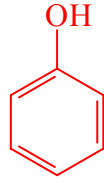


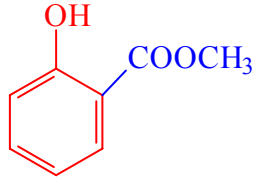
6.1. Giriş

Fenoller, benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubu bulunduran bileşiklerdir. Fenol, hidroksibenzenin özel adı, ayrıca hidroksibenzenden türemiş olan bileşik sınıfının genel adıdır.

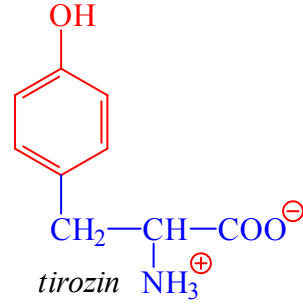
Fenoller ve ilgili bileşikler doğada yaygın olarak rastlanabilen bileşiklerdir. Proteinlerin yapısında yer alan bir amino asit olan *tirozin*, keklik üzümü yağında bulunan *metil salisilat*, karanfil yağında bulunan *öjenol*, hindistan cevizi yağında bulunan *izoöjenol* ve kekik yağında bulunan *timol* doğada bulunan fenol türevi bileşiklere verilebilecek örneklerden birkaçıdır.



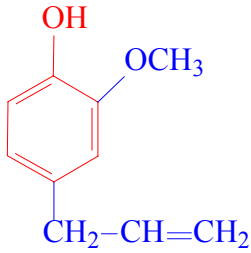
fenol



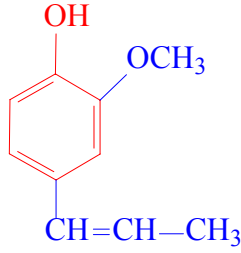
metil salisilat



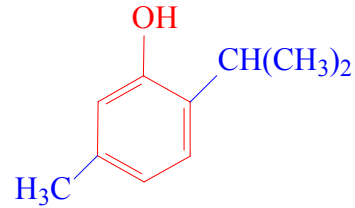
tirozin



öjenol

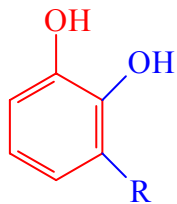


izoöjenol

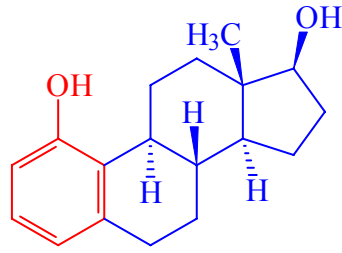
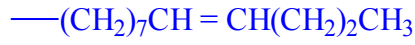


timol

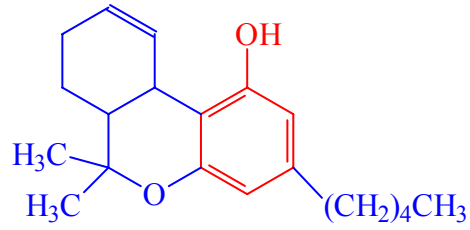
Zehirli sarmaşıktaki bulunan ve kabartıcı etkisi olan *uruşiyoller* ve dişilik hormonu *estradiol*, bir çekirge türünün savunma silahı olarak ürettiği salgısında bulunan *2,5-diklorfenol*, marihuananın aktif bileşeni olan Δ^9 -*tetrahidrokanabinol* pamuk yağı üretiminin yan ürünü olan ve çeşitli türleri AIDS tedavisinde kullanılan *gosipol* de doğal fenol türevleridir.



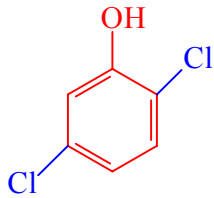
uruşiyoller



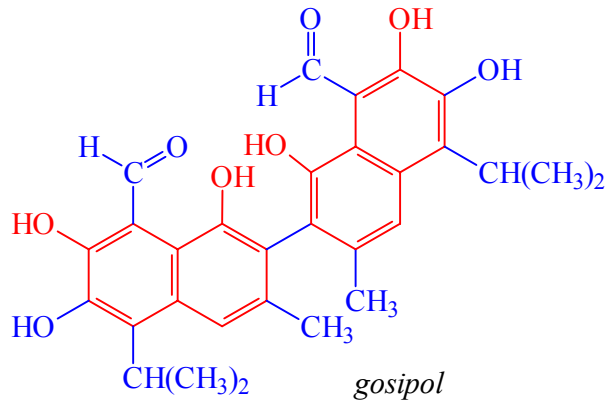
estradiol



Δ^9 -*tetrahidrokanabinol*

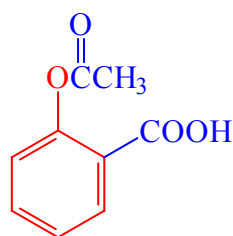
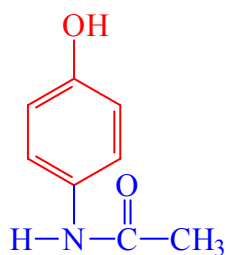
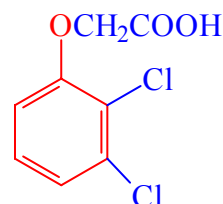
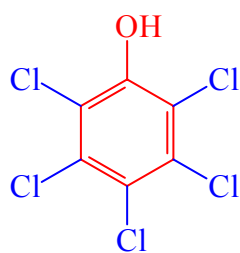
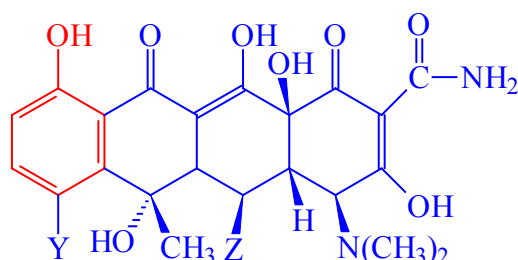


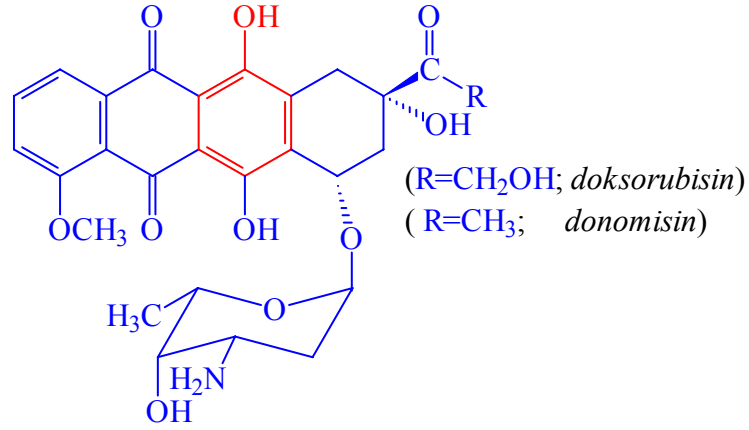
2,5-diklorfenol



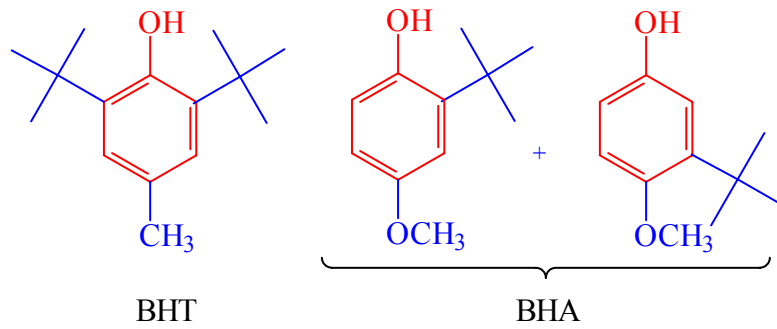
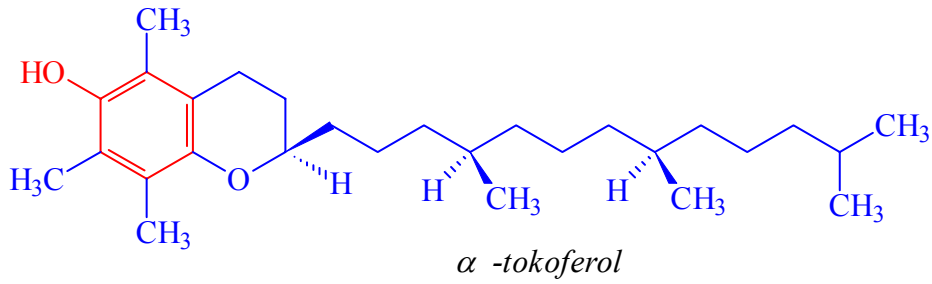
gosipol

Sentetik olarak hazırlanan birçok fenol türevi ise çeşitli alanda sıkça kullanılan bileşiklerdir. Fenol ve krezoller (metilfenoller) antiseptik özelliğe sahip olduklarından seyreltik sulu çözeltileri, *lisol* ticari ismiyle, evlerde dezenfektan olarak kullanılır. Analjezik *aspirin*, ateş düşürücü *parasetamol*, pestisit *2,4-D*, ahşap koruyucu *pentaklorfenol*, antibiyotik olarak kullanılan *tetrasiklinler* ve bir antikanser antibiyotik *doksorubisin* (hoşkin ve diğer akut lösemilere karşı etkili olduğu gibi, yumurtalık, meme, mesane ve akciğer tümörlerinin tedavisinde kullanılır) fenol türevi olan bazı sentetik bileşiklerdir.

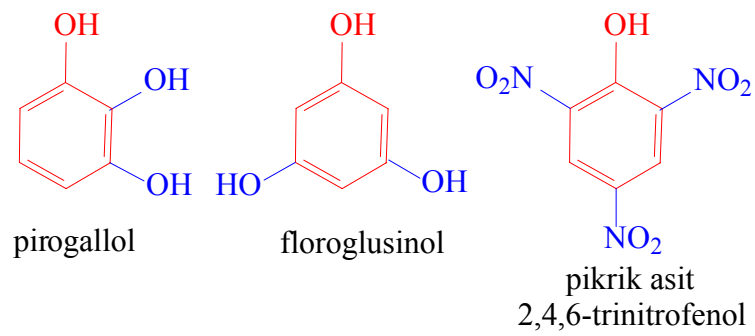
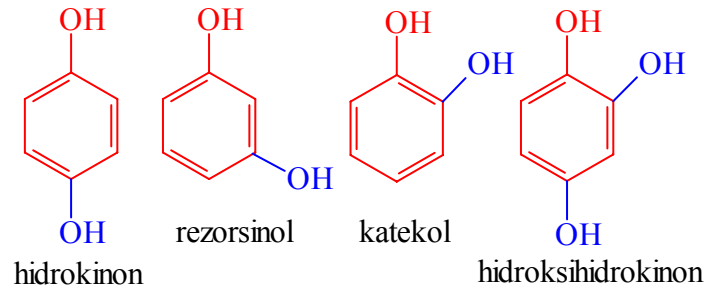
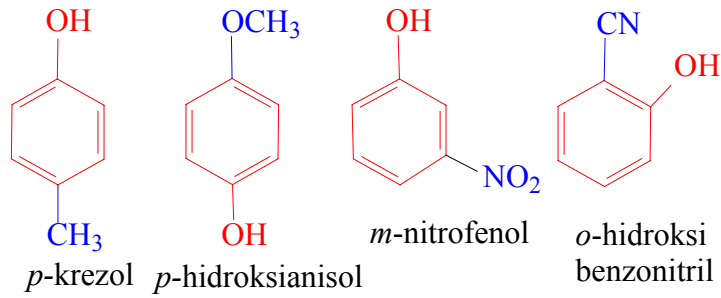
*aspirin**parasetamol**2,4-D**pentaklorfenol**tetrasiklinler*(Y=Cl, Z=H; *oreomisin*)(Y=H, Z=OH; *terramisin*)

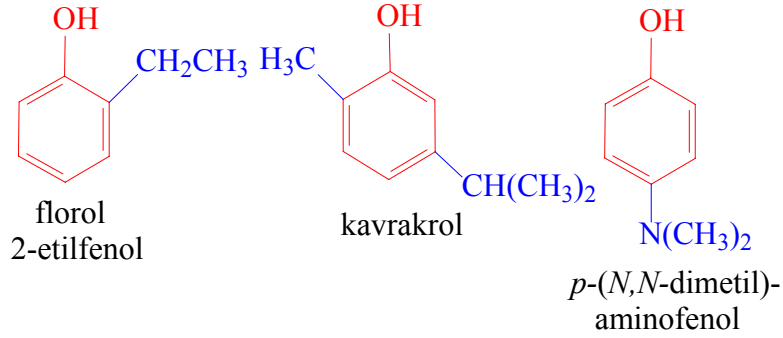


Vitamin E ve gıdalarda koruyucu olarak kullanılan sentetik fenol türevleri *butillenmiş hidroksitoluen* (BHT) ve *butillenmiş hidroksianisoller* (BHA), kararlı fenoksit radikalleri oluşturarak bozunmayı önleyen bileşiklerdir.



Fenoller, genellikle, bu bileşik sınıfının en basit üyesi olan fenol türevi olarak, bazen de hidroksi bileşikleri şeklinde adlandırılırlar. Birçok fenol türevi daha çok özel adlarıyla adlandırılırlar.



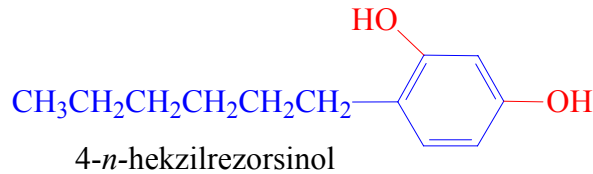


6.2. Fenollerin Fiziksel ve Dezenfektan Özellikleri

Fenollerin bazıları sıvı olsa da çoğu düşük erime noktalı katı bileşiklerdir. Örneğin, fenol 41 °C de eriyen renksiz bir bileşiktir. Kendi molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturmaları nedeniyle birçok fenolün kaynama noktası oldukça yüksektir. Fenolün oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü %8 dir (fenol ve su 63.5 °C de her oranda karışır). %90 fenol %10 su içeren çözeltiye sıvı fenol denir.

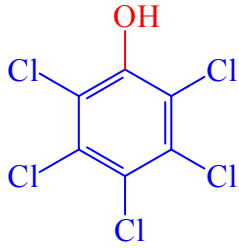
Aşağıda verilen nitrofenollerde olduğu gibi, *o*-substitüe fenolleri *m*- ve *p*- izomerlerinden ayıran önemli bir özellik yaptıkları hidrojen bağlarıdır. *Orto*-disubstitüe fenoller molekül içi hidrojen bağı yaparken *m*- ve *p*- izomerler moleküller arası hidrojen bağı yaparlar. Bu yüzden *o*-izomerler *m*- ve *p*- izomerlerden daha düşük kaynama noktasına ve suda çok daha düşük bir çözünürlüğe sahiptirler.

Fenol, bilinen en eski dezenfektanlardan biridir. Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik, halkada alkil grubu olması halinde artar. Alkil zincirindeki karbon sayısı altı iken öldürücü etki maksimuma erişir. Örneğin, *n*-hekzilrezorsin çok iyi bir antiseptiktir.

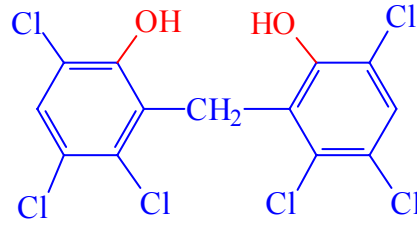


Bir antiseptiğin mikroorganizmaları öldürücü özelliği fenolünkine göre ölçülür ve mikrop öldürücü ilacın öldürme gücü *fenol katsayısı* denen bir katsayıyla ifade edilir. Örneğin, bir antiseptiğin %1 lik çözeltisi bir organizmayı %5 lik fenol çözeltisi ile aynı sürede öldürebiliyorsa fenol kat sayısı 5 dir.

