

BURADA ÖZET BİLGİ VERİLMİŞTİR. DAHA AYRINTILI BİLGİ İÇİN VERİLEN KAYNAK KİTAPLARA BAKINIZ.



KAYNAKLAR

- 1) P. Volhardt, N. Schore; Organic Chemistry-Structure and Function, Sixth Edition.
- 2) H. Hart, L. E. Craine, D. J. Hart, C. M. Hadad; Organik Kimya 12. Baskıdan Çeviri. (Çeviri Editörleri : Tahsin Uyar, Recai İnam)
- 3) R. C. Atkins, F.A. Carey; Organik Kimya- Kısa ve Öz, Üçüncü baskı. (Çeviri Editörleri : Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım)
- 4) C. Tüzün, Organik Kimya 7. Baskı



4. AROMATİK BİLEŞİKLER

4.1 Benzenin Yapısı

4.2 Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

4.3 Benzenin Rezonans Enerjisi

4.4 Aromatik Elektrofilik Yerdeğiştirme

4.4.1 Halojenleme

4.4.2 Nitrolama

4.4.3 Sülfolama

4.4.4 Alkilleme ve Açilleme

4.5 Etkinleştirici ve Etkinlik Azaltıcı Sübstitüentler

4.6 Orto, Para- ve Meta- Yönlendirici Gruplar

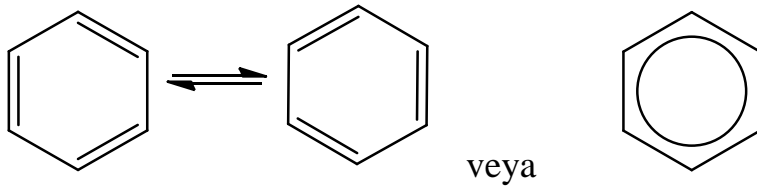
4.7 Çok Halkalı Aromatik Bileşikler

4.8 Heterohalkalı Aromatik Bileşikler

Aromatik bileşiklerin kimyasal özellikleri alkenler ve alkinler gibi doymamış alifatik bileşiklerden oldukça farklıdır. En basit aromatik hidrokarbon benzendir. Benzen, doymamış molekül formülüne karşın, doymamış bileşikler gibi davranmaz.

4.1 Benzenin Yapısı

Benzenin yapısının nasıl olduğu uzun süre anlaşılamamıştır. Kekule ilk kez benzenin yapısı için uygun bir öneride bulundu. Bu öneride altı karbon atomunun altılı bir halka oluşturduğunu ve bu karbonların her birine bir hidrojenin bağlı olduğunu belirtti.



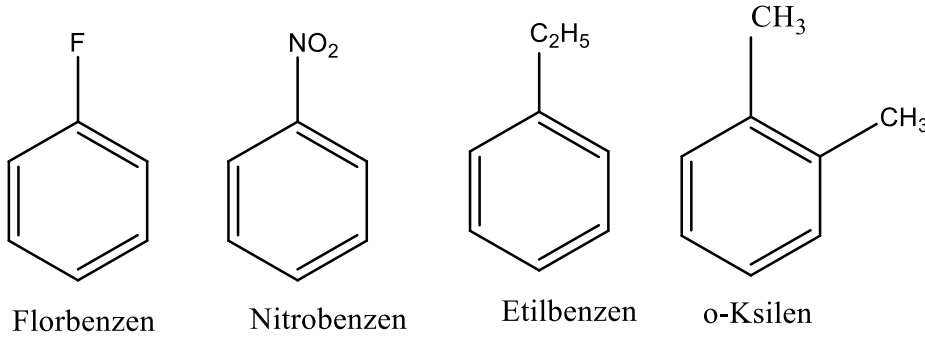
Benzendeki her bir karbon atomu diğer üç atoma bağlıdır (iki karbon ve bir hidrojen). Bu yüzden etilende olduğu gibi, tüm karbonlar sp^2 melezleşmesi

yapmıştır. Bu karbonların iki sp^2 orbitali komşu karbonların aynı orbitalleri ile altıgenin sigma bağlarını, üçüncü sp^2 orbitali ise hidrojenin 1s orbitali ile C-H sigma bağını oluşturur. Dördüncü değerlik elektronunu bulunduran p-orbitali, her bir karbonun üç sp^2 melez orbital düzlemine diktir.

