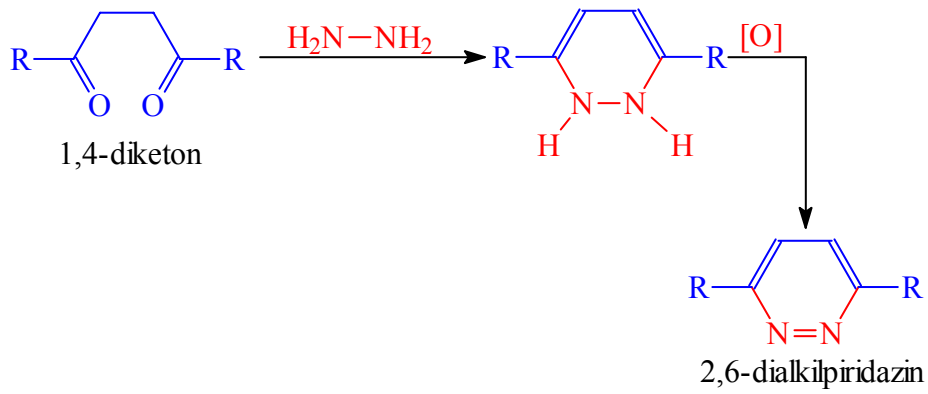
Reaksiyonun ilk basamağında bir mol ketoester ile aldehit reaksiyona girer. Oluşan ürün diğer ketoesterle etkileşerek 1,5-dikarbonil bileşimini oluşturur. 1,5-Dikarbonil bileşiminin amonyakla reaksiyonundan dihidropiridin elde edilir.



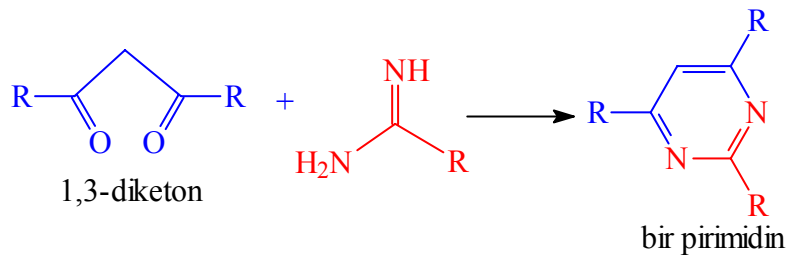




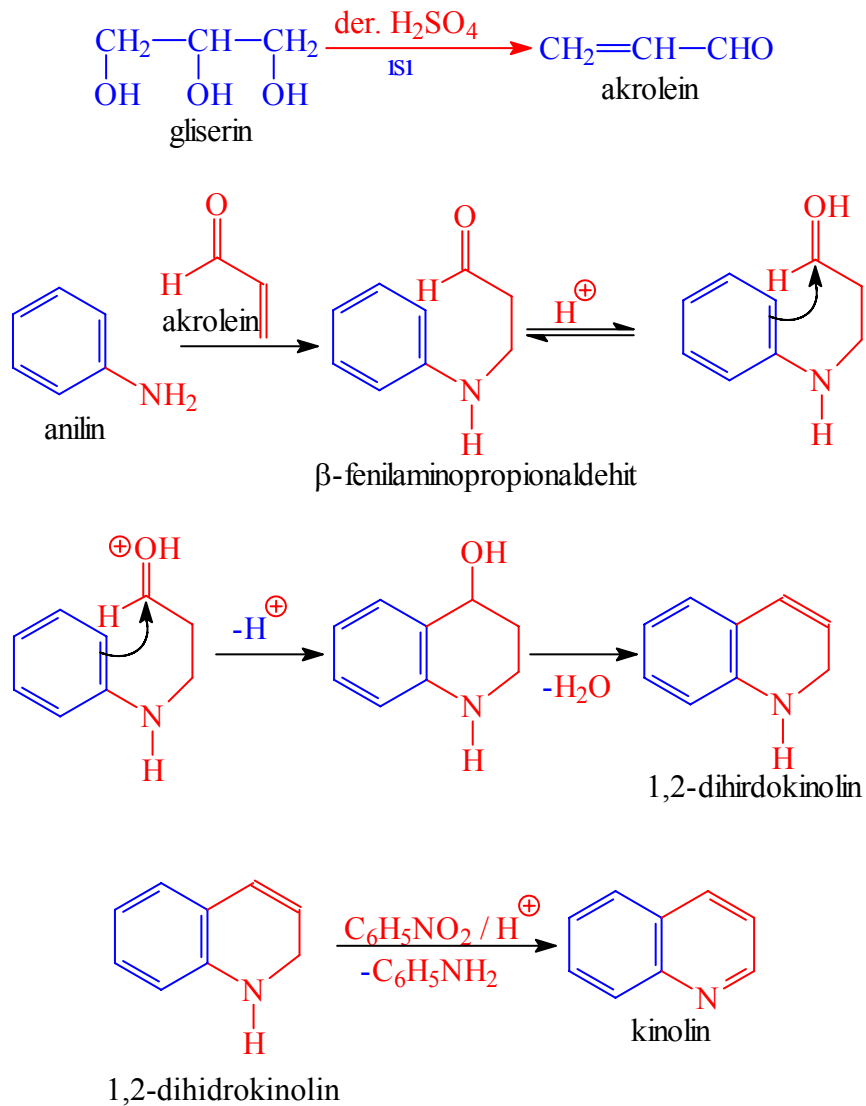
Hidrazin ve 1,4-dikarbonil bileşiği etkileştirilirse aynı yolla *piridazin* elde edilir.



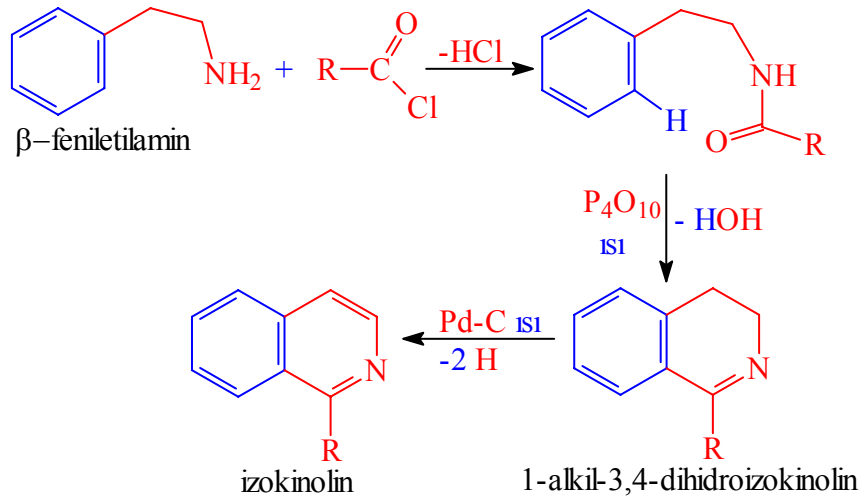
Reaksiyonda 1,3-dikarbonil bileşiği ve amidin kullanılırsa *pirimidin* ele geçer.



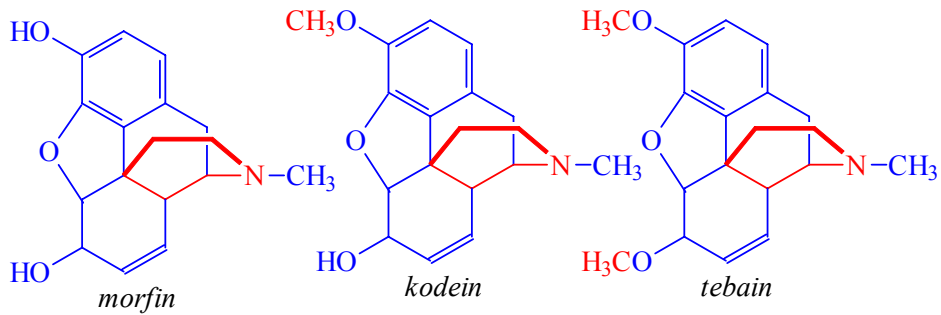
Kinolin, laboratuvarında *Skraup Senteziyle* hazırlanabilir. Bu reaksiyonda bir arılamin olan anilin, gliserin, derişik sülfürik asit ve nitrobenzen gibi zayıf bir yükseltgen ile bir arada ısıtılır. Gliserinin derişik sülfürik asitle reaksiyonu bir α,β -doymamış karbonil bileşigi olan akroleini verir. Akrolein ile anilinin reaksiyonundan 1,2-dihidrokinolin, bunun da nitrobenzenle yükseltgenmesinden % 85-91 verimle kinolin ele geçer.

