

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



10. KARBOKSİLİK ASİTLER

- 10.1 Karboksilik Asitlerin Adlandırılması
- 10.2 Karboksilik Asitlerin Fiziksel Özellikleri
- 10.3 Karboksilik Asitlerin Asitliği ve Asitlik Sabitleri
- 10.4 Karboksilik Asit Niçin Asittir?
- 10.5 Yapının Asitliğe Etkisi; İndüktif Etki
- 10.6 Karboksilik Asitlerden Tuz Oluşumu
- 10.7 Karboksilik Asitlerin Eldesi
- 10.8 Karboksilik Asit Türevleri
- 10.9 Esterler
- 10.10 Esterlerin Eldeleri
- 10.11 Esterlerin Hidrolizi (Sabunlaşma Tepkimesi)
- 10.12 Esterlerin Amonyalizi
- 10.13 Esterlerin Grignard Bileşikleri ile Tepkimesi
- 10.14 Esterlerin indirgenmesi
- 10.15 Açıl Halojenürler
- 10.16 Asit Anhidritleri
- 10.17 Amitler
- 10.18 Esterlerde α -Hidrojeni; Claisen Kondenzasyonu

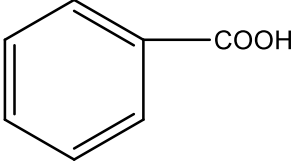
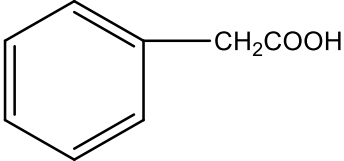
10. KARBOKSİLİK ASİTLER

Karboksil grubu R-COOH içeren organik bileşiklere "karboksilik asitler" denir. Karboksilik asitler, karboksil grubunun alkil (R) veya aril (Ar) gruplarına bağlı olmalarına göre, "alifatik karboksilik asitler" veya "aromatik karboksilik asitler" olarak adlandırılır. Birden fazla karboksil grubu içeren bileşiklere di, tri vb. karboksilik asitler olarak adlandırılır.

10.1 Karboksilik Asitlerin Adlandırılması

Alifatik karboksilik asitlerden birçoğu doğal kaynaklardan elde edilmiş ve özel isimler verilmiştir. Bu isimlerin çoğu geleneksel sistemde de kullanılır. IUPAC sisteminde alifatik karboksilik asitler, molekülün karboksil karbonunun da dahil olduğu en uzun zincir esas alınarak isimlendirilir; söz konusu zincir hidrokarbon gibi isimlendirilip, bu ismin sonuna -oik asit eki getirilir.

Bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Yapı Formülü	Sistematik Adı	Yaygın Adı
HCOOH	Metanoik asit	Formik asit
CH ₃ COOH	Etanoik asit	Asetik asit
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Oktadekanoik asit	Stearik asit
CH ₃ CH(OH)COOH	2-Hidroksipropoik asit	Laktik asit
CH ₂ =CHCOOH	Propenoik asit	Akrilik asit
	Benzenkarboksilik asit	Benzoik asit
	2-Feniletanoik asit	Fenilasetik asit

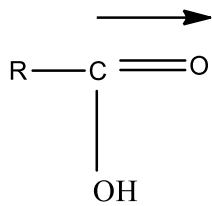
Siklo alifatik, aromatik ve heterosiklik karboksilik asitlerin isimlendirilmesinde ise,

karboksil grubunun bağlı olduğu ana yapının ismine karboksilik asit kelimeleri eklenir. Konumlar rakamlarla gösterilir.

