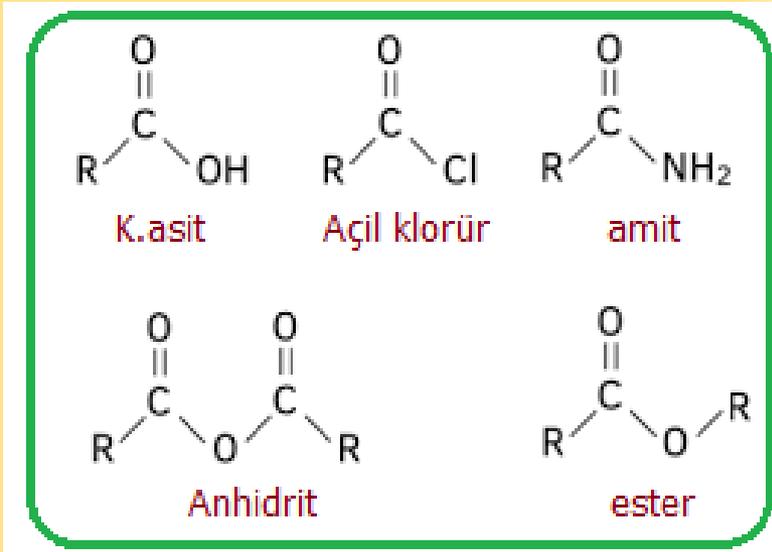


KİM0214 ORGANİK KİMYA II

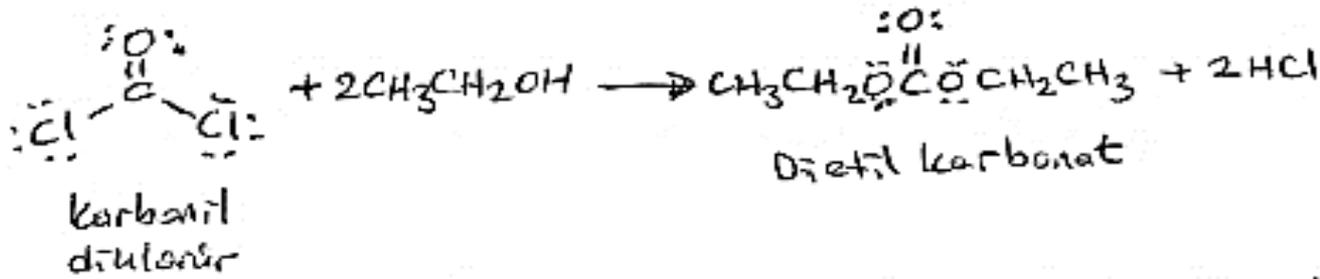
BÖLÜM 3: KARBOKSİLİK ASİTLER VE TÜREVLERİ



2.2.9. KARBONİK ASİT TÜREVLERİ

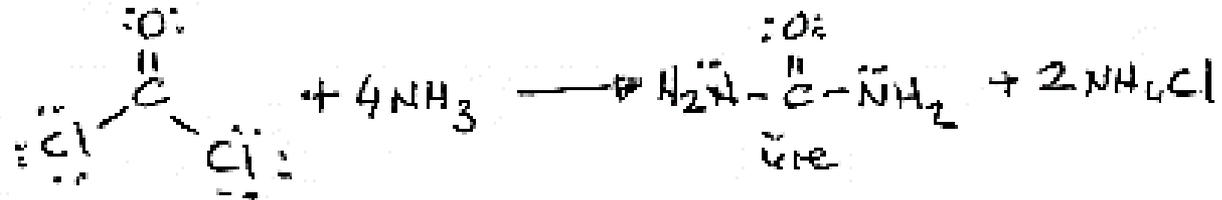
Karbonik asit ($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$) kararsız bir bileşiktir ve hemen bozunur (karbondioksit ve su çıkar), bundan dolayı da izole edilemez.

Karbonil diklorür (COCl_2), fosgen olarak da adlandırılan oldukça zehirli bir bileşiktir ve karbonik asidin, diasetil klorürü olarak düşünülebilir. Karbonil diklorür iki eşdeğer mol alkolle reaksiyona girerek bir "dialkil karbonat" verir.



Genellikle reaksiyon ortamına üçüncül bir amim ilave edilerek oluşan hidrojen klorür nötrleştirilir.

Karbonil diklorür amonyakla reaksiyona girerek "üreyi" verir.

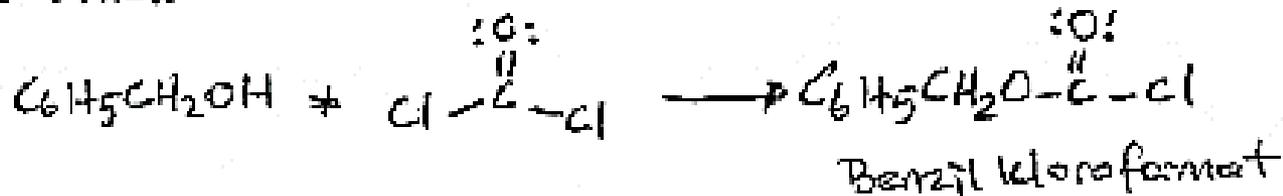


A. Alkil kloroformatlar ve Karbamatlar (Üretanlar)

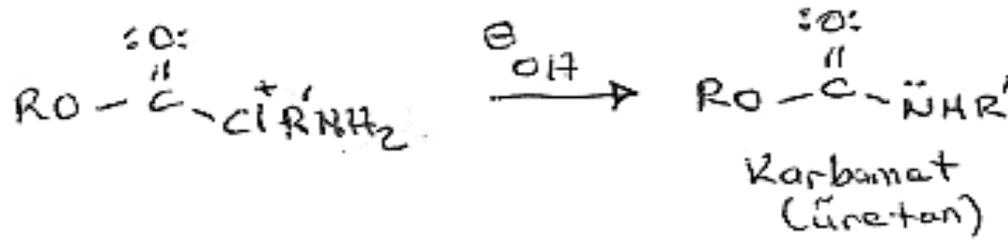
Karbonil diklorürün bir eşdeğer mol alkolle etkilendirilmesi sonucu bir alkil kloroformat eluzur.



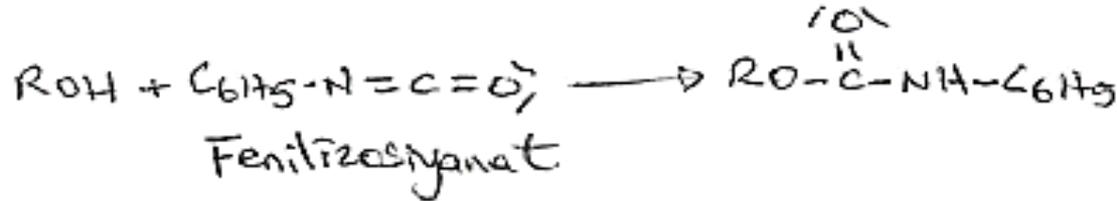
Özel örnek



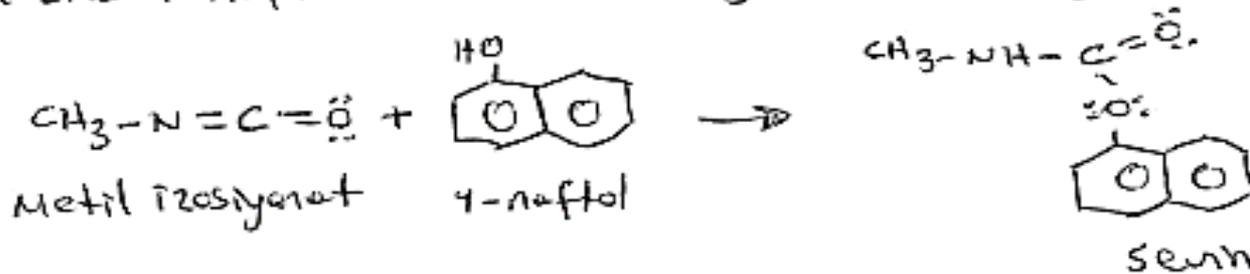
Alkil kloroformat amonyakla veya aminlerle reaksiyona girerek "karbamat" veya "üretan" denilen bileşikler oluşturur.



Karbamatlar ayrıca alkollerin izosiyanatlarla reaksiyonu ile de sentezlenebilir:

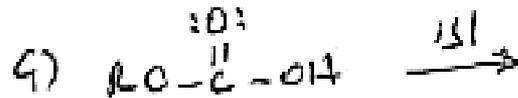
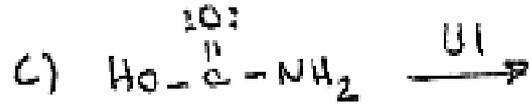
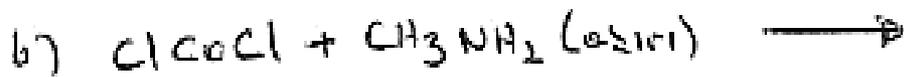
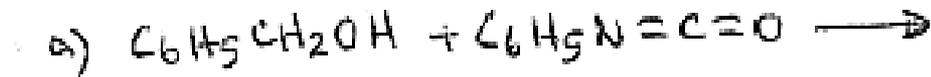


"sevin" olarak adlandırılan haşerata ilacı bir karbamattır. Bu bileşik 1-naftolün metil izosiyanatla reaksiyonu ile elde edilir:



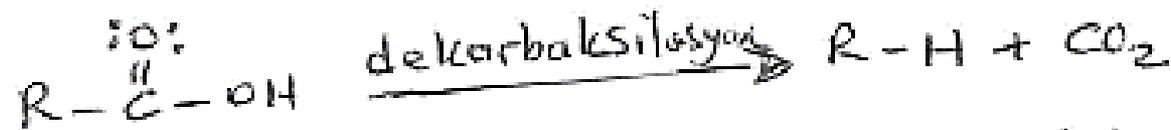
PROBLEM

1. Aşağıdaki reaksiyonlarda oluşan ürünlerin yapılarını yazınız.



2.2.10. KARBOKSİLLİ ASİTLERİN DEKARBOKSİLYASYONU

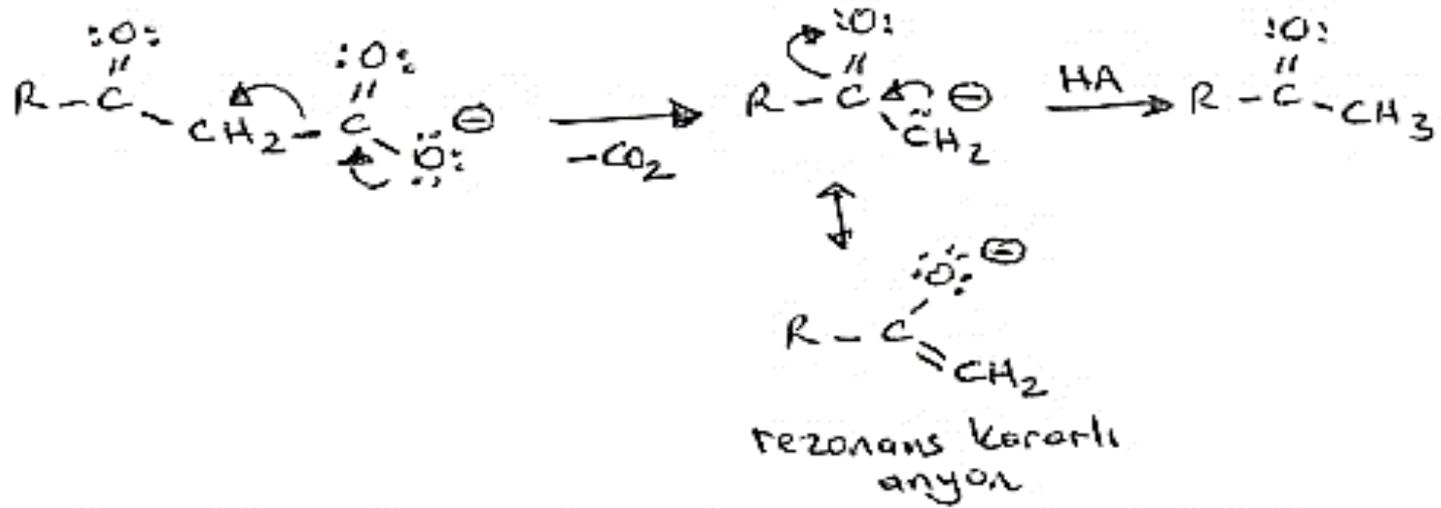
Karboksilli asitlerin CO_2 kaybettiği reaksiyonlara "dekarboksilyasyon reaksiyonları" denir.



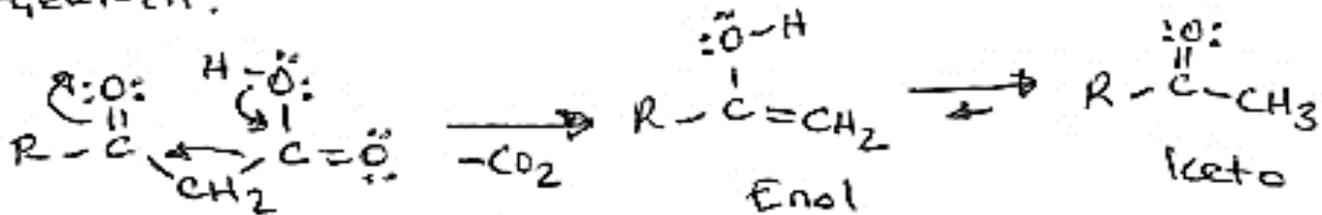
CO_2 'in kararlı olması, birçok asidin dekarboksilyasyonuyla ilgili olduğunu gösterir. Ancak, reaksiyon oldukça yavaş. β -keto asitlerin $100-150^\circ\text{C}$ 'a ısıtılmasıyla hızlı bir şekilde dekarboksilyasyon gerçekleşir.



1. Karboksilat anyonu CO_2 kaybettiğinde, rezonans CH_2 bir enolat anyonu olur.



2. Asit kendiliğinden dekarboksilasyona uğradığında, dekarboksilasyon aklı halkalı bir geçiş hali üzerinden gerçekleşir.



PROBLEM

1. Dekarboksilasyon reaksiyonları ile aşağıdaki maddelerin herbirini uygun başlangıç maddelerinden sentezleyiniz.

a) 2-Hekzanon

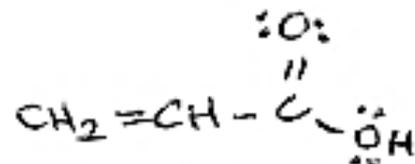
c) sikloheksanon

b) 2-metilbütanoik asit

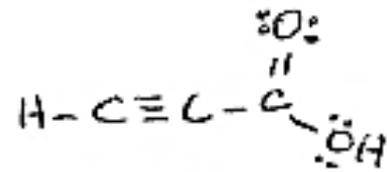
e) pentanoik asit

2.2.11. DOYMAMIS KARBOKSİLLİ ASİTLER

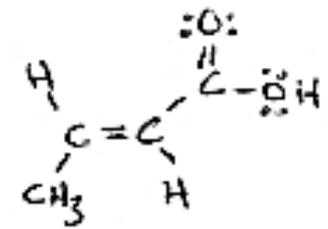
Molekül zincirinde bir yada daha fazla karbon-karbon çoklu bağı bulunduran karboksilli asitlere, doymamış karboksilli asitler denir.



Akrilik asit
(Propenoik asit)

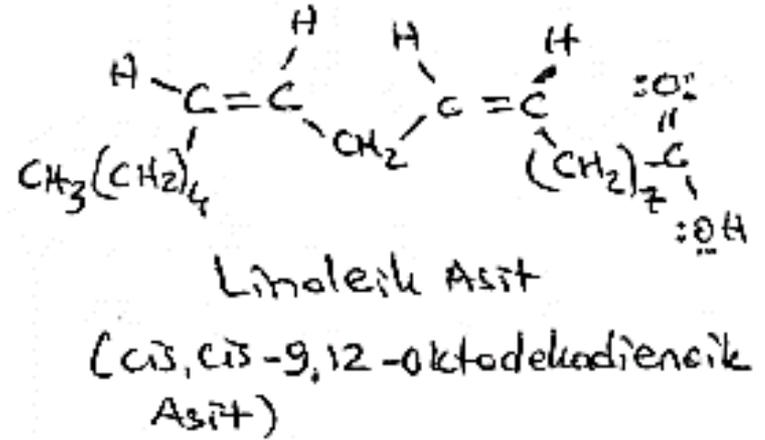
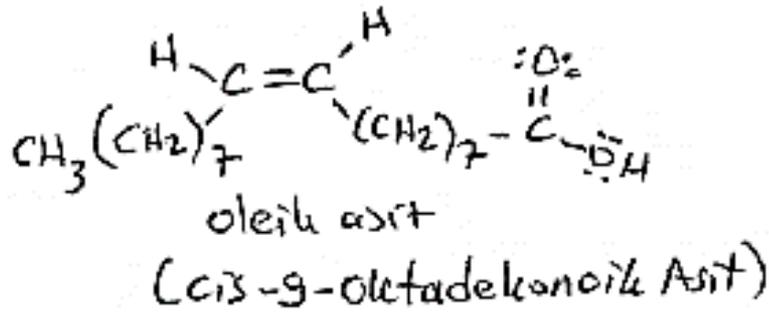


Propinoik asit



Krotonik Asit
(Trans-Büt-2-enoik asit)

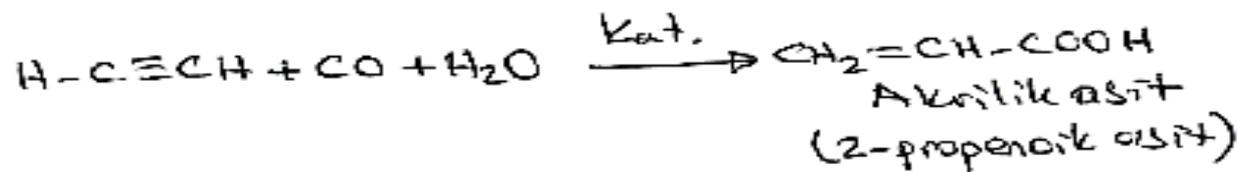
Doymamış karboksilli asitler ve bunların türevleri çok yaygın doğal bileşiklerdir. Örneğin, oleik asit cis yapısındadır ve zeytinyağının başlıca temel bileşenidir. Trans izomeri "elaidik asit" olarak bilinir.



2.2.11.1. Doymamış Karboksilli Asitlerin Eldesi

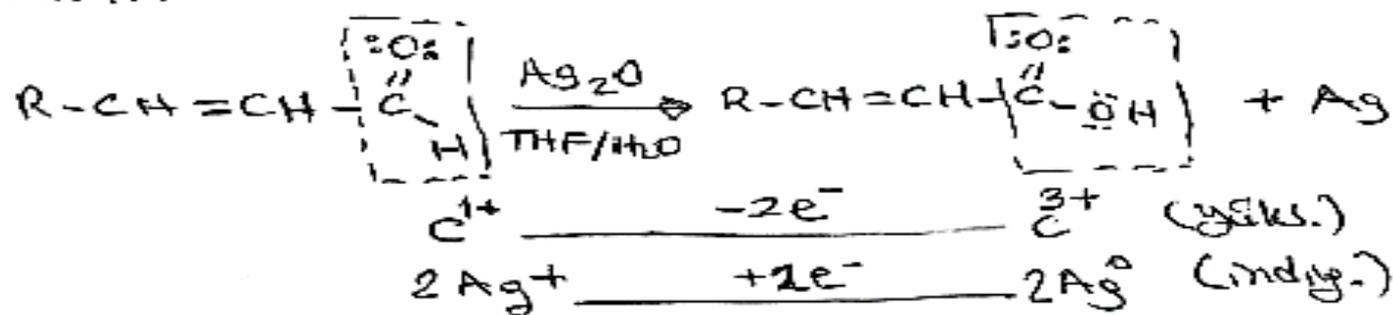
Doymamış karboksilli asitlerin sentezinde de karboksilli asit sentezinde kullanılan genel yöntemler kullanılır ancak, bu yöntemde öncü bileşiklerin karbon zincirinde gerekli bağlar olmalı

ya da ayrılma ile gelen bağlar oluşturabilecek izlenel gruplar yer etmelidir. Bunların dışında bazı durumlarda farklı yollarla izlenebilir. Örneğin, akrilik asit asetilene katalizör eşliğinde, karbon monoksit katılmasıyla elde edilebilir.



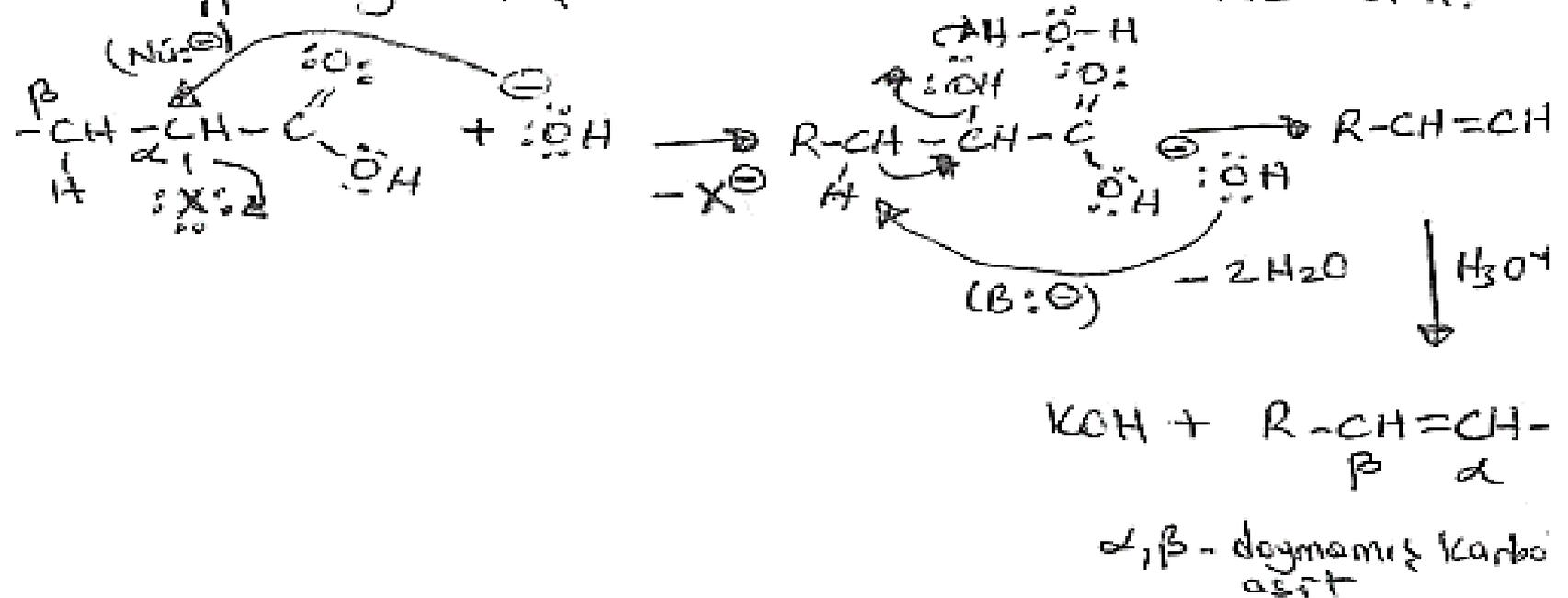
2.2.11.2. Doymamışlık İçeren Aldehitlerin Yükseltgenmesiyle

Karbon zincirinde doymamışlık içeren (karbon-karbon ikili bağı) aldehitleri, gümüş(I) oksit (Ag_2O) gibi ilimli bir yükseltgene yükseltgenmesi sonucu, karşılık gelen doymamış karboksilli asitler oluşur.

