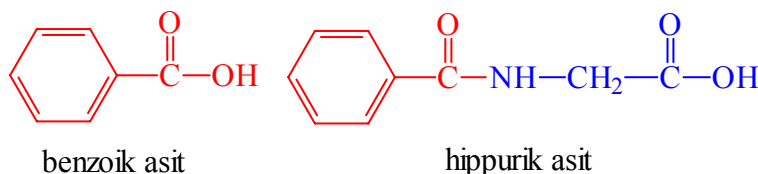


8.1. Giriş

Aromatik karboksilli asitler, aromatik halkada bir veya daha fazla sayıda karboksil grubu (-COOH) taşıyan bileşiklerdir. Bütün karboksilli asitler, karboksil grubunun bağlı olduğu yere bakmaksızın birçok ortak özelliğe sahiptir. Asidin iyonlaşma derecesi ve reaksiyon hızı karboksil grubunun bağlı olduğu grup tarafından etkilenir. Bunun dışında karboksil gruplarının reaksiyonlarının bütün asitlerde aynı olduğu söylenebilir. Aromatik karboksilli asitler, alifatik karboksilli asitlerde olduğu gibi, tuz oluştururlar, esterleşirler, asit halojenürlere dönüşür ve amitleşme reaksiyonu verirler.

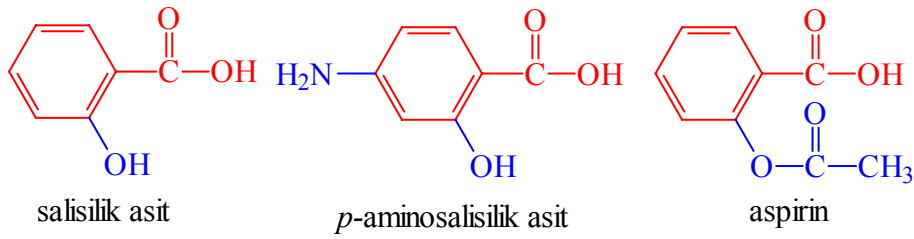
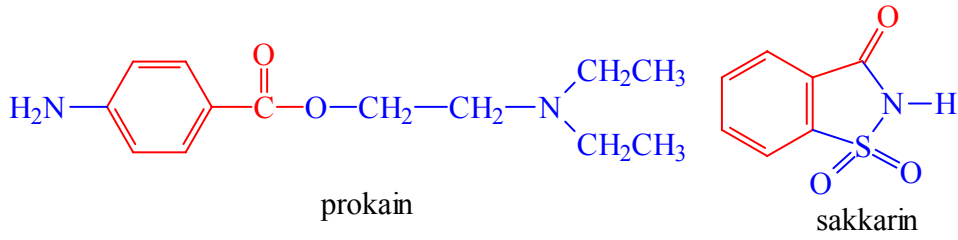
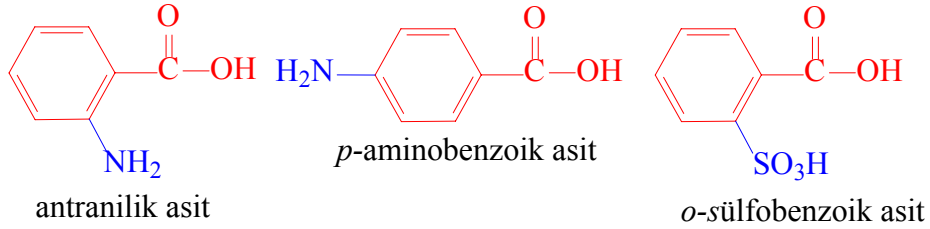
Bu sınıfın ana bileşiği olan benzoik asit 1560 yılında, aromatik bir reçine olan *Siam Benzoin Sakızının* bir destilasyon ürünü olarak elde edilmiştir. Bileşimi 1832 yılında *Liebig* ve *Wöhler* tarafından aydınlatılmıştır.

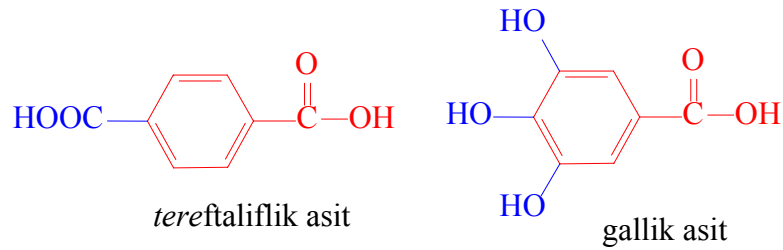
Hayvansal organizmaya çeşitli yollarla giren benzoik asit, bir amino asit olan glisinle etkileşerek hippurik asit şeklinde vücuttan atılır.



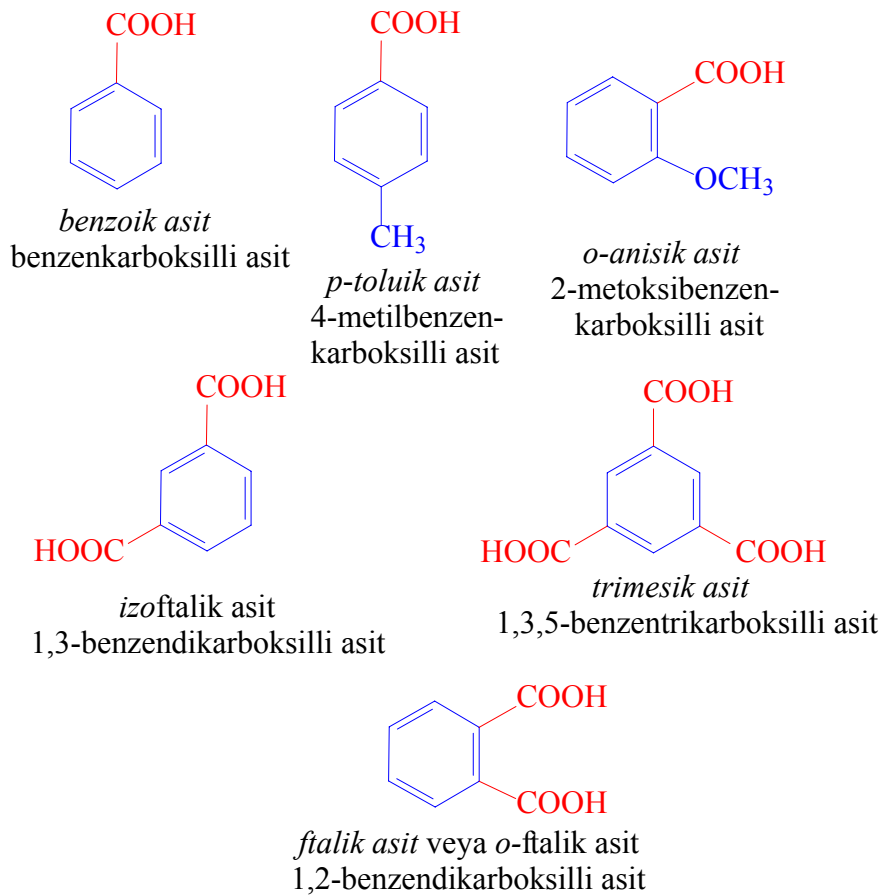
Günümüzde birçok alanda kullanılan önemli aromatik karboksilli asitler mevcuttur. Örneğin, antranilik asit olarak bilinen *o*-amino benzoik asit boyarmadde yapımında, indigo sentezinde ara madde olarak kullanılır. *p*-Aminobenzoik asit bakterilerin yaşayıp çoğalmasında gerekli olan bir asit iken bu asidin esterleri lokal anesteziye kullanılır. Çok kullanılan bir lokal anestetik olan *prokain* (novakoin) *p*-aminobenzoik asidin 2-(*N,N*-dietilamino)etanol ile esterleştirilmesiyle elde edilir. Etil *p*-aminobenzoat *anestesin*, *n*-butil *p*-aminobenzoat ise *butesin* adıyla bilinen lokal anestetiklerdir. *o*-Sülfobenzoik asit ise diyabet hastalarının tatlandırıcı

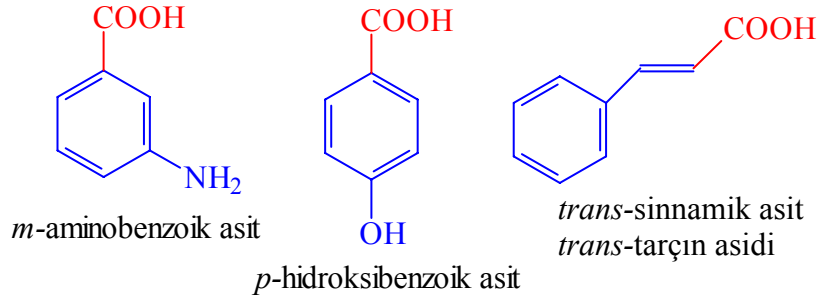
olarak kullandığı *sakkarinin* sentezinde önemli bir bileşiktir. Bir dikarboksilli asit olan *tereftalik asidin* bir esteri, *terilen* olarak bilinen ve tekstil sanayinde kullanılan önemli bir hammaddedir. Salisilik asit olarak bilinen *o*-hidroksibenzoik asidin esteri 1853 yılından beri aspirin adıyla hayatımızda önemli bir yer tutmaktadır. *p*-Aminosalisilik asit ise *bakteriyostatik* etkisinden dolayı *sülfa ilacı* olarak kabul edilir ve *tüberküloz* mikrobunun ilerlemesini önlemek için kullanılır. Çay yapraklarında, sumakta ve meşe kabuklarında serbest halde veya tanin molekülünün bir kısmı olarak bulunan *gallik asit* de önemli bir karboksilli asittir.





Aromatik karboksilli asitler, türedikleri hidrokarbonların türevleri olarak adlandırılırlar. Fakat, diğer aromatik bileşiklerde olduğu gibi, çoğunun özel adları vardır ve bir karışıklığa sebep olmadıkça bu adların kullanılması tercih edilir.



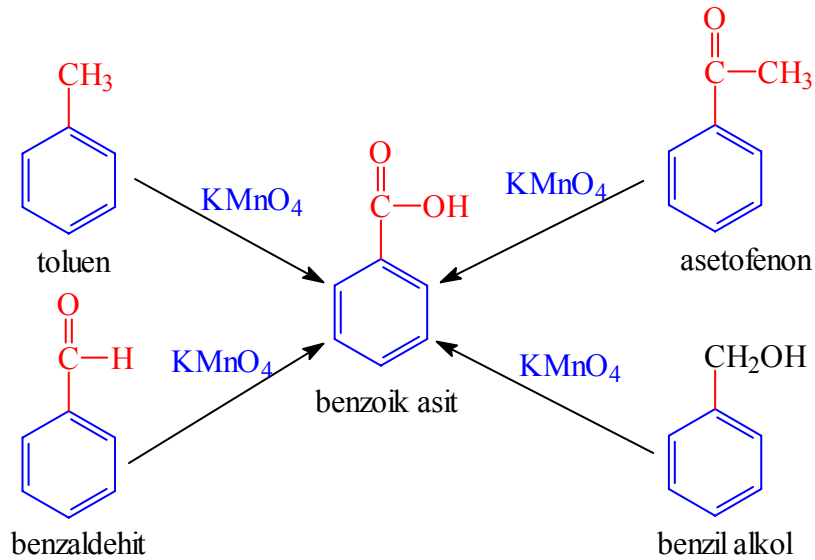


8.2. Aromatik Karboksilli Asitlerin Elde Edilişi

Aromatik karboksilli asitler, alifatik karboksilli asitlerin elde edilmiş yöntemlerinden faydalanılarak elde edilebilirler. Bu yöntemlerden bazıları aromatik karboksilli asitlerin elde edilmelerinde özellikle önemlidir.

