

KARBOKSİLLİ ASİTLER

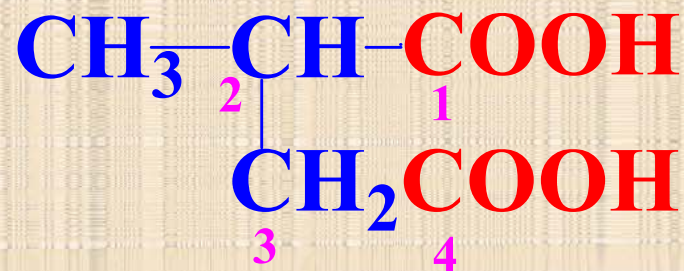
İsimlendirilmeleri

- Karbonil grubuna bir hidroksil bağlanması ile oluşan yapıya **karboksil grubu**, bu grubu taşıyan R-COOH yapısındaki bileşiklere ise *karboksilli asitler* denir.



Karboksilli asit

- Birden fazla **karboksil grubu** içeren bileşiklere **di**, **tri** vb. karboksilli asitler, karboksil grubundan başka halojen içerenlere **haloasitler**, amino grubu içerenlere **aminoasitler** vb. isimler verilir.



2-Metilbütan-1,4-dioik asit

- Alifatik karboksilli asitlerden birçoğu doğal kaynaklardan elde edilmiş ve **özel isimler** verilmiştir. Bu isimlerin çoğunluğu *geleneksel sistemde* de kullanılır.

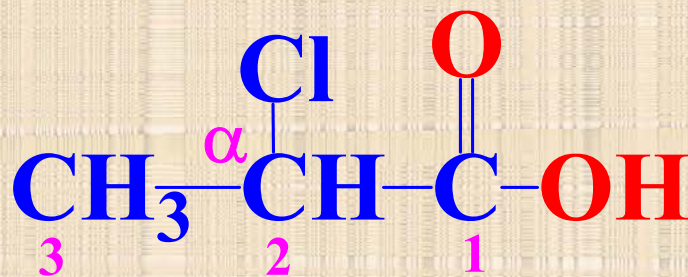


Formik asit



Asetik asit

- IUPAC sisteminde alifatik karboksilli 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.



α -Kloropropiyonik asit

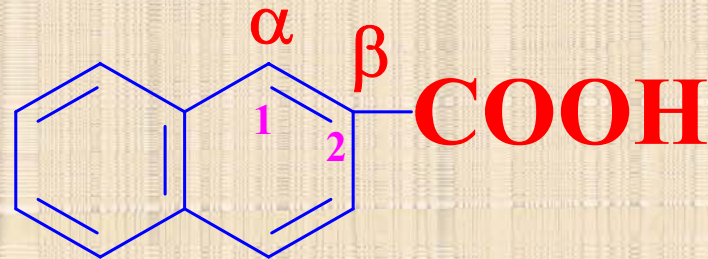
2-Kloropropano**oik asit**



Krotonik asit

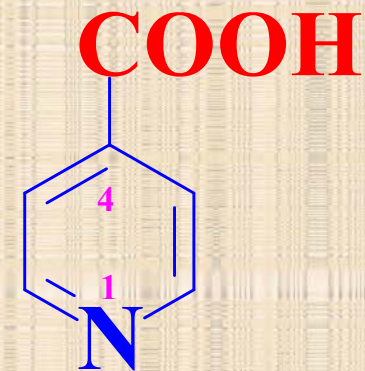
2-Büteno**oik asit**

- Sikloalifatik, aromatik ve heterosiklik karboksilli asitlerin isimlendirilmesinde ise, karboksil grubunun bağlı olduğu ana yapının ismine **karboksilik asit** kelimeleri eklenir. Konumlar rakamlarla gösterilir.



β -Naftoik asit

Naftalen-2-karboksilik asit

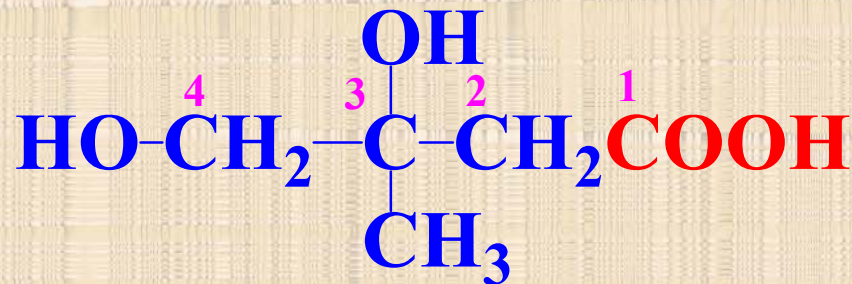


İzonikotinik asit

Piridin-4-karboksilik asit

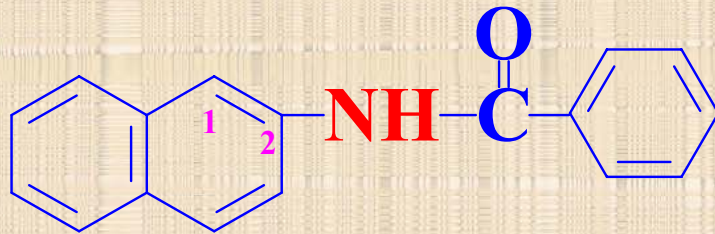
- Alifatik bileşiklerde numaralandırmaya **karboksil grubu** karbonundan başlanır. Siklik bileşiklerde, halka sistemleri belirlenmiş kurallara göre numaralandırılır; ancak karboksil grubuna ya **ilk numara** verilir ya da **en küçük numara** verilecek yön izlenir.

•Karboksil grubu isimlendirme bakımından *öncelikli bir grup*dur. Bu nedenle poli fonksiyonel bileşikler, **karboksil grubuna göre** isimlendirilirler.

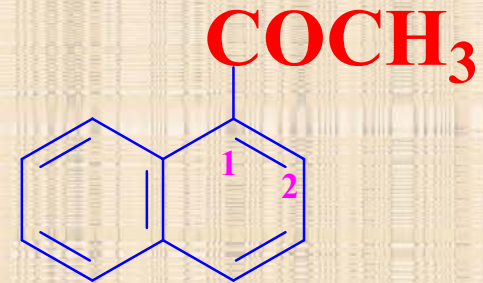


3,4-Dihidroksi-3-metilbütanoik asit

Karboksil grubundaki hidroksilin çıkması ile kalan **R-CO-** yapısındaki kısma **açıl grubu** adı verilir. Açıl grupları geleneksel sistemde de, **IUPAC** sisteminde de türedikleri asidin isminin sonundaki **ik** ekinin yerine **il** eki getirilerek isimlendirilirler.



2-Benzoil **amino** naftalen

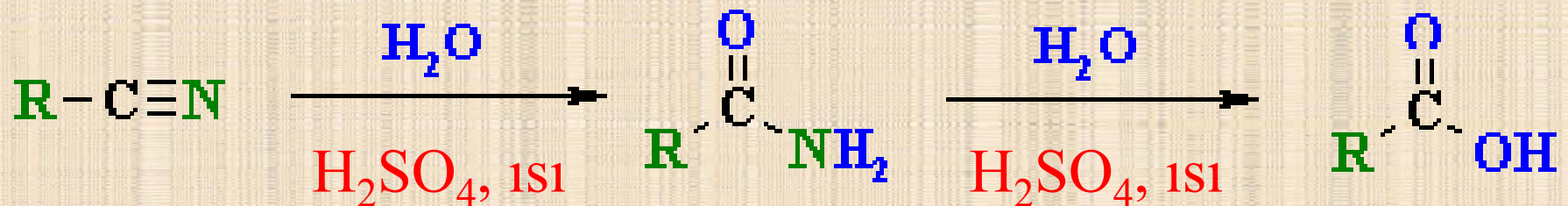


1-Asetil**il**naftalen

Elde Edilmeleri

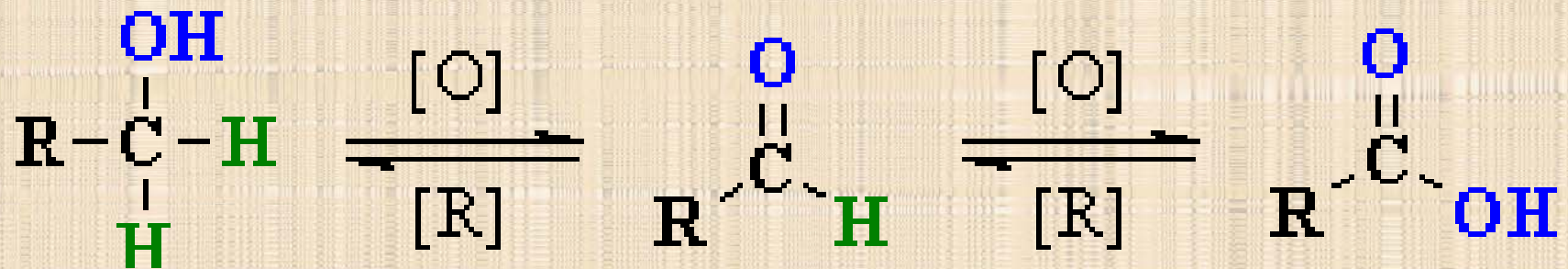
1. Nitrillerin hidrolizi

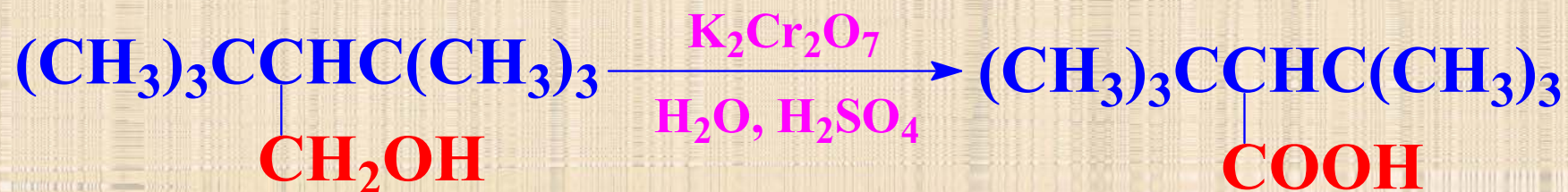
Hidroliz işlemi genellikle sıcakta, **hidroklorik**, **sülfürik** ve bazen **fosforik asit** gibi mineral asitler veya alkali hidroksitlerin katalizörlüğünde yürütülür.



2. Oksidasyon Reaksiyonları

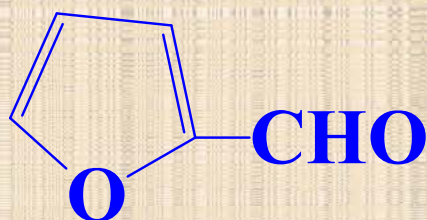
Oksidasyon işlemi, **krom trioksit-sülfürik asit**, **potasyum permanganat**, **nitrik asit** vb. ajanlarla yapılabilir. Aldehitlerin oksidasyonlarında, özellikle molekülde oksidasyona hassas başka grupların bulunması halinde **gümüş oksit** tercih edilir.





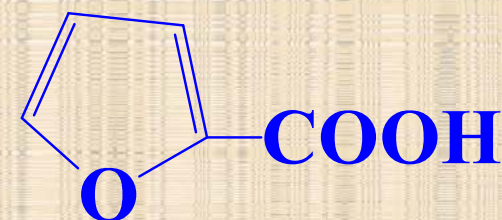
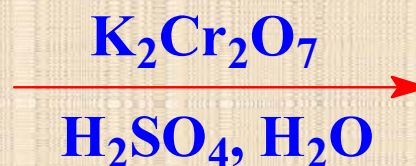
2-*tert*-butil-3,3-dimetil-1-butanol

2-*tert*-butil-3,3-dimetilbutanoik asit



Furfural

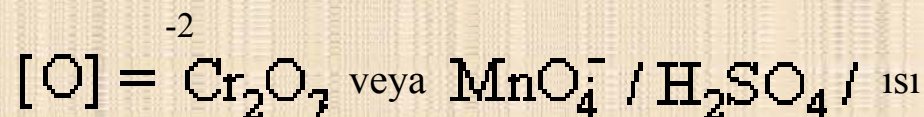
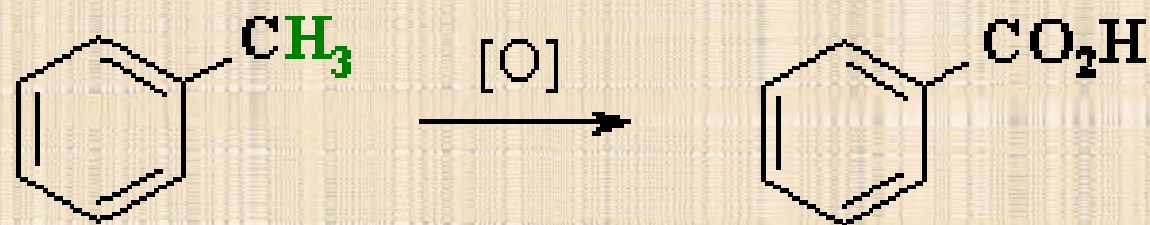
Furan-2-karbaldehit

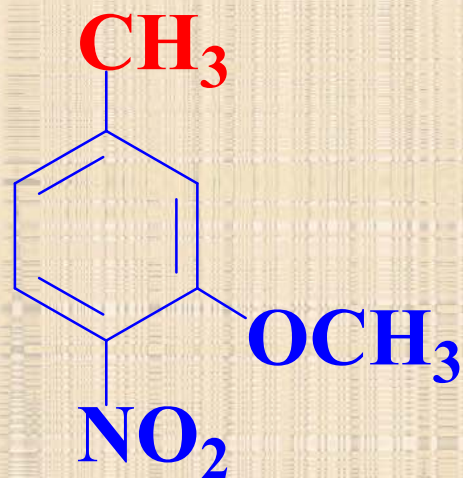


Furoik asit

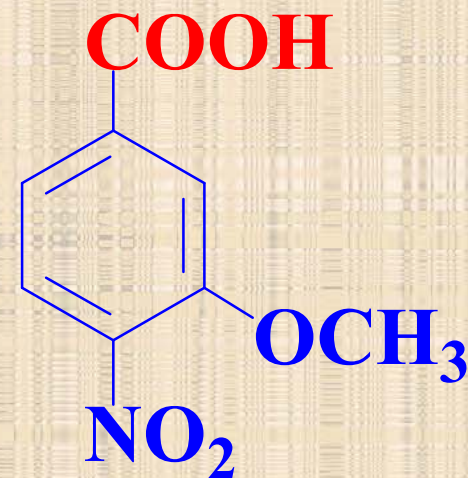
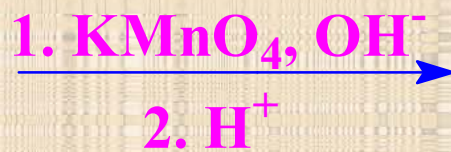
Furan-2-karboksilik asit

- *Metil grubu içeren aromatik bileşiklerde,* bu grup **okside** edilerek **karboksil** haline dönüştürülür. Reaksiyonun alifatik karboksilli asitlerin sentezlerinde uygulanması sınırlı olmakla beraber bazı örnekleri bulunmaktadır.



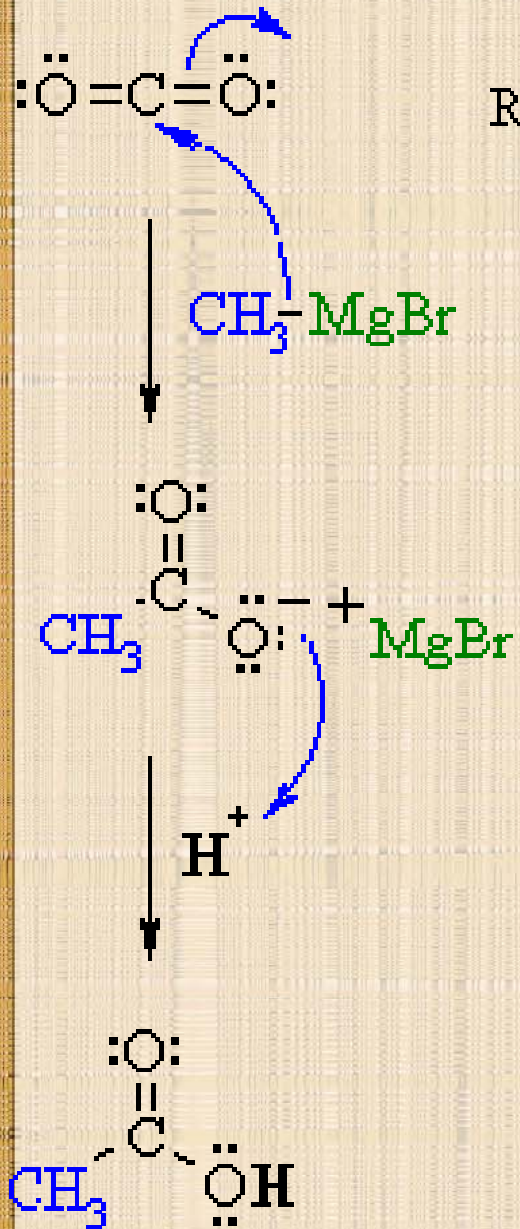
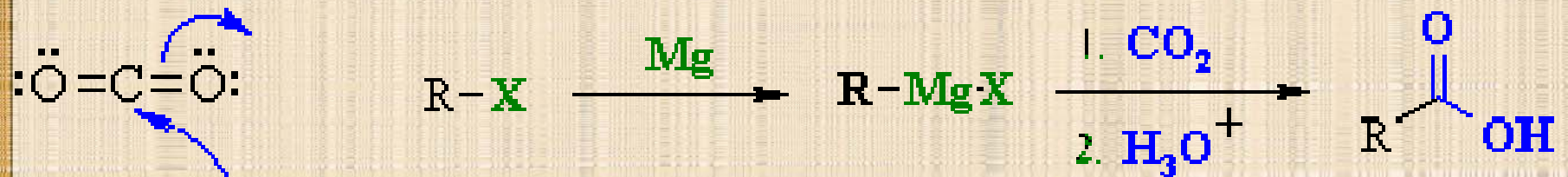


3-Metoksi-4-nitrotoluen



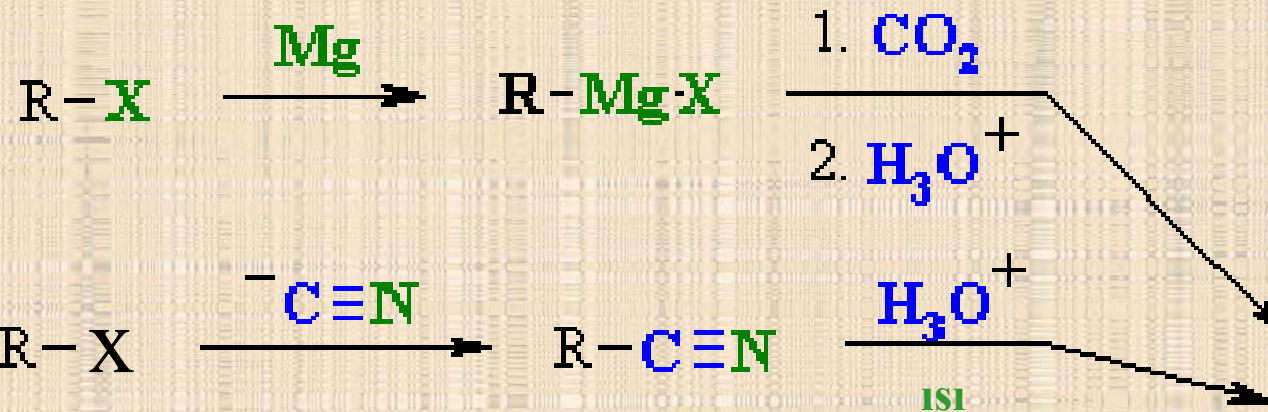
3-Metoksi-4-nitrobenzoik asit

3. Grignard bileşiklerinin karbon dioksitle reaksiyonu



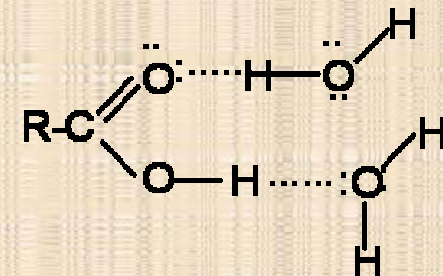
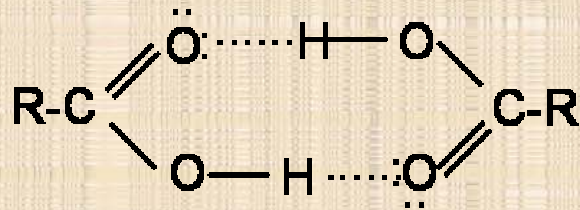
Polarlaşan C atomuna Grignard bileşiğinin *metil grubu* hücum eder.

