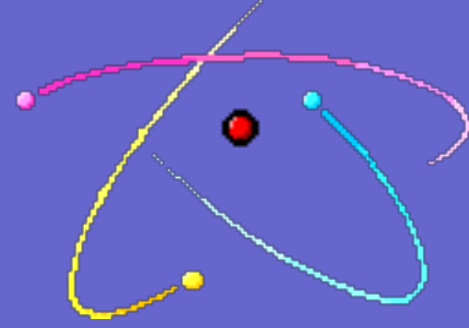


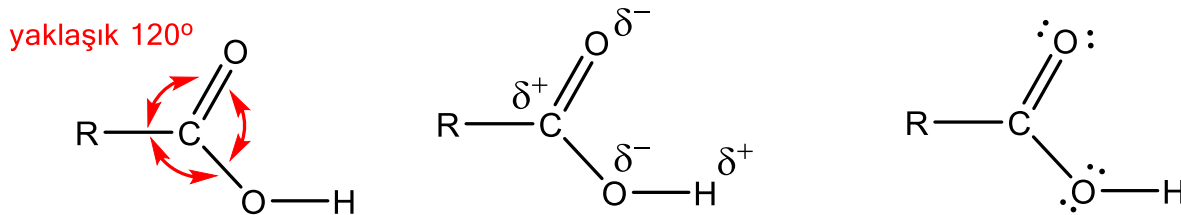
# KARBOKSİLLİ ASİTLER



Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL  
Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim  
Fakültesi, MFBE Bölümü, Kimya Eğitimi  
Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

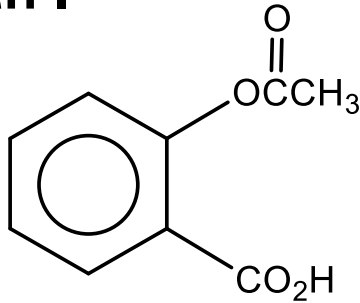
# Karboksilli Asitlerin Yapısal Özellikleri

- Karboksil grubu ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) içeren organik bileşiklere **karboksilli asitler** denir.
- Karboksil grubu, bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu bulundurur.

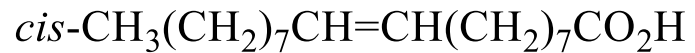


# Karboksilli Asitlerin Önemi

- Karboksilli asitler, hem biyolojik hem de ticari açıdan önemlidirler.
- Ağrı kesici olarak kullanılan **aspirin** ve bir yağ asidi olan **oleik asit** birer karboksilli asidir.



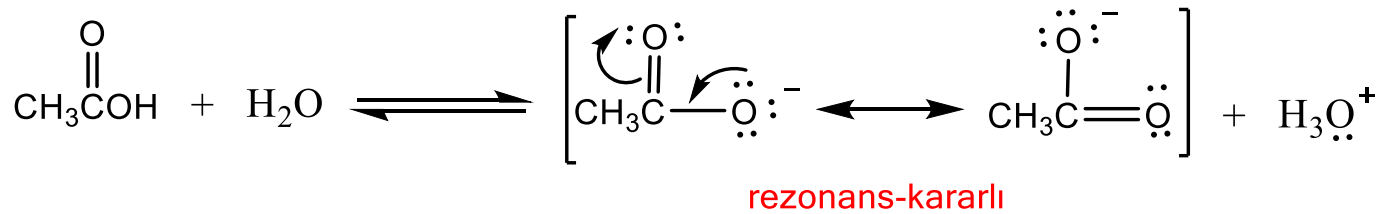
asetilsalisilik asit  
(aspirin)



oleik asit

# Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

- Karboksilli asitlerin en önemli özelliği, asitlikleridir.
- Bunlar HCl, HNO<sub>3</sub> gibi mineral asitlerine (pK<sub>a</sub> değerleri 1 yada daha küçüktür) göre zayıf asitlerdir (pK<sub>a</sub> değerleri 5 civarındadır).
- Bununla birlikte karboksilli asitler, alkoller ve fenollerden daha kuvvetli asitlerdir.
- Bunun nedeni, karboksilat iyonlarının (örneğin, asetat iyonu: CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) **rezonans kararlı** iyonlar olmalarıdır.



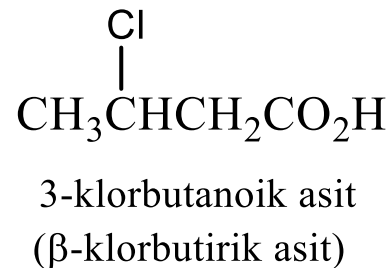
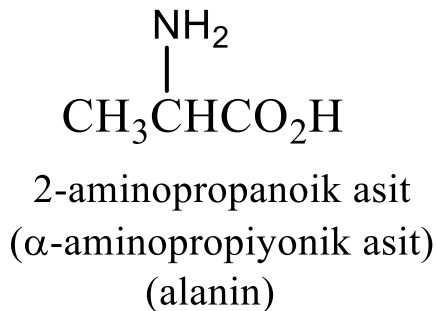
# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- Karboksilli asitlerin çoğusunun yaygın adları vardır.
- IUPAC adlandırma sisteminde karboksilli asitler adlandırılırken, zincirdeki karbon sayısına karşılık gelen düz zincirli alkanın adının sonuna **oik asit** eki getirilir.

	$\text{HCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
<b>IUPAC:</b>	metanoik asit	etanoik asit	propanoik asit	butanoik asit

# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- Sübstitüentlerin yerleri;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -gibi yunan harfleri yada 1, 2, 3 gibi arabik rakamlar kullanılarak gösterilir.
- Karboksil karbonu, aldehitlerde olduğu gibi, daima 1 nolu karbondur.



# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- İlk dört düz zincirli karboksilli asidin **yaygın adı**, IUPAC adlarından daha çok kullanılır.

Karbon sayısı	Yapı Formülü	Yaygın Adı
1	$\text{HCO}_2\text{H}$	formik asit
2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	asetik asit
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	propiyonik asit
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	butirik asit
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	valerik
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	kaproik

# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- **Formik asit** adı latince 'karınca' anlamına gelen *formica*, **asetik asit** adı latince 'sirke' anlamına gelen *acetum* kelimesinden türetilmiştir.
- Orta çağda simyacılar, formik asidi, kırmızı karıncaların damıtılmasından elde etmişlerdir.
- **Propiyonik asit** 'ilk yağ' anlamındadır. Bu asit, yağ asitlerinin bazı özelliklerini gösteren ilk karboksilli asittir (en küçük molekül ağırlıklı yağ asidi) ve yağların ilk hidrolizinden elde edilmiştir.
- **Butirik asit** kokuşmuş tereyağında bulunur.

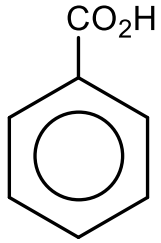
# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- **Diasitler**'in de hem sistematik hem de yaygın adları vardır.
- Yaygın adları, sistematik adlarından daha çok kullanılır.

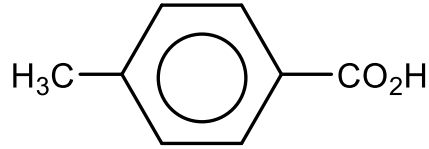
Karbon sayısı	Yapı Formülü	IUPAC Adı	Yaygın Adı
2	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	etandioik asit	oksalik asit
3	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	propandioik asit	malonik asit
4	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	butandioik asit	süksinik asit
5	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	pentandioik asit	glutarik asit
6	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	heksandioik asit	adipik asit

# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

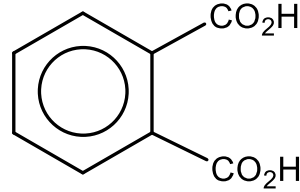
- Diğer bazı önemli karboksilli asitler şunlardır.



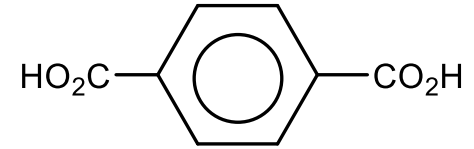
benzoik asit



*p*-toluik asit



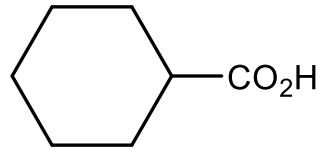
*o*-ftalik asit



tereftalik asit



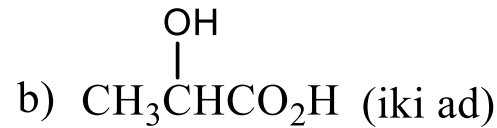
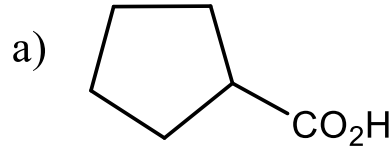
akrilik asit



sikloheksankarboksilli asit

# Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- **Soru:** Aşağıda yapı formülleri verilen karboksilli asitleri adlandırınız.



- **Soru:** Aşağıda adları verilen karboksilli asitlerin yapı formüllerini yazınız.

a) nonanoik asit

b) oktandioik asit

c) fenilasetik asit

d)  $\beta$ -metoksibutirik asit

# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

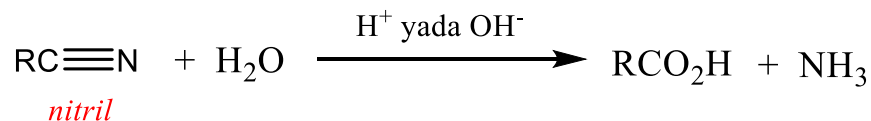
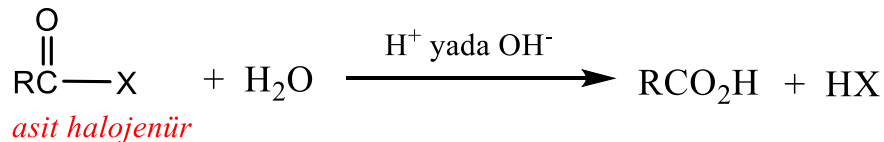
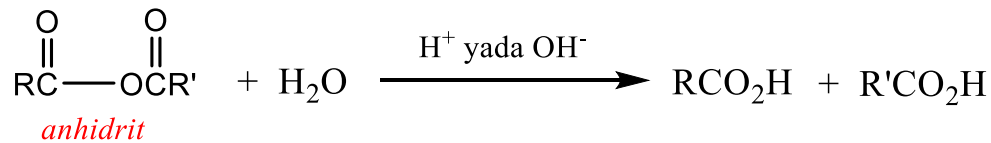
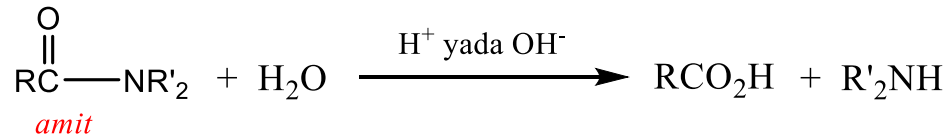
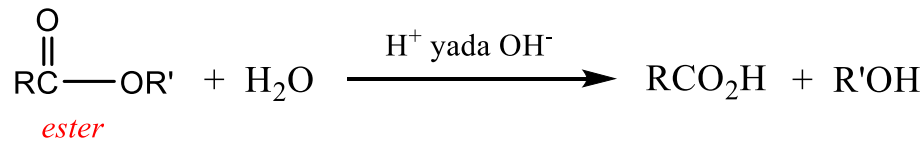
- Karboksilli asitlerin sentezi için çok sayıda yöntem varsa da , bunları üç ana başlık altında toplamak mümkündür.
- Bunlar:
  1. Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi
  2. Yükseltgenme tepkimeleri
  3. Grignard tepkimeleri

# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- **Karboksilli Asit Türevlerinin Hidrolizi**
- Esterler, amitler, anhidritler, asit halojenürler ve nitriller karboksilli asitlerin türevleri olup, bunların asidik yada bazik ortamda hidrolizi ile karboksilli asitler elde edilir.
- Ayrıntıları ilgili ünite de (Karboksilli Asitlerin Türevleri) verilen hidrolize ilişkin genel tepkime denklemleri aşağıda verilmiştir.

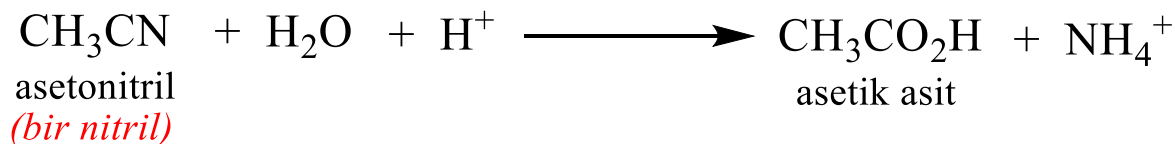
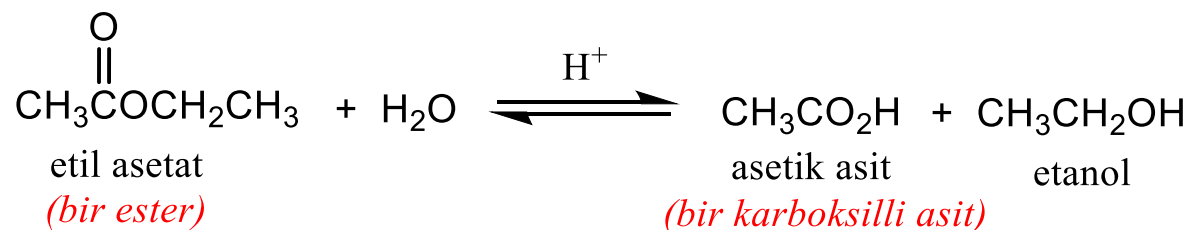
# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

## ● Hidroliz:



# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- Bir ester olan **etil asetat** ve bir nitril olan **asetonitril**'in hidrolizine ilişkin tepkime denklemleri:

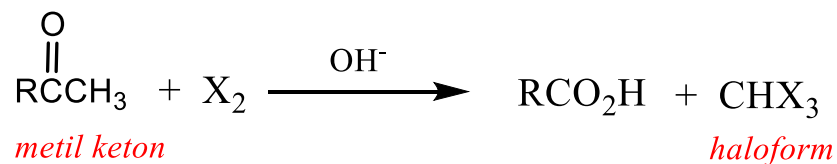
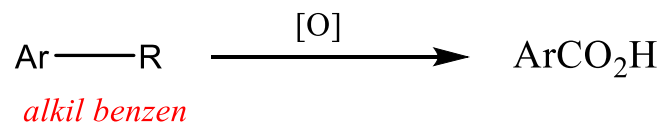
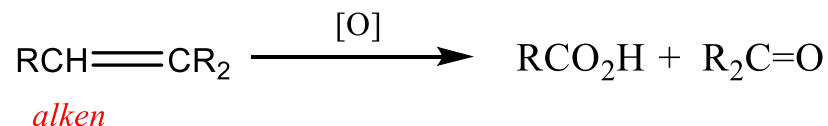
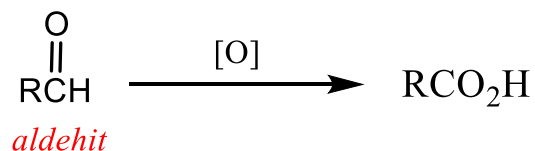
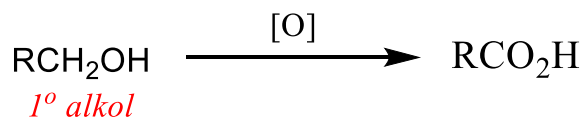


# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- **Yükseltgenme Tepkimeleri**
- **Birincil alkoller, aldehitler, alkenler ve alkilbenzenler,** uygun şartlarda  $\text{KMnO}_4$  yada  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  gibi güçlü yükseltgen maddelerle etkileştirildiklerinde karboksilli asitlere dönüşürler.
- Metil ketonlar ise **Haloform Tepkimesi'**ne uğratıldığında karboksilli asitler oluşur.
- Ayrıntıları ilgili üniteler işlenirken verilen yükseltgenme tepkimelerine ilişkin genel reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