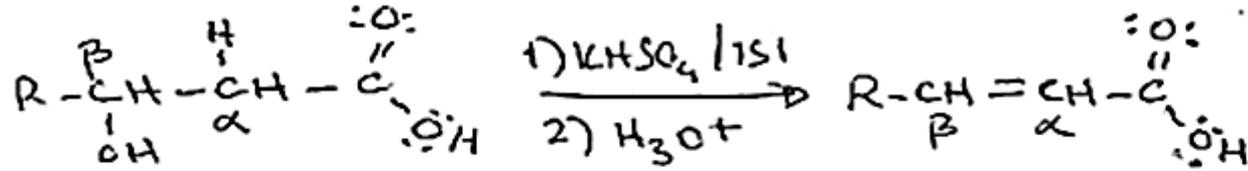


3. α -Haloesitlerin Alkollü ortamda KOH ile ısıtılmasıyl

teelokarboksilli asitler alkollü ortamda KOH ile ısıtıl-
nda α, β -doymamış karboksilli asitler elde edilir.



2.2.11.4. β -Hidroksi Asitlerden S_{α} Gıkarılmasıyla

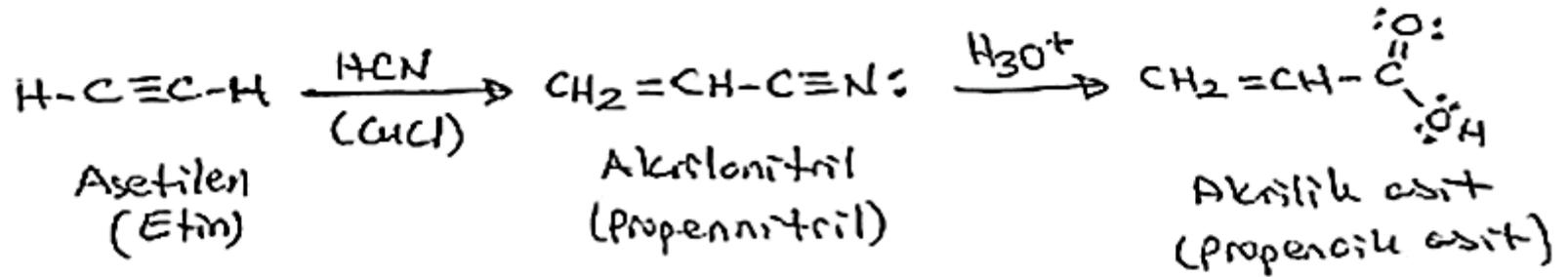


β -Hidroksikarboksilli-
asit

α, β -Doymamış karboksilli asit

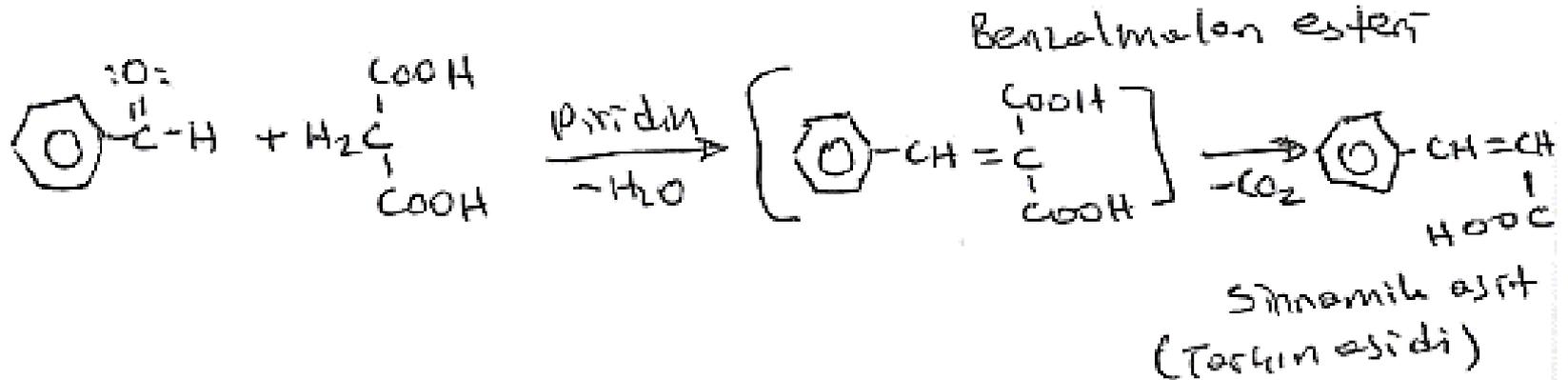
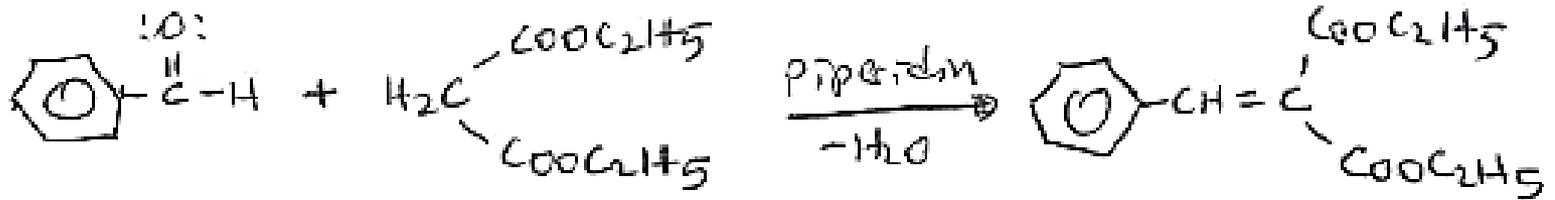
2.2.11.5. Doymamışlık İğeren Nitrillerin Hidrolizi İle

Asetilene bakır (I) klorür (CuCl) yanında hidrojen sianür (HCN) katılmasıyla elde edilen akrilonitrilin hidroliz edilmesiyle karşılık gelen doymamış karboksilli asit (2-propenoik asit) oluşur.



2.2.11.6. Knoevenagel Reaksiyonlarıyla

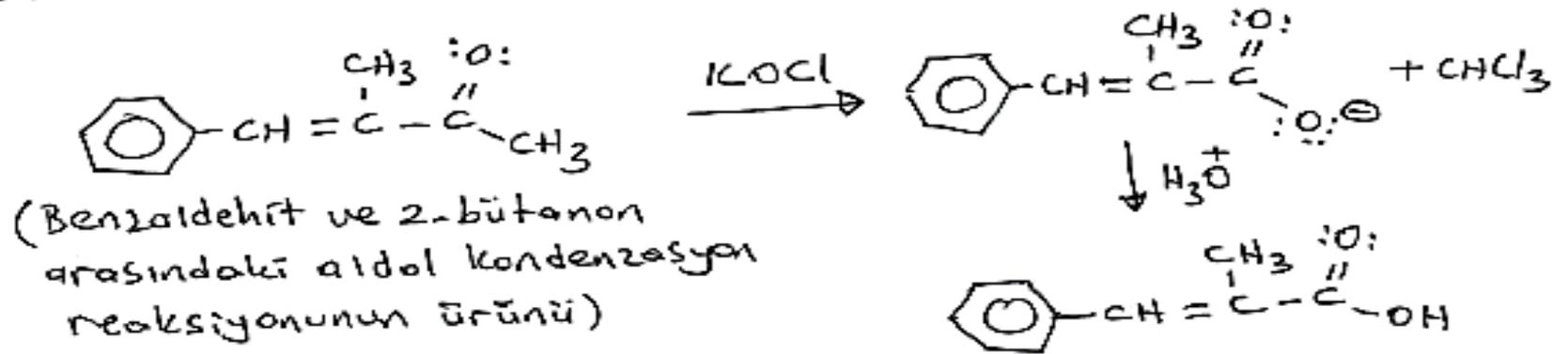
Malon esterleri veya malonik asidin bazı katalizli bir reaksiyonla benzaldehitte verdiği reaksiyonlar "Knoevenagel reaksiyonları" olarak bilinir.



2.2.11.7. Aldol Kondenzasyon ürünlerinin Yükseltgenmeyle

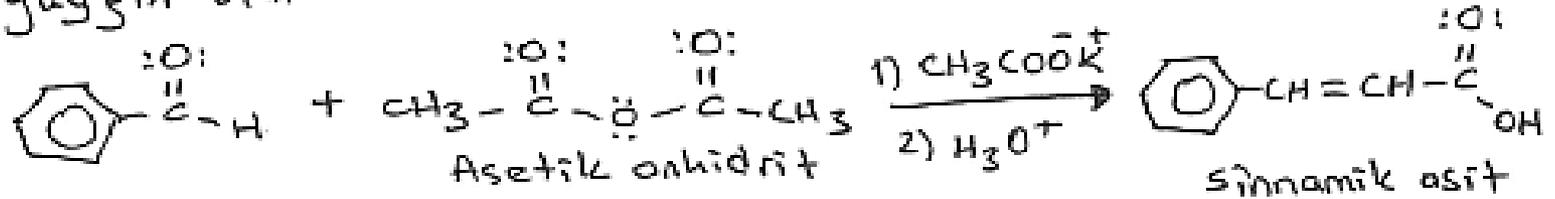
Aldol kondenzasyon ürünleri olan α, β -doymamış aldehitlerin Tollens reaktifleri gibi ilimli yükseltgenlerle α, β -doymamış karboksilli asitleri oluşturur (Bkz. 2.2.11.1).

Aldol kondenzasyonu ile oluşan α, β -doymamış ketonlar da $KOCl$ (potasyum hipoklorit) gibi hipohalitlerle etkilendiğinde (karbon-karbon ikili bağı etkilenebilir) yükseltgenerek karşılık gelen doymamış karboksilli asitler elde edilir.



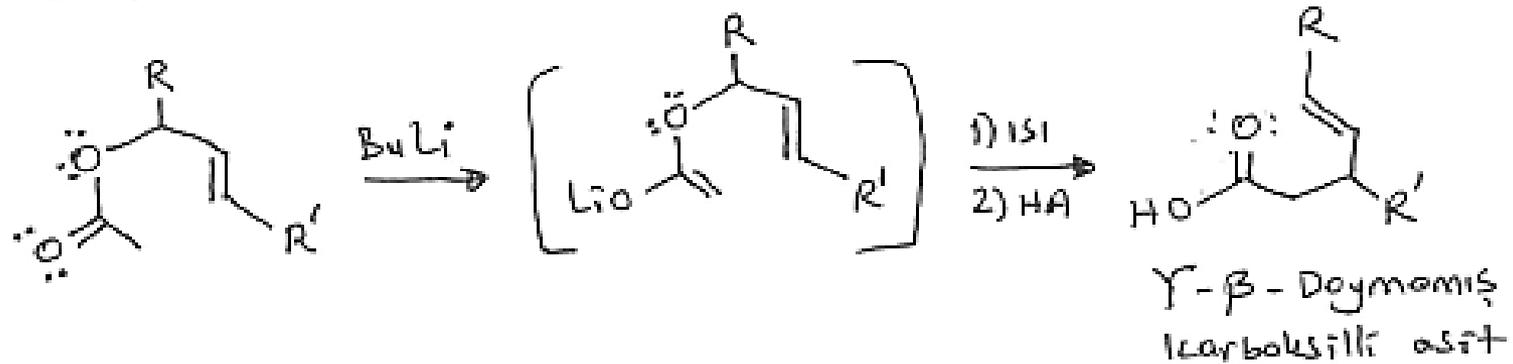
2.2.11.8. Perkin Reaksiyonu ile

Bu reaksiyon, özellikle sinamik asit ve türevlerinin eldeşi için yaygın olarak kullanılan bir laboratuvar yöntemidir.



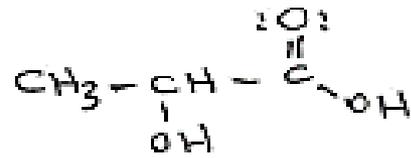
2.2.11.9. Ineland-Claisen Çevirilmesiyle

Alkilik asetatlar lityum diizopropilamid ve alkallityum gibi güçlü bazlarla ısıtıldığında γ, δ -doymamış karboksilli asitler oluşur.

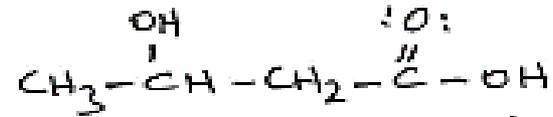


2.2.12. HİDROKSİKARBOKSİLLİ ASİTLER

Hidroksi karboksilli asitler, molekül yapılarında bir ya da daha fazla hidroksil grubu bulunduran karboksilli asitlerdir.

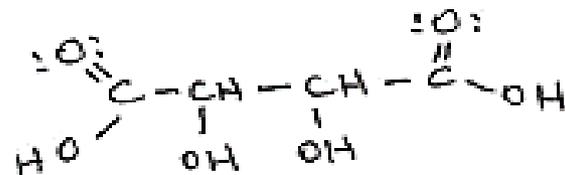


α -Hidroksipropiyonik asit
(2-Hidroksipropanoik asit)
(Laktik asit, süt asidi)

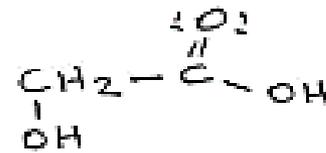


β -Hidroksibütirik asit
(3-Hidroksibütanoik asit)

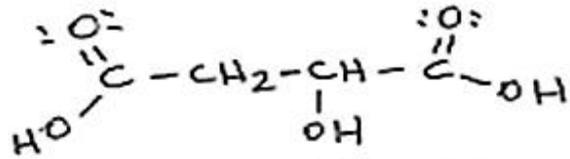
Birçok hidroksi asit doğal olarak bulunur ve kaynağına göre özel adlarıyla adlandırılır.



Tartarik asit
(2,3-Dihidroksibütandioik asit)
(üzümde bulunur)



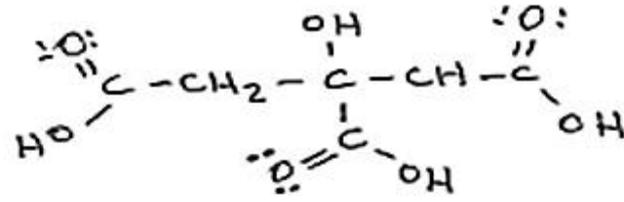
Glikolik asit
(2-Hidroksietanoik asit)
(Pancar ve şeker kamışında bulunur).



Malik asit

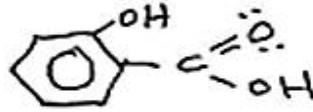
(2-Hidroksibütandioik asit)

(Elmada bulunur)



3-Hidroksi-3-karbolesipentandioik asit

(Turuncgillerde bulunur)



Salisilik asit

(o-Hidroksibenzoik asit)

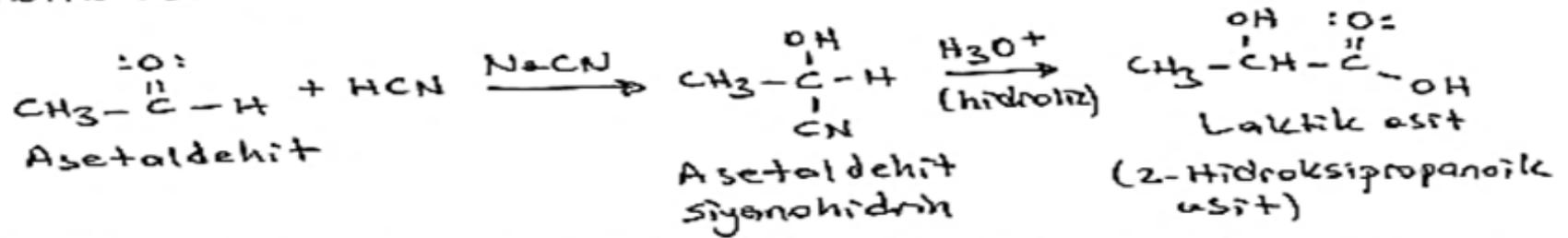
(2-Hidroksibenzenkarboksilik asit)

(Aspirin sentezinde kullanılır)

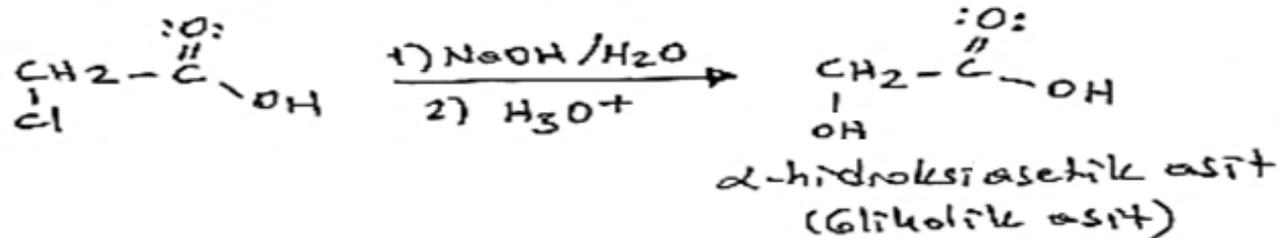
Hidroksiasitler, genellikle katıdır. Örneğin hidroksiasitlerin ilk üyesi olan glisolik asidin erime noktası 80 °C'dir. İki ieleusel gruba sahip oldukları için su ile daha güçlü hidrojen bağı oluşturur ve bundan dolayı da sudaki çözünürlüğü, karşı gelen asitler ve alkollerinkinden daha fazladır.

2.2.12.1. Hidroksi Karboksilli Asitlerin Eldesi

Hidroksi karboksilli asitlerin sentezinde kullanılan yöntemler, karbon zincirindeki hidroksil grubunun yerine bağlıdır. Aldehit veya keton siyanohidrinlerin hidrolizyle ya da α -bromoasitlerin hidrolizyle elde edilir. Örneğin, benzaldehit siyanohidrinin hidrolizinden fenilglisolik asit (mandelik asit, α -hidroksi fenilasetik asit), asetaldehit siyanohidrinin hidrolizinde laktik asit elde edilir:

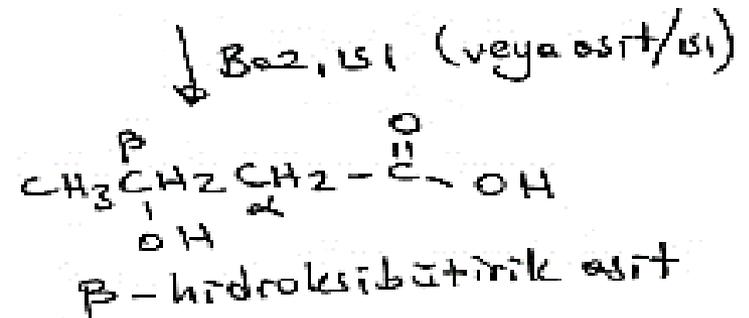
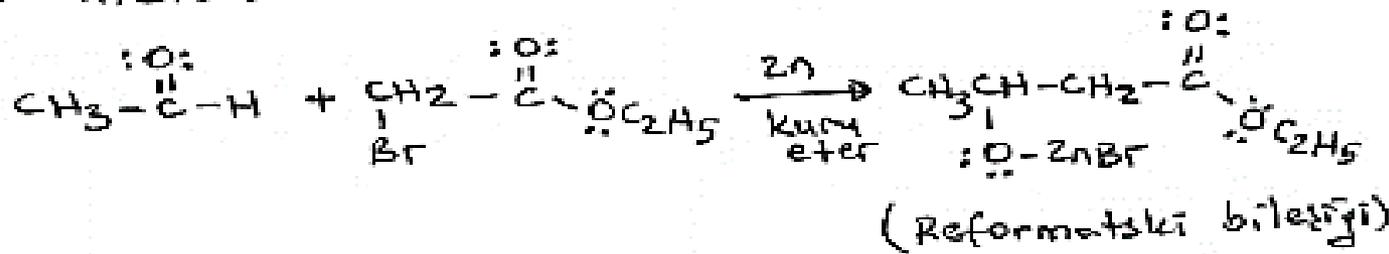


Diğer bir yöntem de, α -halokarboksilli asitlerin seyreltik sulu alkali çözeltilerde hidrolizidir. Örneğin, 2-bromopropanoik asitin hidrolizi laktik asidi; kloroasetik asitin hidrolizi de glisolik asidi verir.



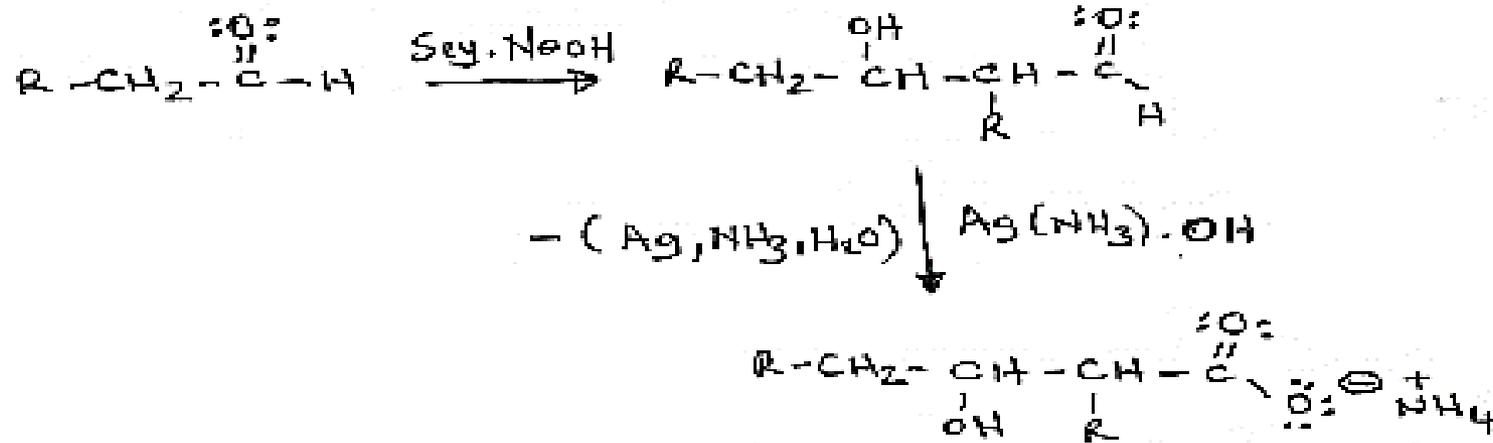
2.2.12.1. Reformatski Reaksiyonuyla

β -hidroksikarboksilli asitlerin eldeğinde kullanılan en önemli yöntemlerden biri, alışı bilesikleri olarak α -haloesterlerin kullanıldığı "Reformatski Reaksiyonudur". Bu reaksiyonda bir aldehit (yada bir keton), bir α -bromoester ve metalik çinko ile etkileştirildiğinde önce bir β -hidroksi ester oluşur (bkz. Bölüm 2). Bu esterin bazik hidrolizi de korzılık gelen β -hidroksikarboksilli asiti verir.