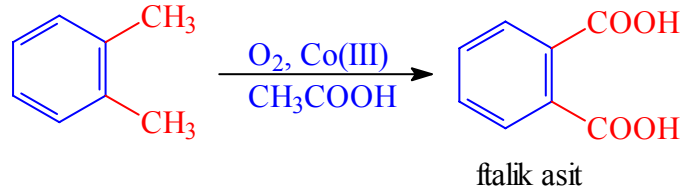
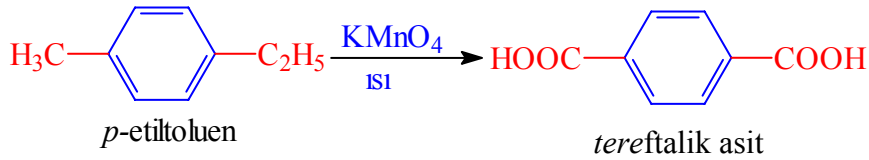
8.2.1. Yan Zincirli Aromatik Bileşiklerin Yükseltgenmesi

Aromatik karboksilli asitler, alifatik karboksilli asitlerin aksine, yan zincirli aromatik hidrokarbonların güçlü yükseltgenlerle yükseltgenmesiyle elde edilebilirler. Yan zincir bir hidrokarbon olabileceği gibi, aldehit, keton,

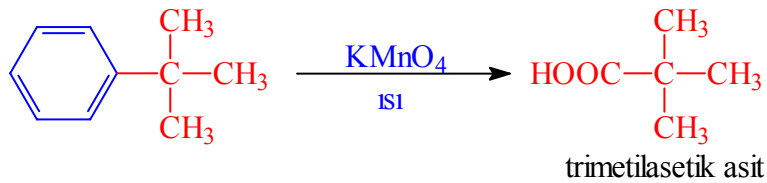


alkol gibi bir grup da olabilir. Yani, toluen, benzaldehit, asetofenon ve benzil alkol gibi bileşikler KMnO_4 ile etkileştirilerek benzoik aside dönüştürülebilirler.

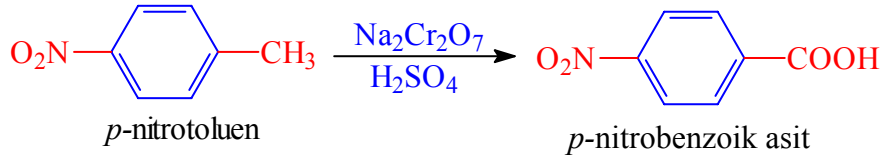
Bu reaksiyonda kullanılacak olan hidrokarbon zincirin uzunluğu oluşacak ürünü etkilemez ve yan zincir bir benzilik hidrojen taşıdığı sürece, daima benzoik asit meydana gelir. Halkaya bağlı yan zincirde oksijen atomunun bulunması yükseltgenmeyi büyük ölçüde kolaylaştırdığından benzil alkol ve asetofenon gibi bileşiklerin benzoik aside yükseltgenmesi kolaylıkla gerçekleşir. Hatta asetofenon yalnız oksijenle bile benzoik aside yükseltgenir. Birden fazla grup taşıyan aromatik hidrokarbonlarda ise tüm gruplar yükseltgenir.



Eğer yan zincir benzilik hidrojen taşııyorsa, alkenlerin parçalanmasında olduğu gibi, kuvvetli yükseltgenlerle aromatik halka parçalanır.

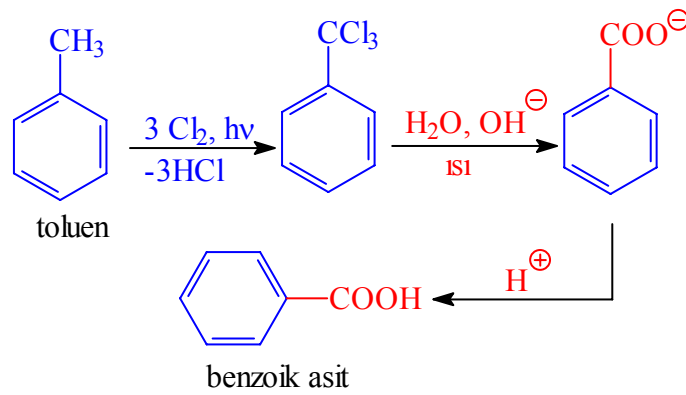


Hidrokarbon zincire göre *o*- ya da *p*-konumlarında nitro grubu taşıyan bileşiklerde hidrokarbon yan zincirin karboksil grubuna yükseltgenmesi çok daha kolay gerçekleşir.

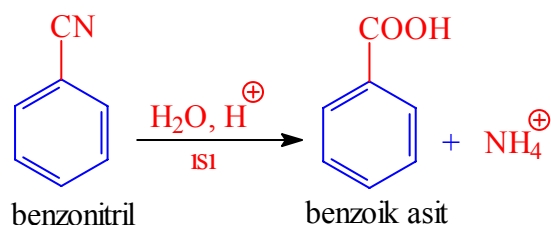


8.2.2. Yan Gruplarının Hidrolizi

Yan zincirdeki metil grupları, yan zincir halojenlenmesiyle trihalojenometil gruplarına dönüştürülebilir. Oluşan trihalojenometil grupları bazik ortamda hidroliz edilecek olursa karboksilat tuzu, karboksilat tuzunun asitlendirilmesiyle karboksilli asit meydana gelir.

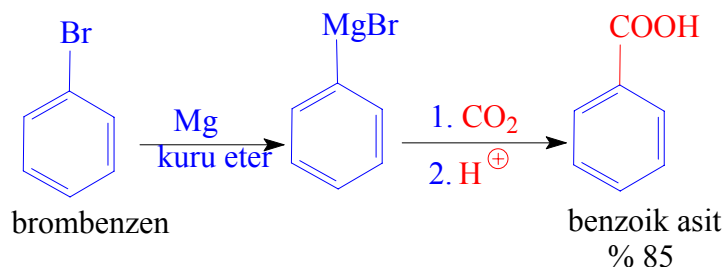


Sodyum benzensülfonat tuzlarının katı alkali siyanürle ısıtılması, aromatik aminlerin diazonyum tuzları üzerinden *Sandmeyer* reaksiyonlarıyla ya da amitlerden su çekilmesiyle hazırlanan nitriller hidroliz edildiğinde karboksilli asitler meydana gelir.



8.2.3. Grignard Reaktiflerinin CO₂ ile Reaksiyonları

Grignard reaksiyonları ile karboksilli asitlerin sentezi, özellikle aromatik karboksilli asitler için uygun bir yöntemdir. Çünkü, aromatik halkaya bağlı halojen, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının aksine metalik magnezyum ile kuru eter içerisinde ılımlı şartlarda reaksiyon vererek *Grignard reaktifi* hazırlanabilir. Hazırlanan Grignard çözeltisi karbondioksit ile etkileştirilip asitlendirilirse karboksilli asit elde edilir. Aşağıda bu yolla brombenzenden çıkılarak benzoik asit sentezi örnek olarak verilmiştir.

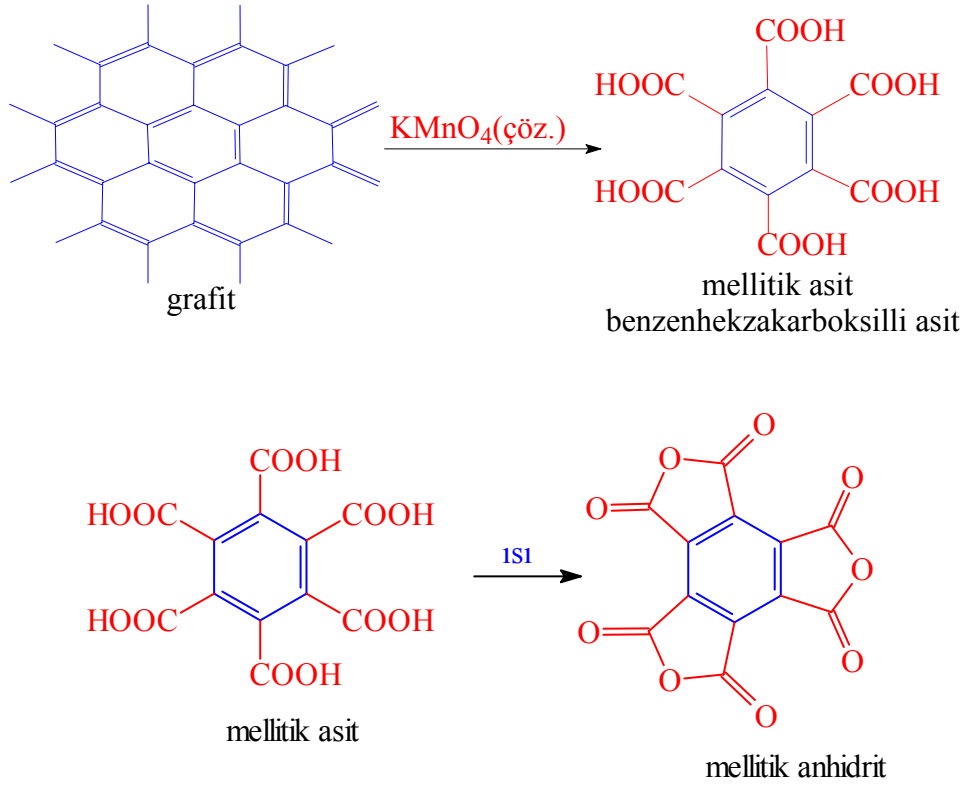


8.2.4. Bazı Önemli Karboksilli Asitlerin Sentezi

8.2.4.1. Mellitik Asit Sentezi

IUPAC adı benzenheksakarboksilli asit olan *mellitik asit* 1799 yılında linyitlerde bulunan, renk benzerliği sebebiyle *baltaşı* denilen ve asidin alüminyum tuzundan ibaret olan *mellit* adlı mineralden izole edilmiştir. Mellitik asit en iyi şekilde, grafitin permanganatla yükseltgenmesinden elde edilir ki bu sentez benzen ile grafitin yapıları

arasındaki ilişkiyi ortaya koyar. Mellitik asit ısıtılacak olursa $C_{12}O_9$ bileşimine sahip olan mellitik anhidrit oluşur.

