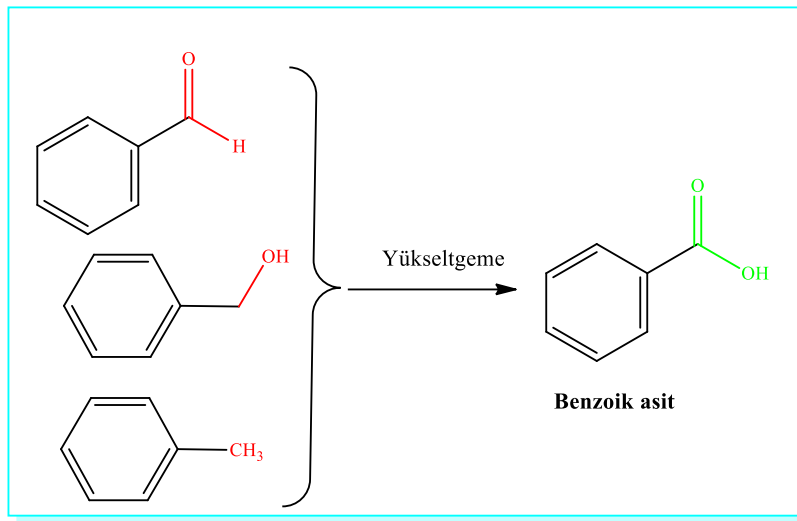


1. AROMATİK BİLEŞİKLER.

Aromatik bileşikler yapıları organik kimyada çok geç tanınan, ve reaktivliği çok geç anlaşılan bileşiklerdir. İlk önce kimyacıların karşısına çıkan C_6H_5-X temel yapısını içeren moleküller anlaşılmakta güçlük çekilen kimyasal özellikler göstermiştir.

Örnek olarak, acı bademden izole edilen, benzaldehit, Kuzey batı asya bitkilerinin sakız ve reçinelerinden elde edilen benzilalkol ve Güney Amerika bitkilerinden Tolu-balsamdan elde edilen toluen gibi maddelerin hepsi yapılarında basit C_6H_5-X yapısını içermekteydi ve hepsinin de oksidasyonu (yükseltgenmesi) benzoik asit vermektedir.

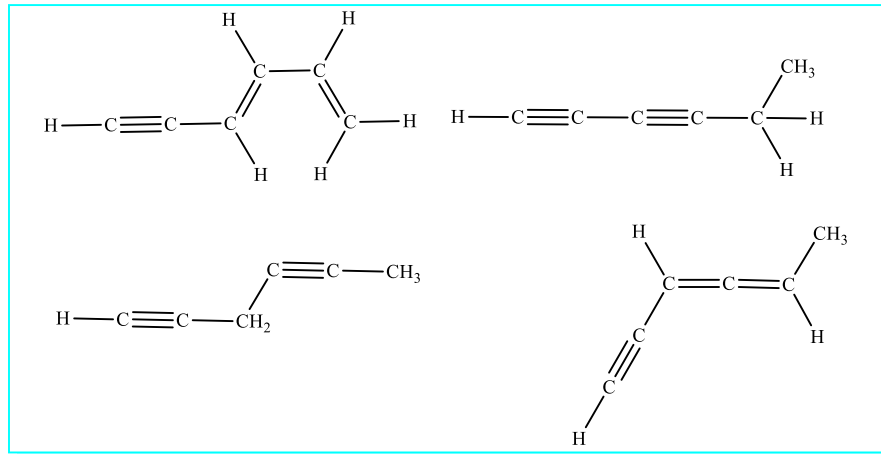


Benzoik asit ise kireçtaşı ile ısıtıldığında C_6H_6 formülünde aşırı derecede doymamışlık içeren bir molekül vermektedir. Bu aşırı doymamışlık doymuş hidrokarbon C_6H_{14} -hekzan ile karşılaştırıldığında daha rahat anlaşılabilir. Yapı çok sayıda çiftli ya da üçlü bağ içermelidir.

S / Kapalı formülü C_6H_6 olan tüm molekül yapılarını yazınız.

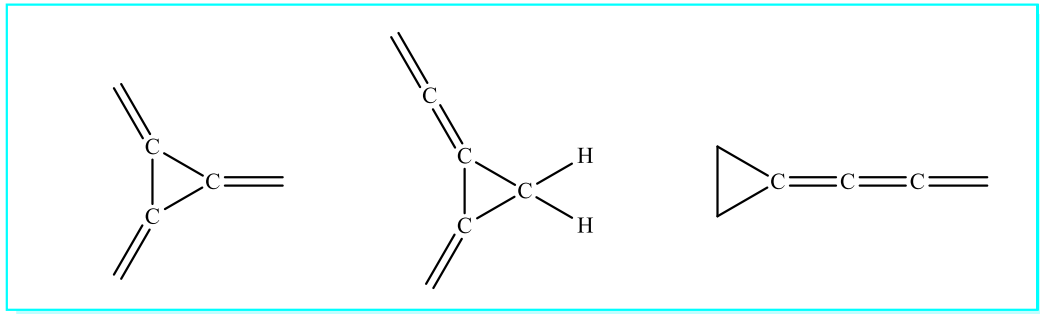
Bunları açık ve halkalı yapılar olarak ikiye ayırmak faydalı olacaktır.

Açık yapılardan bazıları,

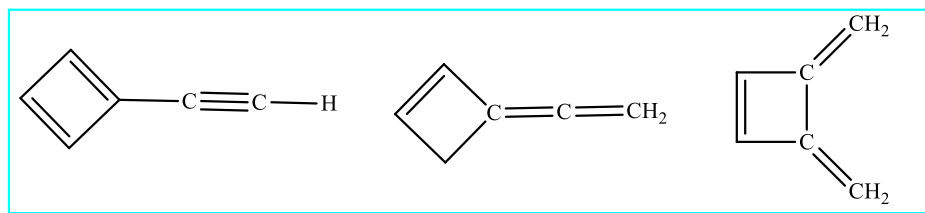


Halkalı yapılardan bazıları, ise üçlü, dördlü, beşli şeklinde açıklanmıştır.

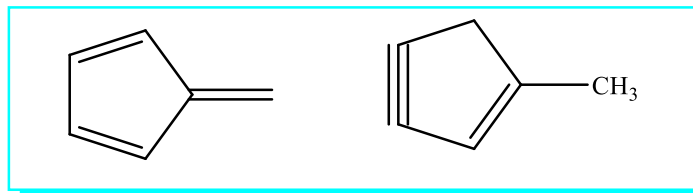
a) üçlü halkalılarından bazıları;



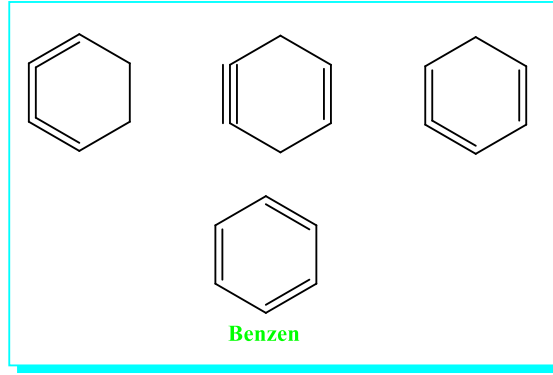
b) Dörtlü halkalılarından bazıları;



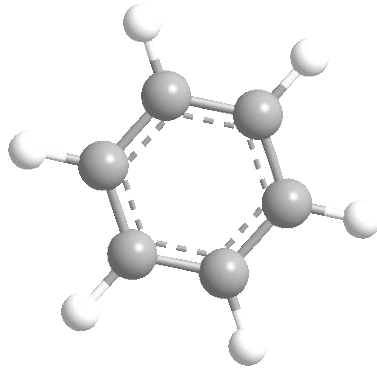
Beşli halkalı yapılardan bazıları;



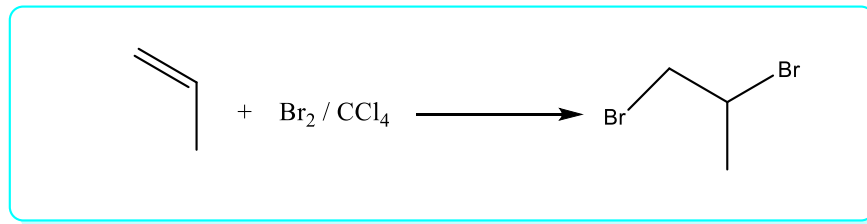
Altılı halkalı yapılardan bazıları;



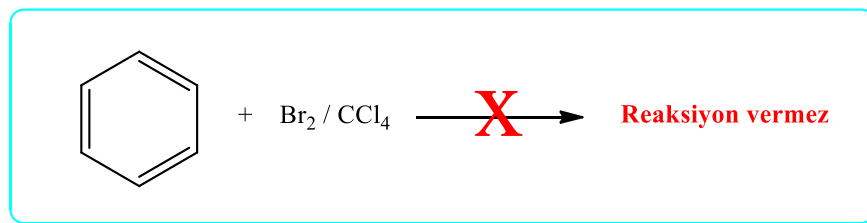
Daha önceki konularda gördüğümüz gibi doymamış yapılar katılma tepkimeleri verirler. Molekül formülündeki aşırı doymamışlığa rağmen benzen birçok reaksiyonları vermemesi ile dikkatleri çekmiştir.