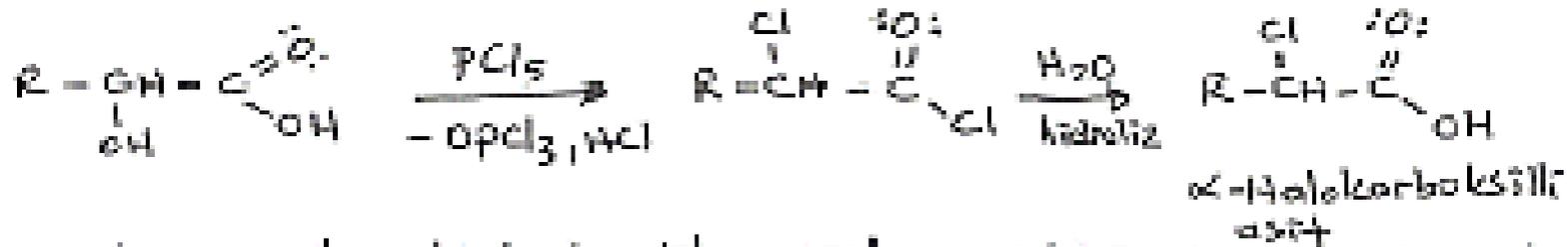
2.2.12.2. Aldol Katılma Ürünlerinin Yükseltgenmesiyle

β -Hidroksiasitler, ayrıca aldehitlerin verdiği aldol katılma ürünlerinin Tollens reaktifıyla yükseltgenmesiyle elde edilir.

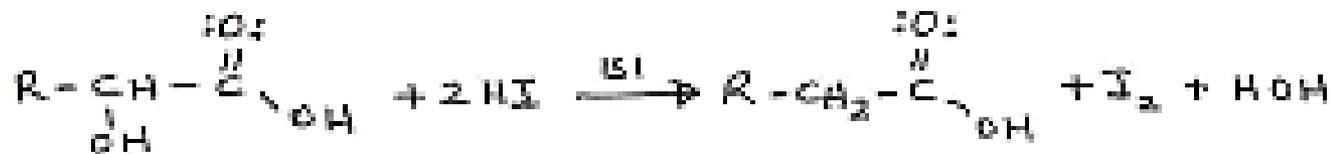


2.2.12.3. Hidroksikarboksilli Asitlerin Reaksiyonları

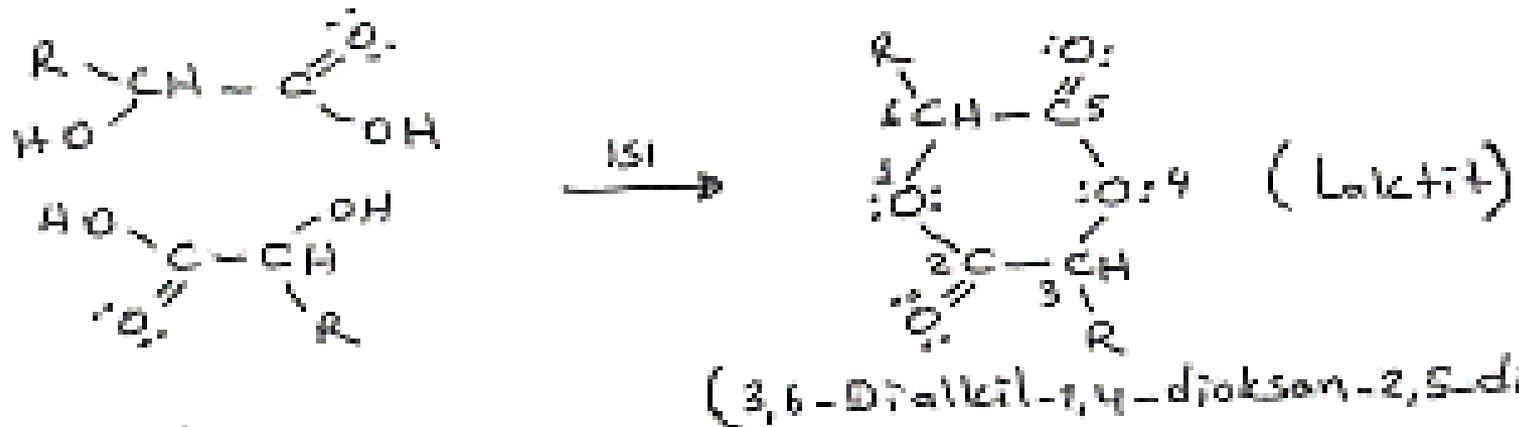
Hidroksikarboksilli asitler, hem alkol hem de karboksil grubuna özgü reaksiyonlar verir. Bazı reaksiyonlarda her iki fonksiyonel grup birlikte etkilenebilir. Örneğin, α -hidroksi asitlerin fosfor halojenürler ile reaksiyonlarında α -halo-karboksilli asit halojenürler oluşur. Bunların da hidrolizleri karboksilik gelen halo-karboksilli asitleri verir.



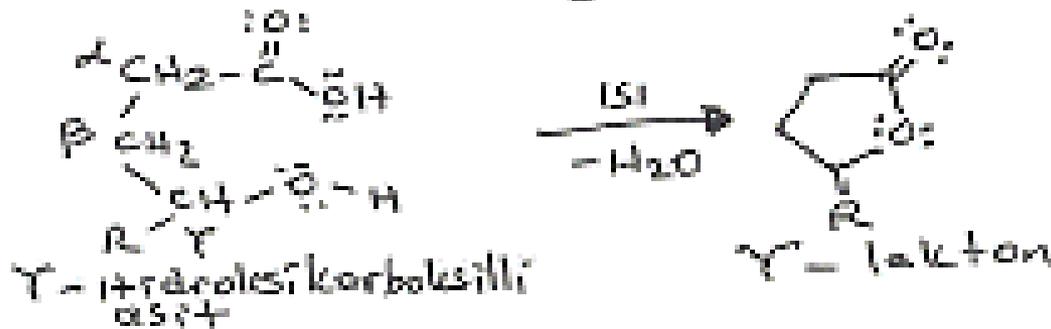
Hidroksi asitler, hidroiyodik asitle ısıtıldığında karazik gelen karboksilli asitlere indirgenir.



Hidroksikarboksilli asitler, ısıtıldığında oluşan ürünlerin tümü, hidroksil ve karboksil gruplarının yerlerine bağlıdır. α-Hidroksi asitler ısıtıldığında "Laktit" ler olarak adlandırılan altı üyeli halkalı bileşikler oluşturur.



γ - ve δ - Hidroksikarboksilli asitler ısıtıldığında molekül içi bir esterleşme reaksiyonu ile "Lakton"ları verir.



2.2.13. DİKARBOKSİLLİ ASİTLER

Karbon zincirinde iki karboksil grubu bulunan organik bileşikler dikarboksilli asitler olarak adlandırılır. Bütün dikarboksilli asitler, oda sıcaklığında katı haldedir ve küçük karbon sayılılar suda az da olsa çözünür.

Dikarboksilli asit molekülünde iki karboksil grubu olduğundan moleküle ait iki ayrılma denge sabiti (K_{a1} ve K_{a2}) vardır. Moleküldeki bir karboksil grubunun etkileşim sabiti indikatör etkisi, diğer karboksil grubunun asitliğini artırır.

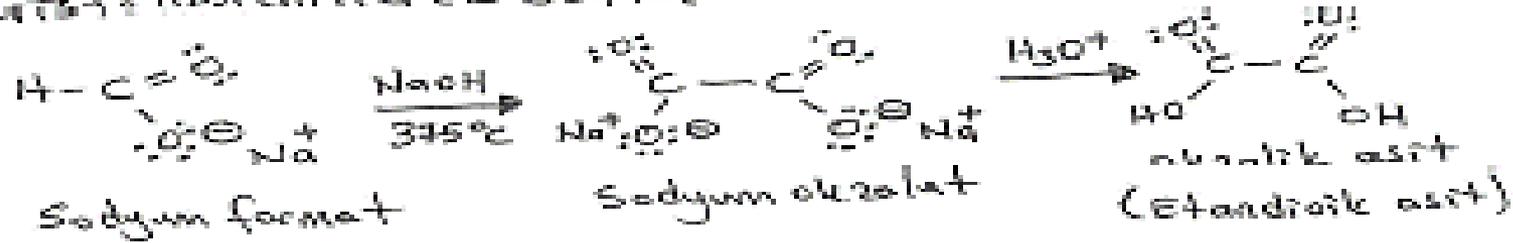
Karboksil grubunun oranındaki oranlık arttıkça, ilk ayrılma denge sabitinin değeri (K_{a1}) düşmeye başlar.

Dikarboksilli asitlerin en basit ve ilk üyesi oksalik asittir. Oksalik asit bu serinin en asidik olanıdır ve birçok bitkide potasyum tuzu halinde bulunur. Ayrıca tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılır.

Dikarboksilli asitlerin yaygın ve IUPAC adları ile bazı fiziksel özellikleri çizelgede verilmiştir (Çizelge 2.2.13.1).

2.2.13.1. Dikarboksilik Asitlerin Eldesi

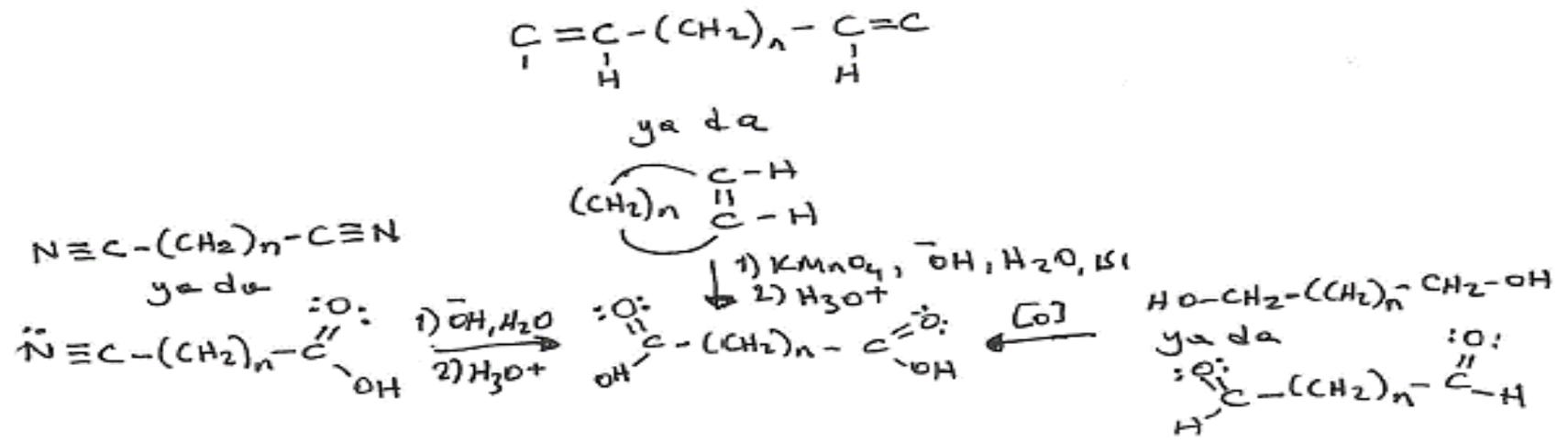
Dikarboksilik asitlerin ilk üyesi olan oksalik asit, sodyum formatin NaOH ile ısıtılmasıyla elde edilir ve sudan kristalleştirilerek saflaştırılır.



Çizelge 2.2.13.1 Bazı dikarboksilik asitlerin yaygın ve IUPAC adları ile bunların bazı fiziksel özellikleri

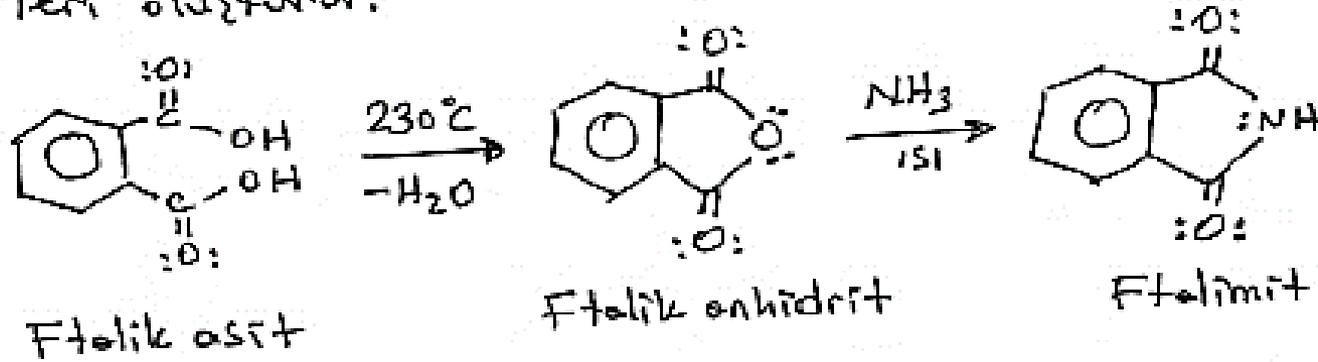
Yaygın adı	IUPAC adı	Erime Noktası (°C)	pK _{a1}	pK _{a2}
Oksalik asit	Etandioik asit	189	1,2	4,2
Malonik asit	Propandioik asit	136	2,9	5,7
Süksinik asit	Butandioik asit	185	4,2	5,6
Glutarik asit	Pentandioik asit	98	4,3	5,4
Adioik asit	Heksandioik asit	151	4,4	5,6
Pimelik asit	Heptandioik asit	105	-	-
Suberik Asit	Oktandioik asit	144	-	-
Azelaik asit	Nonanoik asit	106	-	-
Sebazik asit	Dodekanoik asit	174	-	-
Maleik asit	<i>cis</i> -Bütendioik asit	131	1,9	6,1
Fumarik asit	<i>trans</i> -Bütendioik asit	287	3,0	4,4
<i>o</i> -Ftalik asit	1,2-Benzendikarboksilik asit	231, Bozunma	2,9	5,4
İzoftalik asit (<i>m</i> -Ftalik asit)	1,3-Benzendikarboksilik asit	348,5	3,5	4,6
Tereftalik asit (<i>p</i> -Ftalik asit)	1,4-Benzendikarboksilik asit	300, süblimleşme	3,5	4,8

Dikarboksilli asitlerin elde edilis yöntemleri, genellikle monokarboksilli asitlerin elde edilis yöntemlerine benzer. Birçok dikarboksilli asit, dialkilbenzenlerin uygun dienlerin ve diğer yükseltgenenilen iki işlevsel gruba sahip bileşiklerin uygun yükseltgenlerle yükseltgenmesiyle ve dinitril bileşiklerinin hidrolizi ile sentezlenebilir. Örneğin, bir dinitril ya da sianokarboksilli asitin hidrolizi ile dikarboksilli asit oluşur. İkili bağ karbonları süstitüe olmamış sikloalkanların $KMnO_4$ ya da seyreltik HNO_3 gibi kuvvetli yükseltgenlerle yükseltgenmeleri de dikarboksilli asitleri oluşturur.

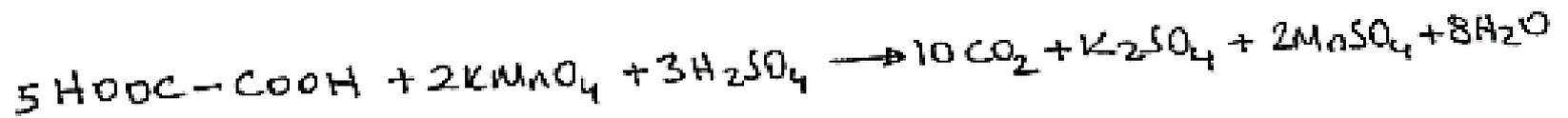


2.2.13.2. Dikarboksilli Asitlerin Reaksiyonlari

Dikarboksilli asitler, azağıda verilen bazı özel reaksiyonlar dımda monokarboksilli asitlerin verdiğer reaksiyonlari verir. Süksinik, glutarik ve ftalik asitler amonyak ile karşı gelen imit-ler oluşturur.

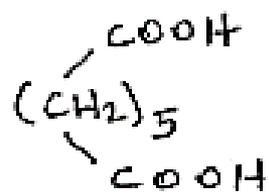


oksalik asit, potasyum permanganat (KMnO_4) ile ısıtılırsa, KMnO_4 indirgenerek mangan sülfat (MnSO_4) olurken, oksalik asit de karbondioksit (CO_2) yükseltgenir.

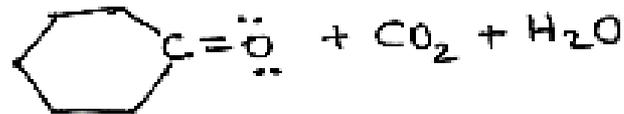
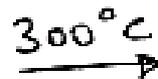


Dikarboksilli asitler ısıtıldığında, eğer karbon zincirleri beş veya altı üyeli halka oluşturabilecek uzunlukta ise, daha çok halkalaşma reaksiyonları gerçekleşir.

örneğin;

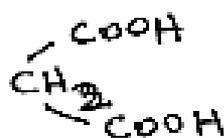


Heptandioik asit

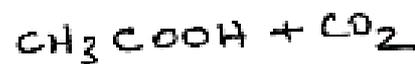
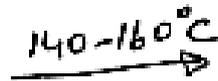


Sikloheksanon

Fumarik asit, karboksil gruplarının birbirine göre trans durumunda olmaları sebebiyle halkalı anhidrit oluşturamaz. Malonik ve oksalik asit ise

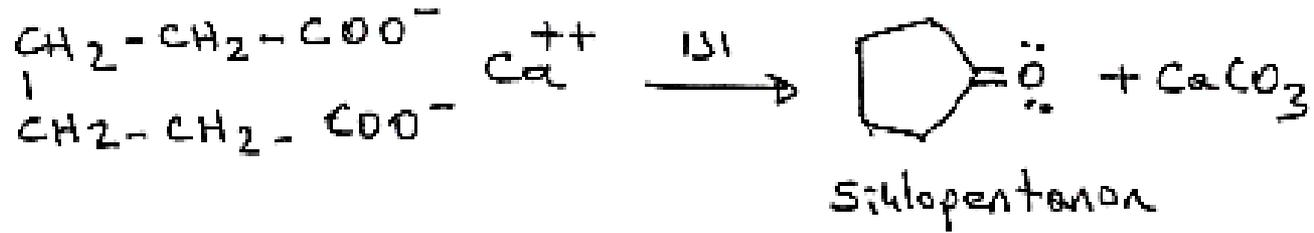


Malonik asit



oksalik asit ise dekarboksilyona uğrar.

Büyük molekül kütleli dikarboksilli asitlerin kalsiyum tuzları yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında karşılık gelen halkalı ketonlar oluşur.



Karboksilli asitler ve türevleri ile ilgili özet bilgi aşağıda verilmiştir.

