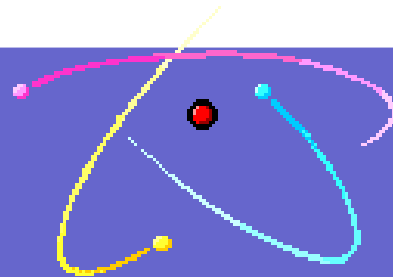


KİMYA-IV



Aromatik Hidrokarbonlar (Arenler)...

(5. Konu)

Aromatiklik Kavramı

- Aromatik sözcüğü “**kokulu**” anlamına gelir.
- Kimyanın ilk gelişme evresinde, bilinen hidrokarbonların çoğu kokulu olduğu için, bu bileşikler “**aromatik hidrokarbonlar**” olarak sınıflandırılmıştır.
- Ancak günümüzde, her kokulu bileşiğe aromatik bileşik denilmediği gibi, her aromatik bileşiğin kokulu olması da beklenemez.

Aromatiklik Kavramı

- Günümüzde aromatikliğin tanımı çok farklıdır.

Bir bileşiğin aromatik olması için, aşağıda sıralanan şartları sağlaması gerekir.

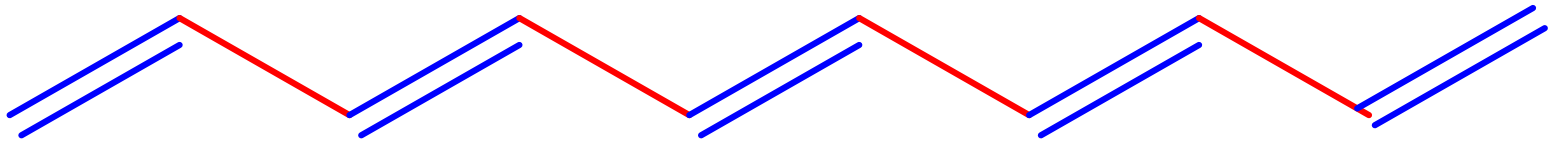
1. Bileşik halkalı yapıda olmalı,
2. Halka düzlemsel olmalı,
3. Halkada konjuge çift bağlar bulunmalı,

Aromatiklik Kavramı

4. Halka, $(4n+2)$ sayıda π -elektronu taşımalı (Hückel Kuralı).
- Burada; $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ veya daha büyük pozitif bir tam sayıdır.
- Bu tanıma göre; 2, 6, 10, 14 ve 18 tane π -elektronu olan, konjuge çift bağlara sahip düzlemsel halkalar, aromatiktir.

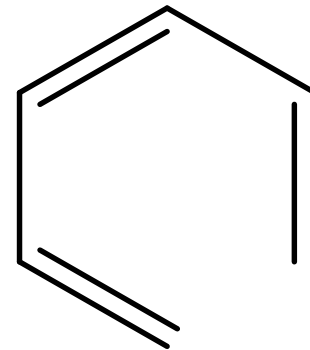
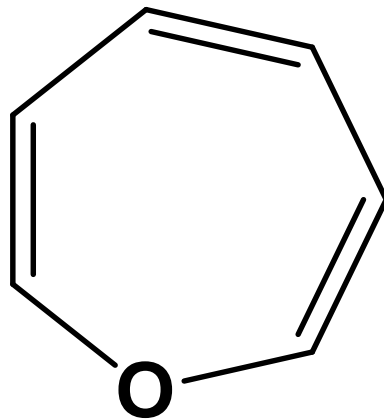
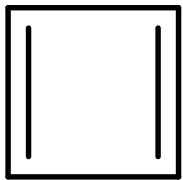
Konjuge Çift Bağlar

- Bir yapıda; çift-tek, çift-tek, çift-tek şeklinde düzenlenen bağlara **konjuge çift bağlar** denir.



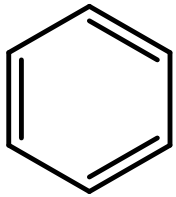
konjuge çift bağlar

Aromatik mi?



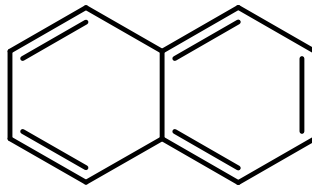
Aromatik Hidrokarbon Örnekleri

- Benzen, naftalin ve antrasen aromatiklik şartlarını sağlayan hidrokarbon örnekleridir.



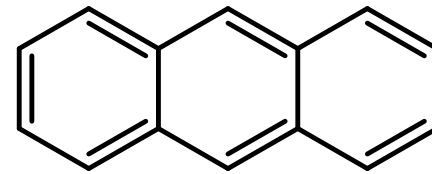
benzen

(6 pi-elektronu)



naftalin

(10 pi-elektronu)



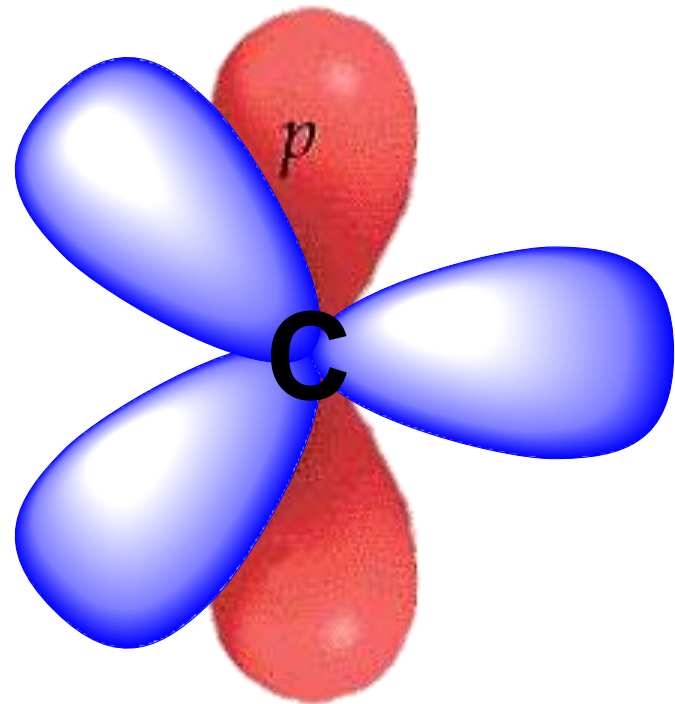
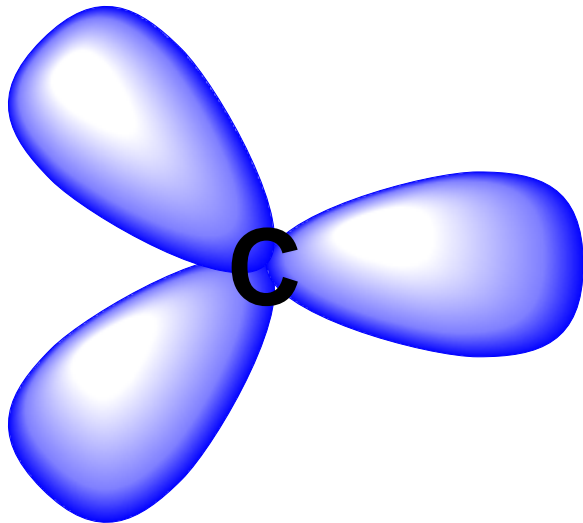
antrasen