1: Örnek olarak, alkenler ve alkinlerin kolayca verdiği katılma tepkimelerinden, brom katılmasını, permanganat yükseltgemesini vermemekte, bunun yerine yer değiştirme reaksiyonları vererek bir doymamış bileşik gibi davranmaktadır. Buda kimyacıları şaşırtan başka bir özellik olmuştur.

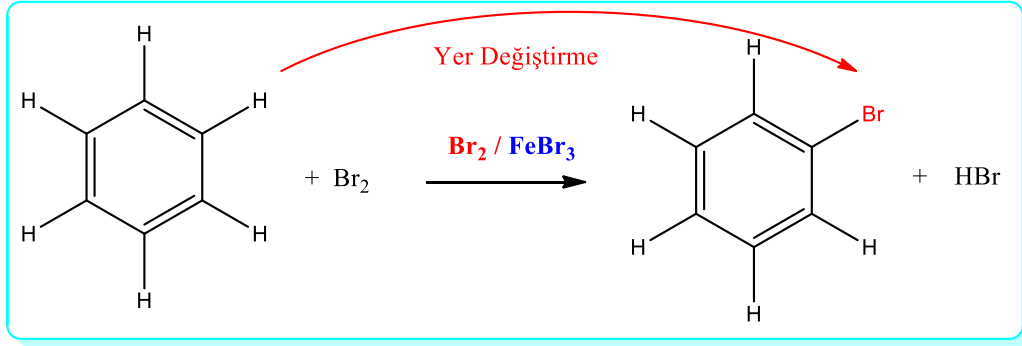


Örnek olarak, benzen bromla direk katılma ürünü vermezken;



Şekil 1-1 Benzenin standart brom katılma tepkimesi vermemesi

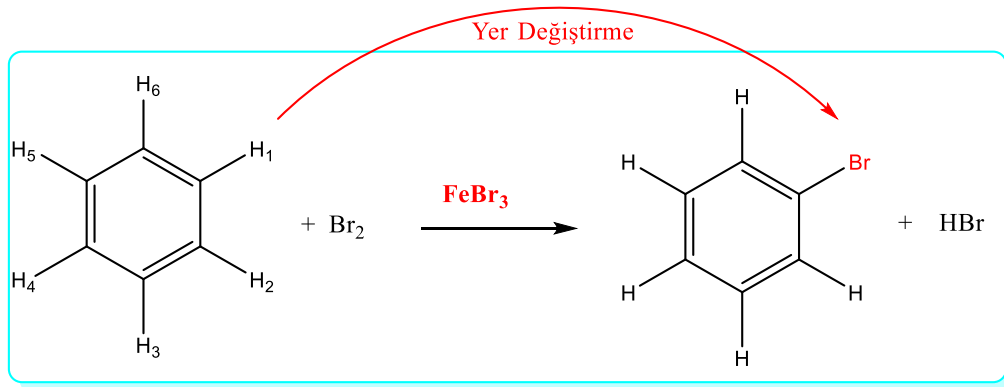
Katılma reaksiyonu vermezken, Demir (III) bromür ya da $AlCl_3$ gibi Lewis asit katalizörü yardımı ile substitüsyon (Yer değiştirme) reaksiyonları vererek bir hidrojen daha kaybedip ortama HBr vermektedir.



Şekil 1-2 Benzenin bromlanması

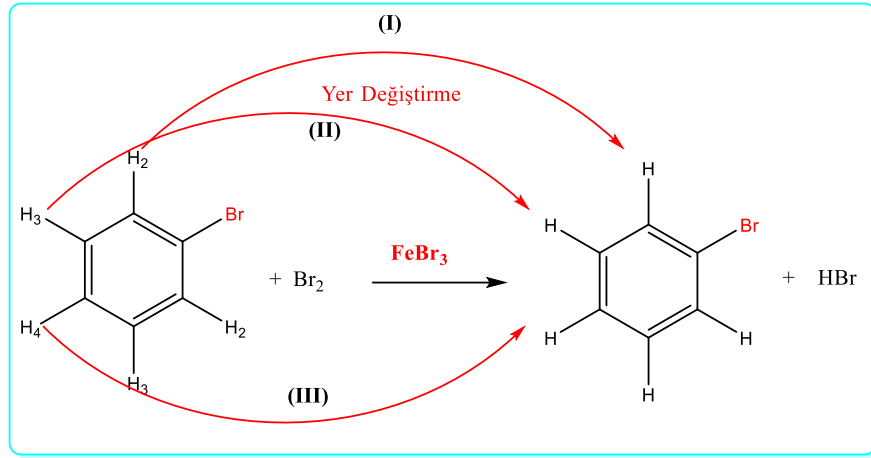
Klor da broma benzer reaksiyon vermektedir. Elde edilen Monobromo- ve monokloro benzende de C_6H_6 'daki hidrojen atomlarından biri yerine bir halojen daha geçmesi sonucu oluşan ürünlerde bir izomerlik ($C_6H_4X_2$) gözlenmemiştir. Buda bize benzendeki altı (H_1-H_6) hidrojenin de birbirinin aynısı ve eşit olduğunu göstermektedir.

Ancak bu durumda hangi hidrojen yer değiştirirse değiştirsın aynı molekül oluşabilir.



Her hangi biri yer değiştirebilir hep aynı ürün oluşur

3-Eğer oluşan mono-bromobenzen yeniden bir yer değiştirme reaksiyonuna tabi tutulursa üç tane farklı dibromo ($C_6H_4X_2$) ürünü (üç izomer) oluşmaktadır.

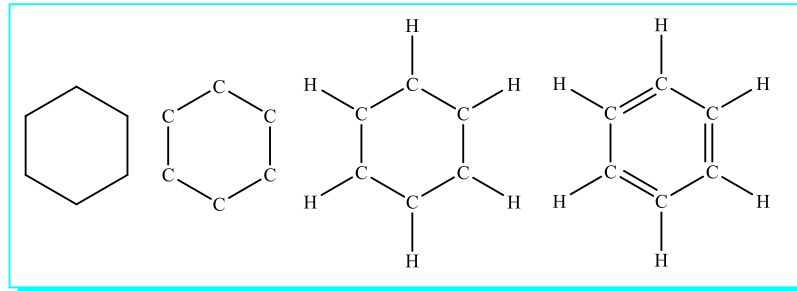


Şekil 1-3 Aromatik yer değiştirme de 2. Substituentin konum tercihi

Mono substitue benzende beş hidrojen var iken **üç tür ürün** oluşumu da burada üç tür farklı hidrojen olması gerekliliğini ortaya çıkarır. Oluşan ürün oranları da eşit değildir bunlardan ikisi daha fazla oluşurken biri oldukça azdır (Yönlendiricilik etkisi).

Benzenin yapısının anlaşılabilmesi için bu şartları sağlayan bir molekül yapısı bulunmalıdır.