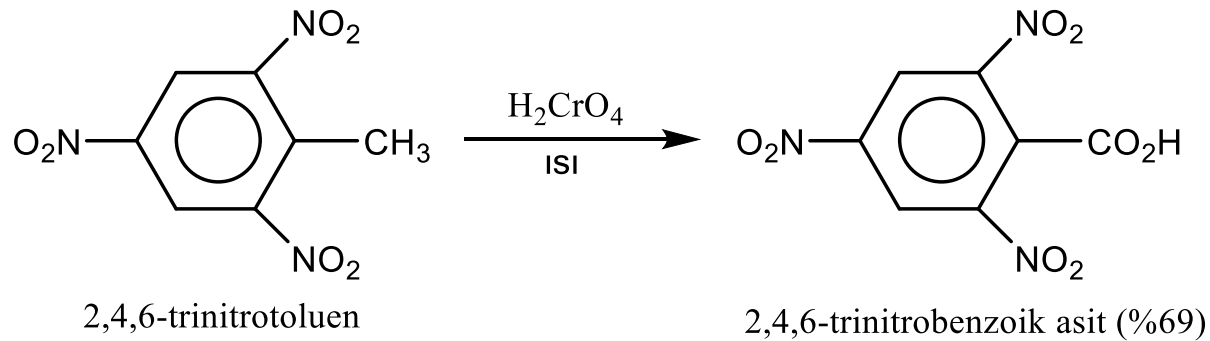
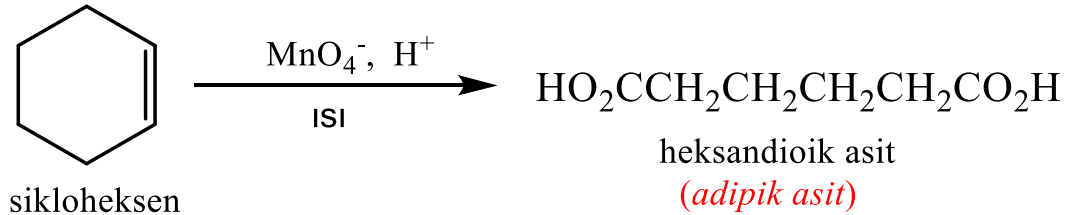
# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- Yükseltgenme:



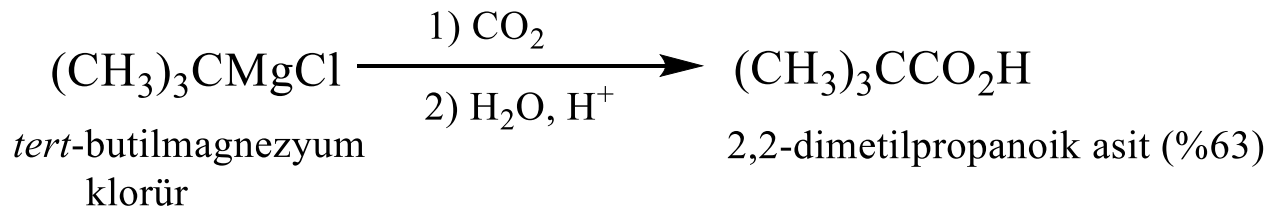
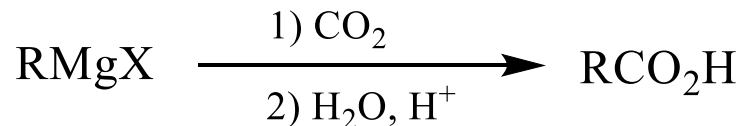
# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- **Sikloheksen** ve bir alkil benzen olan **trinitrotoluen**'in yükseltgenmesine ilişkin tepkime denklemleri:



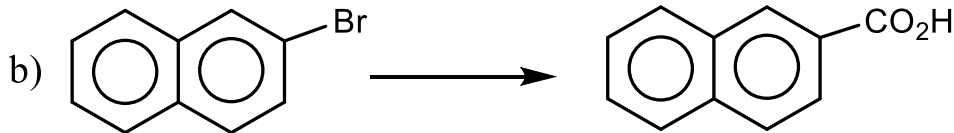
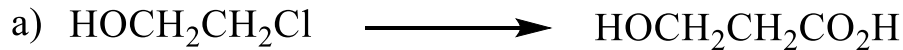
# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- Grignard Tepkimeleri
- Grignard bileşikleri, karboksilli asitlerin sentezinde sıklıkla kullanılır. Bunun için, Grignard bileşiği önce karbon dioksit (gaz halde yada kuru buz) ve müteakiben sulu seyreltik asit çözeltisi ile etkileştirilir.



# Karboksilli Asitlerin Elde Edilmeleri

- **Soru:** Propanoik asitin aşağıdaki bileşiklerden nasıl elde edilebileceğini gösteriniz?
  - a) Sadece iki karbonu olan bir alkil halojenürden
  - b) Üç karbonlu bir alkolden
  - c) En az dört karbonu olan bir alkenden
- **Soru:** Aşağıdaki dönüşümleri nitril yada Grignard bileşiği üzerinden gerçekleştiriniz.



# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Karboksilli asitler, mineral asitlerine (HCl, HNO<sub>3</sub> vb) göre zayıf ancak karbonik asit (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), alkoller ve fenollerden daha kuvvetli asitlerdir.

	RCH <sub>3</sub>	RNH <sub>2</sub>	RC≡CH	ROH	H <sub>2</sub> O	ArOH	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	RCO <sub>2</sub> H
p	45-50	35	25	15-19	15.7	10	6.4	5

- Bir asidin kuvveti onun  $K_a$  yada  $pK_a$  değeri ile verilir.
- Aşağıdaki çizelgede, bazı karboksilli asitlerin  $pK_a$  değerleri verilmiştir.

# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

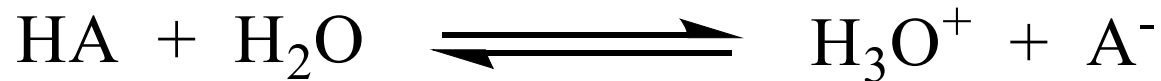
- $pK_a$  değerleri incelendiğinde, yapının asitlik kuvveti üzerinde etkisinin olduğu açıkça görülecektir.