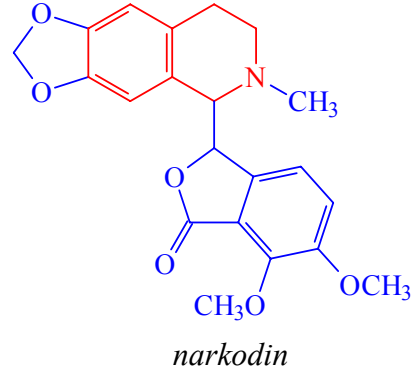
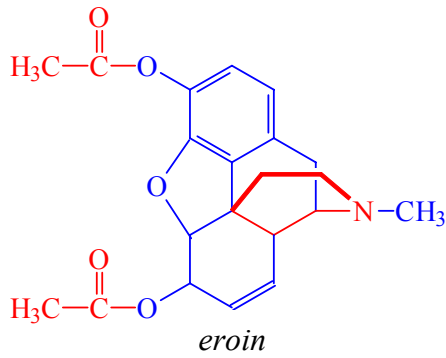


İzokinolin sentezi için β -feniletilaminden çıkılır ve β -feniletilamin önce bir açıl halojenürle sonra da P_4O_{10} , PCl_5 , $POCl_3$ veya $ZnCl_2$ gibi su çekicilerle piridinli ortamda etkileştirilerek dihidroizokinolin elde edilir. Dihidroizokinolinin $Pd-C$ katalizörlüğünde ısıtılmasıyla izokinolin elde geçer.



Afyonda bulunan *morfin*, *tebain* ve morfinin asetik anhidritle etkileştirilmesiyle oluşan *eroïn*, öksürük şuruplarında kullanılan *kodein*, ilaç olarak kullanılan ve afyonda bulunan *papaverin* ve *narkodin* halkalarında heteroatom olarak azot atomu bulunduran, kinolin veya izokinolin yapısını taşıyan birer alkaloidtir.

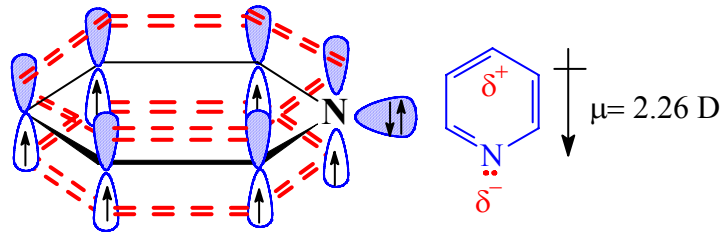




10.3. Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

10.3.1. Piridin

Altı üyeli hetero halkalı bileşiklerden yalnızca azot taşıyanlar kararlı aromatik bileşiklerdir. Bölüm 1 den hatırlanacağı gibi, piridin yapısı benzeninkine benzer. Burada halka beş karbon ve bir azot atomundan meydana gelmiş ve düzlemseldir. Halka atomlarının hibritleşmesi sp^2 olup p -orbitallerinde aromatik π -bulutuna katılan birer elektron vardır. Benzen ile piridin arasındaki en önemli fark benzen simetrik ve apolar fakat piridin elektronegatif azot atomundan dolayı polardır (Şekil 10.1).

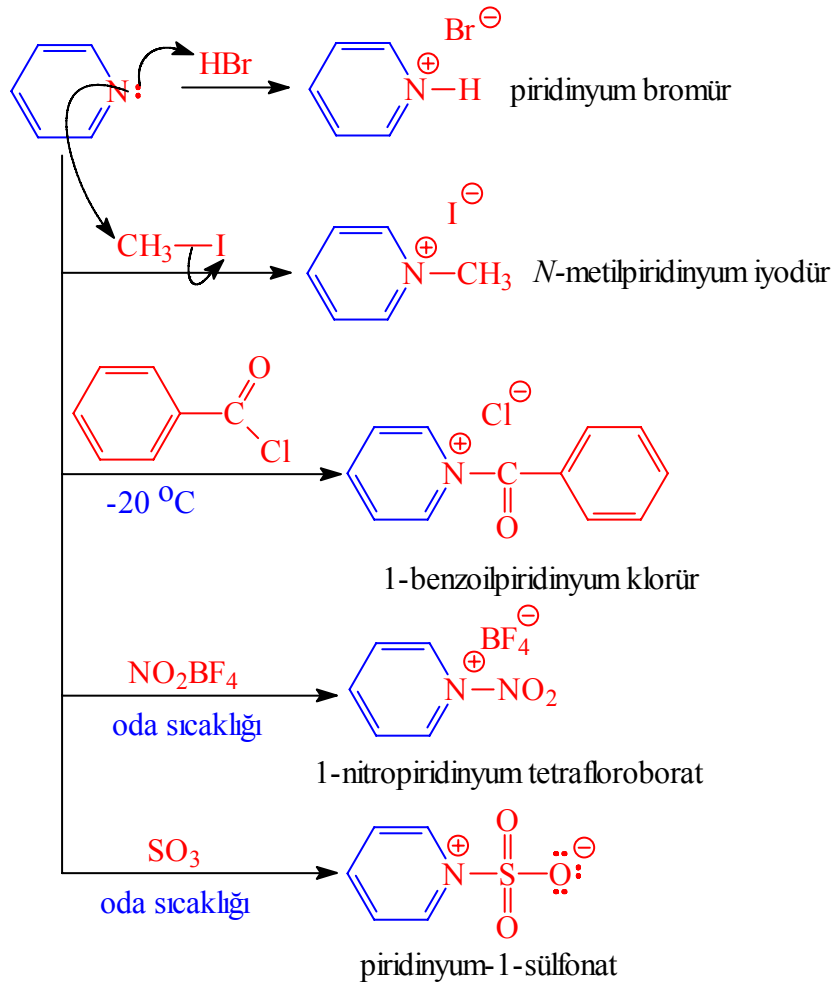


Şekil 10.1. Piridin π -sistemi

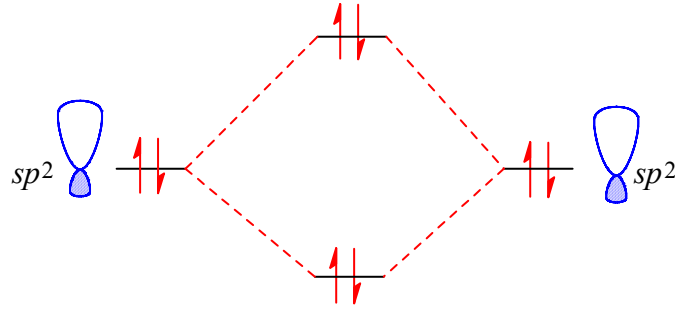
Azot atomu karbon atomundan daha elektronegatif olduğundan, piridin halkasının diğer kısımları elektronca fakirdir. Bu nedenle piridin halkası elektrofilik süstitüsyonlara yatkın değildir. Azot atomu üzerindeki

ortaklanılmamış elektronlar piridin'in baz özelliği göstermesine sebep olur ve pek çok Lewis asidiyle piridinyum kationunu oluşturur.

Piridin'in bazlığı ($pK_b = 8.75$) alifatik aminlerin bazlığından ($pK_b = \sim 4$) daha düşüktür. Çünkü, piridin'deki ortaklanılmamış elektronlar sp^2 hibrit orbitalinde iken aminlerde sp^3 hibrit orbitalinde yerleşmişlerdir. Bununla birlikte piridin birçok reaksiyonda amin gibi davranır.