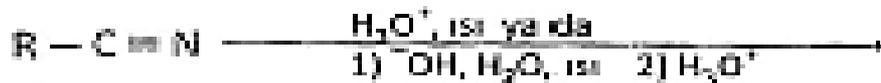
Özet



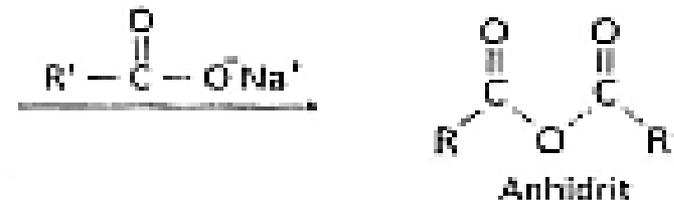
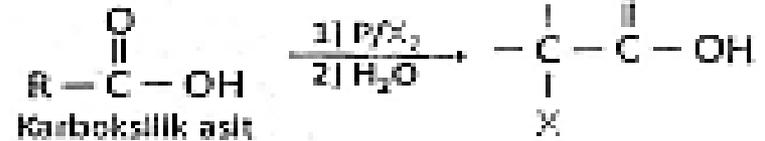
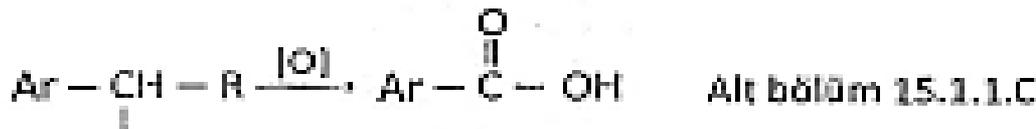
Alt bölüm 15.1.1.A

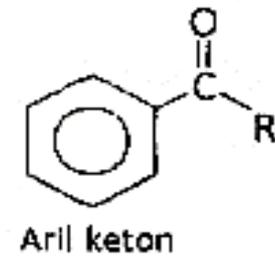
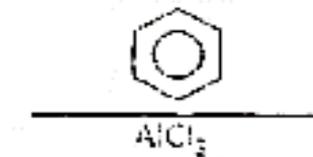
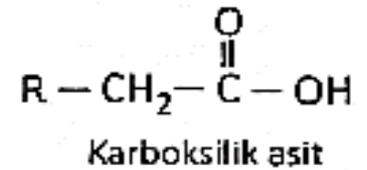
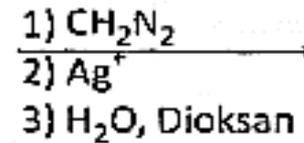
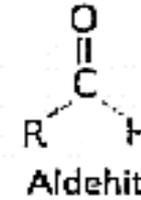
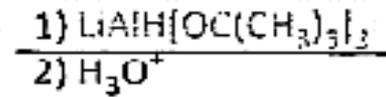
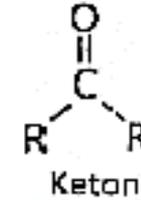
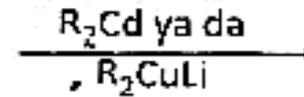
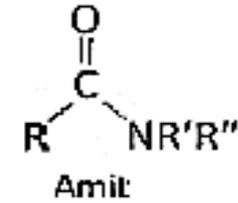
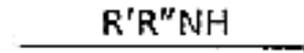
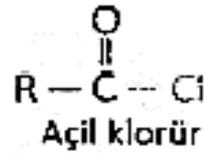
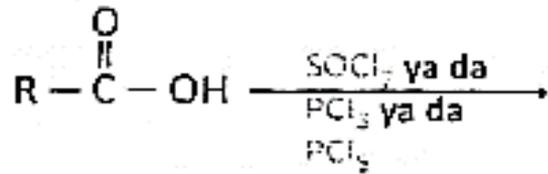


Alt bölüm 15.1.1.B

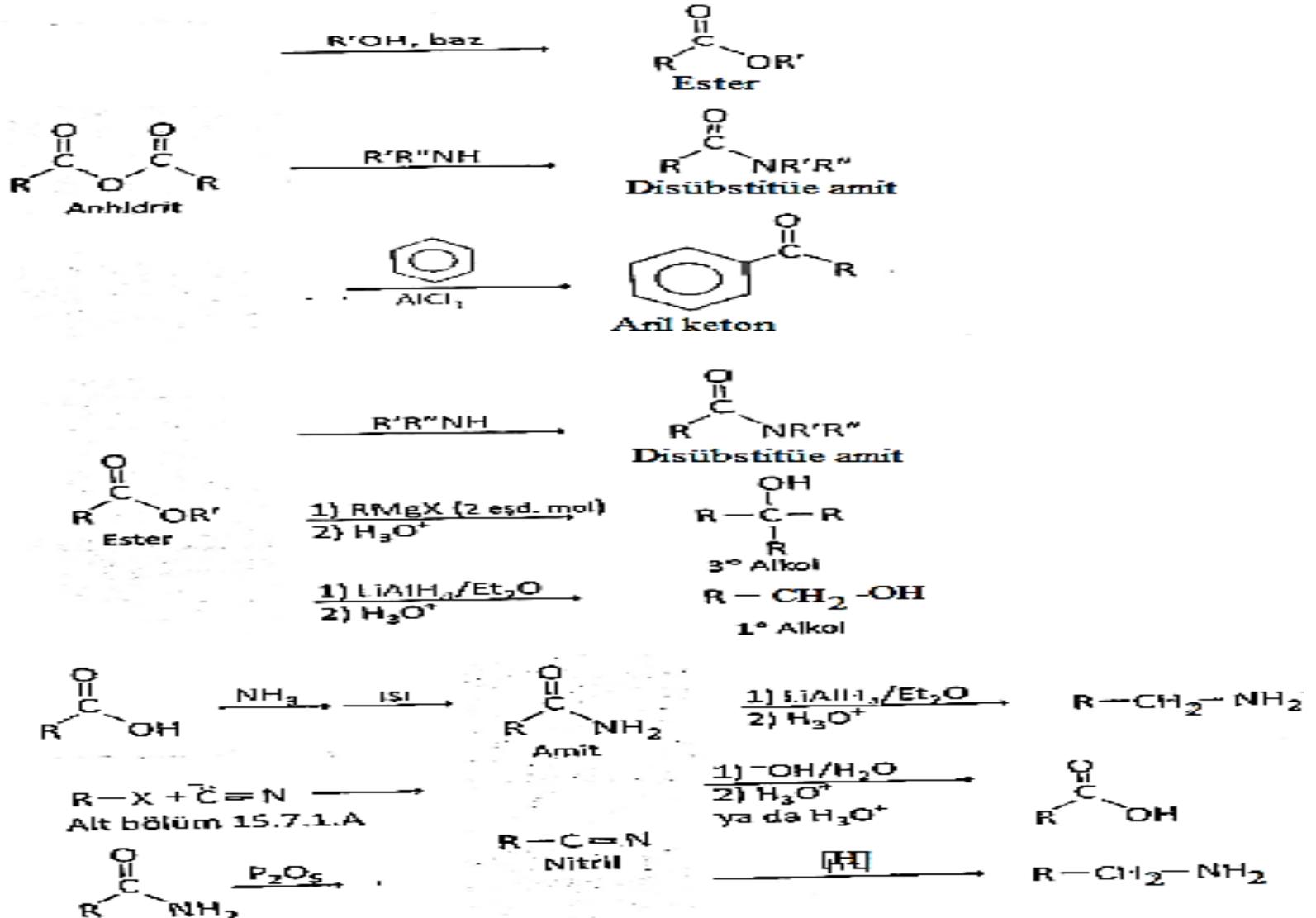


Alt bölüm 15.1.1.Ç





Karboksilli asitler ve türevleri Özet - devamı -



EKLER

Burada, konu ile ilgili şekil, çizelge ve Spektümler verilmiştir.

Çizelge EK.1. Karboksilli asitlerin laboratuvar sentezi

Hidroliz^a

Reaksiyon

ester:



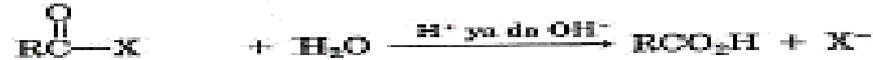
amit:



anhidrit:



asit klorajenti:



nitrit:



Yükseltgeme:

1° alkol:



aldehit:



alken:



alkilaren:



metil keton^a



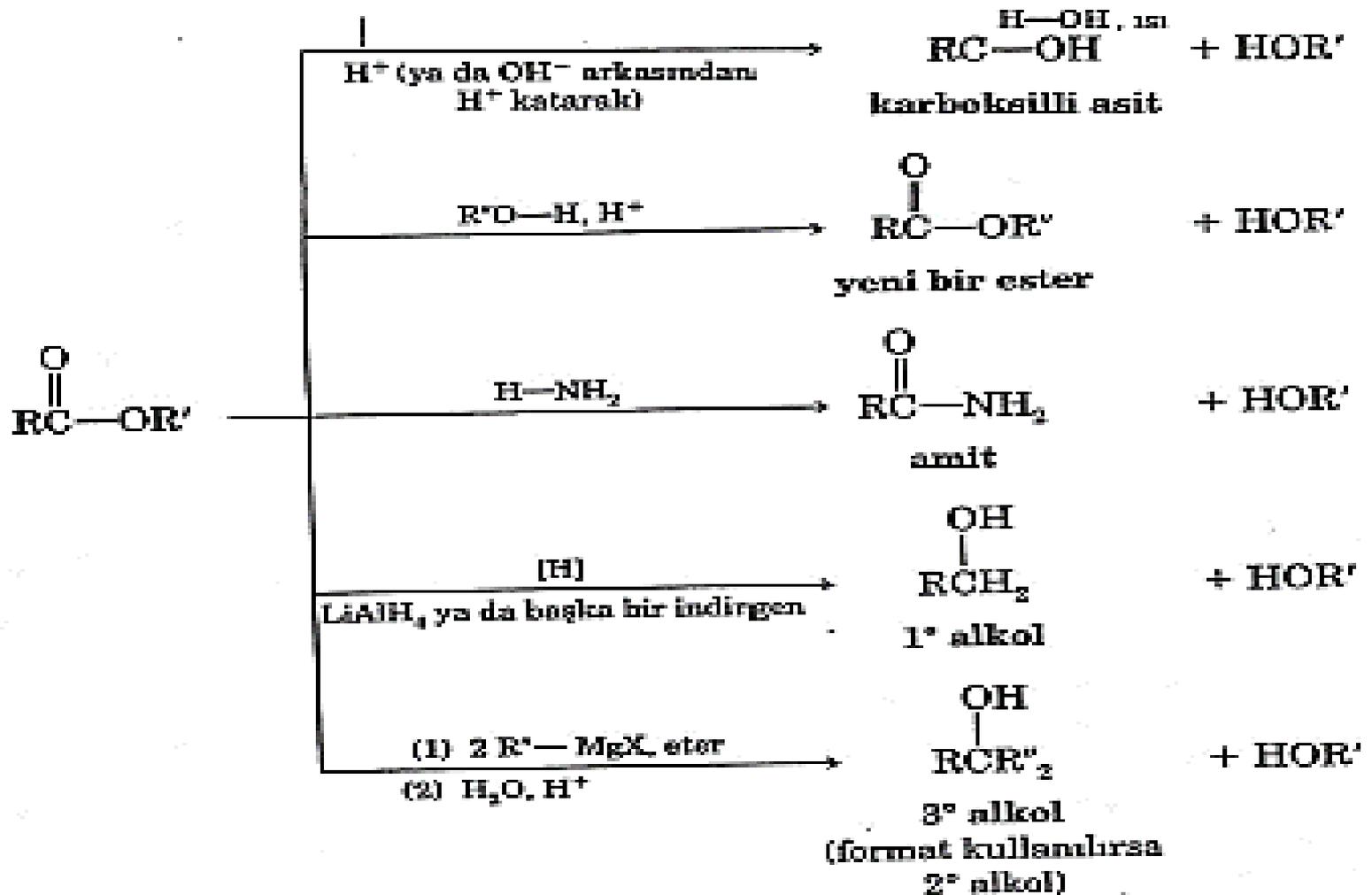
Grignard Tepkimesi:



^a Bazik çözeltide karboksilat elde edilir. Bunun asitlendirilmesi karboksilli asidi verir.

$\text{RCO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RCO}_2\text{H}$.

^b Tipik yükseltgenler KMnO_4 ya da H_2CrO_4 çözeltisidir.



Şekil Ek 1. Esterlerin reaksiyonu.

Nötralleşme:^a



Esterleşme:



İndirgeme:



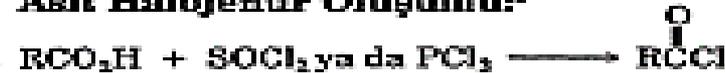
Anhidrit Oluşumu:



Dekarboksilasyon:



Asit Halojenür Oluşumu:^b



α Halojenleme:



^a Karboksilat tuzları S_N2 yoluyla ester yapmak için etkin halojenürlerle tepkiyebilir.



^b Asit halojenürleri, anhidrit ve esterler dahil, çeşitli bileşiklere elde etmek için kullanılabilir

ÜRÜN

karboksilat tuzu

ester

1° alkol

halkalı anhidrit

keton

karboksilli asit

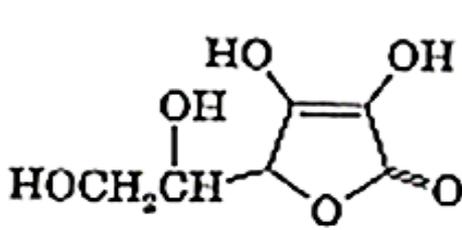
asit halojenür

α -klor asit

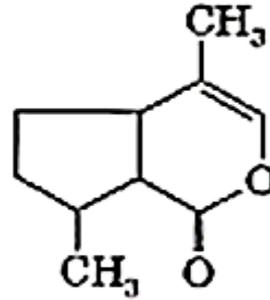
Şekil EK-2. Karboksilli asitlerin reaksiyonları

Laktonlar

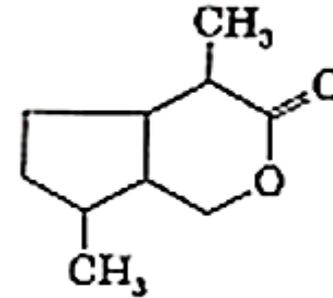
Lakton halkalı bir esterdir. Doğada oldukça yaygın olarak bulunur. Örneğin C vitamini ve kedi nanesinde kedi cezbedicisi olarak bulunan nepatalakton birer laktondur. Nepatalakton ve karıncaların *iridoymex* türlerinde bulunan koku bileşiği iridomirmesin arasındaki yakın yapı ilişkisine dikkat çekmek isteriz.



C vitamini
(askorbik asit)



nepatalakton



iridomirmesin

*kedi nanesinde kedi cezbedici karıncalarda bulunur
olarak bulunan bir madde*

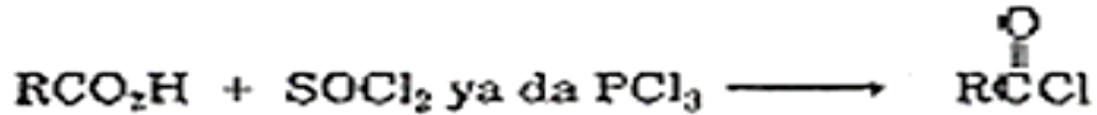
Laktonlar, hem karboksil hem de hidroksil grubu içeren moleküllerden oluşur. Bu moleküller, bir molekül içi esterleşmesi verebilirler.

Şekil Ek 3. Laktonlar

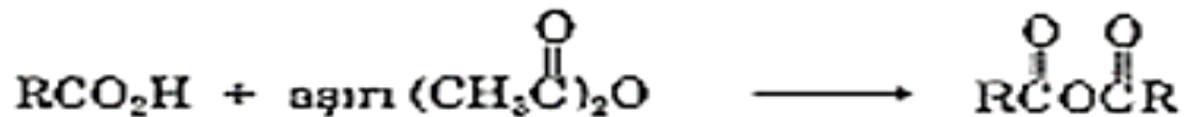
Cizelge Ek.2 Karboksilik asit türevlerinin sentezi

Asit Klorürleri:

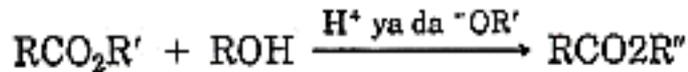
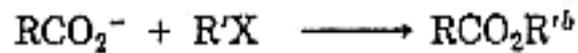
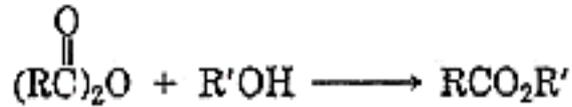
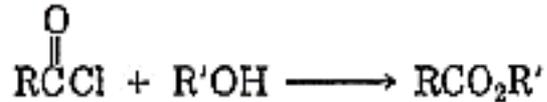
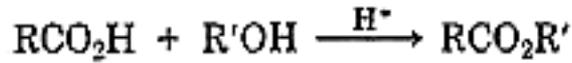
ürün



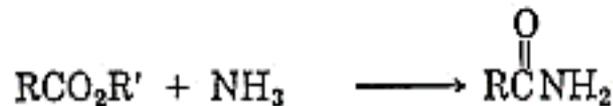
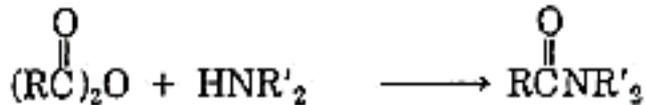
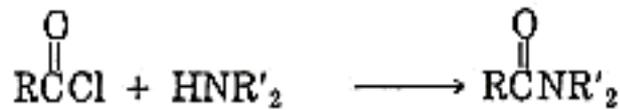
Asit Anhidritleri:



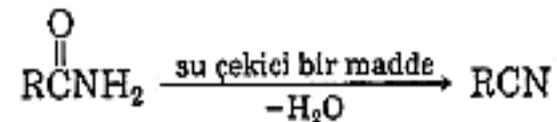
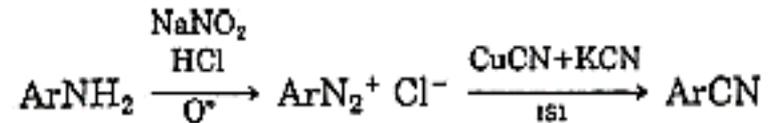
Esterler:^a



Amitler:



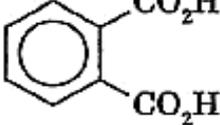
Nitriller:



Çizelge Ek.3. Bazı karboksilik asitlerin pKa değerleri

Yaygın Adı	Yapısı	pK _a
formik	HCO ₂ H	3.75
asetik	CH ₃ CO ₂ H	4.75
propiyonik	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	4.87
butirik	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	4.81
trimetilasetik	(CH ₃) ₃ CCO ₂ H	5.02
florasetik	FCH ₂ CO ₂ H	2.66
klorasetik	ClCH ₂ CO ₂ H	2.81
bromasetik	BrCH ₂ CO ₂ H	2.87
iyotasetik	ICH ₂ CO ₂ H	3.13
diklorasetik	Cl ₂ CHCO ₂ H	1.29
triklorasetik	Cl ₃ CCO ₂ H	0.7
α-klorpropiyonik	CH ₃ CHClCO ₂ H	2.8
β-klorpropiyonik	ClCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	4.1
laktik	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	3.87
vinilasetik	CH ₂ =CHCH ₂ CO ₂ H	4.35

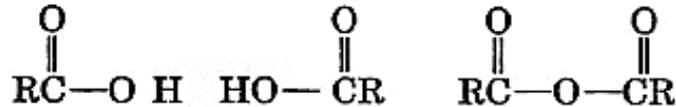
Çizelge EK.4. Bazı dikarboksilli asitlerin asitlik sabitleri

Yaygın Adı ^a	Yapı	pK ₁	pK ₂
okzalik	HO ₂ C—CO ₂ H	1.2	4.2
malonik	HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	2.8	5.7
süksinik	HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	4.2	5.6
glutarik	HO ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H	4.3	5.4
adipik	HO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H	4.4	5.4
pimelik	HO ₂ C(CH ₂) ₅ CO ₂ H	4.5	5.4
<i>o</i> -ftalik		2.9	5.5

^a İki ile sekiz arası karbon içeren karboksilli asitlerin yaygın adlarını hatırlamak için bunların ilk harflerini (o, m, s, g, a, p) içeren örneğin, "Oh my, such good apple pie" gibi bir tekerlemeden yararlanabilirsiniz. (Bu tekerlemenin Türkçe anlamı "Ah benim böyle güzel elmalı pastam"dir. *o*-Ftalik asit bu homolog seride olmadığından bunun adı tekerlemede yoktur).

B. Dibazik Asitlerin Anhidritleri

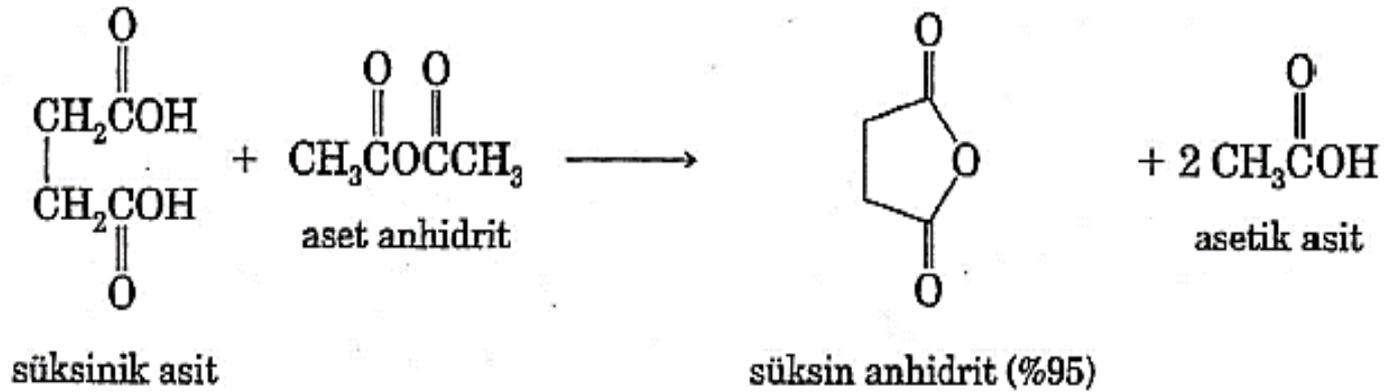
Bir karboksilli asit anhidriti, iki karboksilli asit molekülünün, bir mol su yitirerek birbirine bağlanması ile oluşmuş gibi düşünülebilir.



iki karboksilli asit

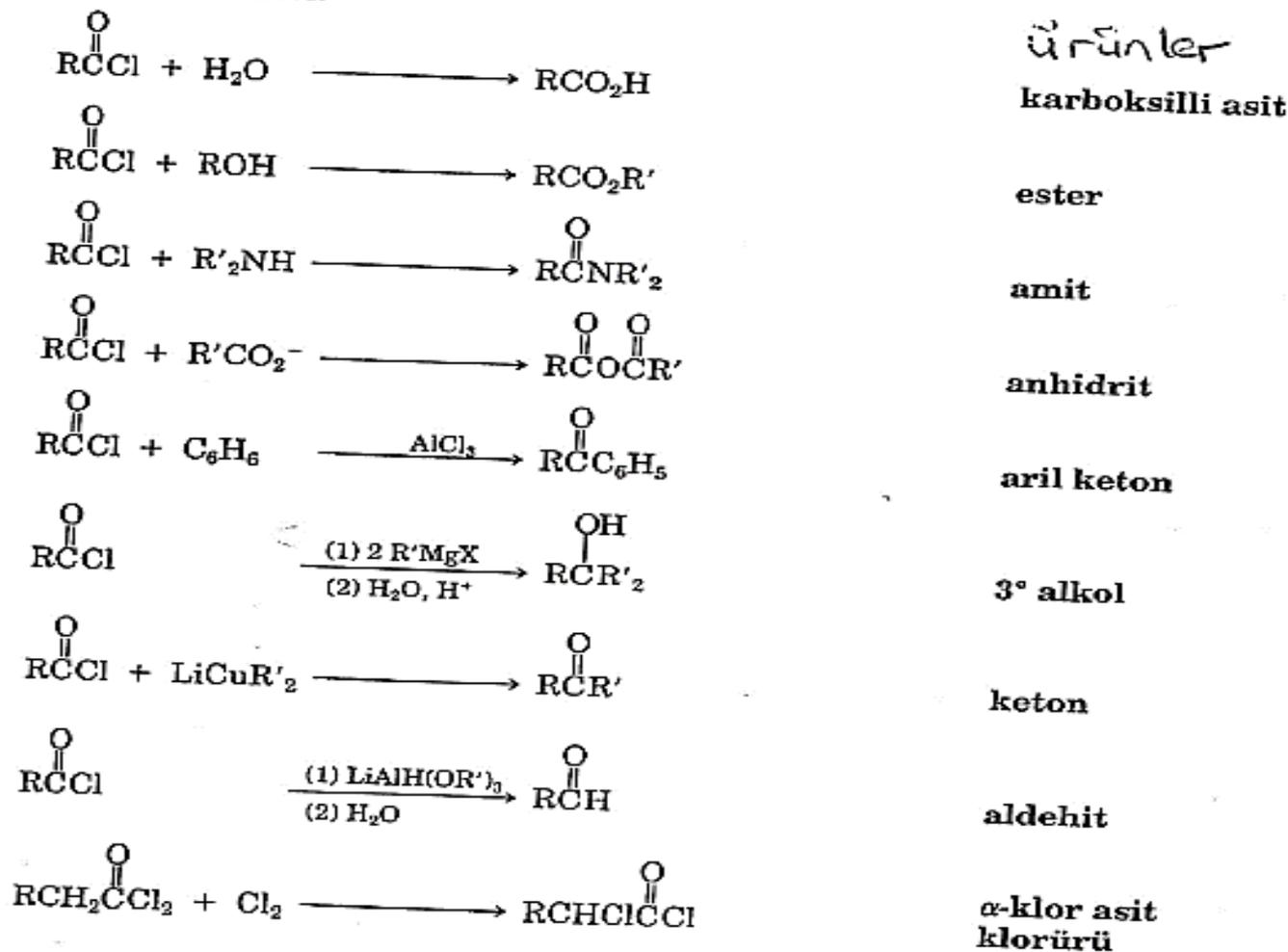
anhidrit

İlk bakışta böyle görünmekle birlikte, çoğu karboksilli asitler ısı karşısında su kaybedip anhidrit vermezler. Ancak, beşli ya da altılı halkalı anhidritler oluşturabilen dikarboksilli asitler bu kuralın dışındadır. Bunlar 200–300°C a ısıtıldıklarında anhidrit verirler. Eğer ortama aset anhidrit eklenirse, daha ılıman koşullarda bile anhidrit oluşur. Burada aset anhidrit diasitle etkileşir ve halkalı anhidrit ve asetik asit meydana gelir. Asetik asidin damıtılarak ortamdan uzaklaştırılması, tepkimenin tamamlanmasına yardımcı olur. Anhidritler Kesim 15.4 de incelenecektir.