Oluşan ara ürünün **HBr** veya **HCl** gibi asitlerle muamelesi ile **asetik asit** elde edilir.



Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda küçük moleküllü alifatik karboksilli asitler **sıvı**, diğer bütün asitler **katı**dır.
- Karbonil grubunda **karbon-oksijen** arasında kuvvetli bir **dipol bağı** vardır, hidroksil grubundaki **oksijen-hidrojen bağı** da alkollerdekinden daha kuvvetle polarize olur.

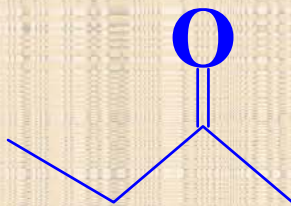


- Karboksilli asitlerde **hidrojen bağları** çok kuvvetlidir. Bu nedenle **erime** ve **kaynama** derecelerinin aynı sayıda karbon içeren **alkol**, **eter** ve **hidrokarbon**lardan çok daha yüksektir.



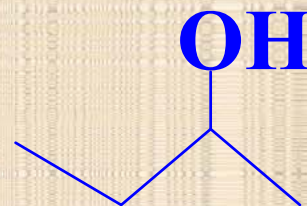
2-Metil-1-büten

31 °C



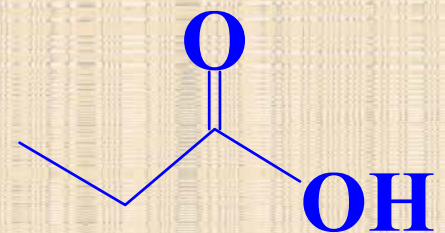
2-Bütanon

80 °C



2-Bütanol

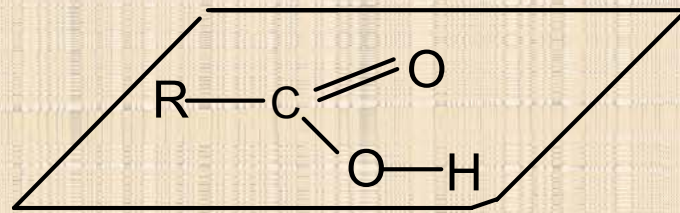
99 °C



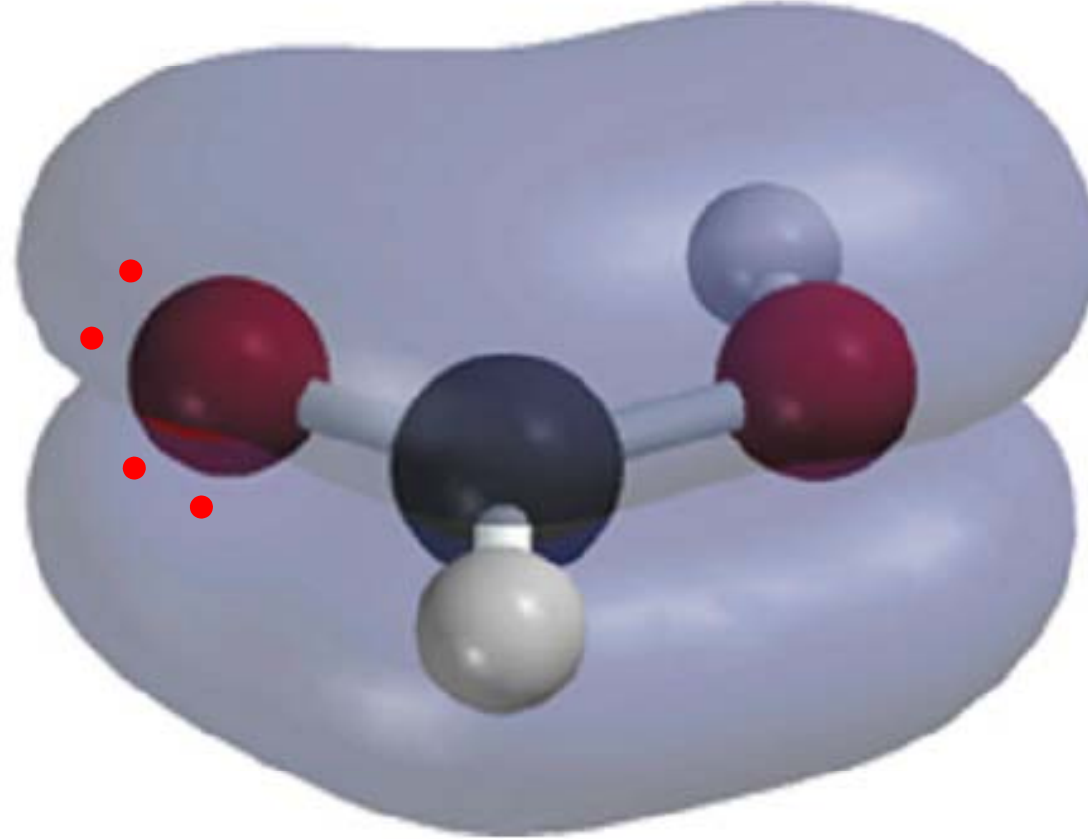
Propanoik asit

141 °C

- Karboksil grubunun bütün atomları ve radikal grubunun bağlanma atomu, karbonil karbonu ve hidroksil oksijeninin orbital düzenleri nedeni ile *aynı düzlem* üzerinde yer alır; bağ açıları 120° civarındadır.

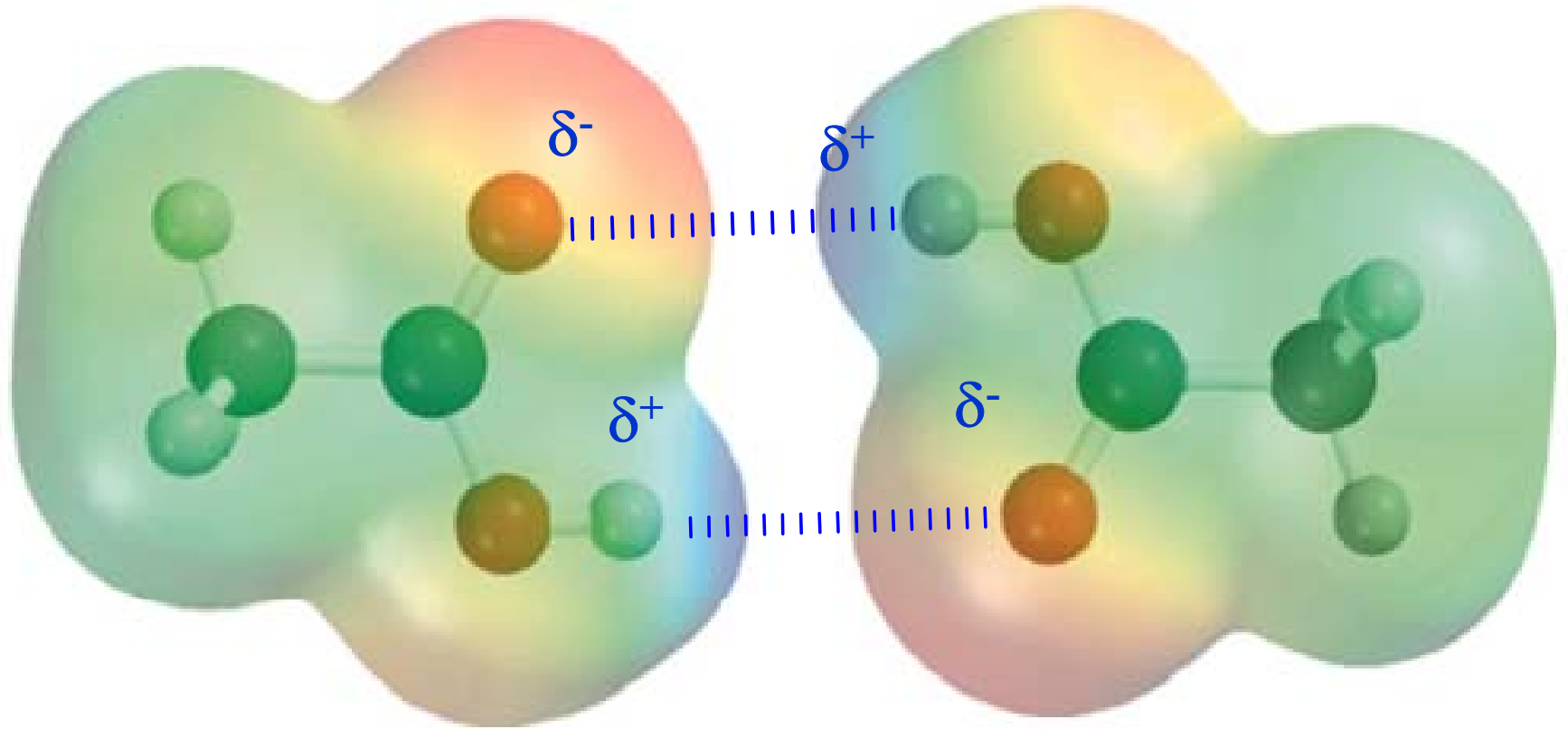


Formik asit



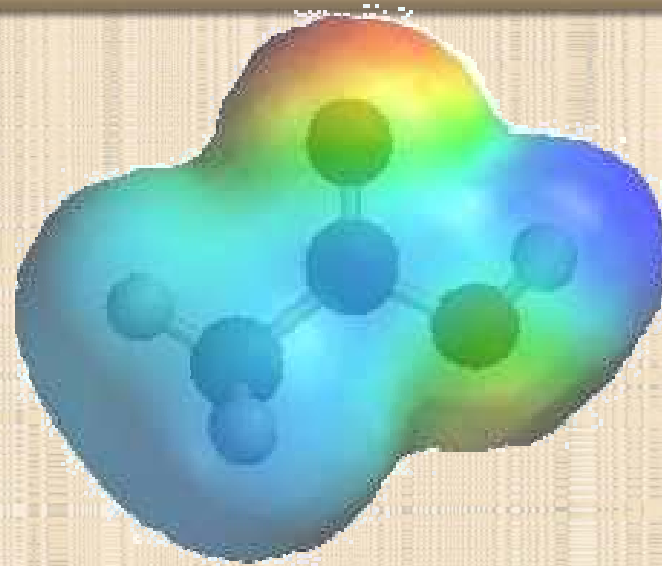
Formik asitte karbon ve her iki oksijen sp^2 hibriti oluşturur.

Asetik asitte hidrojen bağı.



Asetik asitte çekim kuvvetleri, bir molekülün **oksijeni** ile diğer molekülün **-OH** grubunun protonundan kaynaklanır.

Asetik asitin elektrostatik potansiyel haritası



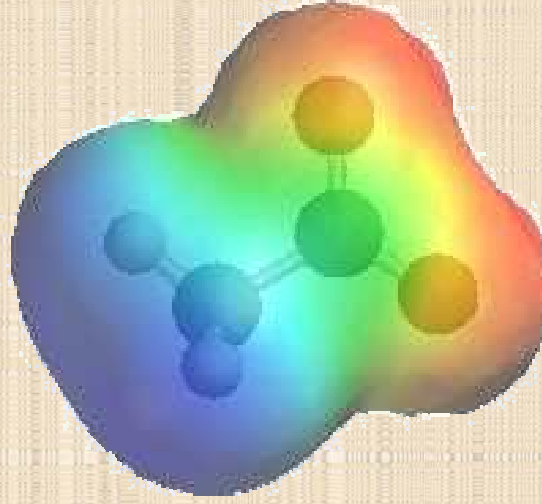
Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Asetik asitin –OH grubunun **hidrojen** atomu düşük elektron yoğunluğu bölgesindedir ve **asidiktir** (pKa~5).

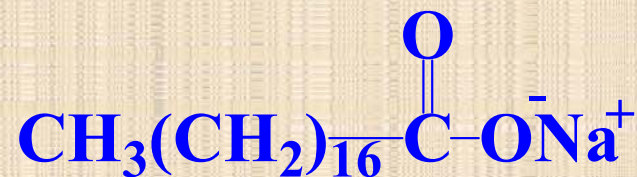
Nükleofilik açıl sübstitüsyon reaksiyonları ile karboksilik asit türevlerine dönüştürülür.

Asetat (etanoat) iyonunun elektrostatik potansiyel haritası



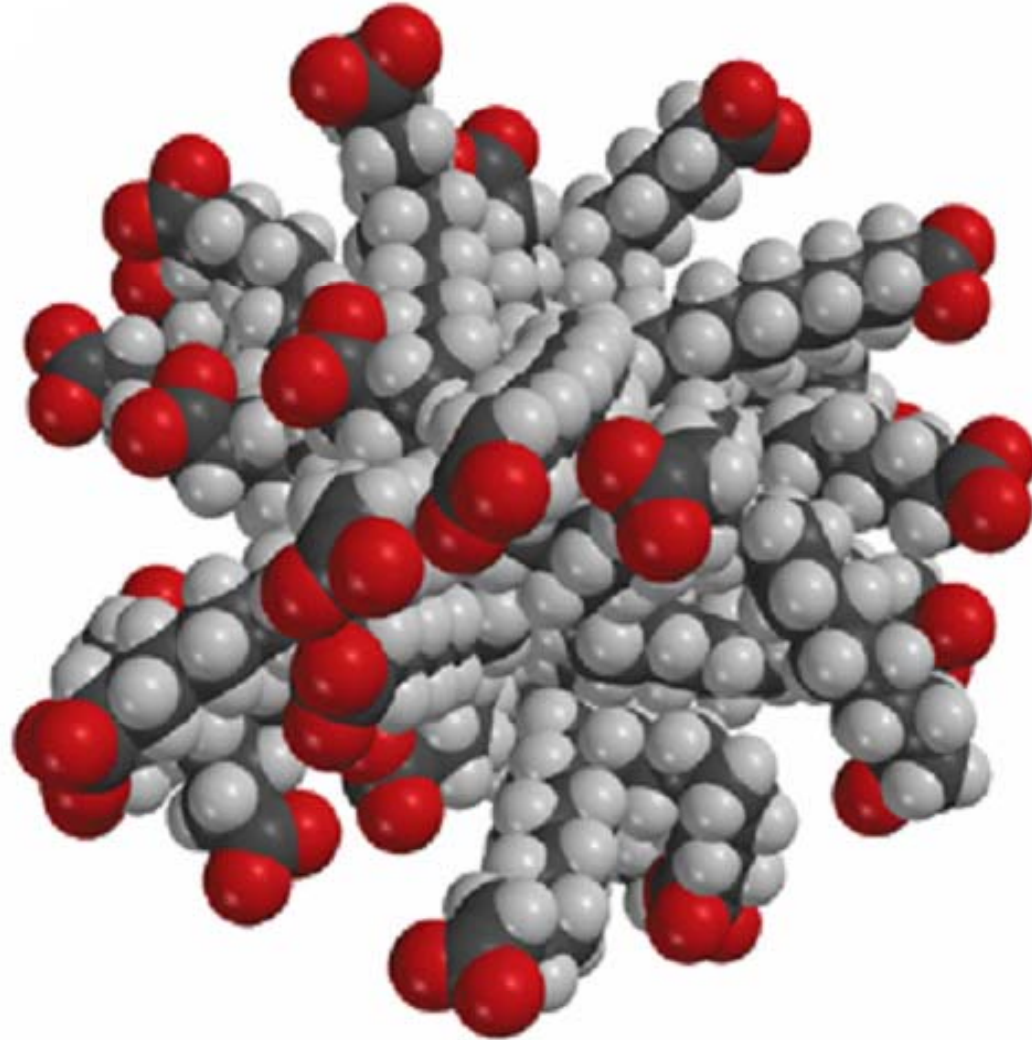
- **Kırmızı:** Yüksek elektron yoğunluğunu
- **Mavi:** Düşük elektron yoğunluğunu
- Karbondioksit (-CO_2^-) grubunun her iki oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Karbonil oksijeninden dolayı **bazik** veya **nükleofilik** davranış gösterir.

- **Sodyum stereat** uzun hidrokarbon zincirinin bir ucunda **polar**, iyonik karboksilat grubuna sahiptir. Bu karboksilat grubu *hidrofiliktir* ve su moleküllerine **hidrojen bağı** ile bağlanarak molekülü *çözünür hale* getirme eğilimi gösterir. Hidrokarbon zinciri *hidrofobiktir*. **Sodyum stereat** suya bırakıldığında *misel* adı verilen küresel yığınlar oluşur.



Sodyum stereat
(Sodyum oktadekanoat)

Deterjanlar, sabunlar gibi, **misel** davranışıyla temizleme özelliği gösteren maddelerdir.



- Karboksilli asit molekülleri su molekülleri ile de etkileşebildiklerinden küçük moleküllü alifatik asitler suda çok çözünürler. Çözünürlük alkil zincirinin uzamasına bağlı olarak azalır.

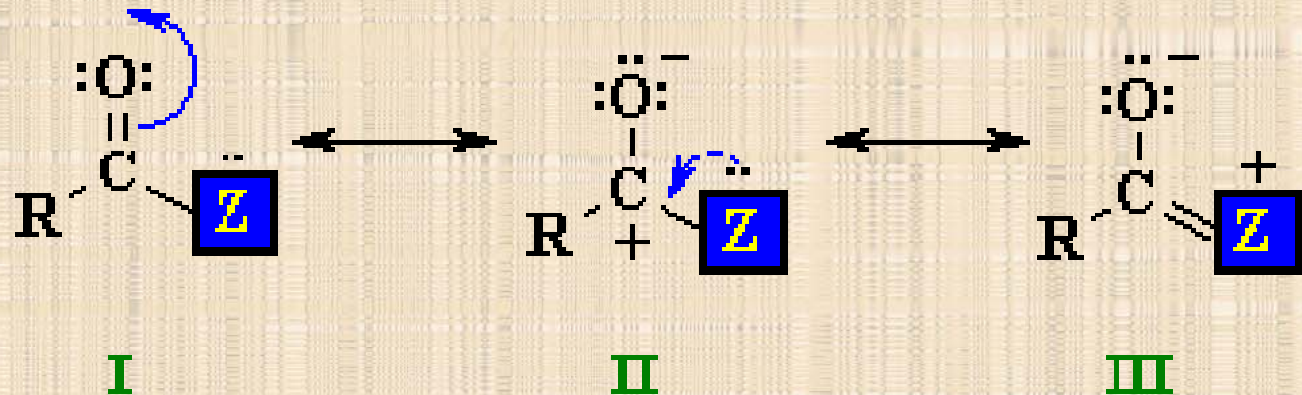
Kimyasal Özellikleri

1. Asitlik

I. İçerdiği karbonil grubu nedeniyle O-H bağı zayıflar.

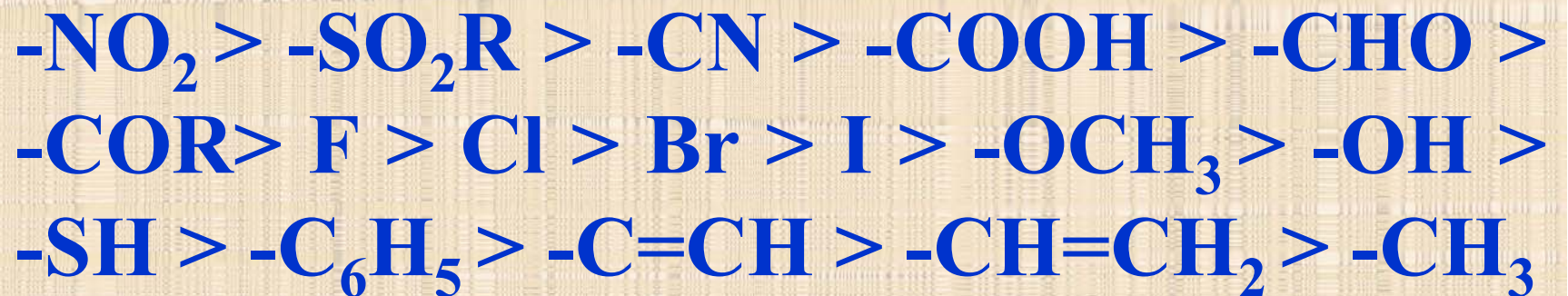


II. Karboksilat iyonundaki rezonans H'in ortama kolayca bırakılmasını sağlar. Karboksilik asitin **3 rezonans formu** vardır.