(14 pi-elektronu)

Benzende bağlanma

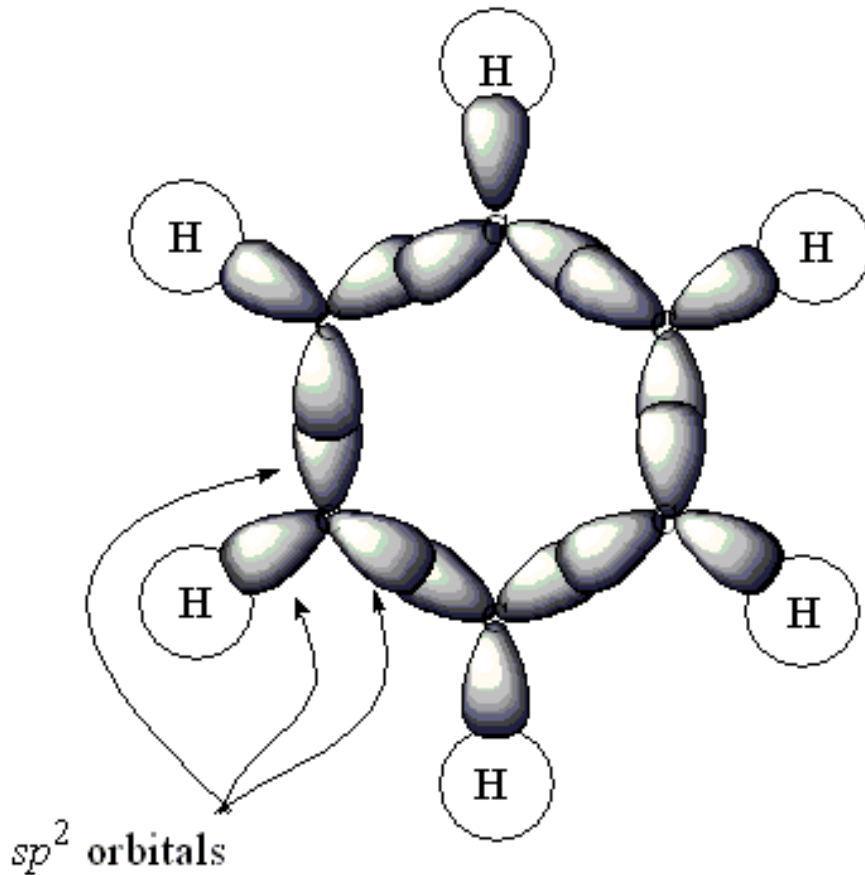
- Benzen molekülündeki bütün karbon atomlarının melezleşme şekli, sp^2 'dir.
- sp^2 -Melez orbitalleri düzlemsel olduklarından, benzen halkası ve diğer aromatik halkalar da **düzlemsel geometriye** sahiptirler.

Benzende bağlanma

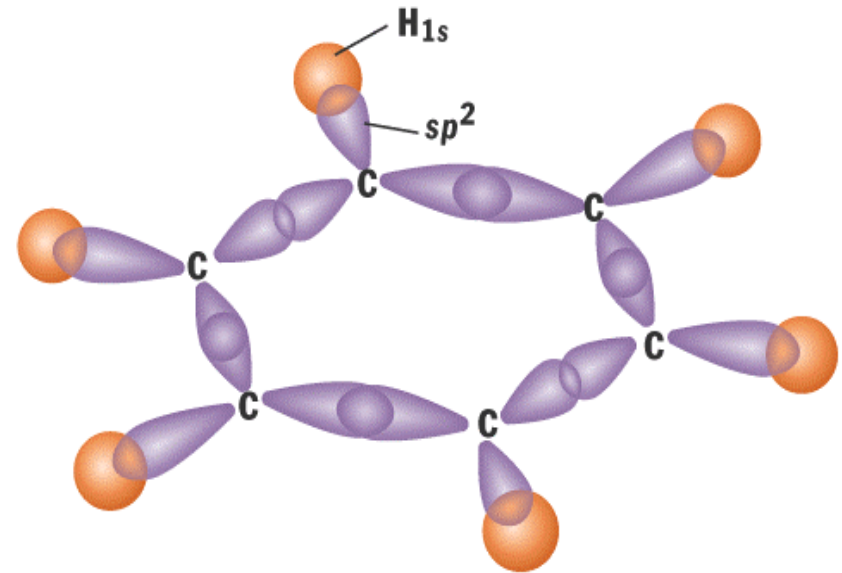


Benzen'de sigma (σ -) bağları

- Her bir karbon atomu, sp^2 melez orbitallerini kullanarak 3 tane σ -bağ yapar.

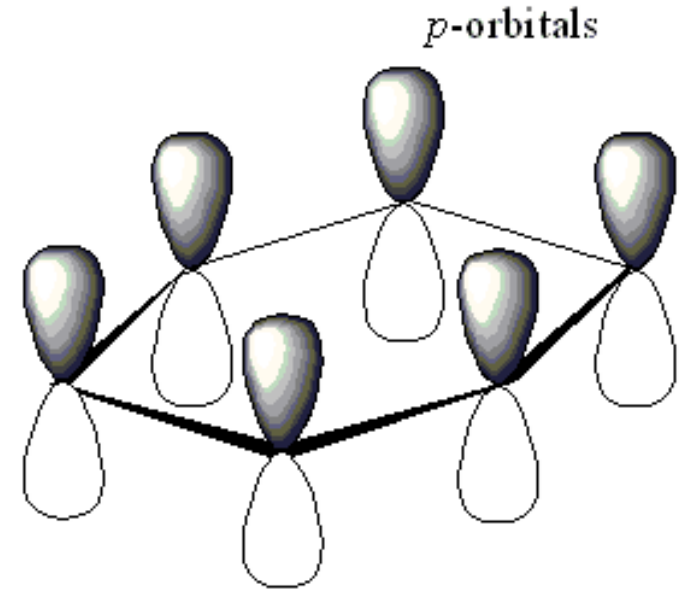
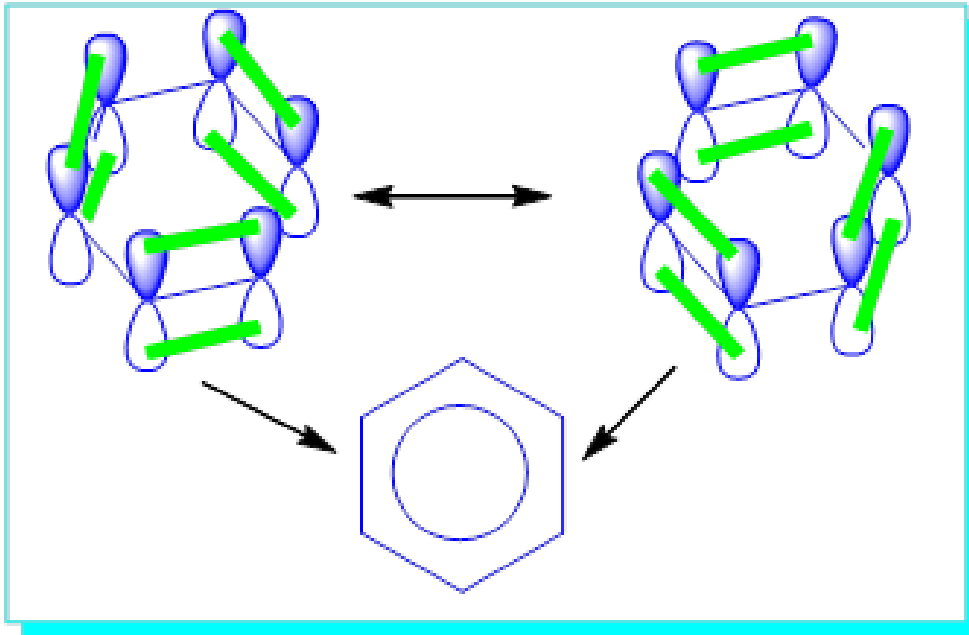