Fenollerin klor türevleri özellikle bakteri ve mantarlara karşı çok etkindir. Örneğin, pentaklorfenol kalas ve tahtaları çürümeden ve termitlerden korumak için kullanılır. Klor bağlamış difenol bileşiklerinden 2,2'-dihidroksi-3,3',5,5'-6,6'-heksaklordifenilmetanın (halk arasında *heksaklorofen* olarak bilinir) fenol katsayısı 125 dir. Bu bileşik mikrop öldürücü sabunların, bazı diş macunlarının ve çeşitli koku gidericilerin yapımında kullanılır.



pentaklorfenol

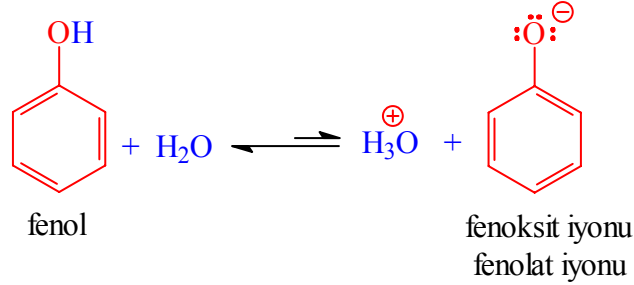


heksaklorofen

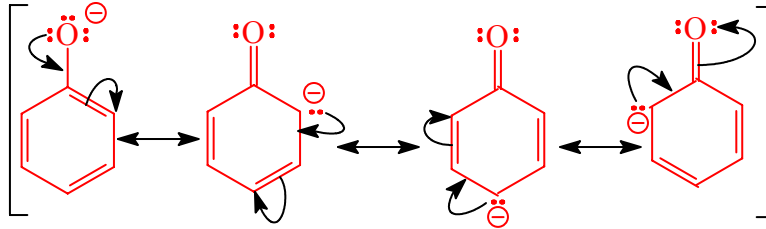
Fenol ve homologları zehirli maddeler olup, hayvansal dokular üzerinde yakıcı etkiler yaparlar. Bu nedenle, kullanılırken deriye dokunmasından ve buharlarının solunmasından sakınılmalıdır.

6.3. Fenollerin Asitlikleri

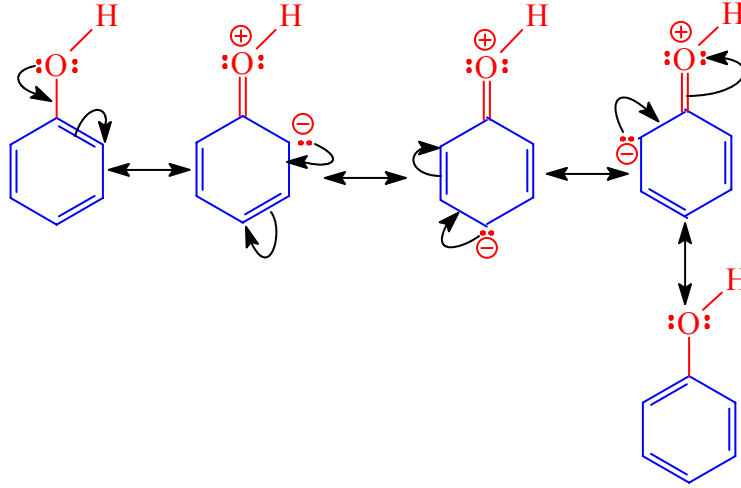
Fenoller iyonlaştıklarında meydana gelen konjuge baz, *fenoksit iyonu* ya da *fenolat iyonu* olarak adlandırılır. Örneğin, fenolün sodyum tuzu, sodyum fenolat ya da sodyum fenoksit olarak adlandırılır.



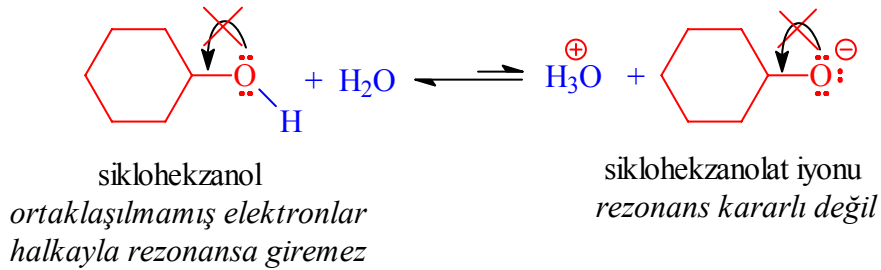
Sudan ($pK_{su}=14$) ve alkollerden ($pK_a=15-18$) daha kuvvetli, fakat karboksilli asitlerden ($pK_a=4-5$) daha zayıf asidik özelliğe sahip olan fenoller için $pK_a \approx 10$ olarak bulunmuştur. Aromatik hidroksi bileşikleri olan fenoller alifatik hidroksi bileşikleri olan alkollere göre oldukça yüksek asidik özellik gösterirler. Bu farklılık -OH grubundan proton ayrılmasıyla meydana gelen fenoksit iyonundaki negatif yükün rezonansla aromatik halkaya dağılması ve buna bağlı olarak anyonun kararlılık kazanmasından ileri gelir.



Fenollerin asitliği bir başka yaklaşımla da izah edilebilir. Fenollerde aromatik halkaya bağlı olan oksijen atomunda bulunan ortaklaşmamış elektronlar aromatik halkayla rezonansa girdiğinde oksijen üzerinde pozitif bir yük meydana gelir. Bu pozitif yük, protonun kolayca dışarı verilmesini ve asitliğin artmasını sağlar.



Fenol için $pK_a=9.89$ olduğu halde, görünüş bakımından fenole çok benzeyen sikloheksanol için $pK_a=18$ dir. Sikloheksanolün asitliğinin yaklaşık 10^8 kat küçük olması sikloheksanolat iyonunda rezonans kararlılığının olmayışı veya molekülde ortaklaşmamış elektronların rezonansa girerek oksijen atomu üzerinde bir pozitif yük oluşturmamasından ileri gelir.

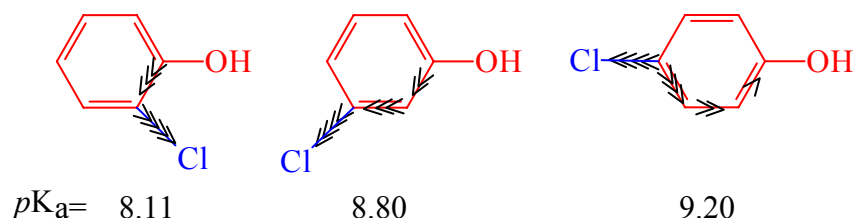


Süstitüentler hem rezonans hem de indüktif etkiyle fenollerin asitliklerini etkilerler. Örneğin, fenolün asitliği *m*-nitrofenol, *p*-nitrofenol ve *p*-krezol ile karşılaştırıldığında *p*-krezolden daha asidik fakat *m*- ve *p*-nitrofenolden ve *p*-klorfenolden daha az asidik olduğu görülebilir (pK_a sırasıyla; 9.89, 8.28, 7.15, 10.17, 9.20 dir). Tablo 6.1 de bazı fenollerin 25 °C sıcaklıkta su içerisindeki pK_a değerleri verilmiştir.

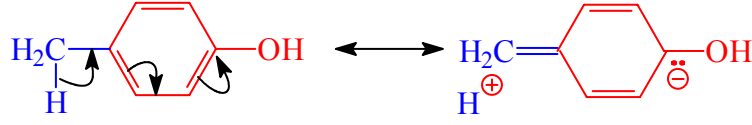
Tablo 6.1. Bazı fenollerin 25 °C de asitlik sabitleri

Bileşik	pK_a	Bileşik	pK_a
Fenol	9.89	2-Nitrofenol	7.17
2-Klorfenol	8.11	3-Nitrofenol	8.28
3-Klorfenol	8.80	4-Nitrofenol	7.15
4-Klorfenol	9.20	2,4-Dinitrofenol	3.96
2-Metilfenol	10.20	2,4,6-Trinitrofenol	0.38
3-Metilfenol	10.01	1-Naftol	9.31
4-Metilfenol	10.17	2-Naftol	9.55

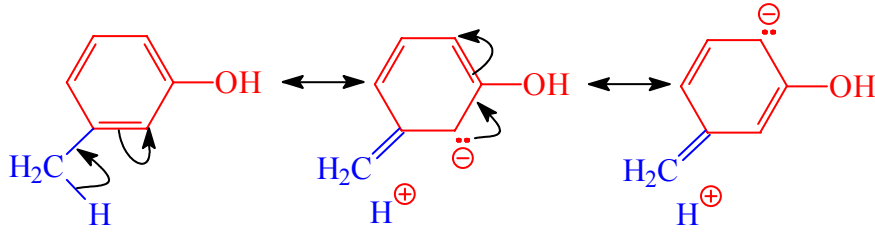
Daha önceki bölümlerden bilindiği gibi, halojenler aromatik halkaya rezonansla elektron sunarken indüktif olarak elektron çekerler ve toplamsal etki aromatik halkanın aktivitesini düşürmek şeklinde ortaya çıkar. Diğer bir ifadeyle, halojenlerin indüktif etkisi mezomerik etkisinden daha büyüktür. Aromatik halkanın aktifliğini azaltan halojenler, indüktif etkiyle fenolat iyonunun kararlılığını arttırdıklarından fenole göre asitlik artar. Asitliğin artmasında etkin olan kuvvet indüktif etki olduğundan, halojenin -OH grubunun bağlı olduğu karbondan uzaklaşmasıyla etkisi azalır ve asitlik düşer (pK_a büyür).



Metilfenollerde (krezoller), metil grubunun elektron itici etkisiyle aromatik halkanın elektron yoğunluğu artar ve oksijen üzerindeki ortaklaşmamış elektronların halkayla rezonansa girmesi zorlaşır. Ayrıca, protonun ayrılmasıyla meydana gelecek olan fenolat iyonunun kararlılığı da azalır. Bu sebeple metilfenoller fenole göre daha zayıf asittirler. *Orto*- ve *para*- izomerlerde metil grubunun verdiği elektronlar -OH grubunun bağlı olduğu karbonu negatifleştirdiğinden asitlik daha çok düşer.

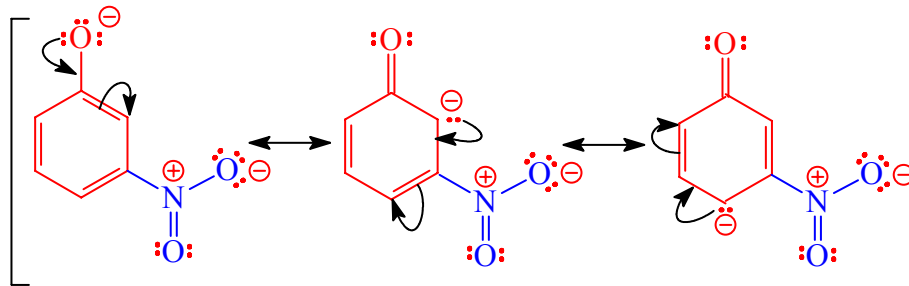


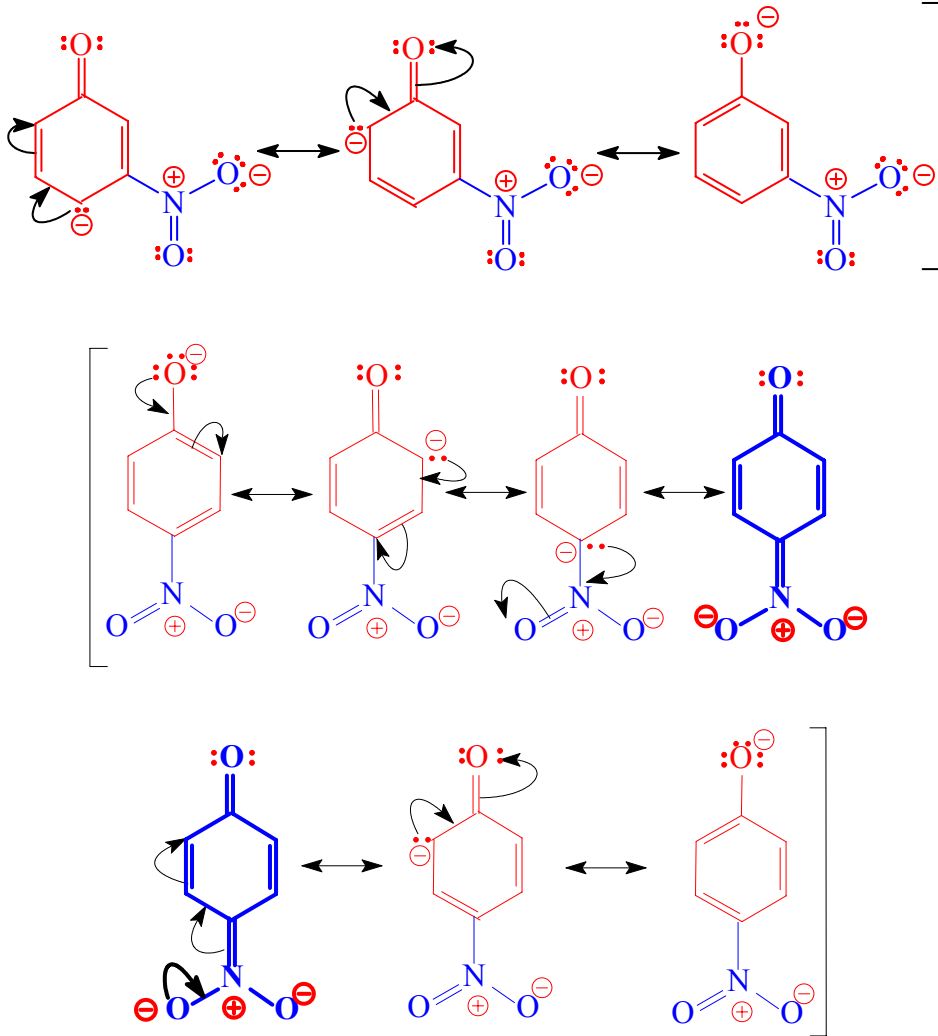
metil grubu daha etkin



metil grubu daha az etkin

m-Nitrofenol taşıdığı elektronegatif nitro grubundan dolayı, -OH grubundan proton ayrıldıktan sonra meydana gelen fenolat anyonunu kolayca kararlı hale getirir. Bu sebeple *m*-nitrofenol fenolden daha asidik bir bileşiktir. *p*-Nitrofenolde nitro grubu -OH grubundan daha uzak bir konumda bulunmasına rağmen *m*-nitrofenolden daha kuvvetli bir asittir. Bu durum indüktif etkiyle değil mezomerik etkiyle açıklanabilir. Aşağıda verilen rezonans yapılarından görülebileceği gibi, *p*-nitrofenolat iyonunda negatif yük nitro grubuyla da rezonansa girer. Böyle bir rezonans *m*-nitrofenolatta meydana gelmediğinden *p*-nitrofenolat *m*-nitrofenolata göre daha kararlı, *p*-nitrofenolün asitliği de daha yüksek olur.

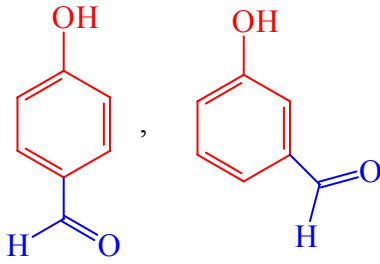




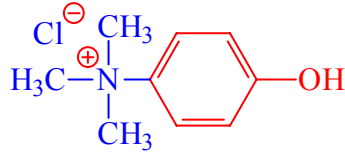
Aromatik halkanın *orto* ve *para* pozisyonlarında nitro gruplarının sayısı artarsa asitlik daha da artar ve pikrik asitte olduğu gibi fenol kuvvetli asit karakteri kazanır.

Problem 6.1. Aşağıda verilen fenol çiftlerinden hangisi daha asidiktir? Neden?

- a) 2,5-Dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol
- b) Fenol, *m*-bromfenol
- c)



Problem 6.2. Aşağıda verilen bileşik, çoğu fenolün aksine, nötral sulu çözeltide çözünürken sulu bazik ortamda çözünmez. Neden?



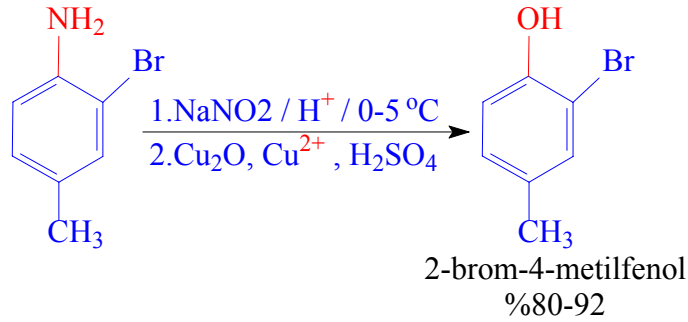
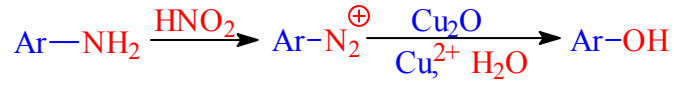
6.4. Fenollerin Sentezi

“Karbolik asit” adı ile de bilinen adi fenol taşkömürü katranında, diğer fenolik bileşiklerle beraber bir miktar bulunur ve buradan elde edilebilir.