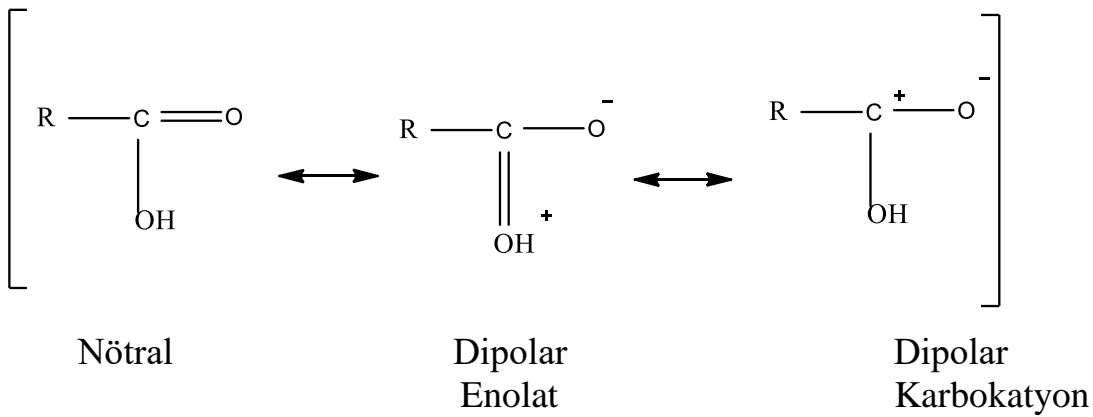
10.2 Karboksilik Asitlerin Fiziksel Özellikleri

Karboksilik asitlerin fiziksel özellikleri yapısında bulunan "polar nitelikli karboksil grubu" tarafından yönlendirilir. Karboksilik asitler, polar ve hidrojen bağı yapabilen bileşiklerdir.

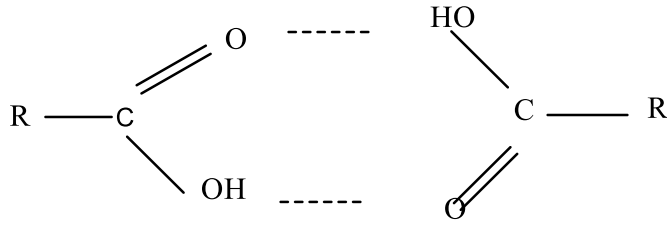
Karboksilik asitlerin fiziksel sabitleri, yaklaşık aynı moleküler kütleyle sahip hidrokarbonlar, eterler, alkil halojenürler, aldehitler, ketonlar, aminler ve alkollerden daha yüksektir. Bu durumun nedeni karboksilik asit moleküllerinin kendi arasında yaptığı hidrojen bağından kaynaklanmaktadır.



indüktif etki
polarlığı



Rezonans Polarlığı



Hidrojen Bağlı dimerleşme

10.3 Asitlik ve Asitlik Sabitleri

Karboksilik asitler zayıf asitlerdir. Suyu göre güçlü asitlerdir. İyonlaşma sabitleri K_a yaklaşık 10^{-5} dir.

10.4 Karboksilik Asit Niçin Asittir?

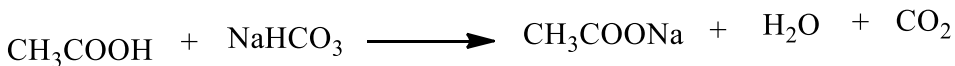
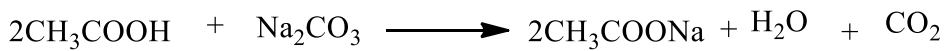
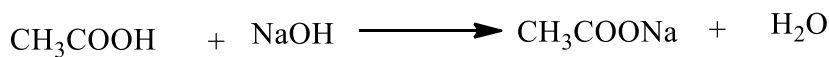
Karbonil karbonu indüktif olarak kuvvetli elektron çekicidir. Karboksilik asitin proton vermesiyle oluşan karboksilat anyonu rezonansla kararlılık kazanmıştır. Bu nedenle RCOOH yapısındaki H asidiktir.

10.5 Yapının Asitliğe Etkisi; İndüktif Etki

Karboksilik asite elektron çekici gruplar bağlı olduğunda asitliği arttırlar. Dolayısıyla pKa değeri küçülür.