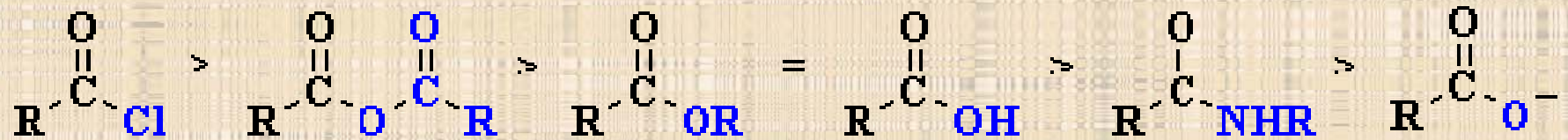


III. İndüktif Etki:

Halojenler, hidroksil, siyano, karboksil ve metoksil gibi **indüktif yolla elektron çekici** gruplar (-I), karboksilli asitin asitliğini **artırmaktadır**. İndüktif etki mesafe **arttıkça** azalır.

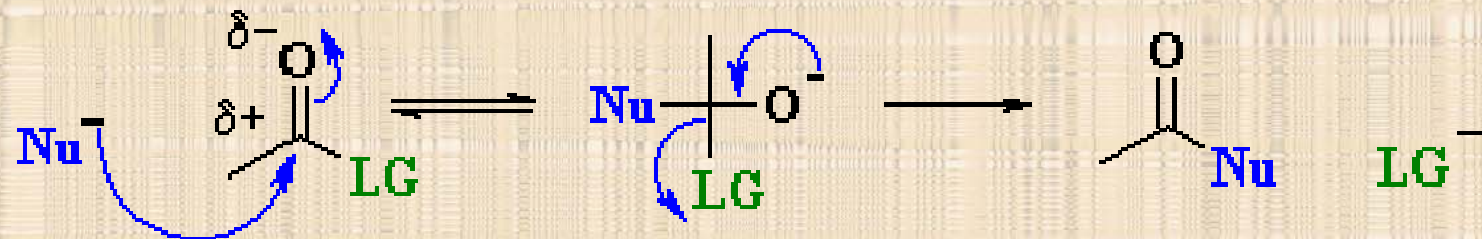


Nükleofillere karşı etkinlik sırası;



Açıl klorürler, kararlılığı **en az** etkinlikleri **en fazla** olan asit türevleridir.

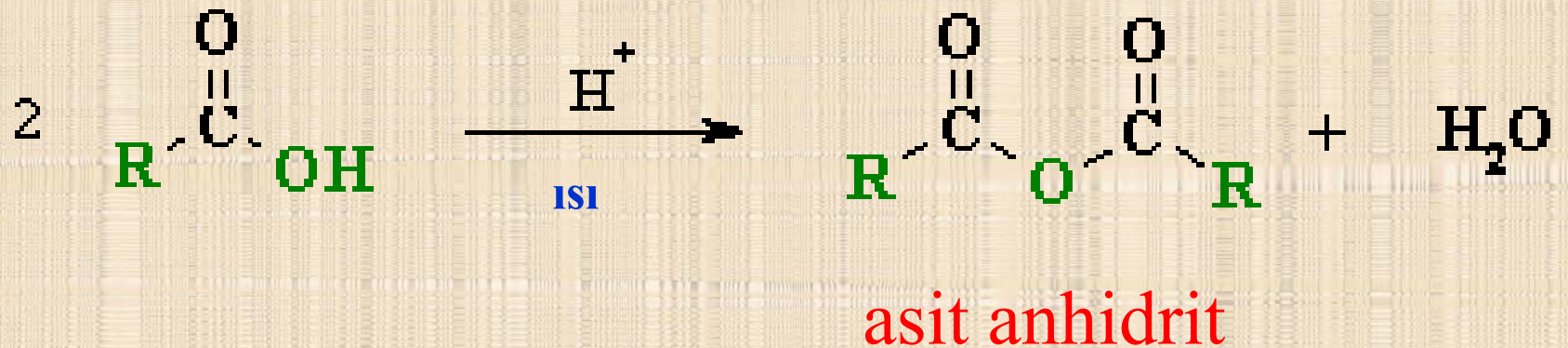
Nükleofilik Açıl Sübstitüsyon



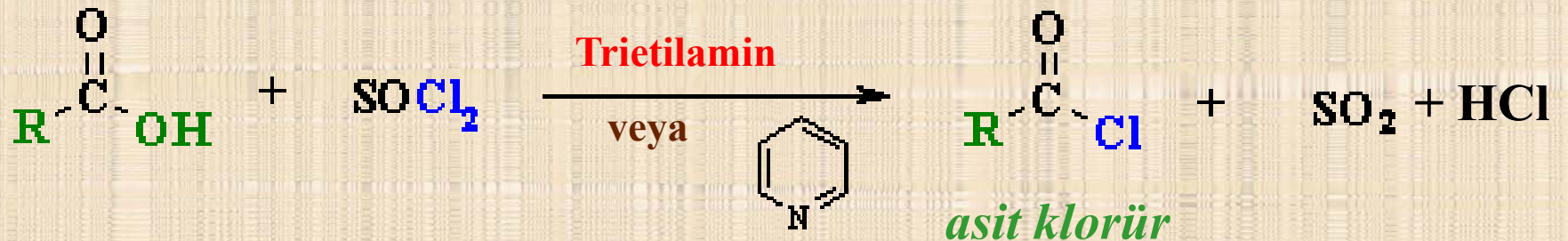
2. Karboksilli asitler, kalsiyum oksit, baryum oksit, alkali hidroksitler veya piperidin, piridin gibi organik bazlar karşısında ısıtıldıklarında, termal dekompozisyon sonucu *dekarboksilasyona* uğrarlar.



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

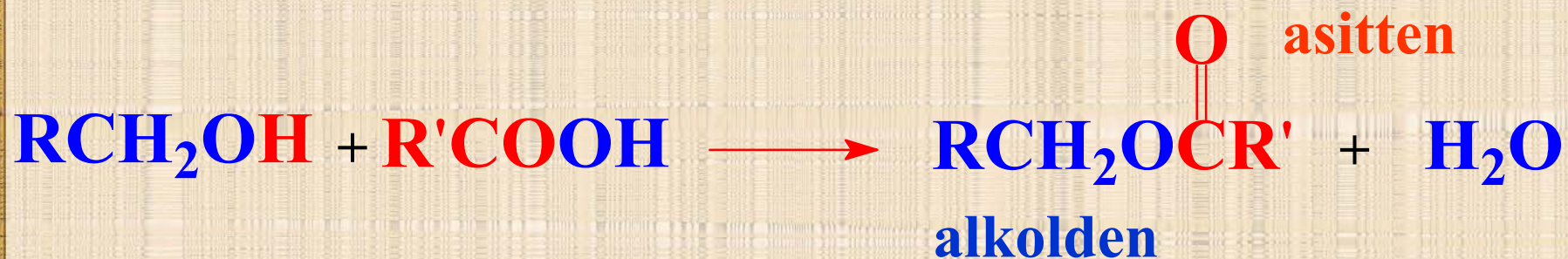


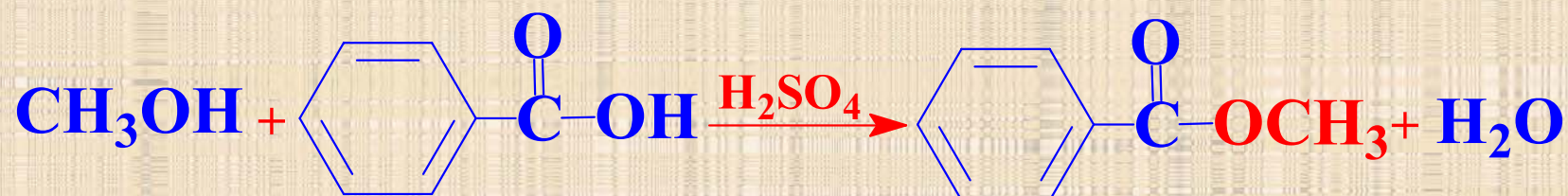
4. Tiyonil klorür ve fosforlu klorlama ajanları ile ısıtıldıklarında, karboksil hidroksili yerine **klor** sübstitüsyonu olur ve **asit klorür**leri oluşur. Diğer fosforlu halojenleme ajanları ile de benzer ürünler elde edilebilir.



5. Ester sentezi- Fisher Esterleşmesi

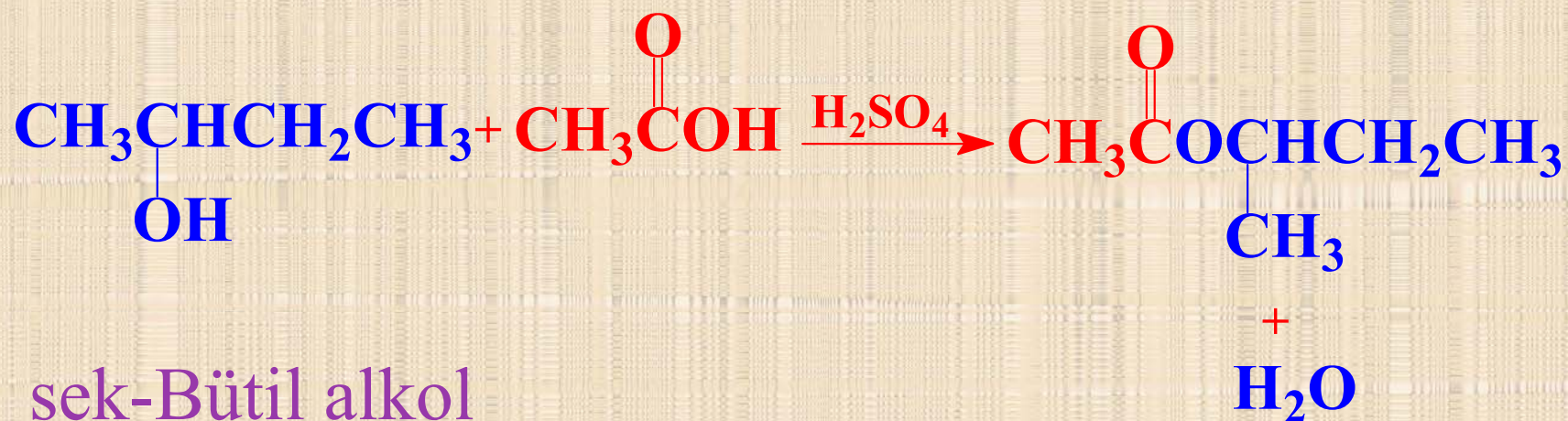
Karboksilli asitler, alkol ve fenollerle ısıtıldığında esterler oluşur. Genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve p-toluensulfonik asit gibi katalizörler karşısında, sıcakta çalışılır.





Benzoik asit

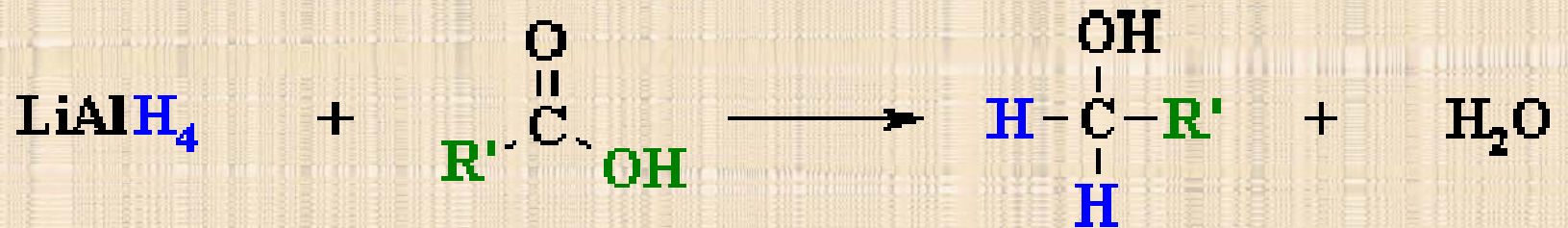
Metil benzoat

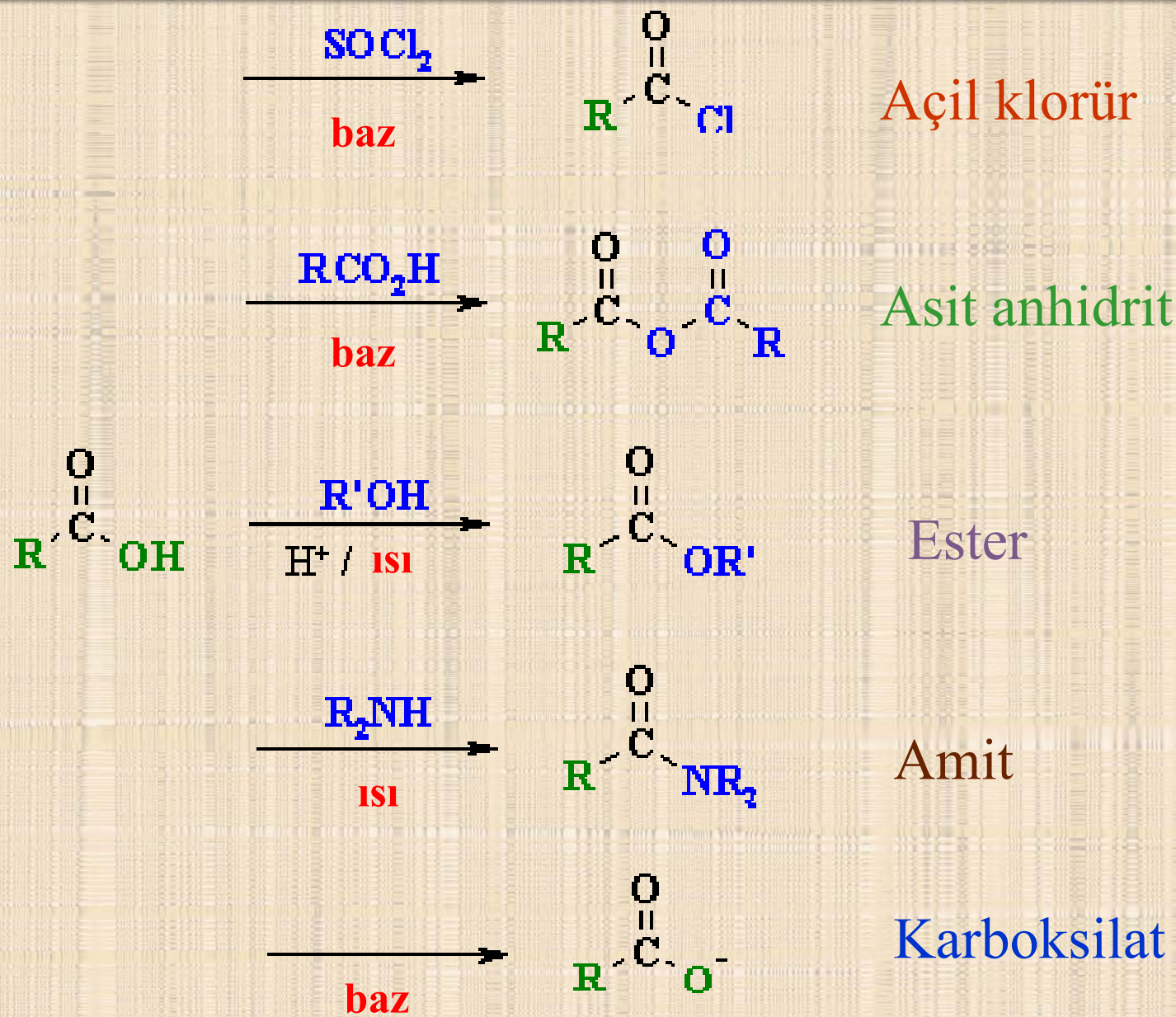


sek-Bütil alkol

sek-Bütil asetat

6. Karboksilli asitler, **katalitik hidrojenasyona**, **sodyum bor hidrür**, sodyum hidrür ve diğer alışılmış laboratuvar hidrojenleme ajanlarına karşı dirençli bileşiklerdir. Sadece *lityum alüminyum hidrürle* yavaşça redüklenerek **alkollere** dönüşürler.

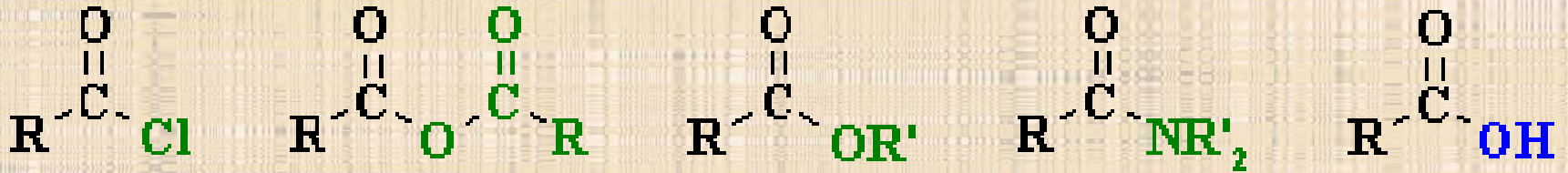




KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVLERİ

ESTERLER

KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVLERİ



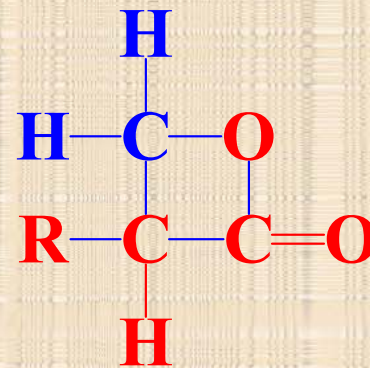
ESTERLER

- Karboksilli asit esterleri, alkollerin veya fenollerin açillenmesi, diğer bir ifade ile karboksil grubundaki hidroksilin bir alkoksi veya fenoksi grubu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan bileşiklerdir.

- Oksijen içeren heterosiklik halkalarda, oksijene komşu konumda bir karbonil bulunması halinde, **halka içi ester** oluşur; bu tip bileşiklere *lakton* adı verilir.