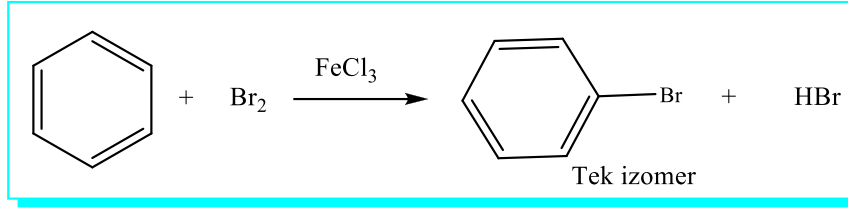
Kekule benzen formülü: 1865’de Kekule benzen için bu şartları sağladığını düşündüğü, kabul edilebilir bir molekül yapısı önermiştir. Bu yapı bir altıgenin altı köşesinde altı karbon atomu ve bunlara bağlı altı hidrojeni içermektedir.



1. Bu durumda dahi benzenin alkenler gibi kolayca katılma reaksiyonu vermeyip doymuş hidrokarbonlar gibi davranmasını açıklamak daha da zor olmuştur. Kekule benzendeki bir çift-bir tek bağın (**konjugasyon**) **sürekli birbirine dönüştüğünü** ve bu durumda da molekülün alkenler gibi davranmadığını savunmuştu.

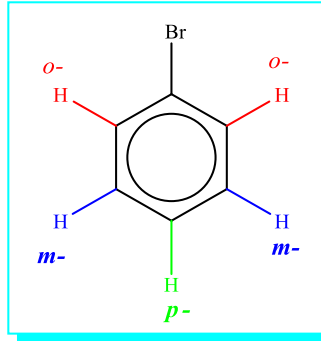
Şimdi de diğer şartların nasıl sağlandığına bir göz atacak olursak,

2. Mono substitue (tek grup bağlı) benzenin tek izomer olarak ürün vermesi, örnek olarak demir (III) bromür katalizöründe brom katılması sonucu tek izomer oluşmuştur.



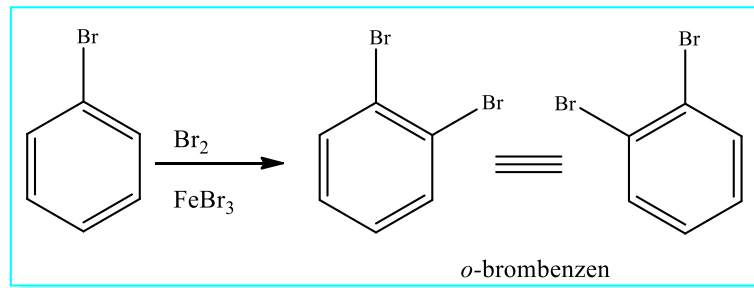
Bu durumun açıklanması şimdi daha kolaydır, molekül yapısı gereği hangi hidrojen yer değiştirirse değiştirsin, oluşan ürün aynıdır. (1-bromobenzen)

3. Eğer monobromo benzen tekrar bromlanırsa **üç** çeşit ürün oluşur ki bunlar birbirinin izomeridir. Burada dikkat çekecek kadar önemli husus ise, bir hidrojenin yer değişmesi sonucu artakalan $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ yapısında beş hidrojenin eşit olmadığı ve bunlardan ikişer tanesinin eşit bir diğerinin farklı olmasıdır. Yani beş tane hidrojen üç çeşit ürün veriyorsa burada sadece üç çeşit hidrojen olmalıdır. Mono bromo benzenin Kekule formülünü yazarsak;



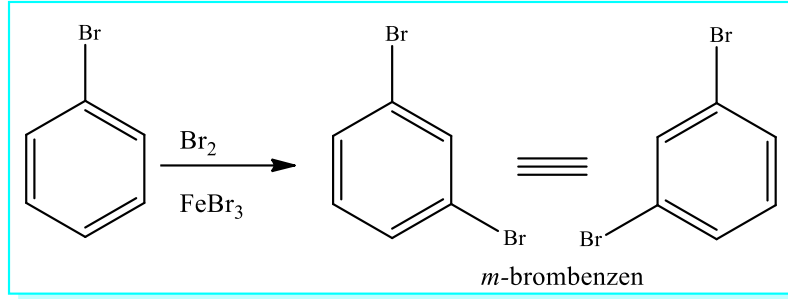
Yapıda gerçekten de üç değişik hidrojen atomunun olduğunu görebiliriz.

- a) Bunlardan iki tanesi hemen birinci bağlanan broma yakın olanları ki bunlara bağlanan başka bir atom aynı ürünü **o-(orto)** verir.



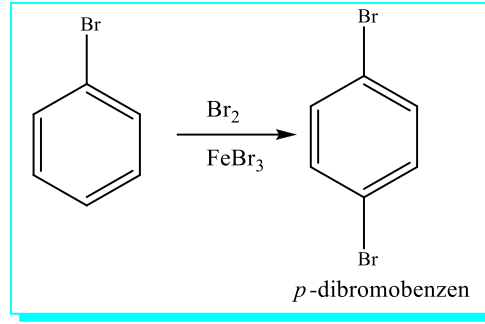
Şekil 1-4 o-dibromobenzen yapısı

b) Diğer ikisi ilk bağlanan broma iki karbon uzaklıktaki bağlanma konumudur ki buda aynı ürünü m- (meta) verir.



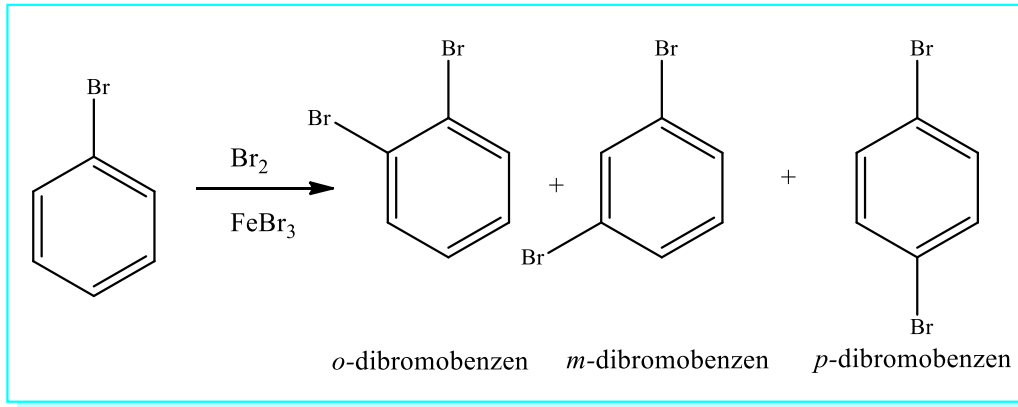
Şekil 1-5 *m*-dibromobenzen yapısı

c) İlk bağlanan broma tam karşılık gelen karbon atomudur ve tekdir. Tek ürün verebilir. P-(Para)



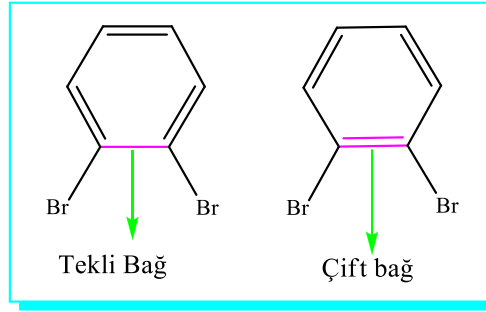
Şekil 1-6 *p*-dibromobenzen yapısı

Böylece mono substitue benzenin ikinci substitusyonunda neden üç tür ürün verdiği de anlaşılabilir.

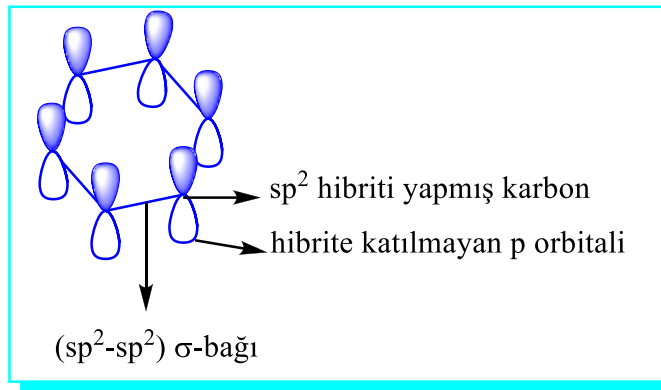


Şekil 1-7 *o*-, *m*-, *p*- dibromobenzen yapıları

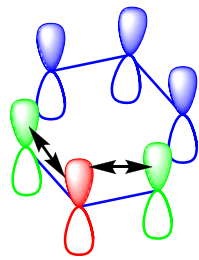
S / Kekule formülü ile *o*-dibromobenzende iki brom arasında tekli ve çiftli bağlar olma ihtimaline karşın, bunların tek bir molekül olarak davranması nasıl açıklanabilir?