Çizelge EK.5. Karboksilli asit türelenim reaksiyonları

Asit Klorürleri:^a



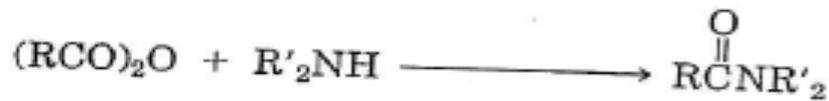
Acid Anhydrides:



karboksilli asit

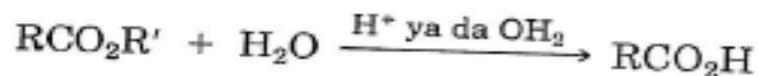


ester

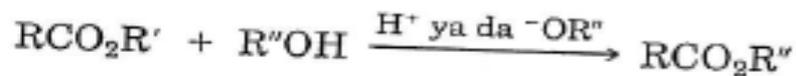


amit

Esters:^a



karboksilli asit



ester



amit

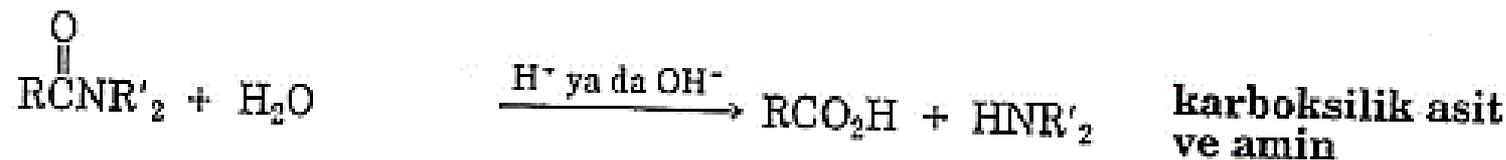


alkoller

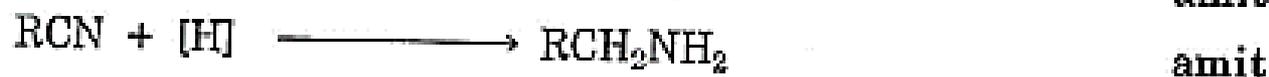
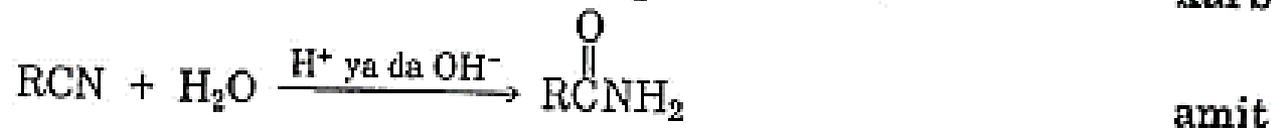


3° alkol

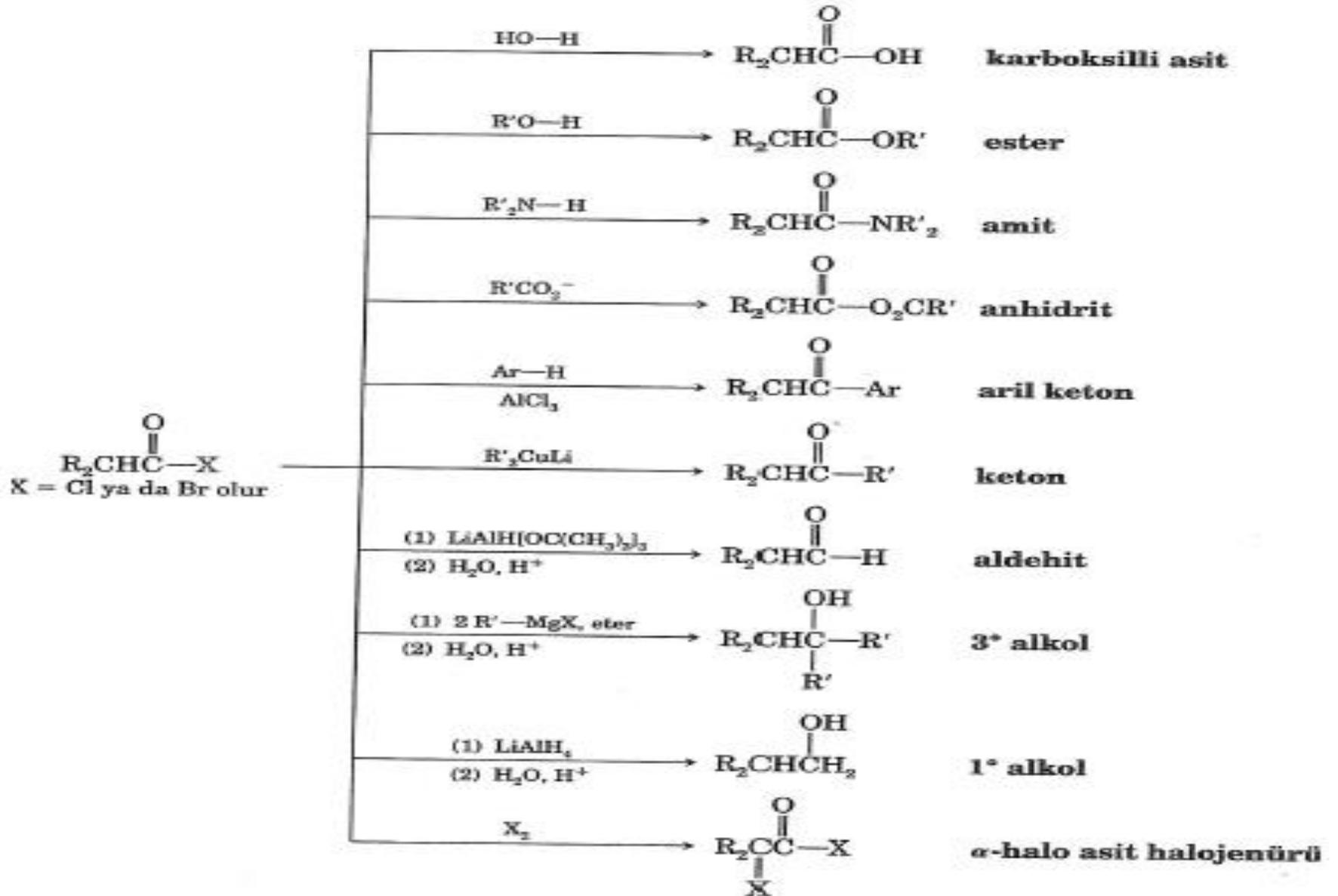
Amitler:



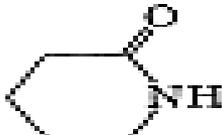
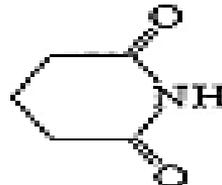
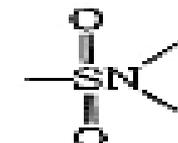
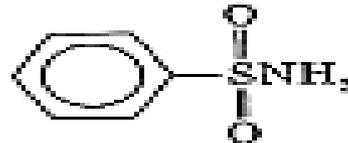
Nitriller:^a



^a Asit klorürleri, esterler ve nitriller daha kompleks bileşikler için kullanılabilir

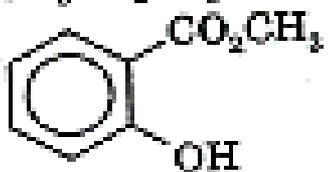


Şekil EK-5. Acil halojenürlerin reaksiyonları

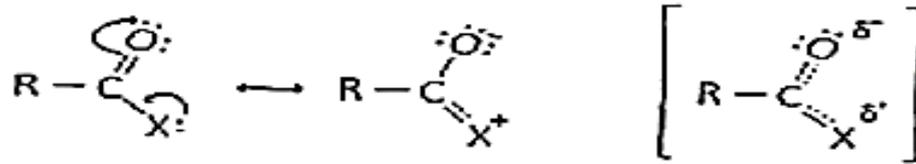
Yapı	Sınıfı	Örnek
	amit	CH_3CNH_2
	laktam	
	imit	
	üre	H_2NCNH_2
	karbamat ya da üretan	H_2NCOCH_3
	sülfon amit	

Şekil EK-6. Amit benzeri bazı bileşik çeşitleri

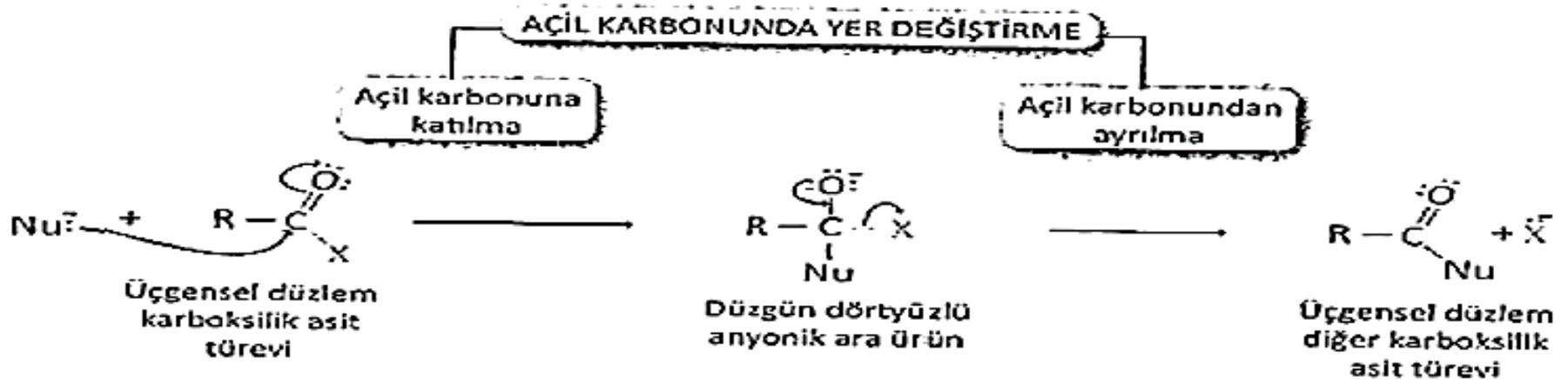
Gizelge EK-6. Bazı esterler ve kokusu

Genel Adı	Yapısı	Kokusu
metil asetat	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	güzel
etil asetat	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	güzel
propil asetat	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	armut kokusu
etil butirat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ananas kokusu
izonmil asetat	$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	muz kokusu
izobutil propionat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	rom kokusu
metil salisilat		keklik üzümü kokusu

Karboksilli asit türevlerinin nükleofilik reaksiyonları



Karboksilik asit türevlerinin (açıl klorürler, asit anhidritler, esterler ve amitlerin) molekül yapılarında yer alan karbonil (açil) grupları, bağlı grupların hem elektron çekici özellikte olmaları hem de kolay ayrılacak zayıflıkta baz özelliği göstermeleri nedeniyle nükleofilik ataklara açıktır. Nükleofillerin karbonil karbonuna atakıyla (katılma) başlayan, ardından bu gruba bağlı zayıf bazlık özellikteki diğer grupların ayrılmalarıyla sonuçlanan bu tepkimelere *açıl karbonunda yer değiştirme (katılma-ayrılma) tepkimeleri* adı verilir. Bu tepkimeler pek çok organik bileşiğin sentezlerinde kullanılabildikleri gibi, karboksilik asitlerin türevlerinin önemli sentez yollarını da oluştururlar.



Molekülde karbonil grubuna bağlı olan grubun rezonansla elektron sağlama özelliği azaldıkça ve indüktif olarak elektron çekme etkisi arttıkça açıl karbonunun elektrofilik özelliği artar ve nükleofilik atağa daha duyarlı hale gelir.

TÜREV	Açıl klorür	Anhidrit	Ester	Amit
X	$\text{---}\ddot{\text{C}}\text{:}$	$\text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{R}$	$\text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{R}$	$\text{---}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
ETKİSİ	Rezonansla aktarılabacak elektronların bulunduğu orbitaller 3p olduğundan karbonun 2p orbitalleriyle çok iyi örtüşemezler (+R etkisi zayıf); elektronegatifliği yüksek (-I etkisi kuvvetli)	Açıl karbonuna doğrudan bağlı olan oksijenin ortaklaşmamış elektronları diğer karbonil grubuna da kayacağından +R etkisi kuvvetli değil; elektronegatifliği yüksek (-I etkisi kuvvetli)	+R etkisi kuvvetli; elektronegatifliği yüksek (-I etkisi kuvvetli)	+R etkisi çok kuvvetli; elektronegatifliği çok yüksek değil (-I etkisi zayıf)

• SPEKTRUMLARI

A. Kızılötesi Spektrumları

Karboksilli asitler gerek saf halde ve gerekse 0.01 M dan daha derişik çözeltilerinde monomer şeklinde değil, dimer şeklinde bulunurlar. Bu yüzden, bunların IR spektrumları dimerlerinin spektrumlarıdır. —OH gerilme soğurması, hidrojen bağlarından dolayı çok geniş ve çok şiddetlidir. Soğurma 3300 cm^{-1} ($3,0\text{ }\mu\text{m}$) den başlar ve alifatik karbon-hidrojen soğurma bölgesine kadar uzanır. Karboksilli asitlerdeki OH bandının bu denli geniş olması, diğer OH bandlarını ve NH bandlarını örttüğü gibi, alifatik ve aromatik CH bandlarını da örter.

Karbonil soğurması $1700\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$ ($5,8 - 5,88\text{ }\mu\text{m}$) dolayında ve orta şiddette gözlenir. Konjugasyon varsa, bu soğurma düşük frekanslara ($1680 - 1700\text{ cm}^{-1}$; $5,9 - 5,95\text{ }\mu\text{m}$) kayar.

Karboksilli asitlerin IR spektrumunda parmakizi bölgesi C—O gerilme ve OH bükülme bandlarını içerir (Çizelge 14.2). OH n diğer bir bükülme titreşimi dimere ait olup, 925 cm^{-1} ($10,8\text{ }\mu\text{m}$) yakınında geniş bir band olarak gözlenir.

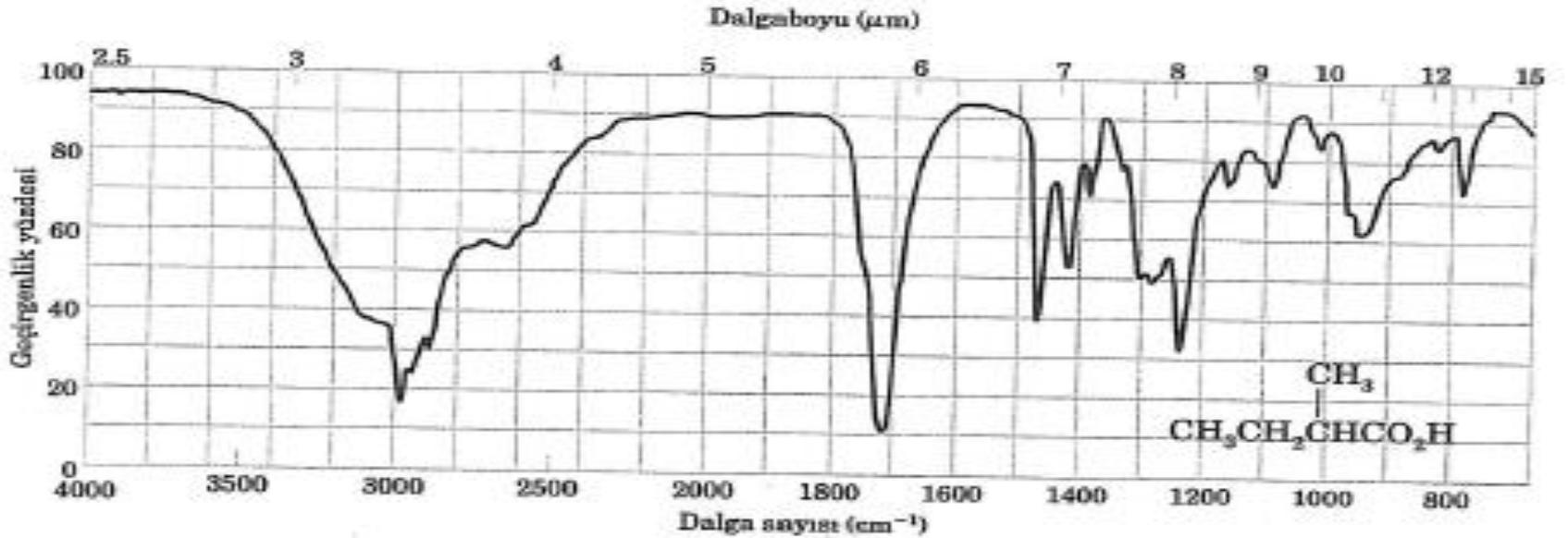
B. ^1H NMR Spektrumları

Karboksilli asitlerin asidik protonları uzak düşük alanda ($\delta 10\text{--}13$) bir singlet verirler.

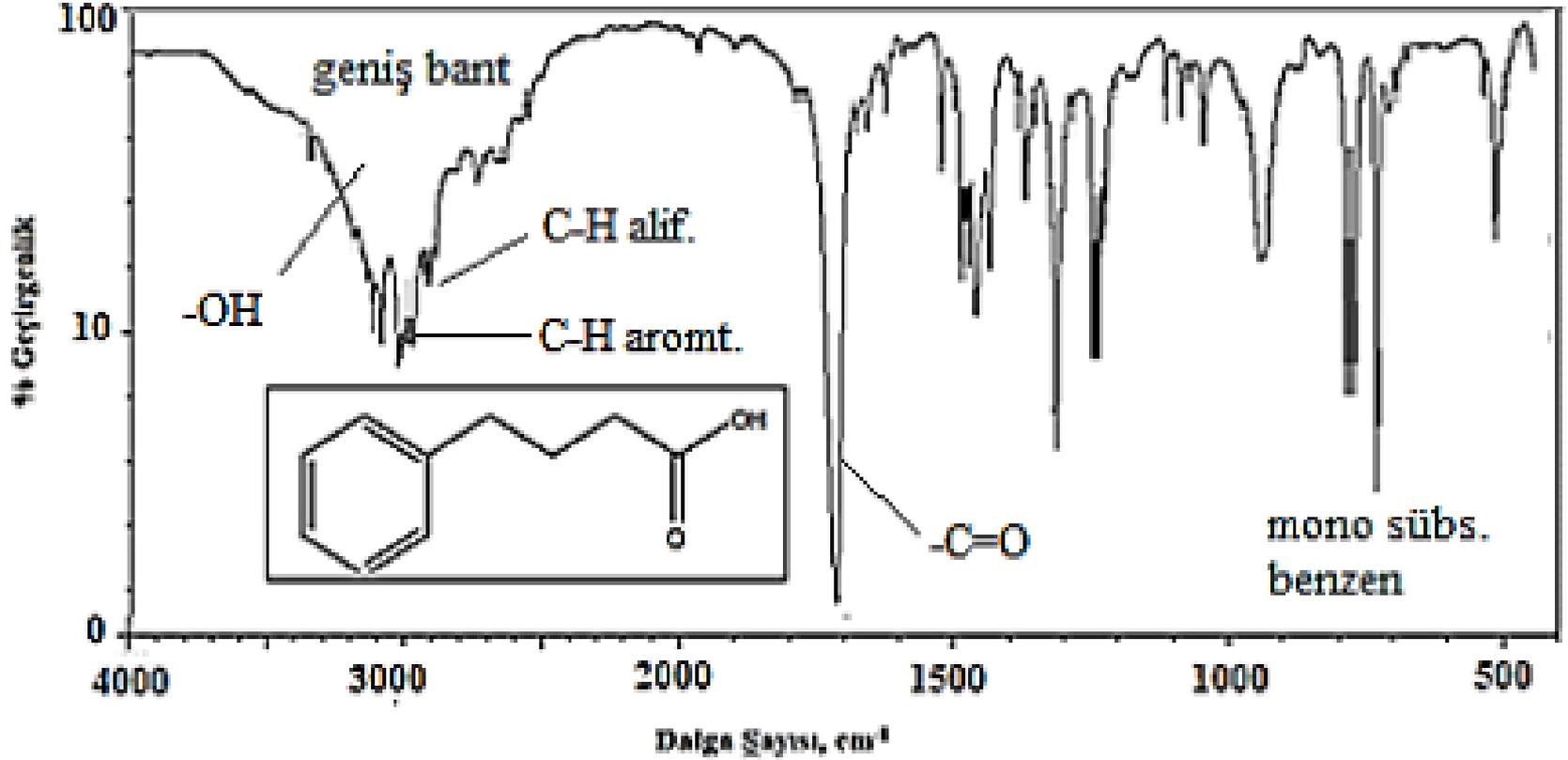
Alfa protonları C=O grubu tarafından çok az etkilenirler ve kısmen pozitifleşmiş karbonil karbonunun indüktif etkisi nedeniyle, göreceli düşük alana ($\delta 2,2$

Soğurma Bölgesi

Titreşim Tipi	cm^{-1}	μm
O—H gerilme	2860–3300	3.0–3.5
C=O gerilme	1700–1725	5.8–5.88
C—O gerilme	1210–1330	7.5–8.26
O—H bükülme	1300–1440	6.94–7.71
O—H bükülme (dimer)	~ 925	~ 10.8



Metilbutanoik asidin IR spektrumu.