Top view



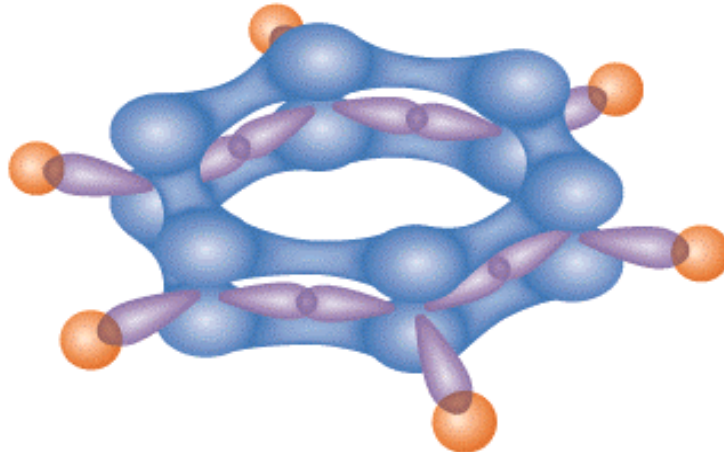
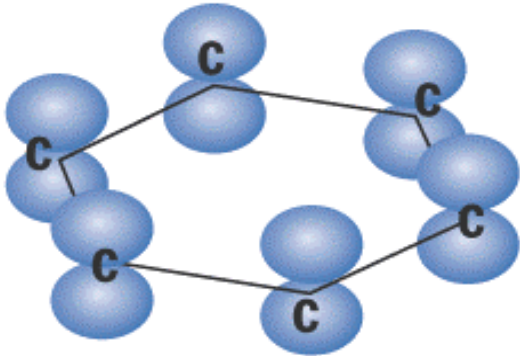
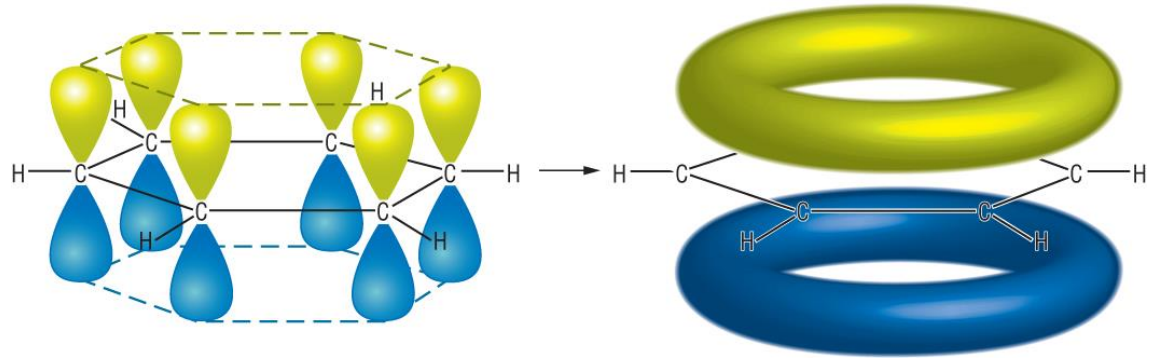
Benzen'de pi (π -) bağları

- Karbon atomlarının melezleşmeye katılmamış p-atomik orbitalleri, eksenleri paralel olacak şekilde yandan örtüşerek, π -bağlarını oluştururlar.



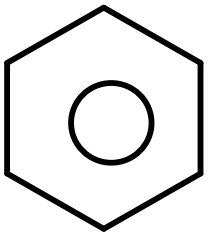
Side view

Benzen'de pi (π -) bağları

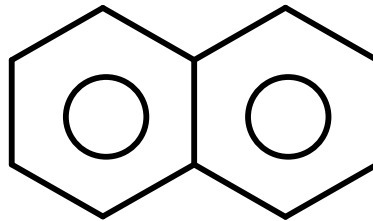


Benzende bağlanma

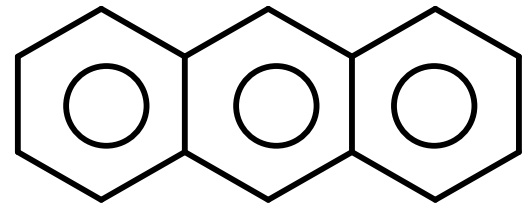
- p-Orbitalleri arasındaki **tam örtüşmeden dolayı**, benzen ve diğer aromatik hidrokarbonlarda, çoğu zaman halka içerisine **bir daire** yerleştirilir.



benzen

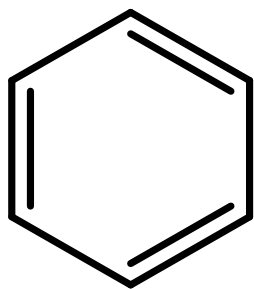


naftalin

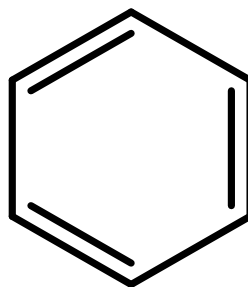
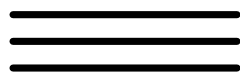


antrasen

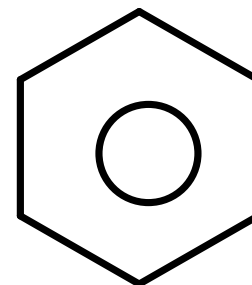
Benzende bağlanma



benzen



benzen



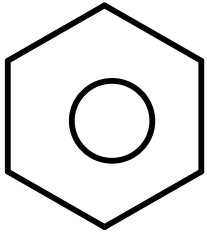
benzen

Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

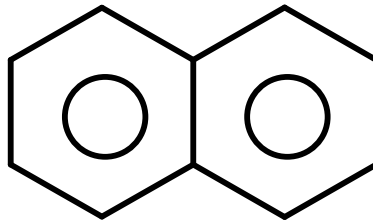
- Aromatik bileşikler, daha çok **özel (yaygın) adları** ile bilinirler.
- Aromatik bileşikler, bulundukça yada sentez edildikçe, **kaynağına** ya da **özelliklerine** bağlı olarak bu adlar verilmiştir.

Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

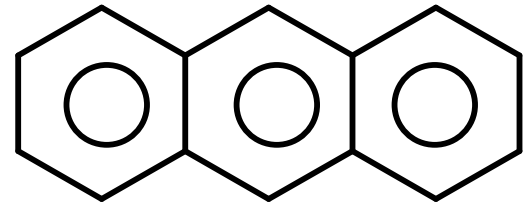
- Benzen, naftalin ve antrasen birer yaygın ad'dır.



benzen



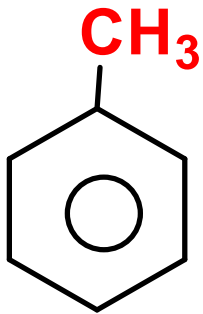
naftalin



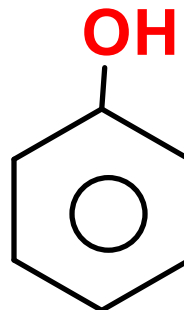
antrasen

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

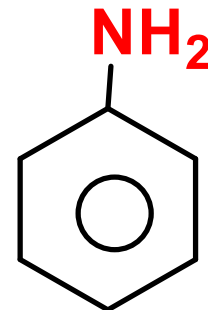
- Benzenden türeyen bileşiklere, **benzen bileşikleri** denir.
- **Mono süstitüe** (**halkaya yalnızca bir atom yada grup bağlı**) benzen bileşiklerinin çoğusu, sistematik olmayan **özel** adlarla bilinir.



toluen

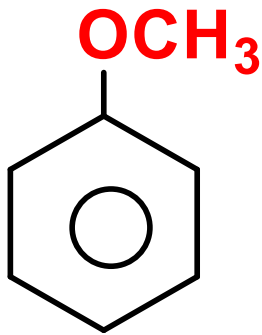


fenol

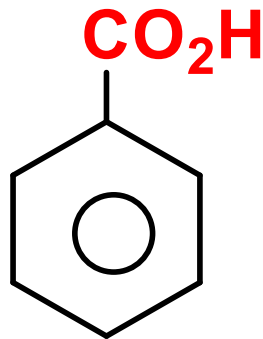


anilin

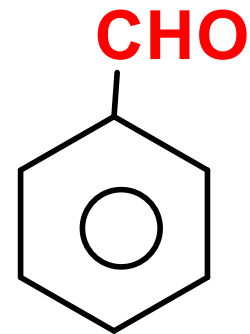
Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması



anisol



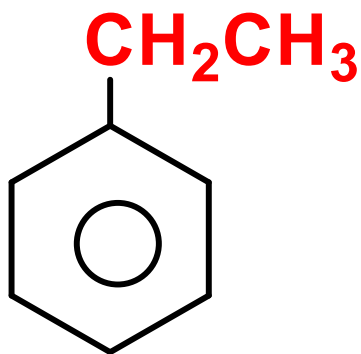
benzoik asit



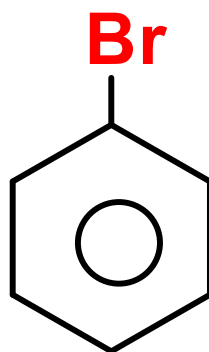
benzaldehit

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

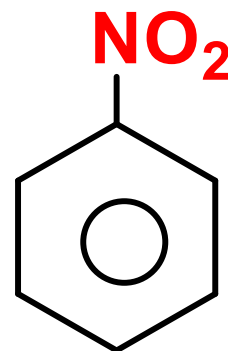
- Bazı benzen bileşikleri adlandırılırken, önce halkaya bağlı atom yada grubun adı ve sonra benzen adı bitişik bir şekilde yazılır.



etilbenzen



brombenzen

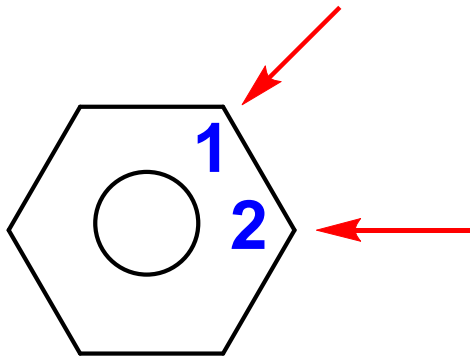


nitrobenzen

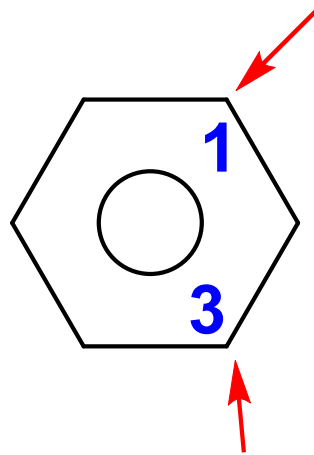
Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

- Disüstitüe (iki atom yada grup bağlı) benzen bileşikleri, sayılar verilerek yada orto (o-), meta (m-) ve para (p-) **ÖNEKLERİ** kullanılarak adlandırılır.
- Orto- öneki, halkaya bağlı iki atom yada grubun 1,2-konumunda olduğunu belirtir.
- Meta- öneki, 1,3-konumunu ve para- öneki ise 1,4-konumunu gösterir.

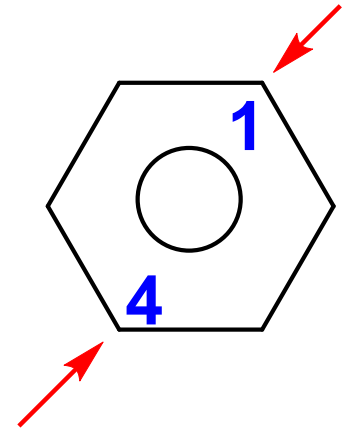
Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması



orto yada **o-**



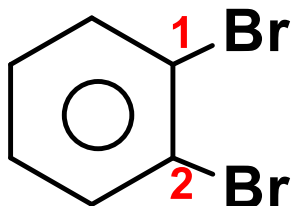
meta yada **m-**



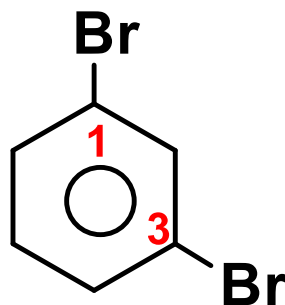
para yada **p-**

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

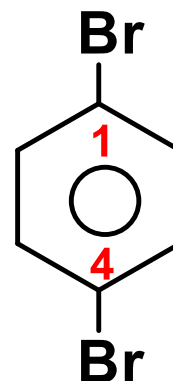
- Disüstitüe benzen bileşiklerine örnekler:



o-dibrombenzen



m-dibrombenzen

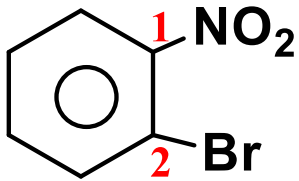


p-dibrombenzen

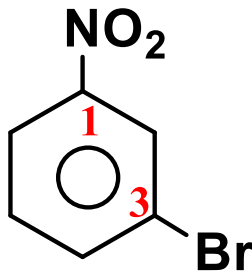
(1,2-dibrombenzen) (1,3-dibrombenzen) (1,4-dibrombenzen)