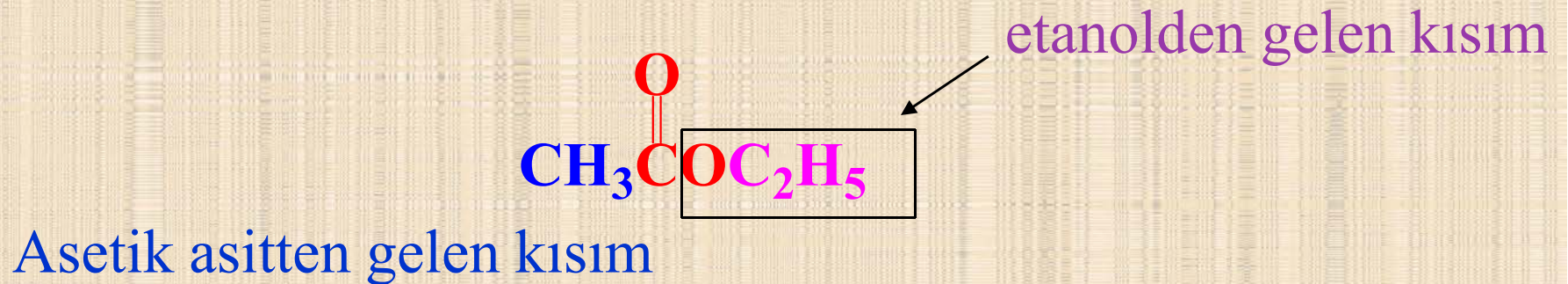
Ester



Lakton

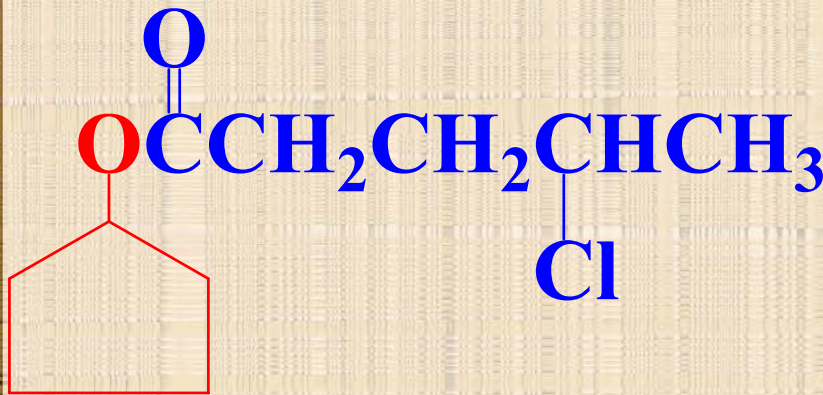
İsimlendirilmeleri

- Esterler, oluştukları **alkol** veya **fenole** ait radikalın ismine, **asidin** isminden **-ik asit** çıkarılıp sonuna **-at** eki getirilerek isimlendirilirler.



Etilasetat

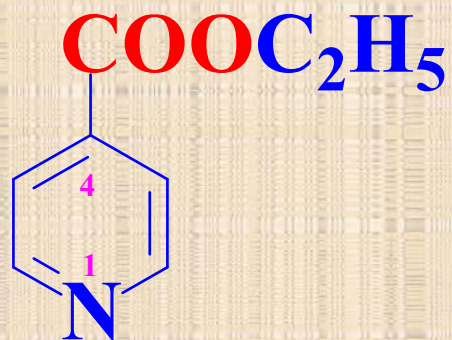
- Büyük ve karmaşık molekülü bileşiklerin isimlendirilmeleri ana yapılarına göre yapıp, ester grubu ana yapının isminin başında, **süstitüent** ismi gibi belirtilebilir; bu durumda ester grubu **açıl** grubunun ismine **oksi** eki getirilerek gösterilir.



Siklopentil γ -klorovaleryanat

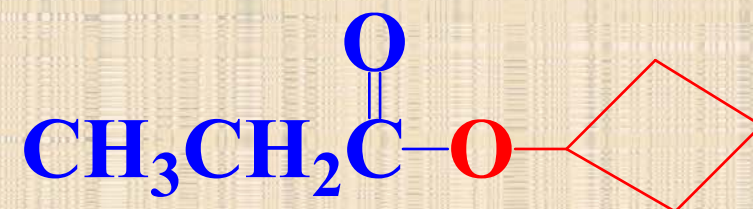
Siklopentil 4-kloropentanoat

4-Kloropentanoiloksisiklopentan



Etil izonikotinat

Etil piridin-4-karboksilat



Siklobutil propanoat

Siklobutil etil karboksilat



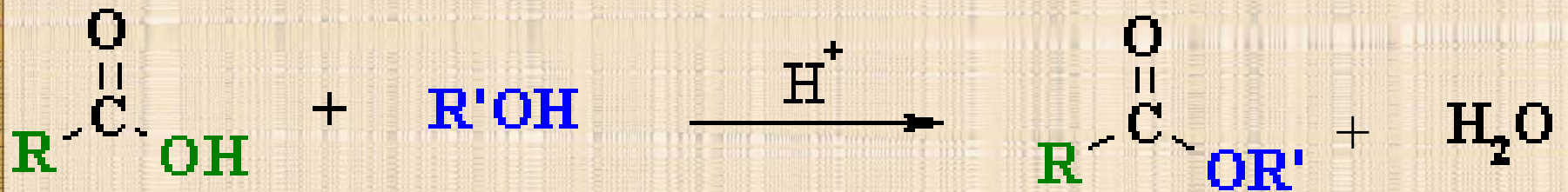
3-Metilbütil asetat

Muzun özgün kokusu

Elde Edilmeleri

1. Esterlerin elde edilmelerinde en çok kullanılan yöntem, **alkol** veya **fenollerin** **karboksilli asitlerle** esterleştirilmeleridir.

Reaksiyon **tersinir** özelliktedir; oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması, ortama katalitik miktarda **derişik sülfürik asit** ilave edilmesi ester oluşumunu kolaylaştırır.



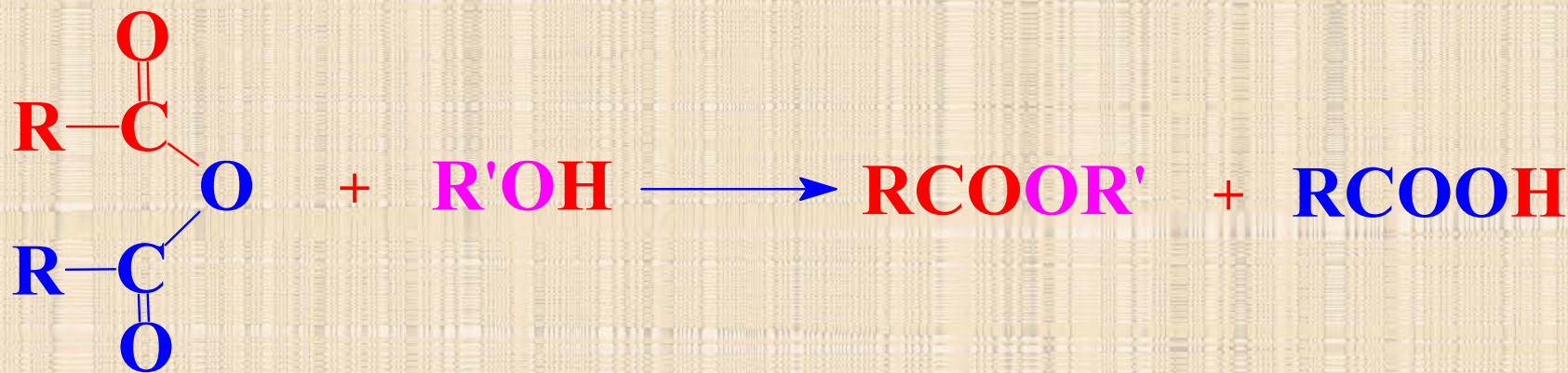
2. Alkollerin esterleştirme işlemi, **asit klorürleri** ile gerçekleşir. Reaksiyonda oluşan hidrojen klorürün tutulması için alkali hidroksitlerin sulu çözeltileri, **piridin**, **N,N-dimetilanilin** vb. bazik ajanlar karşısında çalışılabilir (**Schotten-Baumann reaksiyonu**).





izobütil alkol 3,5-dinitrobenzoil klorür izobütil 3,5-dinitrobenzoat

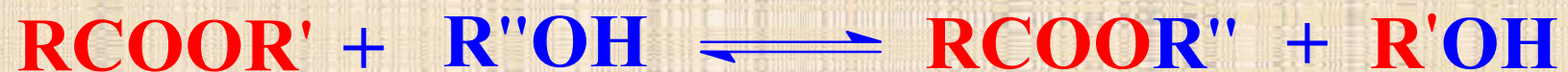
3. Alkoller asit anhidritleri ile de kolaylıkla esterleştirilebilirler; reaksiyonda katalizör olarak derişik sülfürik asit, susuz çinko klorür, asetil klorür, sodyum asetat veya alkali hidroksitler kullanılabilir.



4. Karboksilli asitlerin sodyum, potasyum, baryum, kalsiyum veya gümüş tuzları ile *halojenli* bileşiklerin reaksiyonları sonucunda da *ester*ler oluşur; reaksiyon genellikle sıcakta yürütülür.



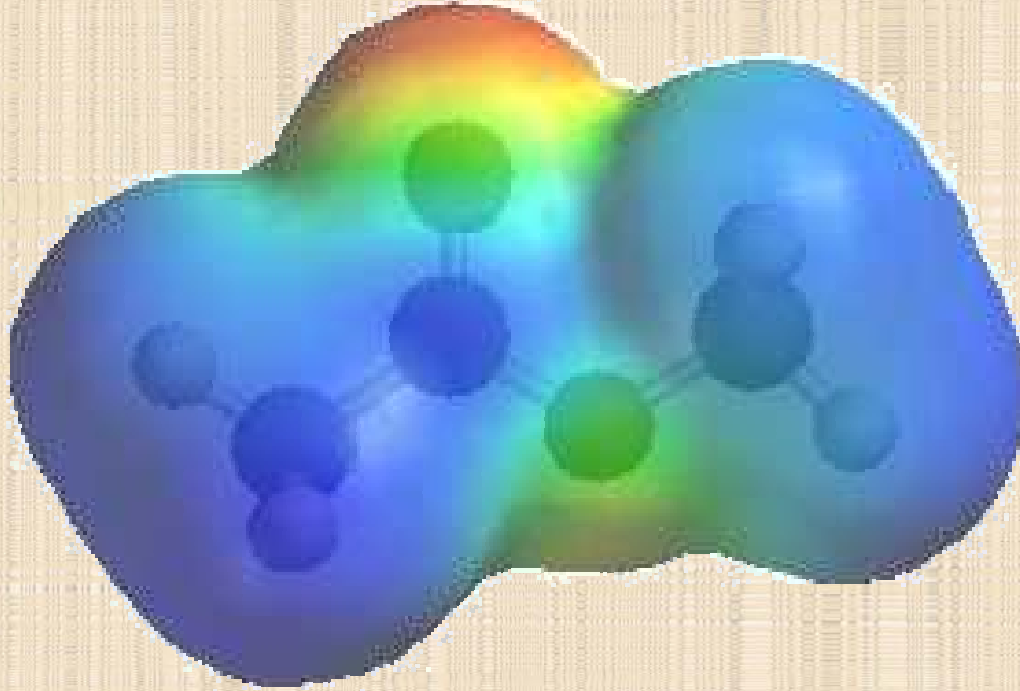
5. Esterlerde alkol değişmesi;



Fiziksel Özellikleri

- Birçok ester doğal olarak bulunur. Esterler **özel** ve **hoş kokulu** maddelerdir.
- Meyve ve çiçeklerin kokulu yağlarının önemli bir kısmını oluştururlar.
- **3-Metilbütil asetat** gıdalarda meyve aroması üretiminde kullanılır.
- Normal şartlarda küçük molekülü alifatik esterler **sıvı**, diğerleri **katı**dır.
- Suda genellikle **az** çözünürler, organik çözücülerde çözünürler.

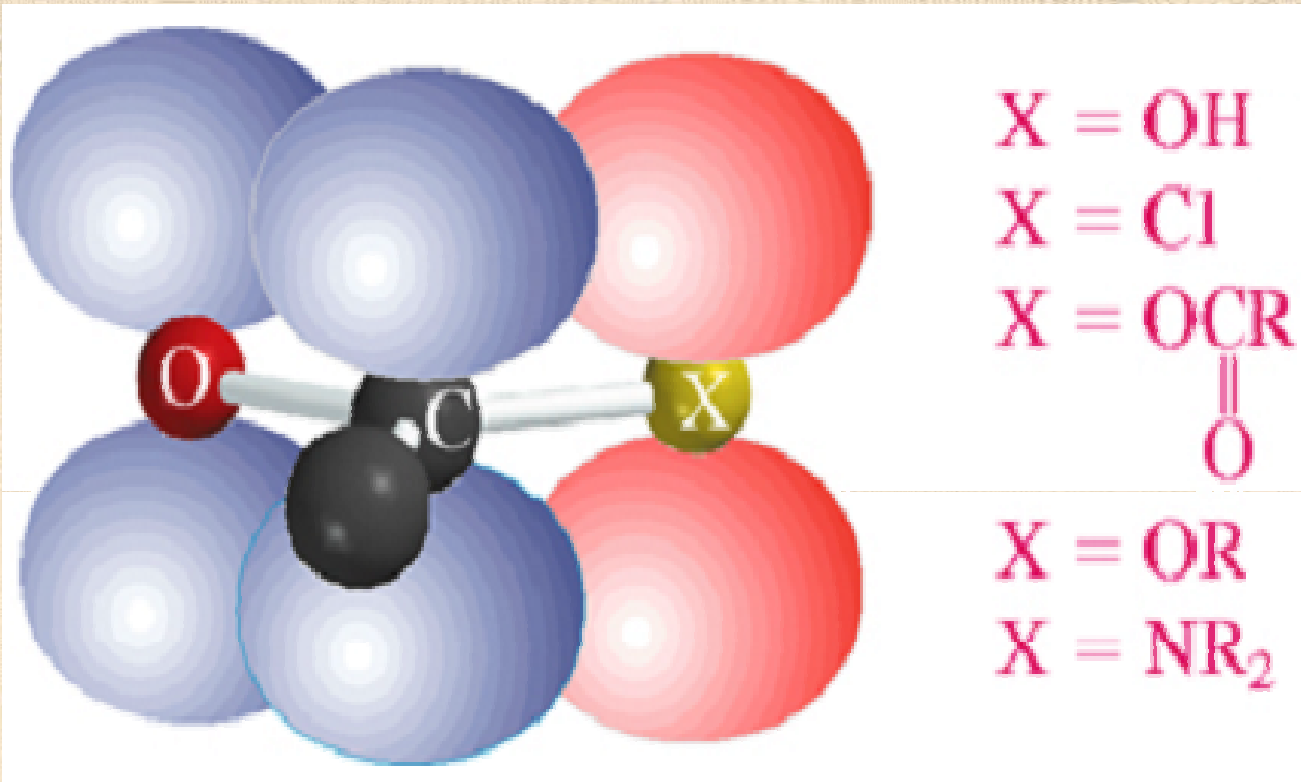
Metil etanoatın elektrostatik potansiyel haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Karbonilin oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir.



Karboksilik asit

Açıl klorür

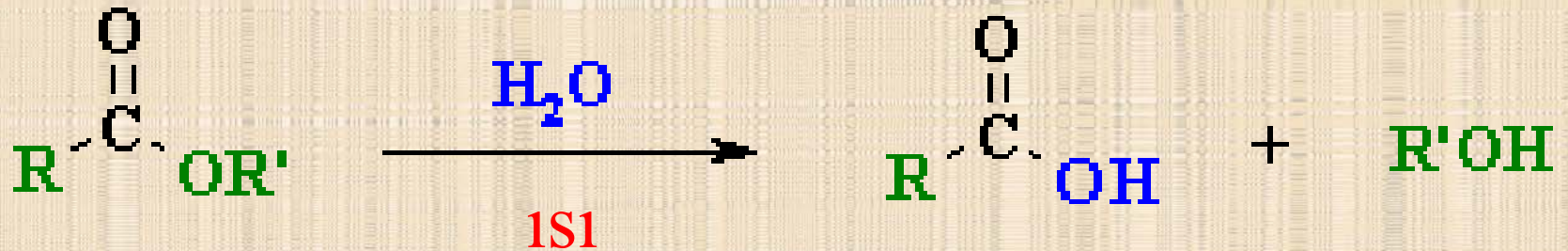
Asit anhidrit

Ester

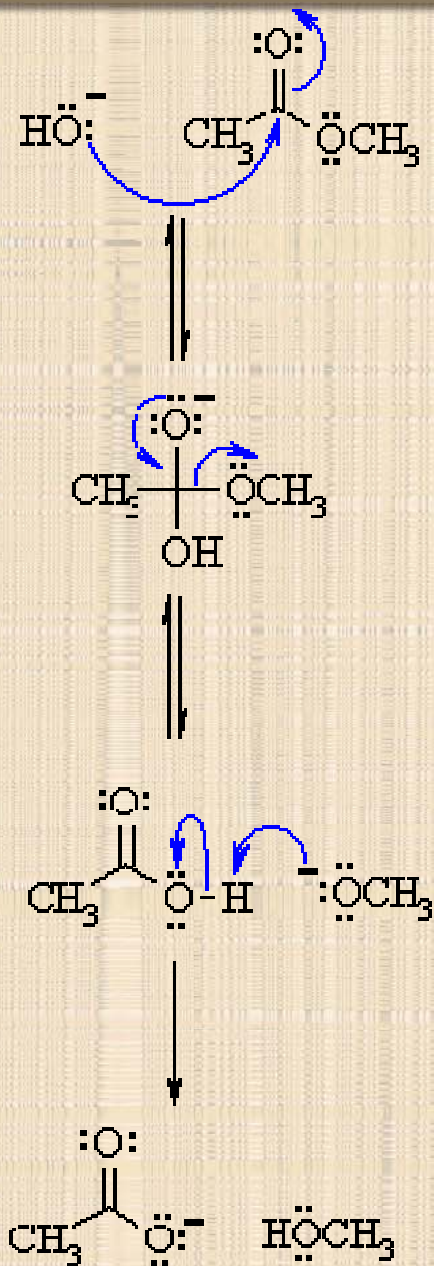
Amit

Kimyasal Özellikleri

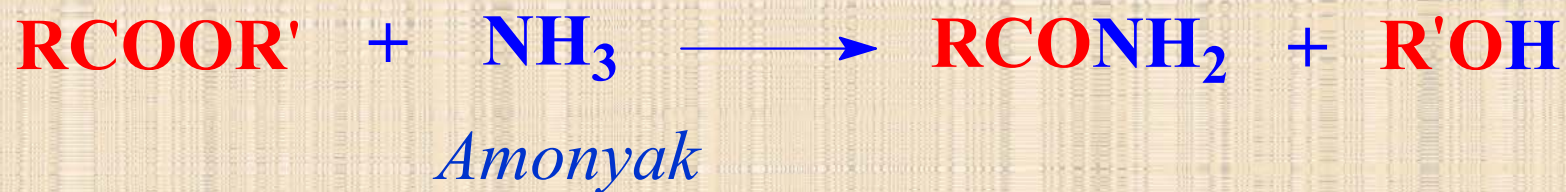
1. Sulu ortamda **hidroliz** olarak, kendilerini oluşturan **asit** ve **alkollere** ayrışırlar. **Asit** ve **alkaliler** ile **ısı** reaksiyonu hızlandırır.



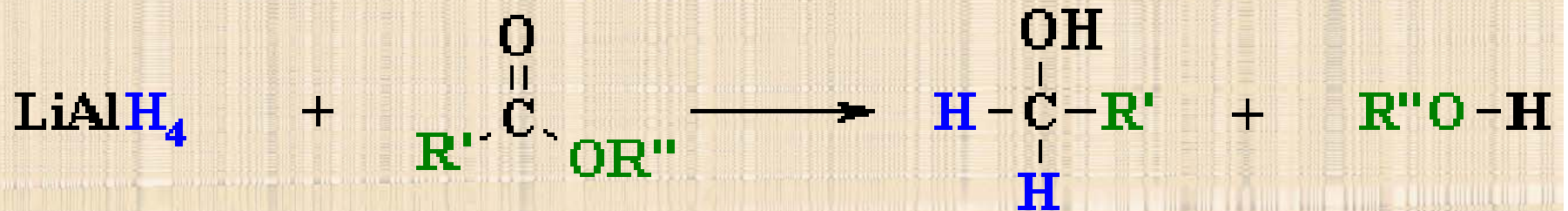
Mekanizması;



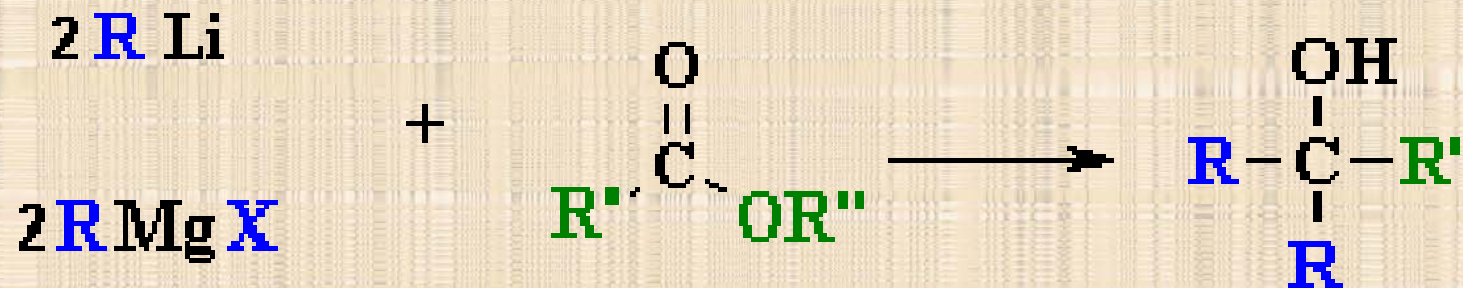
2. Sıvı amonyak veya derişik amonyak çözeltisi ile **amit**leri verirler. **Primer** ve **sekonder** **amin**lerle ısıtıldıklarında ise sübstitüe **amit**ler oluşur.