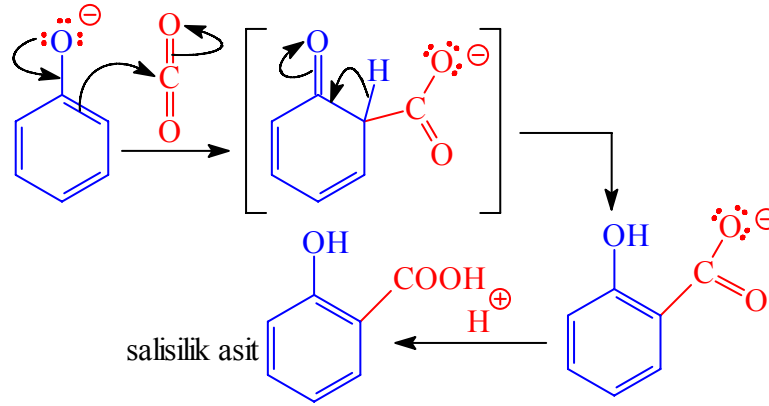


8.2.4.2. Salsilik Asit Sentezi

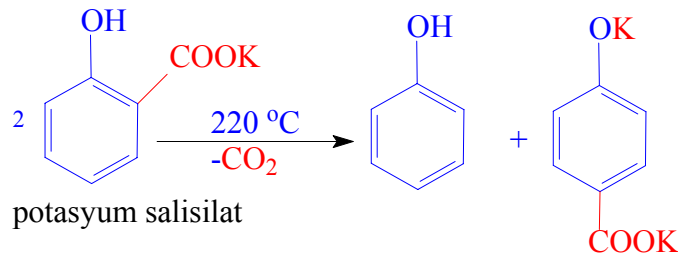
Hidroksibenzoik asitlerin en önemlisi, *orto*-hidroksibenzoik asit yani *salisilik asit* tir. Salisilik asit ve türevlerinin önemi, ateş düşürücü ve analjezik etkiye sahip olmalarından ileri gelir. Bu bileşikler daha sonra *romatizma* tedavisinde de önemli bir yer almışlardır.

Salisilik asit, karbon dioksitin sodyum fenoksit ile $150\text{ }^{\circ}C$ de veya basınç altında $130\text{ }^{\circ}C$ deki reaksiyonundan elde edilir. *Kolbe sentezi* olarak bilinen bu reaksiyon, karbondioksitin fenoksit anyonunun elektronca zengin

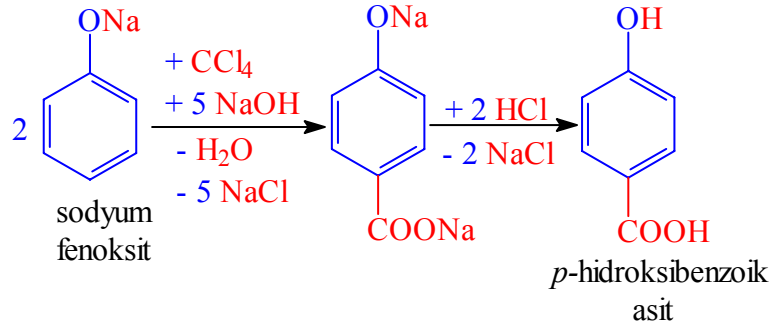
orto konumuna katılmasından ibarettir. Reaksiyondan az miktarda *para*-hidroksi benzoik asit de oluşur.



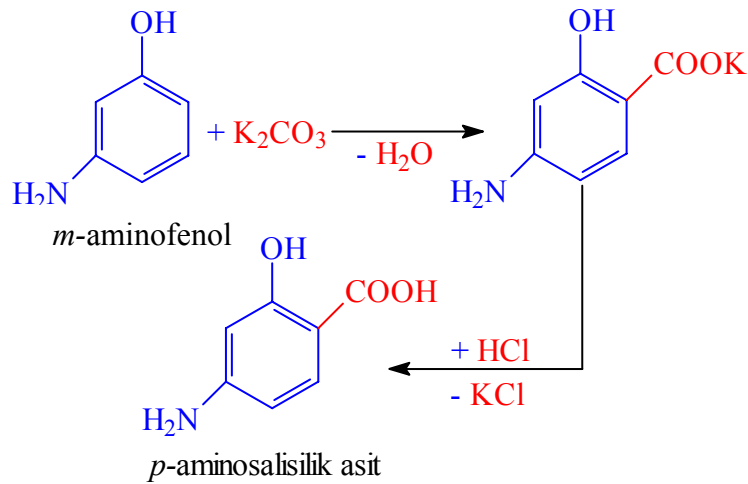
Reaksiyonda 150 °C nin altında potasyum fenoksit kullanılırsa aynı sonuç alınabilir fakat daha yüksek sıcaklıklarda *p*-hidroksibenzoik asit meydana gelir. Bu şartlarda *p*-hidroksibenzoik asidin oluşması, reaksiyonda meydana gelen potasyum salisilatın yüksek sıcaklıkta fenol ve *p*-hidroksibenzoik asidin dipotasyum tuzunu vermek üzere bozunmasından ileri gelir.



p-Hidroksibenzoik asit yukarıda verilen reaksiyondan faydalanılarak veya salisilaldehit elde etmek için uygulanan *Reimer-Tieman* reaksiyonunda kloroform yerine karbon tetraklorür kullanılmasıyla elde edilebilir.

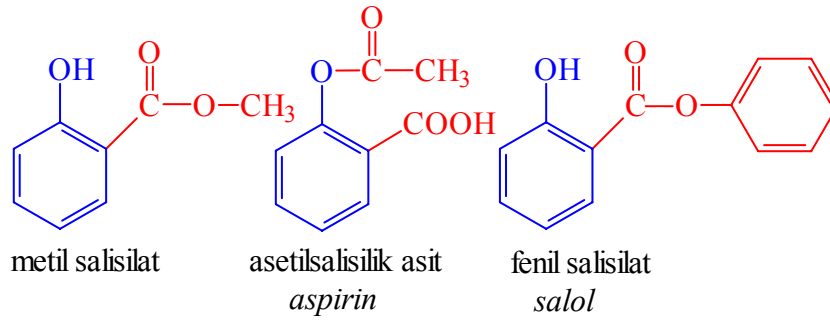


p-Aminosalisilik asit, yapısının sülf ilaçlarına benzemesinden dolayı, antibiyotiklerle kullanılan önemli bir tüberküloz ilacıdır. Bu bileşik, Kolbe sentezinin değişik bir uygulaması olarak, *p*-nitrosalisilik asidin indirgenmesinden veya *m*-aminofenolün basınç altında amonyum veya potasyum karbonat ve karbondioksit ile yapılan karboksilasyonundan elde edilir.



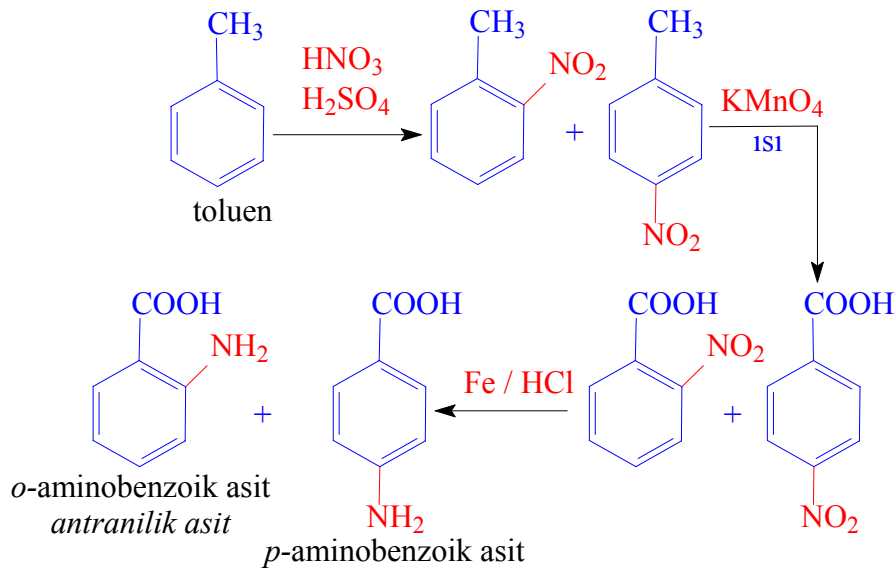
Salisilik asit türevleri ateş düşürücü ve ağrı kesici ilaçlardır. Bunlardan *salol* adıyla bilinen fenil salisilat, *aspirin* olarak bilinen asetilsalisilik asit ve metil salisilat en çok bilinen türevlerdir. Metil salisilat romatizma ağrılarınin dıştan tedavisinde kullanılırken salol barsak antiseptiği olarak kullanılır. Aspirin, salisilik asidin asetik anhidrit ya da

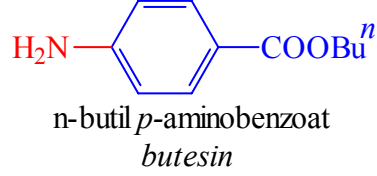
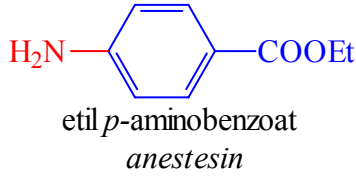
asetil klorürle reaksiyonundan elde edilirken, fenil ve metil salisilatlar, salisilik asidin önce SOCl_2 sonra fenoksit ve metoksit iyonlarıyla etkileştirilmesiyle elde edilir.



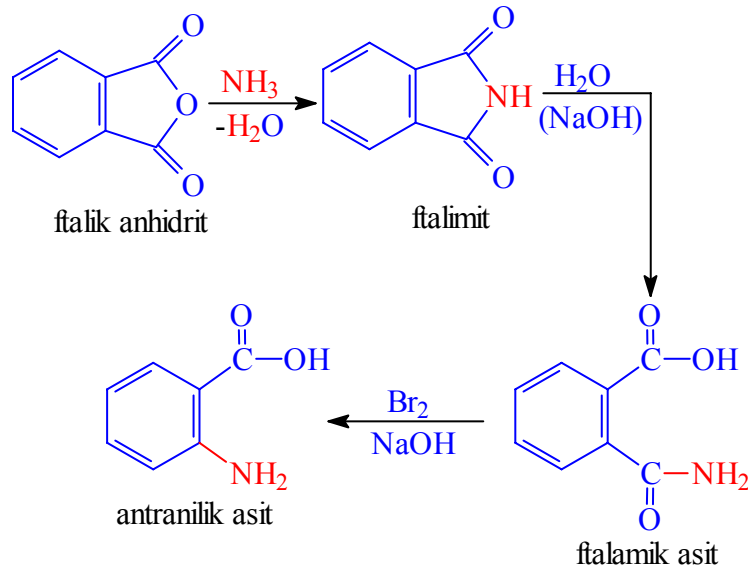
8.2.4.3. Aminobenzoik Asitlerin Sentezi

Aminobenzoik asitler, nitrobenzoik asitlerin indirgenmesinden elde edilebilirler. Nitrobenzoik asitler ise toluenin nitrolanıp yükseltgenmesiyle sentezlenebilirler. Yukarıda da belirtildiği gibi, *p*-aminobenzoik asidin etil ve *n*-butil esterleri lokal anestetik olarak kullanılır.