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

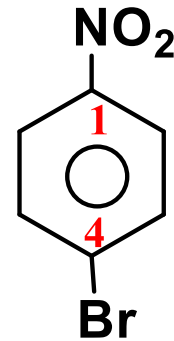
- Disübstitüe benzen bileşiklerine örnekler:



o-bromnitrobenzen
(2-bromnitrobenzen)



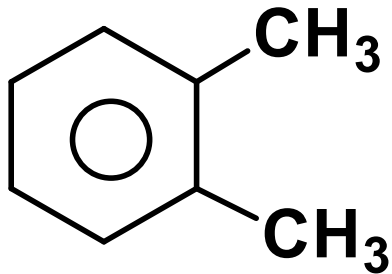
m-bromnitrobenzen
(3-bromnitrobenzen)



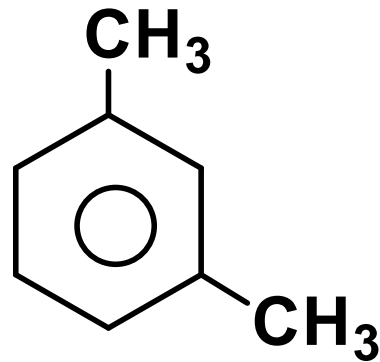
p-bromnitrobenzen
(4-bromnitrobenzen)

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

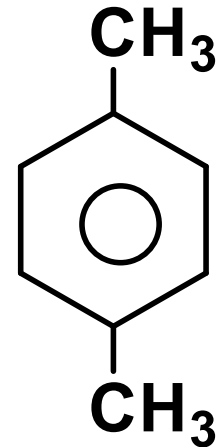
- Dimetilbenzenler **ksilenler** olarak adlandırılır.



o-ksilen



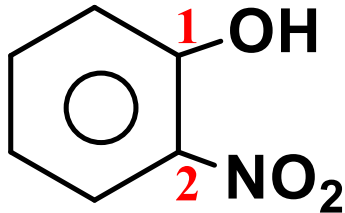
m-ksilen



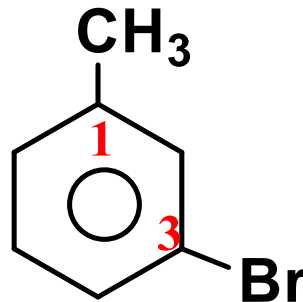
p-ksilen

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması

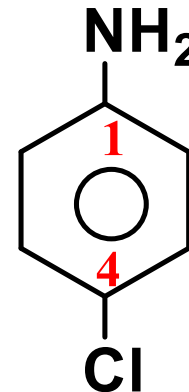
- Benzen halkasına iki yada daha fazla grup bağlı olması durumunda, bağlı gruplardan biri **bileşiğe özel bir ad verilmesine yol açıyorsa**, bileşiğin adı bu özel ad'dan türetilir.



o-nitrofenol
(2-nitrofenol)

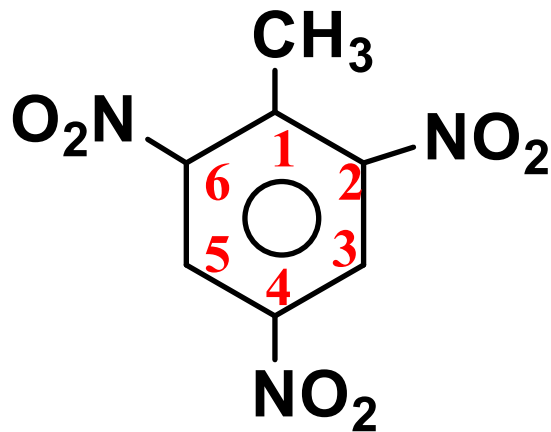


m-bromtoluen
(3-bromtoluen)

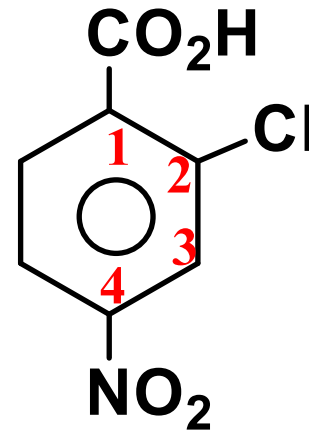


p-kloranilin
(4-kloranilin)

Benzen Bileşiklerinin Adlandırılması



2,4,6-trinitrotoluen
(TNT)

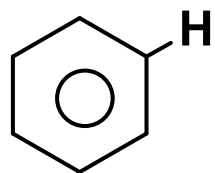


2-klor-4-nitrobenzoikası

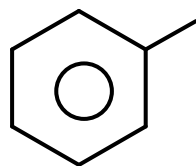
Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

- Aromatik hidrokarbonlardan bir hidrojen uzaklaştırıldığında, geri kalan gruba **aril grubu** (**Ar-**) denir.
- Belli başlı aril grupları ve türevlerine örnekler şunlardır.

Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

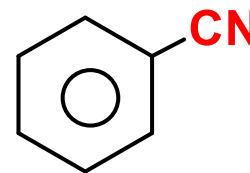


Benzen

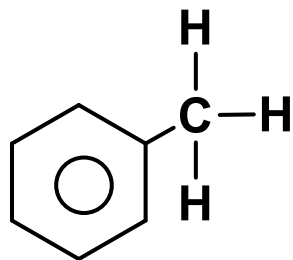


fenil grubu

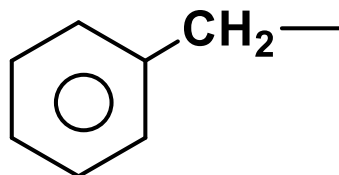
Örnek



fenil siyanür

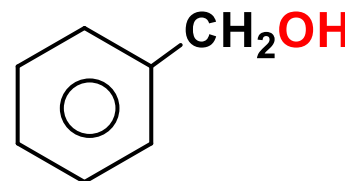


Toluen



benzil grubu

Örnek



benzil alkol

Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

- Benzen ve diğer aromatik bileşikler, olağanüstü kararlı bileşiklerdir.
- Doymamış yapıda hidrokarbonlar olmalarına rağmen, alkenlerin verdiği çoğu tepkimeyi (katılma, yükseltgenme vb) **vermezler**.

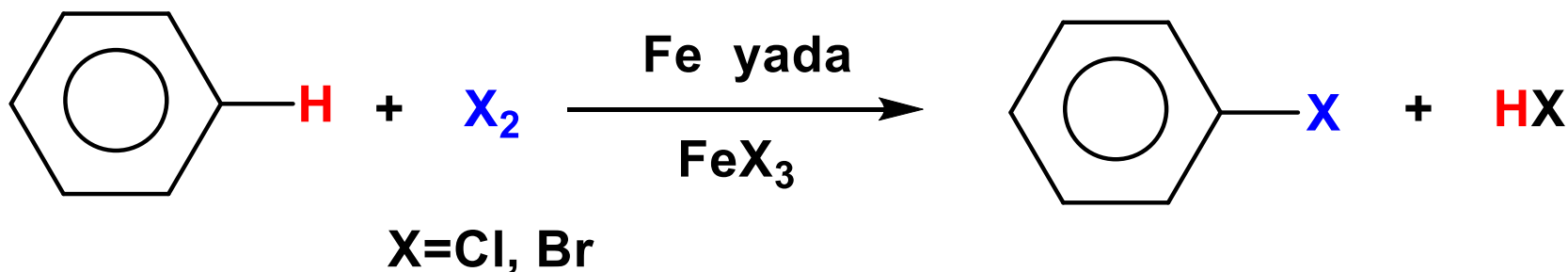
Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