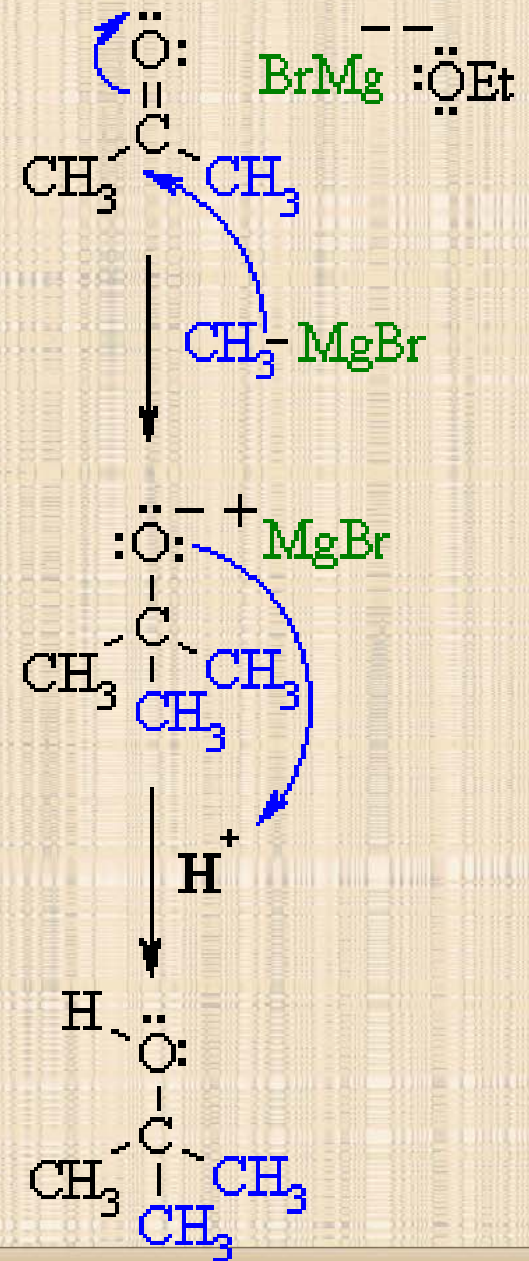
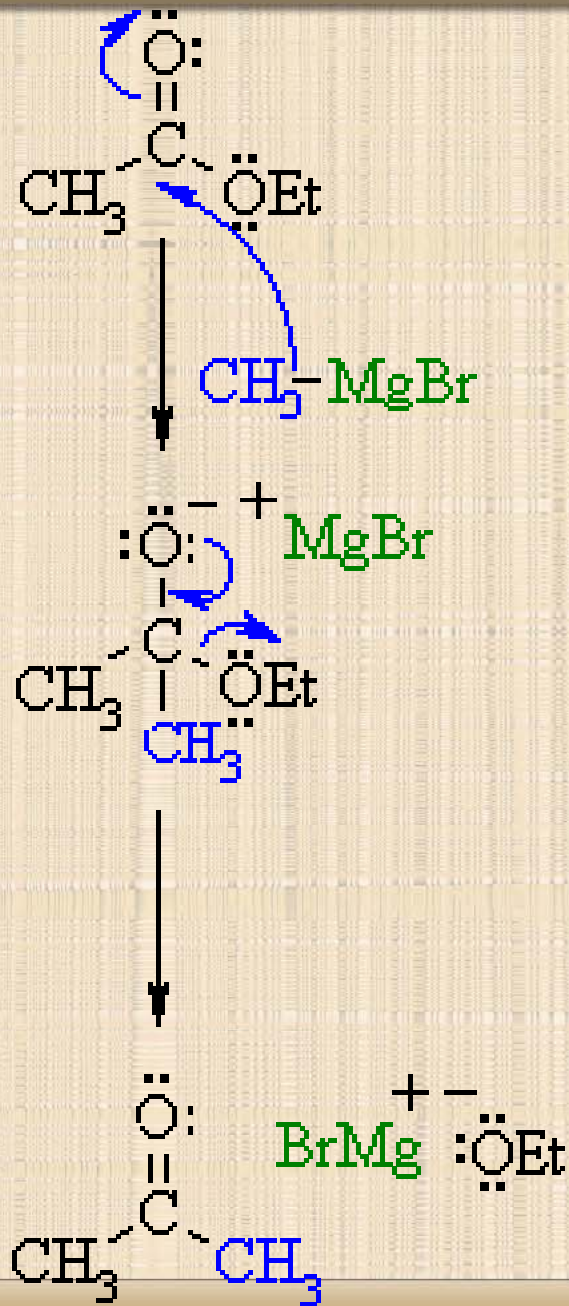
3. Esterler, alkollü ortamda metalik sodyum (*Baumeault-Blanc reaksiyonu*), lityum alüminyum hidrür ve katalizör karşısında hidrojenle redüklenerek **alkollere** dönüşürler.

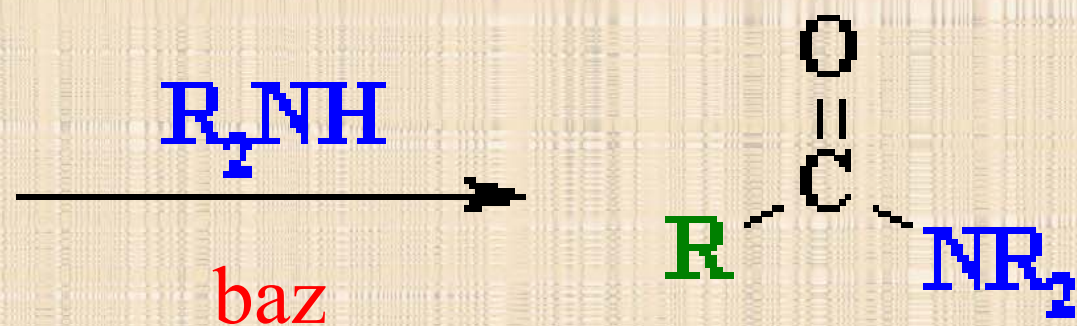
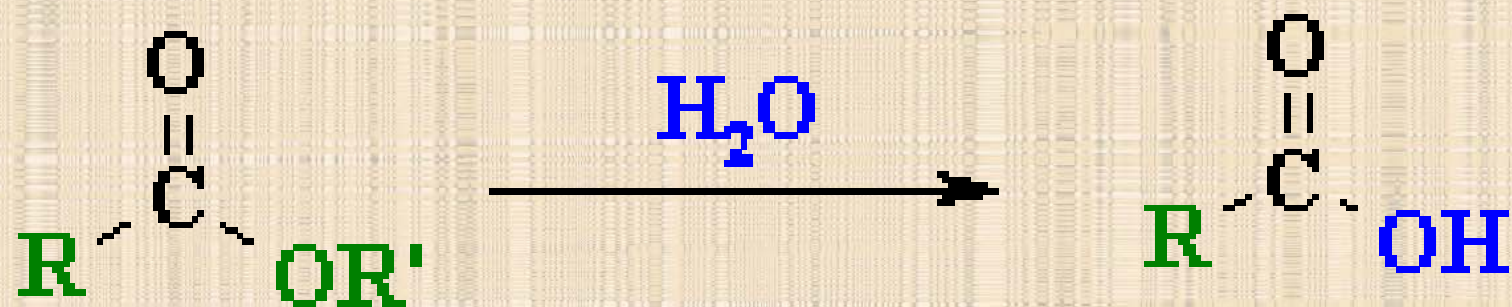
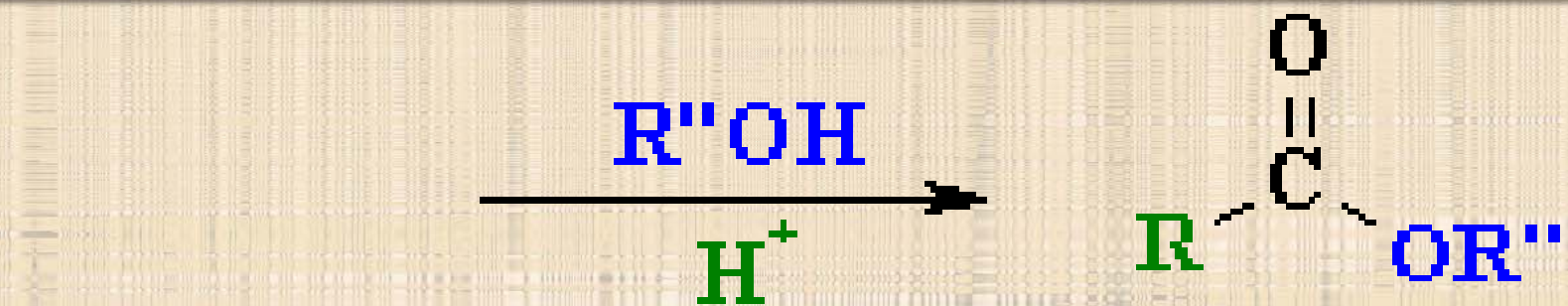


4. Organometalik bileşiklerin **esterlerin** karbonil grubuna katıldığında da öncelikle *keton*lar elde edilir. Oluşan bu keton bileşiğine ortamda bulunan grignard bileşiği ile tekrar reaksiyona girerek **tersiyer alkoller** elde edilir.



Mekanizması;

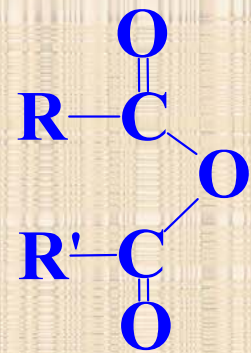
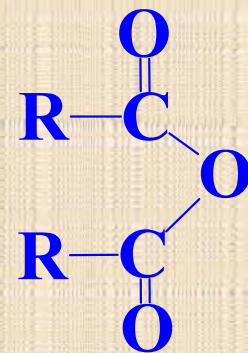




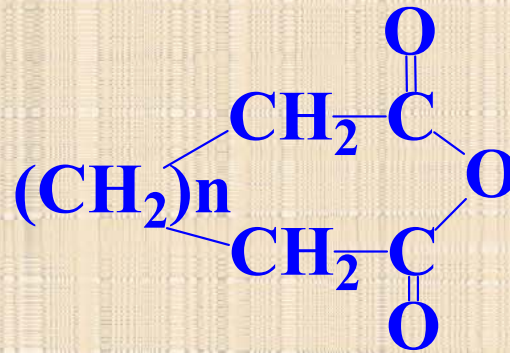
KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVLERİ

ANHİDRİTLER

- Karboksilli asit anhidritleri, iki molekül karboksilli asitten bir molekül su çıkması ile oluşmuş $(\text{RCO})_2\text{O}$ genel yapısında bileşiklerdir.
- Aynı asidin iki molekülünden su çıkışı ile oluşan anhidritlere basit anhidritler, farklı iki asitten oluşan anhidritlere ise karışım anhidritler denir.



- Dibazik asitler, intermoleküler su çıkışı ile siklik yapıda anhidrit oluştururlar. Genellikle kullanılan ve anhidrit tabirinin çağrıştırdığı bileşikler, basit ya da siklik anhidritlerdir.



siklik anhidrit

İsimlendirilmeleri

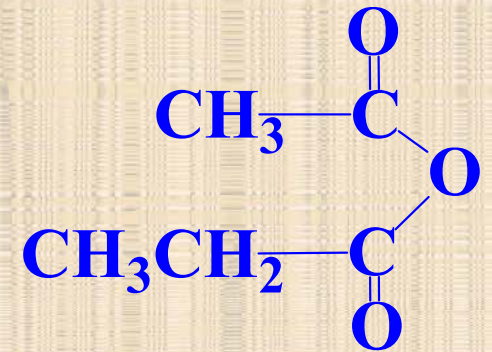
- Anhidritler, türedikleri **asit** veya asitlerin isimlerine **anhidrit** kelimesi eklenerek isimlendirilirler.



Asetik anhidrit



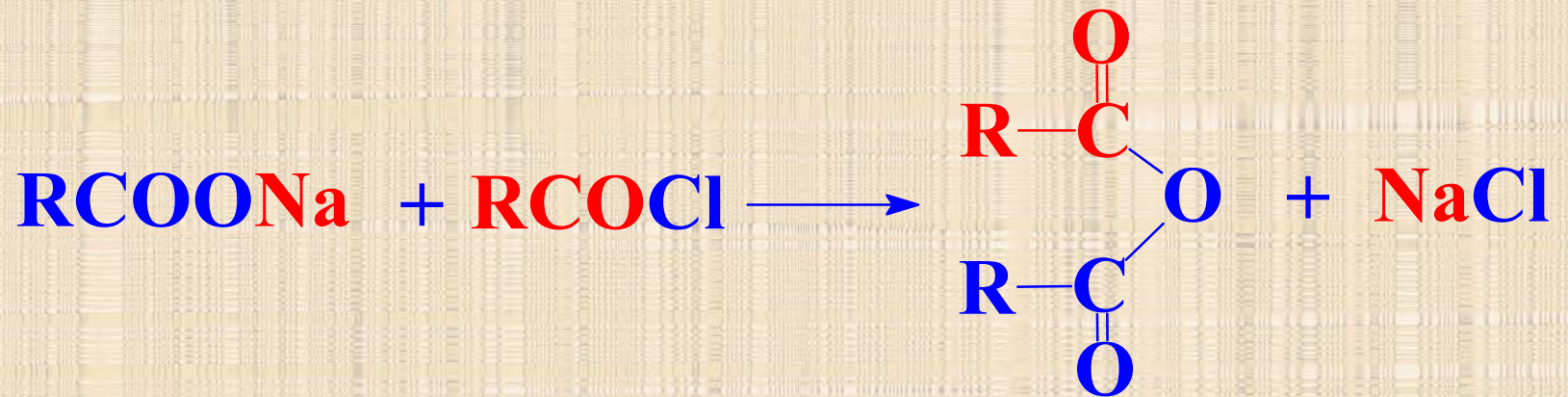
4-Kloropentanoik
anhidrit



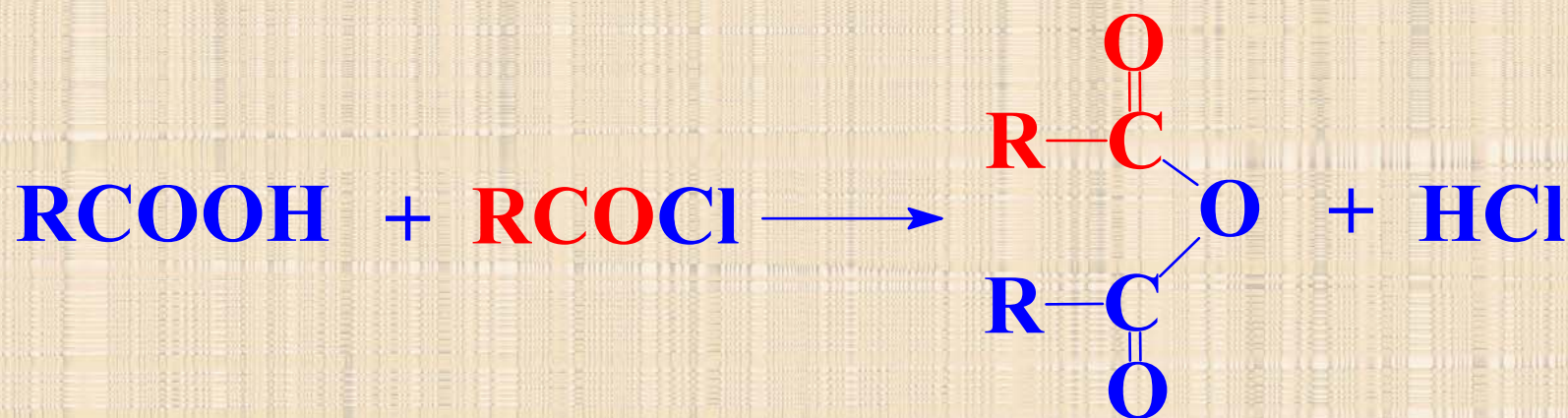
Asetik propanoik
anhidrit

Elde Edilmeleri

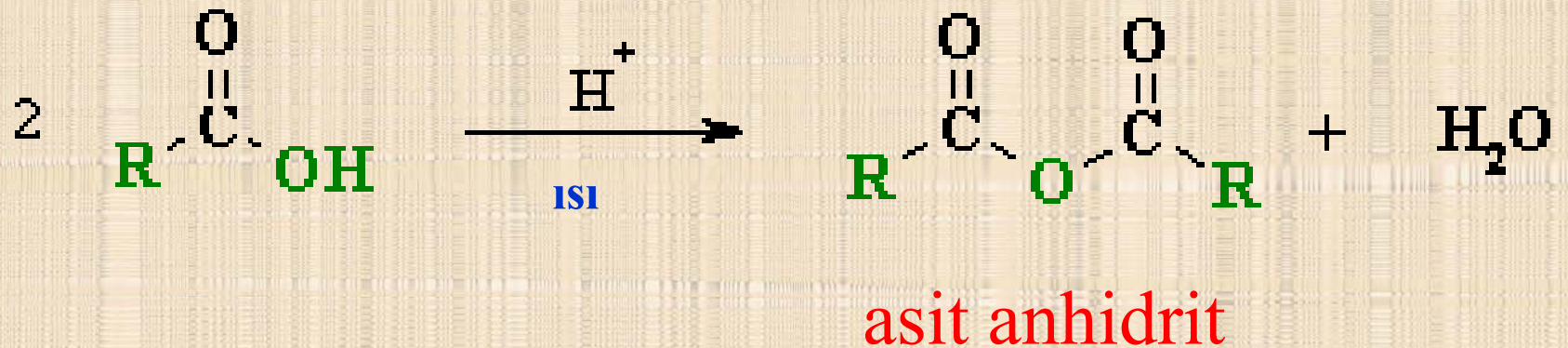
1. Karboksilli asit anhidritlerinin elde edilmeleri için klasik yöntem, asitlerin **sodyum**, **potasyum** veya **gümüş** tuzlarının **açillenmesidir**. Reaksiyon oda sıcaklığında yürür. Bu yöntemle de hem **basit**, hem de **karişım anhidritler** elde edilebilir.