Benzendeki tüm karbonlar sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Buna göre benzeni σ -bağları yapmış hali ile yazarsak.

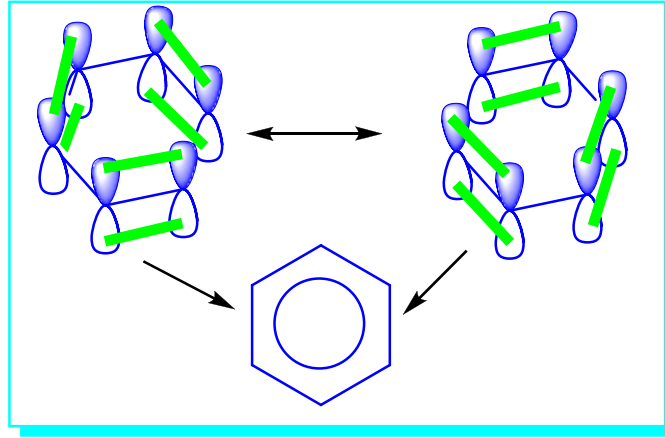


Kekule yazımında bir çift-bir tek bağ (**konjuge**) yapı gibi gözükse de aslında,



Burada dikkatlice bakıldığında her bir P orbitalinin, π bağı yapabileceği iki farklı P-orbitali olduğunun gözükmesi çok da zor değildir.

Bu durum oluşacak olan π bağlarına ayrı bir özellik katar ki buda **aromatiklik** diye adlandırılır. Yani her bir P orbitali aynı zamanda iki farklı atomun P-orbitalleri ile π oluşturuyormuş gibi davranır.



Bu durumu gerçeğe daha uygun olması açısından altılı **halka içine çizilen bir daire ile gösteririz** ve buda bize her zaman bu çift bağların rezonansa benzer şekilde bir değişim gösterdiğini, molekül üzerinde ve altında dönen elektron bulutları halinde (**aromatik**) olduğunu gösterir.

Aromatik yapısından dolayı benzende tüm bağ uzunlukları aynıdır (1.39 Å), bu uzunluk ise tekli bağdan (1.54 Å) daha kısa, çiftli bağdan (1.34 Å) daha uzundur.

1.1 Aromatiklik şartları nelerdir. Bir bileşik hangi şartlarda aromatik olarak sınıflandırılır.

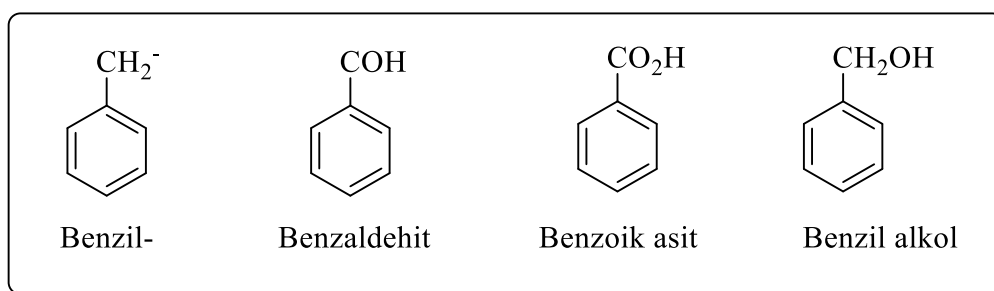
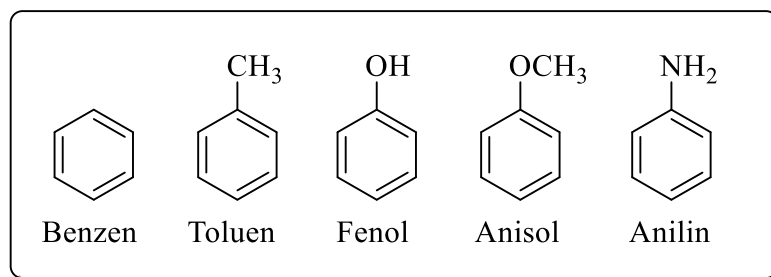
Aromatiklik için kabul edilen şartlar aşağıdaki gibidir:

1. **Planarlık:** Aromatik bir bileşikte, halka sistemi olmalı ve bu sistem tamamen düzlemsel olmalıdır.
2. **Konjuge pi elektron sistemleri:** Aromatik bileşiklerde, halka sistemi tamamen konjuge pi elektron sistemleri içermelidir. Bu elektronlar halka sistemi boyunca delokalize olmalıdır.
3. **Huckel kuralı:** Aromatik bir bileşikte, halka sistemi $4n+2$ pi elektronları içeriyorsa, bu bileşik aromatik olarak kabul edilir. Burada n tam sayıdır.
4. Aromatik bileşiklerde, halka sistemi tamamen yüksüz olmalıdır veya halka sisteminin yüklü bir kısmı varsa, yük tamamen halka sistemi üzerinde yer almalıdır.

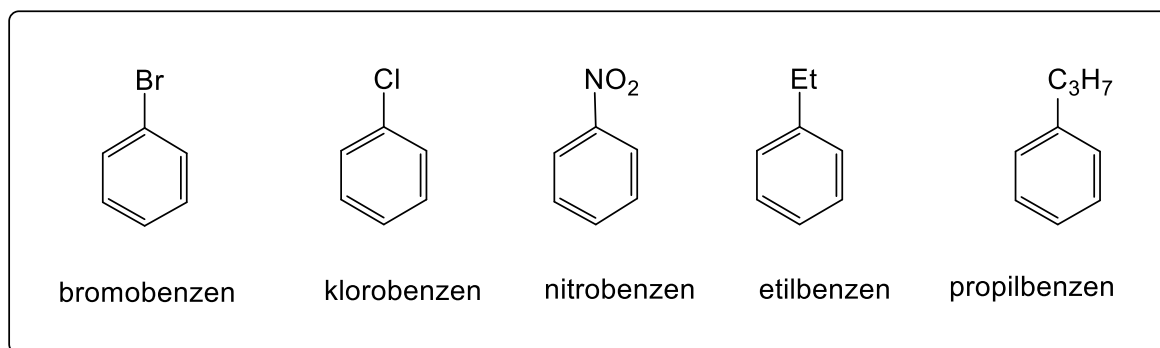
Bu şartların tamamını içeren bir bileşik aromatik bileşik olarak adlandırılır..

Aromatik bileşiklerin isimlendirilmesinde IUPAC kuralları geçerli olmakla birlikte, bazılarının özel adları vardır ve bunları ezbere bilmek gerekmektedir.

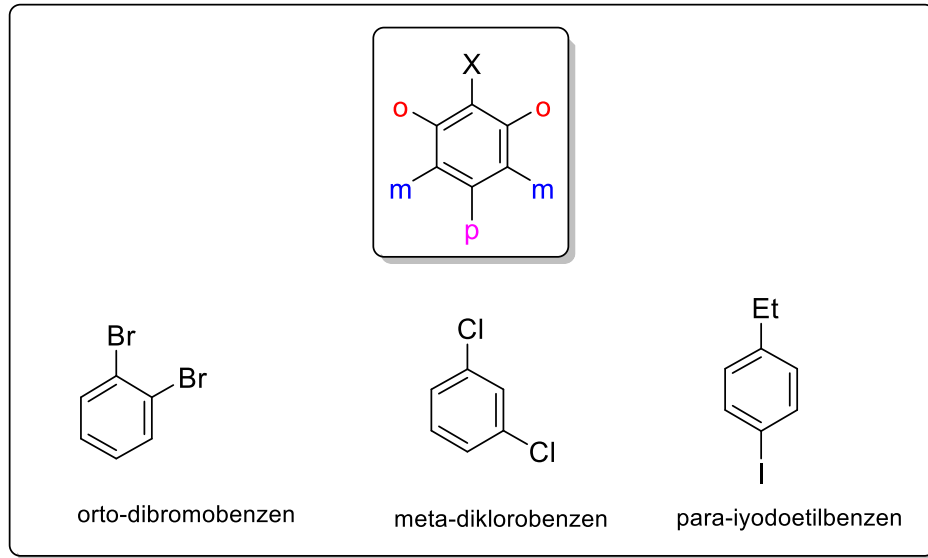
Örnek olarak' bazı özel isimli aromatik bileşikler