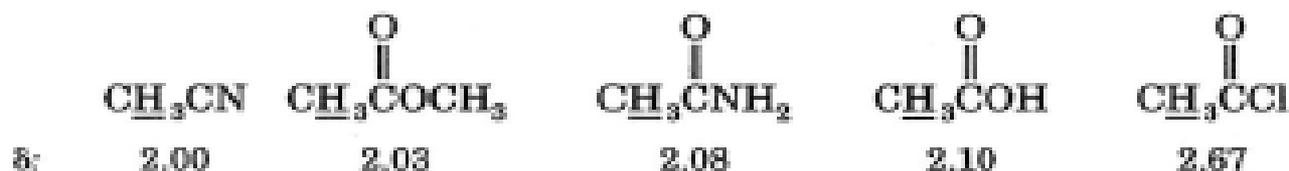


B. ¹H NMR Spektrumları

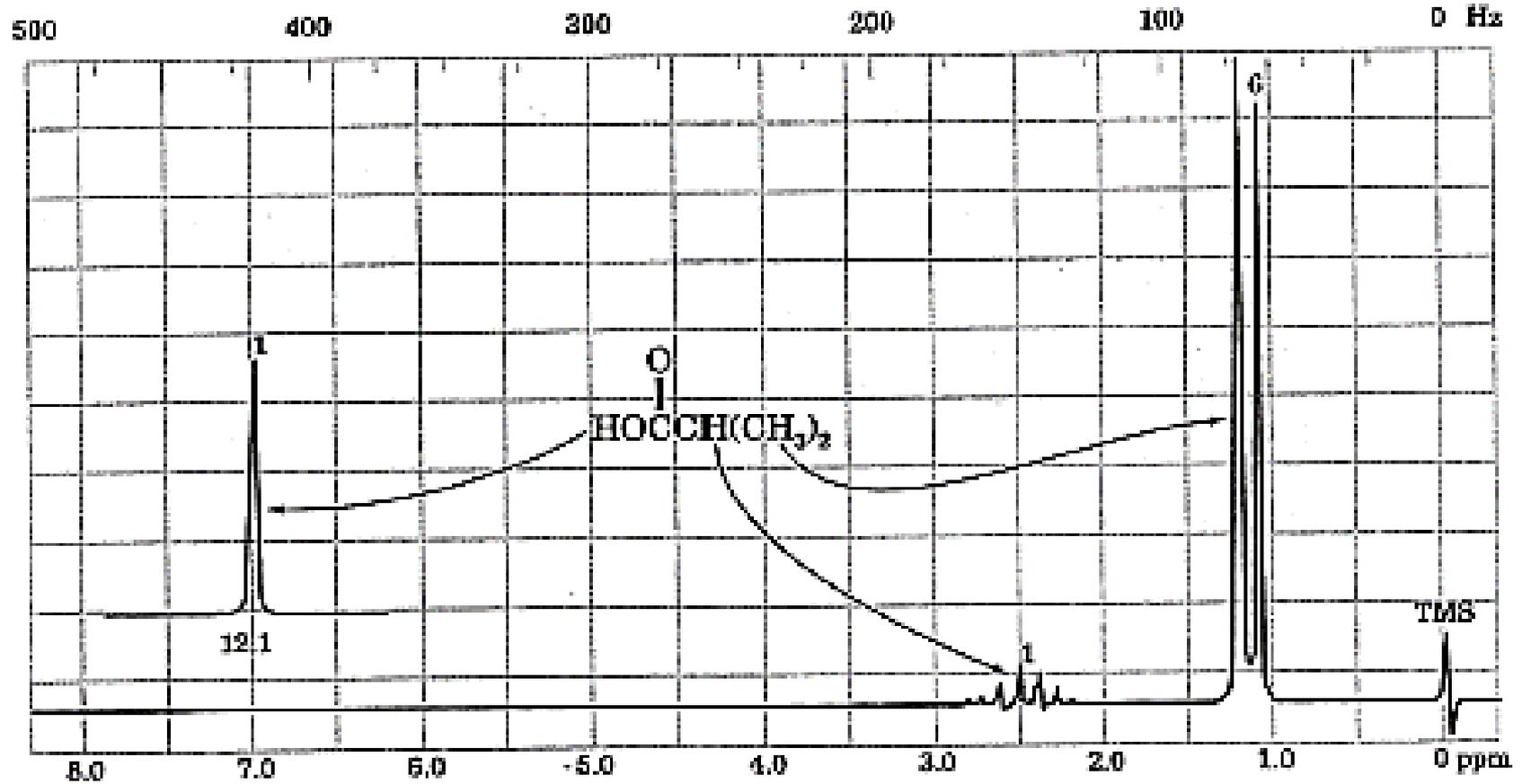
Karboksilli asit türevlerinin NMR spektrumları bu bileşiklerin işlevsel grupları ile ilgili çok az bilgi verir. Böyle bileşiklerin α -hidrojenine ait pikler, karbonil grubunun elektron çekici etkisi nedeniyle, normal alkan hidrojeninin piklerine göre bir miktar düşük alana kayar. Asit klorürlerin α -hidrojenleri, diğer asit türevlerinin hidrojenlerinden daha fazla kimyasal kaymaya uğrar. Bu kaymanın nedeni, komşu bağların elektron bulutlarını Cl atomunun (O ve N atomlarına göre) daha fazla çekebilmesidir.

Karboksilli asitlerin asidik protonları uzak düşük alanda (δ 10–13) bir singlet verirler.

Alfa protonları C=O grubu tarafından çok az etkilenirler ve kısmen pozitifleşmiş karbonil karbonunun indüktif etkisi nedeniyle, göreceli düşük alana (δ 2.2 kayar



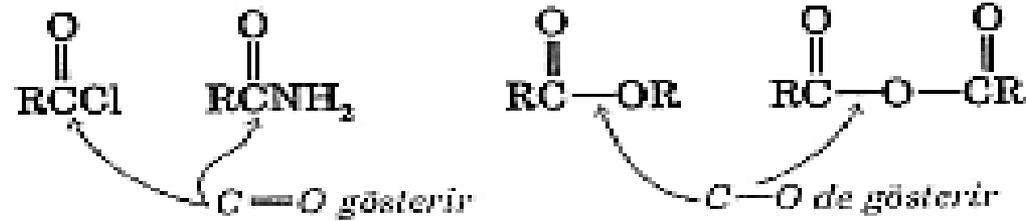
α hidrojenlerinin kimyasal kayması artar



2-Metilpropanoik asidin ^1H NMR spektrumu.

Karboksilik asit türevlerinin spektral özellikleri

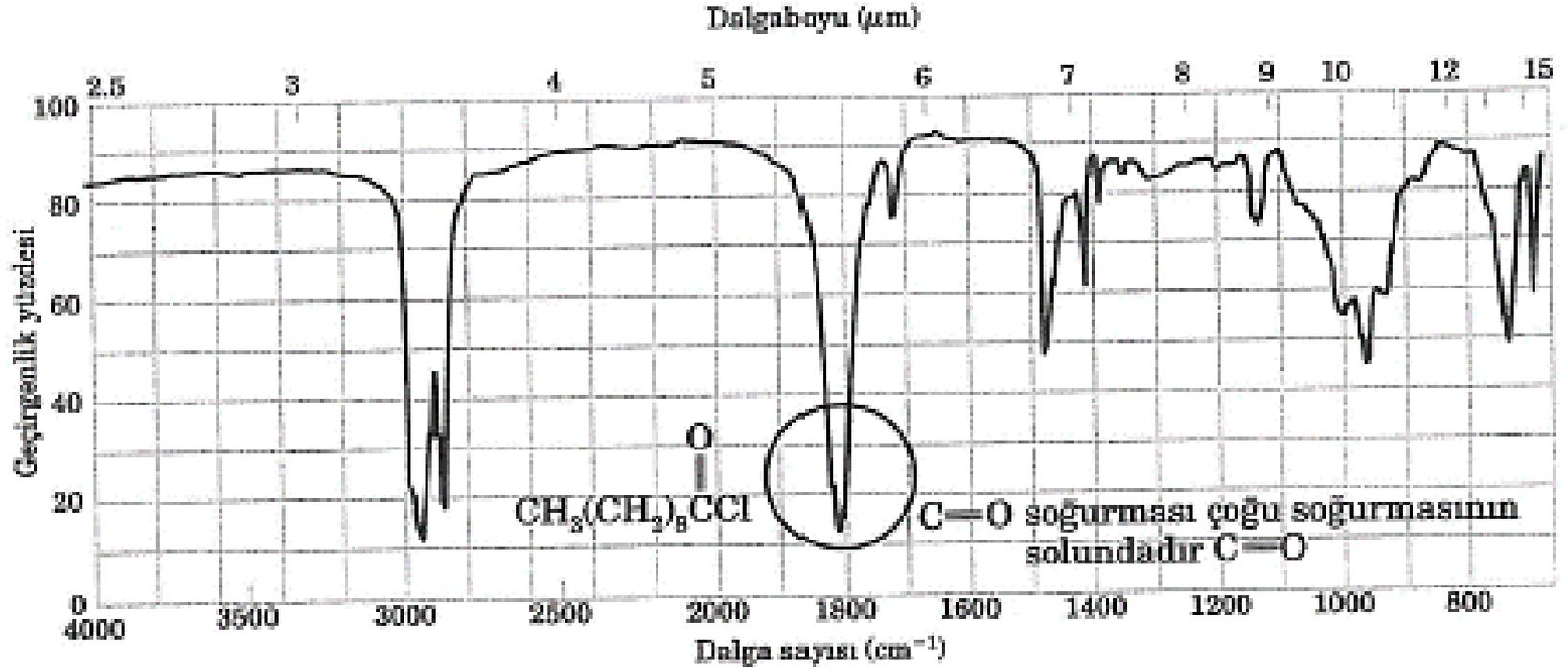
Karboksilli asit türevlerinin İR spektrumları, işlevsel grupların niteliği hakkında NMR spektrumlarından daha çok bilgi verir. Nitriller dışındaki bütün karboksilli asit türevlerinin İR spektrumlarının önemli ayırıcı özelliği, yaklaşık $1630-1840\text{ cm}^{-1}$ ($5.4-6\ \mu\text{m}$) aralığında görülen karbonil pikidir.



Sınıf	Yapı	Soğurma bölgesi	
		cm^{-1}	μm
asit klorürü	$\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{Cl}$	1785-1815	5.51-5.60
asit anhidriti	$\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{R}$	1740-1840 (genellikle iki pik)	5.45-5.75
ester	$\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{OR}$	1740	5.75
amit	$\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{NH}_2$	1630-1700	5.9-6.0

A. Asit Klorürleri

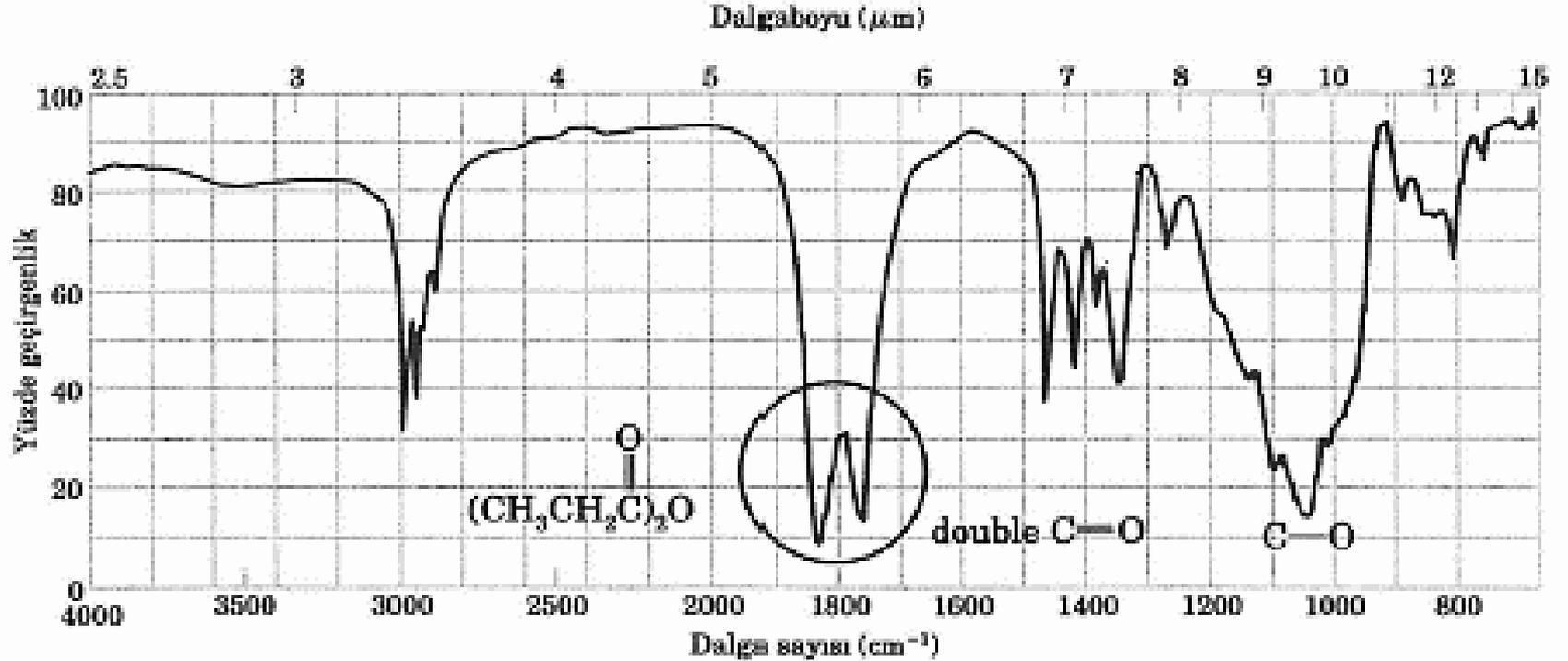
Asit klorürlerinin karbonil grubu, diğer asit türevlerinin karbonil gruplarından biraz daha yüksek frekansta soğurma verir. Bileşiğin "bu asit klorürüdür" dedirtecek başka bir ayırıcı niteliği yoktur. Şekil 15.2 de bir asit klorürünün İR spekt-rumu verilmiştir.



Dekanoil klorürün İR spektrumu.

B. Anhidritler

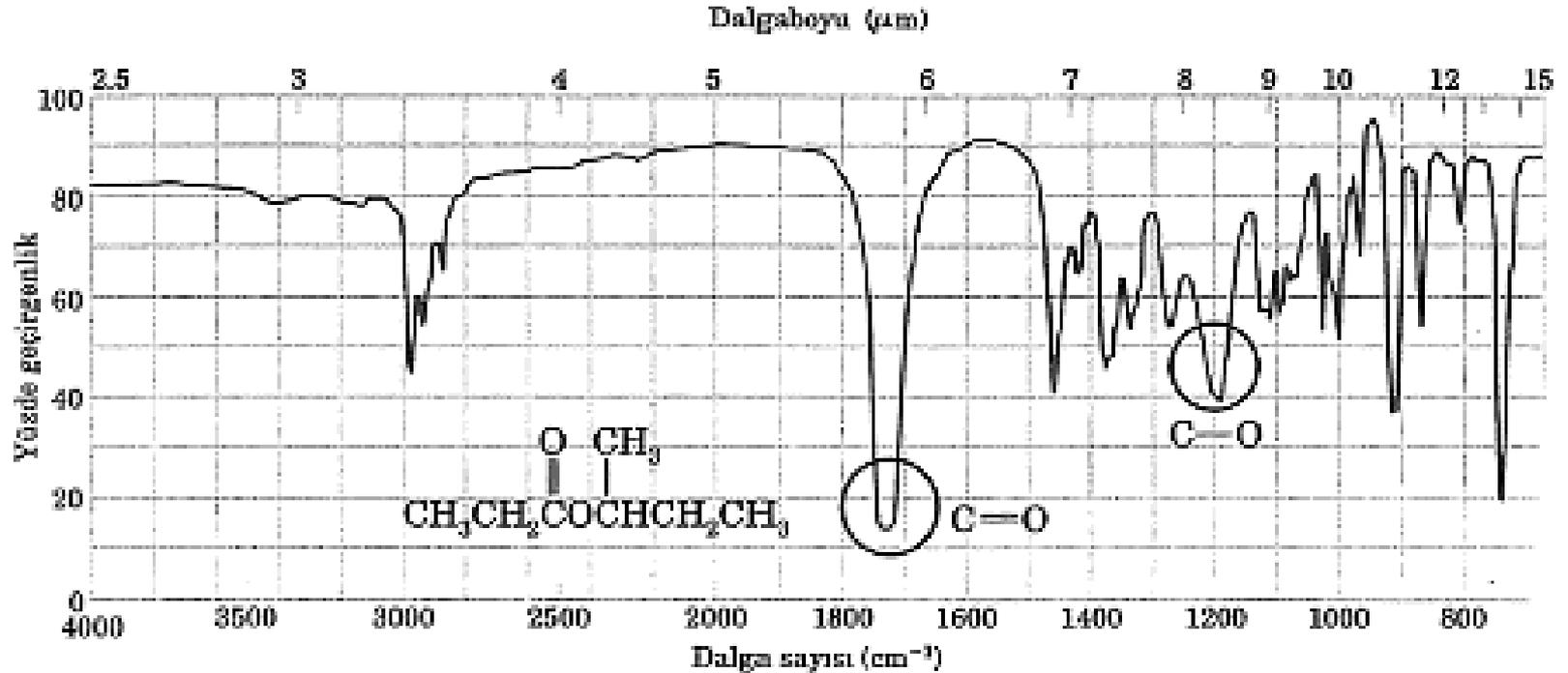
Bir karboksilli asit anhidriti İR spektrumunda genellikle çift karbonil piki (iki C=O nedeniyle) verir. Anhidritler ayrıca 1100 cm^{-1} (9 μm). dolayında C—O gerilme soğurmasına sahiptir. Şekil 15.3 de bir anhidritin İR spektrumu görülmektedir.



Propiyonik anhidritin İR spektrumu.

C. Esterler

Alifatik esterlerin karbonil grubu 1740 cm^{-1} ($5.75\ \mu\text{m}$) dolayında çıkar. Konjuge esterler (either α,β -doymamış esterler ve α -aril esterler dahil) biraz daha düşük frekansta, 1725 cm^{-1} ($5.8\ \mu\text{m}$) dolayında soğurma verir. Esterlerin C—O gerilme soğurması ise parmak izi bölgesindedir. Şekil 15.4 de bir esterin İR spektrumu görülmektedir.

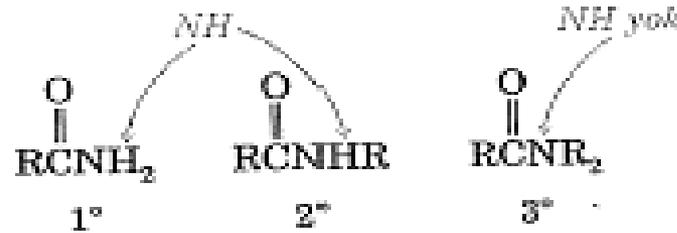


sec-Butil propanoatın İR spektrumu.

D. Amitler

Bir amit karbonilinin soğurma bölgesi, moleküller arasındaki hidrojen bağlarının çokluğuna bağlı olarak değişir. Amidin, en fazla hidrojen bağı taşıdığı sıvı durumdaki karbonil pikine amit I bandı denir ve 1650 cm^{-1} ($6.0\ \mu\text{m}$) dolayında çıkar (Şekil 15.5 deki $\text{C}=\text{O}$ piki.) Amit örneği, hidrojen bağı yapamayan çözücü ile seyreltilirse, hidrojen bağının sayısı azalır ve $\text{C}=\text{O}$ piki daha yüksek frekansa kayar (1700 cm^{-1} ; $5.88\ \mu\text{m}$).

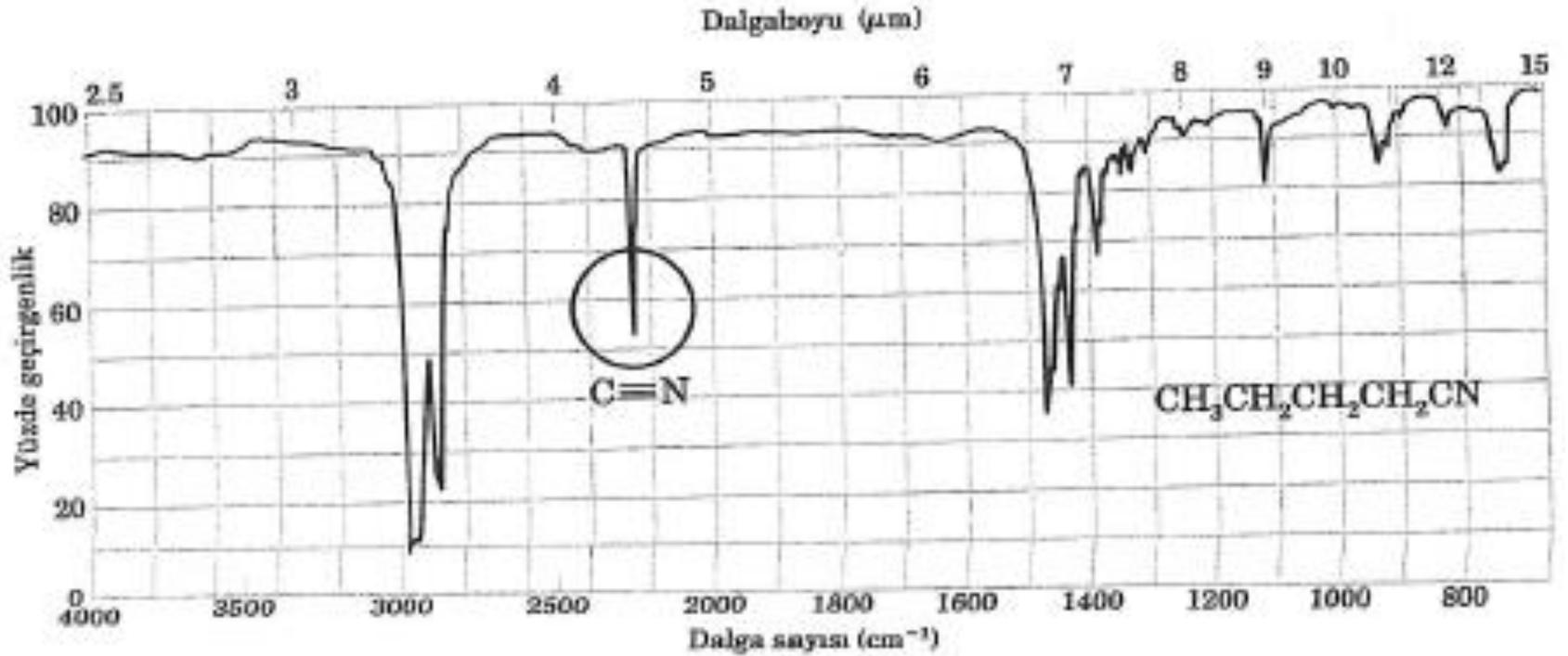
Amit II bandı, $\text{C}=\text{O}$ bandının hemen sağında, $1515\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ ($6.0\text{--}6.6\ \mu\text{m}$), arasında görülür. Bu soğurma NH bükülmesinden ileri gelir. Bu nedenle, disübsitüe ya da üçüncül amitler amit II bandını vermezler.