10.6 Karboksilik Asitlerden Tuz Oluşumu

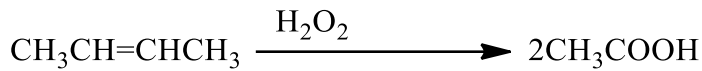
Karboksilik asitlerin bazlarla reaksiyonlarından tuzları oluşur. Karboksilik asitler zayıf asitlerdir. K_a değerleri 10^{-4} ile 10^{-5} arasında değişmektedir. Asitlik dereceleri karbonik asit ve sudan daha güçlüdür. Bu nedenle Na_2CO_3 ve NaOH gibi alkali bikarbonat ve hidroksitlerle tuz oluştururlar. Bu tepkimeleri sonucu CO_2 gazı açığa çıkar.



10.7 Karboksilik Asitlerin Eldesi

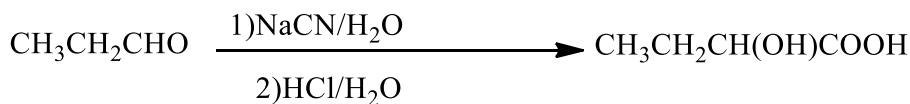
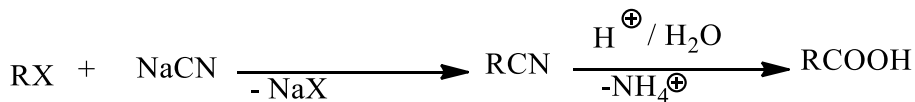
1. Alkol ve aldehitlerin yükseltgenmesi

Karboksilik asitler primer alkollerin iki basamak yükseltgenmesiyle elde edilirler. Tepkimelerde alkolden karboksilik asite veya aldehitten karboksili asite geçerken C-H bağı kırılarak C = O bağı oluşur. Tepkimelerde yükseltgen olarak genellikle asidik ortamda KMnO_4 veya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , CrO_3 kullanılır. Primer alkolü asite yükseltgemek için KMnO_4 kullanılır.



2. Nitrillerin hidrolizi

Alkil halojenürlerin alkali siyanür tuzlarıyla etkileştirilmesinden nitriller oluşturulur. Bunlar da asidik veya bazik ortamda hidrolizlenirse karboksilik asitleri verirler. Bu yöntemle elde edilen karboksilik asitin karbon sayısı alkil halojenürden bir fazladır. Hidroliz işlemi genellikle sıcakta, hidroklorik, sülfürik ve bazen fosforik asit gibi mineral asitler veya alkali hidroksitlerin katalizörlüğünde yürütülür.

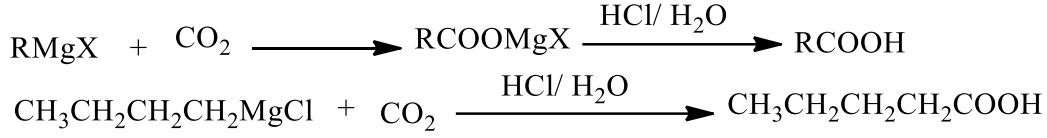


3. Aromatik Yan Zincirlerin Yükseltgenmesi

Alkil grubu içeren aromatik bileşiklerde, bu grup yükseltgenerek karboksilik asite dönüştürülür.

4. Grignard bileşiklerinin karbondioksitle Reaksiyonu

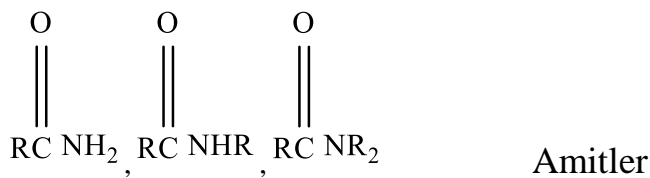
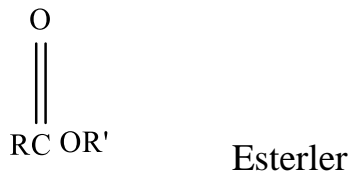
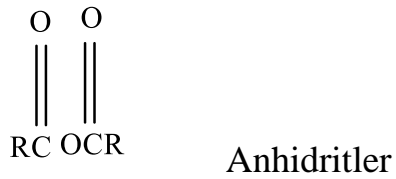
Grignard bileşiği üzerinden karbondioksit geçirilmesi ile oluşan magnezyum tuzlarının asitli ortamda hidrolizi ile karboksilik asitler oluşur.