İndigo boyarmaddesinin elde edilmesinde önemli bir ara madde olan antranilik asit ftalik anhidritten de elde edilebilir. Ftalik anhidritin katalizör yanında basınç altında amonyak ile muamelesinden ele geçen ftalimit *Hofmann* yöntemiyle antranilik aside dönüştürülür.

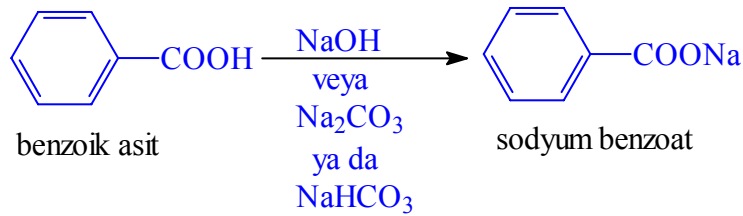


8.3. Aromatik Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

Aromatik karboksilli asitlerin en basiti olan benzoik asit de dahil olmak üzere bütün aromatik karboksilli asitler katıdır. Suda az alkolde çok çözünürler. Örneğin benzoik asit oda sıcaklığında suda % 0.2 çözündüğü halde alkolde % 30 çözünür. Sıcak suda daha çok çözünen aromatik karboksilli asitler sudan kristallendirilerek saflaştırılabilirler.

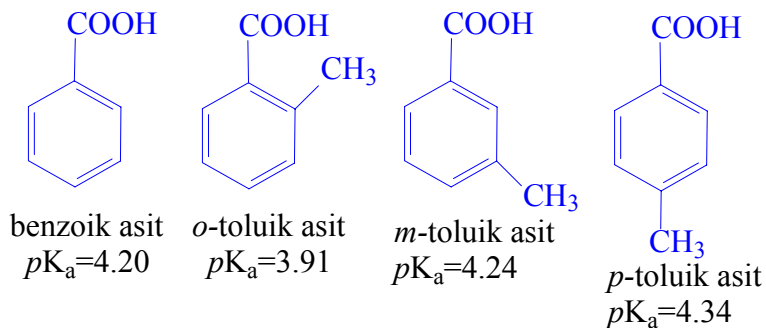
8.3.1. Tuz Oluşumu

Suda az çözünen aromatik karboksilli asitler seyreltik anorganik ve organik bazlarla tuzları verirler ve NaHCO_3 çözeltilerinde CO_2 çıkararak çözünürler. Alifatik karboksilli asitler gibi aromatik karboksilli asitler de alkol ve fenollere göre çok daha asidiktir. Hatırlanacağı gibi fenoller (fenol için $pK_a=9.89$) karbonik asit tuzları gibi zayıf bazlarla reaksiyon vermezler. Fenol ve karboksilli asitlerde gözlenen bu farklı davranış ayırt edilmelerinde kullanılır.

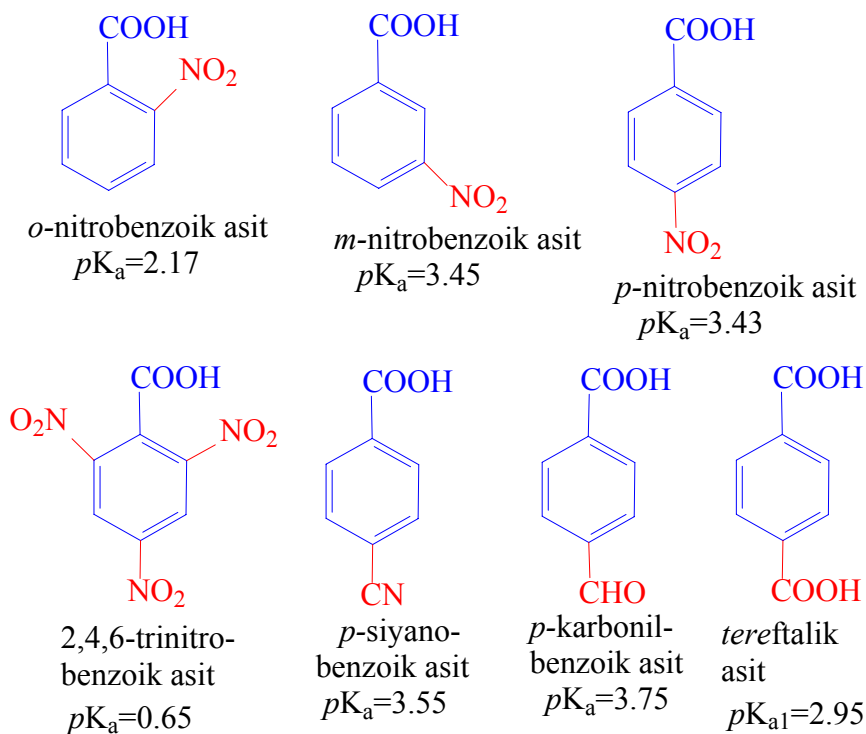


Süstitüent taşımayan aromatik halkaların asitlik üzerine pek fazla etkisi yoktur. Örneğin, asetik asit ve benzoik asidin pK_a değerleri sırasıyla 4.8 ve 4.2 dir. Yani benzoik asidin K_a değeri asetik asidin K_a değerinin dört katı kadardır. Benzoik asidin asitliğinin daha büyük olmasının sebebi karboksil grubunun bağlı olduğu karbon atomunun hibritleşmesinden ileri gelir. Benzoik asitte karboksil grubunun bağlı olduğu karbonun hibritleşmesi sp^2 iken asetik asitte sp^3 dür. sp^2 hibritleşmesi yapan karbon sp^3 hibritleşmesi yapana göre daha çok elektron çektiğinden asitliği artırır. Buna karşılık benzoik asit formik asitten ($pK_a=3.75$) daha zayıf bir asittir. Bu durum fenil grubunun hidrojene göre daha çok elektron verici olduğunu gösterir.

Aromatik halkaya elektron verici grupların bağlı olması benzoik asidin asitliğini düşürürken, elektron çekici gruplar asitliği yükseltir.

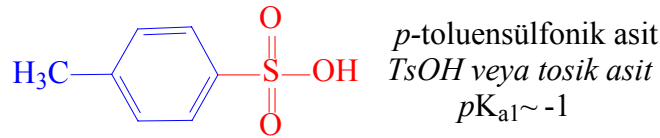


o-Toluik asitte asitliğin artması metil grubunun sterik etkisinden ileri gelir. *o*-konumunda metil grubu bulunması halinde karboksil grubunun halka düzleminde yerleşmesi engellenir ki bu durum karboksil grubu ile halka arasındaki rezonansın azalmasına, sp^2 hibritleşmesi yapan *ipso* karbonunun induktif etkisinin daha etkin bir şekilde ortaya çıkmasına sebep olur.

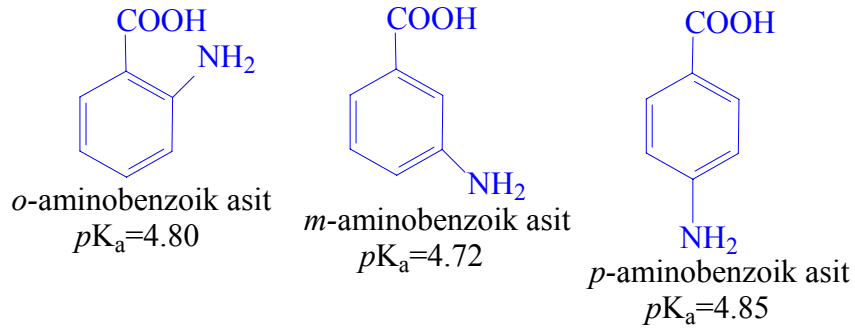


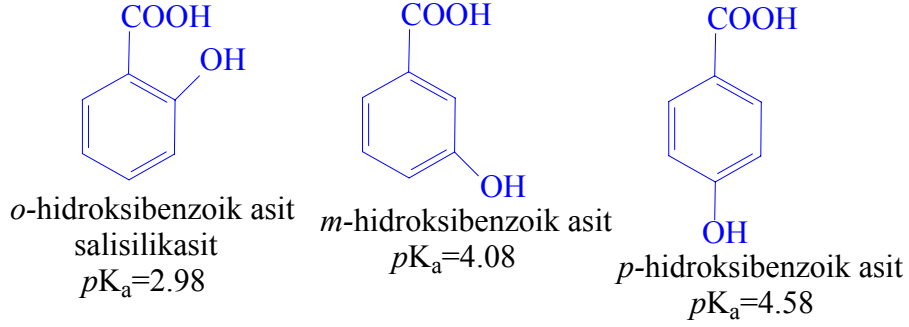
2,4,6-trinitrobenzoik asitte olduğu gibi, aromatik halkada elektron çeken grupların sayısı artarsa asitlik de artar. Ftalik asitte karboksil grubu elektron çekerek birinci asitliği artırır. Bir kez iyonlaşan ftalik asitte meydana gelen karboksilat iyonu elektron verici olarak davranır ve ikinci asitlik benzoik aside göre düşer.

Organik asitlerin en kuvvetlileri olan sülfonik asitler süstitüe karboksilli asitlerden çok daha kuvvetli asittirler.

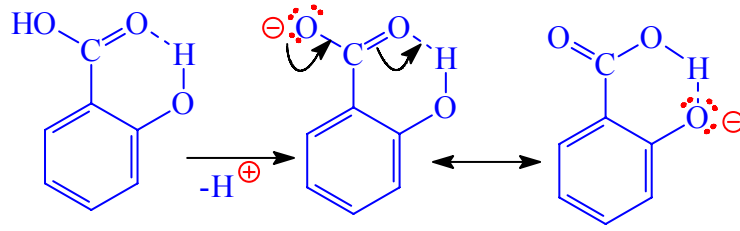


-OH, -OCH₃, -X (halojen) ve -NH₂ gibi gruplar *o*- ve *p*-konumlarında bulunduklarında indüktif olarak elektron çekerlerken rezonansla halkaya elektron verirler. *m*-Konumuna bağlı olduklarında ise karboksil grubuyla rezonans mümkün olmadığından indüktif etki önemlidir. Bağlı grubun niteliği önemli olmakla beraber, genellikle *o*-konumunda indüktif etki, *p*-konumunda ise mezomerik etki (rezonans etkisi) baskındır.