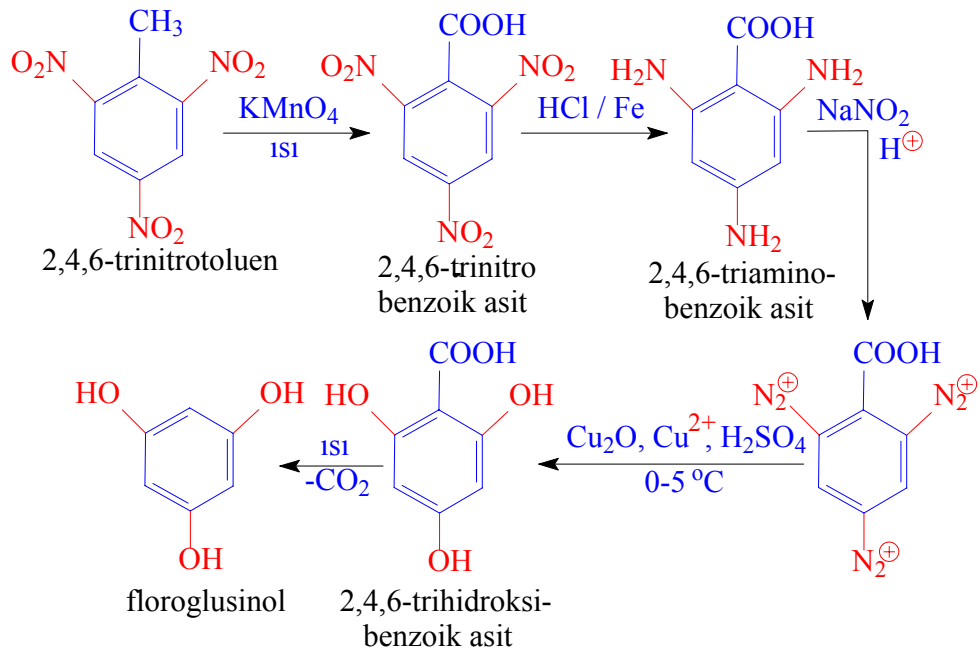
6.4.1. Laboratuvar Sentezleri

6.4.1.1. Diazonyum Tuzlarından Fenol Sentezi

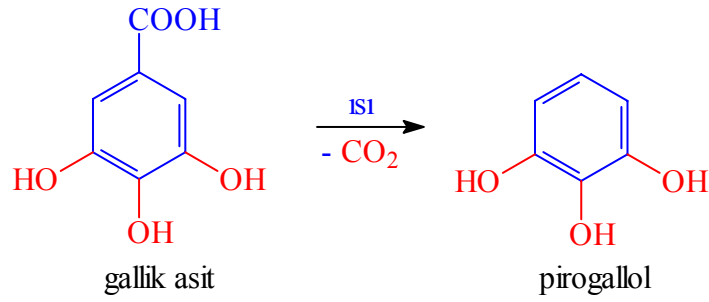
Fenollerin en önemli laboratuvar sentezi, arildiazonyum tuzlarının hidroliziyle gerçekleştirilen sentezlerdir. Ilıman şartlarda gerçekleşen reaksiyon aromatik halkada bulunan diğer grupları fazla etkilemez.



Bir trihidroksibenzen olan floroglusinol, 2,4,6-trinitrotoluenen çıkılarak diazonyum tuzları üzerinden elde edilen 2,4,6-trihidroksibenzoik asidin dekarboksilasyonu ile sentezlenir.

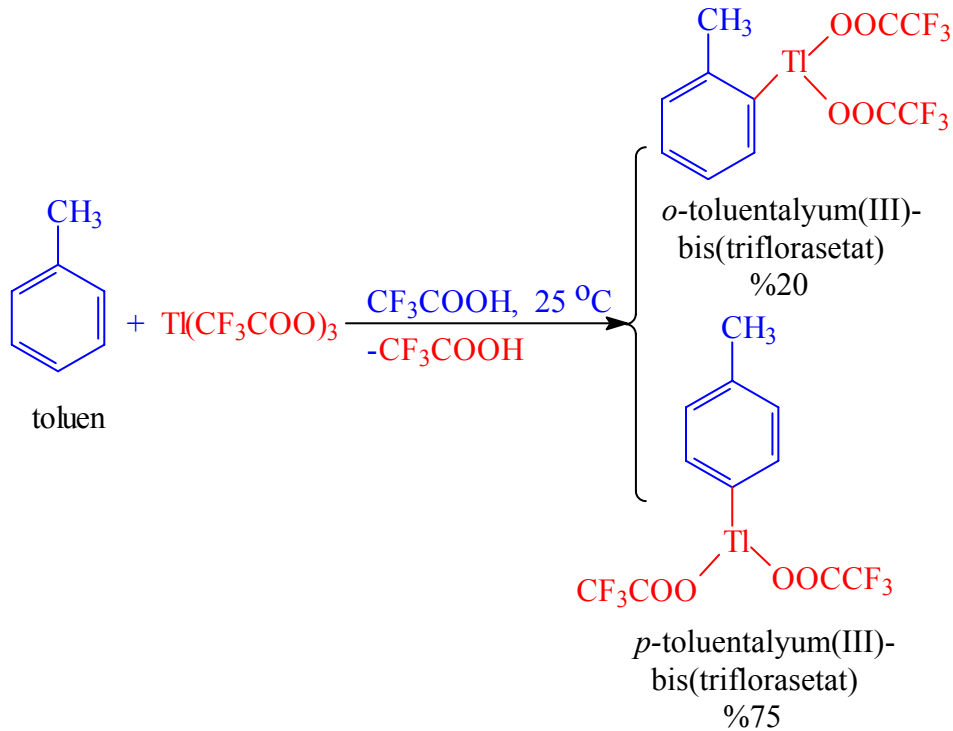


Bir diğer trihidroksifenol de pirogalloldür. Pirogallol tanninin (tannik asit) hidrolizinden ele geçen gallik asidin dekarboksilasyonu ile elde edilir.

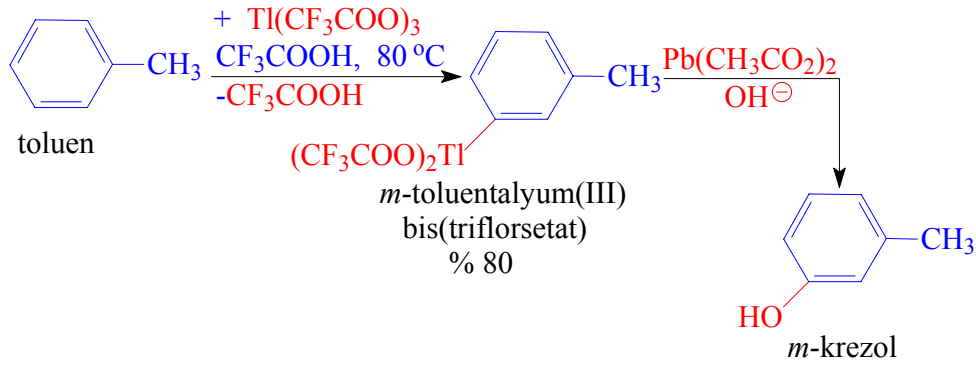


6.4.1.2. Talilleme Reaksiyonu ile Fenol Sentezi

Güçlü bir elektrofil olan talyum(III)triflorasetat [$\text{Ti}(\text{CF}_3\text{COO})_3$], ılıman şartlarda süstitüe aromatik halkaya talyum üzerinden bağlanarak aril

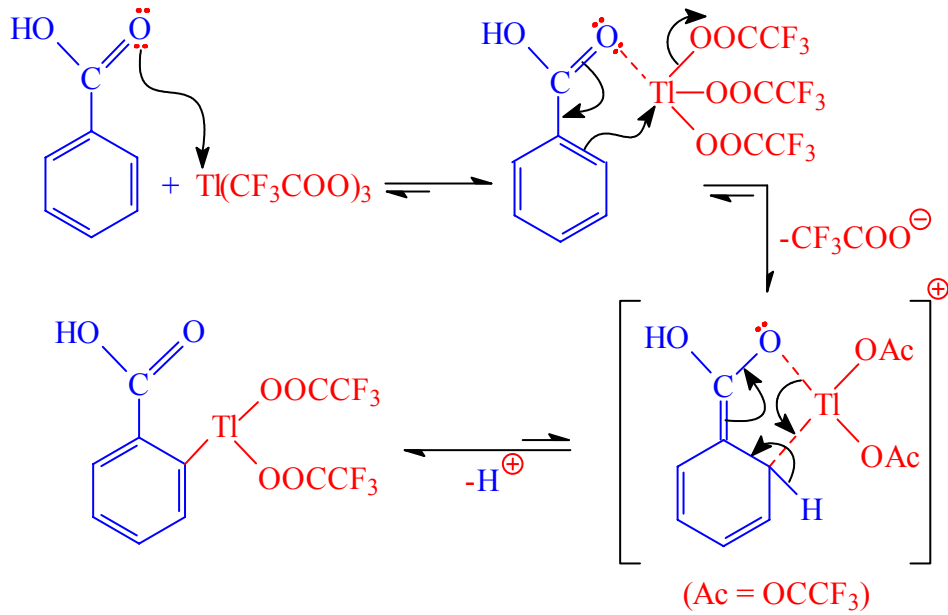
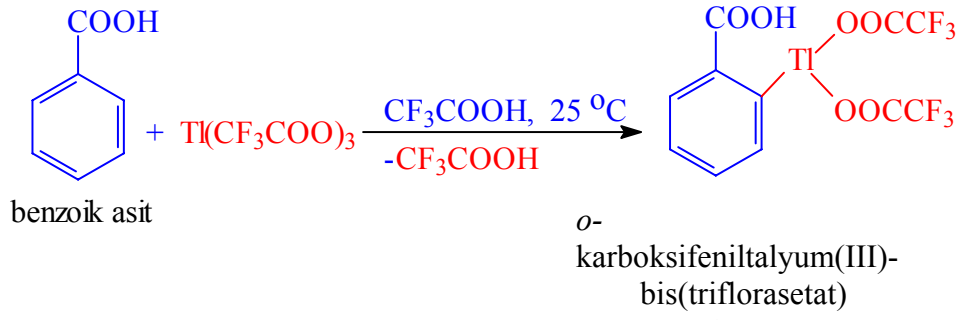


-talyum(III)-bis(triflorasetat) bileşiklerini meydana getirir. Örneğin, $\text{Tl}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, triflorasetik asit ortamında, toluen ile 25°C de etkileştirildiğinde *o*- ve *p*-toluen-talyum(III)bistriflorasetat oluşurken, ürün dağılımının %5 ini *m*-izomer oluşturur. Eğer reaksiyon 80°C de yapılacak olursa ana ürün *m*-izomer olur (*o*- ve *p*-izomerlerin toplamı % 20). Oluşan ariltalyum bileşikleri bazik ortamda $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ beraberinde reaksiyona sokulursa Tl yerine -OH grubu geçerek fenol türevleri meydana gelir.



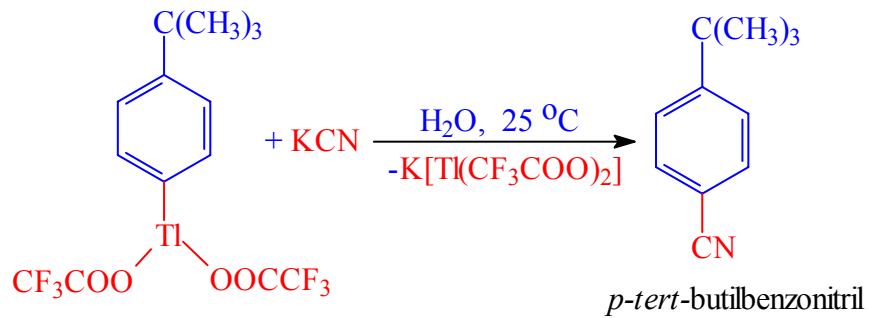
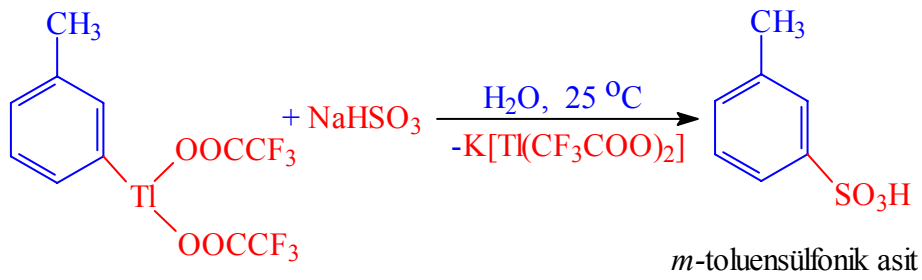
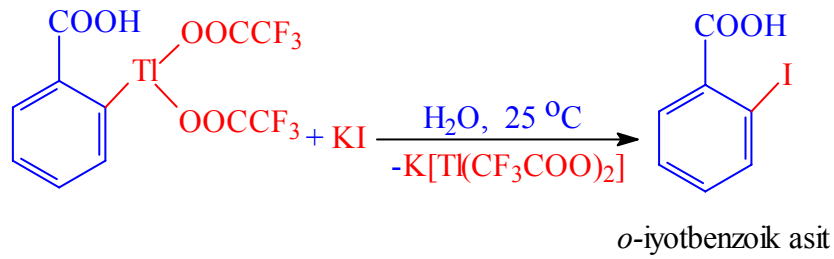
80°C de yapılan reaksiyonda metil grubunun yönlendirme etkisinin değiştiği sonucunu çıkarmak doğru değildir. *Orto*-, *para*- ve *meta*-izomerleri taşıyan halkalardan elde edilen ürünlerden termodinamik bakımdan en kararlı olanı *m*-izomerdir. 80°C de aktivasyon enerjisi düşük olan *o*-, *p*-izomerler oluşsa bile, zayıf C-Tl bağı (26 kcal/mol) kırılarak aktivasyon enerjisi yüksek fakat termodinamik bakımdan kararlı olan *m*-izomer oluşur.

Ilıman şartlarda yapılan reaksiyonlarda, alkil, halojen ve alkolat grupları taşıyan aromatik halkalar, genellikle, *p*-pozisyonunda talilenirken, karboksi ve ester grupları taşıyan halkalar *o*-pozisyonunda talillenişir. Karboksi ve ester grupları aromatik halkanın aktifliğini düşürmesine rağmen reaksiyonun ılıman şartlarda gerçekleşmesi reaksiyon mekanizmasının incelenmesiyle kolayca anlaşılabilir. Mekanizmadan görülebileceği gibi, talyum(III)triflorasetatın karbonil oksijeni üzerinden oluşturduğu komplekste, π -elektronlarının *orto* pozisyonunda Tl metaline saldırmasıyla oluşan geçiş kompleksi aromatik halkada kolay bir süstitüsyon gerçekleşmesine imkan tanır.



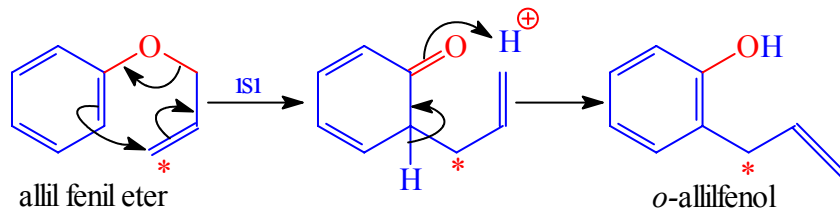
Organotalyum bileşiklerinde C-Ti bağının düşük enerjili olması sebebiyle talyumlu grup ılıman şartlarda bile nükleofillerle yer değiştirebilir. Aşağıda verilen örneklerden görülebileceği gibi, aromatik organotalyum bileşikleri aracılığıyla, diğer yöntemlerle güç elde edilen kimi aromatik bileşikler oldukça ılıman şartlarda sentezlenebilir. Reaksiyonlarda araürün olarak talyum bileşiğini izole etmeye gerek yoktur. Organotalyum bileşiği oluşuktan sonra suda çözünmüş reaktif ortamına katılır ve oda

sıcaklığında birkaç saat bekletilerek reaksiyon tamamlanır. Bu reaksiyon *Sandmeyer yönteminin* alternatifi olabilir. Ancak, talyum reaktiflerinin pahalı olması ve yaklaşık civadan 600 kat daha zehirli olması nedeniyle yaygın kullanımı sınırlıdır.