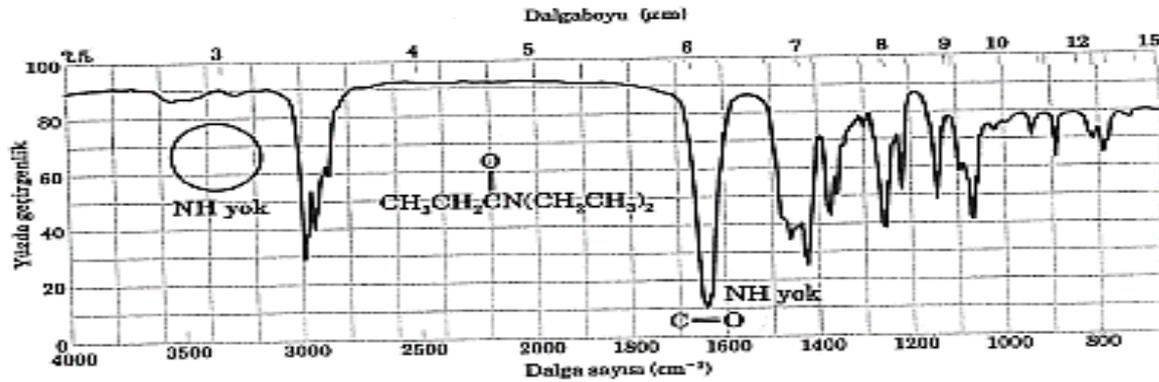
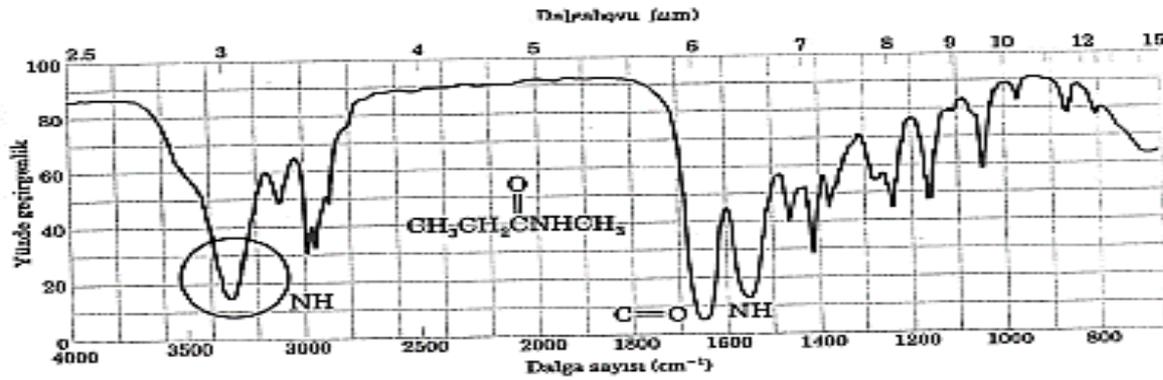
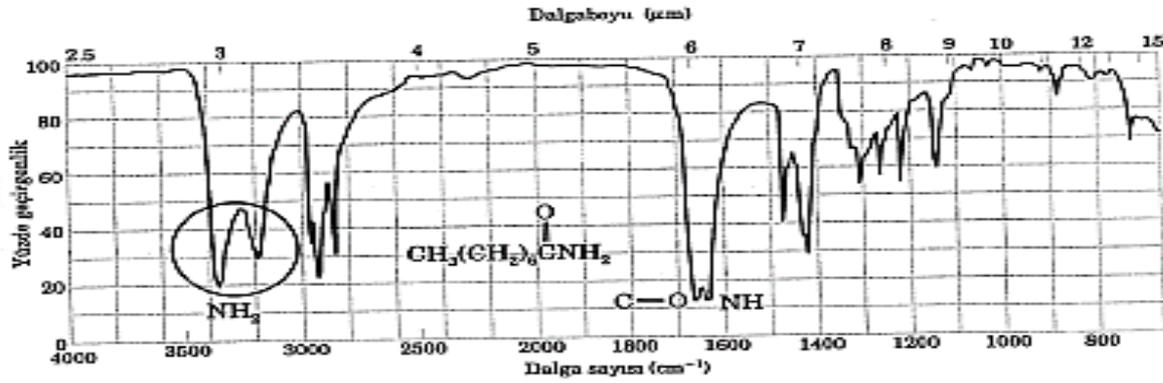
Amidlerin NH gerilme titreşimleri alifatik CH soğurma bölgesinin solunda $3125\text{--}3570\text{ cm}^{-1}$ ($2.8\text{--}3.2\ \mu\text{m}$) arasında soğurma verir. (Burası aynı zamanda amin NH ve OH soğurma bölgesidir). Birincil amitler (RCNH_2) bu bölgede ikili pik ve ikincil amitler (RCNHR) (yalnız bir NH bandı) tekli pik verirler. Üçüncül amitlerin (RCNR_2) NH grubu olmadığından bu bölgede hiçbir pik görülmez. Her üç amide örnek Şekil 15.5 de verilmiştir. Bu üç bileşiğin NH gerilme ve bükülme soğurmalarını karşılaştırınız..

E. Nitriller

$C\equiv N$ soğurması İR spektrumunun üçlü bağ bölgesinde olup ($2200-2300\text{ cm}^{-1}$; $4.3-4.5\ \mu\text{m}$) orta ya da zayıf şiddettedir (Şekil 15.6).

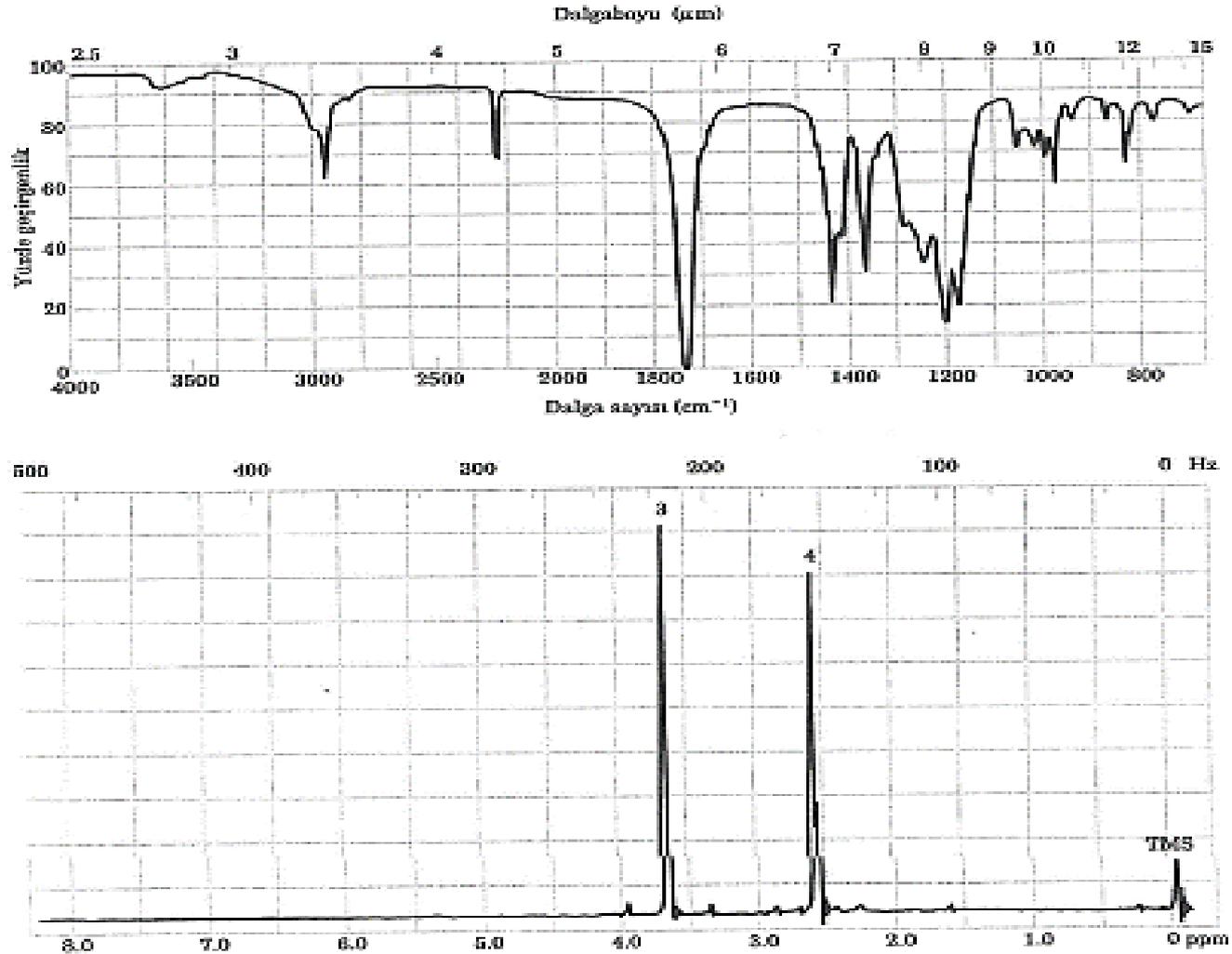


Şekil 15.6 Pentannitrilin İR spektrumu.

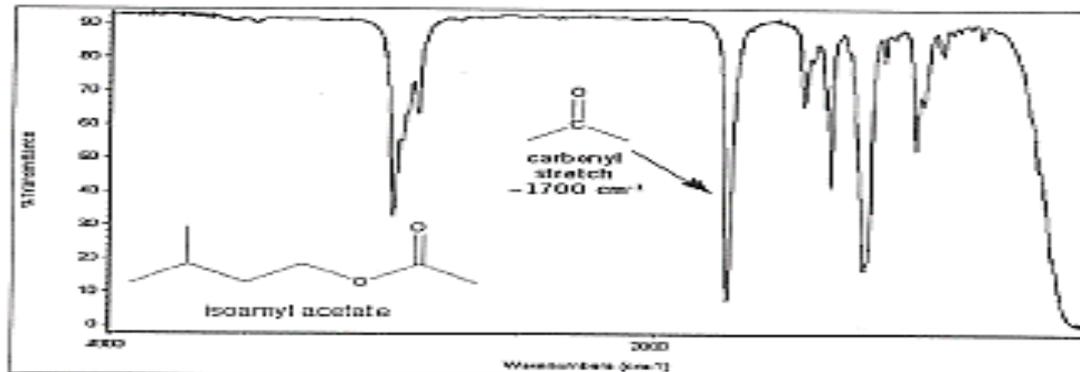
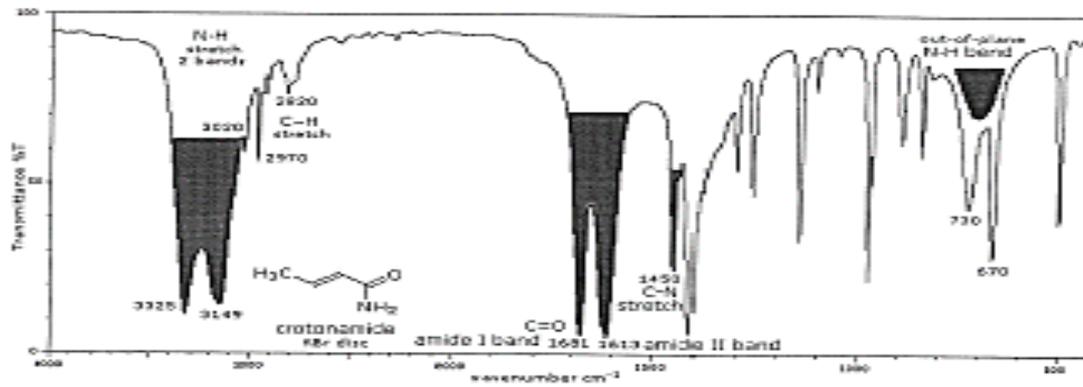
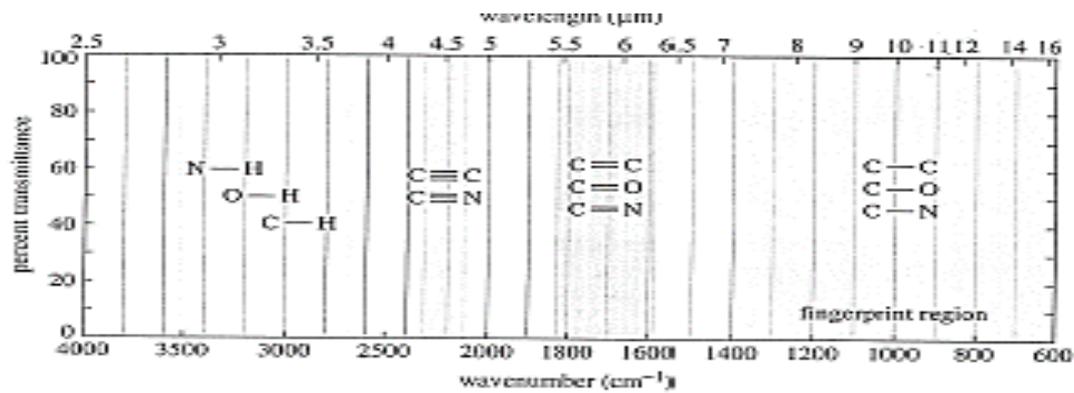


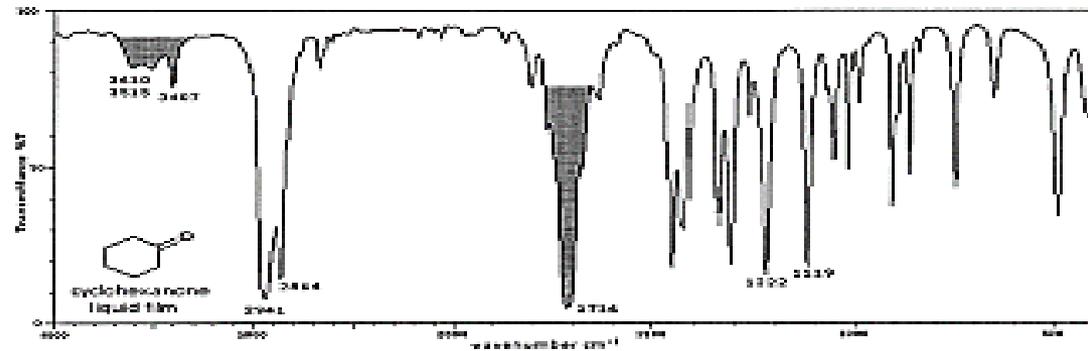
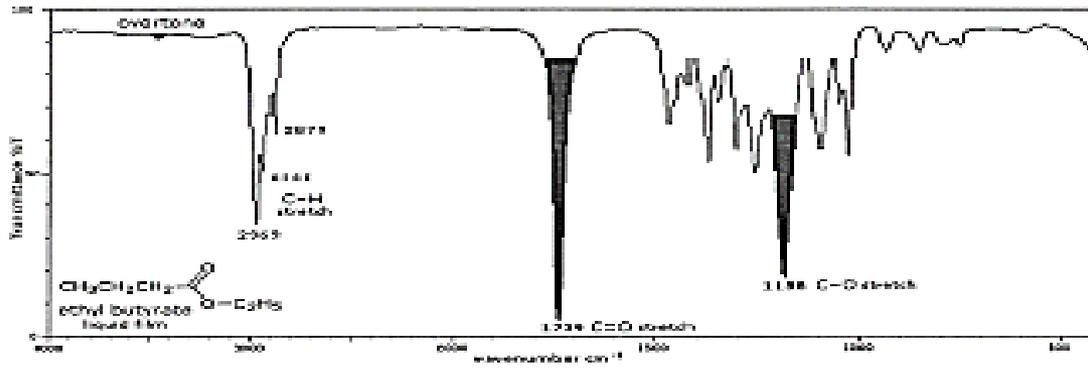
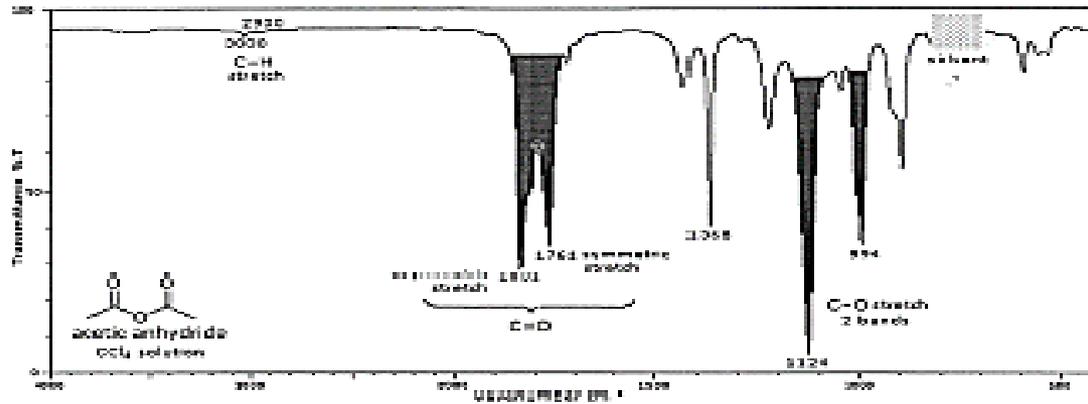
1° amit (üstte), 2° amit (ortada) ve 3° amidin (altta) İR spektrumu.

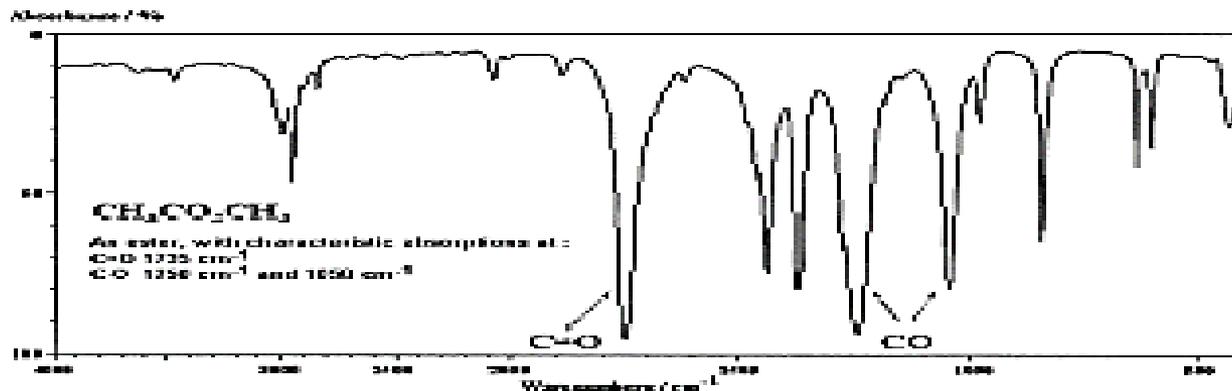
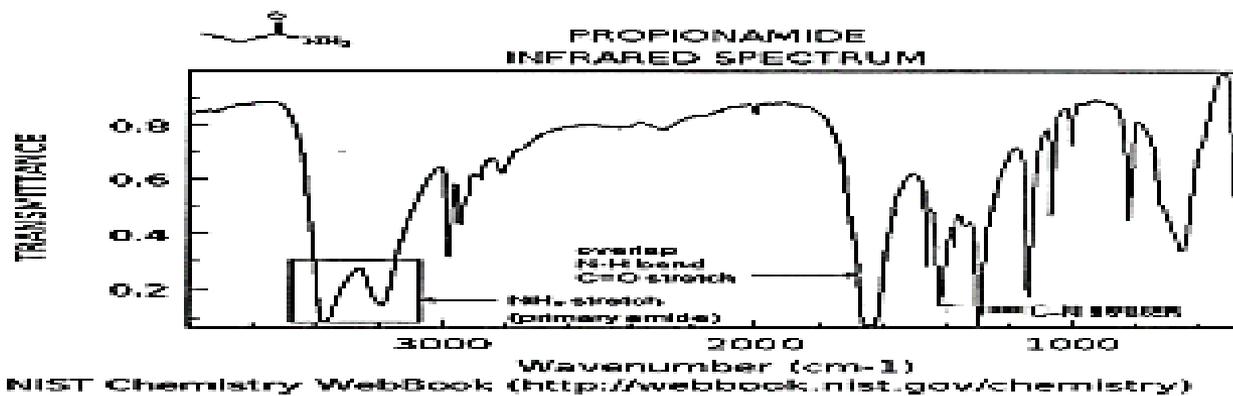
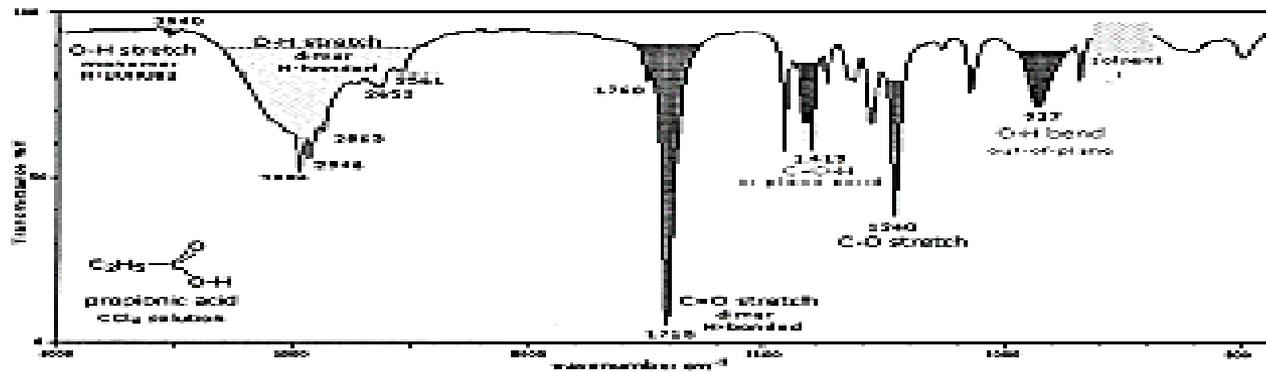
Bilinmeyen bir bileşimin molekül formülü $C_6H_7O_2N$ dir. 1H NMR ve IR spektrumları Şekil 4. de görülen bu bileşimin yapısal formülünü bulunuz.