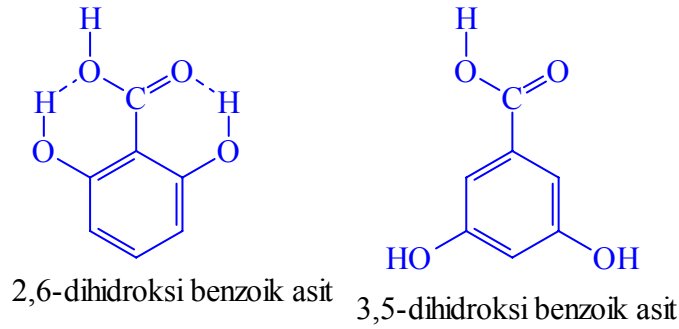




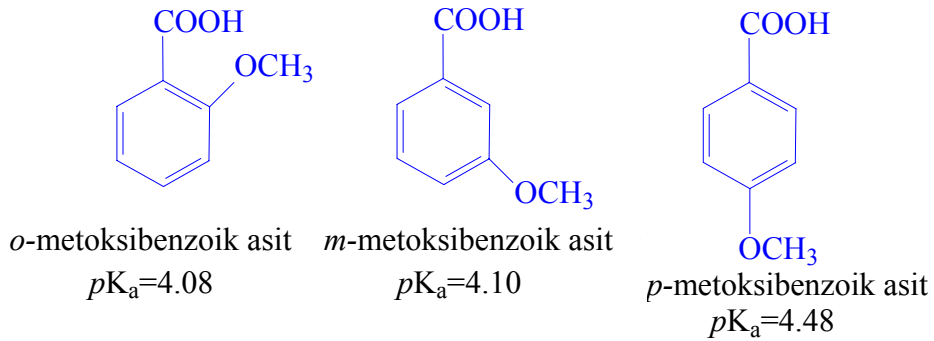
Salisilik asitte (*o*-hidroksibenzoik asit) asitliğin oldukça yüksek oluşu -OH grubunun indüktif etkisinden çok bu grubun molekül içi hidrojen bağı yaparak kararlı salisilat anyonu oluşturmasıyla ilgilidir.



3,5-dihidroksibenzoik asit ve 2,6-dihidroksi benzoik asitlerin asitlik kuvvetleri molekül içi hidrojen bağından dolayı oldukça farklıdır. 2,6-dihidroksi benzoik asit, 3,5-dihidroksibenzoik asitten yaklaşık 10.000 kat daha asidiktir.

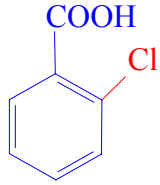


Molekül içi hidrojen bağının asitlik üzerine etkisi salisilik asidin asitliği ve *o*-metoksibenzoik asidin asitliği ile karşılaştırılırsa da kolayca anlaşılabilir. -OCH₃ ve -OH grupları yaklaşık aynı indüktif etkiyi gösterirler fakat asitlikler oldukça farklıdır.

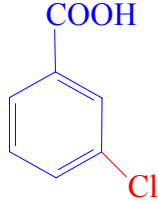


p-Konumunda -OCH₃ grubunun etkisinin aynı konumunda bulunan -OH grubunun etkisinden daha yüksek oluşu karbon ve hidrojenin elektronegatiflik farklarından ileri gelir. Bu elementlerin elektronegatiflikleri sırasıyla 2.5 ve 2.1 dir. Bu fark sebebiyle *p*-metoksi benzoik asidin pK_a değeri 4.48 iken *p*-hidroksibenzoik asidinki 4.58 dir.

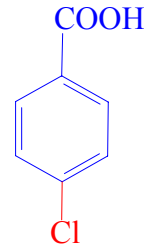
Aromatik halkadan indüktif olarak elektron çeken halojenler asitliği arttırırlar. Asitlik artışı halojenin elektronegatifliğine paralel olarak artmaz ve halojenlerin asitlik üzerine etkileri karboksil grubundan uzaklaştıkça azalır. Elektronegatifliğe bağlı olarak asitlik artmış olsaydı *o*-klorbenzoik asidin asitliği *o*-brombenzoik asidin asitliğinden daha büyük olurdu. *o*-brombenzoik asidin asitliğinin daha büyük oluşu halojenlerin mezomerik etkileriyle ilgilidir. Elektronegatifliği 3.0 olan klor, elektronegatifliği 2.8 olan broma göre indüktif olarak daha çok elektron çeker fakat karbonun 2*p* orbitalinin klorun 3*p* orbitaliyle örtüşmesi bromun 4*p* orbitaliyle örtüşmesinden daha güçlüdür. 2*p*-3*p* örtüşmesi 2*p*-4*p* örtüşmesinden daha güçlü olduğundan, klor aromatik halkaya daha fazla elektron sunar. Aromatik halkaya daha fazla elektron sunan klorun mezomerik etkisi daha etkin olarak ortaya çıktığından, indüktif etki elektronegatiflik ölçüsünde asitliğe yansımaz ve asitlik beklenenden daha az artar.



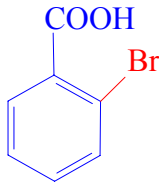
o-klorbenzoik asit
 $pK_a=2.94$



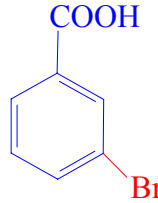
m-klorbenzoik asit
 $pK_a=3.83$



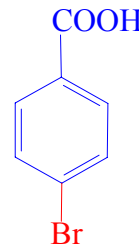
p-klorbenzoik asit
 $pK_a=3.98$



o-brombenzoik asit
 $pK_a=2.85$



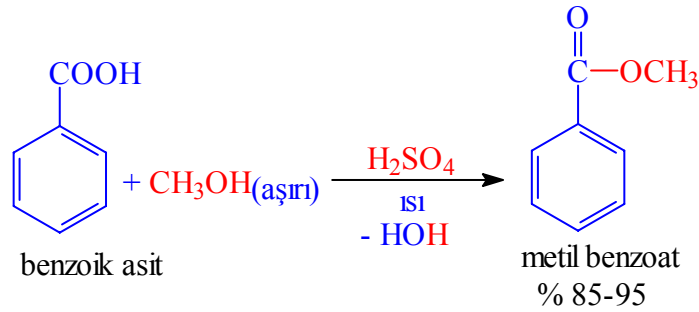
m-brombenzoik asit
 $pK_a=3.81$



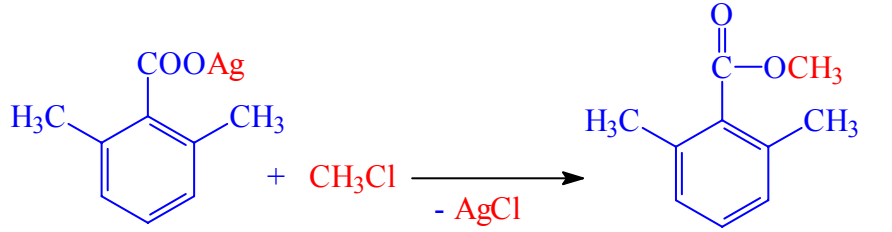
p-brombenzoik asit
 $pK_a=4.00$

8.3.2. Karboksil Grubunda Süstitüsyon

o-Konumunda süstitüent taşımayan aromatik karboksilli asitler, alifatik karboksilli asitler gibi, sülfürik asit katalizörlüğünde alkollerle kaynatılarak esterleştirilirler. Örneğin metil benzoat, benzoik asidin aşırı metanol içerisindeki reaksiyonundan %85-95 verimle elde edilir. Bu reaksiyon *asit-katalize esterifikasyon*, bazen de Alman kimyacı *Emil Fischer* anısına (1852-1919) *Fischer esterifikasyonu* olarak adlandırılır.



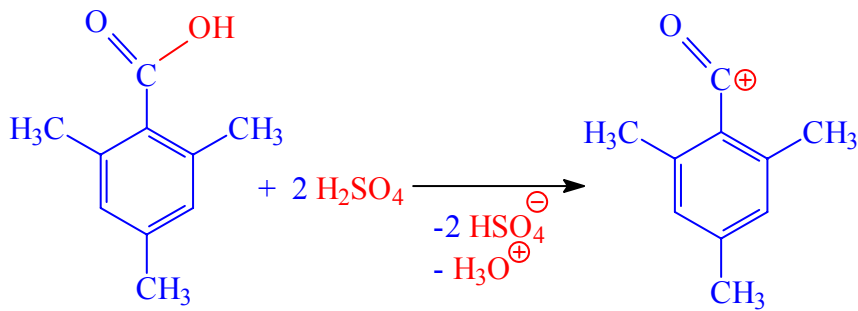
Aromatik halka *o*-konumunda süstitüent taşıması halinde reaksiyon büyük ölçüde yavaşlar, her iki *o*-konumu da dolu ise yukarıda belirtilen şartlarda esterleşme meydana gelmez. 2,6-Disüstitüe benzoik asitlerin bu davranışı süstitüentin niteliğine bağlı olmayıp sterik engelleme ile ilgilidir. Bu gerçek ilk kez *Victor Meyer* tarafından gözlemlendiğinden *Victor Meyer kanunu* olarak da bilinir. Böyle asitlerin esterleşmesi, karboksilat anyonunun alkillenmesi olarak tanımlanabilecek bir reaksiyonla yani, asidin gümüş tuzunun alkil halojenür ile etkileştirilmesiyle gerçekleştirilir. *o*-Konumlarında süstitüent taşıyan ester, sterik engellemeden dolayı kolaylıkla hidroliz edilemez.

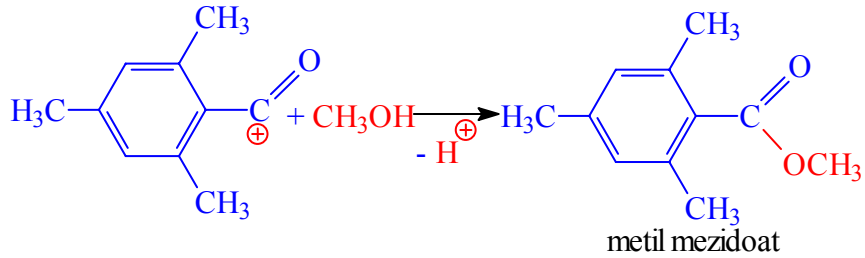


Gümüş 2,6-dimetilbenzoat

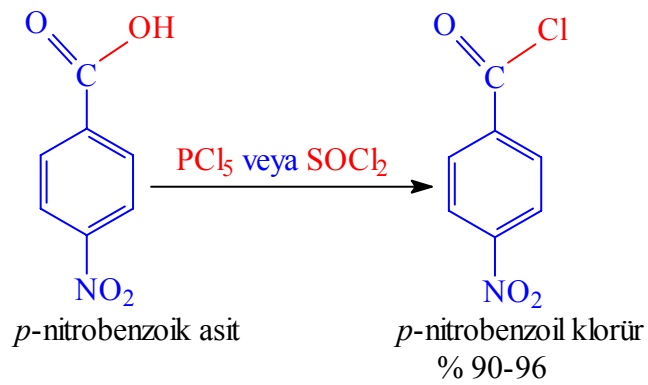
metil 2,6-dimetil benzoat

Sterik engellemenin büyük olduğu asitlerin esterleştirilmesi için bir başka yöntem, asidi derişik sülfirik asitte çözmek ve bu çözeltiyi alkole ilave etmektir. Bu şartlarda esterleşme Fischer esterleşme mekanizması ile değil karbokatyon araürün üzerinden yürür.