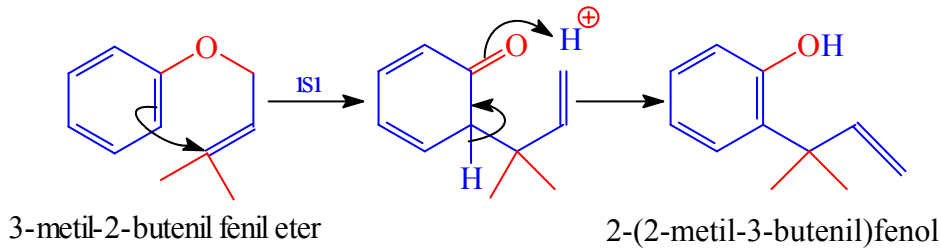


6.4.1.3. Claisen Düzenlenmesi (Çevrilmesi)

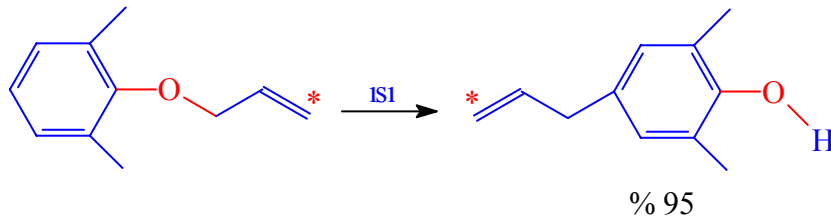
Allil aril eterlerin ilginç bir özelliği vardır. Bu bileşikler ısıtıldıklarında, bir çevrilme ile, izomerleri olan allilfenollere dönüşürler. Bu reaksiyon *Claisen çevrilmesi* olarak bilinir. α,β -doymamış diğer eterler de aynı reaksiyonu verirler (* işaretli karbona dikkat ediniz).



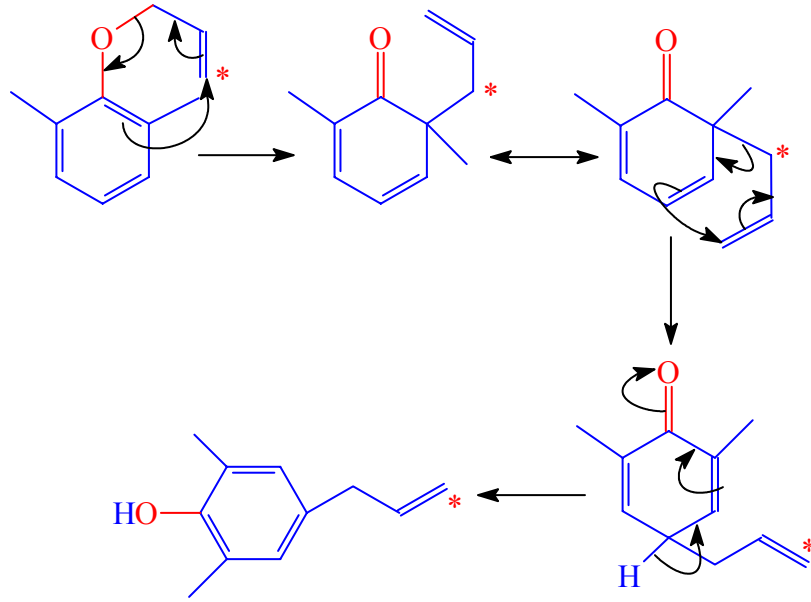
Reaksiyonun ilk basamağı bir perisiklik reaksiyon olup π -bağının açılarak bir σ -bağı oluşturmaya sonuclanır. Oluşan ürün aromatik özellik göstermediğinden başlangıç bileşiğine göre daha kararsızdır. İkinci adımda basit bir iyonik proton transferiyle molekül tekrar aromatik özellik kazanır.



Allil fenil eterin her iki *orto* pozisyonu da dolu ise *para*-allil sübtitüefenoller meydana gelir.

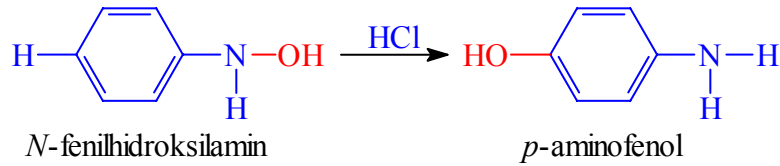


Aşağıda verilen mekanizmadan görülebileceği gibi, 4-allyl-2,6-dimetilfenol iki Claisen düzenlenmesiyle meydana gelir.

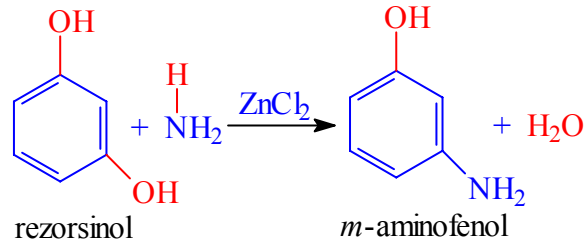


6.4.1.4. Bazı Önemli Fenollerin Sentezi

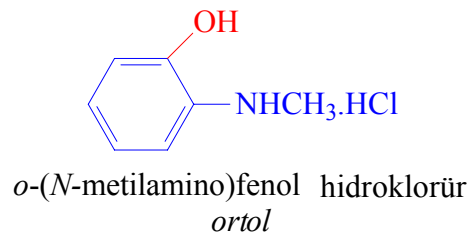
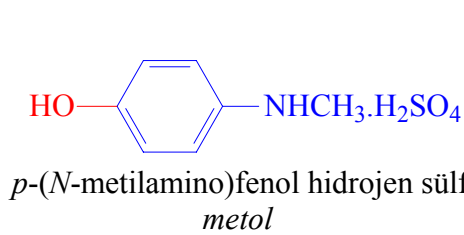
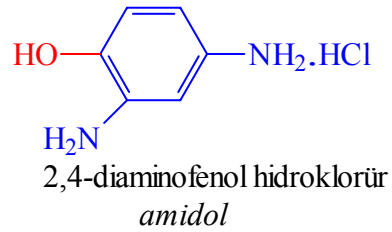
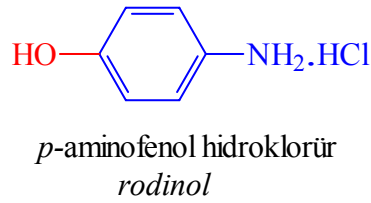
Birçok reaksiyonda çıkış maddesi olarak kullanılan aminofenoller nitrofenollerin veya nitrozofenollerin indirgenmesiyle sentezlenebilirler. Örneğin, Aromatik Nitro Bileşikler Bölümünde izah edildiği gibi, *p*-aminofenol, *p*-nitrofenol veya *p*-nitrozofenolün indirgenmesiyle elde edilebilir. Ayrıca, *p*-aminofenol *N*-fenilhidroksilamin çevrilmesiyle de sentezlenebilir. *N*-fenilhidroksilamin HCl ile etkileştirildiğinde bir çevrilmeye uğrar ve *p*-aminofenolü oluşturur.



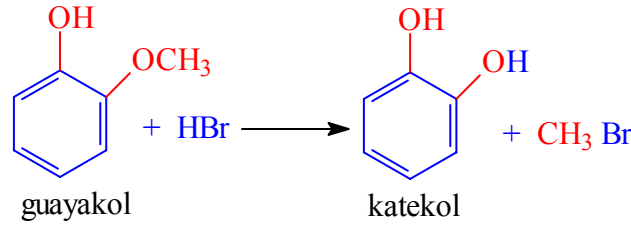
m-Aminofenol ise, rezorsinolün ZnCl_2 katalizörlüğünde amonyak ile reaksiyonundan elde edilir.



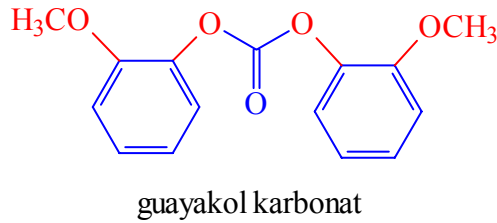
Orto ve *para*-aminofenol ve türevleri, özellikle fotoğrafçılıkta kullanılan önemli indirgen bileşiklerdir. Aminofenol türevlerinden en çok bilinenler *rodinol*, *amidol*, *metol* ve *ortol* bileşikleridir.



Katekolün elde edilme yöntemlerinden biri, guayakolün HBr ile reaksiyonudur. Bu reaksiyonda guayakol eter parçalanmasına uğrayarak katekol ve metilbromüre dönüşür.



Guayakol tıpta antiseptik, analjezik ve ateş düşürücü olarak kullanılır. Guayakol karbonat ise önemli bir balgam söktürücüdür ve hemen hemen bütün öksürük ilaçlarında kullanılır.

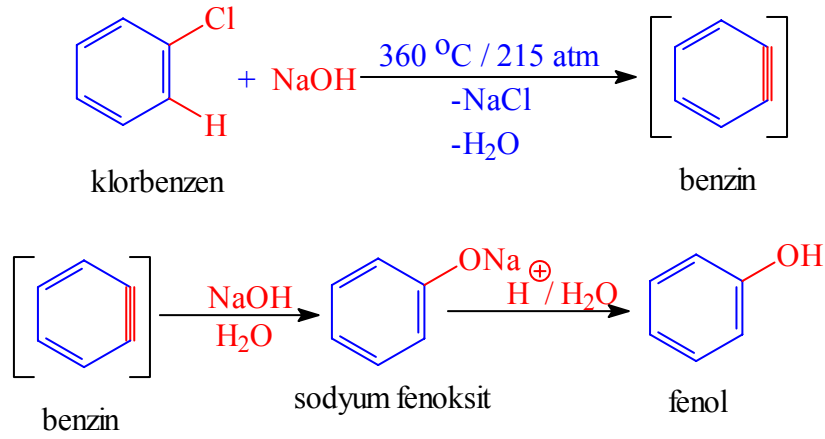


6.4.2. Endüstriyel Sentezler

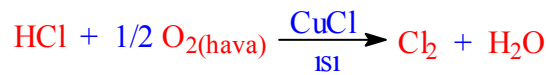
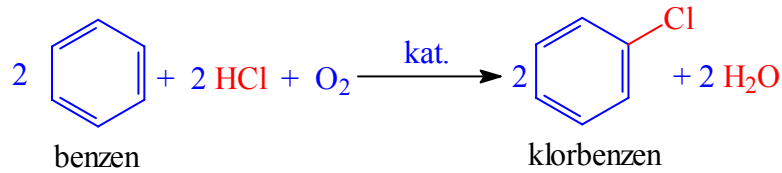
Fenol endüstriyel bakımdan oldukça önemli bir bileşiktir. Dünyadaki yıllık üretimi üç milyon tondan daha fazladır.

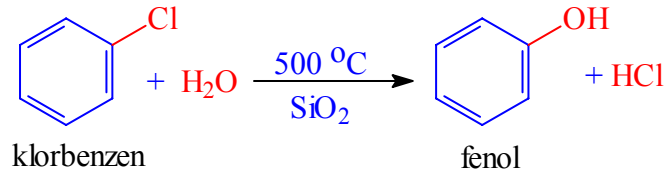
6.4.2.1. Bazı Arilhalojenürlerin Hidrolizi ile Fenol Sentezi

Aril halojenürlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında görüldüğü gibi, *o*- ve *p*- yerlerinde kuvvetli elektron çekici grupları taşıyan aril halojenürlerden alkali hidroksitler veya su etkisiyle karşılık gelen fenoller elde edilebilir. Süstitüent taşımayan aril halojenürlerin fenollere dönüştürülmesi için ise kuvvetli şartlar gereklidir. Örneğin, *Dow Yöntemi* olarak bilinen endüstriyel yöntemde klorbenzen, derişik NaOH çözeltisi ile yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıkta fenole dönüşür. Reaksiyon *Ayrılma-Katılma mekanizması* üzerinden yürür.



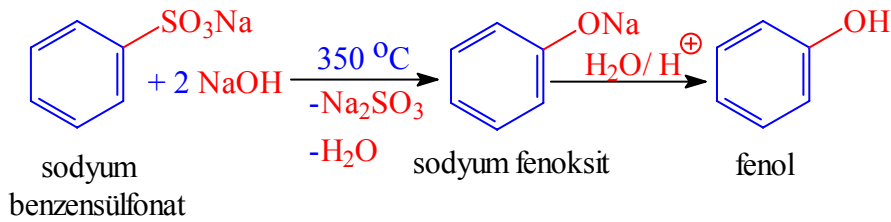
Endüstride fenol sentezlemek için kullanılan ve Dow yöntemine çok benzeyen bir başka yöntem de *Rasching yöntemi*dir. Bu yöntemde fenol, hava oksijeninin katalitik etkisiyle benzen ve hidrojen klorürün reaksiyonundan sentezlenir ve sentez klorbenzen üzerinden yürür. Birinci basamakta tüketilen HCl ikinci basamakta geri kazanılır. Birinci basamakta HCl den CuCl katalizörlüğünde oluşan Cl₂, susuz FeCl₃ katalizörlüğünde benzeni klorlar, klorbenzen sonraki aşamada uygun bir yöntemle fenole dönüştürülür. Bu amaçla klorbenzen kızgın SiO₂ üzerinden geçirilerek fenol elde edilir.



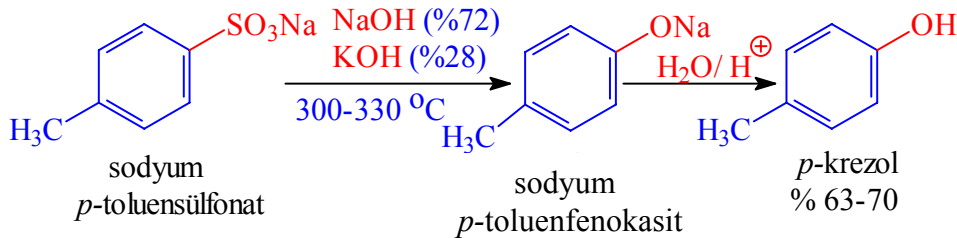


6.4.2.2. ArSO_3Na Tuzlarının Bazık Eritişi ile Fenol Sentezi

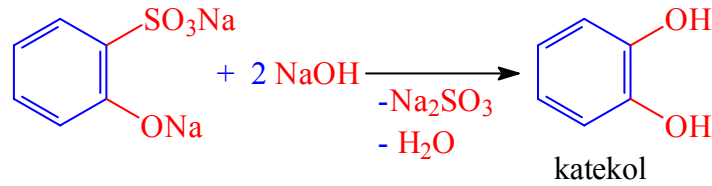
Fenollerin elde edilmeleri için bir başka yöntem, aromatik sülfonik asitlerin sodyum tuzlarının, sodyum hidroksit ile eritilmesidir ki bu yöntem fenolün ilk ticari sentezi olup 1890 yılında Almanya’da geliştirilmiştir. Sentezde sodyum benzensülfonat ile sodyum hidroksidin eritişi $350\text{ }^\circ\text{C}$ de yapılır ve oluşan sodyum fenolat asitlendirilerek fenole dönüştürülür.



Aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi, bu yöntemin laboratuvarda uygulanması mümkün olmakla beraber reaksiyonda kuvvetli şartlar gerektiğinden pek çok fenolün elde edilmesi için uygun bir laboratuvar yöntemi değildir.

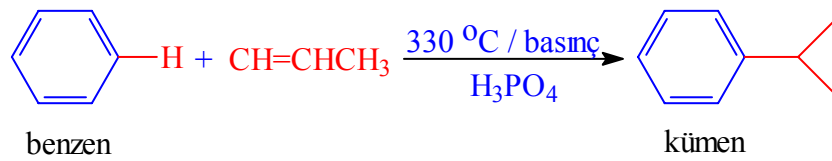


Katekol, *o*-fenolsülfonik asit veya *o*-benzendisülfonik asidin sodyum hidroksit ile eritilmesinden ya da *o*-klorfenolün otoklav içerisinde sodyum hidroksit ile 200 °C de ısıtılmasından elde edilir.