- Benzen uygun şartlar altında, halkadaki bir hidrojenin yerine bir başka atom yada grubun geçtiği “**yerdeğiştirme reaksiyonları**”nı verir.
- Benzenin ve diğer aromatik bileşiklerin verdiği başlıca yer değiştirme reaksiyonları şunlardır:

Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

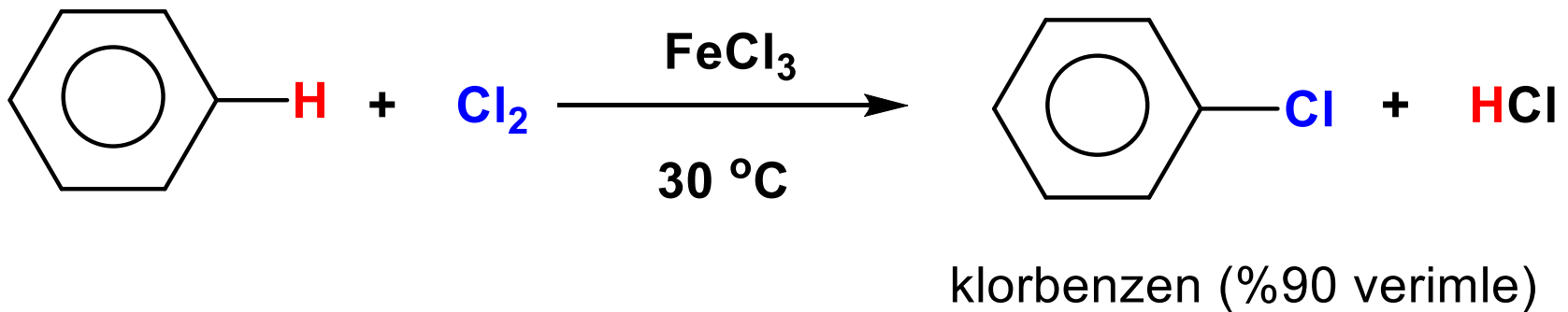
1. Halojenlenme

- Benzen, katalizör varlığında halojenlerden klor (Cl_2) ve brom (Br_2) ile etkileştirildiğinde yer değişme olur.



Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

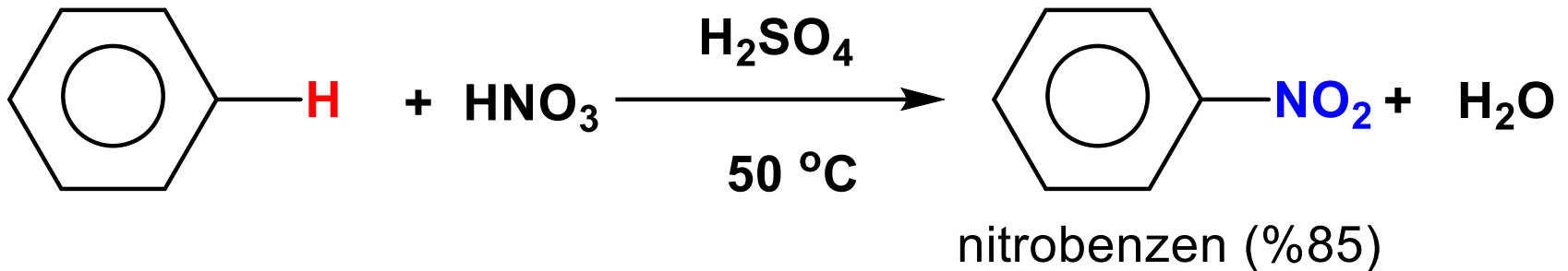
- Katalizör olarak Fe tozu yada FeCl_3 , FeBr_3 bileşikleri kullanılır. Bu yolla, klor ve brom benzenler yüksek verimlerle elde edilir.



Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

2. Nitrolama

Benzen, sülfürik asit (H_2SO_4) katalizörlüğünde derişik nitrik asit (HNO_3) ile reaksiyona girdiğinde nitrobenzen oluşur.



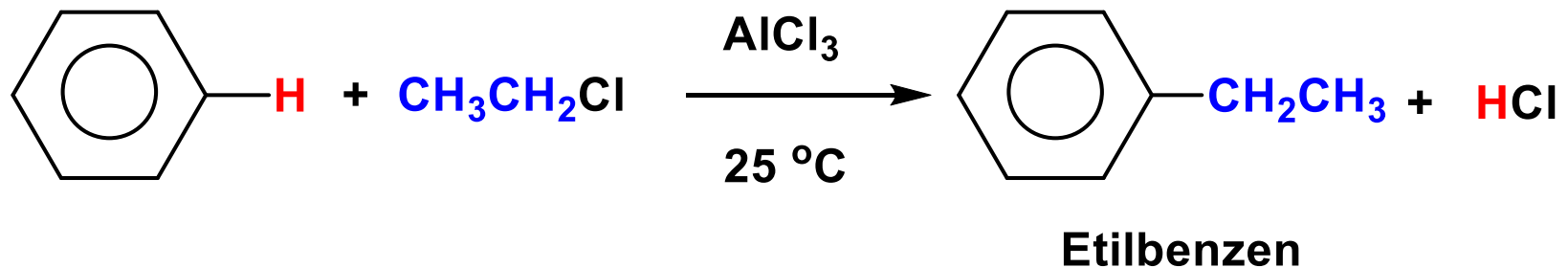
Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

3. Alkilleme

- Bu tepkimede, aromatik halkaya bağlı bir hidrojen, bir **alkil grubu** ile yer değiştirir.
- Tepkimede katalizör olarak çoğunlukla AlCl_3 yada AlBr_3 kullanılır.
- Bu tepkime, tepkimeyi geliştiren kişilerin adına atfen **Friedel-Crafts Alkilleme Tepkimesi** olarak da bilinir.

Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

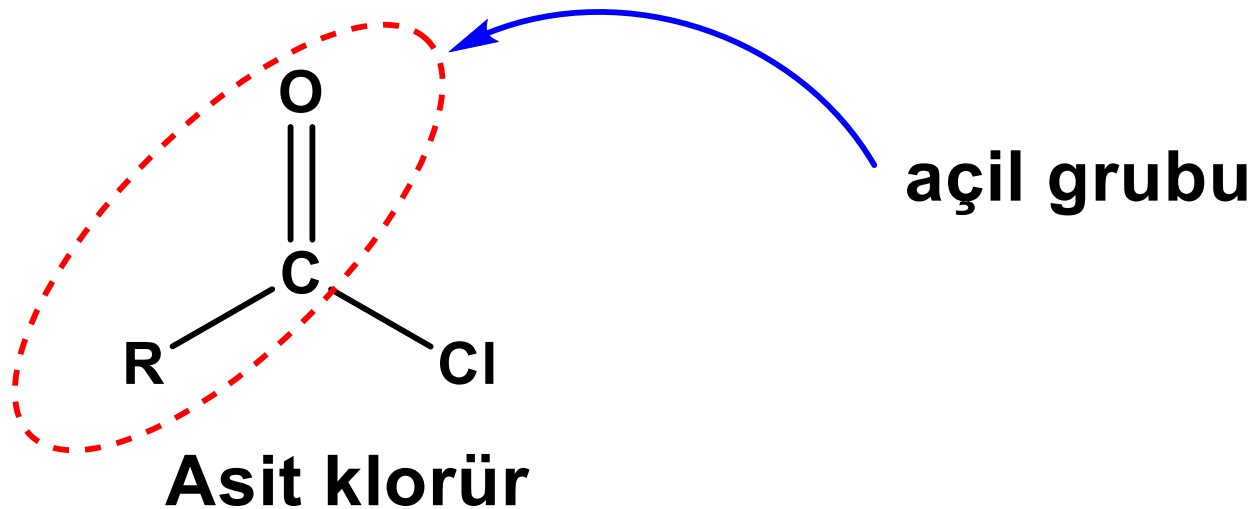
- Friedel-Crafts alkillemesine aşağıdaki tepkime, örnek verilebilir.



Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

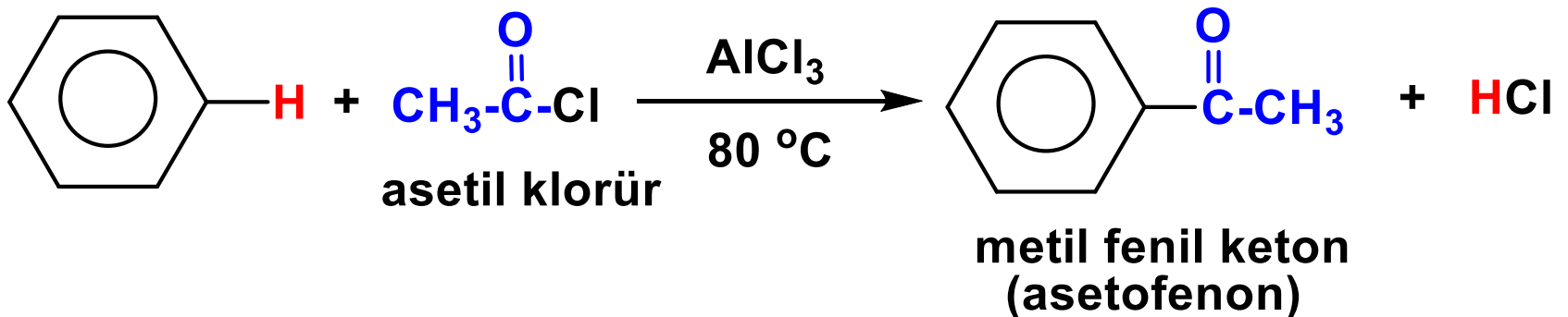
4. Açılleme

- Friedel-Crafts Açıllemesi olarak da bilinen bu tepkimede, aromatik halkaya bağlı bir hidrojen, bir açıl grubu ile yer değiştirir.



Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

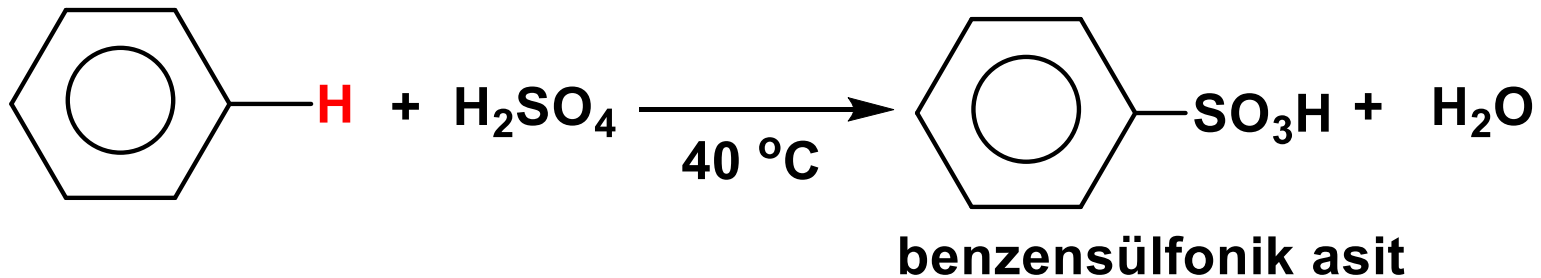
- Açılme tepkimesinde benzen veya başka bir aromatik bileşik, AlCl_3 katalizörlüğünde asit klorürlerle etkileştirilir. Bu tepkimeden, aromatik ketonlar elde edilir.



Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

5. Sülfolama

- Benzen, derişik sülfürik asit (H_2SO_4) ile etkileştirildiğinde, benzensülfonik asit oluşur.



- Bu tepkime, sülfü grubu ($-\text{SO}_3\text{H}$) aromatik halka hidrojeni ile yer değıştirdiğinden tepkime **sülfolama tepkimesi** adını alır.

İkinci Yerdeğiştirme

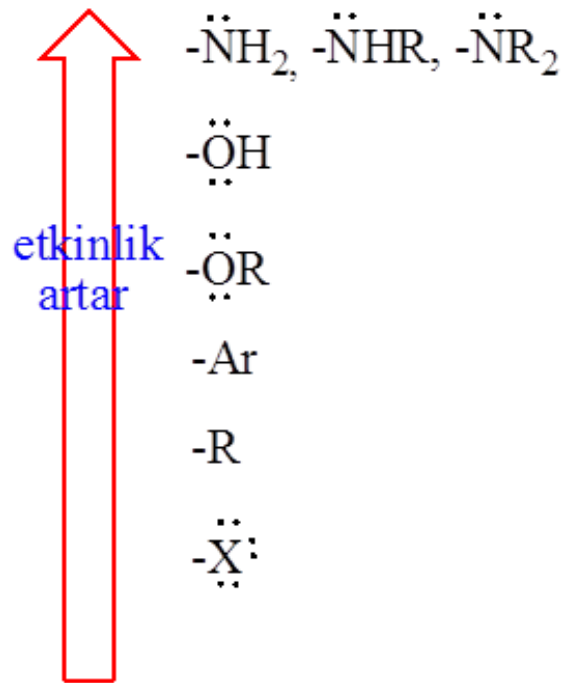
- Sübstitüe benzenler, ikinci hatta üçüncü yerdeğiştirme tepkimesi verebilir.
- Bu tepkimelerin bazıları benzenden daha kolay ve bazıları daha zor gerçekleşir.
- İkinci yer değişmede, halkaya bağlanacak grubun hangi konuma (o-, p- ve m-) bağlanacağını, **halkaya önceden bağlı grup** belirler.

