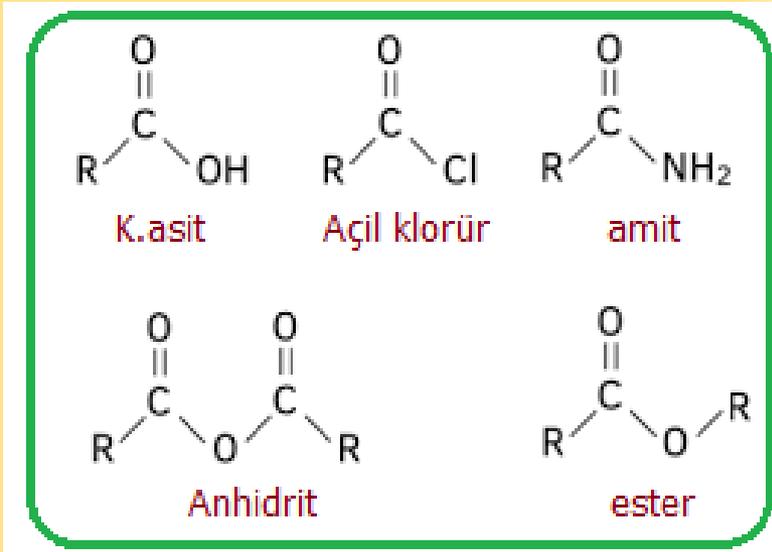


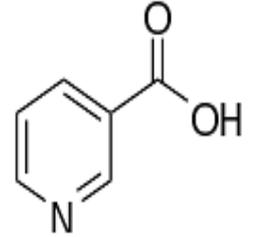
KİM0214 ORGANİK KİMYA II

BÖLÜM 3: KARBOKSİLİK ASİTLER VE TÜREVLERİ



Nikotinik Asit (Niyasin)

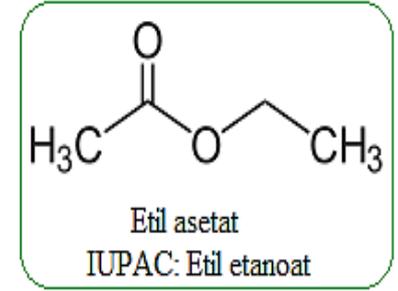
B vitamini kompleksinin bir bölümüdür ve sağlık için gereklidir. Eksikliğinde “Pellegra” denen bir hastalık görülür (Sinir sisteminde fonksiyon bozukluğu, mide-bağırsak sistemi bozukluğu, [ishal](#), zihin bulanıklığı, [depresyon](#), ağır [dermatit](#) ve çeşitli cilt lezyonları). Niyasinin kısmî eksikliği ise metabolizma yavaşlamasına ve soğuğa dayanıksızlığa yol açar. Bu hastalık, mısır unu kaynaklı besinlerle beslenmeden kaynaklanır. Bunun sebebi, mısır ununda niyasin miktarının az olmasıdır. Buğdayda da bulunan bu vitamin, buğdayın ince una dönüştürülmesi sırasında kaybolur. Bu yüzden, ince buğday ununa dışarıdan niyasin katılır. Benzer şekilde, pirinçten pirinç unu elde edilmesi prosesinde kabuğu ayrılan pirinçten de bu vitamin ayrılır, ancak pirinçte vücudumuzda nikotinik asit haline dönüştürebileceği “triptofan” adlı amino asit bulunduğundan (karaciğer tarafından triptofandan sentezlenir), pirinçle beslenme ağır pellegraya yol açmaz. Niyasin, nikotinik asit veya B₃ vitamini suda çözünen bir vitamindir. Türevleri olan [NADH](#), [NADPH](#), NAD ve NAD⁺ nükleik asit, protein, yağ ve karbonhidrat metabolizmasında gereksinim duyulan zorunlu bir vitamindir.



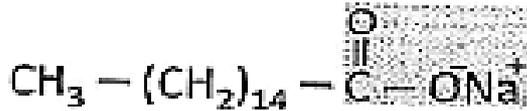
Nikotinik asit (Niasin, B3 vitamini)
IUPAC: piridin-3-karboksilik asit

Etil Asetat (Asetik asitin etil esteri)

Etil asetat, daha çok çözücü ve sertleştirici olarak boyalarda, hoş kokusundan dolayı şekerlemelerde ve parfümlerde, laboratuvarlarda ayırma amaçlı kolon kromatografisinde çözücü karışımlarında polar çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, böcek koleksiyoncuları için böceklerin yapısının bozulmadan öldürülmesi için iyi bir ortam oluşturur.

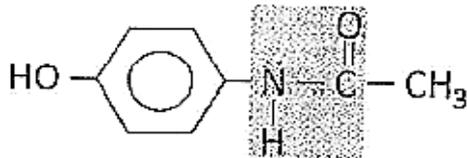


Karboksilik asitler ve türevleri, endüstriyel öneme sahip pek çok bileşiğin elde edilmesindeki kimyasal dönüşümlerde de yer alır.



Sodyum Palmitat
(Bir tuz)

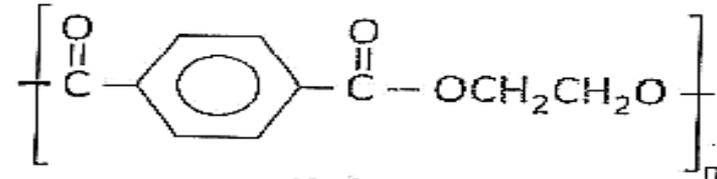
Palmiye ağacı yağı ve tohumlarından elde edilen; hayvan ve bitkilerde en çok bulunan doğmuş bir yağ asidi olan palmitik asitin (katı sabun olarak da kullanılan) sodyum tuzudur.



Parasetamol
(Bir amit)

Ağrı kesici ve ateş düşürücü bir ilacın etkin maddesi

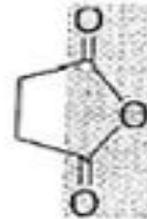
3.07.2025



Dakron

(Bir poliester, polietilentereftalat)

PET ya da PETE olarak belirtilir. Pek çok kullanım alanının yanı sıra, özellikle yiyecek, içecek ve diğer sıvıların içine konulduğu kapların yapısında kullanılır.



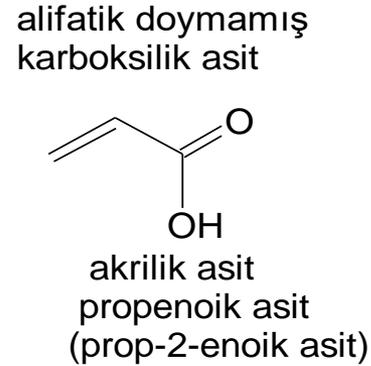
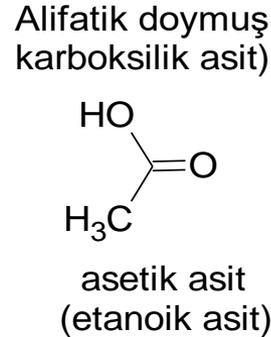
Süksinik anhidrit
(Bir asit anhidrit)

Gıda endüstrisinde, kabartma tozlarında kabartıcı olarak ve toz karışımların topaklanmasını önlemek için kullanılmaktadır.

2.1 KARBOKSİLİK ASİTLER

Molekül yapısında, karbon atomuna bağlanmış olarak bir veya daha fazla karboksil grubu (-COOH) bulunduran organik bileşikler “Karboksilik asit” olarak adlandırılır. Alifatik hidrokarbonlardan türetilen karboksilik asitlerin genel molekül formülleri; alifatik olanlar için, R-COOH ve aromatikler için Ar-COOH şeklinde gösterilir. Bunlar için en yaygın ve bilinen örnekler, asetik asit, etanoik asit, (R= -CH₃) ve benzoik asittir (Ar=C₆H₅-)

Alifatik karboksilik asitler, doymuş ya da doymamış alifatik hidrokarbonların karboksil grubu bulunduran türevleridir. Örneğin, metanın (CH₄), karboksil grubu içeren türevi, asetik asit, etilenin (CH₂=CH₂) karboksil grubu içeren türevi ise, prop-2-enoik asit, akrilik asittir.



Atıfatik karboksilli asitler, ayrıca hidroksikarboksilli asitler, halo karboksilli asitler, doymamış karboksilli asitler ve amino asitler gibi pek çok alt gruplara da ayrılır. Karboksilli asitler, molekül formüllerindeki karboksil grubu sayısına göre, mono-, di- ya da trikarboksilli asitler olarak da belirtilir.

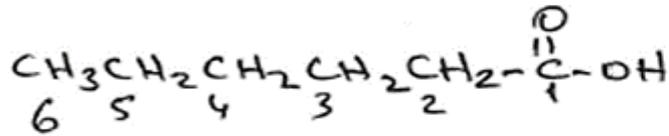
Karboksilli asitlerin ilk dört üyesi, formik asit, asetik asit, propiyenik asit ve n-bütirik asittir. Formik asit adı; bu asidin orta çağda kırmızı karıncaların demitmesinden elde edilmesinden dolayı latince, karınca anlamına gelen "formica" sözcüğünden gelmektedir. Asetik asit de, sirke anlamına gelen latince "acetum" sözcüğünden türetilmiştir. n-Bütirik asit ise, boz narak kokmuş tereyağında (butyrum) bulunduğu için bu adı almıştır.

Alifatik karboksilli asitler serisinin yüksek molekül kütleli homologları, doğal yağlar içinde bulduklarından genellikle yağ asitleri olarak adlandırılır. Bunların başlıcaları, hegzadekanonik asit (palmirik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$); oktadekanonik asit (stearik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) ve cis-oktadeka-9-enoik asittir (oleik asit).

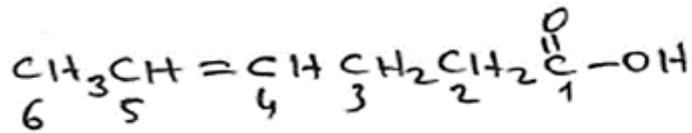
Stearik asidin uzun zincirli esterleri mum olarak, emil türevleri su geçirmez kumaşların üretiminde kullanılmaktadır (stear: mum yağı, Yunanca).

2-1.1 Adlandırma ve Fiziksel özellikleri

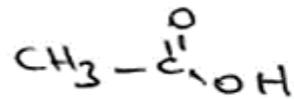
IUPAC adlandırmasında, alkanlarda olduğu gibi en uzun karbon zinciri bulunur ve sonuna -oik asit son eki getirilerek adlandırılır.



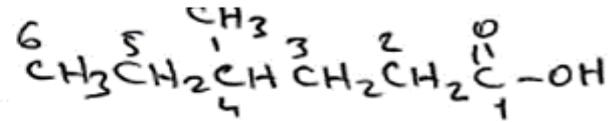
hekzonoik asit
* (Kaproik asit)



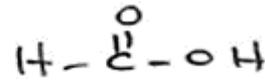
4-helkzenoik asit



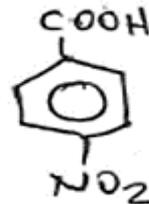
Asetikasit ✓
Etanoik asit



4-Metilhekzonoik asit



Formik asit ✓ (yaygın)
Metanoik asit



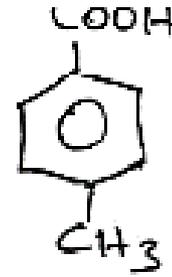
p-Nitrobenzoik asit



1-Naftoik asit

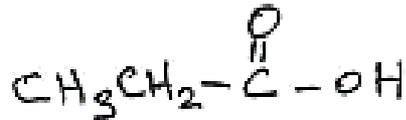


Benzoik asit



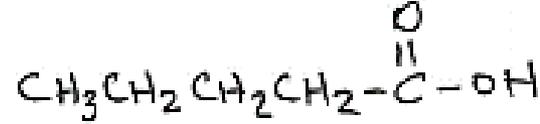
4-Metilbenzoik asit
(Toluik asit)

* Keçilerin kokusunun kaynağı
(Caper: latince keçi)



Propiyonik asit

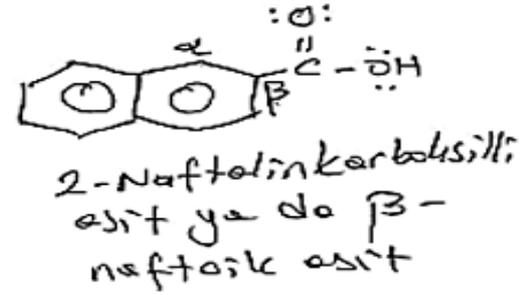
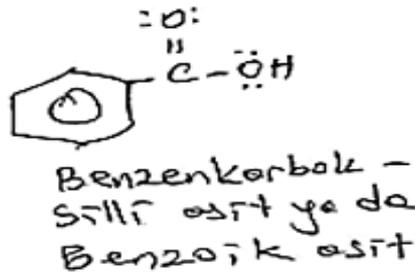
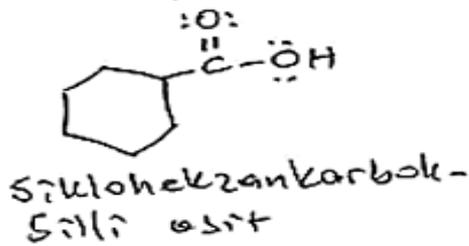
Şekerden elde edilmiştir.
Latince ilk yapı anlamına
gelen "protospion" dan
türetilmiştir.