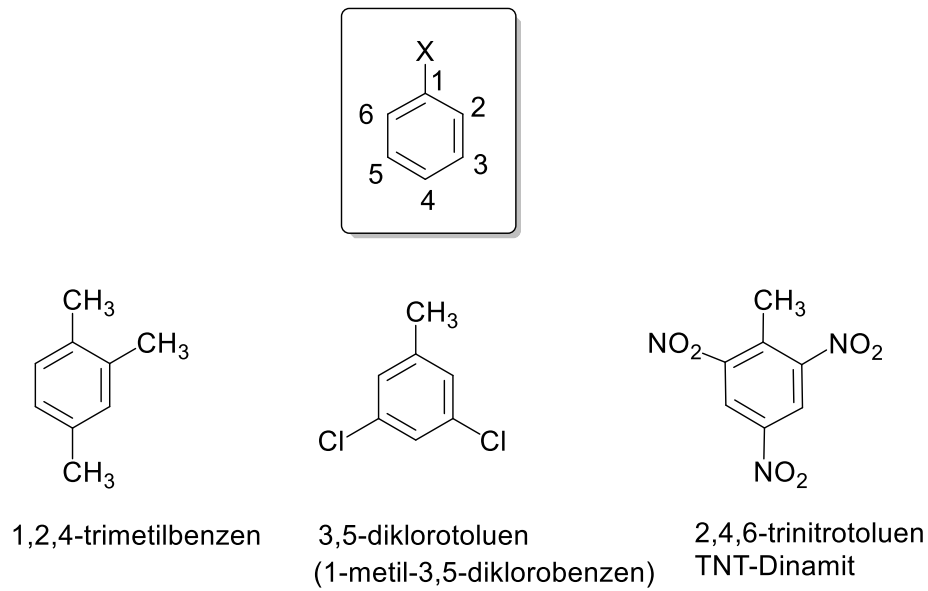
IUPAC kuralına göre *mono substitue* (tek grup bağlı) benzenlerin adlandırılmaları'



Disubstitue (iki grup bağlı) olan benzen türevleri için ise ikinci substituentin konumunu belirtmek gerekmektedir. Bunlar birbirine olan uzaklıklarına göre 1,2- , 1,3- 1,4- gibi adlandırılmazlar özel adlandırmaya tabiidir ve birbirine yakın olan konumlar o- (orto-) , aralarında bir CH-olan konum m (meta-) ve karşılıklı konum ise p-(para-) olarak adlandırılır.



Eğer *ikiden fazla substituent* varsa, ilk substituent C-1 olarak numaralandırılır ve IUPAC kurallarına dikkat edilerek adlandırma yapılır.



İsimlendirmelerde özel adı olan molekül ana kök olarak kullanıldığı gibi, bir substituent olarak da kullanılabilir.

Soru/ Aşağıda isimleri verilen moleküllerin açık yapılarını yazınız.

- a) p-nitrofenol b) m-dinitrobenzen c) o-bromotoluen
d) 1,3,5-trimetil benzen e) 4-bromo-2,6-diklorotoluen

Aromatik yapılar da kendilerinin çok önem arz etmediği fonksiyonel grupların daha önemli olduğu durumlarda (alkiller için genel olarak **R-** kullanıldığı gibi) farklı kısaltmalar ile gösterilirler.

Bunlar sırası ile **Ar-** aromatik yapı (genelde benzene bağlı bir şeyler olabileceğini ifade eder), C_6H_5- ya da **Ph-** fenil (benzenden bir H çıkmış hali ifade eder, Bz-, $C_6H_5-CH_2-$, benzil gurubunu ifade eder.

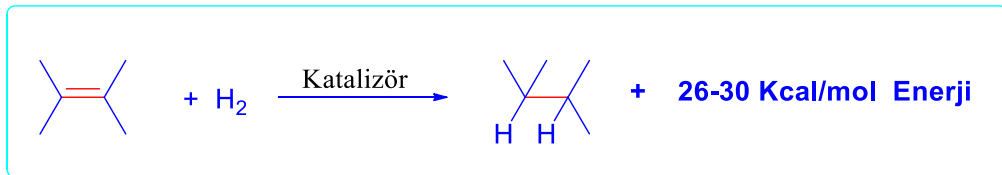
Örnek olarak, Benzil alkol $C_6H_5-CH_2OH$ veya $Ph-CH_2OH$, İyodobenzen Ph-I olarak yazılabilir.

S/ Benzilbromür'ü de siz yazmaya çalışınız.

1.2 Benzende Rezonans Enerji (Aromatiklik) Kararlılığı

Daha önceleri konjuge yapıların açıklanmasında, rezonans yapı gösteren moleküllerin, rezonans yapısı olmayanlara göre daha kararlı olduğunu görmüştük. Bu durum benzende çok daha belirgindir, yani benzenin rezonans enerji kararlılığı oldukça fazladır ve kararlılığın ne kadar olduğu, deneysel olarak da hesaplanabilmektedir.

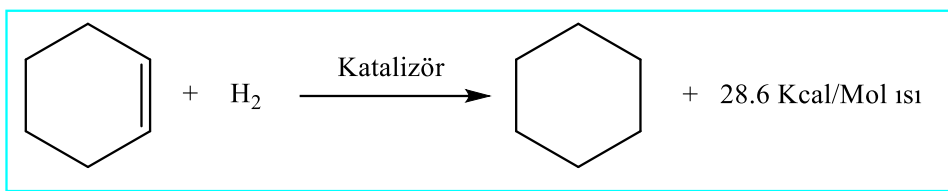
Alkenlere hidrojen katılması, ekzotermik (ısıveren) bir reaksiyondur ve her bir çift bağ için yaklaşık 26-30 Kcal/mol enerji açığa çıkarır. Bu enerji farkı alkene bağlı guruplardan kaynaklanmaktadır.



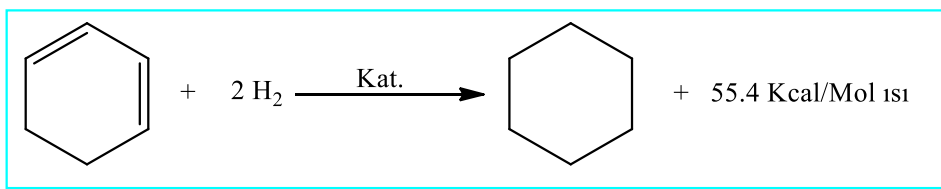
Eğer iki tane çift bağa hidrojen katılırsa bu değerin iki katı kadar da enerji açığa çıkmaktadır.

Benzenin rezonans kararlılık enerjisinin hesabı için, Siklohekzen, sikloheksadien ve sikloheksatrien (Benzen) yapıları ayrı ayrı incelendiğinde,

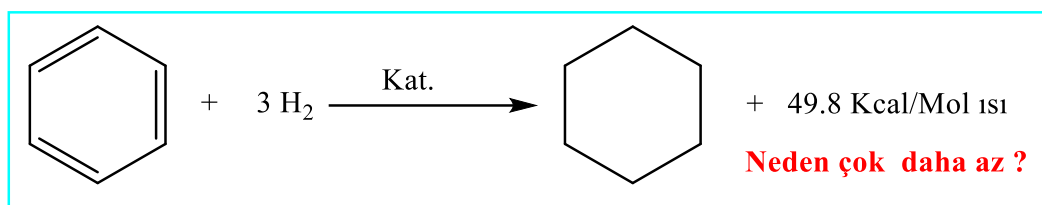
Siklohekzen için,



1,3-Sikloheksadien için;



Sikloheksatrien (**Benzen**) için ;



Benzenin açığa çıkardığı enerjinin düşüklüğü dikkatinizi çekmiş olmalı!