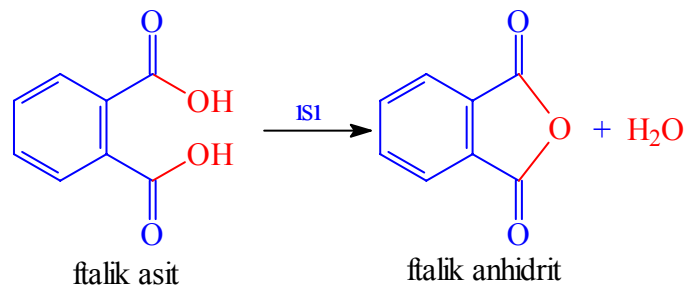
2,4,6-trimetil benzoik asit
mesidoik asit



Alifatik karboksilli asitlere göre daha az reaktif olan aromatik karboksilli asitler fosforpentaklorür ya da tiyonil klorürle halojenürleştirilirler.

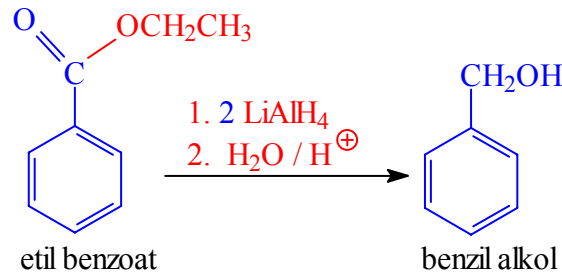
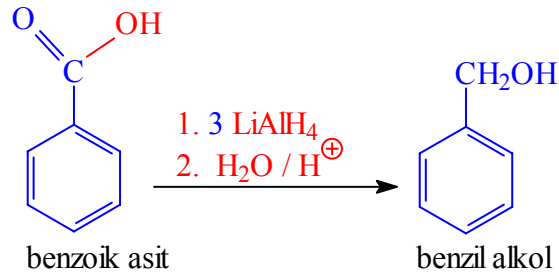


1,2-Dikarboksilli asitler ısıtılmaları halinde kolaylıkla su kaybederler ve anhidritlerine dönüşürler.

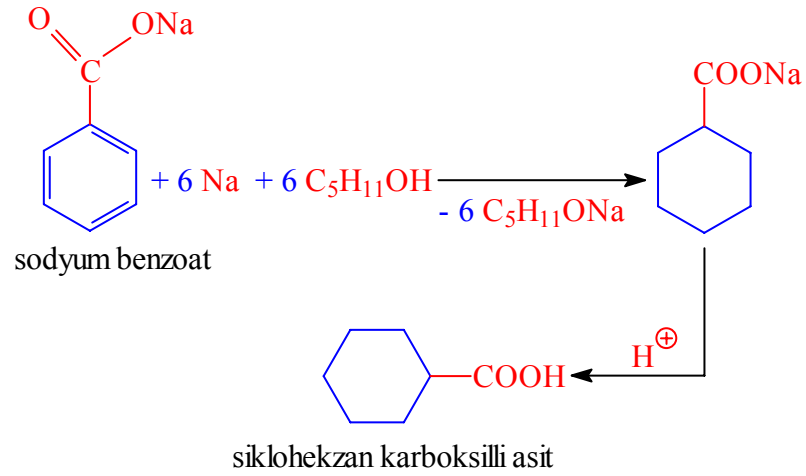
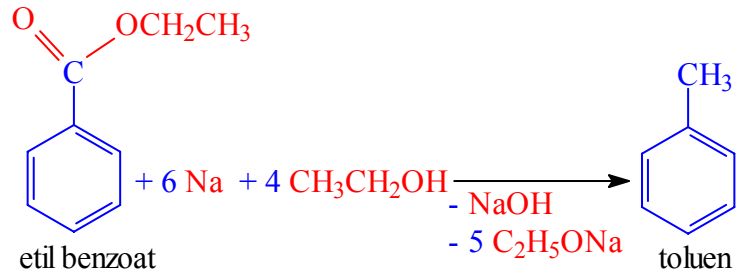


8.3.3. İndirgenme ve Dekarboksilasyon

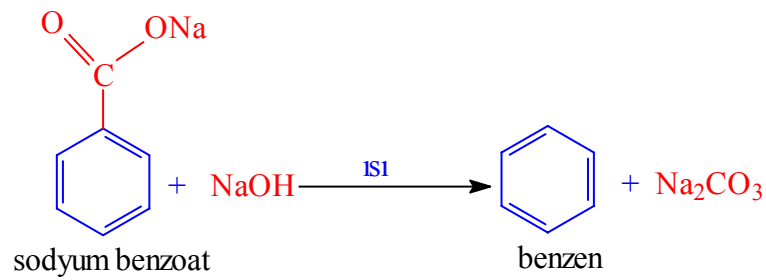
Alifatik karboksilli asitlerde olduğu gibi, karboksil grubunun indirgenmesi LiAlH_4 ile gerçekleştirilebilir. Bu reaktif karboksilli asidi alkole indirger. Daha az reaktif tüketmeleri ve organik çözücülerde daha iyi çözünmelerinden dolayı, karboksilli asitler yerine ester veya asit halojenür türevleri tercih edilir.



İndirgenme reaksiyonunda LiAlH_4 yerine metalik sodyum ve alkol kullanılırsa karboksil grubu hidrokarbona kadar indirgenir. Kaynar amil alkol içinde metalik sodyum ile karboksilat tuzunun indirgenmesinden ise sikloheksan karboksilat tuzu, tuzun asitlendirilmesinden ise sikloheksan karboksilli asit elde edilir.

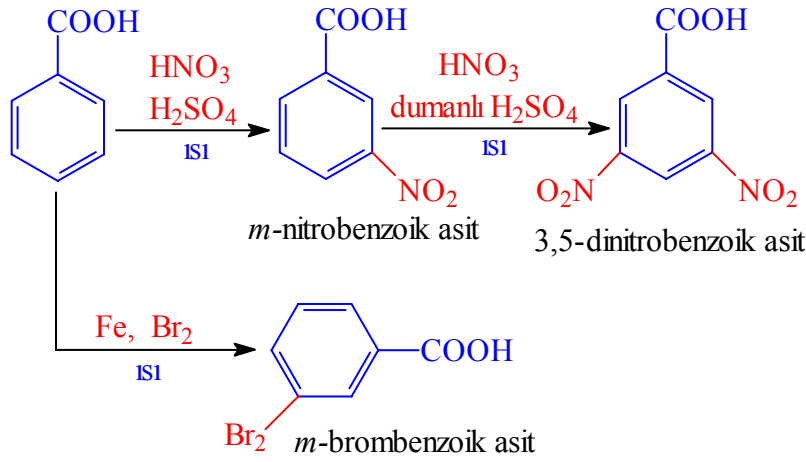


Karboksilli asitler veya tuzları sudlu kireç ile ısıtılırlarsa dekarboksilasyona uğrarlar ve aromatik hidrokarbonlar meydana gelir.



8.3.4. Aromatik Halkada Süstitüsyon

Karboksil grubu meta yönlendirici ve aromatik halkanın aktifliğini azaltıcı bir gruptur. Bu bakımdan, benzoik asidin nitrolanması, halojenlenmesi gibi aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını benzene göre daha güç verir. Doğrudan nitrolanan benzoik asitten anaürün olarak *m*-nitrobenzoik asit, bromlanması halinde ise *m*-brombenzoik asit meydana gelir. Daha ileri süstitüsyondan 3,5-disüstitüsyon ürünleri elde edilir.

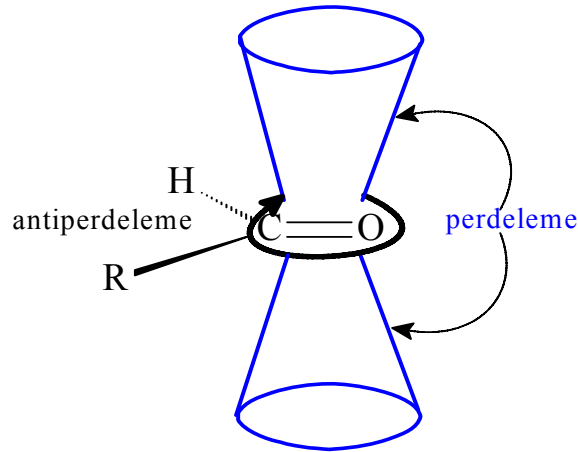


8.4. C=O Gruplu Bileşiklerin Spektroskopik Özellikleri

8.4.1. NMR Spektrumları

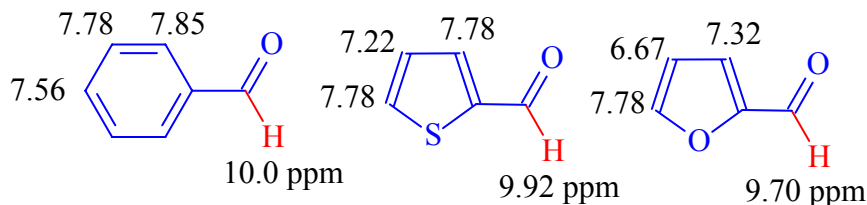
Karboksilli asitler, çözelti çok seyreltik olsa bile, polar olmayan çözücülerde hidrojen bağlı dimerler halinde bulunurlar. Karboksil protonları bu yüzden konsantrasyondan fazla etkilenmeden ~13.2-10.0 ppm bölgesinde absorpsiyon yaparlar. Polar çözücüler dimerleri kısmen etkilediğinden absorpsiyon, etkilenme derecesine göre, yer değiştirir.

Karbon–oksijen çift bağları manyetik alanda bağ anizotropisi oluşturur. Çift bağ elektronlarının manyetik alan içerisindeki sirkülasyonu sonucu meydana gelen sekonder manyetik alan, aromatik halka akımında olduğu gibi, çift bağ etrafında manyetik anizotropi oluşturur (Şekil 8.1). Bunun sonucunda, çift bağ etrafında Şekil 8.1’de görülen perdeleme ve antiperdeleme bölgeleri meydana gelir. Karbon–oksijen çift bağının oluşturduğu düzlemin altında ve üstünde koni şeklinde perdeleme bölgesi oluşur. Bu bölgenin içinde kalan protonlar, kuvvetli bir şekilde perdelendiğinden yukarı alanda rezonans olurken bölgenin dışında kalan protonlar, antiperdeleme bölgesinde olduğundan, aşağı alanda rezonans olurlar.



Şekil 8.1. Karbon-oksijen çift bağının manyetik alanda oluşturduğu perdeleme ve antiperdeleme bölgeleri.