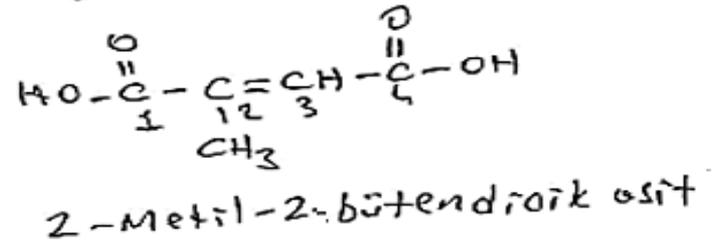
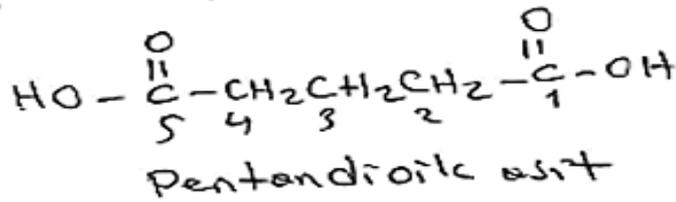
Pentanoik asit
(Valerik asit)

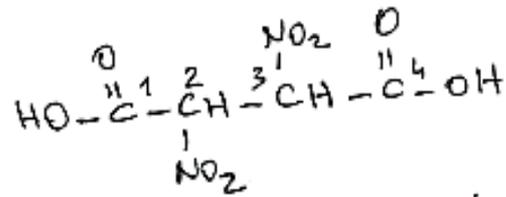
Valerina adı verilen bitkiden
elde edilmiştir.

Karboksil grubu, temel karbon zincirinin bir parçası olmadığında alkenoik asit olarak değil "alkenkarboksilik asit" şeklinde adlandırılır:



Birden fazla karboksil grubu bulunan moleküllerde temel karbon zinciri, iki karboksil grubunu içeren en uzun zincirdir. Adlandırmada, temel karbon zincirinin alkan adının sonuna "-dikoik asit" son eki getirilir. Karboksilli asit grupları zincirin iki ucunda olduğundan yerlerinin belirtilmesine gerek yoktur.

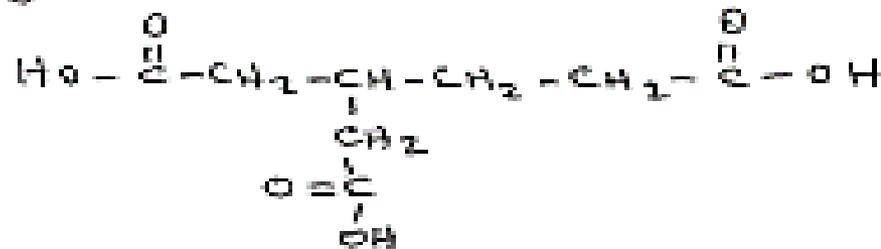




2,3-Dinitrobütandioik asit

Ancak bir karbon zincirinde ikiye fazla karboksil grubu bulunduğunda, en uzun karbon zincirinin iki ucunun dışında kalan karboksil grubu, bir süstitüent olarak düşünülür ve "karboksialkil" grubu olarak belirtilir.

Örneğin:



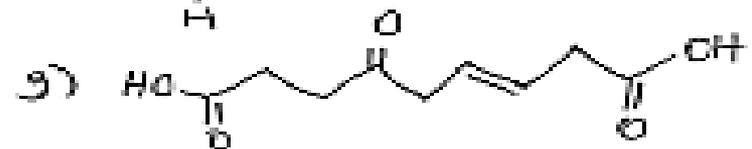
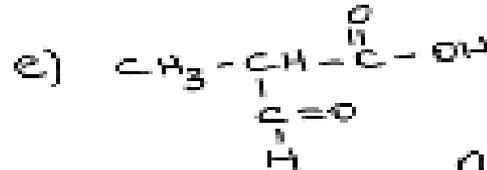
3-Karboksimetilheksandioik asit

PROBLEMLER 2.11

1. Aşağıdaki yaygın ya da sistematik adları verilen bileşimlerin yapı formüllerini yazınız.

- a) 3,4-Dimetil-2,4-hekzadienoik asit b) β -Bromopropiyenik asit
c) 2,8-Dinitro- α -naftoik asit d) 2,3-Dimetilpentanoik asit

2. Aşağıda yapı formüllerini verilen bileşiklerin, sistematik olarak adlandırınız.



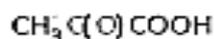
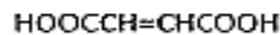
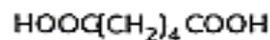
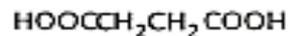
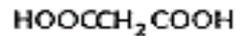
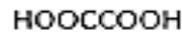
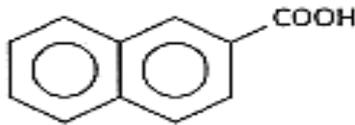
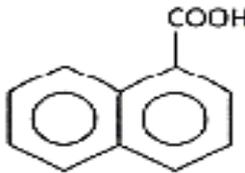
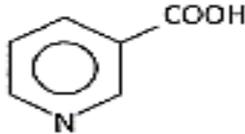
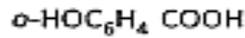
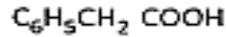
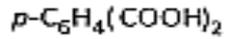
Karboksilli asitlerin yaygın adları ve sistematik adlarının yanı sıra erime ve kaynama noktalarını gösteren çizelge aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.11).

Çizelge 2.11 Bazı Karboksilik Asitlerin Yaygın Adları ve Erime-Kaynama Noktaları

Yapı Formülü	IUPAC (Sistematik) Adı	Yaygın Adı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
HCOOH	Metanoik asit	Formik asit	8	100,5
CH ₃ COOH	Etanoik asit	Asetik asit	16,6	118
CH ₃ CH ₂ COOH	Propanoik asit	Propiyonik asit	-22	141
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Bütanoik asit	n-Bütirik asit	-6	164
(CH ₃) ₂ CHCOOH	2-Metilpropanoik asit	İzobütirik asit	-46,1	153,2
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Pentanoik asit	n-Valerik asit	-34	187
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Hexanoik asit	Kaproik asit	-3	205
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Oktanoik asit	Kaprilik asit	16	239
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Dekanoik asit	Kaprik asit	31	269
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Dodekanoik asit	Laurik asit	44	130,5 ^{1 mmHg}
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Tetradekanoik asit	Miristik asit	54	149,2 ^{1 mmHg}
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Hexadekanoik asit	Palmitik asit	63	167,4 ^{1 mmHg}
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Oktadekanoik asit	Stearik asit	70	183,6 ^{1 mmHg}
ClCH ₂ COOH	Kloroetanoik asit	Kloroasetik asit	63	189
Cl ₂ CHCOOH	Dikloroetanoik asit	Dikloroasetik asit	6	194
Cl ₃ CCOOH	Trikloroetanoik asit	Trikloroasetik asit	50	190
F ₃ CCOOH	Trifloroetanoik asit	Trifloroasetik asit	-15	72,4

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$ (+, -)	2-Klorobütanoik asit	α -Klorobütirik asit	-	101 ^{15mmHg}
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$ (+, -)	3-Klorobütanoik asit	β -Klorobütirik asit	44	116 ^{22mmHg}
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4-Klorobütanoik asit	γ -Klorobütirik asit	16	196 ^{22mmHg}
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	Metoksiletanoik asit	Metoksiasetik asit	-	203
NCCH_2COOH	Siyanoetanoik asit	Siyanoasetik asit	66	108 ^{15mmHg}
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	3-Bütenoik asit	Vinilasetik asit	-39	63
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-Oktadekenoik asit	Oleik asit	16	235 ^{15mmHg}
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis, cis</i> -9, 12-Oktadekadienoik asit	Linoleik asit	-5	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis, cis, cis</i> -9, 12, 15-Oktadekatrienoik asit	Linolenik asit	-11	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Benzoik asit (Benzenkarboksilik asit)	Benzoik asit	122	250
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	1,2-Benzendikarboksilik asit	Ftalik asit	231	
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	1,3-Benzendikarboksilik asit	Izoftalik asit	348	

Örnek 2.1.1 (mdevam)



Sistematik adı
1,4-Benzodikarboksilik asit

2-Feniletanoik asit

2-Hidroksibenzen karboksilik asit

3-Pridin karboksilik asit

1-Naftoik asit

2-Naftoik asit

Etandioik asit

1,3-Propan dioik asit

1,4-Bütan dioik asit

1,5-Pentan dioik asit

1,6-Heksan dioik asit

cis-2-Büten-1,4-dioik asit

trans-2-Büten-1,4-dioik asit

(*R*)-2-Hidroksipropan oik asit

2-Hidroksi-1,2,3-propan trikarboksilik asit

2-Oksopropan oik asit

Yaygın adı

Tereftalik asit

Fenilasetik asit

Salisilik asit

Nikotirik asit

α -Naftalinkarboksilik asit

β -Naftalinkarboksilik asit

Oksalik asit

Malonik asit

Süksinik asit

Glutarik asit

Adipik asit

Maleik asit

Fumarik asit

D-(-)-Laktik asit

Sitrik asit

Piruvik asit

e.n(°C)
300

77 265

159

237

160

185

189

136

185

98

151

130,5

302

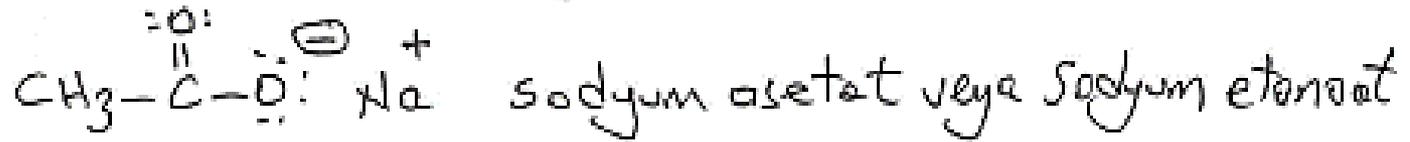
53 103

153

13,6 165

Karboksil grubundaki merkez karbon atomu sp^2 melez orbitallerine sahiptir. Bu nedenle karboksil grubunun geometrisi üçgensel düzlemdir ve merkez karbon atomu etrafındaki bağ açıları yaklaşık 120° dir.

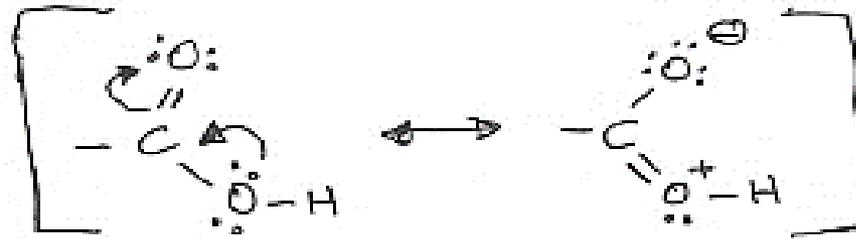
Karboksilli asit tuzları her iki adlandırma sisteminde de asit kelimesinin sonuna "-ik asit" yerine "-at" eki konularak adlandırılır. Örneğin;



Bir çok karboksilli asidin sodyum ve potasyum tuzları soda gözünüdür. uzun zincirli karboksilli asitlerin sodyum ve potasyum tuzları sabunların temel bileşenleridir.