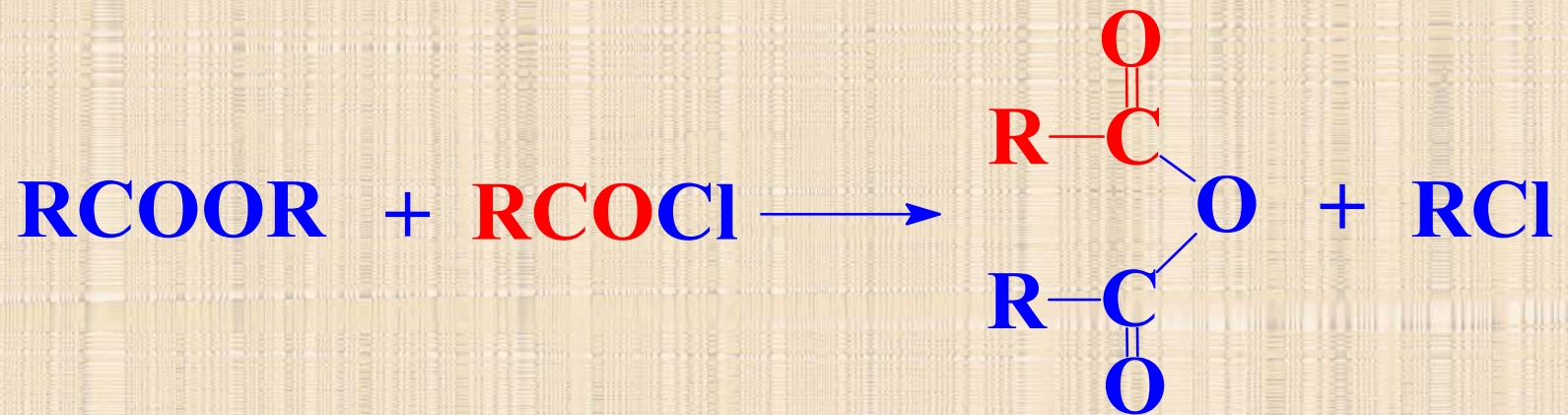
2. Asitlerin **asit klorürleri** ile **açillenmesi**, anhidritlerinin elde edilmeleri için en iyi yöntemdir. Bu yöntemde genellikle sıcakta ve **piridin** karşısında çalışılır. Farklı asit ve asit halojenürü kullanarak **karışık anhidritlerin** sentezi yapılabilir.



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



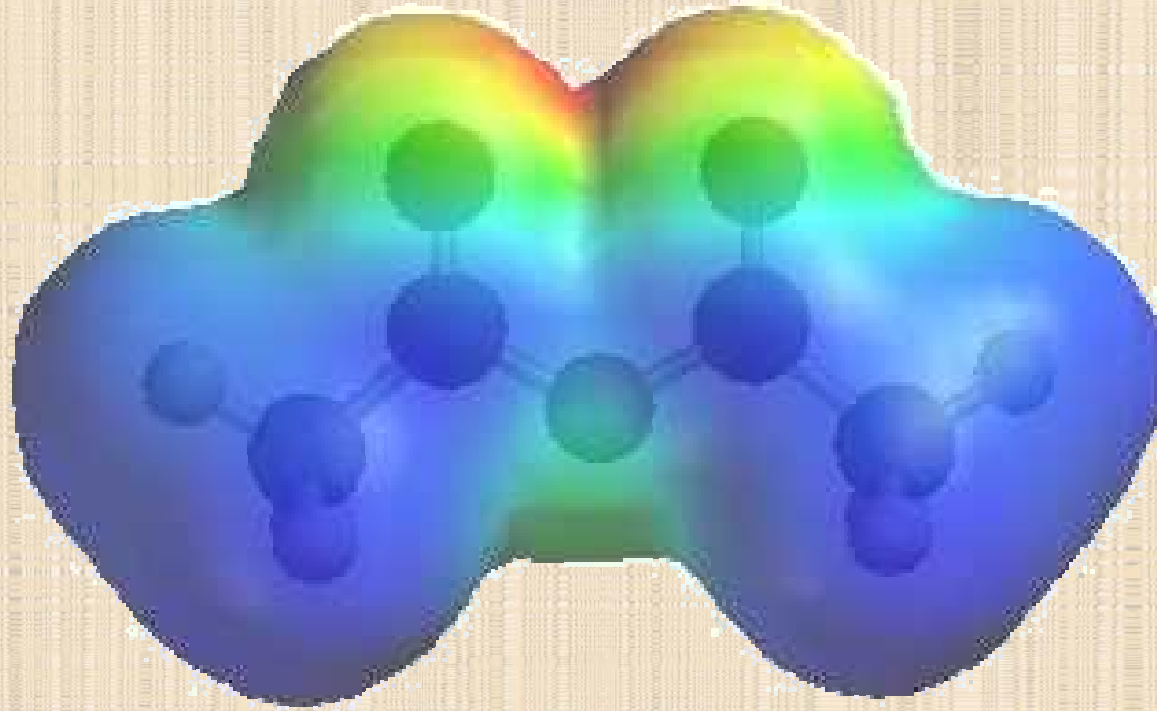
3. Esterler çinko klorür karşısında asit klorürleri ile ısıtıldıklarında, kullanılan ester ve asit klorürü cinsine bağlı olarak basit veya karışım anhidritler oluşur.



Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda küçük moleküllü asit anhidritleri **sıvı**, diğerleri **katı** halde bulunur.
- Sıvıların kaynama dereceleri, türedikleri asitlerinkinden daha **yüksektir**.
- Genellikle karakteristik kokulu ve tahriş edici maddelerdir.
- Organik çözücülerde çözünürler.

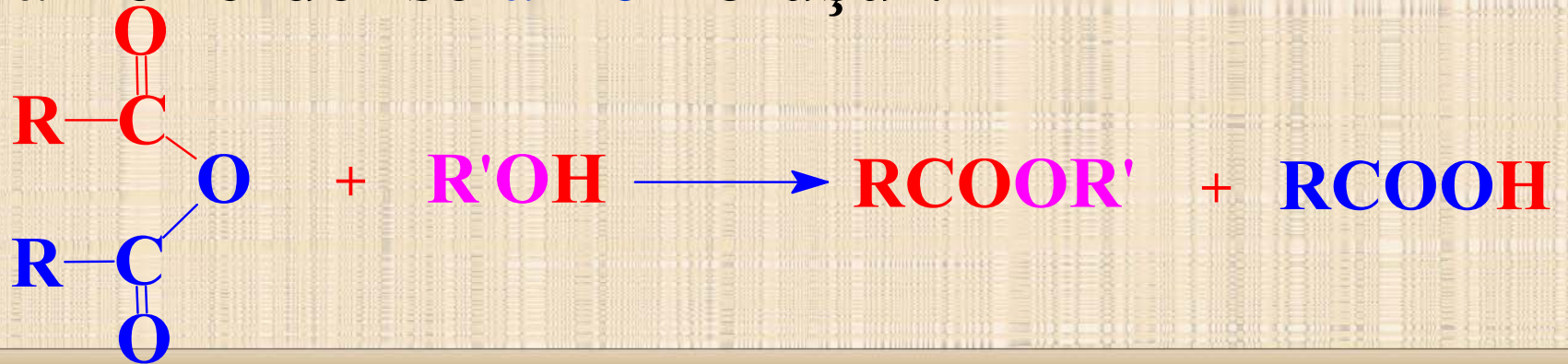
Etanoik anhidritin elektrostatik potansiyel haritası



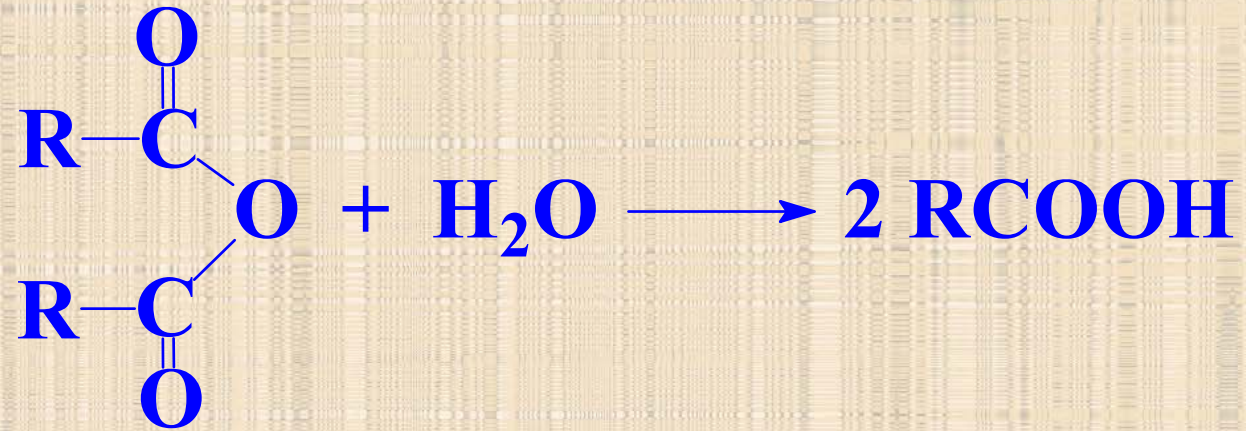
Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu
Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Kimyasal Özellikleri

1. Alkoller asit anhidritleri ile de kolaylıkla esterleştirilebilirler; reaksiyonda katalizör olarak derişik sülfürik asit, susuz çinko klorür, asetil klorür, sodyum asetat veya alkali hidroksitler kullanılabilir. Bu reaksiyon kullanılan alkol primer veya sekonder ise kolay yürür ve ürün esterdir. Tersiyer alkollerde ise alken oluşur.



2. Sulu ortamda ya da havanın rutubeti ile türedikleri **asit**lere dönüşürler.

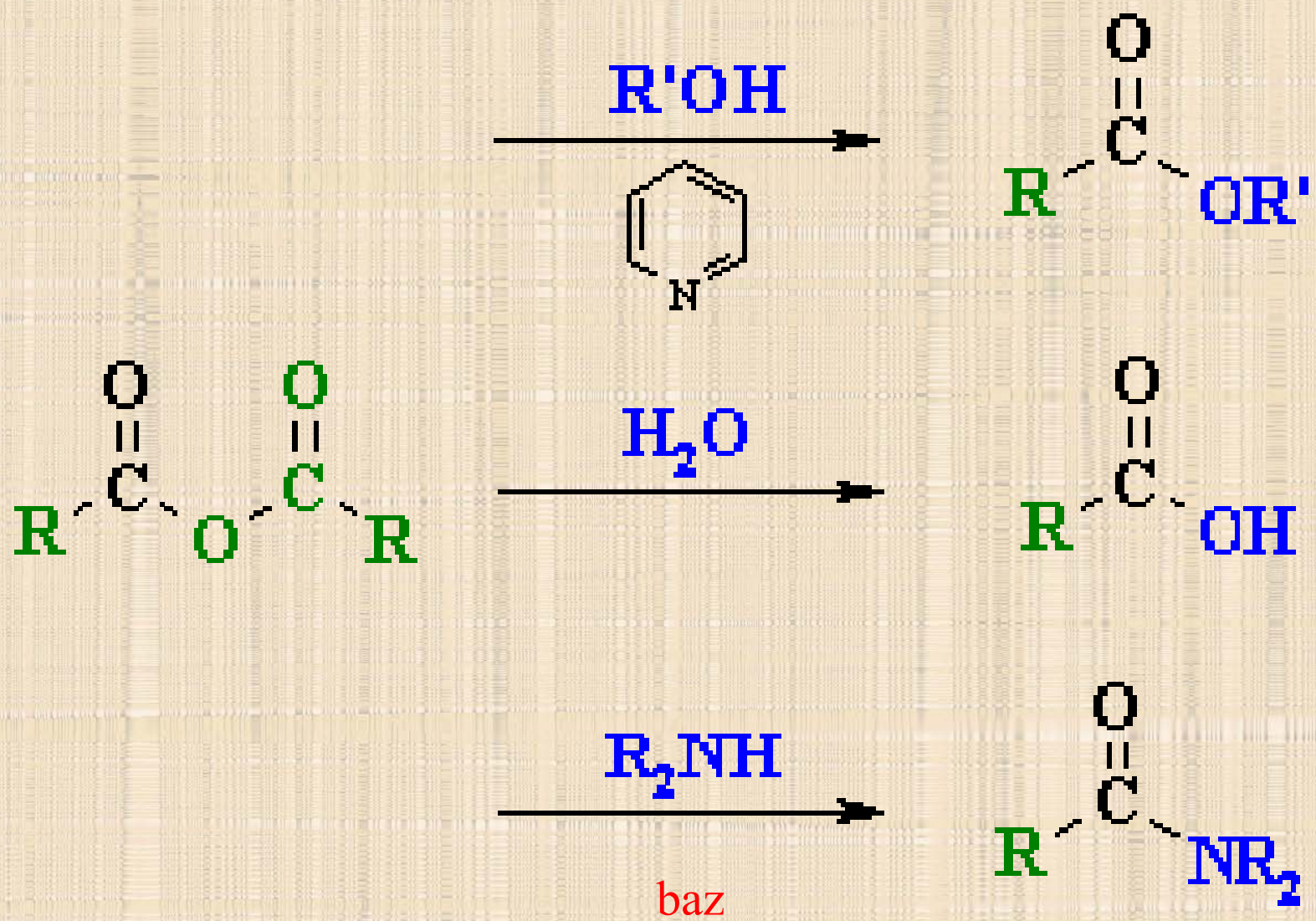


3. *Aminlerin açillenmesi*

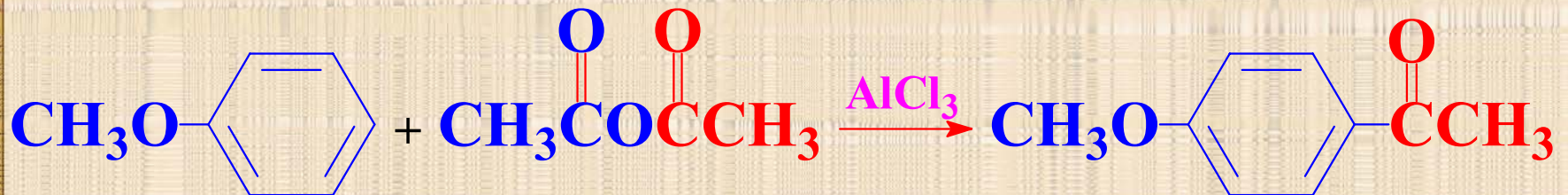
Primer ve sekonder aminler asit anhidrit gibi açilleme ajanları ile *N-süstitüe amitleri* elde edilir.



N,N-disüstitüe amit



4. *Friedel-Crafts açilasyonu*, Karboksilik asit anhidritleri, alüminyum klorürlü ortamda aromatik halkayı açillerler.

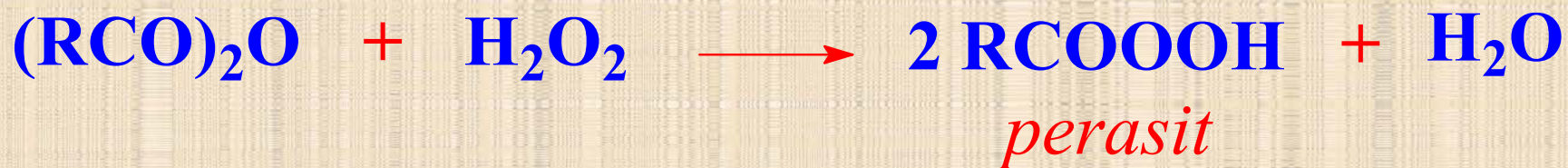


Anizol

Asetik anhidrit

p-Metoksiasetofenon

5. Peroksitlerle oksitlendiklerinde **perasit**, lityum alüminyum hidrürle veya katalizör karşısında hidrojenle redüklendiklerinde önce *aldehit*, daha ileri redüksiyon sonucunda ise *alkollere* dönüşürler.



KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVLERİ

ASİT HALOJENÜRLERİ

- Karboksilli asit halojenürleri, karboksil grubundaki hidroksilin bir halojen ile yer değiştirmesi ile oluşmuş $R-COX$ genel yapısında bileşiklerdir.

İsimlendirilmeleri

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



Asetil klorür

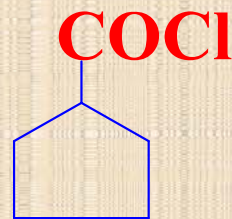


Kloroasetil klorür



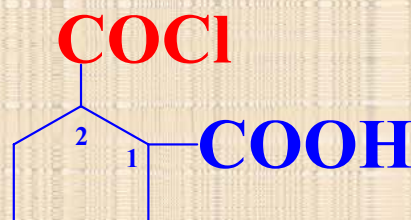
4-Kloropentanoil klorür

- “*Karboksilik asit*” şeklinde bitenlerin halojenürleri ise, içerdikleri ana yapının ismine, karbonil sözcüğü, halojen ismi ve -ür eklenerek isimlendirilirler.



Siklopentan karbonilklorür

- Kompleks yapılarda, ya da molekülde isimlendirme bakımından asit halojenüründen daha *öncelikli* grupların bulunması halinde, grup ismin başında, *haloformil* (kloroformil-, bromoformil-gibi) şeklinde, *sübstitüent* gibi yazılır.

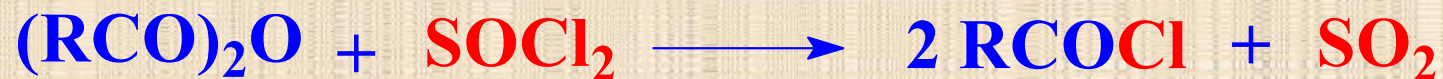


2-Kloroformilsiklopentan karboksilik asit

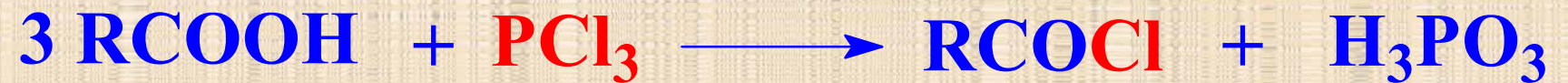
Elde Edilmeleri

1. Asit klorürlerinin elde edilmelerinde en çok uygulanan yöntem, asitlerin *tiyonil klorür* ile *piridin* gibi bir baz varlığında ısıtılmasıdır.

Bu reaksiyonda **karboksilik asitler** yerine bunların **tuzları**, **esterler** veya **anhidritleri** de kullanılabilir.



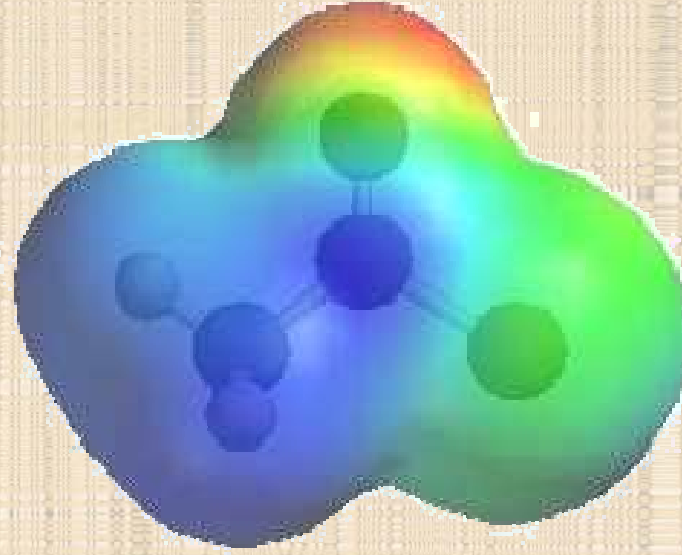
2. Karboksilli asitlerin, asit klorürü haline dönüştürülmelerinde fosfor triklorür, fosfor pentaklorür veya fosfor oksiklorürden de yararlanılabilir.



Fiziksel Özellikleri

- Asit halojenürleri normal şartlarda genellikle **sıvı** maddelerdir.
- Erime ve kaynama dereceleri, türedikleri asitlerden çok daha **düşük**tür.
- Çoğunlukla **tahriş edici** kokuya sahiptirler.
- Organik çözücülerde çözünürler.
- Kimyasal bakımdan çok **aktif bileşiklerdir**; reaksiyonlarının çoğunluğu ekzotermik ve şiddetlidir.