Bazı Karboksilli Asitlerin  $p_a$  Değerleri

Yaygın Adı	Yapı Formülü	$p_a$
formik asit	HCO <sub>2</sub> H	3.75
asetik asit	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4.75
propiyonik asit	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	4.87
butirikasit	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	4.81
trimetilasetik asit	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	5.02
florasetik asit	FCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	2.66
klorasetik asit	ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	2.81
bromasetik asit	BrCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	2.87
iyotasetik asit	ICH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	3.13
diklorasetik asit	Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H	1.29
triklorasetik asit	Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	0.7
$\alpha$ -klorpropiyonik asit	CH <sub>3</sub> CHClCO <sub>2</sub> H	2.8
$\beta$ -klorpropiyonik asit	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	4.1

# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Zayıf bir asidin su ile verdiği tepkime tersinir olup, denge düşük enerjili tarafa doğrudur.



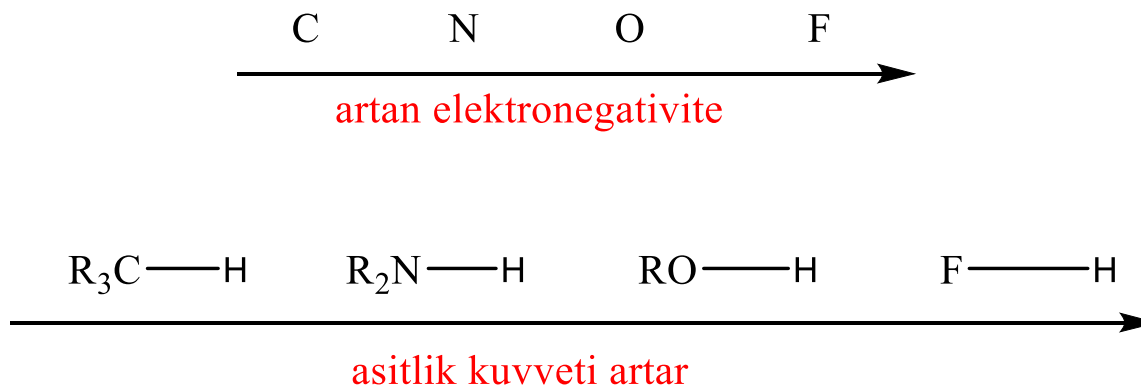
- Buna göre, anyonu kararlı kılan herhangi bir yapısal etken, eşlenik asidin asitlik kuvvetini artırır ve dengeyi  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve anyon ( $\text{A}^-$ ) yönüne kaydırır.

# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- A<sup>-</sup> anyonunu kararlı kılan ve HA asidinin kuvvetini artıran belli başlı faktörler şunlardır:
  - A<sup>-</sup> anyonunda negatif yükü taşıyan atomun elektronegatifliği
  - A<sup>-</sup> anyonunun büyüklüğü
  - A<sup>-</sup> da negatif yükü taşıyan atomun melezleşme şekli
  - A<sup>-</sup> anyonuna bağlı diğer atom yada grupların indüktif etkisi
  - A<sup>-</sup> nın rezonans kararlılığı
  - A<sup>-</sup> nın solvasyonu

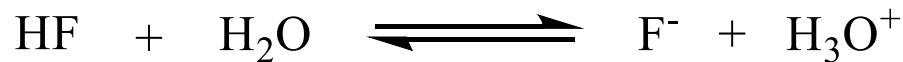
# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Elektronegativitesi yüksek olan atomlar, bağ elektronlarını, elektronegatifliği az olandan daha fazla çekerler. Böylece, bağlı hidrojenler daha asidik olur.
- Peryodik çizelgede, soldan sağa doğru gidildikçe elektronegativite arttığından asitlik kuvveti de artar.

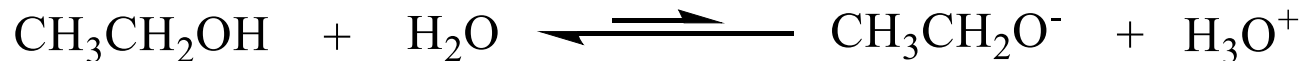


# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Bu durum, HF ve etanol'ün ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) pKa değerleri kıyaslandığında daha iyi görülür.



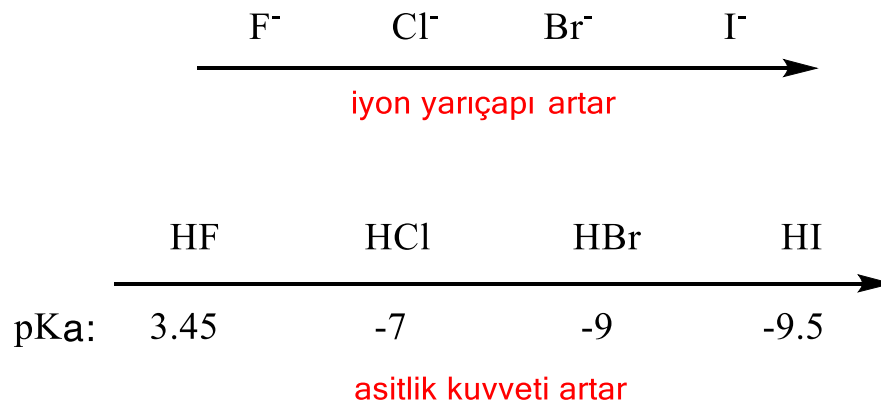
$$\text{pKa} = 3.45$$



$$\text{pKa} = 15.9$$

# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Asitlik kuvvetini etkileyen diğer bir faktör, negatif yükü taşıyan atomun büyüklüğüdür.
- Negatif yükün daha büyük hacme dağılması anyonu kararlı kılar.
- Bundan dolayıdır ki, hidrojen bağlı atomun hacmi büyüdükçe asitlik kuvveti de artar.