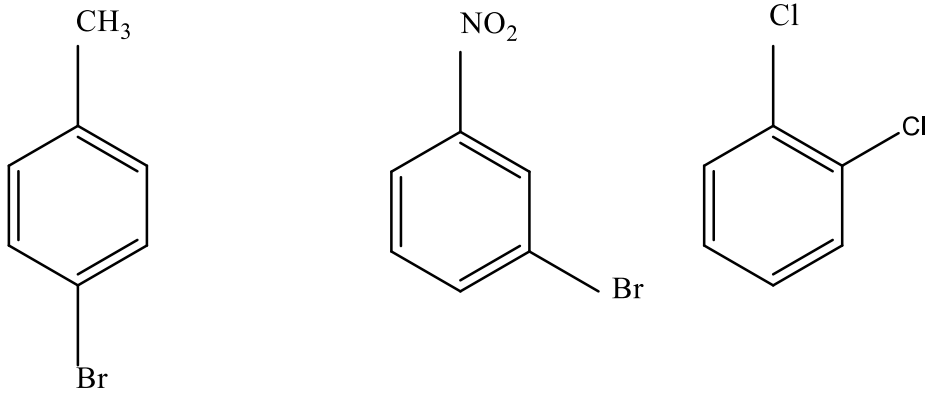
4.2 Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

Aromatik hidrokarbonlara **arenler** denir.

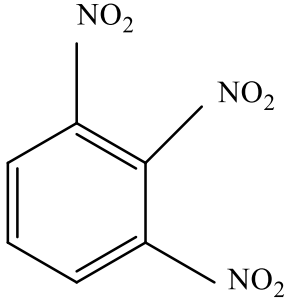
Benzen türevlerinin IUPAC ve özel adlandırılmasında fonksiyonlu gruplar önceliklidir, ancak çoğu süstitüenttir; alkilbenzen, halobenzen, nitrobenzen gibi.



İki süstitüent varlığında üç izomer olasıdır. Bu süstitüentlerin konumlarını belirtmek için orto-, meta-, para- (kısaltılmış şekli; o-, m-, p-) önekleri kullanılır. X süstitüentinin 1 nolu karbona bağlı olduğu durumda; komşu 2 ve 6 nolu karbonlara bağlı gruplar orto-, 3 ve 5 nolu karbonlara bağlı gruplar meta-, 4 nolu karbona bağlı grup ise para- dır.

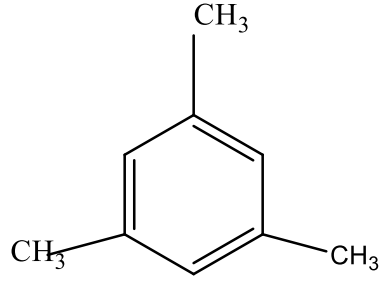


p-Bromtoluen m-Bromnitrobenzen o-diklorbenzen

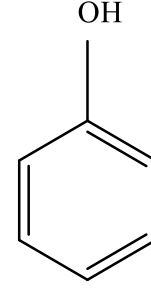


1,2,3-Trinitrobenzen

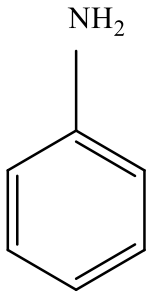
Mesitilen



1,3,5-Trinitrobenzen

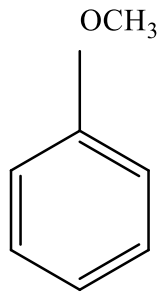


Fenol



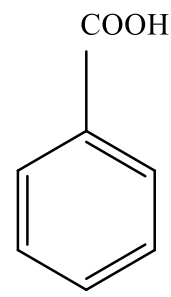
Benzenamin

Anilin



Metoksibenzen

Anisol



Benzenkarboksilik asit

Benzoik asit

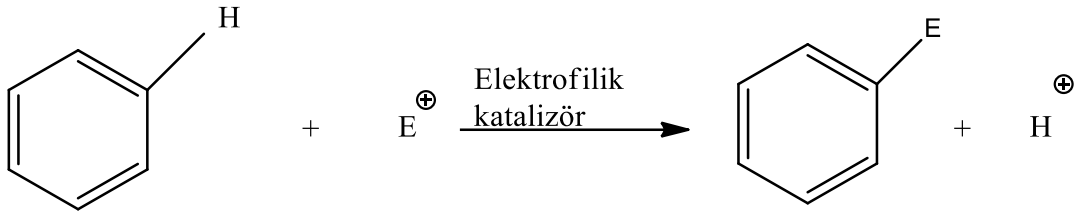
4.3 Benzenin Rezonans Enerjisi

Benzenin rezonans enerjisi 36 kcal/mol dür ve bu enerji miktarı önemlidir. Benzen ve diğer aromatik bileşikler, genellikle aromatik yapılarını ve rezonans enerjilerini koruyacak şekilde tepkimeye girerler.