Aldehit protonu, karbonil karbonuna doğrudan bağlı olduğundan dolayı karbonil grubunun oluşturduğu anti perdeleme bölgesinin en etkin olduğu bölgesinde bulunur. Aldehit protonları, kuvvetli antiperdelemeden dolayı 10.0-9.0 ppm arasında absorpsiyon yapar. Aşağıda bazı aldehitler ve bunların aldehidik protonlarının kimyasal kaymaları verilmiştir.



8.4.2. IR Spektrumları

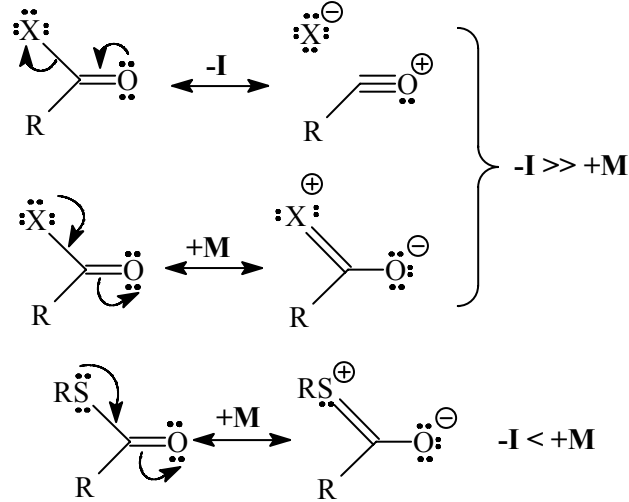
Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, karboksilli asit esterleri, laktonlar, asit halojenürler, anhidritler, amitler ve laktamlar $1\ 870 - 1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ bölgesinde kuvvetli $\text{C}=\text{O}$ gerilme absorpsiyonu gösterirler. Nispeten yerinin sabit, şiddetinin kuvvetli, kısmen serbest bulunması ve diğer bandlarla karışmaması sebebiyle infrared spektrumlarında en kolay tanınabilen bandlardan biridir.

Karbonil grubunun gerilme frekansı; fiziksel hal, komşu grupların kütle ve elektronik etkileri, konjugasyon ve hidrojen bağlarına bağlı olarak değişir. Polar çözücülerde absorpsiyon frekansı düşerken, apolar çözücülerde yükselir. Bununla beraber çözücü etkisinden kaynaklanan kaymalar $25\ \text{cm}^{-1}$ i geçmez.

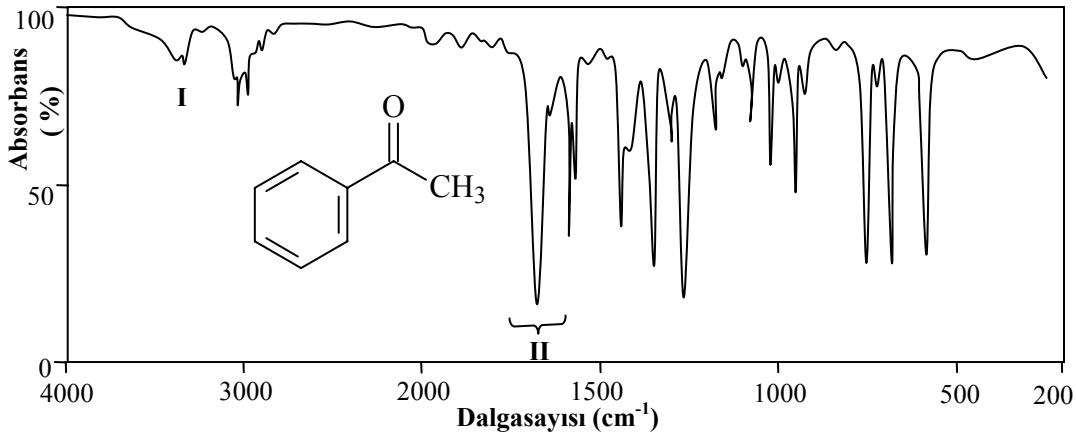
Birkaç karbonil bileşik sınıfının absorpsiyonları Tablo 8.1’de özetlenmiştir.

Tablo 8.1. R C(O)X tipi bileşiklerde $\text{C}=\text{O}$ absorpsiyonları

İnduktif etki baskın		Mezomerik etki baskın	
X	$\nu\ \text{C}=\text{O}\ (\text{cm}^{-1})$	X	$\nu\ \text{C}=\text{O}\ (\text{cm}^{-1})$
Cl	1 815 – 1 785	NH_2	1 695 – 1 650
F	~1 869	SR	1 720 – 1 690
Br	1 812		
OH (monomer)	1 760		
OR	1 750 - 1 735		



Aromatik halkanın karbonil grubuna bağlanması halinde karbonil grubu aromatik π -elektronları ile rezonansa girer. $\text{C}=\text{O}$ grubunun aromatik π -elektronları ile rezonansa girmesi C ile O arasındaki çift bağ karakterini azaltacağından absorpsiyon daha küçük frekansa kayar. Karbonil grubunun aromatik gruplarla rezonansa girmesi absorpsiyonun $1685 - 1666 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gerçekleşmesine sebep olur. Ayrıca ilave konjugasyonlar absorpsiyon frekansını biraz daha küçültür. Konjugasyonun karbonil grubunun absorpsiyonuna etkisi Şekil 8.2’de verilen asetofenonun IR spektrumunda görülebilir.



Şekil 8.2. Asetofenonun IR spektrumu

- I :** C = O gerilmesinin katlı tonu; 3 350 cm⁻¹
II: C = O gerilmesi; 1 685 cm⁻¹ (*Fenil grubuyla rezonanstan dolayı absorpsiyon düşük frekansa kaymıştır*)

Metil alkol gibi hidroksilik çözücülerde moleküller arası hidrojen bağı yapan ketonun karbonil grubuna ait absorpsiyon frekansı biraz küçülür. Örneğin, alifatik bir keton olan metil etil ketonun saf sıvı halde karbonil grubundan ileri gelen absorpsiyon 1 715 cm⁻¹ de iken %10'luk metanolde çözeltisinde 1 706 cm⁻¹ dedir.

Aldehit karbonili metil ketonların karboniline göre biraz daha yüksek frekansta absorpsiyon yapar. Metil ketonların daha düşük frekansta absorpsiyon yapması metil grubunun hiper konjugasyonla C=O bağına zayıflatmasından kaynaklanmaktadır. Alifatik aldehitlerin absorpsiyon bölgeleri 1 740 – 1 720 cm⁻¹'dir.

Keton karbonilinin absorpsiyonunu etkileyen faktörler aldehit karbonilini de etkiler. Benzaldehit ve α,β -doymamış aldehitlerde olduğu gibi, konjuge doymamışlık karbonil absorpsiyonunun daha düşük frekanslara (1 710 – 1 685 cm⁻¹) kaymasına sebep olur. Salisilaldehitte olduğu gibi molekül içi hidrojen bağı da absorpsiyon frekansını düşürür. Salisilaldehit karbonili 1 666 cm⁻¹'de absorpsiyon yapar.

Aldehitlerin çoğu 2 830 – 2 695 cm⁻¹ bölgesinde aldehidik C–H gerilme absorpsiyonu gösterirler. Bu bölgede çoğunlukla orta şiddette iki band gözlenir. İki bandın oluşumu temel aldehidik C–H gerilmesiyle, genellikle 1 390 cm⁻¹'de absorpsiyon yapan aldehidik C–H eğilme titreşiminin katlı tonunun etkileşmesine yani *Fermi rezonansına** atfedilir. Muhtemelen, yalnız bir C–H gerilme titreşimi gösteren aldehitlerin C–H

* Fermi rezonansı; bir bağı temel titreşimiyle bir diğer bağı birleşik veya katlı tonunun etkileşmesidir. Klasik bir örnek olan siklopentanonun karbonil absorpsiyonu Fermi rezonansından dolayı dublet olarak görülür. Normalde gerilme titreşiminden dolayı 1710 cm⁻¹'de absorpsiyon yapan C=O, 850 cm⁻¹'de gerilme titreşimi yapan =C–H katlı tonuyla etkileşerek 1740 ve 1710 cm⁻¹ bandlarını meydana getirir. Eğer =C–H yapısında H yerine D bağlanırsa meydana gelen yapıda =C–D bağına eğilme titreşimi katlı tonu karbonil gerilme titreşim frekansına yakın olmayacağından herhangi bir etkileşme gözlenmez. Gerçekte 2-dötero-2-siklopentanon 1 710 cm⁻¹'de tek absorpsiyon piki verir.

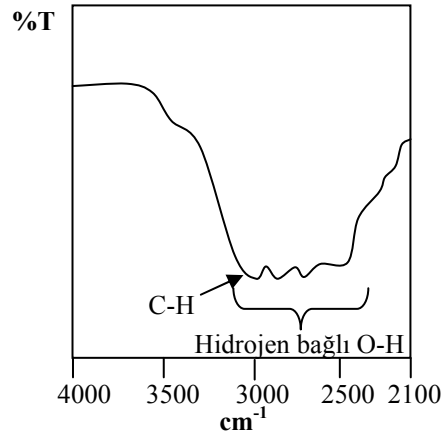
eğilme titreşimleri 1390 cm^{-1} 'den kaymıştır. Orto pozisyonlarında kuvvetli elektronegatif grup taşıyan bazı aromatik aldehytler 2900 cm^{-1} 'in üzerinde C–H gerilme absorpsiyonu yaparlar.

2720 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki band, bir aldehit grubunun varlığı için iyi bir delildir.

Karboksilli asitler, sıvı veya katı halde ya da karbontetraklorürde $0,01\text{ M}$ 'ın üzerindeki konsantrasyonlardaki çözeltilerinde kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı dimer halde bulunurlar.

Hidrojen bağlarının müstesna gücü ancak iyonik rezonans yapısının büyük katkısıyla açıklanabilir. Kuvvetli hidrojen bağları sebebiyle 3520 cm^{-1} civarındaki serbest hidroksil gerilme titreşimleri yalnız buhar fazında ya da çok seyreltik apolar çözeltilerde gözlenebilir. Fakat bu iki durumda bile monomer ve dimer karışım halinde bulunur.

Karboksilli asit dimerleri $3300 - 2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, genellikle merkezi 3000 cm^{-1} olan, çok geniş ve şiddetli O–H gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon gösterirler (Şekil 8.3). Zayıf C–H gerilme bandları genellikle kuvvetli ve geniş O–H absorpsiyonları altında kaybolur. Geniş



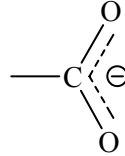
Şekil 8.3. Bir karboksilli asit O-H gerilme absorpsiyonu

O-H bandının yüksek dalga sayılarında gözlenen ince yapı temel ya da birleşik bandların katlı tonlarıdır.

Karboksilli asit dimerleri bir simetri merkezine sahip olduğundan sadece asimetrik C=O gerilme titreşimleri IR'de görülebilir. Hidrojen bağları ve rezonans C=O bağı zayıflatıldığından, monomerlere göre daha düşük frekansta absorpsiyon yaparlar. Molekül içi hidrojen bağı C=O absorpsiyon frekansını, moleküller arası hidrojen bağına göre daha çok düşük frekansa kaydırır. Örneğin salisilik asidin C=O gerilme titreşiminden ileri gelen absorpsiyon 1665 cm^{-1} *p*-hidroksibenzoik asidinki ise 1680 cm^{-1} de görülür.