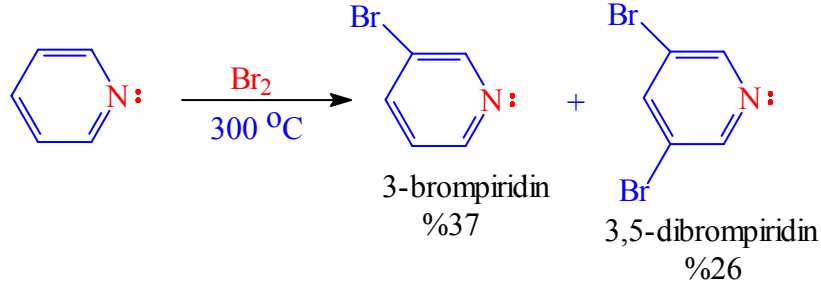


Aromatik halkada iki azot atomu taşıyan piridazin (1,2-diazin), pirimidin (1,3-diazin) ve pirazinin (1,4-diazin) bazlıkları piridinden çok daha düşüktür. pK_b değerleri sırasıyla 11.7, 12.7 ve 13.35 dir. Piridazin diğerlerinden biraz daha baziktir, çünkü serbest elektron çiftleri yan yana durduklarından birbirlerini iterler ve molekülün nükleofilik gücünü artırırılar. α -Etkisi olarak izah edilen bu tür yapılarda gözlenen yeni etkileşim ve orbitallerdeki enerji değişimi Şekil 10.2 de gösterilmiştir [Aynı etkileşme hidroperoksit (OOH^-) anyonunda da görülür ki bu anyon hidroksit (OH^-) anyonundan daha kuvvetli nükleofildir. Hidroksilamin ve hidrazinin neden amonyaktan daha kuvvetli nükleofil olduğu da aynı yaklaşımla izah edilebilir].

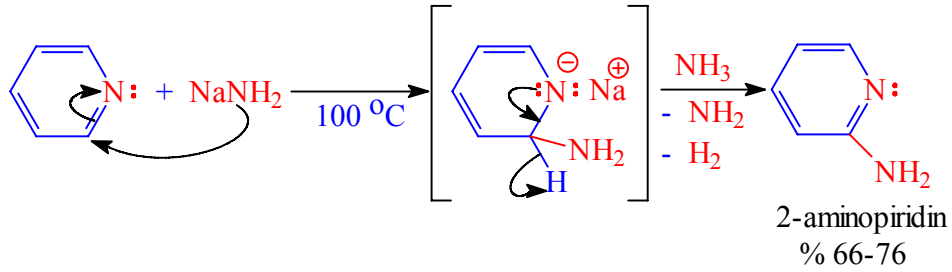


Şekil 10. 2. Piridazinde ortaklanılmamış elektronların etkileşimi (α -etkisi)

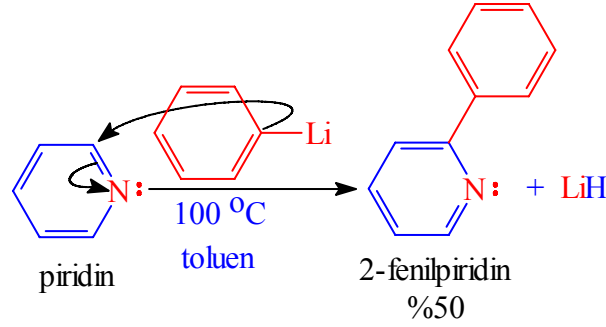
Piridin, Friedel-Crafts alkimleme ve açillemeye reaksiyonlarını vermediği gibi diazonyum tuzlarıyla kenetlenme reaksiyonlarına da katılamaz. Bromla ise ancak yüksek sıcaklıkta ve buhar fazında, muhtemelen radikalik mekanizma üzerinden, reaksiyon gerçekleşir. Sübstitüsyon 3-konumunda gerçekleşir. Aynı reaksiyon Cl_2 ile yapılacak olursa sıcaklık $200\text{ }^{\circ}C$ ye ayarlanmalıdır.



Piridinin nükleofillere karşı davranışı, kuvvetli elektron çekici gruplar taşıyan benzenin davranışı gibidir. Ancak, elektrofilik süstitüsyon benzen ve diğer birçok aromatik bileşiğin karakteristik reaksiyonu iken, nükleofilik aromatik süstitüsyon, piridin ve türevleri için karakteristiktir. Piridin nükleofilik süstitüsyonda o kadar reaktiftir ki kuvvetli bazik bir iyon olan hidrür (H^-) iyonu bile yer değiştirebilir. Nükleofilik aromatik süstitüsyon başlıca 2 ve 4 nolu karbonlarda gerçekleşir.

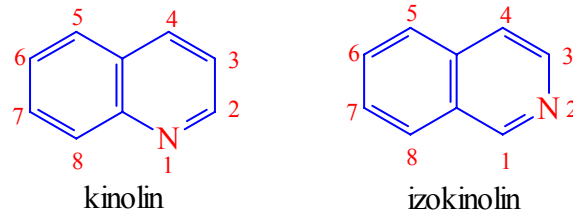


Piridinin yukarıda verilen reaksiyonunda oluşan araürünün *rezonans sınır yapıları* yükün azot atomu üzerine düştüğünü bu nedenle araürünün kararlı olduğunu ve süstitüsyonun burada meydana geldiğini gösterir. Nükleofilin 3-konumuna saldırmasıyla oluşan araüründe ise negatif yük azot atomu üzerine düşmez, bu sebeple araürün karasızdır ve bu konumda süstitüsyon meydana gelmez.



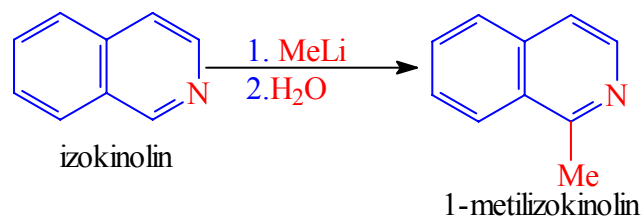
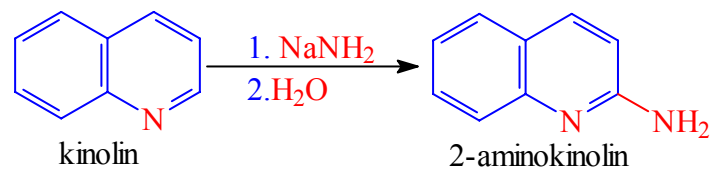
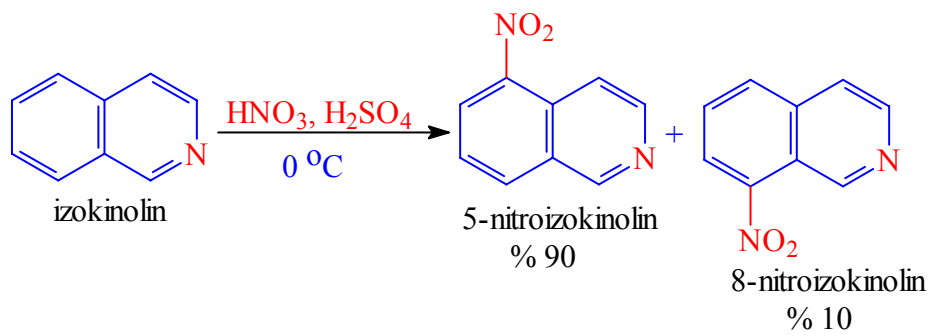
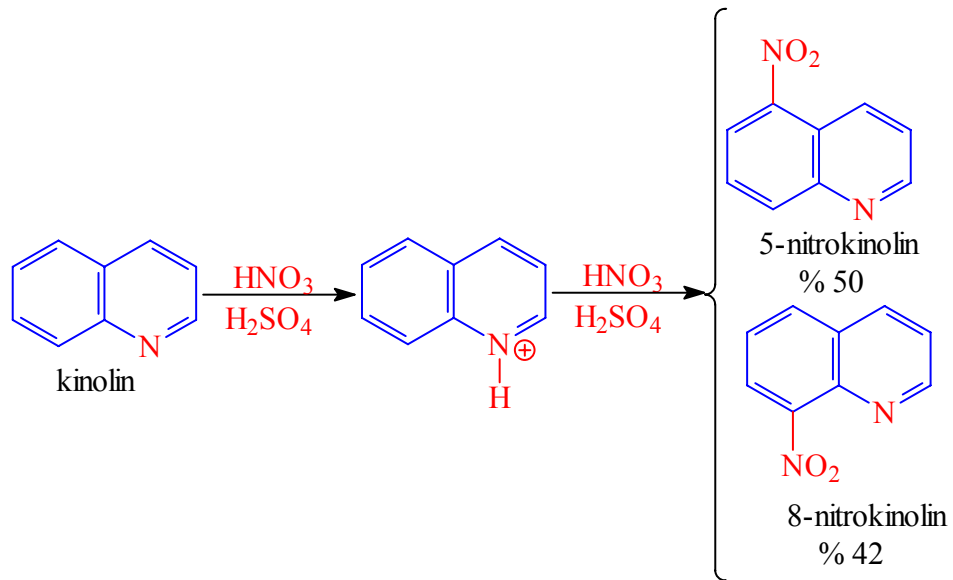
10.3.2. Kinolin ve İzokinolin