10.8 Karboksilik Asit Türevleri

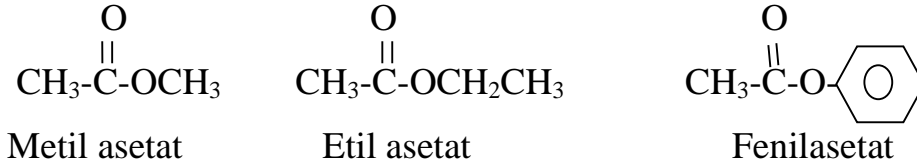
RCOX (X: OR, OCOR, NH₂, Halojen) yapısındaki bileşiklere karboksilik asit türevleri denir.

Karboksilik asit türevlerinin dört sınıfı aşağıda verilmiştir:



10.9 Esterler

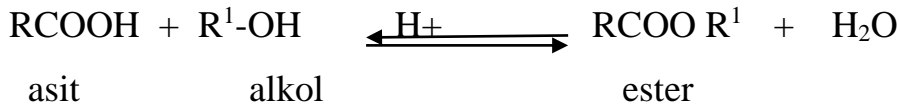
Karboksilik asit esterleri, alkollerin veya fenollerin açillenmesi, diğ er bir ifade ile karboksil grubundaki hidroksilin bir alkoksi veya fenoksi grubu ile yer de ğ iştirilmesi sonucu oluş an bileş iklendir. Oksijen i eren heterosiklik halkalarda, oksijene komş u konumda bir karbonil bulunması halinde, halka i i ester oluş ur; bu tip bileş iklere lakton adı verilir. Esterler adlandırılırken  n e oksijene ba ğ lı alkil grubundan sonra asit grubunun adı s ylenir. Asit grubu okunurken -ik asit yerine -at eki getirilerek adlandırılma yapılabilir.



10.10 Esterlerin Eldeleri

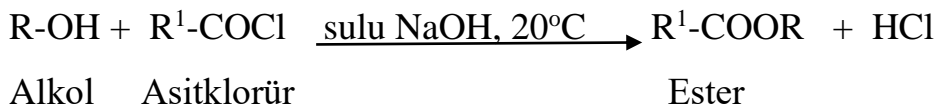
Fischer Esterleşmesi

Esterlerin elde edilmelerinde en  ok kullanılan y ntem, alkol veya fenollerin karboksilik asitlerle esterleş tirmeleridir. Reaksiyon tersinir  zelliktedir; oluş an suyun ortamdan uzaklaş tırılması, ortama katalitik miktarda deriş ik s lř urik asit ilave edilmesi ester oluş umunu kolaylaş tırır.



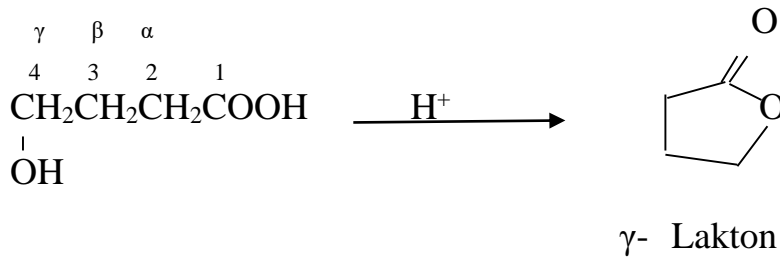
Schotten Baumann Reaksiyonu

Alkollerden ester eldesinde diğ er y ntem, asit klor rleri ile ger ekleş ir. Reaksiyonda oluş an hidrojen klor r n tutulması i in alkali hidroksitlerin sulu  zeltileri, piridin, N,N-dimetilanilin vb. baz ortamında  alış ılabilir.