Karboksil grubunun rezonans yapıları incelendiğinde, hidroksil oksijeni üzerindeki ortaklaşmamış bir elektron çiftinin karbonil grubu karbonuna doğru kayarak bu atomun elektron yoğunluğunu (aldehit ve ketonlara göre) artırdığı görülür.

Bu da karboksilin karbonil grubu karbonunu nükleofillere karşı bir aldehit veya keton karbonilinden daha az duyarlı yapar:



Karboksil grubunda rezonans (mezomeri)

Alifatik karboksilli asitlerin ilk dört üyesi, karboksil gruplarının güçlü hidrojen bağı oluşturmaları özelliğinden dolayı suda tamamen çözünür.

Öte yandan, karboksilli asit türevi olan esterler karboksilli asitlerin aksine, molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturmazlar bundan dolayı da karboksilli asitlerin kaynama noktaları, aynı molekül kütlesine sahip (hatta büyük kütleli) esterlerin kaynama noktalarından daha yüksektir.

Aşağıdaki çizelgede karboksilli asitlerin kaynama noktaları, alkol ve esterlerle karşılaştırılmıştır. (Sırasıyla Çizelge 2.1.1.2 ve Çizelge 2-1.1.3).

Çizelge 2.1.1.2 Bazı benzer kütleli karboksilik asitlerin ve alkollerin kaynama noktaları

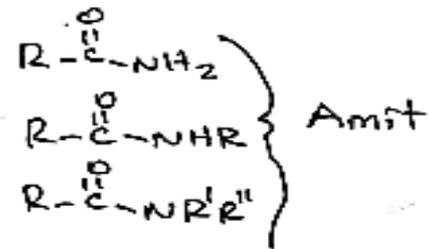
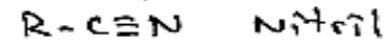
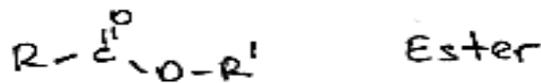
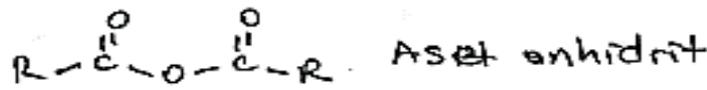
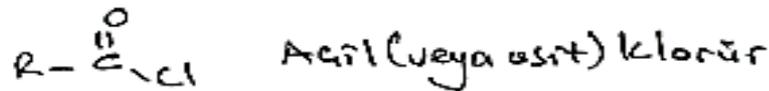
Molekül (Yapı) Formülü	Adı	Mol Kütle	Kaynama Noktası (°C)
HCOOH	Metanoik asit	46	100
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	46	78
CH ₃ COOH	Etanoik asit	60	118
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol	60	97
CH ₃ CH ₂ COOH	Propanoik asit	74	141
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Bütanol	74	118
C ₆ H ₅ COOH	Benzenkarboksilik asit	122	250
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	2-Feniletanol	122	220

Çizelge

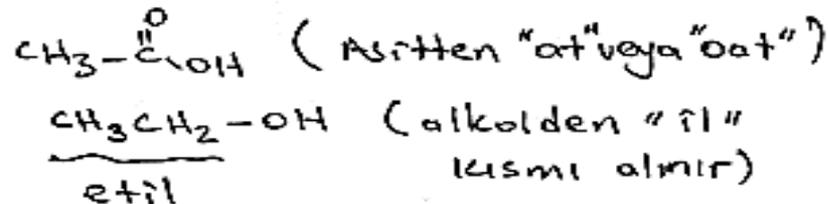
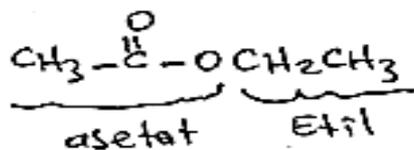
2.1.1.3 Bazı karboksilik asitlerin ve esterlerin kaynama noktaları

Molekül Formülü	Yapı Formülü	Adı	Mol Kütle	Kaynama Noktası (°C)
CH ₂ O ₂	HCOOH	Metanoik asit	46	100,5
C ₂ H ₄ O ₂	HCOOCH ₃	Metil metanoat	60	31,5
C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH	Etanoik asit	60	118,0
C ₃ H ₆ O ₂	HCOOCH ₂ CH ₃	Etil metanoat	74	57,0
C ₃ H ₆ O ₂	CH ₃ COOCH ₃	Metil etanoat	74	57,0
C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ COOC ₂ H ₅	Etil etanoat	88	77,0
C ₅ H ₁₀ O ₂	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ CH ₃	Propil etanoat	102	102,0

2.1.1.2. Karboksilik Asit Türevleri

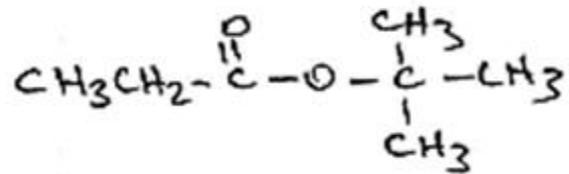


A. Esterler

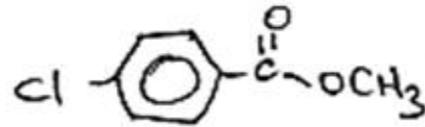
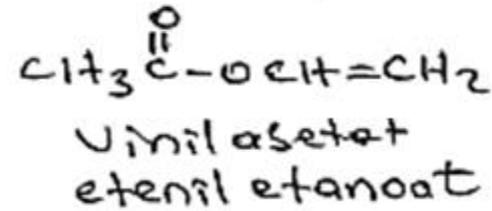


Alkolden türetilen kısmı önce sayılır :

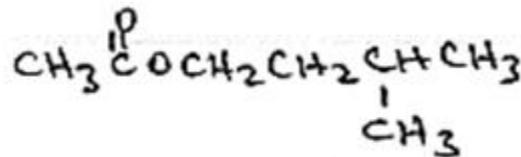
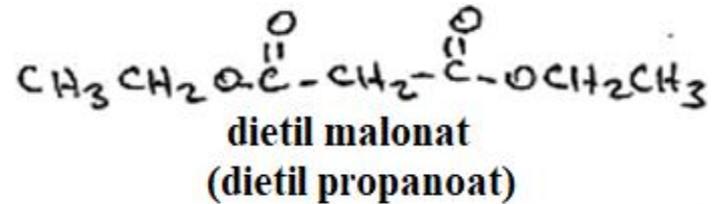
örnekte; Etil asetat veya Etil etanoat



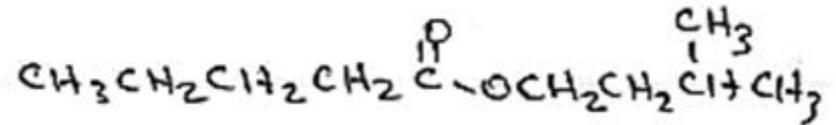
ter-Bütülpropanoat



Metil-4-kloro benzoat



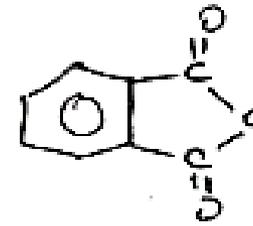
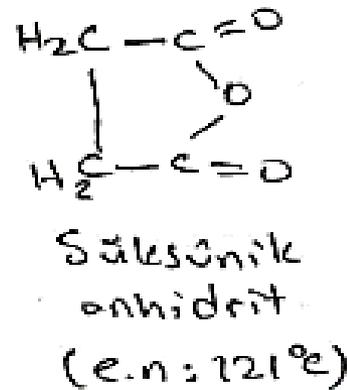
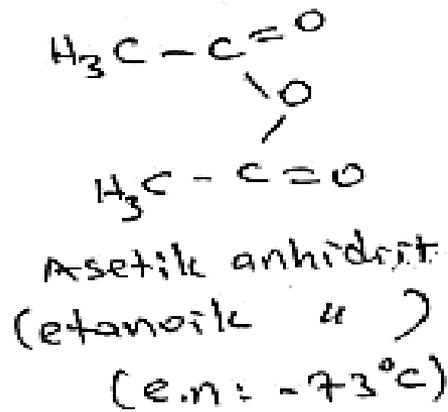
izopentil asetat, izoamil asetat
3-metilbütül etanoat
(Sentetik muz kokusu)



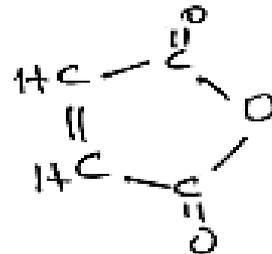
izopentil pentanoat
izoamil valerat, izopentil valerat
(3-metilbütül pentanoat
(sentetik elma kokusu için kullanılır)

Esterler polar maddelerdir fakat oksijen atomlarına bağlı hidrojenleri olmadığı için kendi molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturamazlar. Bundan dolayı, kaynama noktaları karışık gelen asit ve alkollerden daha düşüktür.

B. Anhidritler

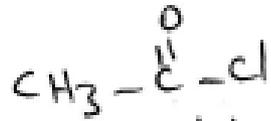


Ftalik anhidrit
(e.n: 131°C)

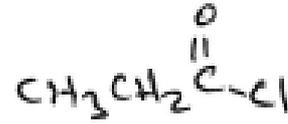


maleik anhidrit
(e.n: 53°C)

C. Asil klorürler



Asetil klorür
(etanoil klorür)
(en: -112°C , k.n: 51°C)



propanoil klorür
(en: 94°C ; kn: 80°C)



Benzoil klorür
(en: -1°C ; kn: 197°C)

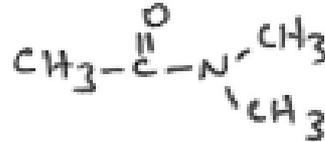
Asil klorürler ve anhidritler, karışılabilir molekül
kütleli esterlerle aynı aralıktaki kaynama noktasına sahip
tir.

4. Amitler



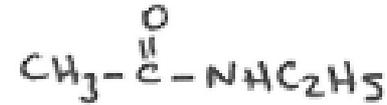
Asetamit
(etanamit)

(t_n : 82°C; k_n : 221°C)



N,N-Dimetilasetamit

(t_n : -20°C; k_n : 166°C)



N-Etilasetamit

(k_n : 205°C)

Azot atomu üzerinde bir sübstitüenti olan (veya olmayan) amit molekülleri birbirleriyle kuvvetli hidrojen bağları yapabilir ve bunun sonucu olarak bu tür amitler yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptir. N,N-disübstitüe amit molekülleri ise hidrojen bağı oluşturmadıkları için daha düşük erime ve kaynama noktalarına sahiptir.

D. Nitriller

- $C\equiv N$ grubuna sahip bileşiklere nitriller adı verilir. Fonksiyonlu grupları karbon-azot üalü bağıdır. Adlandırılmalarında, karboksilli asitlerin yaygın adlarından -ik asit son ekinin çıkarılması ve -onitril son ekinin eklenmesiyle adlandırılır.

Nitriller sistematik adlandırmada ise, alkannitriller olarak adlandırılır. $-C\equiv N$ grubunu içeren sürekli karbon zincirinin nitril karbonuna 1 rakamı verilerek, kaç karbonlu ise alkanın adı söylenir sonuna nitril son eki eklenir. Yani, "alkannitril" olarak okunur. Yaygın adlandırmalar için örnekler, aşağıda gösterilmiştir.