Kinolin ve izokinolin, benzen ve piridin halkalarının bitişmesiyle oluşan heterohalkalı bileşiklerdir. Azot atomu kinolinde 1, izokinolinde ise 2 konumundadır. Her iki bileşikte piridin halkasından dolayı zayıf baz özelliği taşır. pK_b değerleri kinolin için 9.1, izokinolin için 8.6 dır.



Elektrofilik sübstitüsyonları piridinden daha kolay verirler ve sübstitüsyonlar 5 ve 8 nolu karbonlarda yani benzen halkasında gerçekleşir. Sübstitüsyonun konumunu, naftalinde olduğu gibi, araürünün kararlılığı belirler.

Hem kinolin hem de izokinolin, piridinde olduğu gibi, nükleofilik sübstitüsyon verir. Bu bileşiklerde de nükleofilik saldırı α -konumuna yapılır.



10.3.3. Pirol, Furan ve Tiyofen

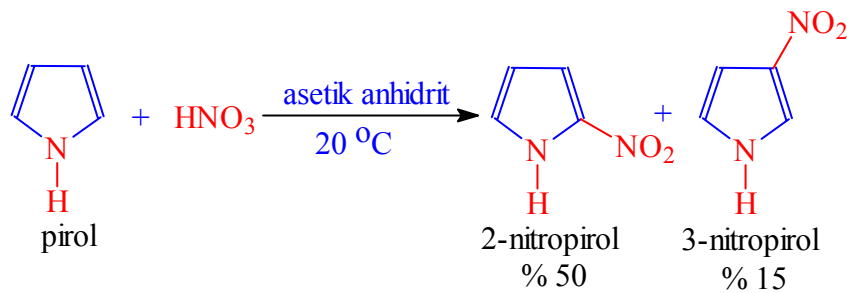
Beş üyeli halkaların aromatik olabilmesi için halka atomlarından birinin π -sistemine vereceği iki elektron olması gerekir. Pirol, furan ve tiyofendeki heteroatomlar bu şartı sağladıklarından aromatiklerdir.

Pirol ($pK_b=13.60$), piridin ve diğer aminlerden farklı olarak, normal şartlarda baz özelliği taşımaz. Yani asidik ortamda kararlı bir katyon oluşturamaz.

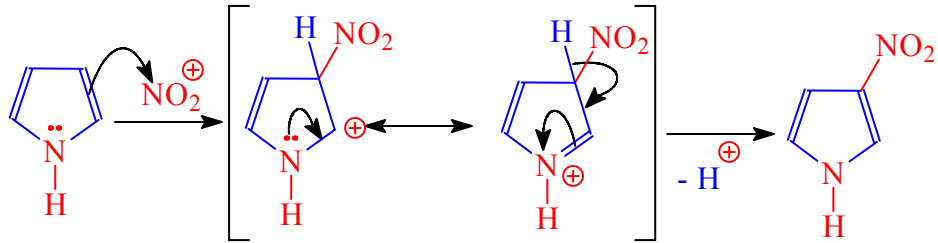
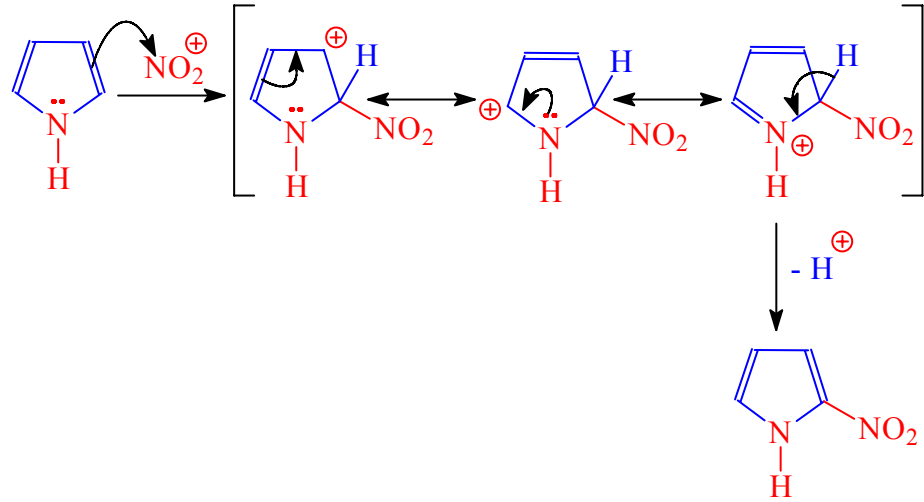
Elektronik yapısı Bölüm 1 de incelenmiş olan pirolün baz olmayışının sebebi, aromatik özellik kazanmak üzere ortaklanılmamış elektronlarını halkaya sunmasından ileri gelir. Pirol aromatik özellik kazanınca, azot atomunun ortaklanılmamış elektronları artık halkaya ait elektronlardır ve azotta proton bağlayacak elektron yoktur. Bu yüzden pirol baz özelliğini kaybetmiş durumdadır.

Pirolde altı π -elektronu halkadaki beş atoma dağılmış durumdadır. Bu da pirolün elektronca zengin bir halka olmasını, piridinin aksine, elektrofilik reaksiyonlara yatkın olmasını sağlar. Elektrofilik süstitüsyonları kolayca veren pirol, kenetlenme reaksiyonu verebilecek kadar aktiftir.

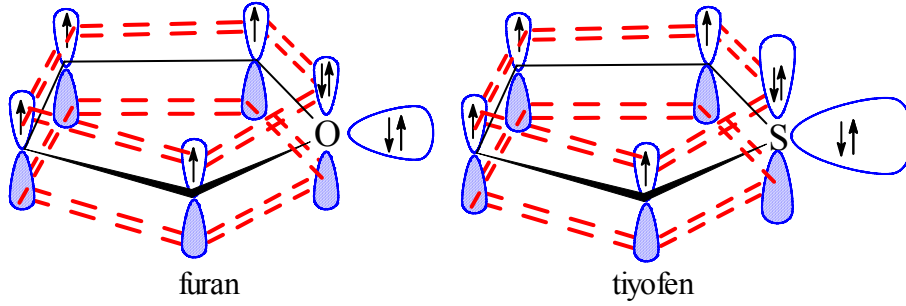
Asetik anhidrit ortamında nitrik asit ile pirolün etkileştirilmesi nitropiroleri oluşturur. Reaksiyonda anaürün 2-nitropiroldür. Reaksiyonun



konumunda olmasının sebebi araürün kararlılığıdır. Elektrofilin 2-konumuna bağlanmasıyla meydana gelen karbokasyon, 3-konumuna bağlandığında oluşan karbokatyondan daha kararlıdır.