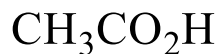
# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Negatif yükü taşıyan atomun melezleşme şekli ve melez orbitalin s-karakteri de asitlik kuvvetini etkiler.
- Melez orbitalde, s-karakteri arttıkça karbon atomunun elektronegatifliği ve C-H bağının polarlığı artar ve dolayısıyla asitlik kuvveti de artar.

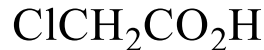
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ etan	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ eten	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ asetilen
melezleşme:	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
s-karakteri(%):	25	33,3	50
yaklaşık $pK_a$ :	50	45	26

# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Asitlik kuvvetini etkileyen diğer bir faktör de indüktif etkidir (sigma bağları aracılığı ile elektron çekilmesi yada verilmesi).
- Klorasetik asitin asetik asitten daha kuvvetli asit olması, elektronegatif klor atomunun indüktif etkisi ile açıklanmaktadır.



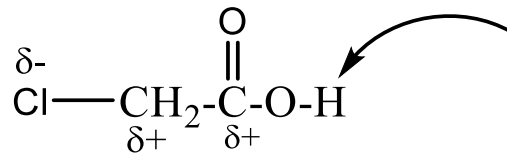
$$\text{pK}_a = 4.75$$



$$\text{pK}_a = 2.81$$

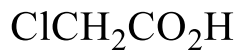
# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Klor atomu bağ elektronlarını kendine doğru çeker ve  $\alpha$ -karbonu üzerinde kısmi pozitif yük oluşmasına sebep olur.
- İndüktif etki, üç bağ ötesine kadar etkisini hissettirir. Bundan dolayı, klorasetik asitin asitlik kuvveti artar.



# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Elektron çekici atomların/grupların sayısı arttıkça, indüktif etki ve dolayısıyla asitlik kuvveti de artar.



$$\text{pK}_a = 2.81$$

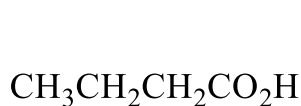


$$\text{pK}_a = 1.29$$



$$\text{pK}_a = 0.7$$

- Elektronegatif atom/grup'un karboksil grubuna olan uzaklığı da asidikliği etkiler.



pKa:

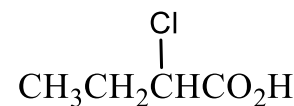
4.8



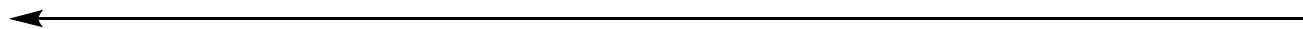
4.5



4.0



2.9



-Cl ile -CO<sub>2</sub>H arasındaki mesafe arttıkça asitlik azalır.

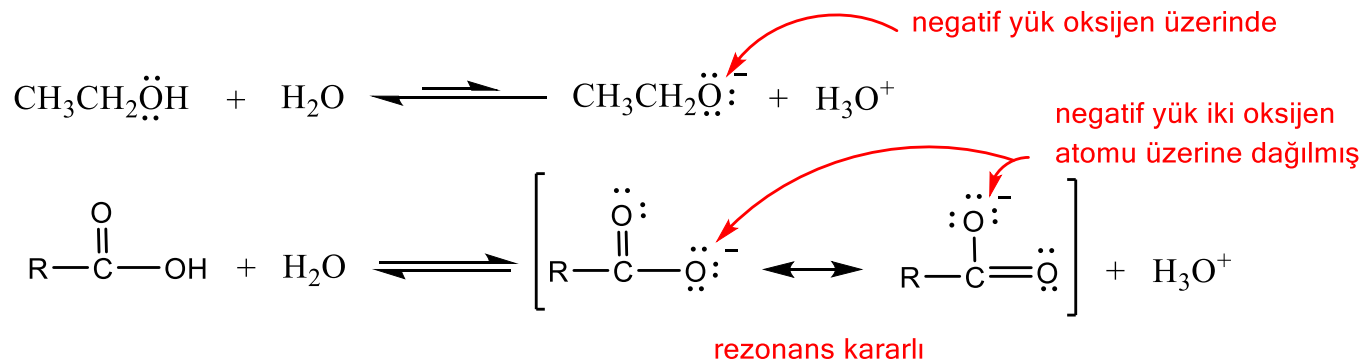
# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Anyonun **rezonans kararlılığı** da, asitlik kuvvetini etkiler.
- Alkoller, fenol ve karboksilli asitlerin hepsi –OH grubu taşıdıkları halde, bu bileşik sınıflarının asitlik kuvvetleri arasında oldukça büyük farklar vardır.

	ROH	ArOH	RCO <sub>2</sub> H
$p_a$	15-19	10	5

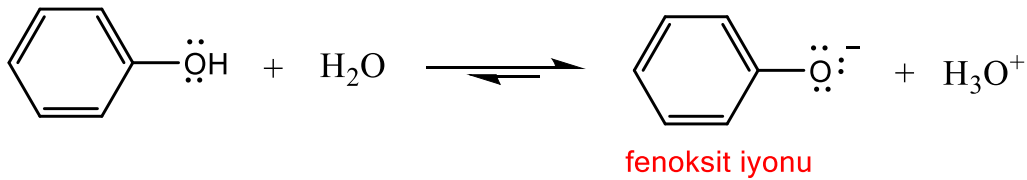
# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Alkollerde anyon, rezonans kararlılığına sahip değildir. Alkoksit ionunda negatif yük, tümüyle oksijen atomu üzerinde lokalize olmuştur.
- Buna karşılık, karboksilli asitlerde iyonlaşma sonucu oluşan karboksilat iyonunun negatif yükü, rezonansla iki oksijen atomu üzerine dağılmıştır.
- Bu durum anyonu karalı kılar ve asitlik kuvvetini artırır.