4.4 AROMATİK ELEKTROFİLİK YERDEĞİŞTİRME

Aromatik bileşiklerin en yaygın tepkimeleri, halkadaki bir hidrojenin diğer bir atom ya da grupla yer değiştirmesini içerir.

Genel olarak reaksiyon :

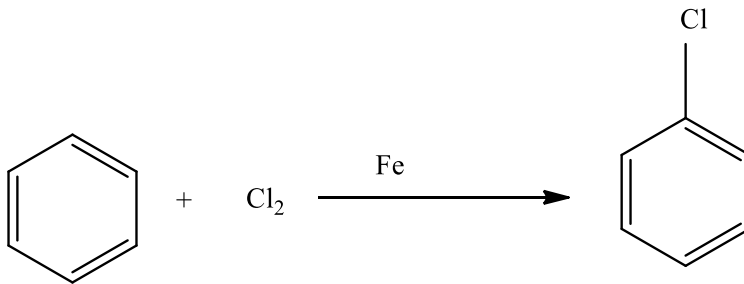
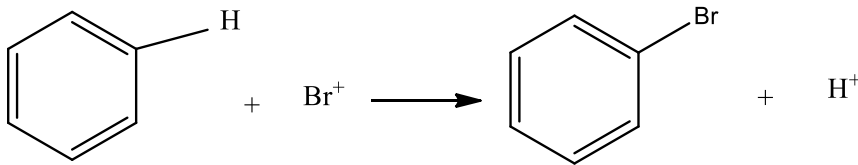
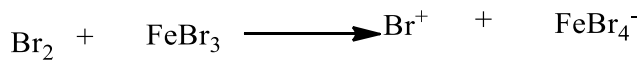


E^+ = Elektrofil; Cl_2 , Br_2 , RX ($X= Cl, Br$), HNO_3 , H_2SO_4 vb.

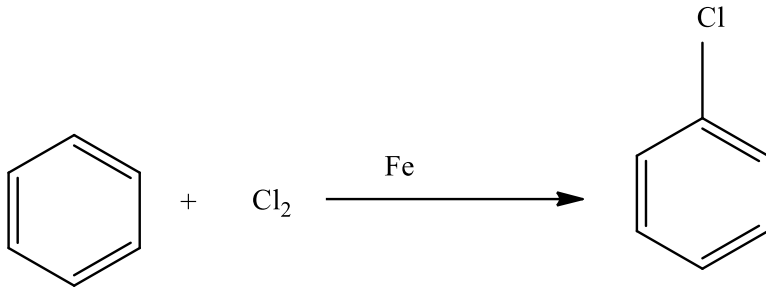
4.4.1 Halojenleme

Klor ya da bromun aromatik halkaya bağlanması katalizör olarak ilgili demir halojenür kullanıldığında (yani $Cl_2 + FeCl_3$ veya $Br_2 + FeBr_3$) kolayca gerçekleşir.

Örneğin;

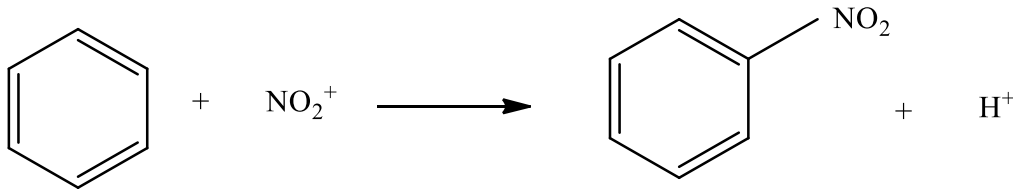
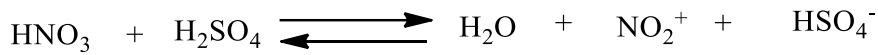


Fe tozu veya AlCl_3 de katalizör olarak kullanılabilir.