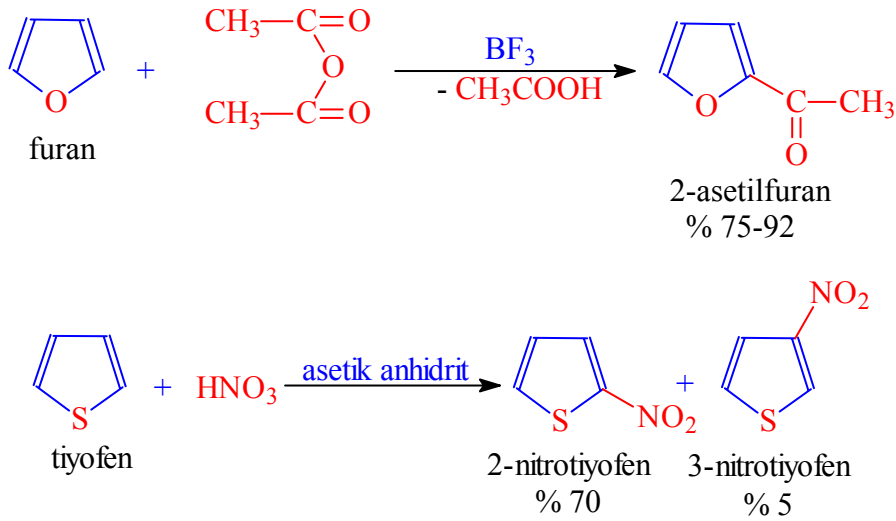


Furan ve tiyofen, pirolda olduğu gibi, heteroatomun ortaklanılmamış elektron çiftlerinden birini beşli halkaya sunmasıyla aromatik özellik kazanır.



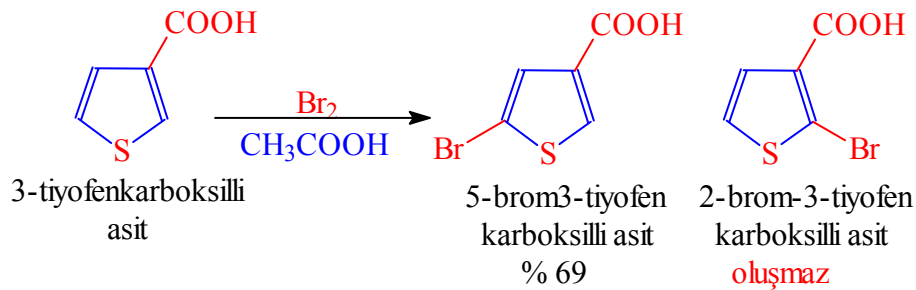
Şekil 10.3. Furan ve tiyofende π -sistemi

Pirolde olduğu gibi elektrofilik süstitüsyon ağırlıklı olarak 2-konumunda meydana gelir. Örneğin, asetik asit içerisinde bortriflorür katalizörü yanında asetik anhidritle etkileştirilen furan %75-92 verimle 2-asetilfuran verirken asetik anhidrit içerisinde nitrolanan tiyofen %70 verimle 2-nitrotiyofen oluşturur.

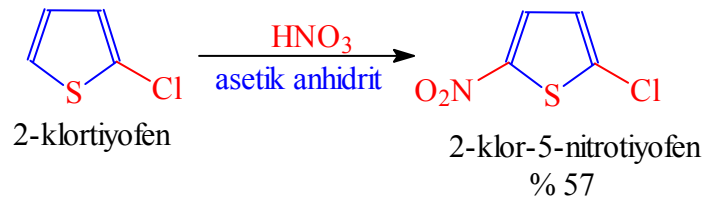


Pirol, furan ve tiyofenin elektrofilik süstitüsyondaki aktiflikleri karşılaştırılacak olursa en aktif olanın pirol olduğu görülür. Benzenin bromlanma hızı 1 kabul edilirse, pirol, furan ve tiyofenin bromlanma hızları $3 \cdot 10^{18}$, $6 \cdot 10^{11}$ ve $5 \cdot 10^9$ şeklinde sıralanır.

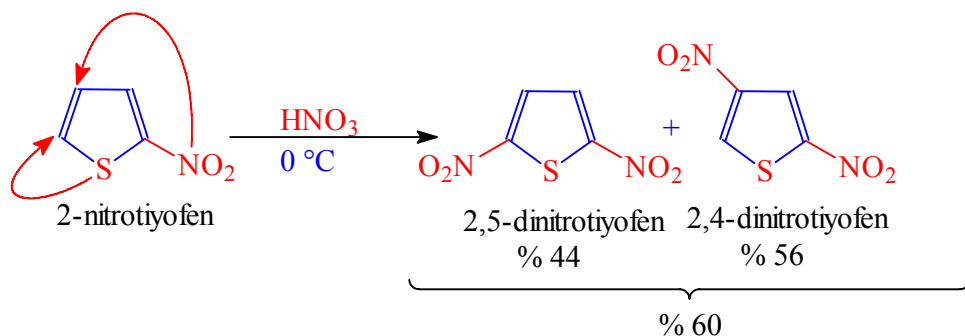
Beşli halkaya bağlı bir grup varsa ikinci elektrofilik sübstitüsyon, benzen ve naftalinin reaksiyonlarında olduğu gibi, halkadaki grup ve heteroatomun yönlendirme etkilerine göre yönelir. Örneğin 3-tiyofenkarboksilli asit bromlandırılacak olursa % 69 verimle 5-brom-3-tiyofenkarboksilli asit verir fakat 2-brom-3-tiyofenkarboksilli asit oluşmaz. Burada -COOH grubu ikinci sınıf bir sübstitüent, yani 1,3 yönlendirici bir gruptur. Tiyofen halkası ise halkaya bağlanacak olan grubu 2- konumuna yönlendirir. Oluşan ürün her iki yönlendirme etkisiyle meydana gelmiştir.



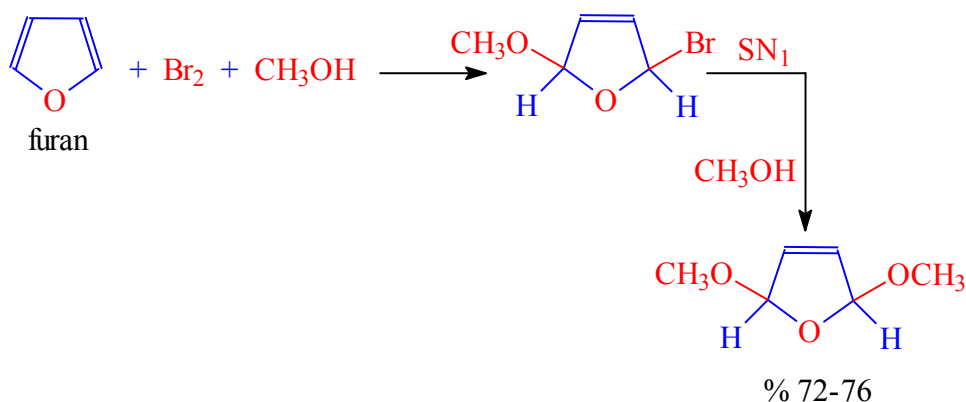
2-Klortiyofenin nitrolanmasında da her iki grubun yönlendirme etkileri görülür ve bu reaksiyondan 2-klor-5-nitrotiyofen meydana gelir. Ürünün bu konumda olması hem klorun 1,4 yönlendirme etkisi hem de halkanın yönlendirme etkisinden kaynaklanır.



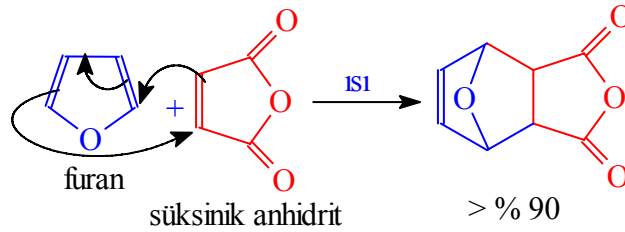
Sübstitüentlerin yönlendirme etkileri farklı ise, beklenildiği gibi, reaksiyondan ürünler karışımı elde edilir.