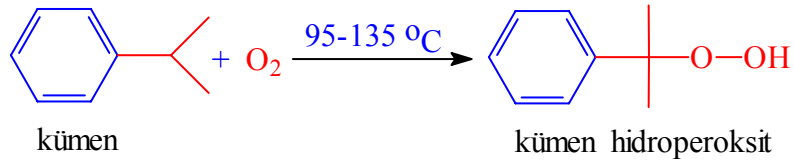


6.4.2.3. Kümen Hidroperoksitlerden Fenol Sentezi

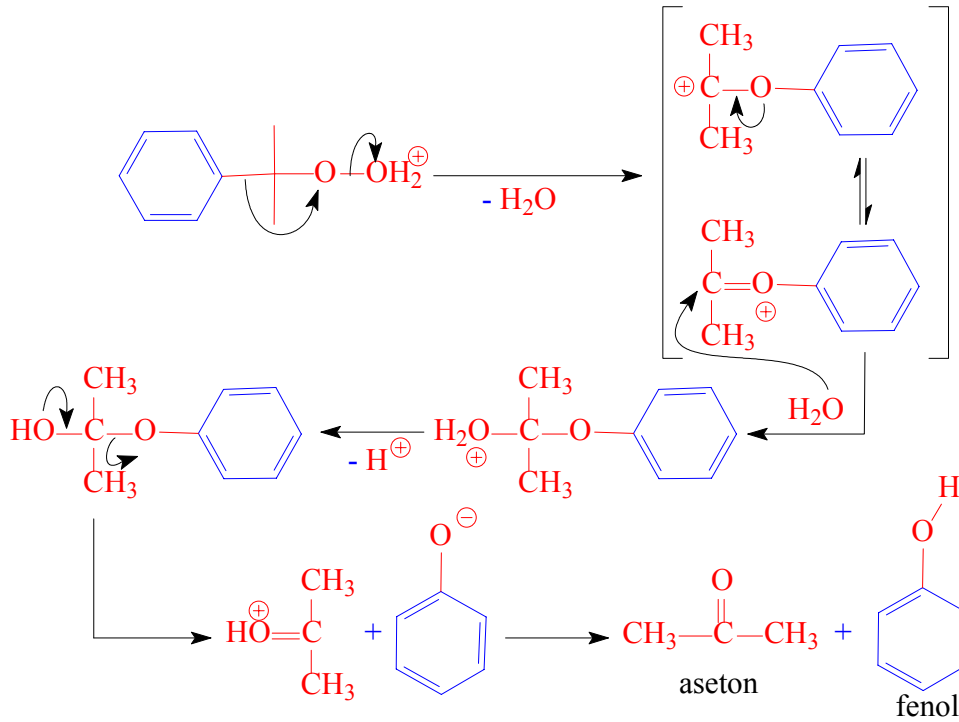
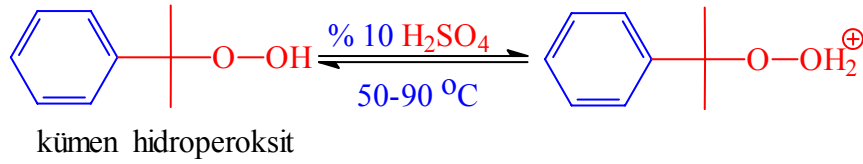
Adi fenolün elde edilmesi için daha yeni ve daha uygun bir yöntem *izopropilbenzen*den (kümen) fenol elde edilmesi yöntemidir. Bu işlem endüstriyel kimyaya verilebilecek en iyi örneklerden biridir. Çünkü, bu işlemle petrolden elde edilen ve nispeten ucuz iki organik bileşik olan benzen ve propen, hiç bir maliyeti olmayan havanın oksijeniyle çok daha değerli iki organik bileşik olan fenol ve asetona dönüştürülmüş olur. Günümüzde en çok kullanılan fenol sentez yöntemi kümen *fenol* sentezidir. İşlemin ilk basamağı olan kümen sentezi bir Friedel-Crafts alkimleme reaksiyonudur.



İşlemin ikinci basamağında kümen, oksijenin etkisiyle, radikalik bir mekanizma üzerinden kümen hidroperokside dönüşür.



Üçüncü basamak, bir hidrolitik çevrilmeyle fenol ve asetonun meydana geldiği basamaktır. Bu basamak 50-90 °C de %10 luk H_2SO_4 ile yürütülür.



6.5. Fenollerin Reaksiyonları

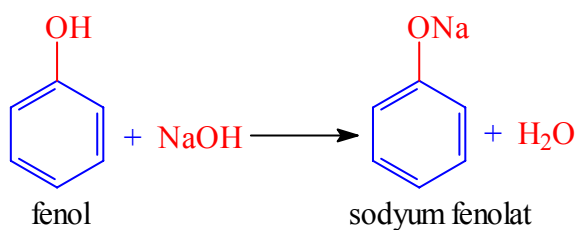
Fenoller zayıf organik asitlerdir ve kuvvetli bazlar içinde fenolat iyonu oluşturarak çözünürler fakat, NaHCO_3 gibi zayıf bazlarla reaksiyon vermezler. Yukarıda açıklandığı gibi aromatik halkaya bağlı elektron çekici gruplar fenollerin asitliğini artırırken elektron veren gruplar asitliği azaltırlar.

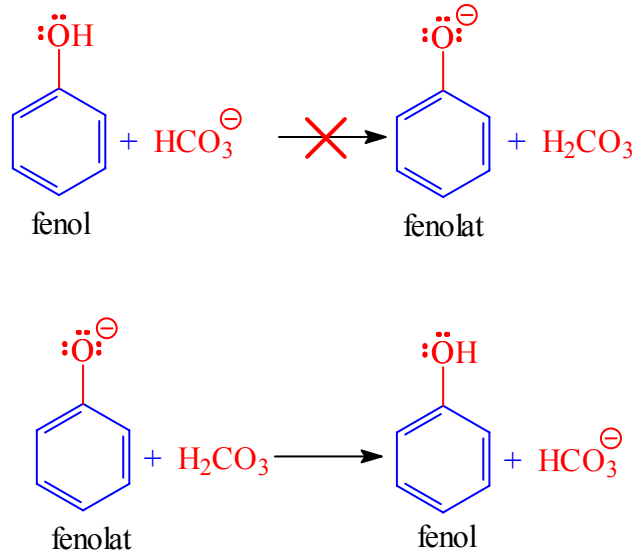
Fenollerin reaksiyonları, hidroksil grubunun verdiği reaksiyonlar ve aromatik halkanın süstitüsyon reaksiyonları olmak üzere iki grup altında toplanabilir.

6.5.1. Hidroksil Grubunun Reaksiyonları

6.5.1.1. Kuvvetli Bazlarla Tuz Oluşumu

NaOH , KOH gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon veren fenoller zayıf bazlarla reaksiyon vermez. Karbonik asit ($K_a=10^{-7}$) fenollerden ($K_a\approx 10^{-10}$) daha kuvvetli bir asittir. NaHCO_3 , fenolden daha kuvvetli bir asidin tuzu olduğundan fenollerle reaksiyon vererek fenolat iyonu meydana getiremez karbonik asit ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) fenolat iyonuna etki ederek fenolü serbest hale geçirir ve kendisi HCO_3^- iyonuna dönüşür.



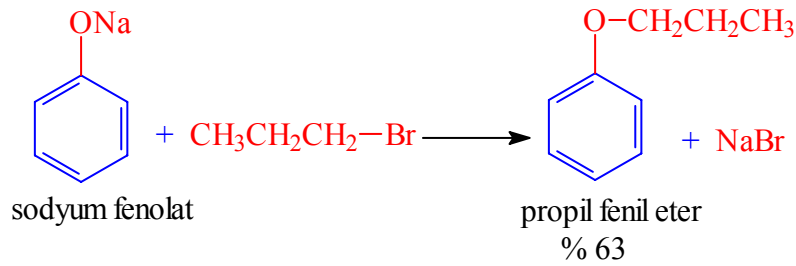
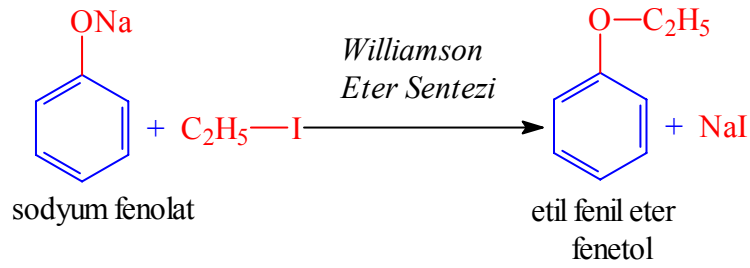
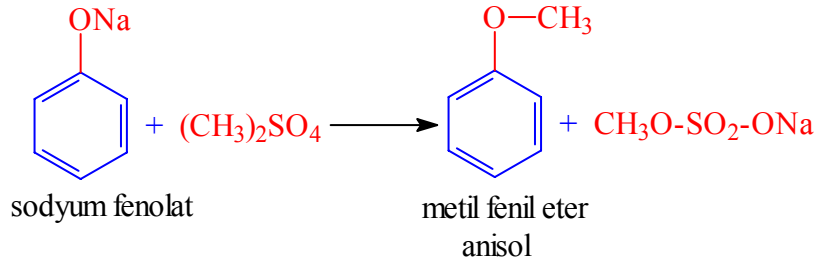


Karboksilli asitler ($K_a \approx 10^{-4}$ - 10^{-5}) karbonik asitten daha kuvvetli asit olduklarından NaHCO_3 ile reaksiyon verirler. Bu reaksiyondan faydalanarak karboksilli asitler, asidik özellik gösteren fenollerden ayırt edilirler. Fenolleri ayırt etmek için FeCl_3 çözeltisi de kullanılır. Fenoller, FeCl_3 ile sulu alkollü veya eterli çözeltilerde koyu kırmızı renkli bileşikler verirler. Enoller de aynı ortamda kırmızı renk verirler fakat, fenollerin oluşturduğu renk daha koyudur ve mor-mavi-yeşil arasında değişir.

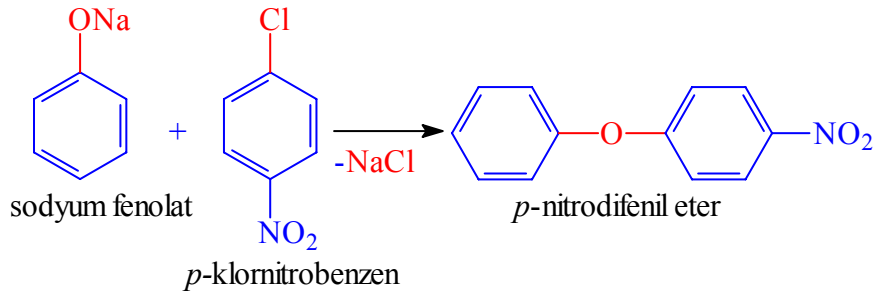
6.5.1.2. Eter ve Ester Oluşumu

Fenoller -OH grubunda alkillendirilebilir ve arillendirilebilir. Bir fenolün veya sodyum tuzunun bir alkil halojenür veya alkil sülfat ile etkileştirilmesinden bir eter elde edilir.

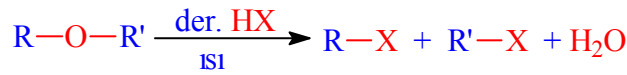
Williamson Eter Sentezi olarak bilinen fenolat iyonlarının alkil halojenürlerle reaksiyonunda alkil halojenürlerin aktiflikleri $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ sırasıyla azalır ve reaksiyon çoğunlukla alkali metal hidroksitleri çözeltisinde fenol ve alkil halojenürün etkileştirilmesi şeklinde gerçekleştirilir.



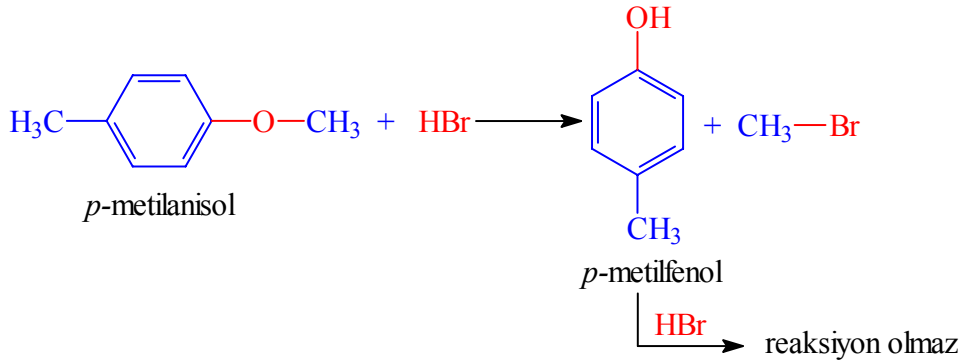
Bir fenolat 150 °C veya daha yüksek bir sıcaklıkta bakır tozu beraberinde, elektron çekici gruplarla aktifleştirilmiş halojen taşıyan bir arilhalojenürle ısıtılırsa diaril eterler oluşur ki bu reaksiyon *Ulmann Reaksiyonu*nun farklı bir uygulamasıdır.



Bilindiği gibi, dialkil eterler aşırı miktarda HBr ya da HI ile etkileştirilirse her iki alkil grubu da alkil halojenüre dönüşür.

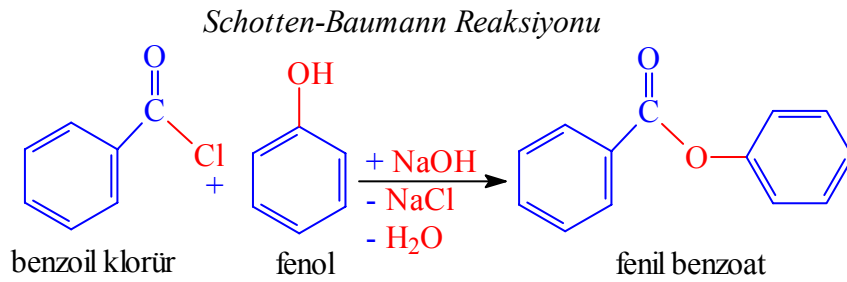
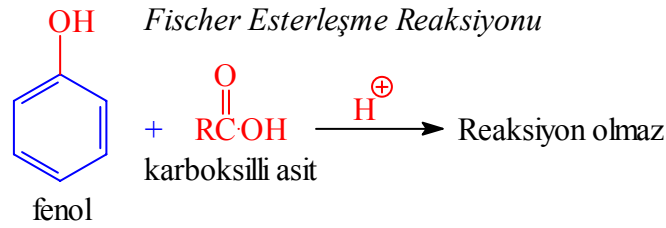


Aynı şartlarda reaksiyon veren alkil aril eterler ise fenol ve alkil halojenür vermek üzere parçalanırlar. Alkoller daha ileri bir reaksiyonla alkil halojenürlere dönüşürken fenollerin aril halojenür vermemesi $\text{C}_{(\text{aril})}-\text{O}$ bağının $\text{C}_{(\text{alkil})}-\text{O}$ bağından daha kuvvetli olmasından ileri gelir.



Alkoller karboksilli asitlerle *Fischer Esterleşme Reaksiyonu* verdikleri halde, alkoller kadar kuvvetli nükleofil olmayan fenoller bu reaksiyonu vermez. Fenoller ancak açıl halojenürlerle esterleştirilebilirler. Aromatik asit klorürlerin kullanıldığı bu esterleşme reaksiyonuna *Schotten-*

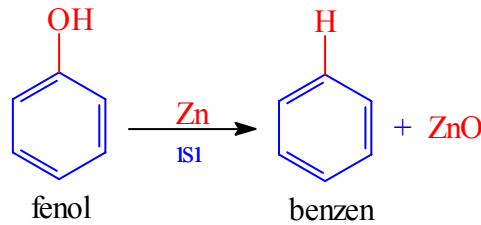
Baumann Reaksiyonu denir ve işlem bazik ortamda fenollerin aromatik asit halojenürlerle ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir.



Schotten-Baumann Reaksiyonunda asit klorürleri yerine asit anhidritleri de kullanılabilir.