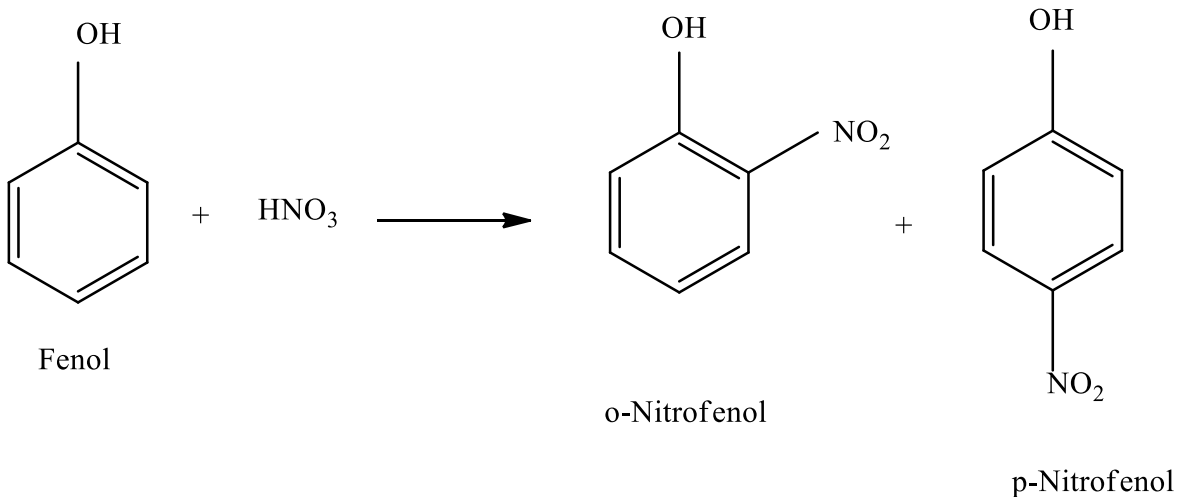


4.4.2 Nitrolama

Aromatik nitrolama tepkimelerinde katalizör olarak kullanılan sülfürik asit, nitrik asidi protonlayarak su çıkmasına neden olur ve pozitif yüklü azot atomu içeren nitronyum iyonu oluşur. Nitronyum iyonu kuvvetli bir elektrofil olup, daha sonra aromatik halkaya saldırır.

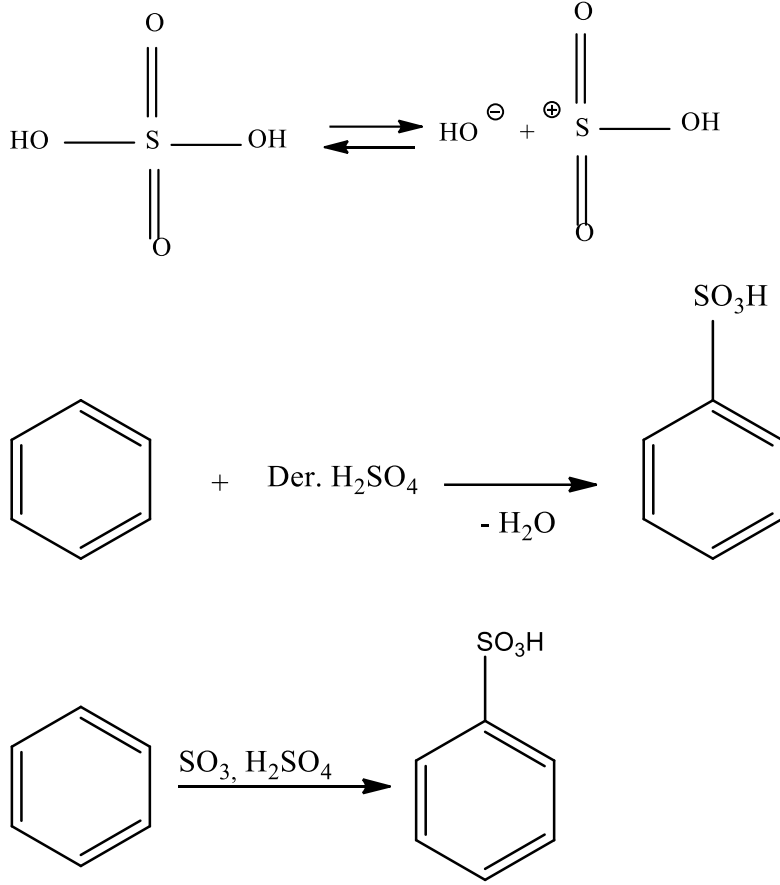


Nitrik asit yalnız başına fenol, anilin gibi etkin bileşiklerin nitrolanmasında kullanılabilir.