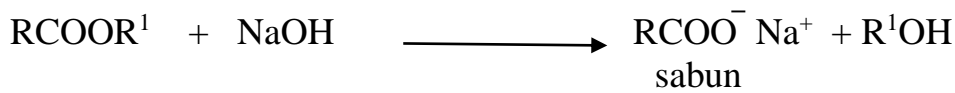
Laktonlar

Molekül içi esterleşme ile laktonlar oluşur. Halkalaşma beş ve altı üyeli halkaların oluşumunda daha kolaydır.



10.11 Esterlerin Hidrolizi (Sabunlaşma Tepkimesi)

Esterler sodyum ya da potasyum hidroksit ile kaynatılırsa karboksilat tuzu olan sabun ve alkol elde edilir.



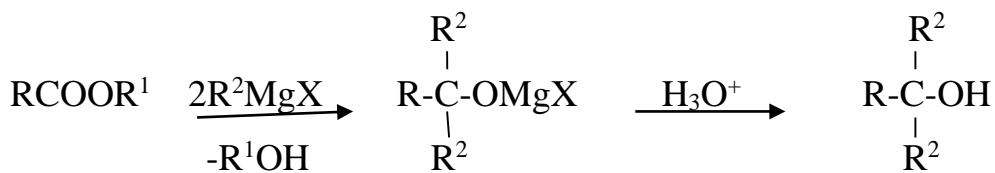
10.12 Esterlerin Amonyalizi

Esterler amonyak çözeltisi ile karıştırılırsa amit ve alkol açığa çıkar. Primer ve sekonder aminlerle ısıtıldıklarında ise sübstitüe amitler oluşur.

Örnek reaksiyon için 10.17 Amitler bölümüne bakınız.

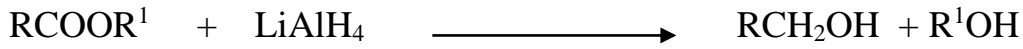
10.13 Esterlerin Grignard Bileşikleri ile Tepkimesi

Organometalik bileşiklerin esterlerin karbonil grubuna katıldığında da öncelikle ketonlar elde edilir. Oluşan bu keton bileşiğine ortamda bulunan grignard bileşiği ile tekrar reaksiyona girerek tersiyer alkoller elde edilir.



10.14 Esterlerin indirgenmesi

Esterlerin LiAlH_4 ile reaksiyonundan primer alkoller oluşur.

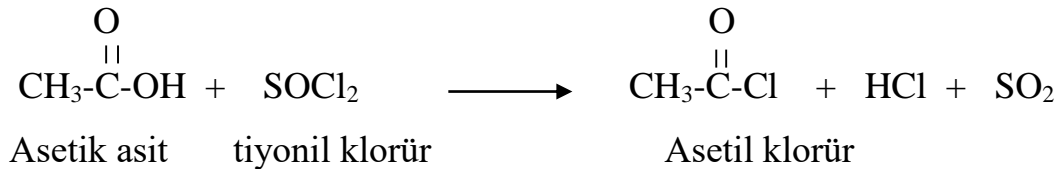


10.15 Açıl Halojenürler

Asit klorürleri (R-COCl), karboksilik asidin $-\text{OH}$ grubu yerine Cl geçmesiyle oluşurlar. Asit klorürleri (R-COCl), karboksilik asitlerin diğer türevlerini elde etmek için anahtar bileşiklerdir. Asit klorürleri, genellikle uçucu sıvılardır ve su ile kolay hidroliz olurlar.

İsimleri, “ik asit ” ya da “oik asit ” ekleri ile biten asitlerden türeyen asit halojenürleri, içerdikleri açıl grubunun ismine halojen ismi ve -ür eklenerek isimlendirilirler.

Karboksilik asitler; fosfor triklorür (PCl_3), fosfor pentaklorür (PCl_5) ve tiyonil klorür (SOCl_2) gibi etkin reaktiflerle asit klorürleri, açıl klorürleri oluştururlar.