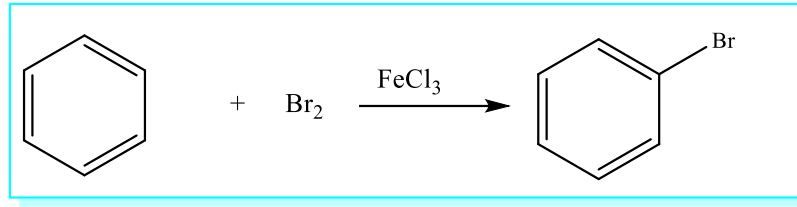
😊 Benzenin gerçek yapısı Kekulenin önerdiği 1,3,5-sikloheksatrienden daha farklı özellikler içermelidir. İşte burada benzenin aromatik yapıda olduğu ve rezonans enerji karalılığının ise, $(3 \times 28.6) - (49.8) = 36 \text{ Kcal/mol}$ olduğunu söyleyebiliriz.

Aromatik yapılar bu rezonans enerjilerini korumak için * *“Dünyadaki tüm nesnelerin en düşük enerjili yapıyı tercih ettiği” termodinamik yasasını hatırlayınız* * katılma tepkimesi vermeyip yer değiştirme reaksiyonu verir.

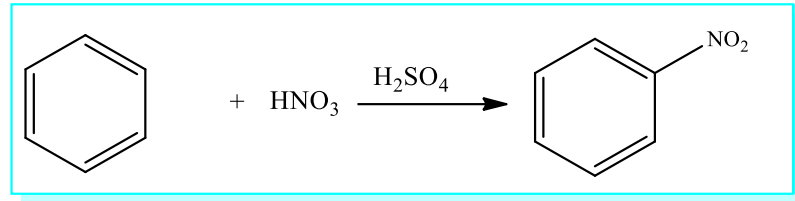
1.3 Elektrofilik Aromatik Yer değiştirme Reaksiyonları.

Aromatik yapılardaki birçok reaksiyon, yapıdaki bir hidrojen atomu ile bir başka atom ya da grubun yer değiştirmesi ile oluşur. Bu yer değiştirme reaksiyonlarından bazıları aşağıda özetlenmiştir.

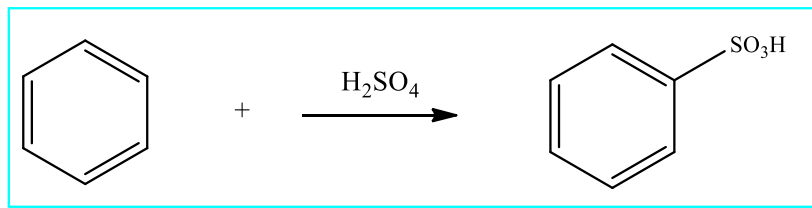
➤ 1-Bromlama;



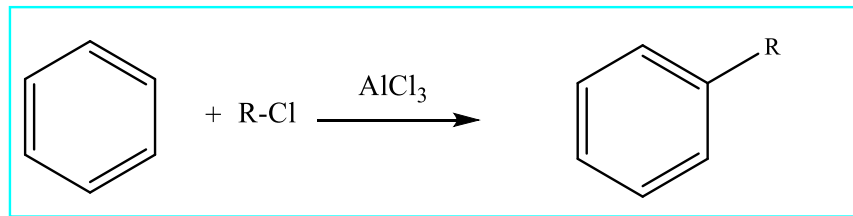
➤ 2-Nitrolama;



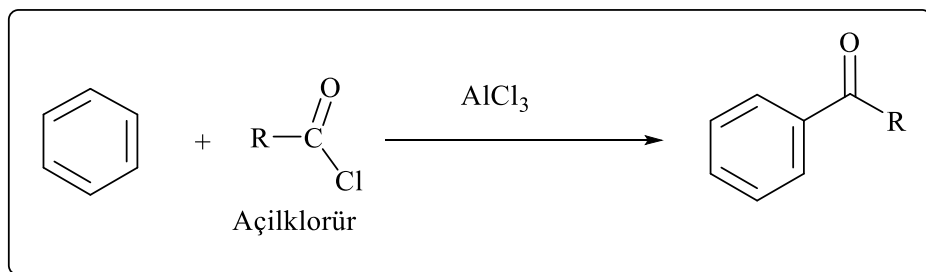
➤ 3-Sulfolama;



➤ 4-Alkilleme; (Friedel-Crafts)



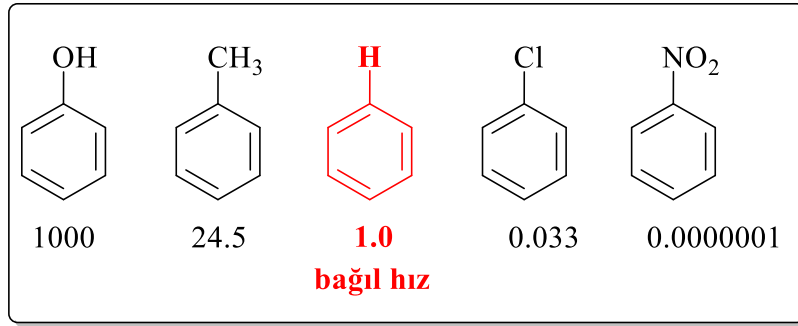
➤ 5- Friedel-Crafts açıllemesi ; R-CO- (açıl),



1.4 Aromatik yapılarda yer deęiřtirmelerde Aktive ve Deaktive Edici Gruplar

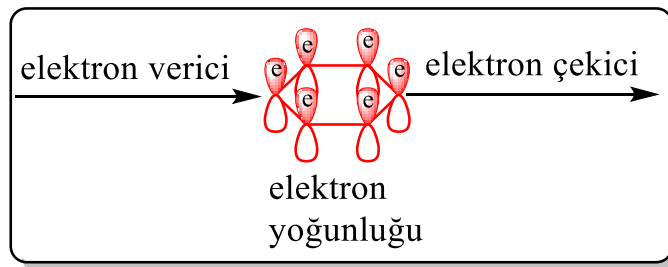
Benzene bağlanan herhangi bir substituent benzenin reaktivitesini değiştirir. Yeni molekül reaksiyon verme açısından benzenden **daha aktif** ya da **daha az aktiftir**. İlk bağlanan atom ya da grup aromatik yapı üzerinde ikinci bir yer değiştirme reaksiyonu için ya **aktif** ya da **deaktif** etmiştir.

Örnek olarak, bazı mono substitue benzenlerin nitrolama reaksiyonuna bir bakalım,

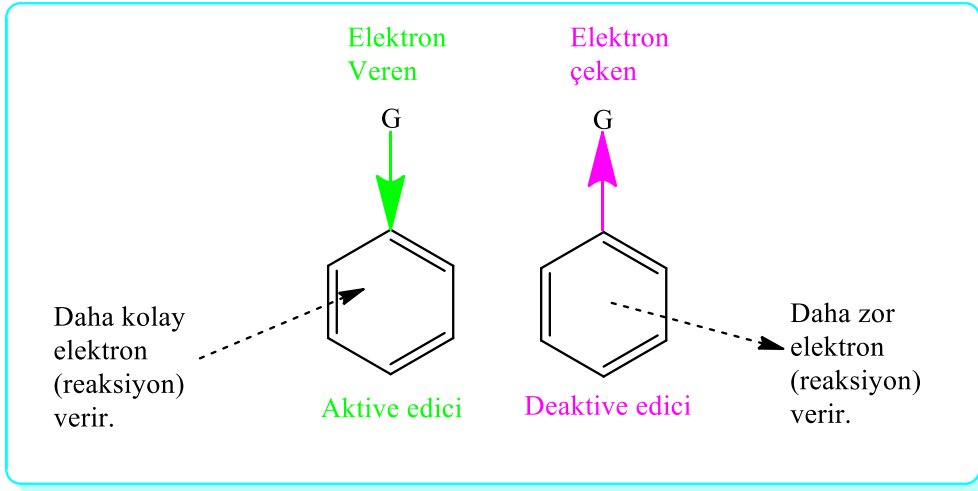


Benzenin nitrolanma hızı 1.0 alındığında, -OH grubu ve -CH₃ grubunun reaksiyonu hızlandırdığı (aktif ettiği) -Cl ve -NO₂ grubunun ise yavaşlattığı deaktif ettiği gözlenir.

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 (deaktif ederler).