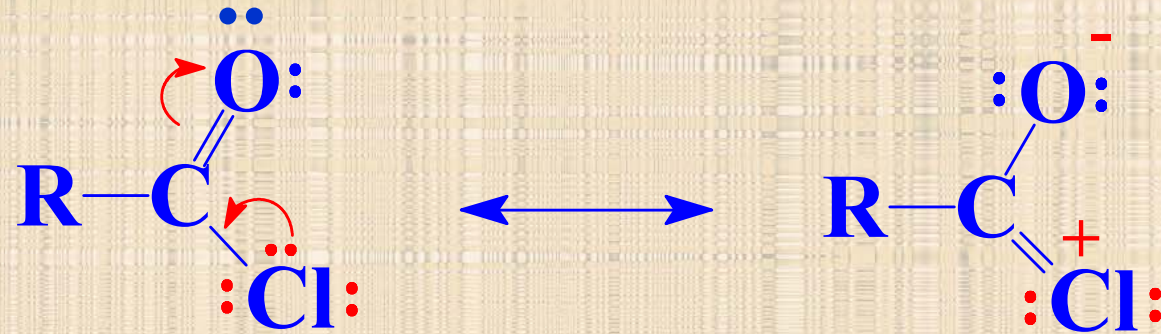
Etil klorürün elektrostatik potansiyel haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Zayıf rezonans kararlılığı

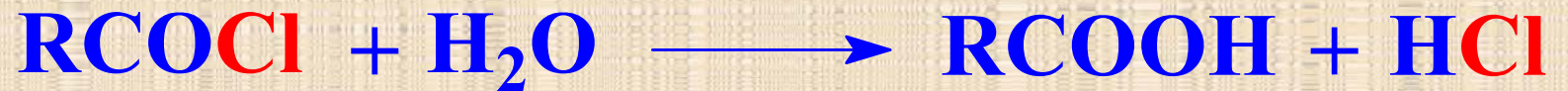


*Açıl klorür*lerdeki rezonans kararlılığı karboksilik asitlerin diğer türevlerindeki kadar değildir.

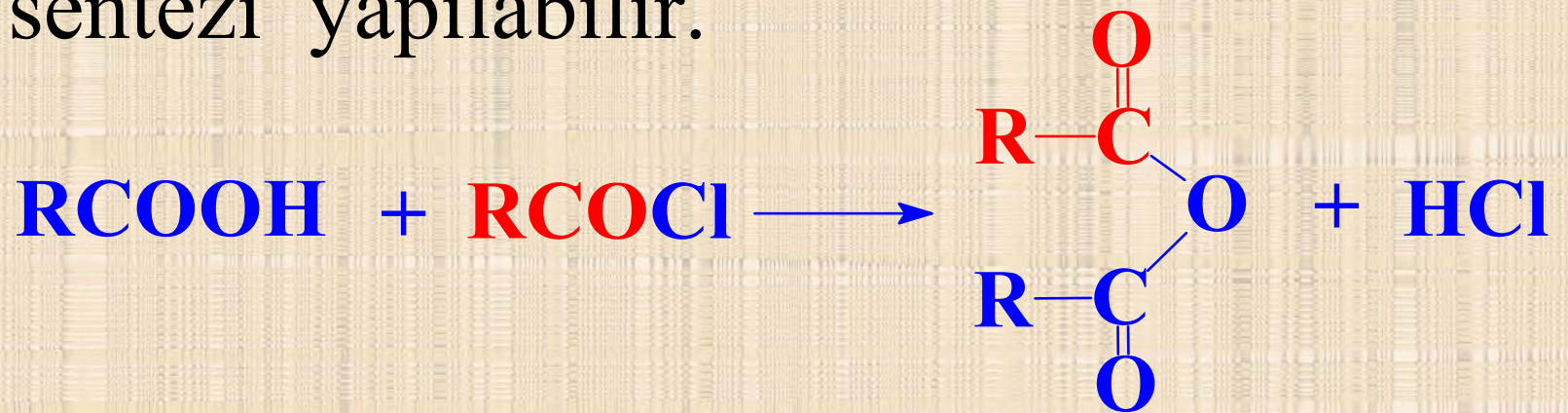
Karbon-klor bağı uzun bir bağdır. Klorun $3p$ orbitali ile karbonil grubunun π orbitalinin örtüşmesi zayıftır. Bu nedenle klorun elektron çiftlerinin π sistemi içindeki *delokalizasyonu* zayıf olur. Bir açıl klorürün karbonil grubu, klor atomunun elektron verme etkisinden daha çok, elektron çekici *indüktif etkisini* hisseder. Bu durum, açıl klorürün karbonil karbonunu diğer karboksilik asit türevlerine göre *nükleofilik* etkilere daha *istekli* hale getirir.

Kimyasal Özellikleri

1. Sulu ortamda veya havanın rutubetinden etkilenerek parçalanır ve **karboksilli asitlere** dönüşürler.

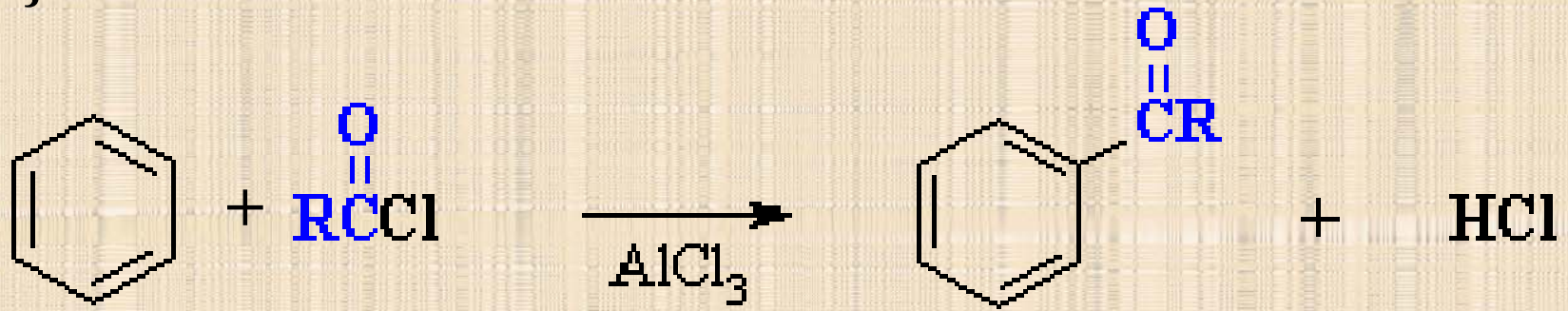


2. Karboksilli asitler veya tuzları **asit klorürleri** ile **açillenmesi**, anhidritlerinin elde edilmeleri için en iyi yöntemdir. Bu yöntemde genellikle sıcakta ve **piridin** karşısında çalışılır. Farklı asit ve asit halojenürü kullanarak **karişik anhidritlerin** sentezi yapılabilir.



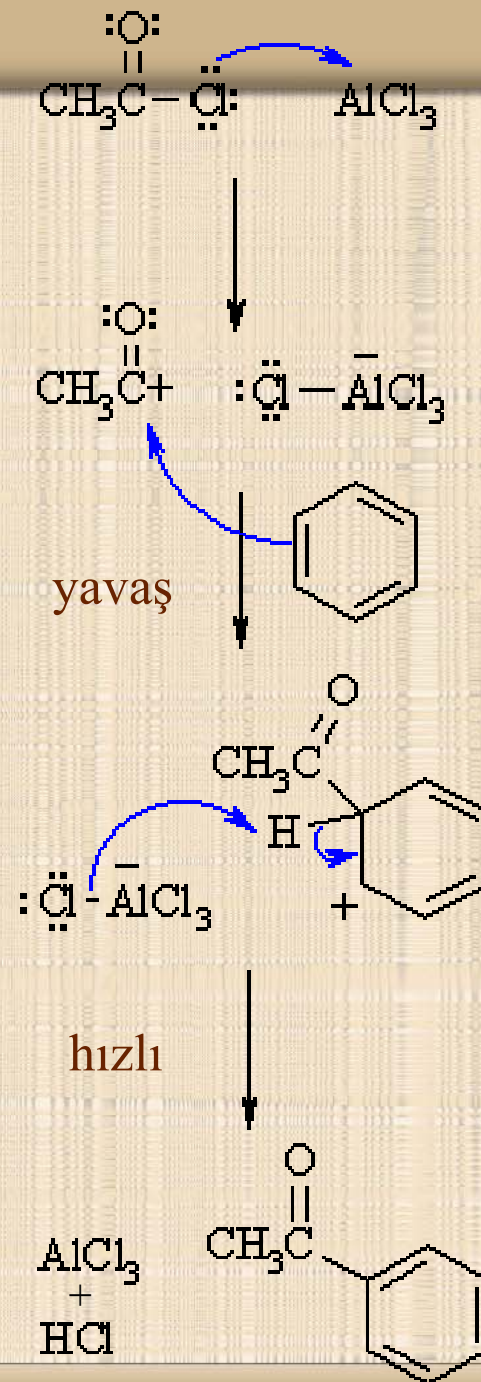
3. Aromatik bileşiklerin Friedel-Crafts açilleme tepkimesi:

Açıl klorürleri ve karboksilik asit anhidritleri, alüminyum klorürlü ortamda aromatik halkayı açillerler.



Hem karbon, hem de oksijen, azot, kükürt vb. heteroatomlar üzerinden açilleme yapabilirler.

Mekanizması;

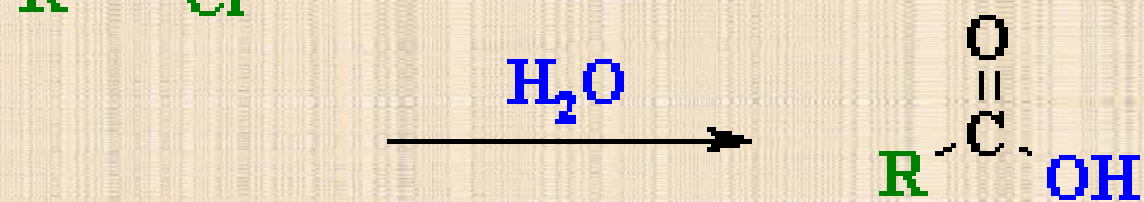
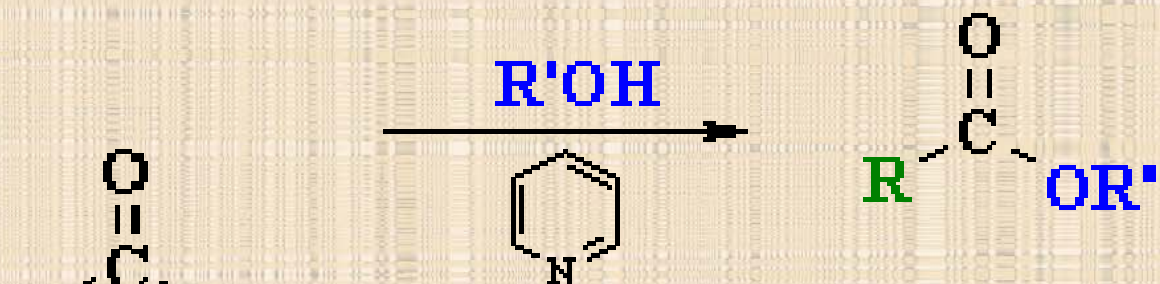
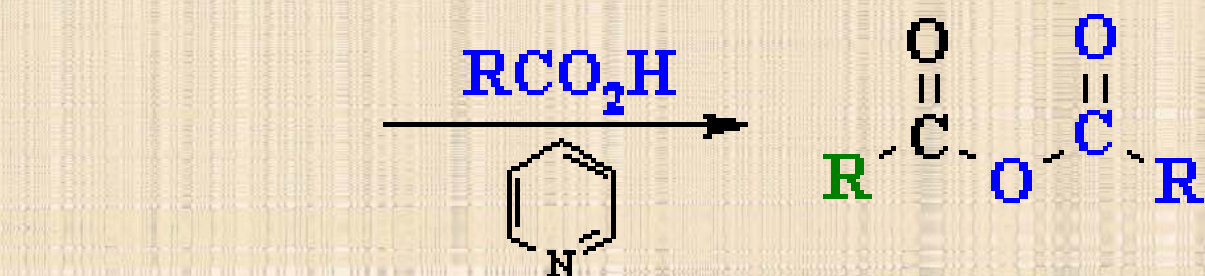


4. Asit halojenürleri, **amonyak** ve **primer** ya da **sekonder** aminlerle de soğukta, kolaylıkla reaksiyon verirler; **amitler** meydana gelir.



5. Peroksitlerle oksitlendiklerinde **perasit**, lityum alüminyum hidrürle veya katalizör karşısında hidrojenle redüklendiklerinde önce *aldehit*, daha ileri redüksiyon sonucunda ise *alkollere* dönüşürler.





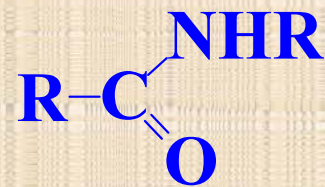
KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVLERİ

AMİTLER

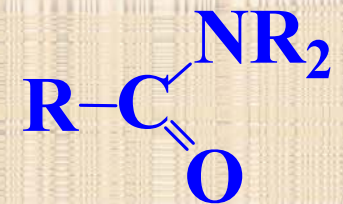
Amonyak veya primer ya da sekonder aminlerin *açillenmesi*, diğer bir ifade ile karboksil grubundaki hidroksilin, bir amonyak veya primer ya da sekonder amin artığı ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuş R-CONH_2 genel yapısında bileşiklere *amit* denir.



Nonsüstitüe amit



Monosüstitüe amit



Disüstitüe amit

Amitler, azot üzerinde bir veya iki tane *radikal* taşıyabilirler veya nonsüstitüe olabilirler. Azota bağlanan bu gruplar, birbirinin **aynı** veya **farklı**, **alifatik**, **sikloalifatik**, **aromatik** yada **heterosiklik** yapıda olabilirler.

İsimlendirilmeleri

Nonsübstitüe 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.



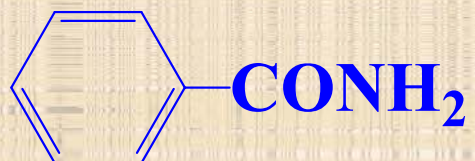
Asetamit



N-Metilasetamit



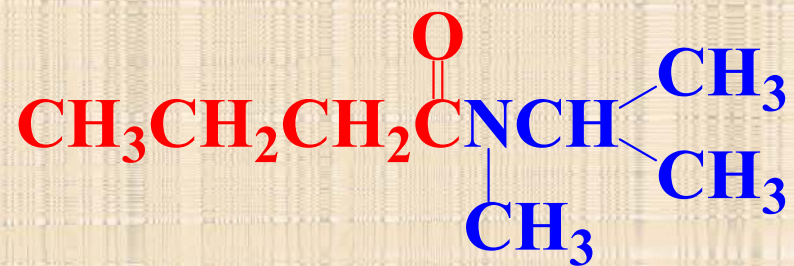
N,N-Dimetilasetamit



Benzamit



3-Metilbütanamit

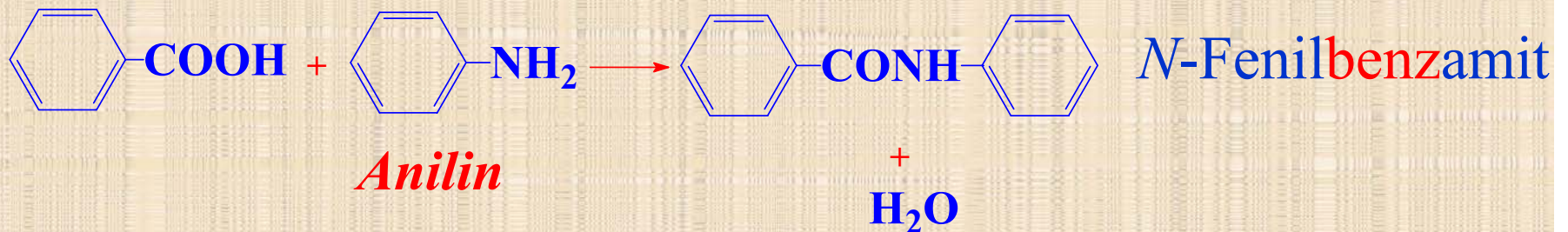


N-izopropil-*N*-metil-bütanamit

Elde Edilmeleri

1. Karboksilli asitlerin amonyum veya amin tuzları pirolize edildiklerinde, bir denge reaksiyonu ile *amit* haline dönüşürler.

Reaksiyon, karboksilli asitlerin amonyak veya aminlerle ısıtılması suretiyle de yürütülebilir.



2. Aminlerin açillenmesi

- Primer ve sekonder aminler asit anhidrit gibi açilleme ajanları ile *N-süstitüe amitler* elde edilir.

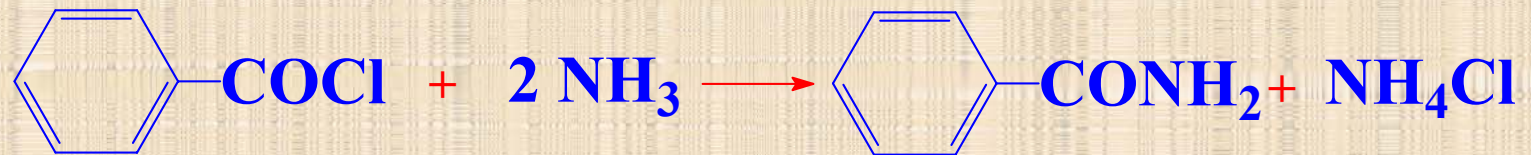


N,N-disüstitüe amit

- Amonyak, primer ve sekonder aminler **asit klorürler** gibi açılleme ajanları ile **amitler** elde edilirler.



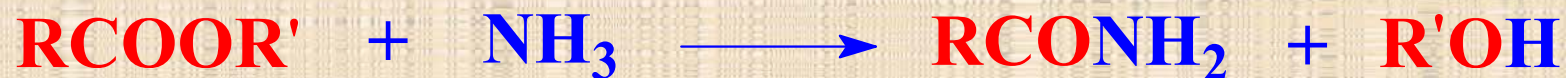
*Nonsüstitüe **amit***



Benzoillorür

Benzamit

3. Sıvı amonyak veya derişik amonyak çözeltisi ile **amit**leri verirler. **Primer** ve **sekonder** **amin**lerle ısıtıldıklarında ise sübstitüe **amit**ler oluşur.



Amonyak



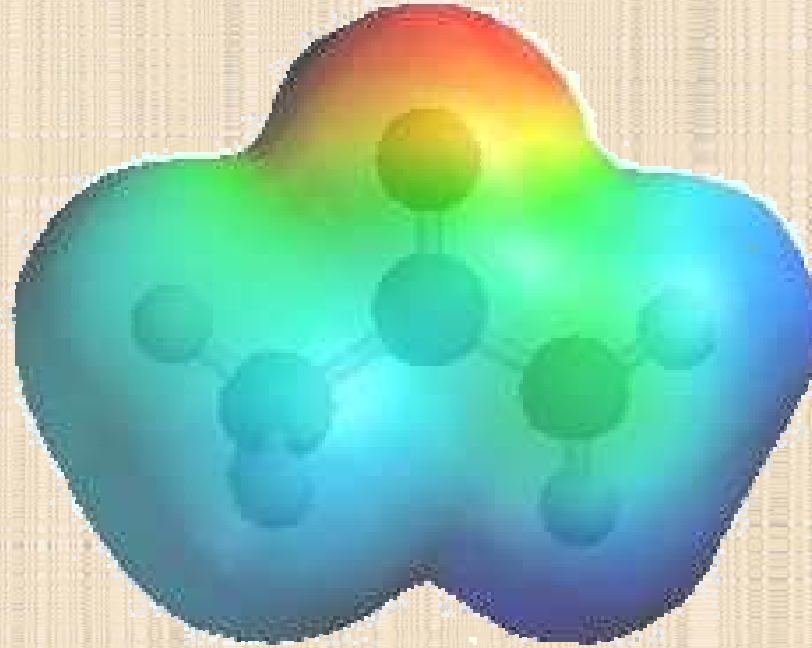
Primer amin

Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda **formamit** **S1V1**, diğer bütün nonsüstitüe amitler -kuvvetli *intermoleküler* etkileşmeler nedeni ile **katı**dır. Küçük moleküllü mono ve di süstitüe amitler, *intermoleküler* etkileşmelerin azalmış olması nedeni ile **S1V1**dir.
- Alifatik amitlerden ilk beş tanesi suda çözünür.