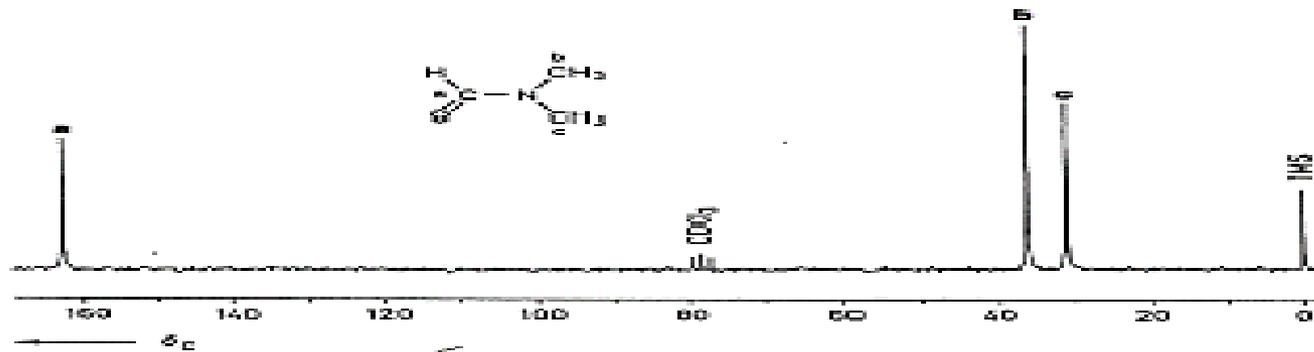
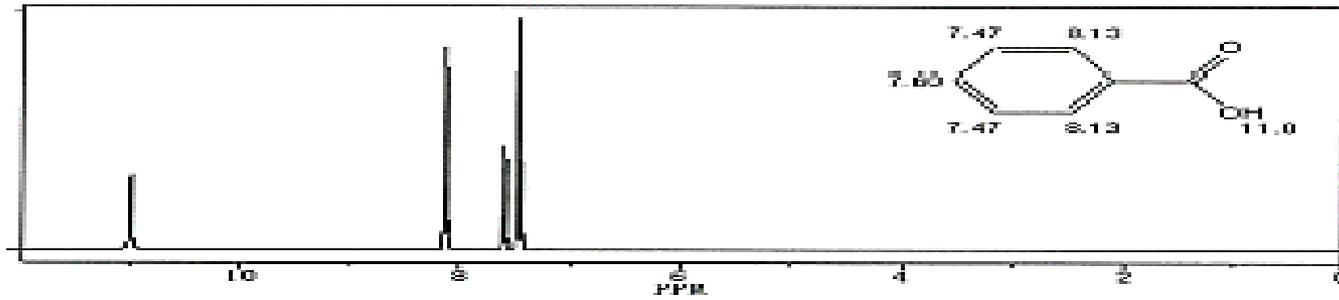
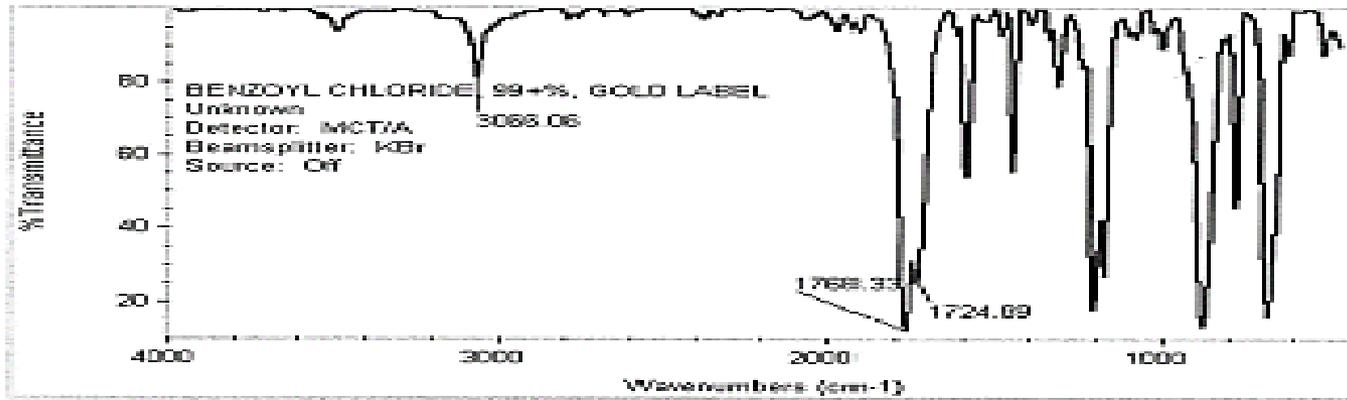


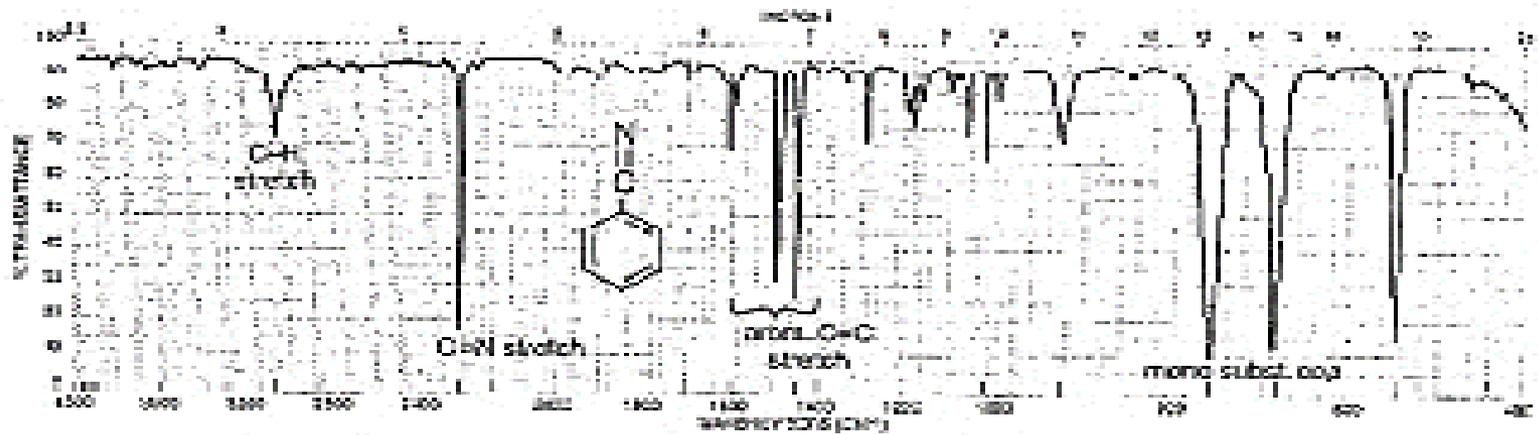
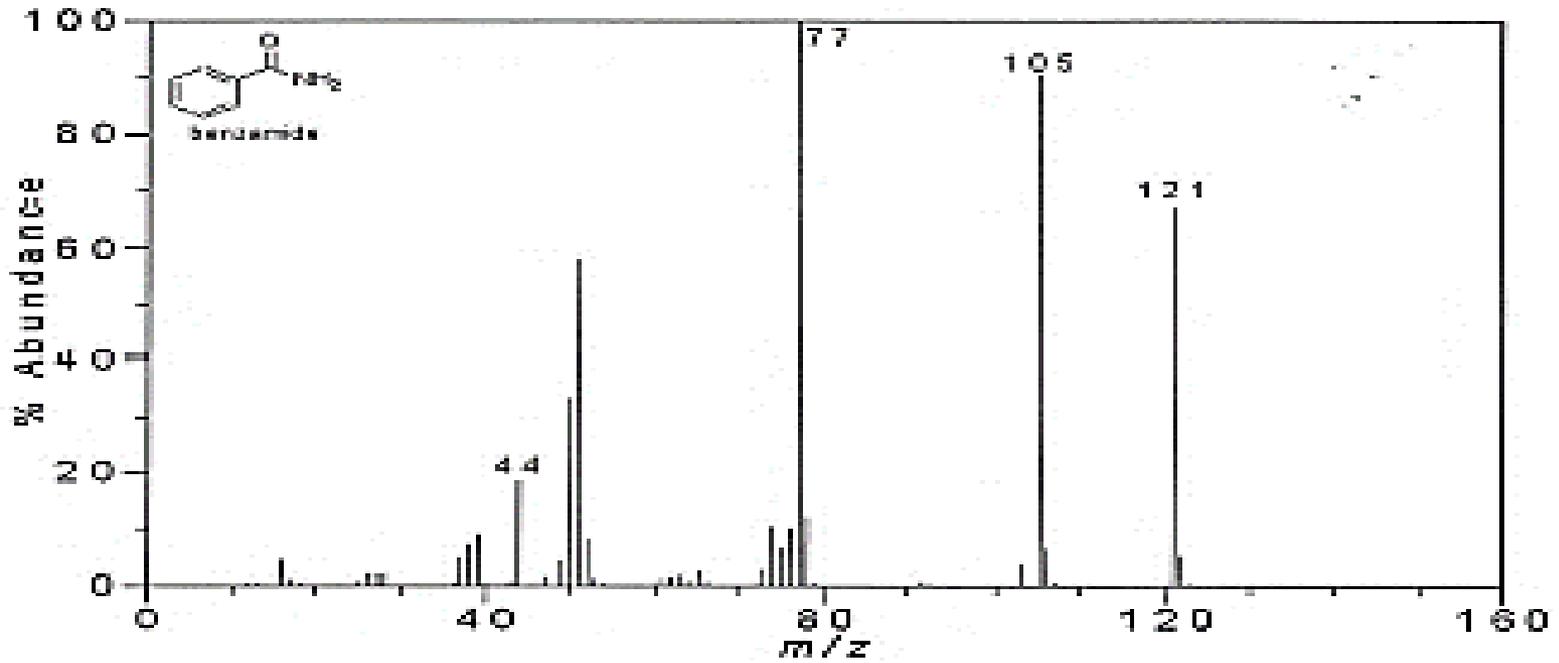
Şekil 4. Anıştırma 15.2 ile ilgili spektrumlar







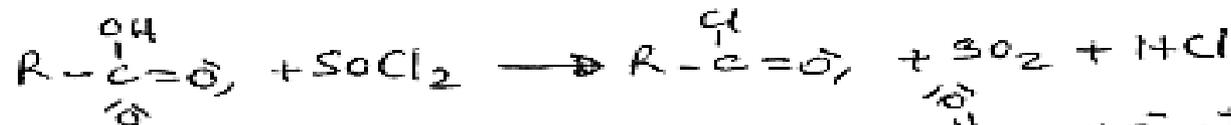




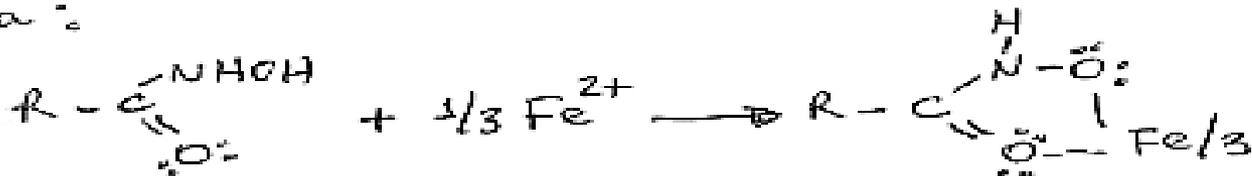
• TANINLAMA : TEŞHİS

A. Karboksilli asitler için hidroksamat testi

Bunlar önce asit klorürleri veya karboksilli asit esterlerine çevrilerek, hidroksilaminle hidroksamik aside çevilir. Böylece hidroksamik asitlerin Fe^{3+} iyonu ile verdiği kompleksler yordamı ile tanınır. Ancak bu yapılmadan önce maddenin asit klorürü, anhidridi veya karboksilli asit esteri olmadığı şüphelenmiş olmalıdır. Ayrıca hidroksamik asitlerden başka pek çok sınıf $FeCl_3$ ile renkli ürünler verdiği için maddenin kendisi de önceden $FeCl_3$ ile denenmelidir.



veya:

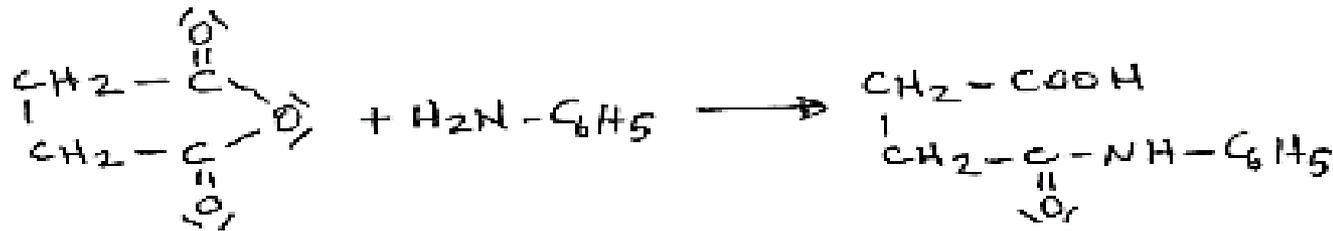


B. Dikarboksilli Asitler

1. Dikarboksilli asitlerin küçük moleküllü olanları karbonlu olanlar ısıtılınca bir halkalı anhidrit verir. Asidin ve anhidridin erime noktaları farkından durum tespit edilebilir.

2. Alifatik dikarboksilli asit anhidritleri için anilik asit testi :

Dibazik asitlerin anhidritleri (bithessa sıvı anhidritleri) dolayısıyla dibazik asitlerin kendilerini taşıyıcı için Sneydli bir reaktan da anilin (veya p-toluidinle) olan reaksiyondur. Örneğin, süksinik anhidrit ve anilin bu reaksiyon da süksin-onilik asit verir :



E. Asit halojenürleri

İ. Amide dönüştürme :

Asit halojenürleri benzilamin veya anilin gibi büyükçe moleküllü bir amine etkileyerek soğuk suda pek az gözlenen süstitüe amidleri verir.



İİ. Hidroksamik aside dönüştürme

Asit halojenürleri, hidroksilaminle hidroksamik aside çevrilerek FeCl_3 ile tanınır. Karbonik, karbamik. ve sülfonik asitlerin esterleri bu testi vermez.

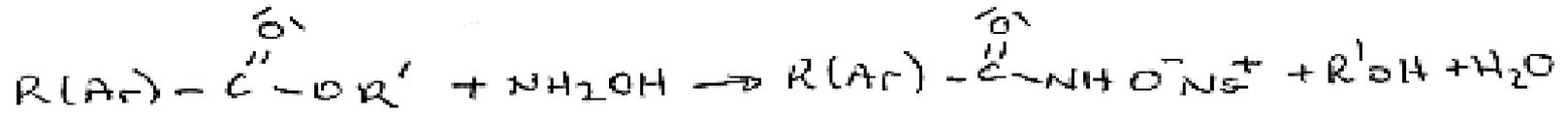


G. Karboksilli asitlerin anhidritleri

Karboksilli asitlerin anhidritleri hidroksilaminle hidroksamik aside çevrilerek FeCl_3 ile tanınır.

Ç. Karboksilli Asitlerin Esterleri ve Laktonları

i) Esterler de hidrokülamimle hidrokülamik aside çevire-
rek asidin alkali tuzuna çevirebilir:



Asitlendirmekte acıya gılan hidrokülamik asit daha önceki
ait bölümlerde belirtildiği gibi, FeCl₃ ile tanınır. İÇ ester
olarak kabul edilen laktonlarda aynı şekilde tanınır.
Deney sonucunda, az veya çok bir pembe renk oluşumu
pozitif sonuç sayılır.

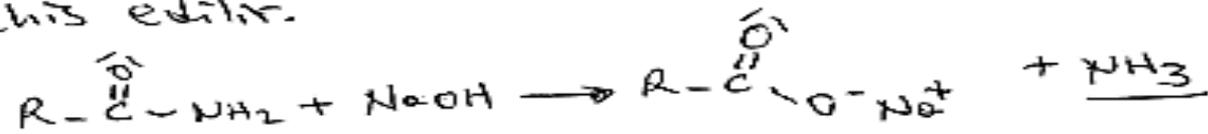
ii) Esterlerin hidrolizi

1 ml nümune 8 ml %25'lik NaOH çözeltisi ile bir balona
konur ve 20-25 dakika geniş saputucuda kaynatılır. Daha
sonra balona yatay saputucu takılarak 1 ml destilat top-
lanıncaya kadar damıtılır ve destilat K₂CO₃ doyurulur.
Ayrılan alkol teşhis edilir. Balonda kalan organik fosfor-
tik asit ile asitlendirilerek, karboksilli asit ayrılır.

D. Amitler

İ. Sübstitüe olmamış amitler:

Sübstitüe olmamış amitler, baz ile hidrolizlendiğinde alkali tuzu yanında amonyak açığa çıkar, bu da kolayca teşhis edilir.



NH_3 , bakır iyonları ile teşhis edilir (mavi renkli kompleks oluşur).

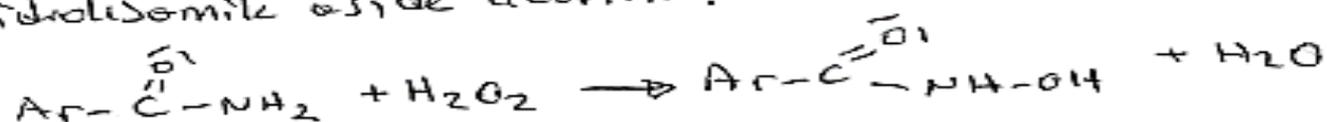
İİ. Hidroksamat testi (daha çok alifatik amitler için)

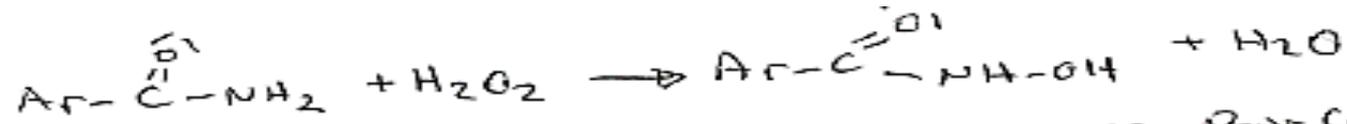


0,5'lik FeCl_3 çözeltisi ile kırmızıdan -menekseye değişen bir renk pozitif sonuç sayılır.

İİİ. Alifatik amitlerin aromatik amitlerden farklıdırılması

Aromatik amitlerin birçoğu H_2O_2 tarafından dopruden hidroksamik aside çevilir:

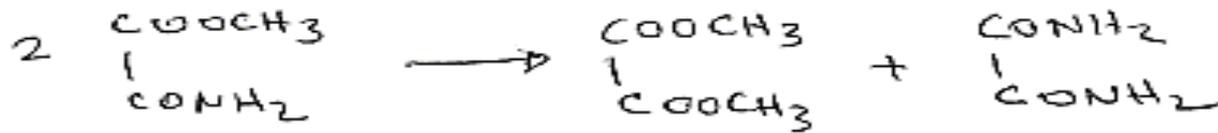




Alifatik amitler bu reaksiyonu vermez. Bir çok alifatik amitler suya veya alkolü çözüldükte hidrolizlanarak, hidroksamik aside çevrilir. Aromatik amitler ise bu reaksiyonu zor verir.

İV. Alifatik ve aromatik amitlerin dimetil oksalotile farklılaşdırılması.

Alifatik karboksilli asitlerin amitleri dimetil oksalotile karıştırılıp 130-160 °C'ye kadar ısıtılırsa oksalimid teşekkül eder. Aromatik amitler bu reaksiyonu vermez.

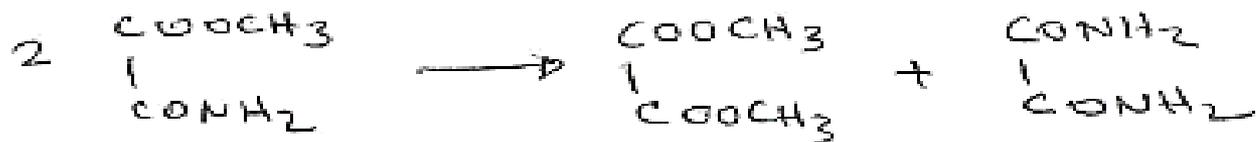


Gözlem: Eğer amit varsa, koyu kırmızıdan açık pembeğe kadar değişen bir renk gözlenir.

Alifatik amitler bu reaksiyonu vermez. Bir çok alifatik amitler suya veya alkollü çözüldüklerinde hidrolizlanmaz, hidroksamik aside çevrilir. Aromatik amitler ise bu reaksiyonu zor verir.

İv. Alifatik ve aromatik amitlerin dimetil oksalotile farklılaşdırılması.

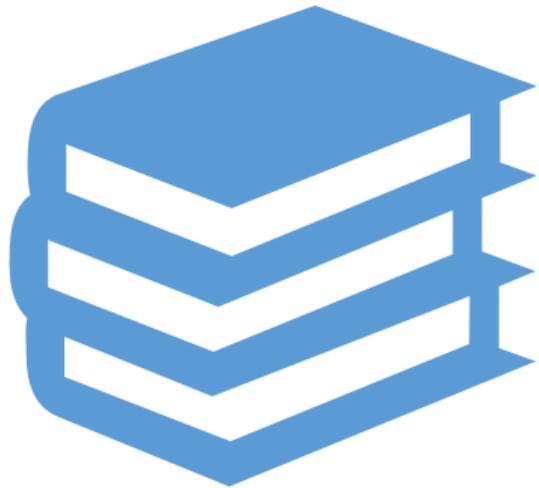
Alifatik karboksilli asitlerin amitleri dimetil oksalotile ile karıştırılıp 130-160 °C'ye kadar ısıtılırsa oksalimid teşekkül eder. Aromatik amitler bu reaksiyonu vermez.



Gözlem: Eğer amit varsa, koyu kırmızıdan açık pembeğe kadar değişen bir renk gözlenir.

V. Sübstütüe amittler :

Bütün Sübstütüe amittleri teshize yarayan özel bir test yoktur. Yöntemlerin çoğu, önce amidin hidrolizini, sonra da hidroliz ürünü olan aminin analizine dayanır. Küçük molekül kütlesi N-alkilamittler %10'luk NaOH çözeltisi ile hidroliz edilir; hidroliz sonucu oluşan amin, destillenerek aminlerin teshizi yapılır.



• BÖLÜM SONU