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$
 Asetonitril
 (CH_3COOH , asetik asitten
 türetilmiş -ikasıit
 yerine -onitril getirilir)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$
 Propiyonitril
 (propiyonik asitten)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$
 Bütironitril
 (Bütirik asitten)

Sistematik adlandırma için örnekler;

$\overset{2}{\text{CH}_3}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\text{N}$
 Etannitril

$\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\text{N}$
 Propannitril

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$
 Bütannitril

$\overset{4}{\text{CH}_3}-\overset{3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\text{N}$

3-Hidroksi-2-metil
bütannitril

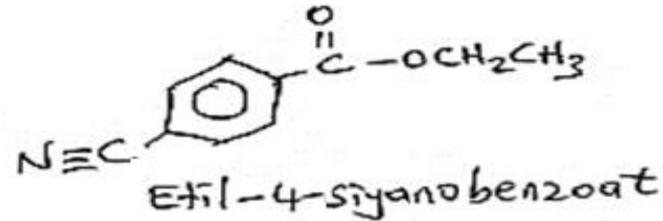
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
 Hekzannitril



Sikloheksan karbo-
nitril

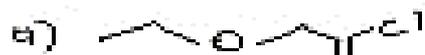
-C≡N grubu, adlandırmada daha öncelikli bir grubun bulun-
duğu temel karbon zincirinde (süstitüent olarak) yer aldı-
ğında "Siyano" olarak adlandırılır.

$\overset{4}{\text{CH}_3}-\overset{3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$
 3-Siyanobütanoik asit
 ya da β-siyanobütrik asit



PROBLEMLER 2.1.1.2

1. Aşağıda yapı formülleri verilen bileşikleri sistematik olarak adlandırınız.



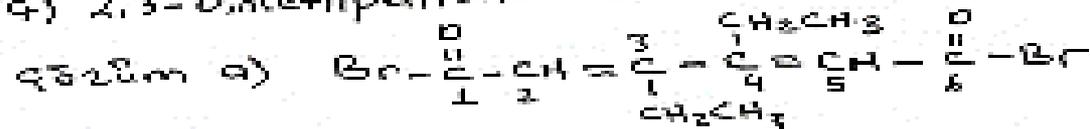
2. Aşağıda yaygın yada sistematik adları verilen bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

a) 3,4-Dietil-2,4-heksendioil dibromür

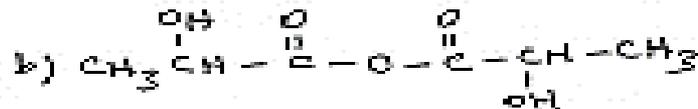
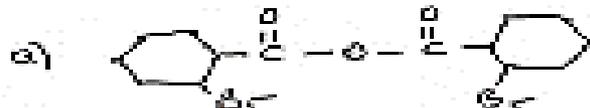
b) 2,4-Dinitrobenzoil klorür

c) β -Bromopropiyonil klorür

d) 2,3-Dimetilpentanoil klorür

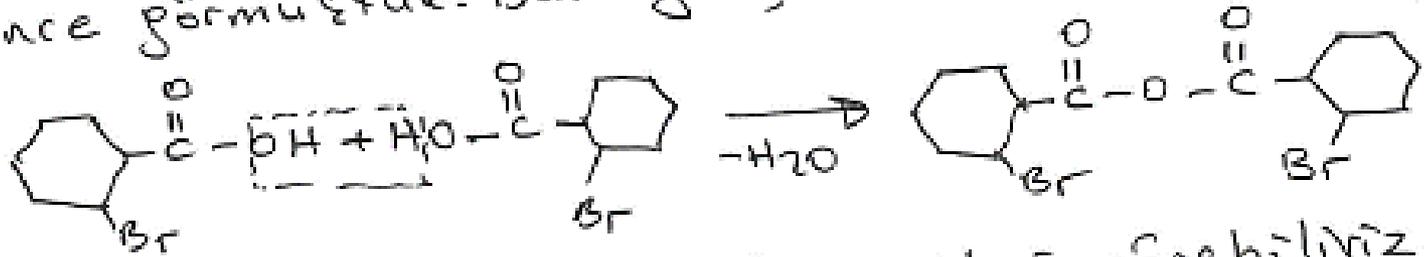


3. Aşağıdaki yapı formüllerini verilen bileşiklersi sistematik olarak adlandırınız.



Örnek Çözüm :

a) Bileşik bir simetrik anhidrittir, yani iki karboksilli asitten oluşmuştur. Anhidritlerin, iki karboksil grubundan su ayrılmasıyla kenetlenme yoluyla oluşupunu daha önce görmüştük. Buna göre;



anhidriti oluşturan asit ya da asitleri görebiliriz. Burada anhidriti oluşturan asitler, 2-bromosikloheksan karboksilik asit molekülleridir (simetrik anhidrit). Sübs- titüent bağlı olduğu için "bis" öneki kullanılır (Çünkü hem asit dolayısıyla oluşan anhidrit simetriktir). Buna göre, bu simetrik anhidriti adlandıralım: bis(2-bromosikloheksan karboksilik) anhidrit.

4. Aşağıdaki yaygın ya da sistematik adları verilen bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

a) Ftalik anhidrit

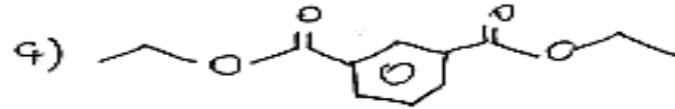
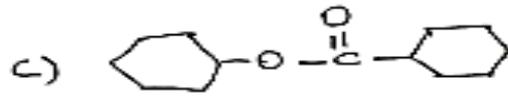
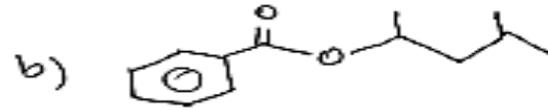
b) Maleik anhidrit

c) İzovalerik anhidrit

ç) Benzoik- β -naftoik anhidrit

5. Aşağıda yapı formülleri verilen bileşikleri sistematik olarak adlandırınız.

a) $\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$

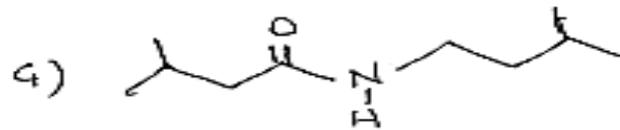
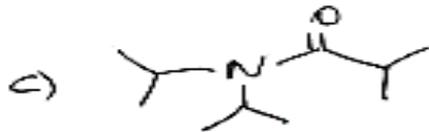
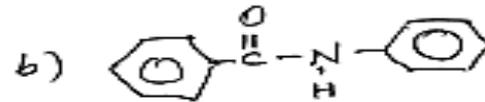
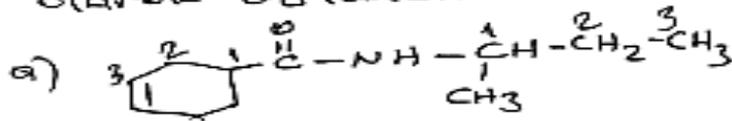


6. Aşağıda yaygın ya da sistematik adları verilen bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

a) Dimetil bütandioat (dimetil süksinat) b) ter-Bütil bütirat

c) Dietil malonat (propandioik asit esteri) ç) Metil- β -kloropropiyonat

7. Aşağıda yapı formülleri verilen bileşikleri sistematik olarak adlandırınız.



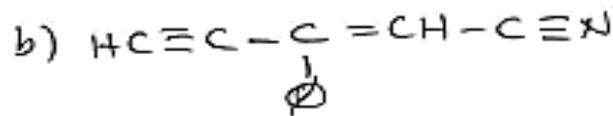
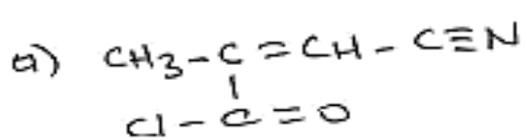
Örnek Gözüm:

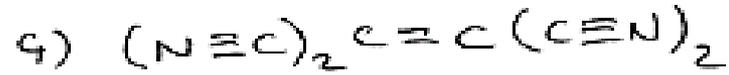
a) Bileşik bir N-süstitüe emittir. Önce N atom-na başlı alkil grubu adlandırılır (N-alkil şeklinde). Sonra amidi oluşturan asit adlandırılır ve -oik asit son eki (burada -ilik asit) son eki amit ile yer değiştirir. Buna göre, N-(1-metilpropil) siklohek2-3-enkarboksomit şeklinde adlandırılır.

8. Aşağıdaki yaygın ya da sistematik adları verilen bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

- N-(2-klarobütül)-2-klarobütanamit
- N,N-Disiklopropilsiklopropilkarboksomit
- N-metil-N-fenilbenzomit
- N,N-Disiklopropilpropanomit

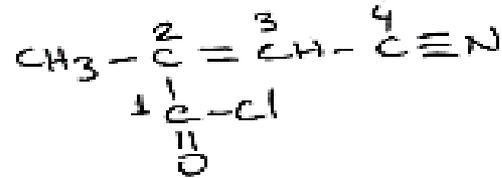
9. Aşağıdaki yapı formüllerini verilen bileşiklerin sistematik adlarını yazınız.





örnek Gözüm:

a) Bileşikte, aynı süreklî karbon zincirinde; hem bir uçta klorür, ikili bağ ve hemde bir siyano (nitril) grubu yer almaktadır. Bileşik adlandırılmada öncelikli gruba göre adlandırılır. Bu üç grup içinde öncelikli grup, uçta klorür'dür. Dolayısıyla en uzun zincirin numaralanmasında buradan başlanmalıdır. Buna göre;

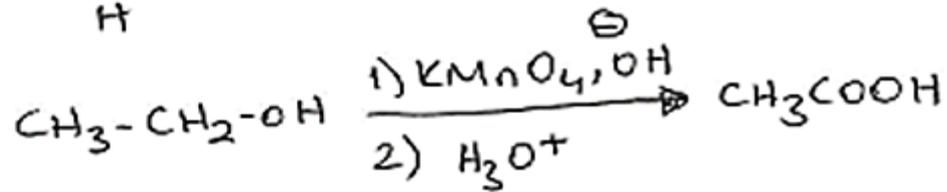
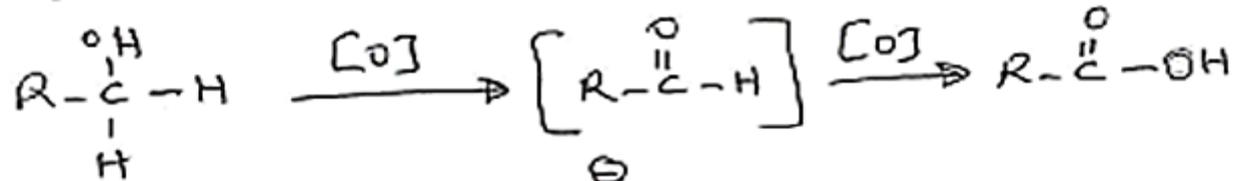


3-siyano-2-metil-2-propenoil klorür

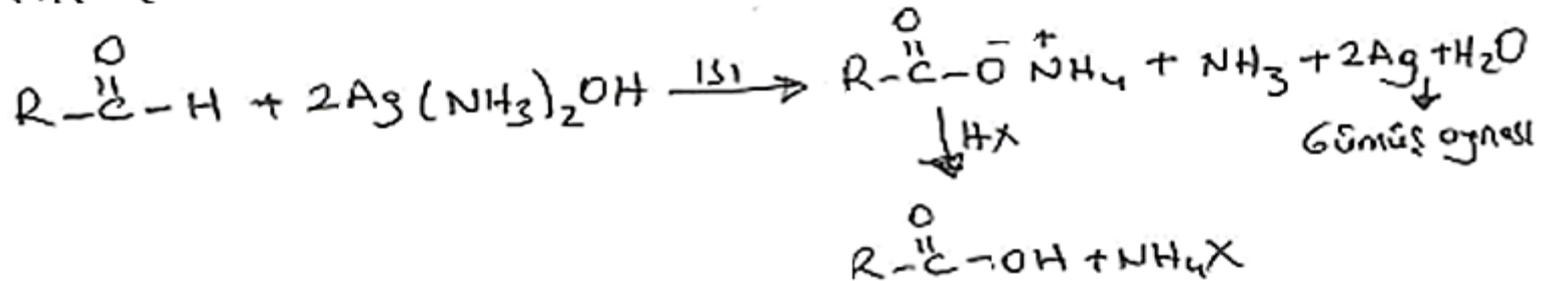
10. Aşağıdaki adı verilen bileşiklerin yapı formüllerini yazınız-
- a) İzovaleronitril
b) Benzenkarbonitril (benzonitril)
c) 3-Fenil-4-pentinnitril
4) Akrolein (propennitril)

2.1.2. KARBOKSİLLİ ASİTLERİN ELDESİ

2-1-2-1. Birincil Alkollerin ve Aldehitlerin yükseltgenmesiyle
Birincil alkoller, $KMnO_4$ ya da $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ gibi yükselt-
genlerle aldehitler üzerinden karboksilli aside yükseltgenir.