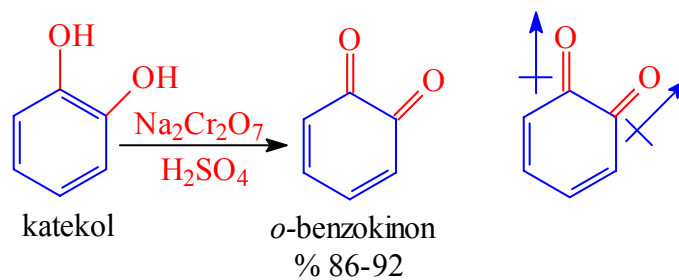
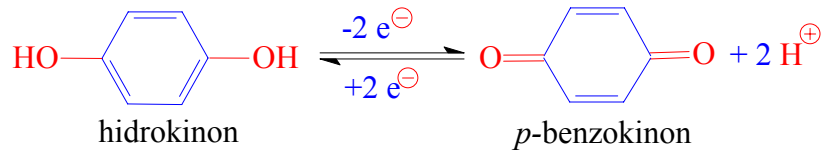
6.5.1.3. Benzene İndirgenme

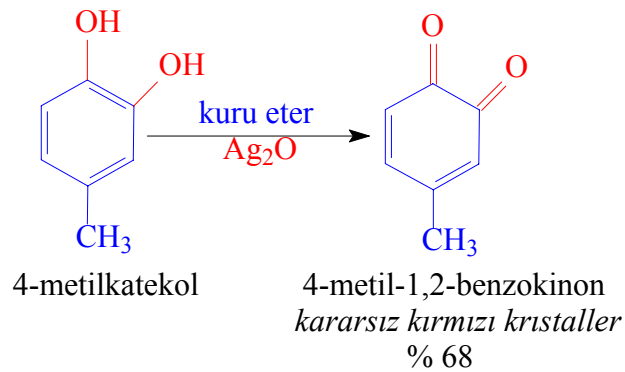
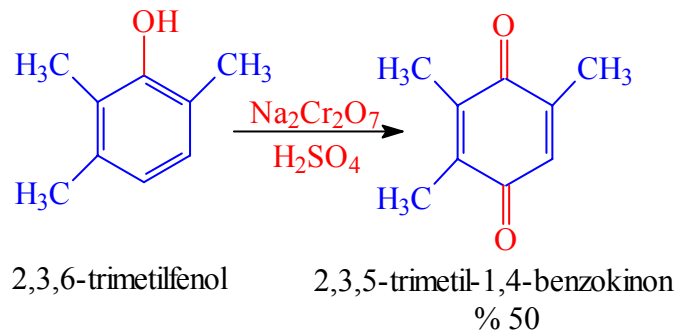
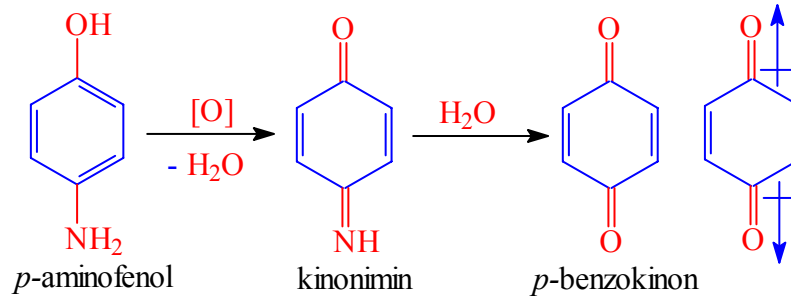
Fenol Zn tozu ile ısıtılırsa aromatik halkadaki -OH grubu hidrojenle yer değiştirir ve benzen meydana gelir.



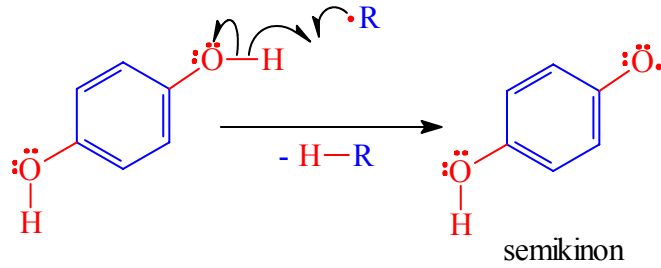
6.5.1.4. Fenollerin Yükseltgenmesi

Aromatik halkada *orto* ve *para* pozisyonlarında hidroksi ve amino grupları taşıyan bileşikler (difenoller, aminofenoller) ve *para* pozisyonunda süstitüent taşımayan fenol türevleri yükseltgenme reaksiyonlarıyla kolayca kinonlara dönüşürler. Yükseltgenme reaktifi olarak laboratuvarında asidik dikromat ve permanganat çözeltileri, teknikte ise mangan dioksit kullanılır. Katekollerin (*o*-hidroksifenoller) yükseltgenmesinden *o*-benzokinonlar, hidrokinonların (*p*-hidroksifenoller) yükseltgenmesinden ise *p*-benzokinonlar elde edilir. Yükseltgenerek oluşan kinonun indirgenmesiyle tekrar fenol elde edilebilir. *p*-Benzokinon sülfid asidiyle (H_2SO_3), indirgenecek olursa hidrokinon elde edilir. Kinon oluşumu fenolden iki elektron ve iki protonun ayrılması, kinondan fenol oluşumu ise kinonun iki elektron ve iki proton kazanması şeklinde özetlenebilir. Kinonların moleköl yapılarına dikkat edilecek olursa aromatik bileşik olmadıkları görülebilir. *Orto*-benzokinonlar, $\text{C}=\text{O}$ gruplarının aynı yönde ve aynı düzlemde yer alan dipolleri birbirini ittiğinden *para*-benzokinonlardan daha kararsızdırlar. *Para*-benzokinonlarda dipoller birbirinden uzak ve ters yöndedirler.

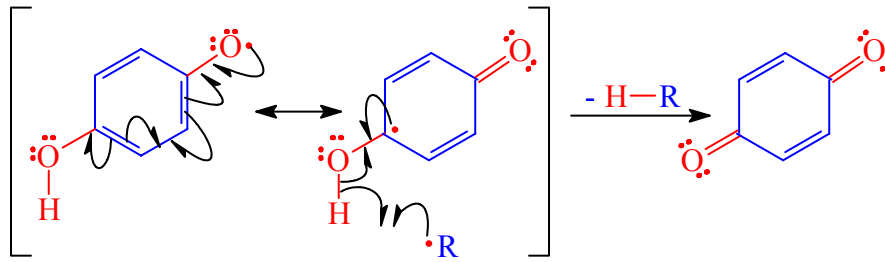




Fenollerin yükseltgenmesi birkaç önemli pratik uygulama alanına sahiptir. Örneğin, fenoller bazen serbest radikal reaksiyonlarında inhibitör olarak kullanılabilirler. Bu reaksiyonlarda serbest radikal hidrokinondan bir hidrojen çıkarır ve *semikinon* olarak adlandırılan çok kararlı bir radikal meydana getirir.



Semikininon radikali, benzil radikali gibi, rezonanas kararlı bir radikaldır. Aşağıda gösterildiği gibi, semikininon radikali tekrar serbest radikalle reaksiyona girerek kinonu meydana getirir.

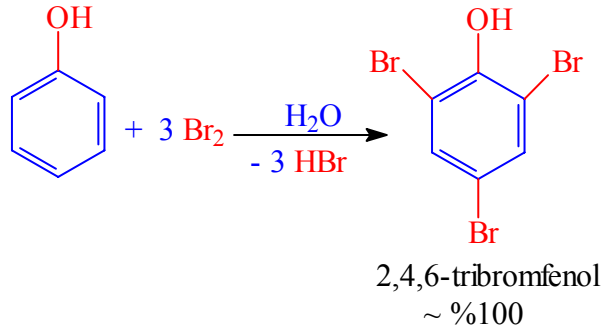


6.5.2. Fenollerin Aromatik Halkada Verdiği Reaksiyonlar

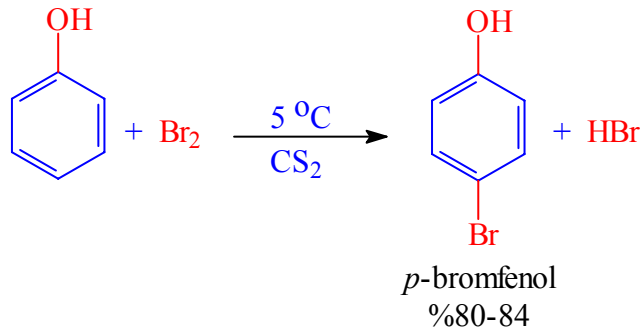
Hidroksil grubu kuvvetli elektron veren bir gruptur. Fenollerde aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğu fazla olduğundan çok hızlı bir süstitüsyon reaksiyonu verirler.

6.5.2.1. Halojenleme Reaksiyonu

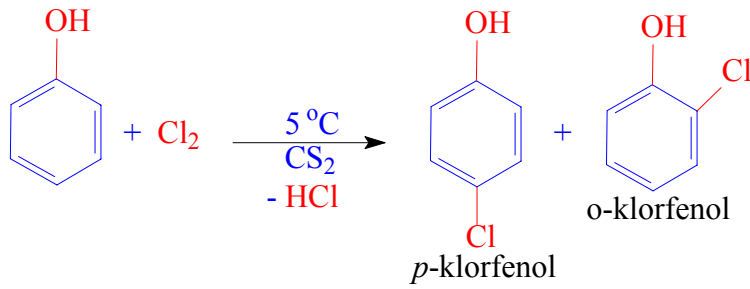
Süstitüsyon reaksiyonlarında kuvvetli *orto*, *para* yönlendirici olan hidroksil grubundan dolayı fenol, sulu çözeltideki bromla hızlı bir şekilde etkileşerek yaklaşık %100 verimle 2,4,6-tribromfenol meydana gelir. Yüksek aktifliğe sahip olan aromatik halkanın bromlanması katalizöre ihtiyaç yoktur.



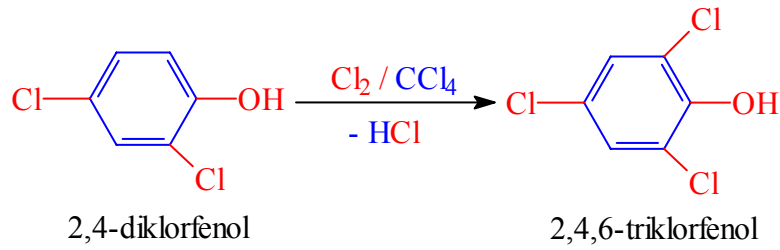
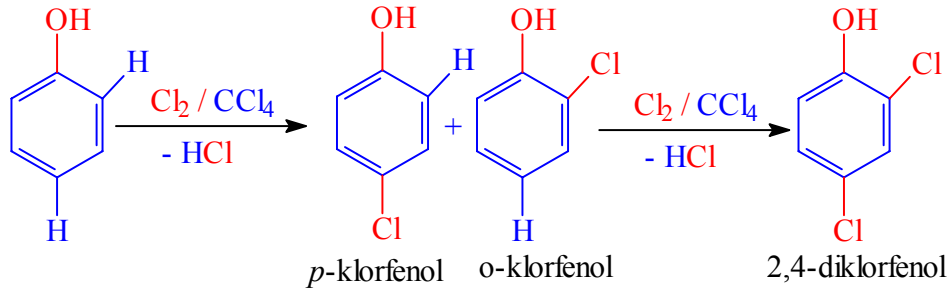
Fenolün monobromlanması CS₂ içerisinde ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Bu şartlarda bromun elektrofilik özelliği azalır ve ana ürün olarak *p*-bromfenol meydana gelir.



Aynı şartlarda klorla yapılan reaksiyonda *orto* izomer daha fazla oranda meydana gelir.

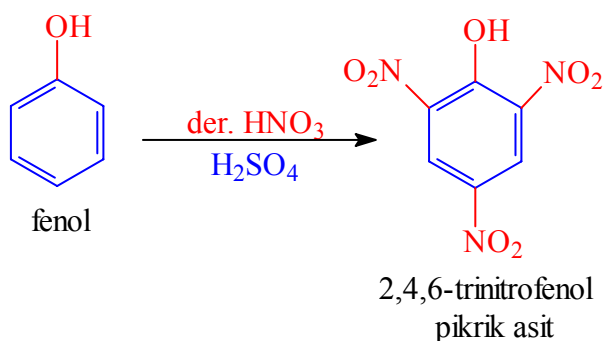
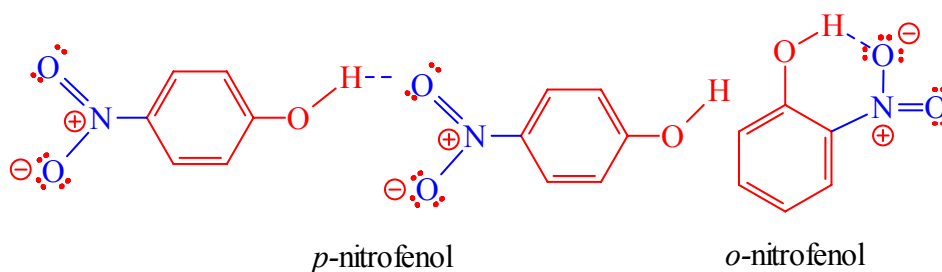
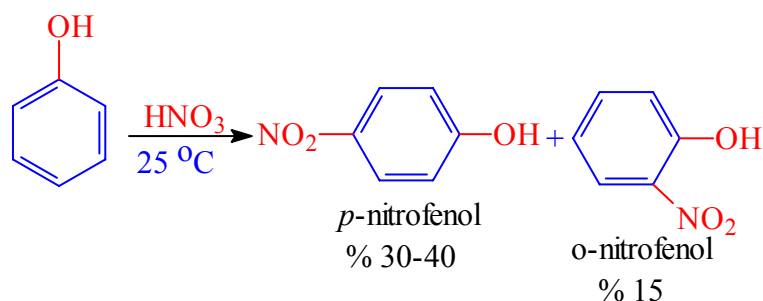


Fenolün bromlanması ve klorlanmasında basamaklı bir işlem yürütülmek istenirse CS₂ yerine CCl₄ de kullanılabilir.

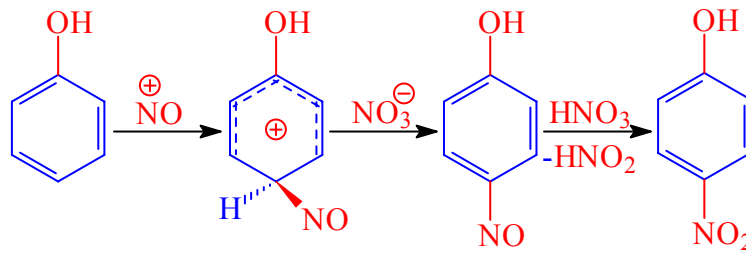


6.5.2.2. Nitrolama Reaksiyonu

Yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan fenol seyreltik nitrik asitle nitrolanarak *o*- ve *p*-nitrofenollerin bir karışımını verir. Yükseltgen özelliğe sahip olan nitrik asit halkanın yükseltgenmesine sebep olduğundan reaksiyon %45-55 gibi düşük verimle gerçekleşir. Reaksiyon karışımı su buharı damıtmasıyla ayrılabilir. Molekül içi hidrojen bağı yapan *o*-nitrofenol daha uçucu olduğundan su buharıyla birlikte destillenirken moleküller arası hidrojen bağı yapan *p*-nitrofenol reaksiyon kabında kalır. Derişik nitrik asitle ılımlı şartlarda yapılan reaksiyondan pikrik asit oluşur fakat yükseltgenme ürününün fazlalığı verimin düşük olmasına sebep olur.

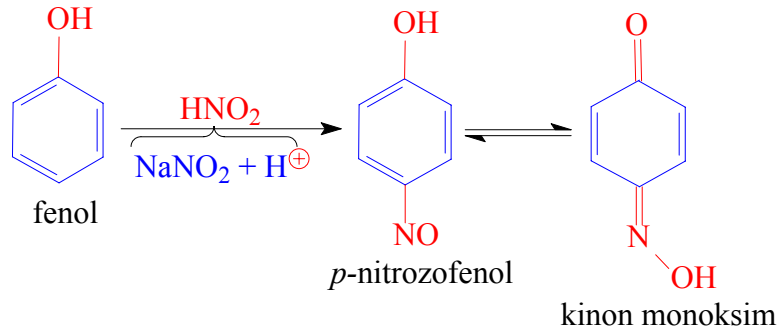


Fenollerin mono nitrolanma reaksiyonları çok seyreltik nitrik asit ortamında yapıldığından çözeltideki nitronyum iyonu konsantrasyonu çok düşüktür. Dolayısıyla fenolün nitrolanması daha önce verilen nitrolama reaksiyonlarından farklı bir mekanizmayla yürümelidir. Fenollerin nitrolanma mekanizması üzerine yapılan incelemelerde reaksiyon ortamında nitröz asit ve nitrozofenol bulunması mekanizmanın aşağıdaki gibi olabileceğine işaret etmektedir. Nitröz asit, fenolün, az da olsa, nitrik asidin indirgemesiyle meydana gelir ve reaksiyonu katalizler.