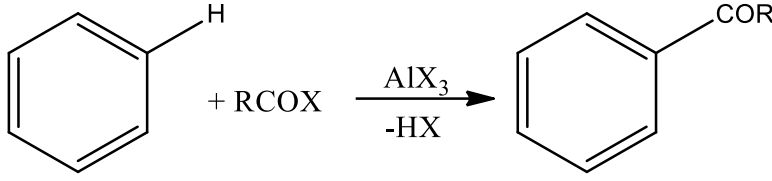
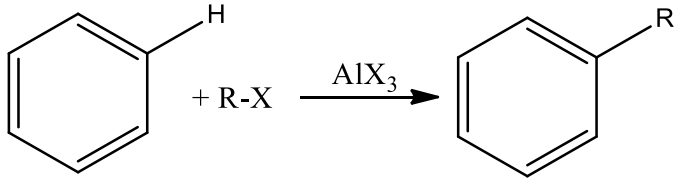
4.4.3 Sülfolama

Sülfolamada, derişik sülfürik asit ya da dumanlı sülfürik asit kullanılır ve elektrophil kükürt trioksit (SO_3) ya da protonlanmış kükürt trioksittir.

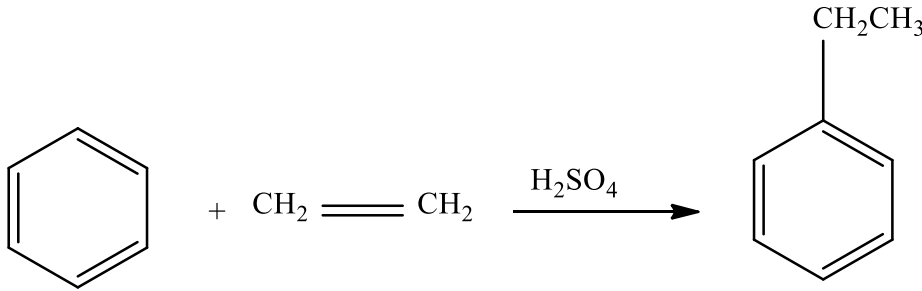
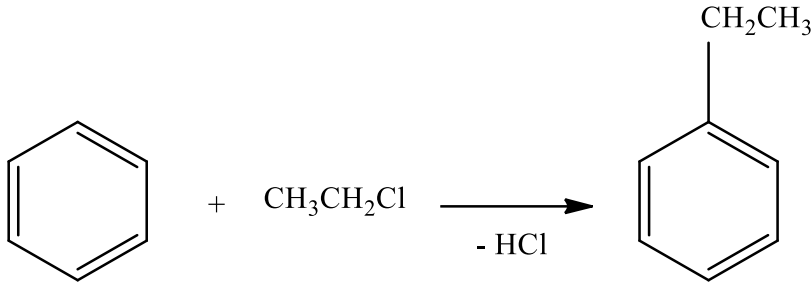


4.4.4 Alkilleme ve Açilleme

Aromatik bileşiklerin alkillenmesi, ilk kez Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James Mason Crafts tarafından gerçekleştirildiği için, bu tepkimeye **Friedel-Crafts** tepkimesi adı verilir. Alkillemede elektrophil, Lewis asitleri katalizörlüğünde (örneğin, AlCl_3) alkil halojenürlerden, halojenürün ayrılması ya da bir alkene proton katılmasıyla oluşan bir karbokatyondur. Açillemede elektrophil açil klorürden oluşan açilyum katyonudur.

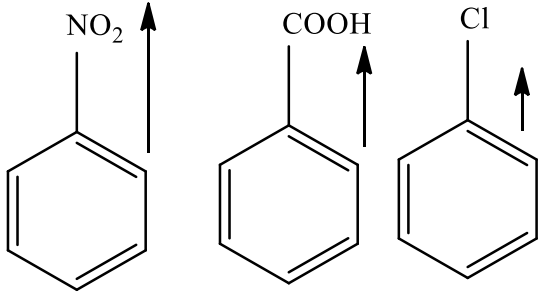
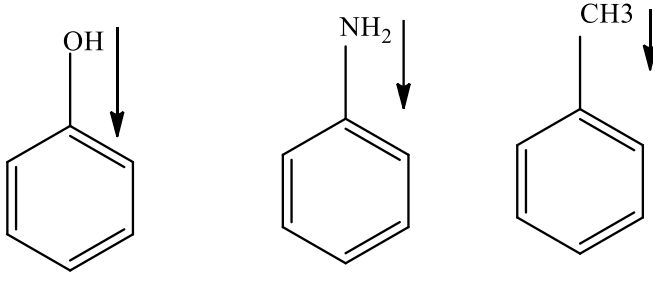