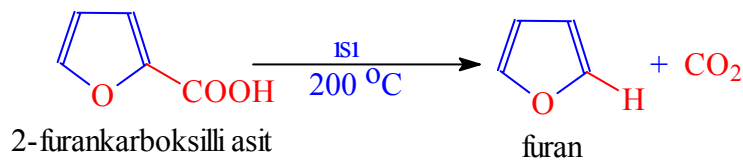
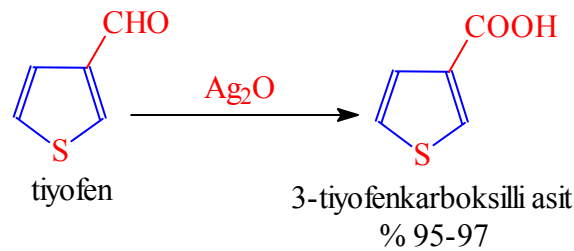
Rezonans enerjisi çok düşük (16 kcal/mol) olan furan, birçok reaksiyonda konjuge dien gibi davranarak katılma reaksiyonları verir. Örneğin, çözücü olarak metanolün kullanıldığı bir ortamda furan bromlandırılırsa konjuge katılma ürününü takip eden adımda bir S_N1 reaksiyonu ile dimetoksidihidrofuranın stereoizomerler karışımını oluşturur.



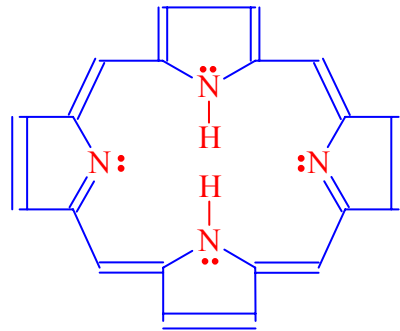
Furanın konjuge dien olarak davrandığı bir diğer reaksiyon ise Diels-Alder katılma reaksiyonudur. Bu reaksiyonda furan ve maleik anhidrit iyi bir verimle katılma ürünü verir.



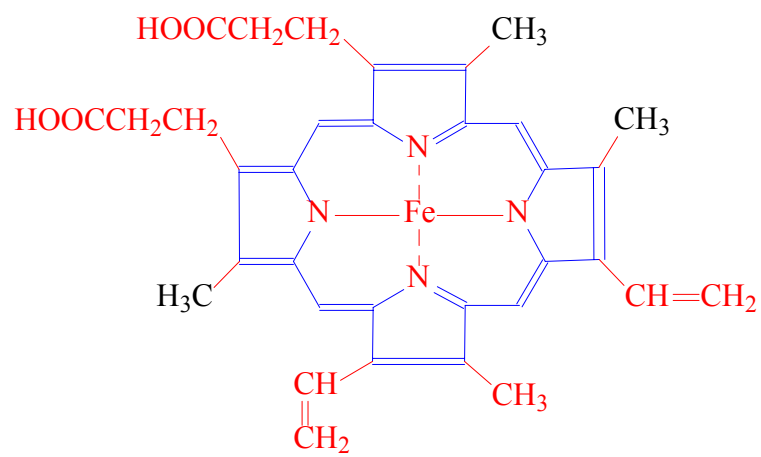
Benzende olduğu gibi, heterohalka etkilenmeden yan zincirde reaksiyonlar yapılabilir. Örneğin, 3-tiyofenkarbaldehit gümüş oksit ile 3-tiyofen karboksilli aside dönüştürülebilir. Benzer şekilde 3-furankarboksilli asitten de dekarboksilasyonla furan elde edilebilir.



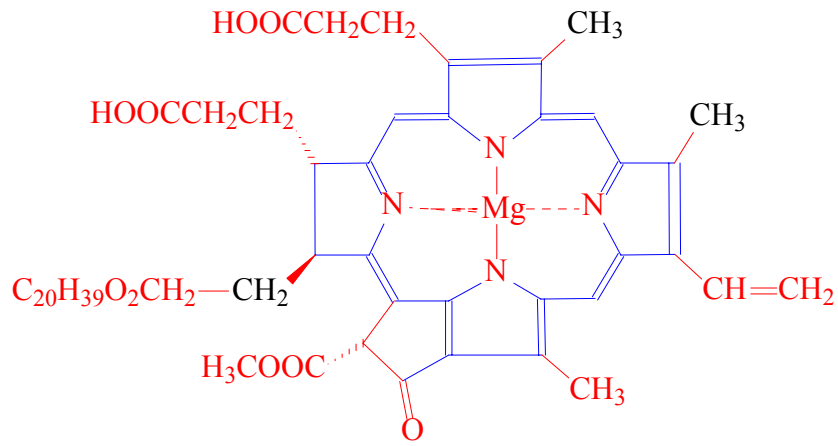
Porfirin halka sistemi, hemoglobinin oksijen taşıyan bölümü olan *hem*'de, bitki pigmenti olan *klorofil*'de ve *sitokrom*'larda bulunan biyolojik bakımdan önemli bir sistemdir. Porfirin halka sistemi birbirine =CH-köprüleriyle bağlanmış dört pirol halkasından meydana gelmiştir. Halka sistemi bütün olarak aromatiktir. Halka sisteminde pirol hidrojenleri çeşitli metallerle yer değiştirebilir. *Sitokrom c* ve *hem* Fe^{2+} iyonu taşırken *klorofil* Mg^{2+} iyonu bulundurur.



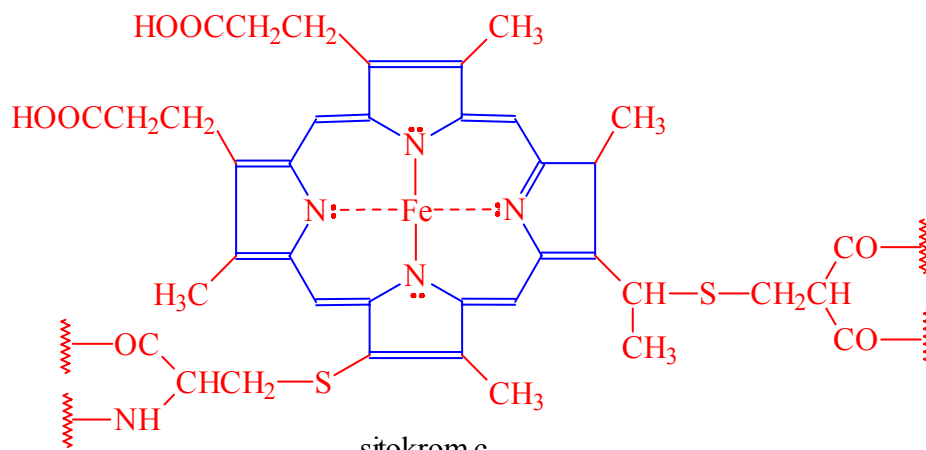
porfirin



hem



klorofil a

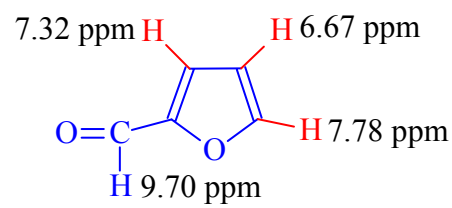
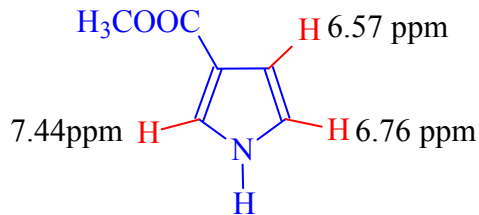
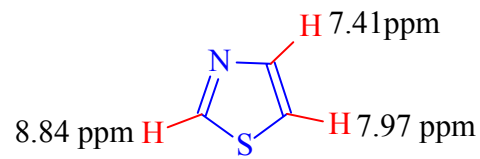
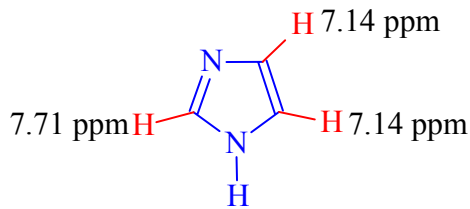
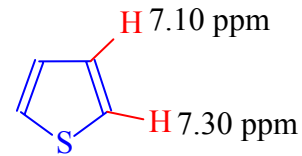
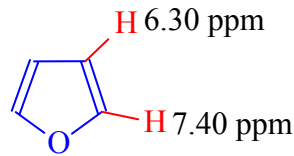
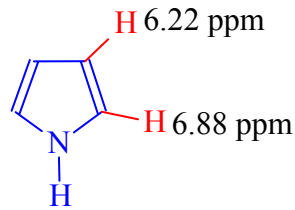