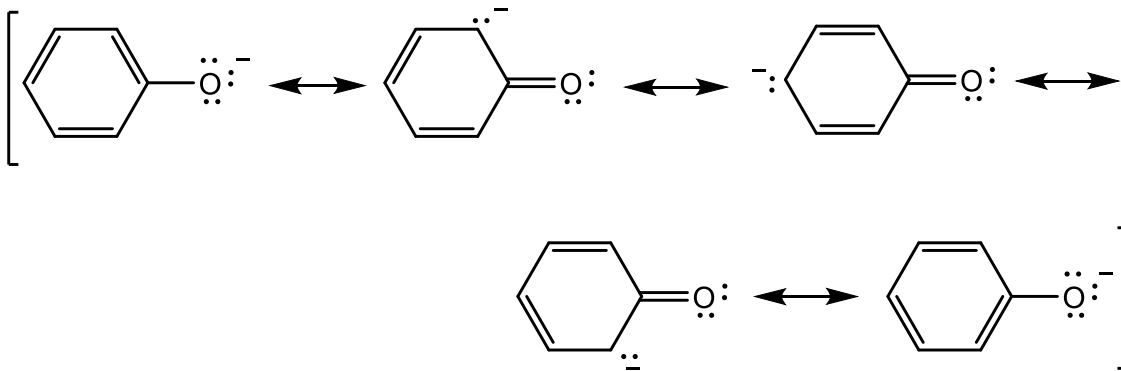


# Yapının Asitlik Üzerine Etkisi

- Fenol'ün asitliği alkol ve karboksilli asit arasında olup, fenoksit iyonunun oksijeni aromatik halkaya bağlı olup negatif yük, rezonansla kısmen halka karbonlarına dağılır.



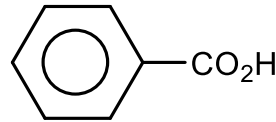
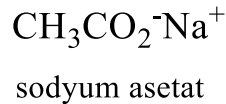
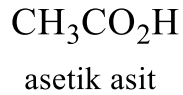
fenoksit iyonunun rezonans yapıları



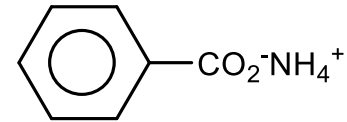


# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

- Karboksilli asit anyonları; **-ik asit** yerine **-at** son eki getirilerek adlandırılırlar. Tuz adlarında katyon ve anyon adı ayrı yazılır.



benzoik asit

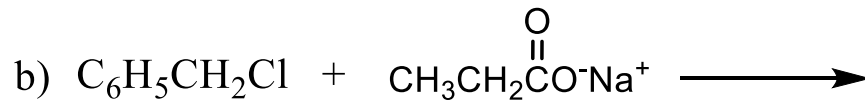
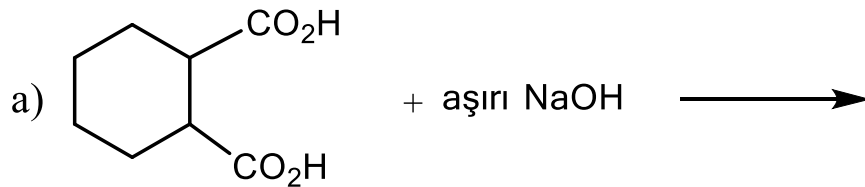


amonyum benzoat

- Karboksilat iyonları ( $\text{RCO}_2^-$ ), zayıf baz özelliği gösterirler. Ancak, nükleofil olarak etkiyebilirler.

# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

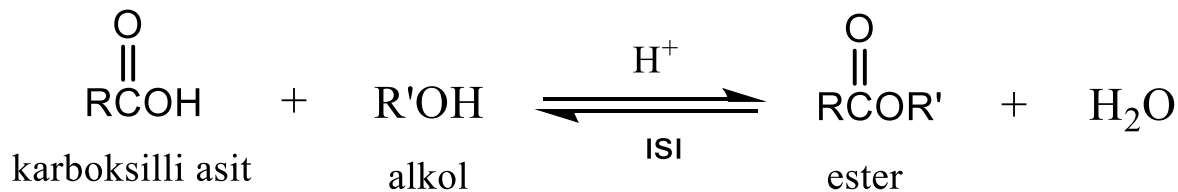
- **Soru:** Aşağıdaki tepkimelerde oluşacak ana organik ürünleri yazınız.



# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

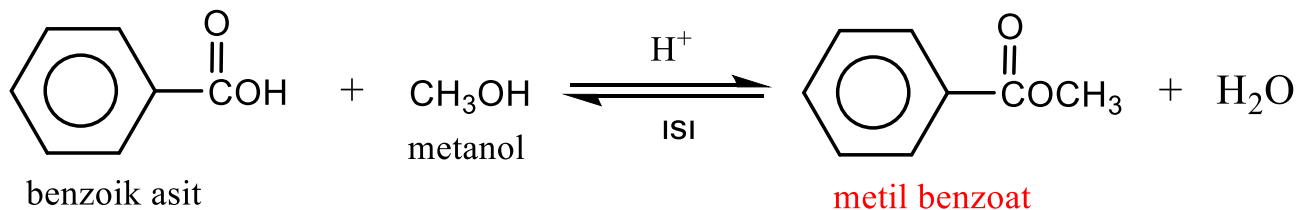
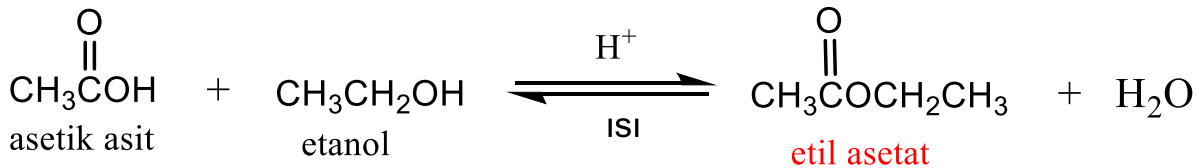
- **Esterleşme Tepkimesi**
- Esterler ( $\text{RCO}_2\text{R}'$ ), bir karboksilli asit ile bir alkolün tepkimesinden oluşur.
- Esterleşme tepkimesi, mineral asitlerin katalizörlüğünde (çoğu zaman  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gerçekleşir ve dönüşümlüdür.

Genel Reaksiyon Denklemi:



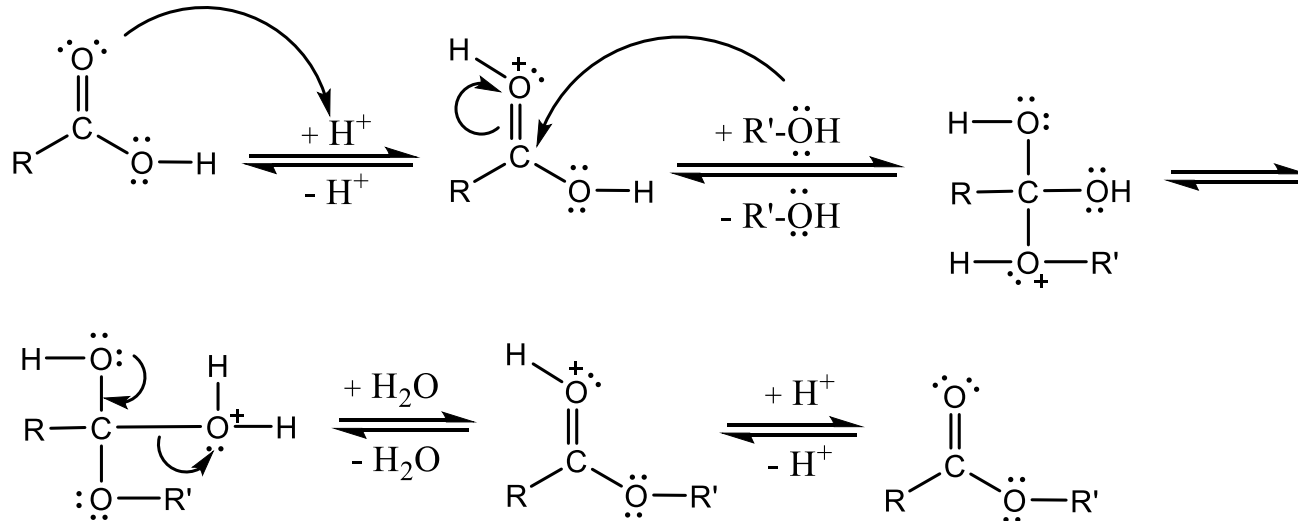
# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

- Birer ester olan **etil asetat** ve **metil benzoat**'ın oluşumuna ait tepkime denklemleri aşağıda verilmiştir.



# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

- Esterleşme tepkimesinde önce asidin karbonil oksijeni protonlanır, sonra alkol nükleofil olarak pozitif karbona etkir ve nihai basamakta su ayrılır ve ester oluşur.
- **Tepkime Mekanizması:**

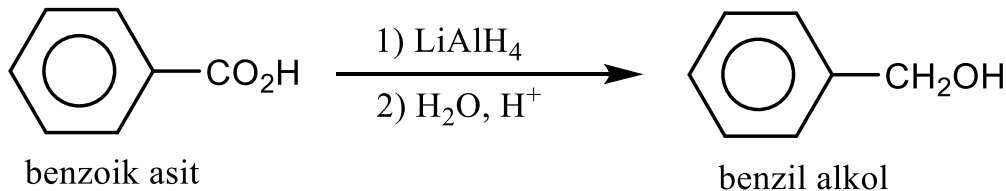


# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

- Mekanizmanın bu şekilde olduğu, izotopik işaretleme ( $^{18}\text{O}$  izotopu kullanılarak) ile kesin olarak kanıtlanmıştır.
- Esterleşme tepkimesi tersinir (dönüşümlü) olduğundan, ester verimini artırmak için dengeyi ester tarafına kaydırmak gerekir.
- Bunun için çıkış maddelerinden birini (ucuz olanı) aşırı kullanmak yada ürünlerden birini ortamdan uzaklaştırmak gerekir (örneğin, damıtma ile).

# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

- **Karboksilli Asitlerin İndirgenmesi**
- Karboksilli asitler, karbonil grubu bulunduran diğer organik bileşiklere kıyasla zor indirgenirler.
- Aldehit ve ketonlar, katalizör eşliğinde hidrojen ( $H_2$ ) yada  $NaBH_4$  ile karşılık gelen alkollere kolayca indirgendikleri halde, karboksilli asitler ancak güçlü bir indirgen olan  $LiAlH_4$  ile birincil alkollere indirgenirler.



# Karboksilli Asitlerin Reaksiyonları

- $\text{LiAlH}_4$  güçlü bir indirgen olduğundan, molekülde varsa diğer karbonil grupları bunlar da indirgenir.