Örnekler;



4.5 Etkinleştirici ve Etkinlik Azaltıcı Sübstitüentler

Benzene bağlanan herhangi bir substituent benzenin reaktivitesini değiştirir, yani yeni molekül reaksiyon vermede benzenden daha aktif yada daha az aktiftir. Benzenin nitrolanma hızı 1.0 alındığında, -OH grubu ve -CH₃ grubunun reaksiyonu hızlandırdığı (aktive ettiği) -Cl ve -NO₂ grubunun ise yavaşlattığı deaktive ettiği gözlenir. Bağlı bulunan grupların elektron verici olmaları benzen üzerinde zaten var olan elektron yoğunluğunu daha da fazla artırarak, daha hızlı reaksiyon vermesini sağlarken, elektron çekici gruplar benzendeki elektron yoğunluğunu azaltarak, reaksiyon verme yeteneğini düşürürler (deaktive ederler).



4.6 Orto, Para- ve Meta- Yönlendirici Gruplar

Aromatik halkada bulunan sübstitüentler, yeni bağlanacak sübstitüentin bağlanacağı konumu belirler. Genelde gruplar iki sınıfa ayrılırlar. Bazı gruplar **orto-, para- yönlendirici**, diğerleri ise **meta- yönlendiricidir**.

Çizelge Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonlarında Süstitüentlerin Sınıflandırılması

Orto- ve para- Yönlendiriciler

<u>Güçlü Aktive Ediciler</u>	<u>Orta Aktive Ediciler</u>	<u>Zayıf Aktive Ediciler</u>
<u>NR₂</u> NH ₂ OH	OR NHCOR	R Ar

Meta- Yönlendiriciler

Deaktive Ederler

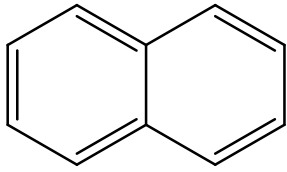
<u>Güçlü</u>	<u>Orta</u>
-NR ₃ -NO ₂ -SO ₃ H	-COOH -COOR -CONH ₂ -CHO -COR -CN

Örnek olarak, Toluenin nitrolanması, o- ve para ürün verirken, nitrobenzenin ikinci defa nitrolanması yalnızca m-ürün vermektedir. Elektron veren bir grup, o-, p- ya bağlanan ikinci grubun pozitif yükünü daha kararlı kılabilen, elektron çeken bir grup ise m-konumundaki + yükü daha kararlı olabilmektedir. Nitro grubu gibi, elektron çekici bir grup bağlı olan aromatik halkada, ikinci grup meta konumunu tercih eder. Meta konumunun rezonansı o-, p- ya göre daha tercih edilir yapıdadır ve nitro grubu meta (m-) yönlendirici bir gruptur. Birden fazla substituent bulunan bir aromatik yapı sentezlenecekse yönlendirmelere ve aktive-

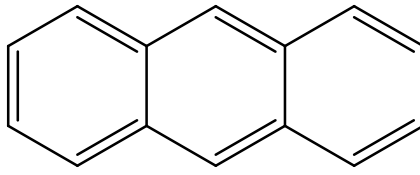
deaktive edici olma durumuna dikkat edilerek gruplara bağlanma sırasında öncelik tanınmalıdır.

4.7 Çok Halkalı Aromatik Bileşikler

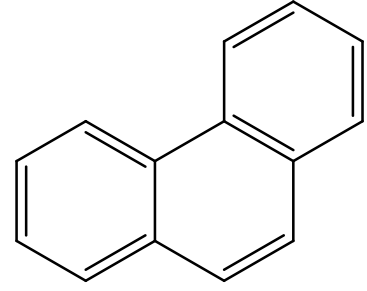
Birden fazla benzen halkasının kaynaşmasından polisiklik aromatik bileşikler oluşur.



Naftalin



Antrasen



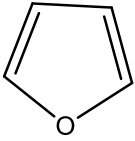
Fenantren

4.8 Heterohalkalı Aromatik Bileşikler

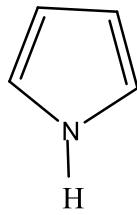
Aromatik halkada C dan farklı en az bir atom içeren bileşiklere verilen isimdir.

S, N ve O en yaygın heteroatomlardır.

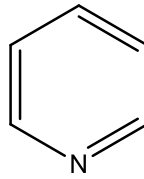
Örnek bileşikler



Furan



Pirrol



Piridin