Aromatik karboksilli asitlerde olduğu gibi, karboksilli asit karbonil grubuna konjuge bir çift bağ varsa, hem monomer hem de dimerin absorpsiyon frekansı biraz düşer. Genellikle α,β -doymamış ve aril konjuge asitlerin dimerleri $1710 - 1680\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde absorpsiyon verirler. Konjugasyonun α,β -pozisyonunun ötesine uzanması C=O absorpsiyon frekansını çok az kaydırır.

Karboksilat anyonunda C=O ve C-O arasında aşağıda gösterilen rezonans vardır.



Karboksilat iyonu asimetrik gerilmeden dolayı $1650 - 1550\text{ cm}^{-1}$ civarında kuvvetli ve 1400 cm^{-1} civarında simetrik gerilmeden dolayı zayıf olmak üzere iki absorpsiyon bandı verir.

Karboksilli asitlerin tuzlara dönüşüp dönüşmediği IR spektroskopisiyle tayin edilebilir. Karboksilli asidin kloroformdaki çözeltisine trietil amin gibi bir tersiyer amin ilave edilirse tuz meydana gelir. Oluşan tuz $2700 - 2200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde amonyum bandına ilave olarak iki karakteristik amonyum bandı gösterir. Tuz oluşumu neticesinde elbette O-H gerilme bandı da kaybolacaktır.

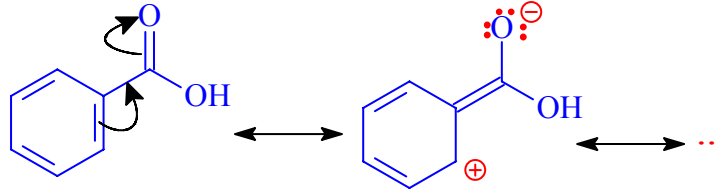
8.4.3. UV-VIS Spektrumları

Benzene bir karbonil grubunun bağlanması sonucu B-bandında güçlü bir kırmızıya kayma meydana gelirken E₂-bandı 215 - 250 nm bölgesine kayar. E₂ absorpsiyonu için ϵ_{\max} değeri 10 000'in üzerine çıkarken B-bandının ϵ_{\max} değerleri de büyür (Tablo 8.2). Bandların şiddeti ve kayması konjugasyon arttıkça artar. Bandların kırmızıya kayması aynı hızda değildir. E₂-bandı B-bandına göre daha hızlı kaydığından bazen B-bandı E₂-bandı altında kaybolur. pH, oksokrom grup taşıyan benzenlerde olduğu gibi kromofor grup taşıyan benzenlerin absorpsiyonlarını da etkiler. Benzoik asidin E₂- ve B-bandlarının benzene göre kırmızıya kayması, benzoat anyonunun kırmızıya kaymasından daha fazladır. Benzoik asit benzoat anyonundaki kaymalar, benzoat anyonunda karboksilat grubunun elektronca zengin olması sebebiyle ilk bakışta ters bir sonuç gibi algılanabilir. Fakat bu yapılarda kırmızıya kaymanın sebebi, oksokrom grup taşıyan benzenlerde olduğu gibi n elektronlarının halkaya sunulması değil, kromofor grupla benzen halkası arasındaki rezonanstır. Benzoik asitte rezonans C=O grubunun aromatik halkadan elektron çekmesiyle gerçekleşir. O atomu C atomuna göre daha elektronegatif olduğundan bağ

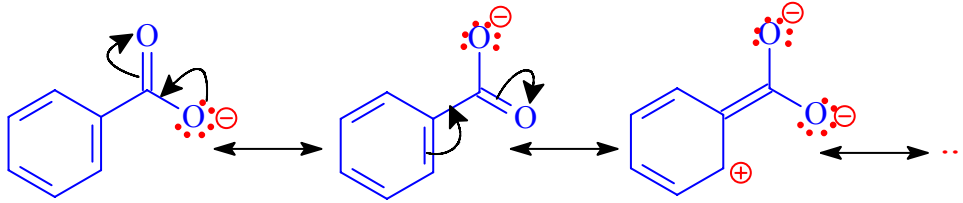
Tablo 8.2. Kromofor grup taşıyan benzenlerin karakteristik UV – VIS absorpsiyonları

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ E ₂ -Bandı		B-Bandı		$n \rightarrow \pi^*$ R-Bandı		Çözücü
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
Benzen	-	-	255	215	-	-	Etanol
Benzaldehit	244	15 000	280	1 000	328	20	Etanol
Asetofenon	240	13 000	278	1 100	319	50	Etanol
Benzoik asit	230	10 000	270	800	-	-	Su
Benzoat anyonu	224	8 700	268	560	-	-	Sulu alkali
Benzofenon	252	20 000	-	-	325	180	Etanol

* 200-230 nm bölgesinde de şiddetli bandlar vardır



elektronlarını daha çok çeker ve pozitifleşen karbon elektron ihtiyacını halkadan elektron çekerek giderir. Benzoat anyonunu sahip olduğu negatif yük oksijenlerde elektron fazlalığına sebep olduğundan aromatik halka ile gerçekleştirilen rezonansa daha az ihtiyaç duyulur. Benzoat anyonunda halkayla gerçekleştirilen rezonans benzoik asitteki göre daha az olduğundan kırmızıya kayma da daha az görülür.



Şekil 8. 4'de benzoik asit ve sinamik asidin (tarçın asidi) UV – VIS spektrumları verilmiştir. Spektrumlardan benzoik asidin E₂ bandının 230 nm'de, B-bandının 273 nm'de ve sinamik asidin E₂-bandının ise 273 nm'de olduğu görülebilir. Sinamik asidin B-bandının E₂-bandı altında kalmıştır. Benzende 184 nm de gözlenen E₁-bandının ise sinamik asitte 200 nm civarında olduğu görülebilir (Şekil 8. 4).

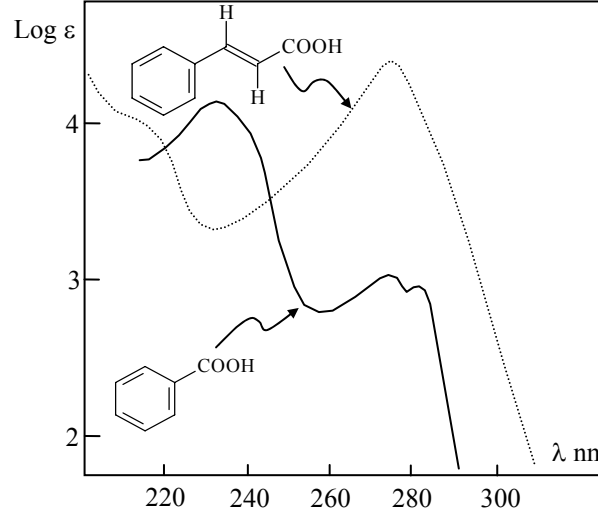
Problemler

Problem 8.1. Benzoil klorür aşağıdaki bileşiklerle hangi ürünleri oluşturur.

- a) H₂O b) etanditiyol, piridin, °C c) o-klorfenol, NaOH
d) metilamin e) sodyum benzoat f) H₂O₂, NaOH

Problem 8.2. Benzoik asit aşağıdaki bileşiklerle hangi ürünleri oluşturur.

- a) etanol_(çözücü), H₂SO₄(katalizör) b) NaOH_(aq) c) aşırı LiAlH₄, sonra H⁺



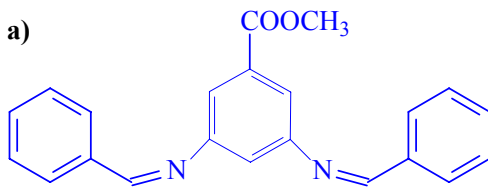
Şekil 8. 4. Benzoik ve sinamik asitlerin UV – VIS spektrumları

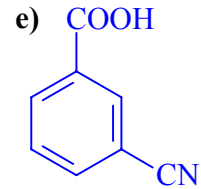
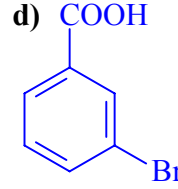
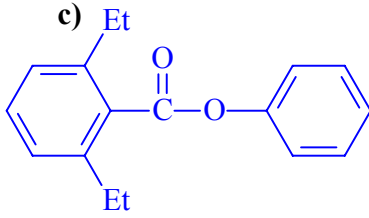
- d) SOCl_2 e) d ürünü + AlCl_3 / benzen, sonra H_2O f) ısı
g) c ürünü + CH_3CHO / H^+ g) d ürünü + diazometan (dietileter)
i) e ürünü + $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ / KOH / etilenglikol(çözücü) / ısı

Problem 8.3. Aşağıdaki reaksiyonlardan hangi ürünler oluşur? Denklemlemlerle gösteriniz.

- a) *p*-ksilen + benzoil klorür + AlCl_3 b) a ürünü + anilin + H^+
c) a ürünü + metalik Na, sonra H_2O
d) b ürünü + $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ / BF_3 , sonra Ra-Ni

Problem 8.4. Uygun başlangıç maddelerinden çıkarak aşağıdaki bileşikleri sentezleyiniz.





Problem 8.5. Aşağıdaki dönüşümleri gerçekleştiriniz.

- a) benzoik asit → 4-metoksibenzofenon
- b) *p*-klortoluen → *p*-metilbenzoik asit
- c) toluen → 3-fenilpropiyik asit
- e) *o*-krezol → fenol

Problem 8.6. Aşağıdaki bileşiklerden uygun reaktiflerle benzoik asit sentezleyiniz.

- a) 1-fenilpropen b) etilbenzen c) benzil alkol d) asetofenon e) iyotbenzen

Problem 8.7. Aşağıdaki bileşikleri asitlik kuvvetlerine göre sıralayınız.

- I) asetik asit II) salisilik asit III) *o*-nitrobenzoik asit IV) antranilik asit

Problem 8.8. Aşağıdaki bileşikler H_2SO_4 katalizörlüğünde metanol ile etkileştirilirse reaksiyon hızları nasıl değişir? Neden?

- I) benzoik asit II) 2-etilbenzoik asit III) 2,6-dietilbenzoik asit

Problem 8.9. Aromatik karboksilli asit olduğundan emin olunamayan bir bileşik spektroskopik yöntemlerle nasıl tanımlanabilir?

Problem 8.10. Asidik ortamda hidroliz edildiğinde ω-Karakteristik hidroksikarboksilli aside dönüşen ve kapalı formülü $C_4H_6O_2$ olan bileşiğin karakteristik 1H -NMR ve IR absorpsiyonları, sırasıyla δ 2.10 (2H, q), δ 2.60 (2H, t), δ 4.60 (2H, t), 1770 cm^{-1} olduğuna göre bileşiğin formülü nedir?