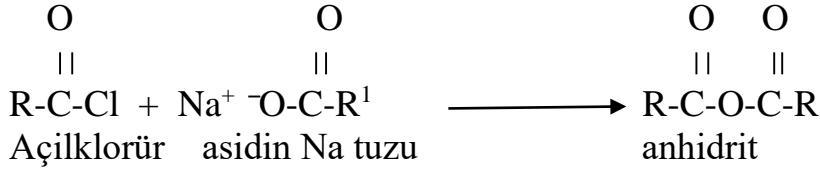
10.16 Asit Anhidritleri

Karboksilik asit anhidritleri, iki molekül karboksilik asitten bir molekül su çıkması ile oluşmuş $(\text{RCO})_2\text{O}$ genel yapısındaki bileşiklerdir.

Aynı asidin iki molekülünden su çıkışı ile oluşan anhidritlere basit anhidritler, farklı iki asitten oluşan anhidritlere ise karışık anhidritler denir. Anhidritler, türedikleri asit veya asitlerin isimlerine anhidrit kelimesi eklenerek isimlendirilirler.

Karboksilik asit anhidritlerinin elde edilmeleri için klasik yöntem, asitlerin sodyum, potasyum veya gümüş tuzlarının açillenmesidir. Reaksiyon oda

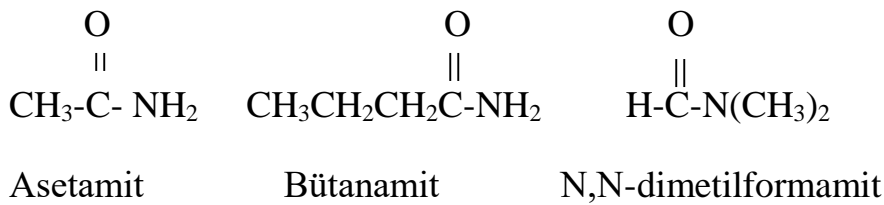
sıcaklığında yürür. Bu yöntemle de hem basit, hem de karışık anhidritler elde edilebilir.



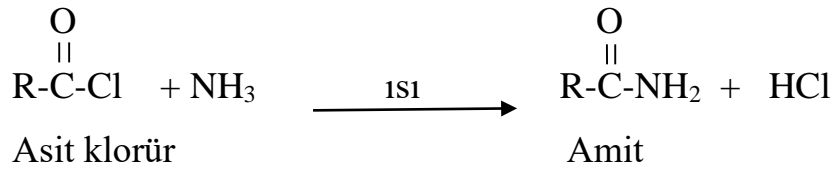
Isıtıldıkları zaman iki molekül asitten bir molekül su çıkarak, asit anhidritleri oluşur. Reaksiyonun iki değişik asitle uygulanmasından karışık anhidritler elde edilebilir.

10.17 Amitler

Amonyak veya primer ya da sekonder aminlerin açillenmesi, diğer bir ifade ile karboksil grubundaki hidroksilin, bir amonyak veya primer ya da sekonder amin artığı ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuş R-CONH₂ genel yapısında bileşiklere amit denir. Amitlerin en belirgin özellikleri, oldukça polar bileşikler olmalarıdır. Amitler, türedikleri asitin isminin sonundaki “ik asit ” ya da “oik asit ” eki kaldırılıp, yerine amit kelimesi getirilerek isimlendirilirler. Sübstitüe amitlerde, ismin başında sübstitüentin azot üzerinde olduğunu göstermek için –N harfi ve daha sonra sübstitüentlerin isimleri yazılır.



Amonyak, primer ve sekonder aminler, asit klorürler, anhidritler gibi açilleme araçları ile reaksiyona girerek amitleri verirler.



10.18 Esterlerde α -Hidrojeni; Claisen Kondenzasyonu

Etil asetat sodyum etoksit ile tepkimeye, girdiğinde kondensasyon tepkimesine uğrar. Asitlendirmeden sonra ürün bir ketoester, etil asetoasetattır. Tepkime, bir molekülün α -karbon atomu ile diğer molekülün karbonil grubu arasında gerçekleşir.