İkinci Yerdeğiştirme

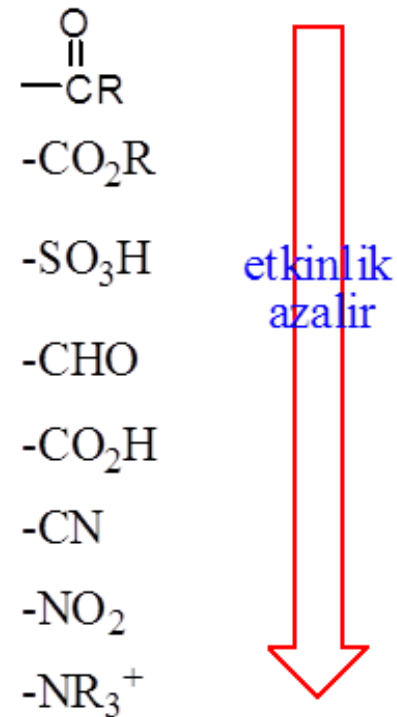
- Yapılan ayrıntılı incelemeler, halkaya önceden bağlı bazı grupların sonradan bağlanacak grubu başlıca **o-**, ve **p-konumlarına** ve bazı grupların da yalnızca **m-konumuna** yönlendirdiğini ortaya koymuştur.
- Yaygın **o-, p- ve m-yönlendirici gruplar**, aşağıda tablo halinde verilmiştir.

İkinci Yerdeğiştirme

o-, *p*-Yönlendirici Gruplar

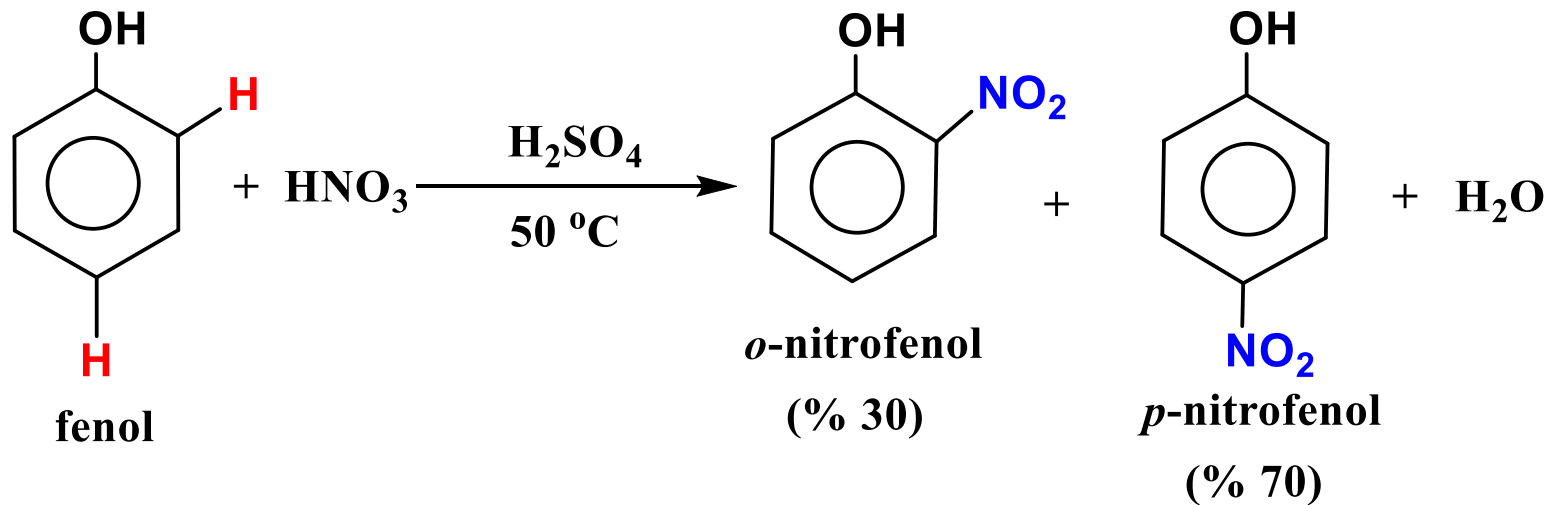


m-Yönlendirici Gruplar



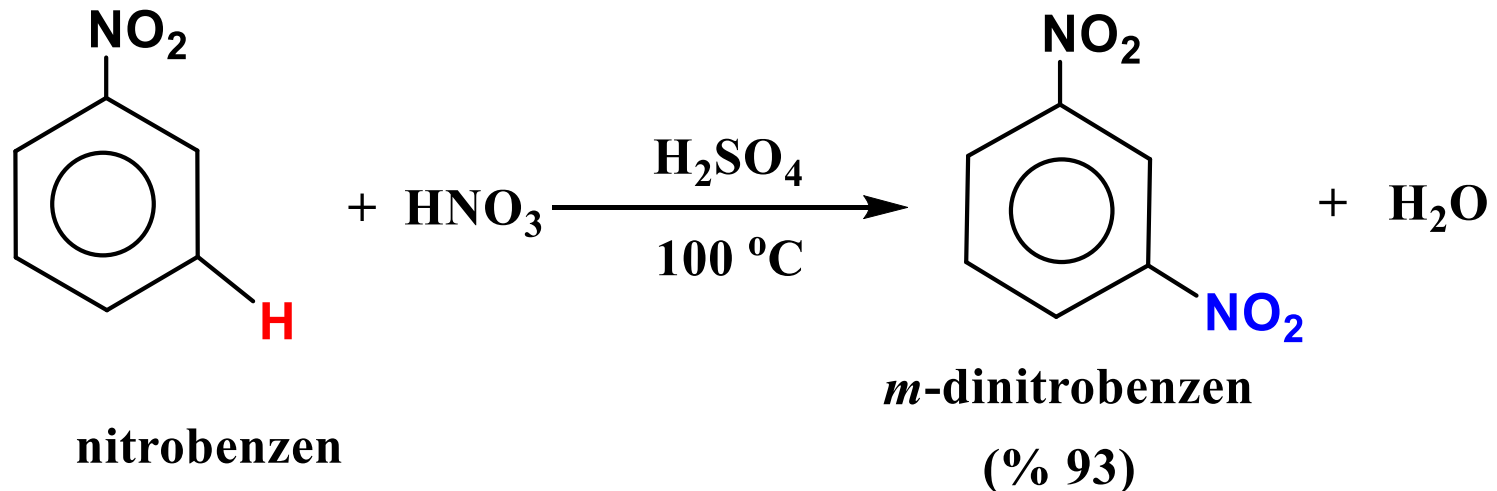
İkinci Yerdeğiştirme

- Örneğin, Fenol'un nitrolanması sadece *o*-, ve *p*-nitrofenolleri verir.



İkinci Yerdeğiştirme

- *m*-Yönlendirici grup bulunduran nitrobenzen'in yeniden nitrolanması ise, *m*-dinitrobenzen'in oluşumu ile sonuçlanır.



Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

- Aromatik bileşiklerin diğer bir reaksiyonu, alkil benzenlerin benzoik aside yükseltgenmesidir.
- Benzen halkası yükseltgen maddelere karşı dayanıklı olduğu halde, benzilik H atomu bulunduran bütün alkil benzenler yükseltgendiğinde **benzoik asit** oluşur.

Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

- Yükseltgenme, sıcakta ve asidik ortamda KMnO_4 yada dikromatlar ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vb.) kullanılarak yapılır.
- Örneğin; toluen, etil benzen ve *izo*-propil benzen'in her biri derişik KMnO_4 ile etkileştirildiğinde, yükseltgenme ürünü olarak benzoik asit oluşur.

Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