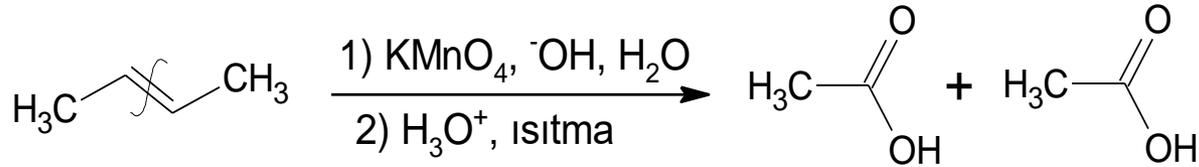


Aldehitler de Ag_2O ya da $Ag(NH_3)_2OH$ (Tollen Reaktifi)
gibi ilimli yükseltgenlerle karboksilik asitlere dönüştürüle-
bilir. (bkz. Bölüm 2).

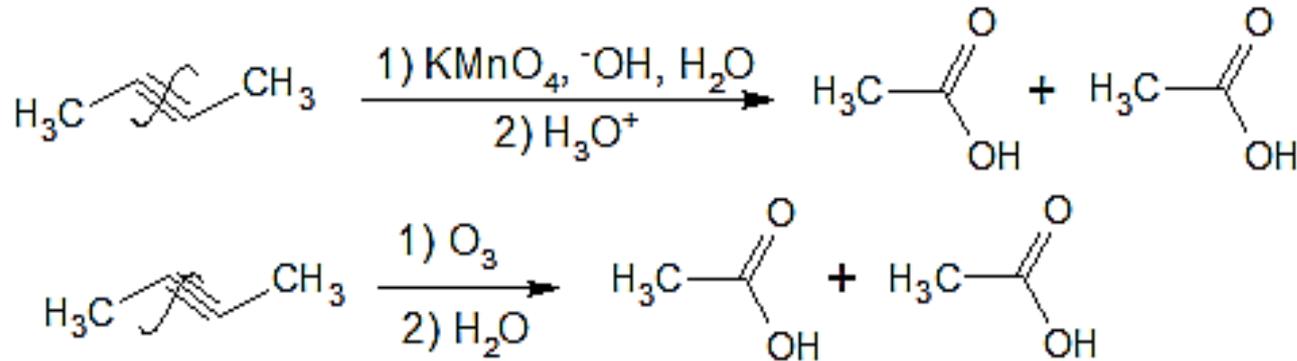


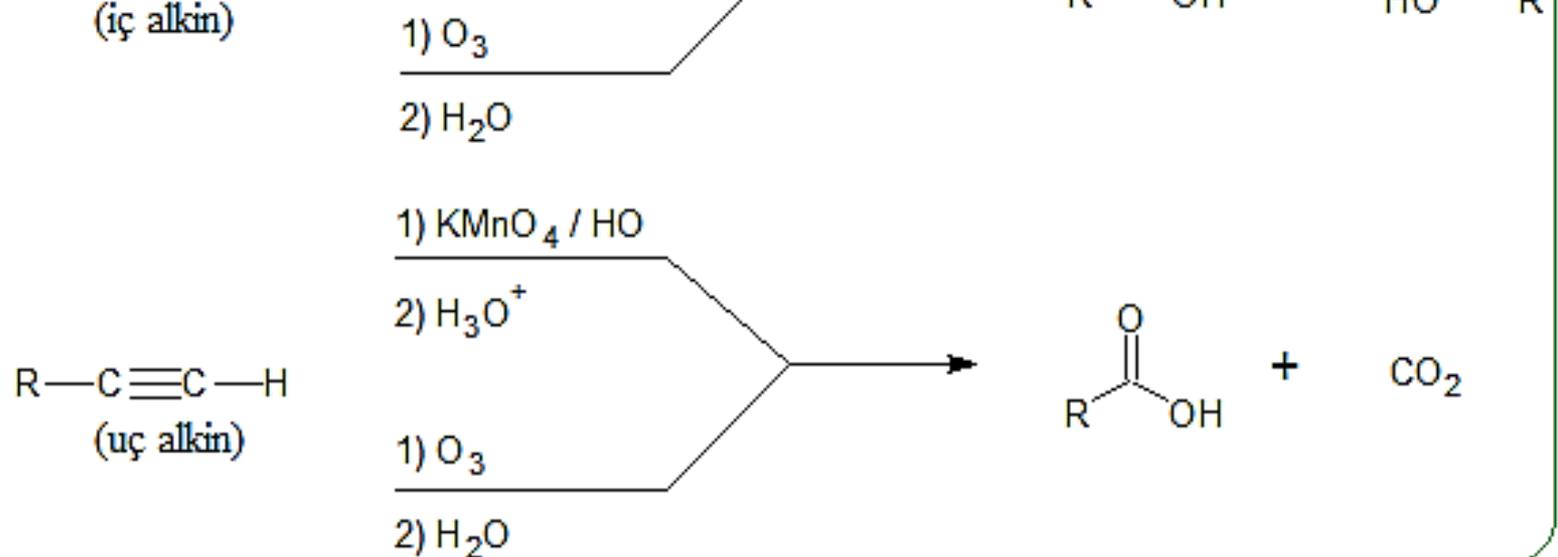
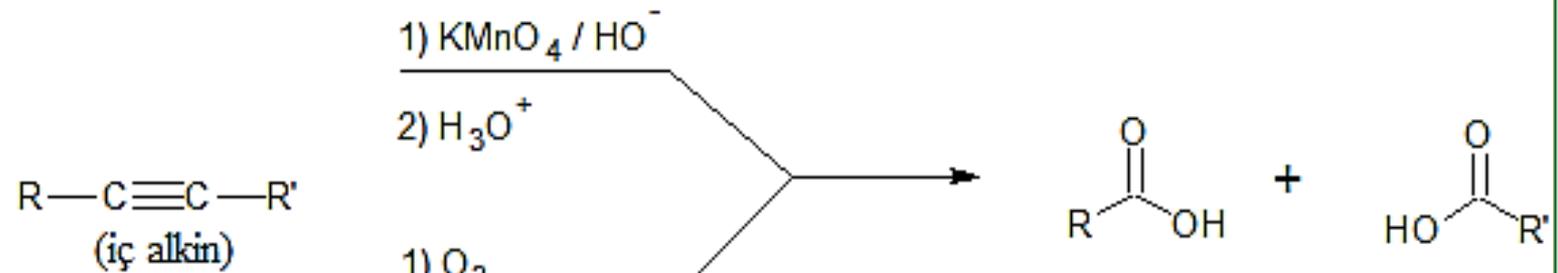
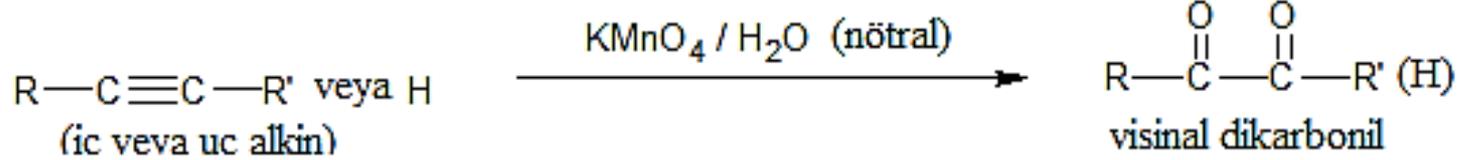
2.1.2.2 Alken ve Alkinlerin Yükselgenmesiyle

İkili bağ karbonlarında en az bir hidrojen atomu bulunduran alkenler KMnO_4 gibi güçlü yükseltgenlerle ısıtıldığında yükseltgenerek karboksilik asitlere parçalanır (Bkz. *KİM0213 Ogr.Kim. (B grubu) ders notları*)



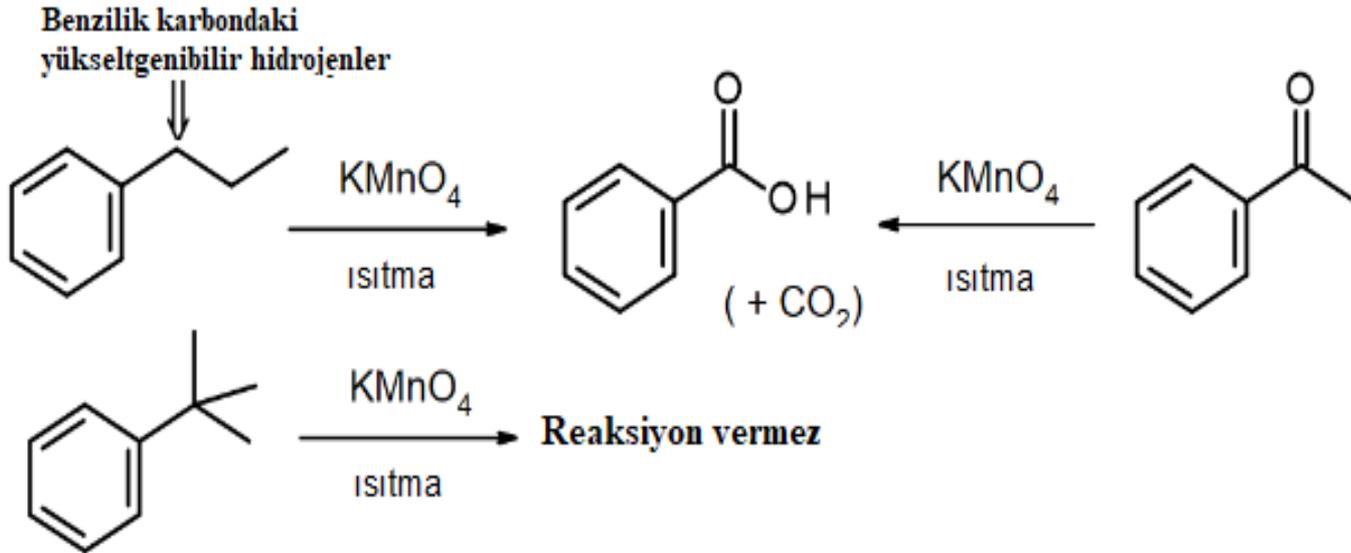
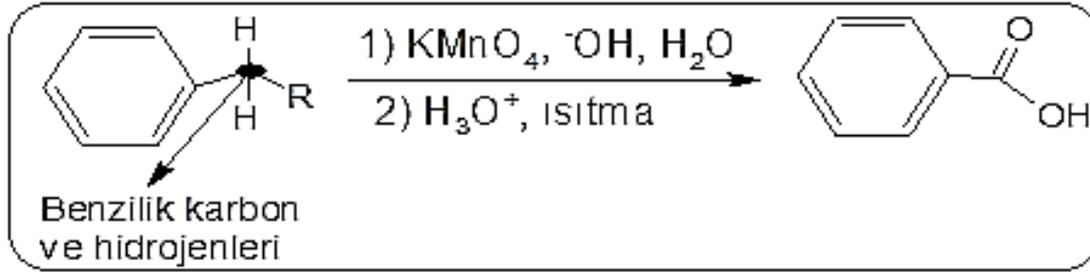
Alkinler de KMnO_4 gibi ve ozon (O_3) gibi güçlü yükseltgenlerle, karboksilik asitlere parçalanır (Bkz. *KİM0213 Ogr.Kim. (B grubu) ders notları*)





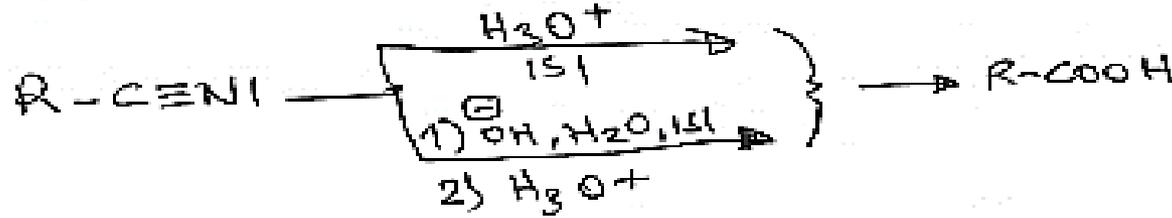
2.1.2.3 Alkilbenzen Türevlerinin Yükseltgenmesiyle

Bu yöntemde, benzen halkasına bağlı alkil (veya alkenil) grupları karbon zincirinin uzunluğu ne olursa olsun, karboksil grubuna yükseltgenir. Ancak, böyle bir yükseltgenmenin olabilmesi için tek koşul, benzen halkasına bağlı olan grubun ilk karbon atomunun $-CH_2$ (Ph- CH_2 -benzilik) grubuyla başlaması veya en az bir hidrojene sahip olması gerekir (Zincirdeki diğer alkil gruplarının sayısı önemli değildir!).