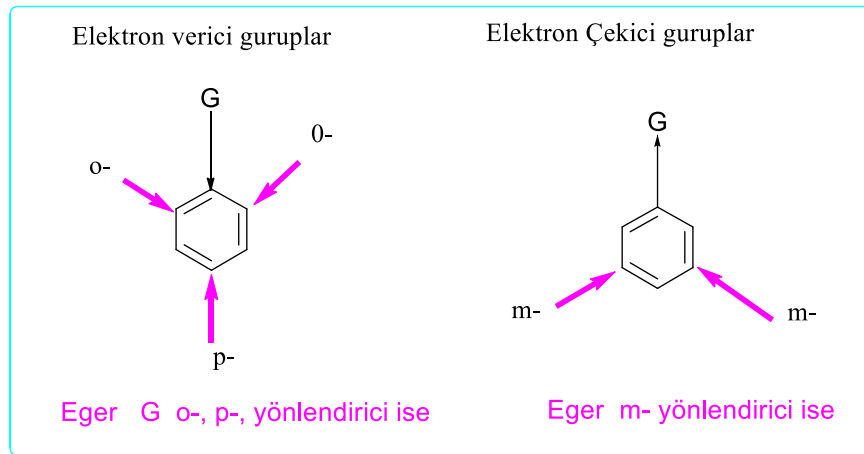


Benzen halkası bir atom ya da grup ile etkileşirken elektron vererek etkileşir. Reaksiyona gireceği atom ya da grup çoğu zaman oldukça pozitif gruplardır. Bu nedenle aromatik halka üzerinde ne kadar çok elektron yoğunluğu varsa o kadar kolay reaksiyon verir.

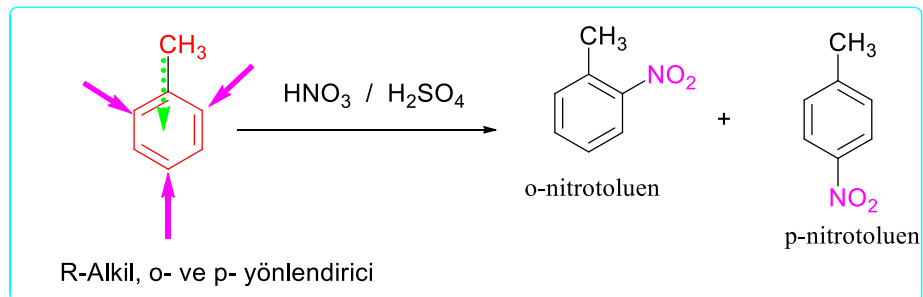


➤ Orto-para ve Meta- yönlendiriciler

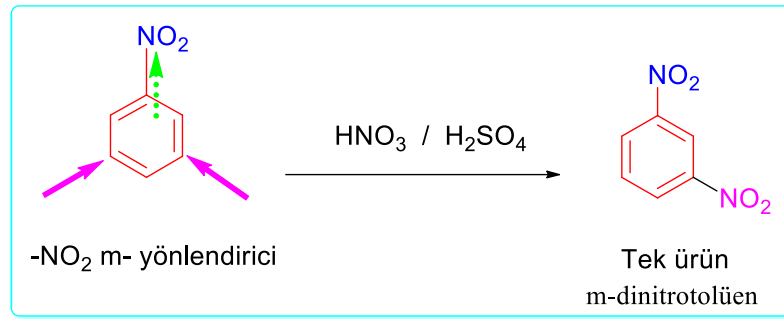
Benzendeki ilk substituent ikinci gelenin reaktifliğini etkilediği gibi molekülün hangi pozisyonuna bağlanacağını da belirler. İlk substituentten sonra mümkün üç tür hidrojen olduğunu (o-, m-, p-) daha önce görmüştük. Bunlardan o- ve p- konumları aynı zamanda aktive yada deaktive edildiği için ikinci bağlanacak olan atom yada grubun iki ihtimali vardır, bunlar (o-, p-) ve m-dır.



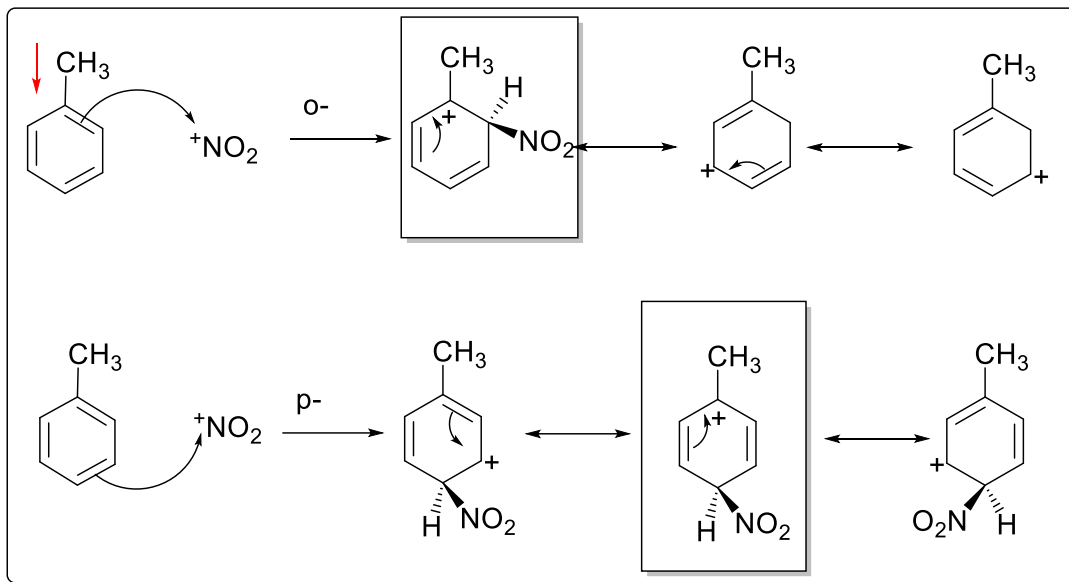
Örnek olarak, Toluenin nitrolanması, o- ve para ürün verirken,



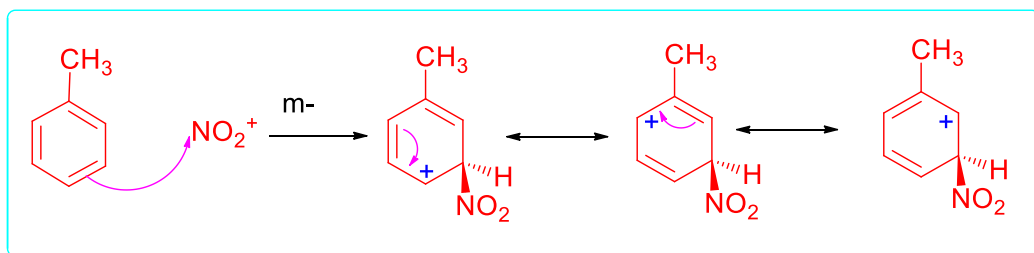
nitrobenzenin ikinci defa nitrolanması yalnızca *m*-ürün vermektedir.



Yönlendirmenin iki tür olma sebebine kısaca bir bakalım.



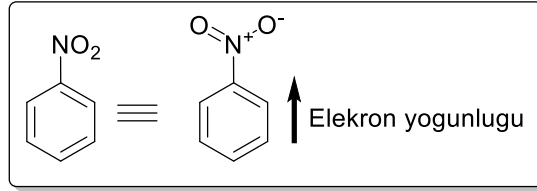
o- ve *p*- ataklarda **kararlı karbokatyonun** oluşumuna özellikle dikkat ediniz!! Meta atakta ise kararlı karbokatyon oluşmamasına!



Yukarıdan da anlaşılacağı üzere elektron veren bir grup *o*-, *p*- ya bağlanan ikinci grubun pozitif yükünü daha kararlı kılabilmekte, elektron çeken bir grup ise *m*-konumundaki + yüke daha kararlı olabilmektedir.