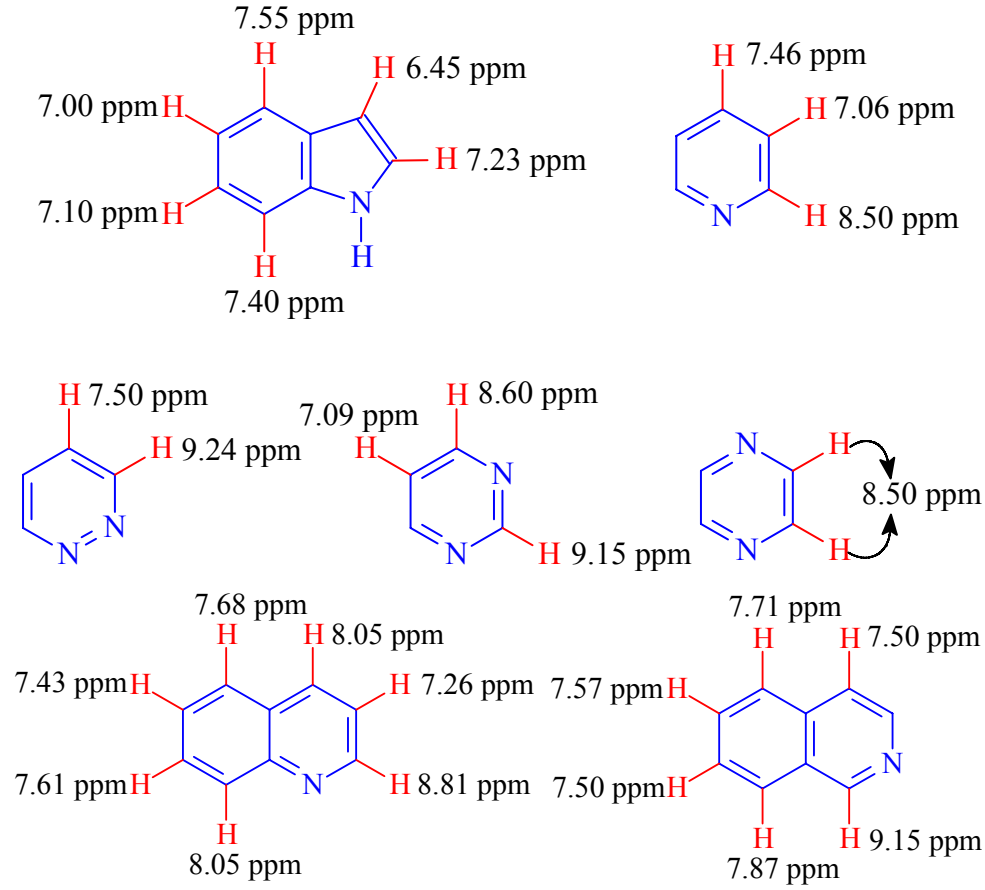
sitokrom c

10.4. Heterohalkalı bileşiklerin spektroskopik özellikleri

10.4.1. NMR Spektrumları

Heterohalkalı bileşiklerde, heteroaromatik halkadaki protonlar elektronegatif atomdan farklı şekilde etkilendiğinden rezonansları da farklı yerde olur. Aşağıda verilen örneklerden de görülebileceği gibi, heteroatomun induktif ve mezomerik etkisi halka protonlarının kimyasal kaymasını belirler.





10.4.2. IR Spektrumları

Piridinler, piroller, pirazinler, furan ve tiyofenler gibi heteroaromatik bileşiklerin C – H absorpsiyonları $3077\text{--}3003\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. Heteroaromatiklerde fiziksel hal ve çözücü polaritesinden etkilenen N–H gerilme titreşimi $3077\text{--}3003\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde absorpsiyon yapar. Pirel ve indolün N–H absorpsiyonu, seyreltik apolar çözücülerde 3495 cm^{-1} civarında keskin bir absorpsiyon bandı iken, konsantre çözeltilerde 3400 cm^{-1} civarında geniş bir band olarak kendini gösterir. Heteroaromatiklerin bir diğer karakteristik absorpsiyonu C–H düzlem dışı eğilme absorpsiyonları olup $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde halka büyüklüğüne bağlı olarak farklı şekillerde ortaya çıkar.

Bağlı süstitüentin özelliğinden etkilenen halka gerilme titreşimleri ise 1660–1300 cm^{-1} bölgesinde absorpsiyon yapar. Piridinler bu bölgede, monosüstitüe benzenler gibi, dört band verirken furan, pirol ve tiyofenler iki-dört absorpsiyon gösterirler.

10.4.3. UV-VIS Spektrumları

Heteroaromatik bileşiklerden 5-üyelı olanların teorik yorumu basit değildir. Bu bileşiklerin absorpsiyonu *cis*-dien analogları olan ve 200 nm de kuvvetli, 238 nm de daha zayıf absorpsiyon gösteren siklopentadienle karşılaştırılabilir. Aromatik özellikler siklopentadien < furan < pirol < tiyofen sırasına göre artar. 5-üyelı bazı heteroaromatik bileşiklerin absorpsiyonları Tablo 10.1 de verilmiştir. 200 nm civarında gözlenen bandları E₂- ve B-bandları şeklinde yorumlamak pek doğru olmadığından bu bandlar Band I ve Band II şeklinde adlandırılır.

Oksokromik ve kromoforik gruplar doymamış 5-üyelı heterohalkalı bileşiklerin absorpsiyon frekanslarını ve molar absorptivitelerini değiştirir (Tablo 10.2). Monosüstitüe furan, tiyofen ve pirolde kromofor ve oksokrom konjugasyonu absorpsiyonu sırasıyla 15-25 nm, 5-40 nm ve 45-70 nm kırmızıya kaydırarak absorpsiyon şiddetini artırır.

Tablo 10.1. Bazı 5-üyelı heteroaromatik bileşiklerin absorpsiyon verileri

Bileşik	Bandı I		Band II		Çözücü
	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	
[Siklopentadien]	200	10 000	238,5	3 400	n-Hekzan
Furan	200	10 000	252	1*	Sikloheksan
Pirol	209	6 730	240	300*	n-Hekzan
Tiyofen	231	7 100	269.5	1.5*	n-Hekzan
Pirazol	214	3 160	-	-	Etanol

* Bu zayıf bandlar heteroaromatik molekülün $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ziyade safsızlıklardan ileri gelebilir.

6-üyel heteroaromatik bileşik olan piridin absorpsiyonu benzenin absorpsiyonuna benzer. Benzenin B-bandına göre piridin B-bandı biraz şiddetli ve ince yapı biraz kaybolmuş durumdadır. Piridin R-bandı ancak buhar fazında görülebilir. Piridin spektrumu çözelti halinde alındığında R-bandı genellikle şiddetli B-bandı tarafından kapatıldığı için gözlenemez.

Tablo 10.2. Süstitüe 5-üyel heteroaromatik bileşiklerin absorpsiyonları

Bileşik	Süstitüent	Bandı I		Band II	
		λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
Furan	-	200	10 000	252	1
Furan	2-CHO	227	2 200	272	13 000
Furan	2-C(O)CH ₃	225	2 300	270	12 000
Furan	2-COOH	214	3 800	243	10 700
Furan	2-NO ₂	225	3 400	315	8 100
Furan	2-Br, 5-NO ₂	-	-	315	9 600
Pirol	-	183	-	209	6 730
Pirol	2-CHO	252	5 000	290	16 600
Pirol	2-C(O)CH ₃	250	4 400	287	16 000
Pirol	2-COOH	228	4 500	258	12 600
Pirol	1-C(O)CH ₃	234	10 800	288	760
Tiyofen	-	231	7 100	-	-
Tiyofen	2-CHO	265	10 500	279	6 500
Tiyofen	2-C(O)CH ₃	252	20 500	273	7 200
Tiyofen	2-COOH	249	11 500	269	8 200
Tiyofen	2-NO ₂	268-272	6 300	294-298	6 000
Tiyofen	2-Br	236	9 100	-	-

Çözücü polaritesinin artması benzenin B-bandını az ya da hiç etkilemezken piridin ve homologlarının B-bandının absorpsiyon şiddeti artar (Tablo 10.3). Absorpsiyon şiddetinin artması şüphesiz azot atomu üzerindeki ortaklanılmamış elektronların hidrojen bağı yapmasının bir sonucudur. Bir piridin tuzunda bu artış en yüksek değerini alır.