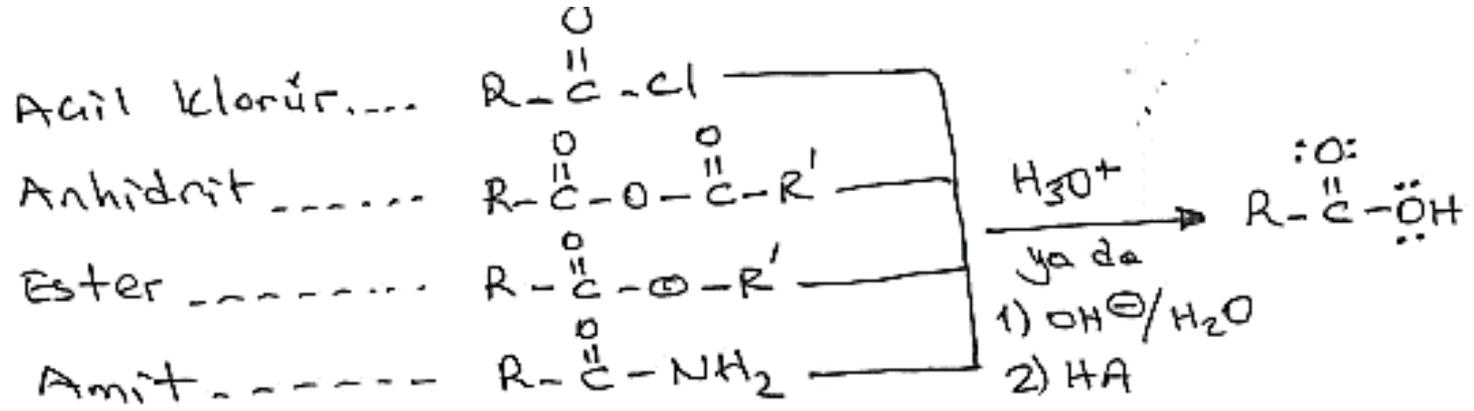
2.1.2.4. Nitrillen Hidrolizyle

Nitrillen hidroliz, karboksilli asitlerin elde etmek için yararlı bir yöntemdir. Nitriller, asidik veya bazik ortamda hidroliz edilir:



2.1.2.5. Diğer Karboksilik Asit Türelerinin (Açil halojenürler, Anhidritler, Esterler ve Amitlerin) Hidrolizyle

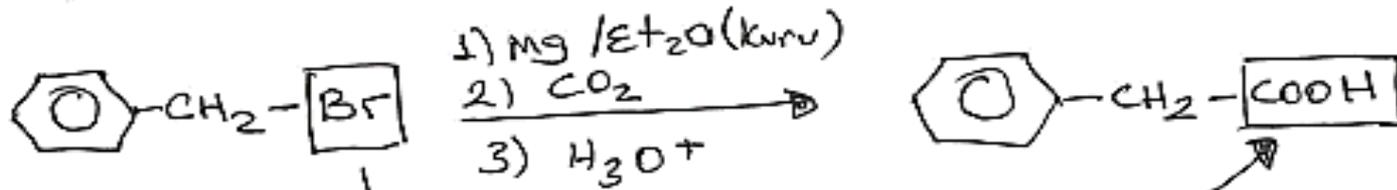
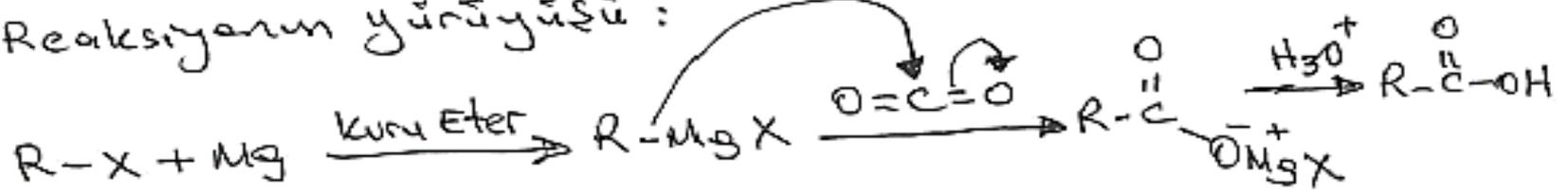
Karboksilli asit türelerinin hidrolizi, ana karbon zinciri değişmeden kalan karboksilli asitler verir. Sentetik açıdan önemsiz bir yöntemdir. Çünkü, elde edilen yine karboksilli asit türeleri kullanılır ve bunların hidrolizi yine başlangıçta kullanılan karboksilli asitleri vereceğinden kısır döngü oluşur.



2.1.2.6. Grignard Reaktiflerinin Karboksillenmesiyle

Grignard reaktiflerinin kurutulmuş eter içerisindeki gözeltisinden karbondioksit gazının geçirilmesiyle ara ürün olarak elde edilen tuzların hidroliziyle karboksilli asit elde edilir. Bu yöntemle, karbon zinciri bir karbon uzatılmış olur.

Reaksiyonun yürüyüşü :



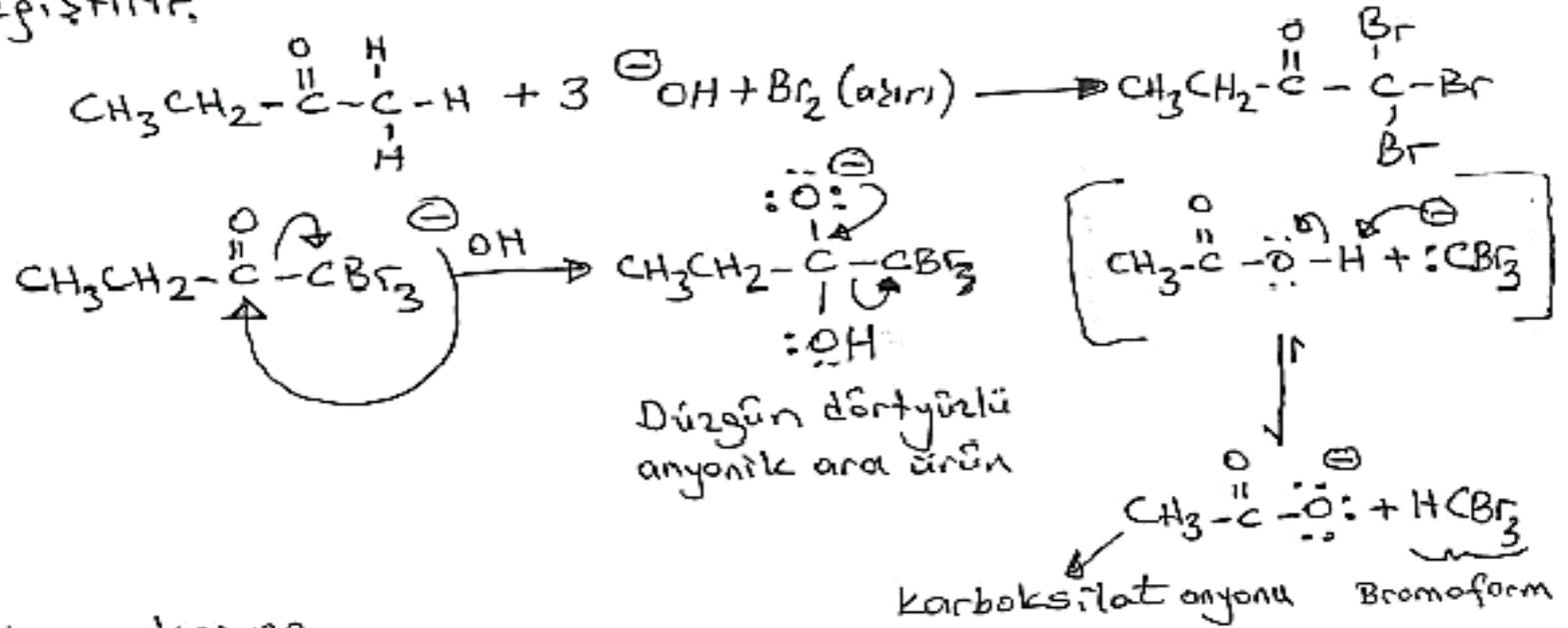
Aril (Alkil) halojenürdeki halojen karboksil grubuyla yer değiştirmiş!

2.1.2.7. Diğer Sentez Yöntemleri

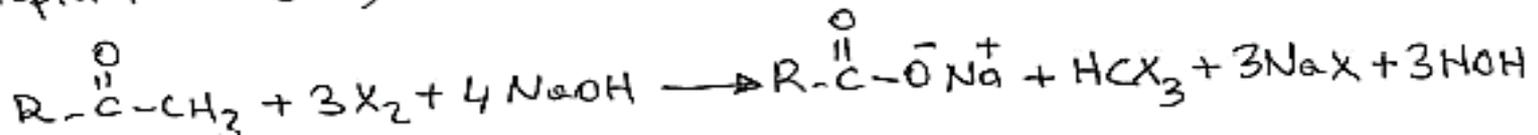
Yukarıda verilen sentez yöntemleri dışında karboksilli asit elde etmek için (veya yan/eklik eden ürün olarak) aşağıdaki reaksiyonlarda kullanılabilir.

A. Haloform Reaksiyonu (bkz. Bölüm 2)

Bir karbonil bileşiği, bazik koşullarda az miktarda halojen (Br_2 , Cl_2 , I_2) ile etkilendiğinde, aynı α -karbon atomunda bulunan α -hidrojenlerinin hepsi halojenlerle yer değiştirir.



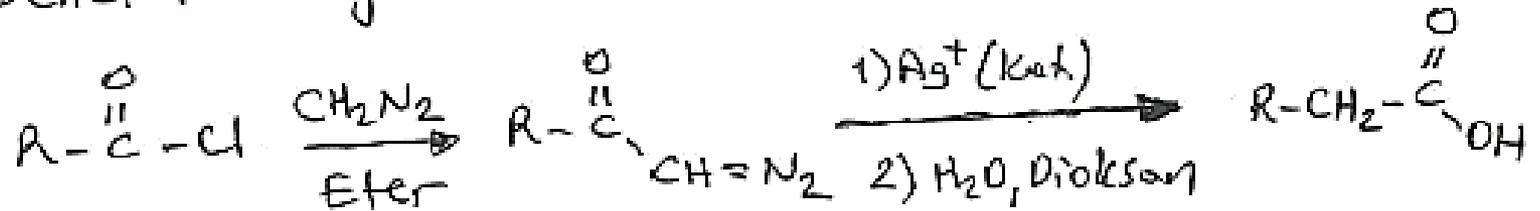
Toplu reaksiyon,



B. Arndt-Eistert Reaksiyonu (Bkz. Alt bölüm 2.)

Acil klorürlerin, diazometan ile yer değiştirmeyle başlayan ve karbon zincirinin bir karbon artmasıyla sonuçlanan bir reaksiyondur. Reaksiyonun yürüyüşü ileri alt bölümde (Acil klorürlerin reaksiyonları) gösterilecektir.