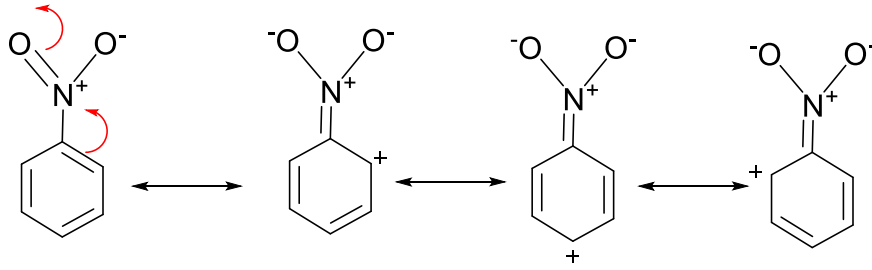
➤ ***m*-Yönlendirici olarak, nitro-grubu**

Nitro grubu azot üzerinde pozitif, oksijen üzerinde negatif yük yoğunluğu ile rezonansta bulunan bir yapıdır ve elektron çekici (deaktive eden) bir gruptur.



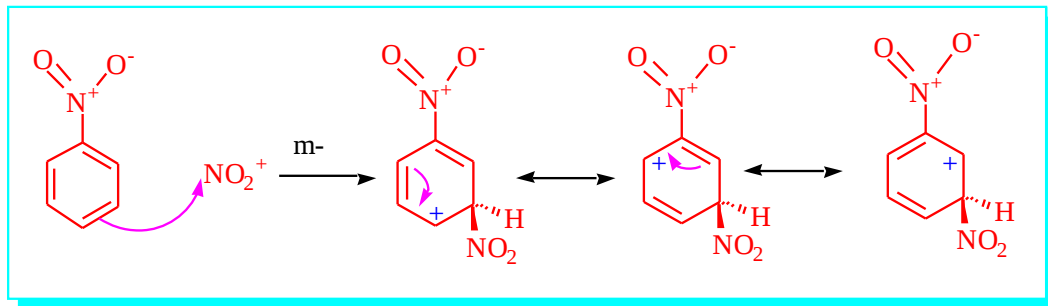
Nitro grubu benzenden rezonans ile elektron çeker ve aşağıda gösterildiği gibi orto ve para konumlarını pozitif yapar.

Mümkün olmayan o-, p- atağını incelersek



Çok dikkatli bakıldığında ikinci bağlanacak grup, metil grubunun tersine, (N^+) halka üzerinde rezonans yapan **pozitif yükle yakın** olmak istemeyeceği görülür.

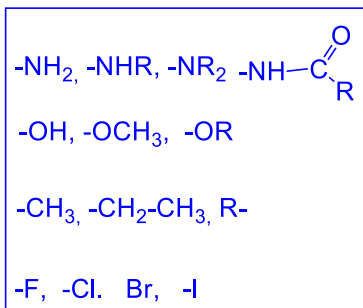
m- atakta ise bu durum tersinedir, yani azotun direk bağlı bulunduğu karbona, rezonanstaki dolaylı her hangi bir pozitif yük gelmez.



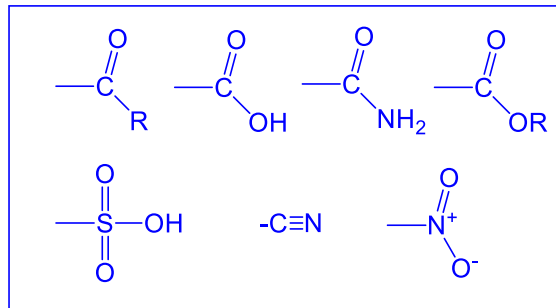
Meta konumunun rezonansı *o*-, *p*- ya göre daha tercih edilir yapıdadır ve nitro grubu meta (*m*-) yönlendirici bir gruptur.

Bazı yaygın substituentlerin yönlendiricilikleri aşağıdaki tabloda verilmekle birlikte, bağlı bulunan ilk grubun nereye yönlendireceğini ezbere bilmek zorunda da değiliz. Bazı genel kurallar bize yönlendirme etkisi hakkında bilgi verir. Bu bilgiler tablodan sonra kısaca anlatılacaktır.

Orto-Para Yönlendiriciler

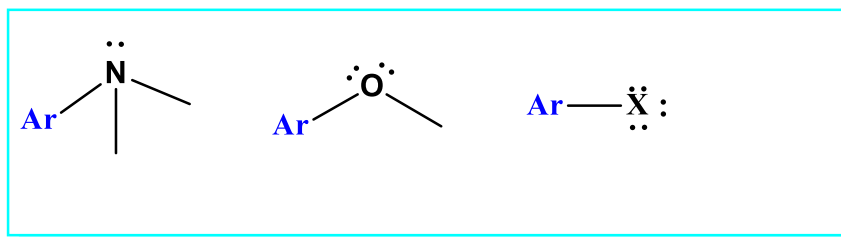


Meta-Yönlendiriciler.

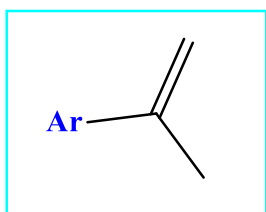


Yukarıdaki atom ve gruplara bakarak,

1-Benzene direk bağlı atomlar üzerinde elektron çifti bulunan tüm atomlar *orto*-, *para*- yönlendiricilerdir.

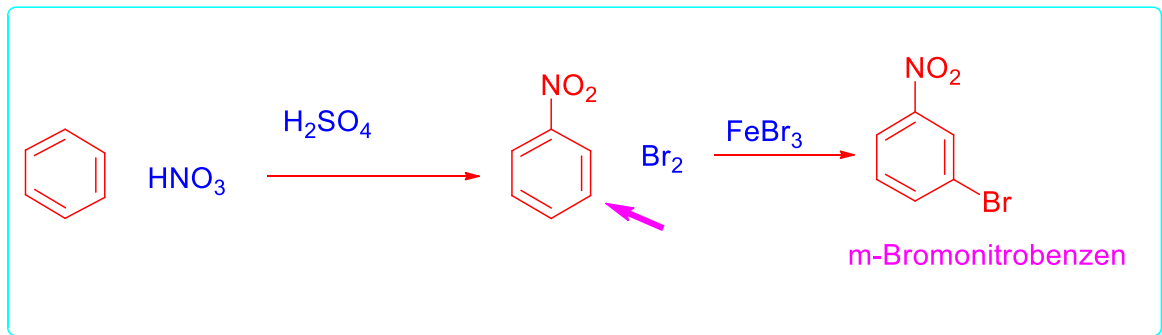
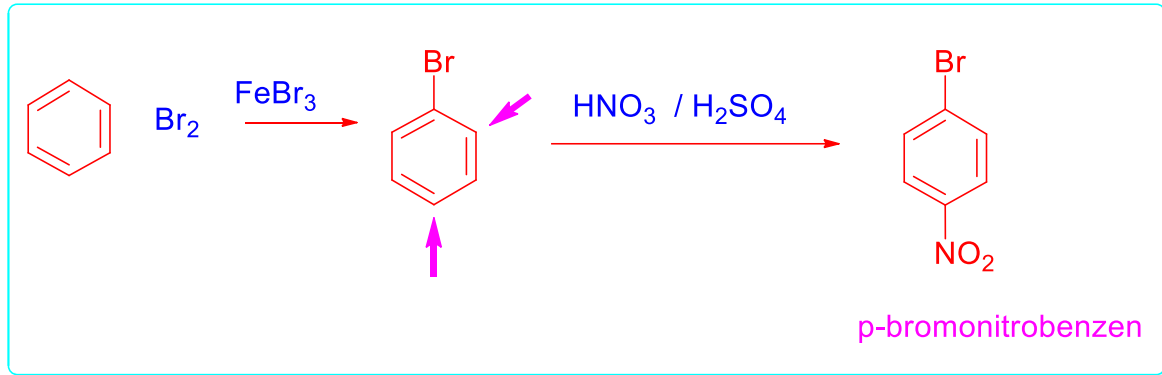


2-Benzene direk bağlı atomlar eğer çoklu bağlarla konjuge olabilir durumda iseler-çiftli ya da üçlüye komşu- *meta*- yönlendiricidirler.



Birden fazla substituent bulunan bir aromatik yapı sentezlenecekse yönlendirmelere ve aktive-deaktive edici olma durumuna dikkat edilerek gruplara bağlanma sırasında öncelik tanınmalıdır.

S/ Benzenden başlayarak *m*-Bromo nitrobenzen ve *p*-bromo nitrobenzenin hazırlanış denklemlerini yazınız.



S/ *p*-nitrotoluen ve *m*-klorobenzenesulfonikası sentezini de siz yazınız.