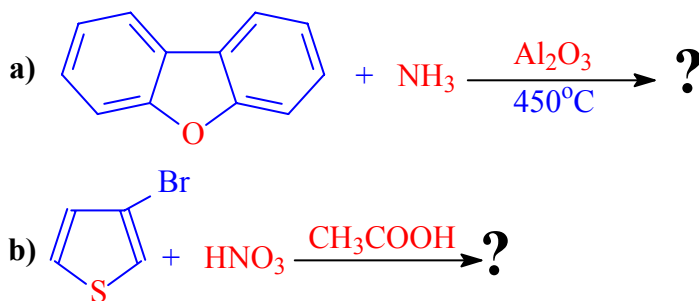
Tablo 10.3. 2-Metilpiridinin (α -Pikolin) değişik çözücülerde karakteristik absorpsiyonu

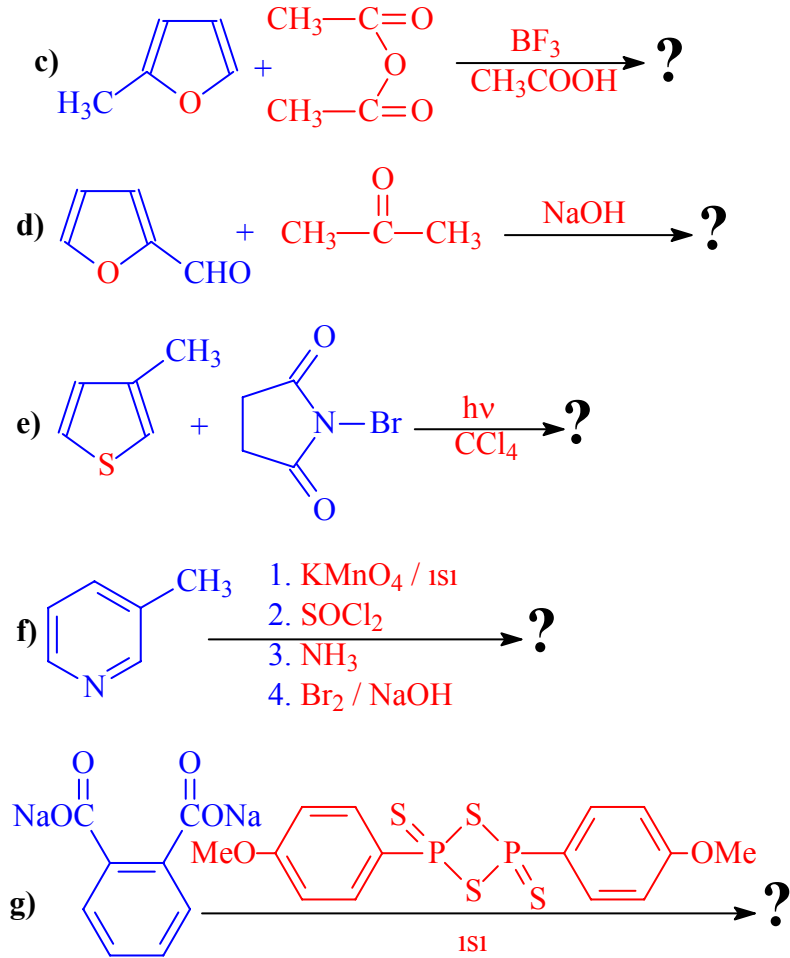
Çözücü	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
n-Hekzan	260	2 000
Etanol	260	4 000
Etanol:HCl (1:1)	262	5 200

Diazinlerin (pirimidin, piridazin, pirazin) spektrumları piridinin spektrumuna benzer. Bu bileşiklerde B-bandı biraz daha şiddetli ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi bir çıkıntı olarak gözlenir. Diazinlerin UV – VIS absorpsiyonu, piridin gibi çözücü polaritesinden etkilenir. B-bandı çözücü polaritesinin artmasıyla şiddetlenirken λ_{\max} az ya da hiç etkilenmez. Bu bileşiklerin R-bandı, n elektronlarının bağ yapımında kullanılmasından dolayı asidik çözeltilerde kaybolur.

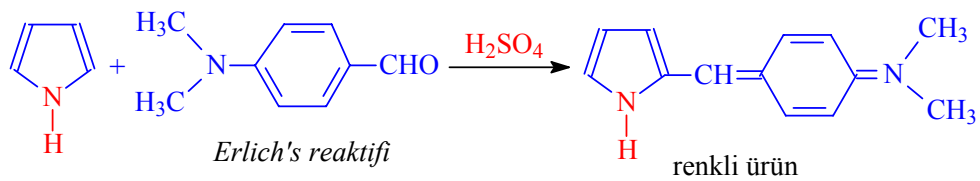
Problemler

Problem 10.1. Aşağıda verilen reaksiyonlardan hangi ürünler oluşur?

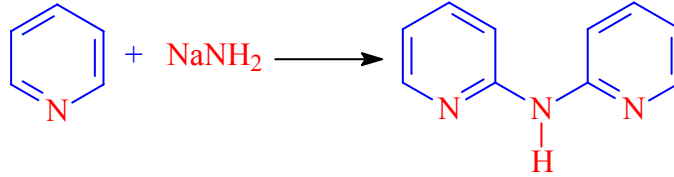




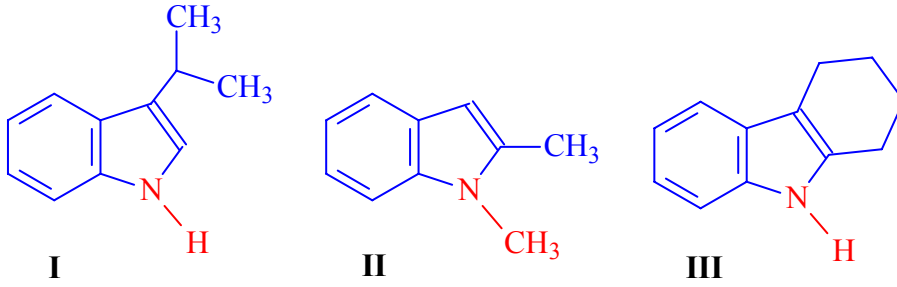
Problem 10.2. a) Pirel ve indollerin testinde kullanılan *Erlich's reaktifi* aşağıda verilen reaksiyon gereğince renkli ürünler oluşturur. Reaksiyonun mekanizmasını yazınız.



- b) Sodyum amit ile piridin'in etkileştirilmesinden (Chichibabin reaksiyonu) di(2-piridil)amin meydana gelir. Reaksiyonun mekanizmasını yazınız.



Problem 10.3. *Fischer indol sentezi* ile aşağıdaki bileşiklerin sentezi için hangi başlangıç maddeleri kullanılmalıdır?



Problem 10.4. Kinolin aşağıdaki reaktiflerle etkileştirilirse hangi ürünler oluşur?

- a) % 30 H_2O_2 b) NaNH_2 / ısı, sonra H_2O c) a ürünü + HNO_3 / H_2SO_4

Problem 10.5. 6-klor-3,4-dimetilkinolini *Skraup Sentezi*yle sentezleyiniz.

Problem 10.6. Pirol baz değildir fakat tiyazol bazdır. Neden?

Problem 10.7. İndolün Br_2 ile etkileştirilmesinde yerdeğiştirme reaksiyonu hangi konumda meydana gelir? Reaksiyon mekanizmasını yazarak açıklayınız.

Problem 10.8. Monohidroksipiridinlerden hangisi fenol gibi davranır? Neden?