Genel reaksiyon :



Bu yöntem, endüstriyel ölçekteki karboksilli asitlerin sentezi için uygulanan önemli bir yöntemdir. Örneğin 2,2-dimetilpropanoik asit, 2,2-dimetilbütanoik asit elde etmede öncelikle bu yöntem kullanılmaktadır.

PROBLEMLER 2-1.2

1. Aşağıdaki her bir madde benzoik aside nasıl dönüştürülür?
a) Etilbenzen b) Bromobenzen c) Asetofenon 4) Benzil alkol
d) Feniletan (Stiren) e) Benzaldehit
2. Aşağıdaki karboksilli asitleri, Grignard sentezi üzerinden elde ediniz.
a) Fenilasetik asit c) Bütanoik asit d) Hekzanoik asit
b) 2,2-Dimetilpentanoik asit 4) 4-Metilbenzoik asit
3. a) problem 2.'deki karboksilli asitlerden hangisini nitril sentezi yardımıyla hazırlayabilirsiniz?
b) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 'den $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ elde etmek için, Grignard veya Nitril sentezi yöntemlerinden hangisini seçersiniz? Neden?
- 4) Aşağıdaki asitleri Koch yöntemi ile hazırlayınız.
a) 2,2-Dimetilpropanoik asit b) 2-Etil-2-metilbütanoik asit
c) 2,2-Dietilpentanoik asit 4) 2,3-Dimetilhekzanoik asit
5. Haloform reaksiyonu ile, bütanoik asiti nasıl elde edersiniz? Reaksiyonun yan ürünü yazınız.

2.1.3. KARBOKSİLLİ ASİTLERİN REAKSİYONLARI

2.1.3.A. Karboksilli Asitlerin Asitlikleri

Karboksilli asitler, hidroklorik, perklorik, nitrik ve sülfürik asit gibi mineral asitlerle karşılaştırıldığında zayıf asittir ve sulu çözeltilerinde tam olarak iyonlaşmaz. Zayıf bir asidin asitlik kuvveti, ya doğrudan ayrılma denge sabiti (K_a) ile ya da bunun eksi logaritması ($-\log K_a = pK_a$) ile tanımlanır. Örneğin asetik asidin sulu çözeltildeki iyonlaşma ve ayrılma denge sabiti aşağıdaki gibi yazılır:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$pK_a = 4,74$

Bir karboksilli asidin K_a değeri yüksek (ya da pK_a değeri düşük) olması, onun kuvvetli asit olduğunun bir ölçüsüdür. Örneğin, formik asit için K_a değeri $1,77 \times 10^{-4}$; asetik asit için K_a değeri $1,76 \times 10^{-5}$ dir. Buradan, formik asidin asetik asitten daha kuvvetli bir asit olduğu söylenebilir. Bazı karboksilli asitlerin ayrılma denge sabitleri ve pK_a değerleri aşağıdaki çizelgede görülmektedir.

Çizelge 2.1.3. A Bazı karboksilik asitlerin ayrışma denge sabitleri ve pK_a değerleri

Yaygın Adı	Yapısal Formülü	K_a	pK_a
Formik asit	HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Asetik asit	CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Propiyonik asit	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85
<i>n</i> -Bütirik asit	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	$1,6 \times 10^{-5}$	4,80
Kloroasetik asit	ClCH ₂ COOH	$1,5 \times 10^{-3}$	2,82
Dikloroasetik asit	Cl ₂ CHCOOH	$5,0 \times 10^{-2}$	1,30
Trikloroasetik asit	Cl ₃ CCOOH	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70
α -Klorobütirik asit	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
β -Klorobütirik asit	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	$8,9 \times 10^{-5}$	4,05
Benzoik asit	C ₆ H ₅ COOH	$6,6 \times 10^{-5}$	4,18
<i>o</i> -Klorobenzoik asit	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	$1,25 \times 10^{-3}$	2,90
<i>m</i> -Klorobenzoik asit	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	$1,6 \times 10^{-4}$	3,80
<i>p</i> -Klorobenzoik asit	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
<i>p</i> -Nitrobenzoik asit	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	$4,0 \times 10^{-4}$	3,40
Oksalik asit	HOOOC-COOH	$K_{a1} = 5,4 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 5,2 \times 10^{-5}$	1,27 4,28
Malonik asit	HOOCCH ₂ COOH	$K_{a1} = 1,4 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 2,0 \times 10^{-6}$	2,85 5,70

Karbonsilli asitlerin asitlik gücünü etkileyen iki temel etken vardır; rezonans ve indüktif etki. Bunlara geçmeden önce organik bileşiklerin asitlikleri üzerine etki eden etkenleri inceleyelim.

Zayıf bir asitin su ile reaksiyonu tersinirdir ve denge düşük enerjili tarafa döğrudür. Buna göre, anyonu kararlı kılan herhangi bir yapısal etken, eşlenik asitin asitlik kuvvetini arttırır ve dengeyi H_3O^+ ve anyon (A^-) yönüne kaydırır.

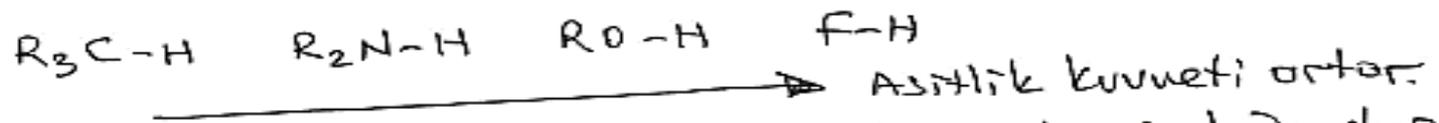
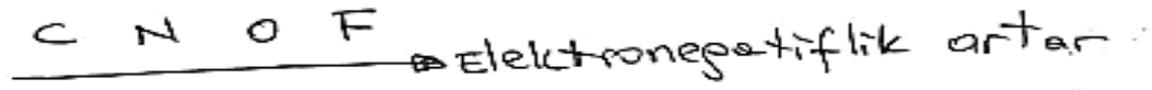


A^- anyonunu kararlı kılan ve dolayısıyla HA asidinin kuvvetini arttıran belli bazı etkenler şunlardır:

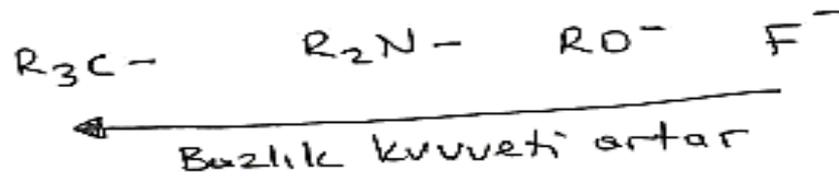
- (1) A^- anyonunda negatif yükü taşıyan atomun elektro negatifliği;
- (2) A^- anyonunun büyüklüğü;
- (3) A^- anyonunun melezleme birimi;
- (4) A^- anyonundaki negatif atoma bağlı diğer atom ya da grupların indüktif etkisi;
- (5) A^- 'nin rezonans kararlılığı ve (6) A^- anyonunun solvasyonu.

(1). Elektronegatiflik :

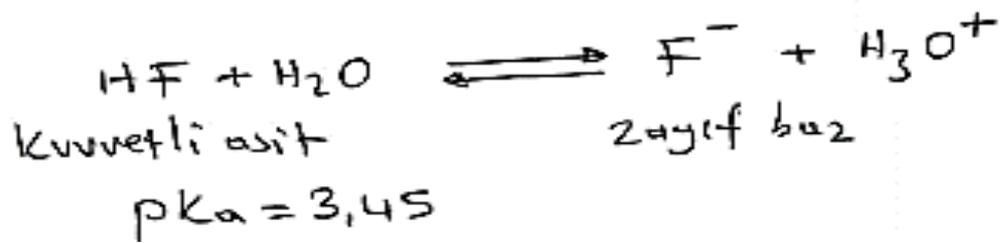
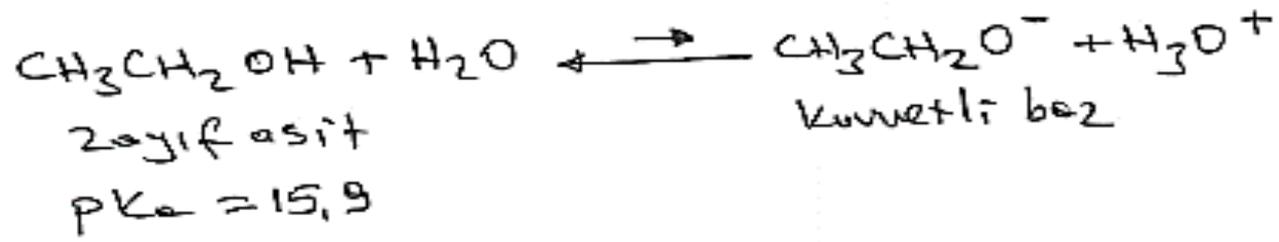
Bilindiği gibi, elektronegatifliği fazla olan atom, baş elektronlarını daha çok çeker. Dolayısıyla negatif yükü taşıyan atomun, çok elektronegatif olmasının daha kararlı anyon oluşturma eğilimi söyleyebiliriz. Buna göre, periyodik çizelgede soldan sağa gidildikçe anyonların daha kararlı ve dolayısıyla asitlerin daha kuvvetli olduğunu söyleyebiliriz.



Bazlık kuvveti için, yukarıdakinin tam tersi doğrudur. Çok zayıf bir asit'in eşlenik bazı çok kuvvetlidir. Buna karşılık, kuvvetli bir asit'in eşlenik bazı çok zayıftır.



Örnek olarak etanol ve HF'in iyonlaşma reaksiyonlarına bakalım. F elementi O elementinden daha elektronegatifdir. Bundan dolayı, F^- anyonu negatif yüklü RO^- iyonundan daha iyi tabii. Böyleyse, HF asidin kendisi gerçekte zayıf bir asit olmasına karşın etanolden çok daha kuvvetli bir asittir. Dolayısıyla, F^- iyonu RO^- iyonundan daha zayıf bir bazdır.



(2) Büyüklük :

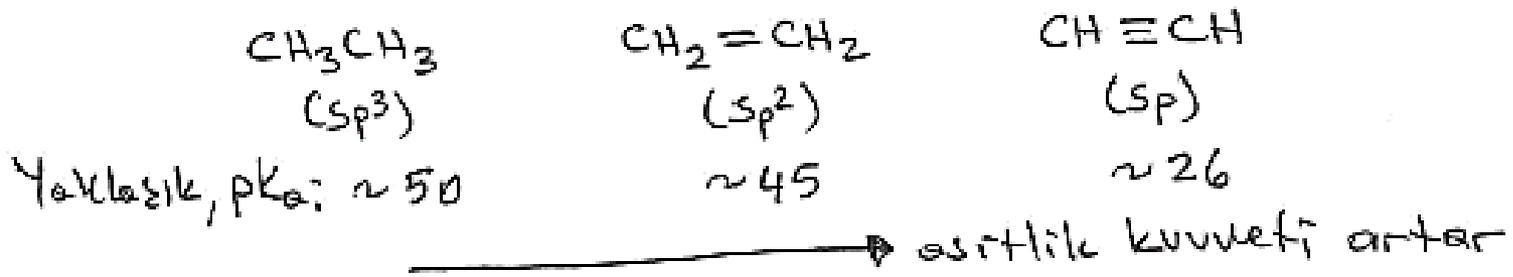
Hacimli atomlar negatif yükü, küçük atomlara göre daha iyi dağıtır. Yük dağılımının fazla olması, anyonu kararlı kılar. Öyleyse, periyodik çizelgede hidrojene bağlı elementlerin hacimleri, grup boyunca büyüdükçe anyonun kararlılığı artar ve dolayısıyla asidin kuvveti de artar. Büyüklüğün etkisi elektronegatiflikten daha önemlidir.