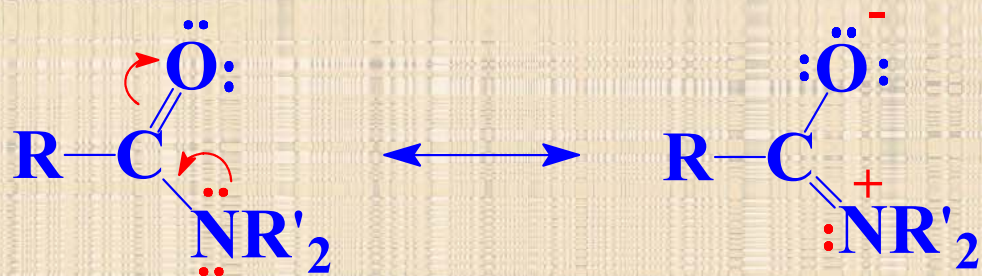
- Sıvı amitler organik bileşikler için çok iyi çözücüdürler. Özellikle *N,N*-dimetil formamit, birçok sentez çalışmasında çözücü olarak kullanılmaktadır.

Etanamit elektrostatik potansiyel haritası



Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu
Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

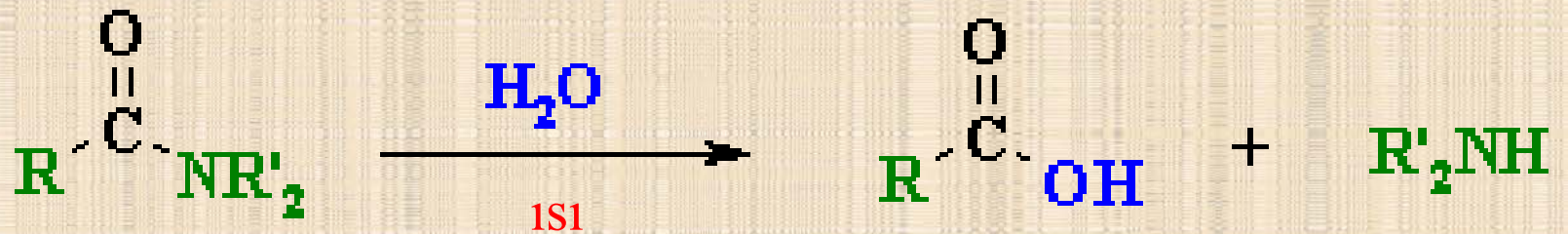
Çok etkili rezonans kararlılığı



Azottan elektron verilmesi amit karbonilini **kararlı kılar** ve nükleofilik atakların hızını **azaltır**. Nükleofiller, molekülün elektrofilik kısmına atak yapar.

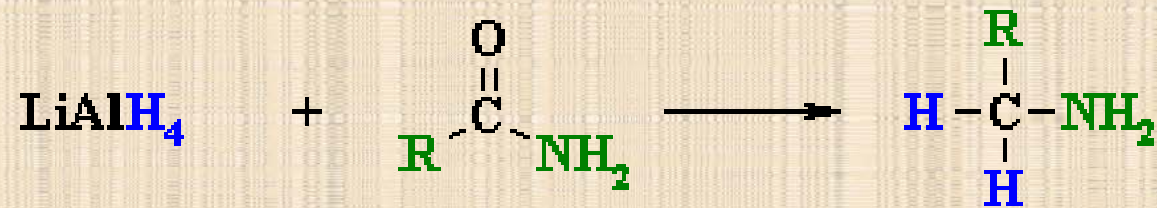
Kimyasal Özellikleri

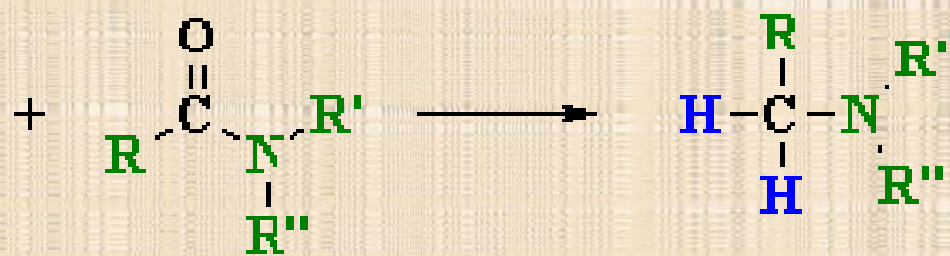
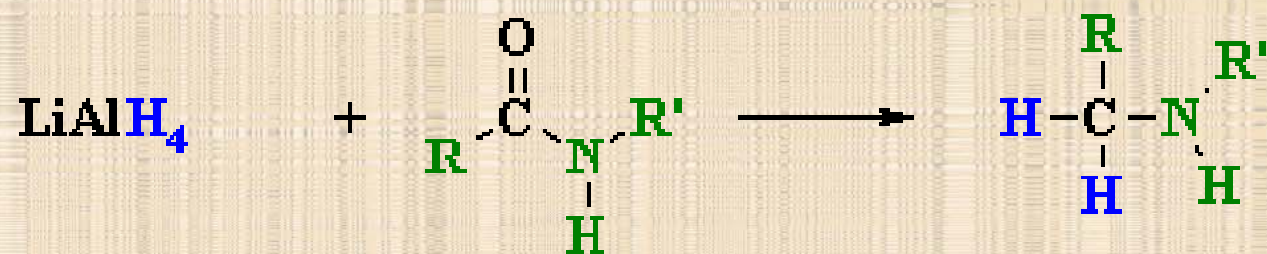
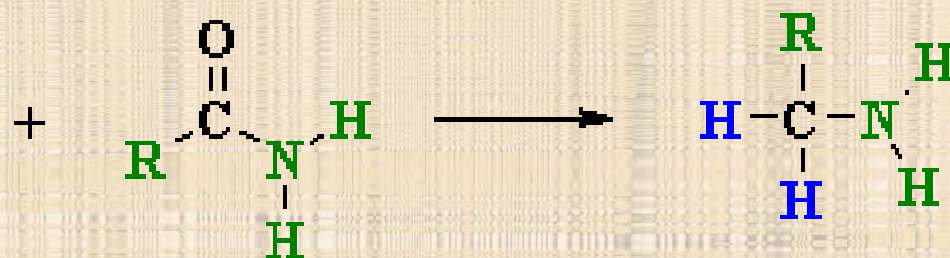
1. Asit ve alkali hidroksitlerin sulu çözeltileri ile ısıtıldıklarında *hidroliz* olurlar; *asit* hidrolizde karboksilli asit ve amonyum tuzu, *alkali* hidrolizde karboksilli asit tuzu ve amonyak oluşur.

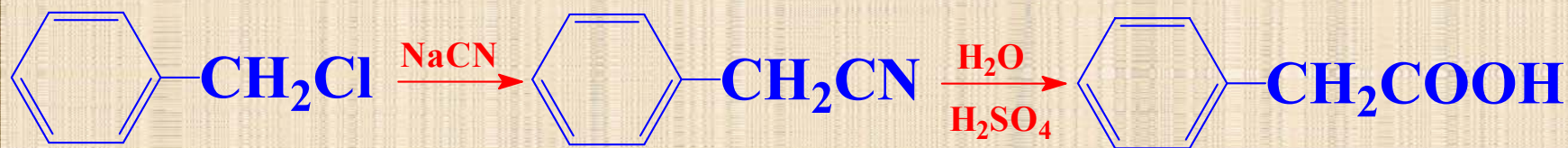


2. Amidlerin redüksiyonu

Azot üzerinde en az bir hidrojen bulunan amidlerin redüksiyonu sonucu *aminler* elde edilirler.



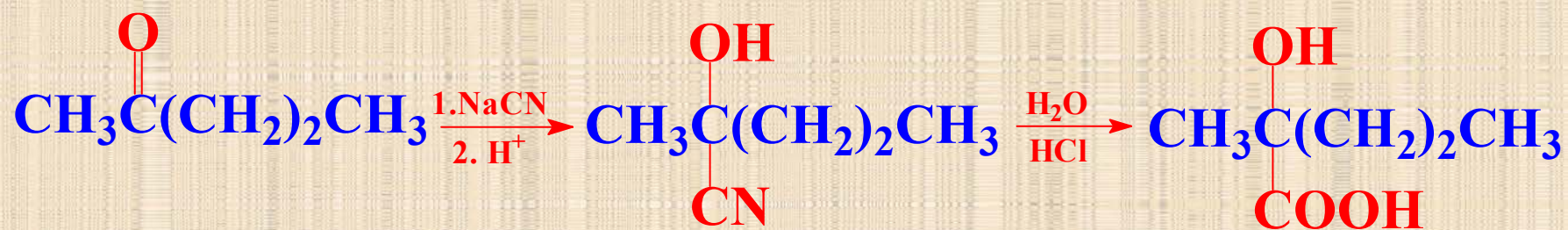




Benzil klorür

Benzil siyanür

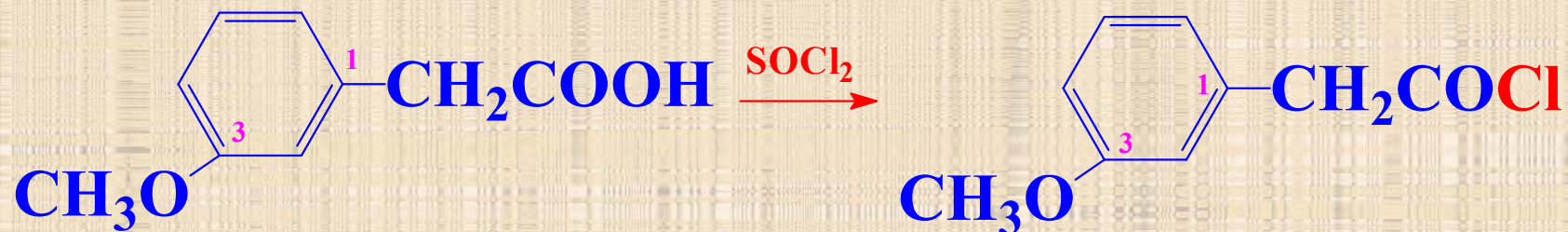
Fenil asetik asit



2-Pentanon

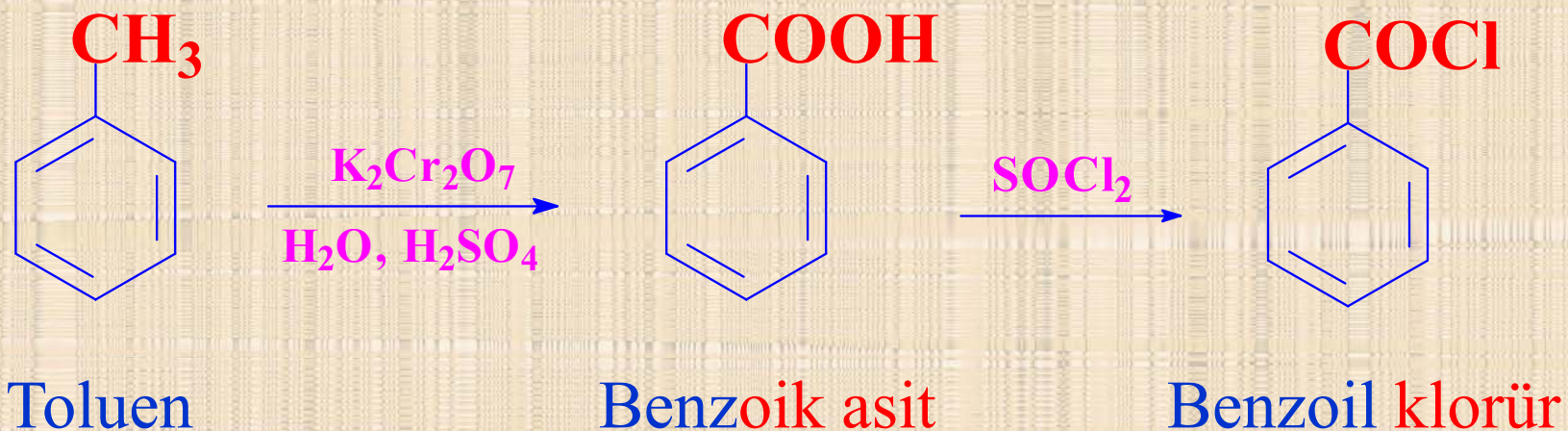
2-Siyano-2-pentanol

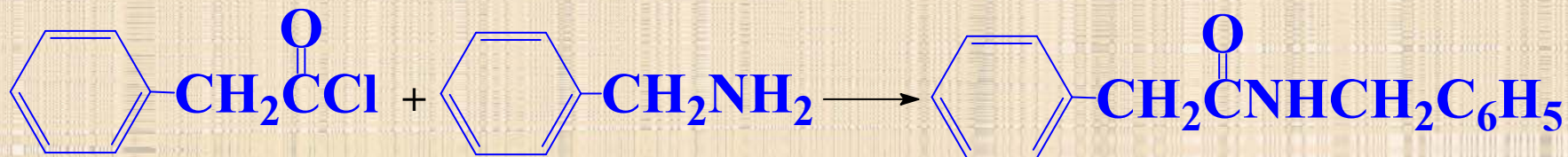
2-Hidroksi-2-
metilpentanoik asit



3-Metoksifenil asetik asit

3-Metoksifenil asetil klorür

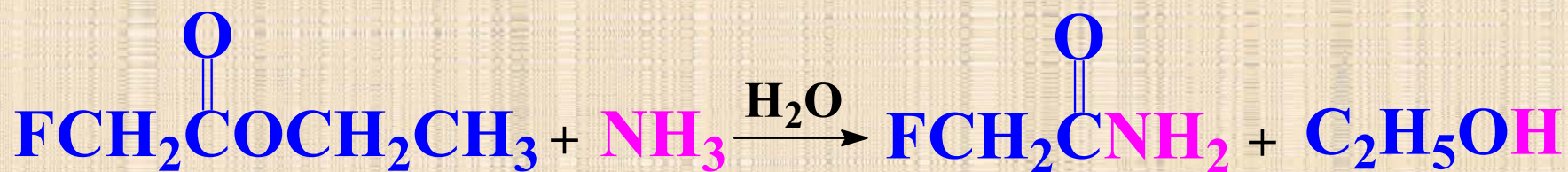




Fenil asetil klorür

Benzil amin

N-Benzilfenilasetamit

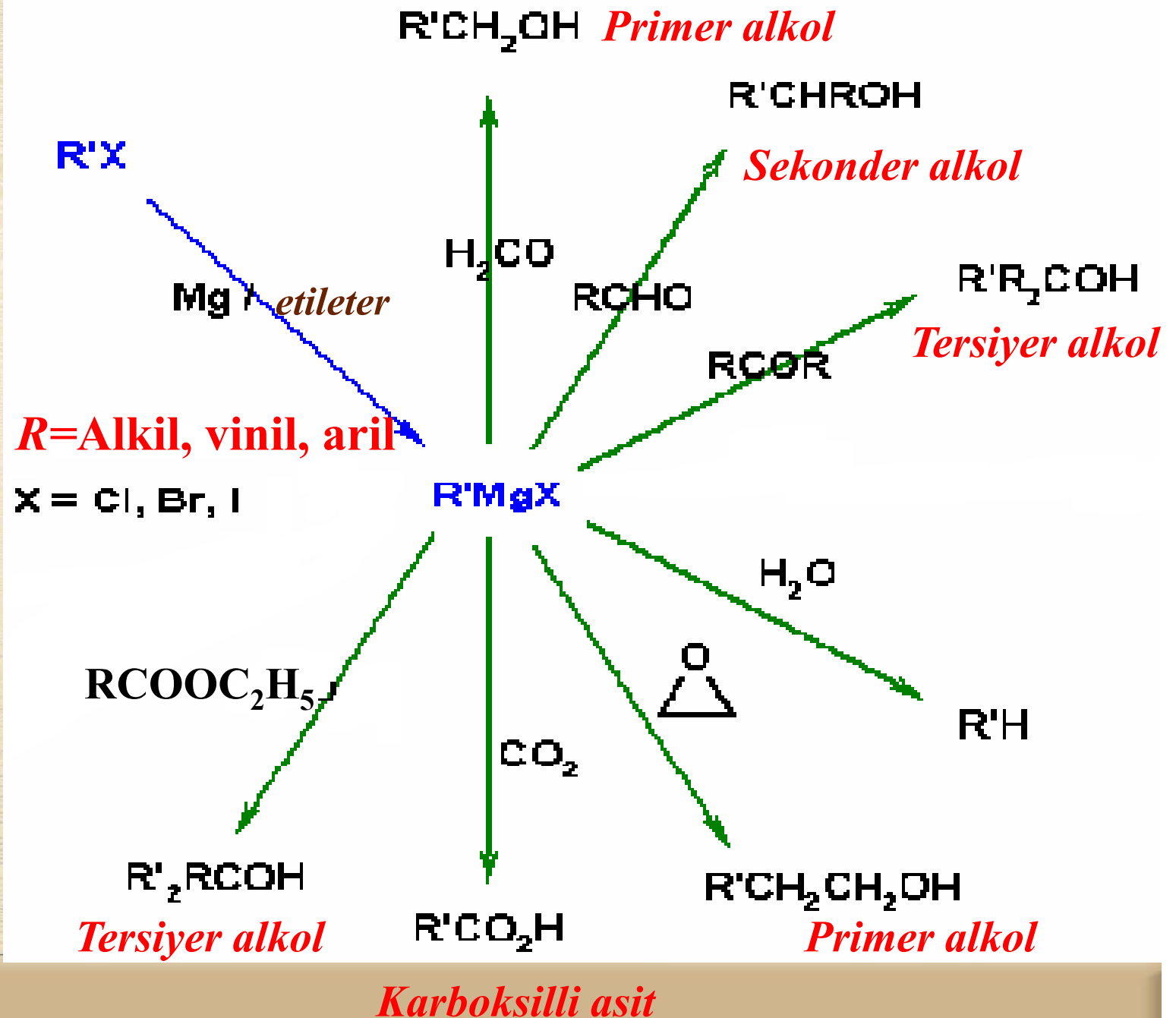


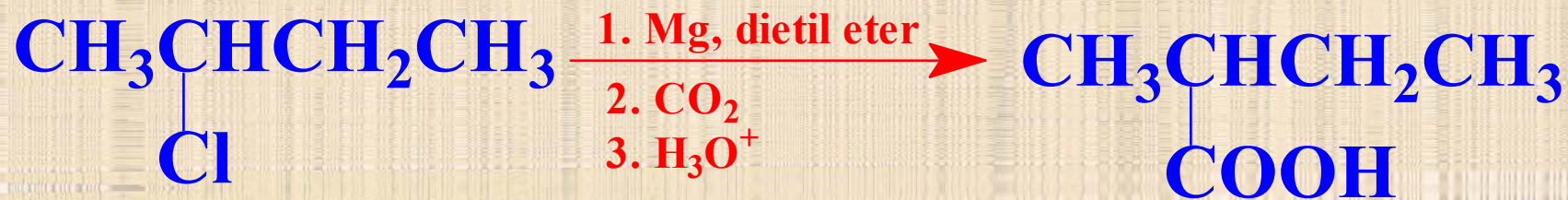
Etil floroasetat

Amonyak

Floroasetamit

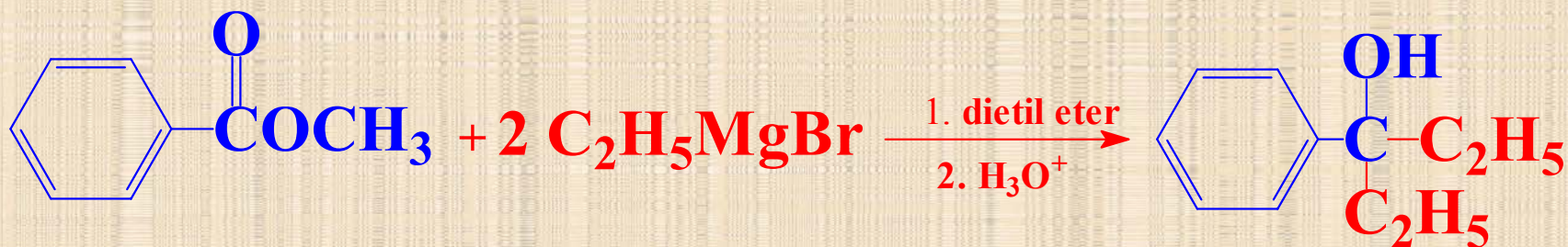
Etanol





2-Klorobütan

2-Metilbütanoik asit



Metilbenzoat

3-Fenil-3-hidroksipentan

(3-Fenil-3-pentanol)