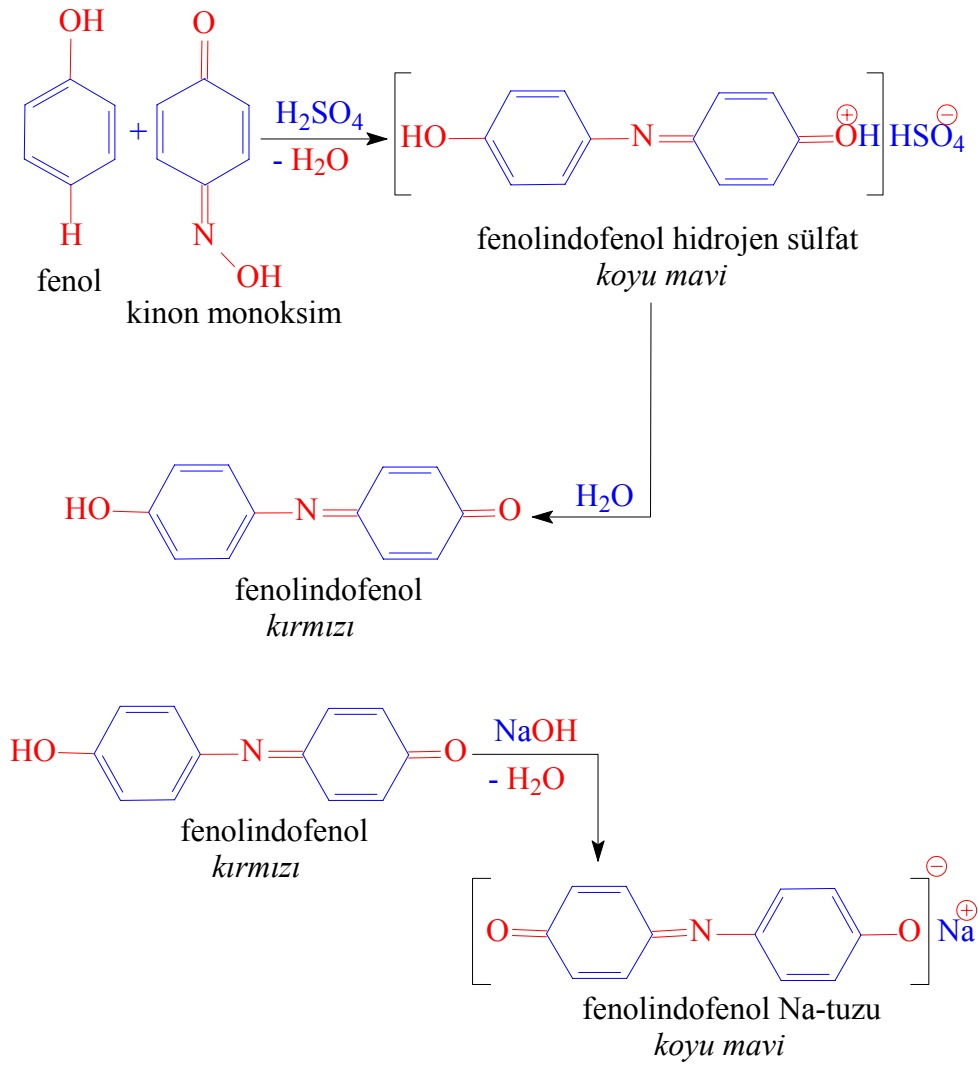
6.5.2.3. Nitrozolama Reaksiyonu

Fenollerde aromatik halka çok aktif olduğundan fenol, nitroz asitle *para* pozisyonunda kolayca nitrozolanarak *p*-nitrozofenole dönüşür. *p*-Nitrozofenol kinonmonoksim ile tautomerdir.

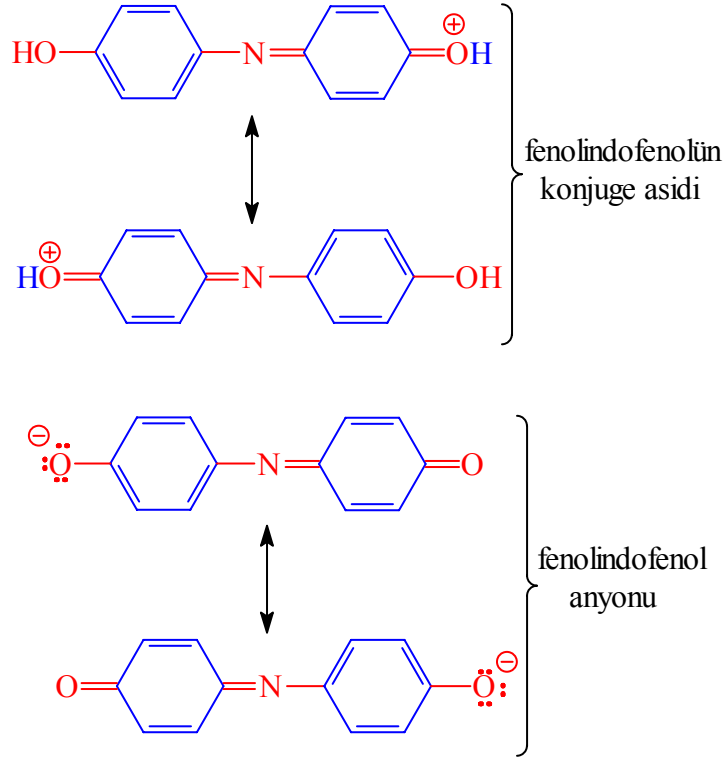


Eğer reaksiyon derişik sülfürik asit yanında yapılacak olursa, fenol daha ileri bir kondenzasyonla fenolindofenole dönüşür. Böyle bir reaksiyon neticesinde, reaksiyon ortamında fenolindofenol hidrojen sülfatın koyu mavi çözeltisi meydana gelir. Çözelti su ile seyreltilirse, kırmızı renkli fenolindofenol çöker. Fenolindofenolün NaOH ile etkileştirilmesi halinde yine koyu mavi renkli fenolindofenol sodyum tuzu meydana gelir. Bu renkli

reaksiyondan fenoller ve nitritler için bir test reaksiyonu olarak faydalanılır ve reaksiyon *Liebermann Nitrozo Reaksiyonu* olarak adlandırılır.

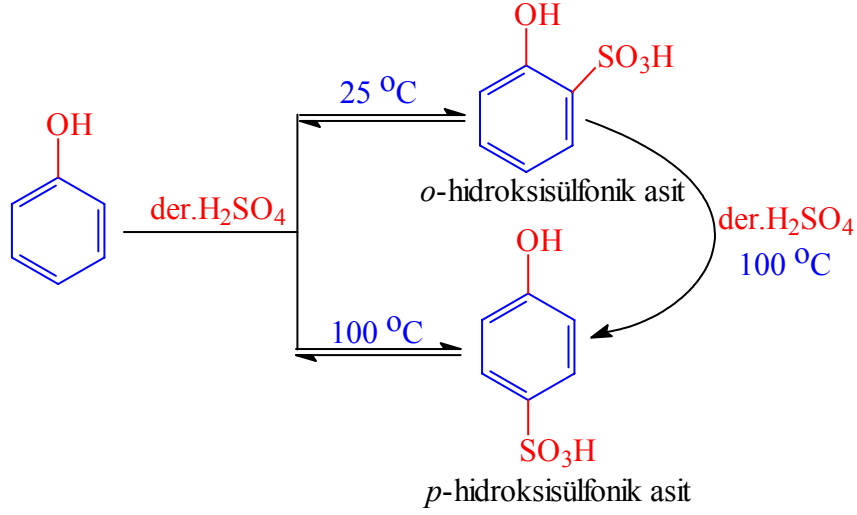


Bileşiğin kendisinin kırmızı olmasına karşın, oluşturduğu katyonun ve anyonun koyu mavi oluşu yapılarındaki rezonanstan kaynaklanır.



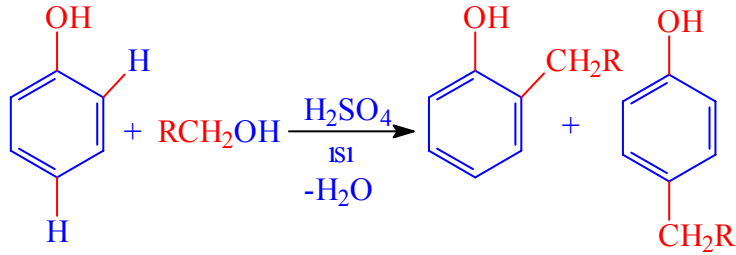
6.5.2.4. Sülfolama Reaksiyonu

Fenollerin sülfolanmasından *orto* ve *para* fenolsülfonik asitler karışımı meydana gelir. Reaksiyonun yüksek sıcaklıkta yapılması *para* izomerin daha yüksek oranda meydana gelmesini sağlar. Ayrıca sülfürik asit içerisinde ısıtılan *orto* izomer *para* izomere dönüşür.



6.5.2.5. Alkilleme Reaksiyonu

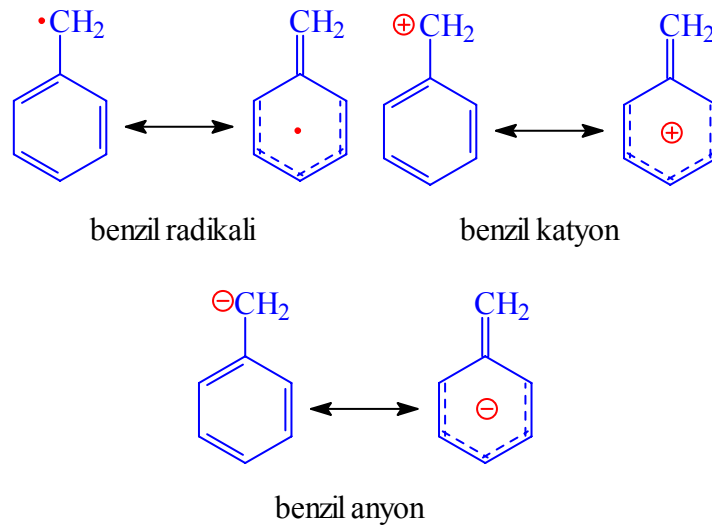
Fenoller aromatik halkada kolaylıkla alkillenebilirler. Fenolün bir alken veya derişik sülfürik asit yanında bir alkol ile ısıtılması alkimleme için yeterlidir.



6.6. Aromatik Alkoller

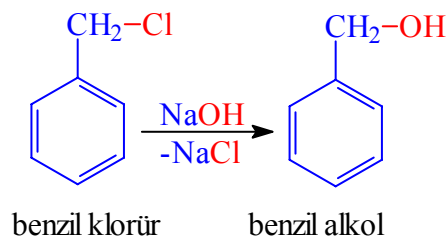
Aromatik alkol ifadesi, yapısında aromatik grup taşıyan alkollere karşılık gelir. Yani aril süstitüe alkollere aromatik alkoller de denir. Bu bileşikler alkollerin bütün reaksiyonlarını verdikleri gibi diğer aromatik

bileşiklerin halka üzerinde verdiği reaksiyonları da verirler. Aromatik alkollerin alkollerden farkı halkaya komşu karbon atomu üzerinde bulunan grupların oldukça büyük reaktiviteye sahip olmalarıdır. Bu durum, benzil grubunun radikal, katyon ya da anyon halinde daima bir rezonansla kararlı hale ulaşabilmesinden ileri gelir.

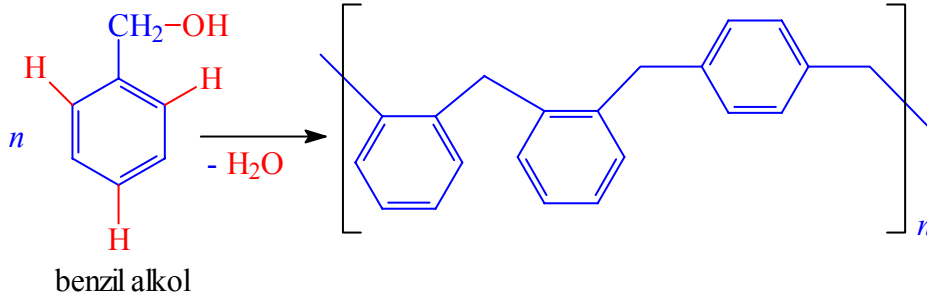


Bu reaktiviteden dolayı benzil-oksijen, benzil-azot ve benzil-kükürt bağları katalitik veya kimyasal indirgenme ile kolaylıkla kırılır ve amaçlanan reaksiyonlar gerçekleştirilir.

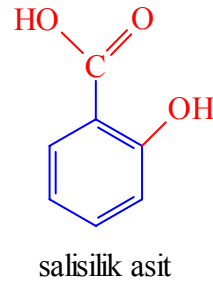
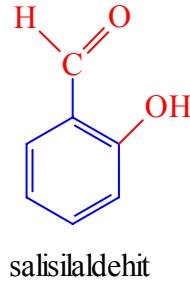
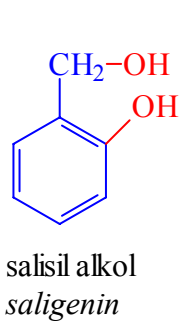
Aromatik alkollerin en basiti benzil alkoldür. Benzil alkol, tolueenin klorlanmasından veya farklı yöntemlerle ele geçen benzil klorürün hidrolizinden elde edilir.



Primer alkollerin tüm reaksiyonlarını veren benzil alkol derişik H_2SO_4 ile karıştırıldığı zaman, halkanın *o*- ve *p*-pozisyonlarında meydana gelen kondenzasyon reaksiyonlarıyla polimerik bir hidrokarbon oluşur.

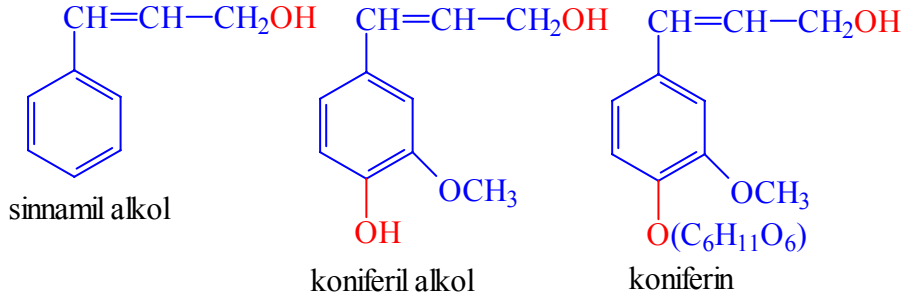


Fenolün formaldehit ile reaksiyonundan oluşan ürünlerden biri olan *o*-hidroksibenzil alkol ilk kez *salisin* adlı bir gliksidin hidrolizinden elde edildiği için *saligenin* olarak adlandırılmıştır. Saligenin daha çok salisil alkol olarak bilinir ve aldehidine salisilaldehit, asidine ise salisilik asit denir.



Bir başka önemli aromatik alkol, sinnamil alkol adı ile bilinen γ -fenilallil alkoldür. Sinnamil alkol bazı doğal ürünlerden elde edilebildiği gibi, sentetik olarak sinnalaldehidin indirgenmesinden de sentezlenebilir. Sinnamil alkol ve esterleri parfümeride kullanılırlar.

Koniferil alkolde sinnamil alkol tipi bir alkoldür. Koniferler denen ve daima yeşil kalan kozalaklı ağaçların lignininden ele geçen koniferil alkolün gilioksidi olan koniferinin hidrolizi koniferil alkolü verir.



6.7. Fenollerin Spektroskopik Özellikleri

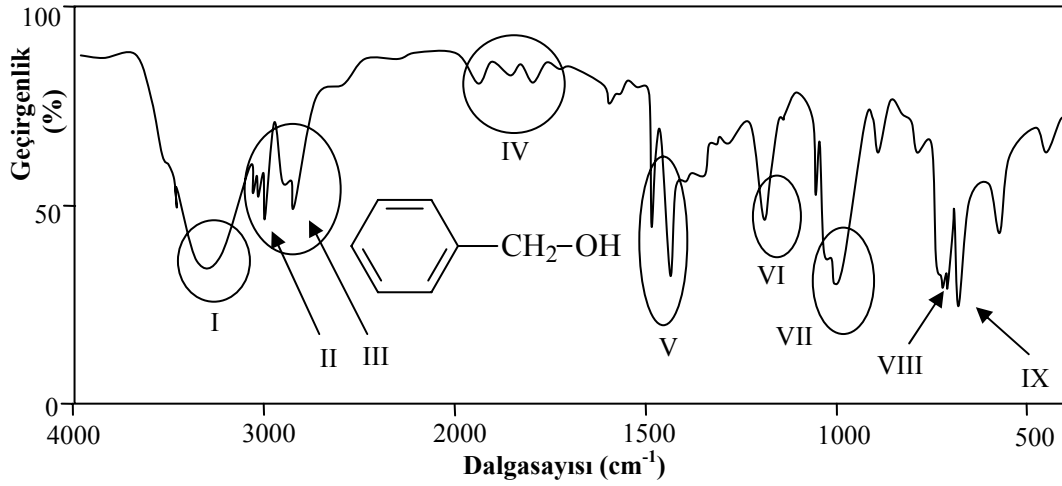
6.7.1. NMR Spektrumları

Fenolik proton piki genellikle keskin bir singlettir. Sıcaklığa, çözücüye ve konsantrasyona bağlı olarak yeri değişen fenolik pik $\sim 7\text{--}4$ ppm bölgesinde gözlenir. Örneğin, fenolün CCl_4 içerisinde hazırlanan %1, %2 ve %5'lik çözeltilerinde kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından OH protonunun kimyasal kayma değeri sırasıyla 4.2, 4.8 ve 6.2 ppm bulunmuştur. Salisilaldehit ve *o*-hidroksiasetofenon gibi kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yapan bileşiklerde fenolik protonun kimyasal kayma değeri konsantrasyondan etkilenmez fakat kuvvetli hidrojen bağından dolayı absorpsiyon 12.05 ppm de gerçekleşir. *o*-Klorfenol gibi zayıf molekül içi hidrojen bağı yapan bileşiklerin fenolik protonu konsantrasyondan etkilenir. *o*-Klorfenolün seyreltik çözeltilisinde ~ 5.6 ppm'de gözlenen absorpsiyon 1 molarlık çözeltilisinde ~ 6.3 ppm'e kaymıştır.