F^-	Cl^-	Br^-	I^-
→ İyon yarıçapı artar			
HF	HCl	HBr	HI
pKa: 3,45	-7	-9	-9,5
→ Asitlik kuvveti artar			

HF asidinin kuvveti, F atomunun en elektronegatif halojen olmasına karşın, en küçük atom olduğu için, diğer halojen asitlerinin asitlik kuvvetinden daha azdır.

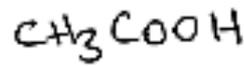
(3) Melezleşme (Hibritleşme) :

$sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ sırasına göre melez orbitaldeki "s" özelliğinin artması, karbon atomunun elektronegatifliğini de artırır. Bu yüzden, CH bağının polarlığı ve dolayısı ile asitlik kuvveti artar. Hidrojeni taşıyan atomun daha elektronegatif olması, aynı zamanda anyonun kararlı olmasını sağlar ve asitlik kuvvetini artırır. Bu sebeple, ilkin, $-C \equiv CH$ alkenden, $-C=CH$ daha kolay proton kaybeder ve daha asidiktir.

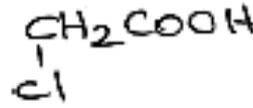


(4) İndüktif Etki :

Buraya kadar, hidrojeni taşıyan atomun asitlik kuvvetine etkisini inceledik. Oysa molekülün diğer kısımları da asitliği etkileyebilir. Örneğin, asetik asit ve kloroasetik asidin pKa değerlerini karşılaştıralım.

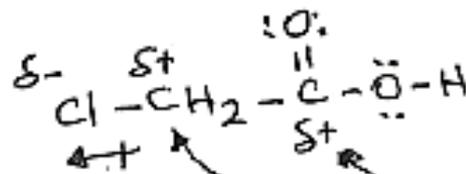


$$pK_a = 4,75$$



$$pK_a = 2,81$$

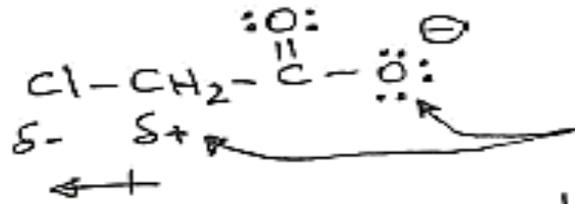
Kloroasetik asit, asetik asitten daha kuvvetlidir. Bunun sebebi klor atomunun elektronegatifliğidir.



komşu $\delta+$ yükleri asitliği
kararsız kılar

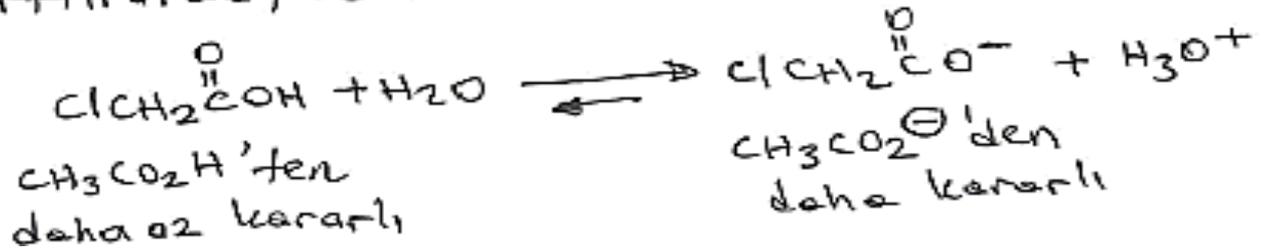
Cl atomunun elektron çekmesinden dolayı α karbonunda pozitif yük oluşur. Böylece komşu iki atomda pozitif yük oluşur ve yüksek enerjili bir yapı çıkar.

Oysa, klorun varlığı anyonun enerjisini azaltır. Karboksil grubunun negatif yükü, komşu $\delta+$ yükü tarafından kısmen dağılıma uğratılır.

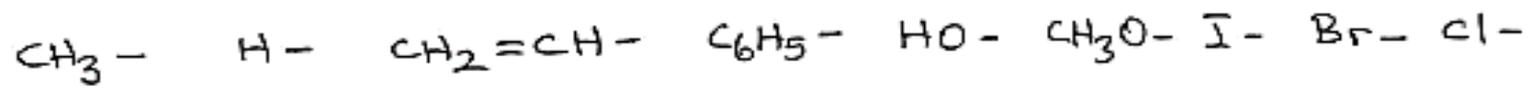


Yakın konumdaki $\delta+$ ve $\delta-$ yükler anyonu kararlı kılar

Karboksil grubuna yakın konumdaki elektronegatif gruplar, asidin kararlılığını azaltarak ve anyonun kararlılığını arttırarak, asitlik kuvvetini arttırır.



Aşağıda bazı gruplar, elektron çekme güçlerine göre sıralanmıştır.



—————→
elektron çekme gücünün artışı

Elektron çekici grupların pKa üzerindeki etkisi, aşağıdaki asitlerde açıkça görülmektedir:

	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H	CH ₂ =CHCH ₂ CO ₂ H	C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ H	HOCH ₂ CO ₂ H	ClCH ₂ CO ₂ H
pKa:	4,87	4,75	4,35	4,31	3,87	2,81

—————→
Asitlik kuvvetinin artışı

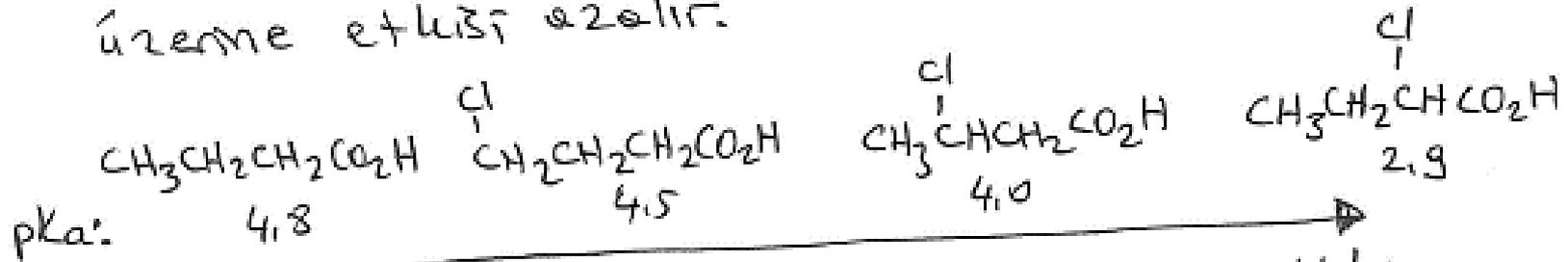
Elektron çekici gruplar arttıkça, indüktif etki de artar:

ClCH₂CO₂H
kloroasetik asit
pKa = 2,81

Cl₂CHCO₂H
dikloroasetik asit
pKa = 1,29

Cl₃CO₂H
trikloroasetik asit
pKa = 0,7

Karboksil grubu ile elektronegatif gruba arasındaki karbon atomlarının sayısı arttıkça, indüktif etkinin asitlik gücü üzerme etkisi azalır.



-Cl ile -CO₂H arasındaki uzaklık arttıkça asitlik gücü azalır.

PROBLEM:

1. Şu asit çiftlerinde, hangisi daha kuvvetlidir? Neden?

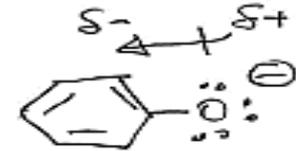
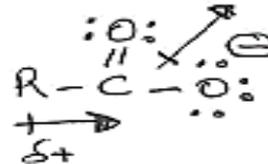
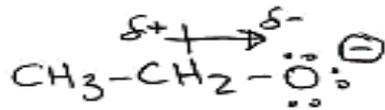
- a) Fenilasetik asit ve bromoasetik asit b) Dibromoasetik asit ve bromoasetik asit c) 2-iyotpropanoik asit ve 3-iyotpropanoik asit

(5) Rezonans Kararlılığı :

Alkol, fenol ve karboksilli asitlerin hepsi de $-OH$ grubu taşıdıkları halde, bu sınıfların asitlik kuvvetleri arasında çok büyük farklar vardır. Bu farklar doğrudan anyonun, eşlenik aside göre, rezonans kararlılığına bağlanabilir.

ROH	ArOH	RCO ₂ H
yaklaşık pKa: 15-19	10	5

Alkollerde anyon rezonans kararlılığına sahip değildir. Alkoksit'in negatif yükü, tümüyle oksijen atomu üzerinde yerleşmiştir (lokalize). Karboksilli asitte ise karboksilat iyonunun negatif yükü, iki elektronegatif oksijen atomu tarafından paylaşılmıştır. Fenolün asitliği, alkol ve karboksilli asit arasında olup, fenoksit iyonunun oksijeni aromatik halkaya bağlı olup, negatif yük aromatik halka üzerine dağılmıştır.

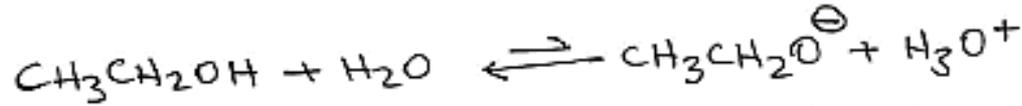


(6) Solvasyon:

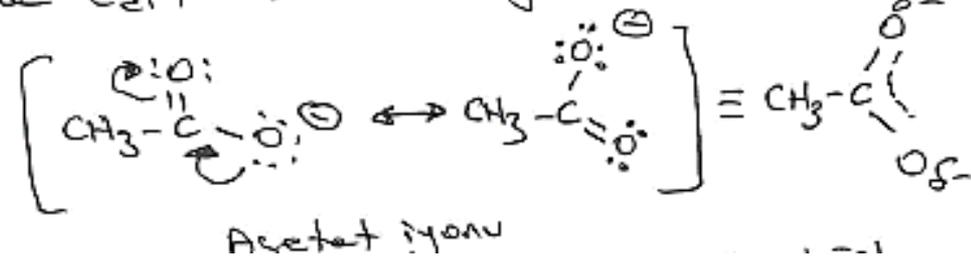
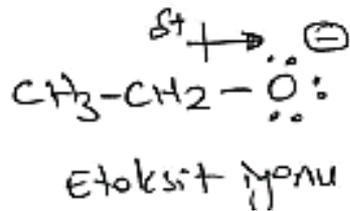
Anyonun solvasyonu (çözücü molekülleri ile sarılması), bir bileşiğin asitliği üzerinde önemli bir etkidir. Çünkü çözücü molekülleri anyonu sararak, negatif yükün dipol-dipol etkileşmesi yoluyla dağılmasını sağlayabilir. Bu sebeple solvasyonu artıran herhangi bir etken, bileşiğin çözelti içindeki asitliğini artırır. Örneğin, suyun solvatize etme gücü alkolünkünden daha büyüktür. Bundan dolayı, karboksilli asitler suya çözeltide, alkoldeki çözeltiden 10⁵ kat daha fazla asidik özelliğe sahiptir.

2.1.3. B. REZONANS ETKİSİ :

Bu etkiyi anlayabilmek için, etil alkol ve asetik asit moleküllerinin asitliklerini karşılaştıralım. Bunun için ayırma denge sabitlerini yazalım :



Etil alkolün proton kaybetmesiyle oluşan etoksit iyonunda, negatif yük oksijen atomu üzerinde yoğunlaşırken (daha güçlü baz), karboksil grubunun bir proton kaybetmesiyle oluşan karboksilat anyonunda negatif yük, iki oksijen atomu üzerine eşit olarak dağılmıştır.



Fazla elektron oksijen üzerinde yerleşmiş (lokalize).

anyon daha az kararlı, dengede daha az bulunur. Daha çok bazik.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

$$K_a = 1,3 \times 10^{-16}$$

Sonuç olarak, asetat iyonu etoksit iyonundan daha zayıf baz, asetik asit molekülü de etanol molekülüne göre daha kuvvetli asittir.

Elektronlar bir atom üzerinde değil (delokalize) diğer atomlar üzerine dağılıyor (iki oksijen atomu üzerinde) Anyon daha kararlı (daha az bazik) Dengede daha çok bulunur.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$