OH grubunun elektronik etkisinden dolayı fenolün aromatik halka protonları farklı iki bölgede rezonansa gelir. *o*- ve *p*-konumlarında yer alan protonlar OH grubunun mezomerik etkisiyle $\sim 6.8\text{--}7.0$ ppm'de gözlenirken *m*-konumunda bulunan protonlar oksijenin induktif etkisiyle $\sim 7.2\text{--}7.3$ ppm'e kaymıştır.

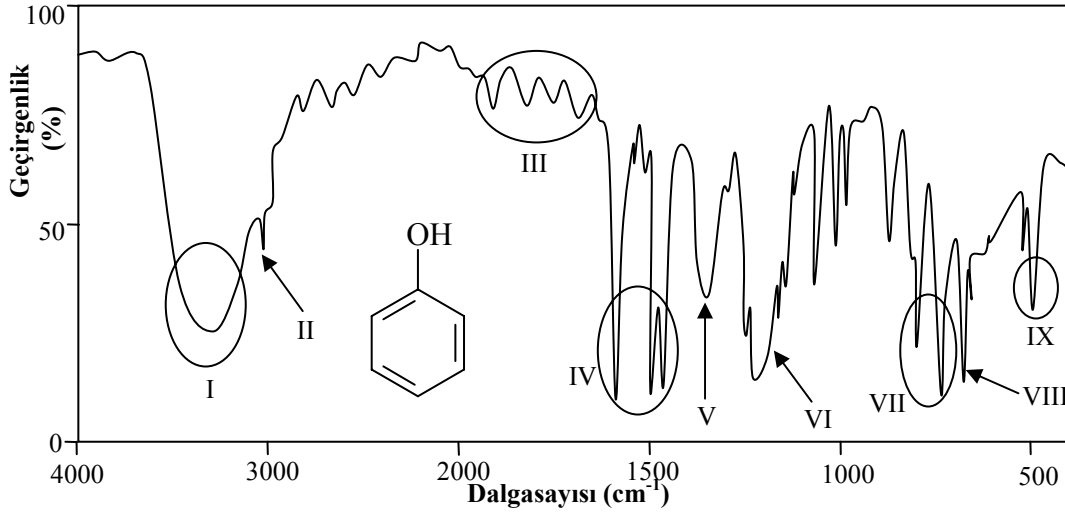
6.7.2. IR Spektrumları

Alkol ve fenollerin karakteristik gerilme titreşimleri O–H ve C–O gerilme titreşimleridir. Bu titreşimlerden ileri gelen absorpsiyonlar hidrojen bağına karşı hassastırlar. C–O gerilme ve O–H eğilme titreşimleri, komşu gruplardan etkilendiklerinden, bağımsız titreşim değildirler. Karakteristik absorpsiyonlara örnek olması bakımından Şekil 6.1 ve 6.2’de, sırasıyla, bir aromatik alkol olan benzil alkol ve fenolün IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 6. 1. Benzil alkolün IR spektrumu

- I :** O–H gerilmesi (*moleküller arası hidrojen bağlı*); 3300 cm^{-1}
- II:** Aromatik C–H gerilme titreşimleri; $3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$
- III:** Metilen C–H gerilme titreşimleri; $2980 - 2840\text{ cm}^{-1}$
- IV:** Katlı ton veya kombinasyon bandları; $2000 - 1667\text{ cm}^{-1}$
- V:** C=C Halka gerilme titreşimleri (*yaklaşık 1471 cm^{-1} ’deki metilen makaslama titreşimleri ile çakışmış*); $1497, 1453\text{ cm}^{-1}$
- VI:** O–H eğilme titreşimleri (*muhtemelen 1208 cm^{-1} ’deki düzlem içi C–H eğilme titreşimleri tarafından kuvvetlendirilmiştir*).
- VII:** C–O gerilme titreşimi (*primer alkol*); 1017 cm^{-1}
- VIII:** Düzlem dışı C–H eğilme titreşimi; 735 cm^{-1}
- IX:** C=C Halka eğilme titreşimi; 697 cm^{-1}



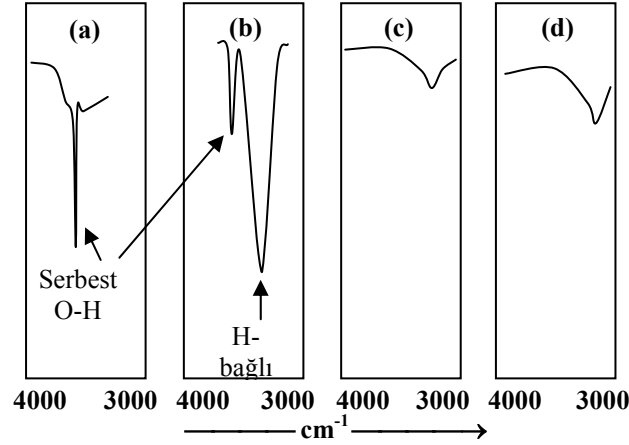
Şekil 6.2. Fenolün IR spektrumu

- I :** O–H gerilmesi (*moleküller arası hidrojen bağlı*); 3333cm^{-1}
- II:** Aromatik C–H gerilme titreşimleri; 3045 cm^{-1}
- III:** Katlı ton veya kombinasyon bandları; $2000 - 1667\text{ cm}^{-1}$
- IV:** C=C Halka gerilme titreşimleri ; $1580, 1497, 1453\text{ cm}^{-1}$
- V:** Düzlem içi O–H eğilme titreşimi; 1359 cm^{-1}
- VI:** C–O gerilme titreşimi; 1223 cm^{-1}
- VII:** Düzlem dışı C–H eğilme titreşimleri; $805, 745\text{ cm}^{-1}$
- VIII:** Düzlem dışı C=C halka eğilme titreşimi; 685 cm^{-1}
- IX:** Düzlem dışı O–H eğilme titreşimi; 650 cm^{-1}

Alkol ve fenollerin serbest hidroksil grupları $3650\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde O–H gerilme titreşiminden kaynaklanan kuvvetli absorpsiyon yaparlar. Keskin hidroksil pikleri sadece gaz fazında veya seyreltik apolar çözücülerde gözlenebilir. Moleküller arası hidrojen bağları çözelti konsantrasyonunun artmasıyla artar ve $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde serbest

hidroksil bandlarına ilave bandlar eklenir. Şekil 6.3 a ve b’de bu tür absorpsiyonlar gösterilmiştir. Şekil 6.3 a ve b bir alkol olan sikloheksilkarbinolün farklı konsantrasyonlardaki CCl_4 çözeltilerinden alınan IR spektrumlarının O–H gerilme titreşimlerine ait absorpsiyonları göstermektedir. Monomer yapıya ait 3628 cm^{-1} ’deki absorpsiyon hidrojen

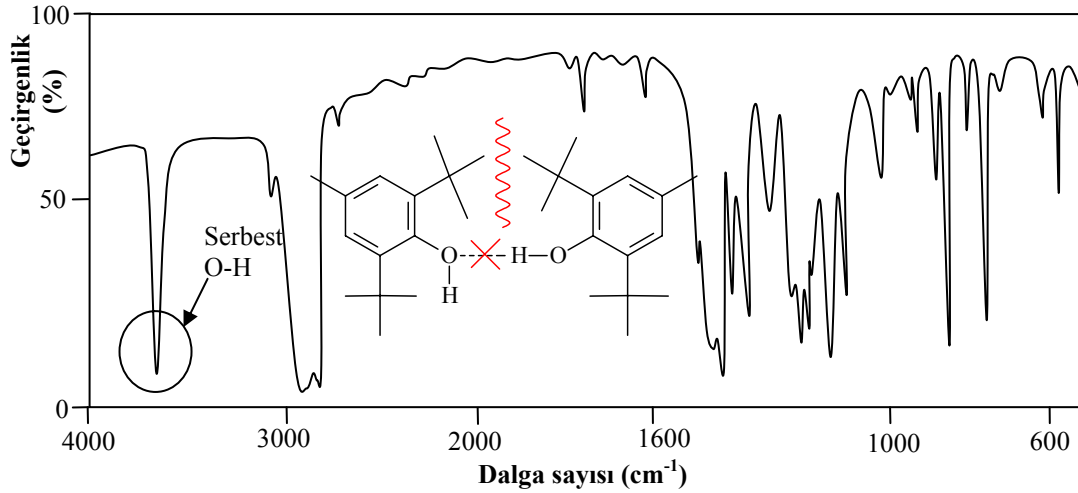
bağlarıyla meydana getirilen polimerik yapıda geniş bir band şeklinde 3333 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 6. 3. CCl_4 çözeltilerinde alınan IR spektrumlarının O–H gerilme absorpsiyonları; Sikloheksilkarbinol: **a)** 0,03 M **b)** 1 M
o-Hidroksiasetofenon : **c)** 0,03 M, **d)** 1 M

o-Hidroksiasetofenon kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yapar. 3077 cm^{-1} bandı molekül içi hidrojen bağı O–H gerilme titreşiminden ileri gelen absorpsiyondur (Şekil 6.3 c ve d). Dikkat edilecek olursa, molekül içi hidrojen bağı yapan O–H grubunun gerilme titreşimi konsantrasyondan etkilenmez. Buna karşılık *p*-hidroksiasetofenonun seyreltik CCl_4 çözeltisinde 3600 cm^{-1} frekansına sahip serbest O–H gerilme titreşimi, konsantrasyonun artırılmasıyla oluşan moleküller arası hidrojen bağından dolayı, 3100 cm^{-1} 'de geniş O–H gerilme titreşimi olarak gözlenir.

2,6-Di-*tert*-butilfenol gibi O–H grubu etrafında sterik etkili grup taşıyan fenoller, sterik etkiden dolayı moleküller arası hidrojen bağı yapamadıkları için serbest O–H gerilmesi gösterirler. Butillenmişhidroksi-toluende (BHT) *tert*-butil gruplarının sterik etkisi moleküller arası hidrojen bağını engellediğinden, bu bileşiğin Şekil 6. 4'deki IR spektrumundan serbest O–H gerilme titreşimi çok net bir şekilde görülebilir.



Şekil 6. 4. 2,6-Di-*tert*-butil-4-metilfenol'ün IR spektrumu

Alkol ve fenollerin C–O gerilme titreşimleri $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kuvvetli bir absorpsiyon bandı olarak görülür. C–O gerilme titreşimleri komşu C–C gerilme titreşimlerinden etkilenir. Mull, pellet veya erimiş fenollerin absorpsiyonları $1390\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ ve $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde gözlenir. Bu bandlar O–H eğilme ve C–O gerilme titreşimlerinin birbirlerini etkilemeleri sonucu ortaya çıkar. Her iki band çözeltide daha yüksek frekansta gözlenir ve yüksek frekanslı band daha kuvvetli bir band olarak ortaya çıkar.

Düzlem içi O–H eğilme titreşimleri genellikle $1420\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde absorpsiyon gösterir. Alkol ve fenollerin sıvı halde alınan IR spektrumlarında ise $769\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde geniş bir band olarak ortaya çıkar. Bu geniş band hidrojen bağlı O–H grubunun düzlem dışı eğilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bandıdır (Bakınız Şekil 6.2).

6.7.3. UV-VIS Spektrumları

Benzen halkasına oksokrom grupların (–OH, –NH₂,...) bağlanması, $n\text{--}\pi$ konjugasyonu sebebiyle, E ve B-bandlarını kırmızıya kaydırırken çoğunlukla B-bandlarını kuvvetlendirir ve ince yapının kaybolmasına yol açar (Tablo 6.2). Çözeltinin pH'sı oksokrom bağlı benzenin E₂ ve B-

bandlarını etkiler. Fenolün bazik ortamda dönüştüğü fenolat anyonunda, halkayla rezonansa girecek olan n elektronlarının sayısının artmasıyla E_2 ve

Tablo 6.2. Benzende $+M$ etkili grupların UV – VIS spektrumlarına etkisi

Bileşik	E ₂ -Bandı		B-Bandı		Çözücü
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
Benzen	204	7 900	256	200	n-Hekzan
Anisol	217	6 400	269	1 480	%2 Metanol
Fenol	210,5	6 200	270	1 450	Su
Fenolat anyonu	235	9 400	287	2 600	Sulu alkali
Anilin	230	8 600	280	1 430	Su
Anilinyum katyonu	203	7 500	254	160	Sulu asit

B-bandları kırmızıya kayar ve ϵ_{\max} değeri büyür. Anilinin asidik ortamlarda dönüştüğü anilinyum katyonunda fenolat anyonunda gözlenen durumun tersi hâkimdir. Anilinyum katyonunda aromatik halkayla rezonansa girecek n elektronu kalmadığından ve halkaya bağlı grup pozitif yük taşıdığından π elektronları daha kuvvetli tutulur. Bu etkileşimin sonucu olarak maviye kayma ile birlikte ϵ_{\max} değerlerinde küçülme meydana gelir.

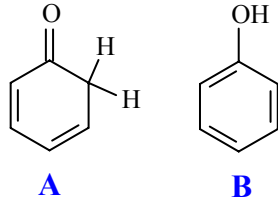
Bir bileşiğin fenolik yapıya sahip olup olmadığından şüpheleniliyor ise bu bileşiğin nötral ve bazik çözeltide ($pH = 13$) alınan UV–VIS spektrumları karşılaştırılarak bu şüphe giderilebilir. Benzer bir uygulama anilin türevleri için de yapılabilir. Anilin türevi olduğu şüphelenilen bileşik üzerindeki şüpheleri gidermek için ise nötral ve asidik çözeltilerinin ($pH = 1$) spektrumları karşılaştırılmalıdır.

Benzene bir kromofor grubun bağlanmasıyla B-bandında güçlü bir kırmızıya kayma meydana gelirken E_2 -bandı 215-250 nm bölgesine kayar. E_2 absorpsiyonu için ϵ_{\max} değeri 10000'in üzerine çıkarken B-bandının ϵ_{\max} değerleri de büyür. Bandların şiddeti ve kayması konjugasyon arttıkça artar. Bandların kırmızıya kayması aynı hızda değildir. E_2 -bandı B-bandına göre daha hızlı kaydığından bazen B-bandı E_2 -bandı altında kaybolur.

Problemler

Problem 6.3. Etil alkol, fenol ve *p*-asetilfenol'ün asitliklerini karşılaştırınız.

Problem 6.4.



- a)** A ve B'nin konjuge bazlarını göstererek iki konjuge baz arasındaki ilişkiyi açıklayınız.
b) Hangi bileşik daha asidiktir? Neden?

Problem 6.5. Genel olarak fenoller NaOH çözeltisinde çözünürken 2,6-di-*tert*-butilfenol çözünmez. Neden?

Problem 6.6. Fenol aşağıda verilen reaktiflerle etkileştirilirse hangi ürünler oluşur?

- a)** NaOH **b)** NaOH sonra benzilklorür **c)** Br₂ / 5°C / CS₂ **d)** der. H₂SO₄ / 100°C **e)** Benzoil klorür **f)** Ftalik anhidrit

Problem 6.7. Alkil rezorsinol türevlerinden maksimum mikrop öldürücü etkiye sahip olan 4-*n*-hekzilrezorsinolü fenolden çıkılarak nasıl sentezlersiniz.

Problem 6.8. *m*-Nitrofenol aşağıda verilen reaktiflerle etkileştirilirse hangi bileşikler meydana gelir?

- a)** CH₃I / KOH_(aq) **b)** a'dan elde edilen ürün + Fe / HCl sonra sey. NaOH **c)** b'dan elde edilen ürün + NaNO₂ / HCl sonra o-vanilin **d)** c'dan elde edilen ürün + NaOH sonra Klorasetik asit

Problem 6.9. Benzenden çıkarak uygun reaktifler yardımıyla 2-(but-2-enil)fenol sentezleyiniz.

Problem 6.10. Bir herbisit olan 2,4-D [2-(2,4-diklorfenoksi)asetik asit] bileşiğini fenol ve klorasetik asitten çıkarak sentezleyiniz.